

Influencia de Diferentes Variables de Síntesis en las Características y Propiedades Fisicoquímicas
de Recubrimientos Híbridos TEOS-GPTMS Depositados Sobre Vidrios Transparentes

Paula Andrea Alhucema Amado y Stefany Geraldine Ramírez Casanova

Trabajo de Grado Para Optar al Título de Ingeniero Químico

Modalidad: Trabajo de Investigación

Director

Fernando Viejo Abrante, Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

Codirector

Ana Emilse Coy Echeverria, Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2024

Agradecimientos

*Jehová mi DIOS amado, quiero agradecerte por todos estos años en los que has estado a mi lado, guiándome, fortaleciéndome y moldeándome. Gracias porque lo que un día fue solo un sueño, hoy es una realidad y un testimonio de tus promesas cumplidas. Gracias por ser mi fuerza y mi sostén, por depositar en mis tus capacidades para poder alcanzar esta meta, por inundarme con palabras de amor y por confiar en mí. Como dice tu Palabra: “**PERO POR LA GRACIA DE DIOS SOY LO QUE SOY; Y SU GRACIA NO HA SIDO EN VANO PARA CONMIGO**”-1 corintios: 15:10. Toda la gloria y la honra te pertenecen.*

A mis padres Hernando Ramirez y Luisa Yamile Casanova les agradezco por ser mi motivación para nunca rendirme, por todos sus esfuerzos diarios y por creer en mi incluso en los momentos más difíciles. Gracias por enseñarme, que sin importar cuán grande sean las dificultades, la PERSEVERANCIA y la FE siempre nos llevan adelante, cada logro en mi vida es un reflejo de su amor incondicional y enseñanzas.

A mi querida y gran sis Dayana Ramirez, mi hermana esforzada y valiente, mi gran ejemplo de cómo ser mejor cada día, Gracias por cada uno de sus sabios consejos y por brindarme su apoyo incondicional en todo momento. Gracias por impulsarme día a día a seguir adelante, y por ser unos de los pilares fundamentales de casa, ¡lo logramos! que bendición es tenerte en mi vida.

A mi abuela María Díaz gracias por apoyarme y brindarme todo su cariño, y por todas sus oraciones y por su motivación día tras día.

Geraldine Ramirez

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	10
1. Estado del arte - Marco teórico	12
2. Objetivos	15
2.1. Objetivo General	15
2.2. Objetivos Específicos	15
3. Metodología.....	16
3.1. Síntesis y caracterización de los soles híbridos	16
3.2. Deposición de los recubrimientos híbridos y tratamiento térmico.	17
3.3. Caracterización morfológica de los recubrimientos.	18
3.4. Evaluación del grado de adhesión y de hidrofobicidad de los recubrimientos.	18
4. Resultados y discusión.....	20
4.1. Caracterización de los soles híbridos.	20
4.2. Caracterización morfológica de los recubrimientos híbridos	24
4.3. Evaluación del grado de adhesión y de hidrofobicidad de los recubrimientos.	25
4.3.1. Evaluación del grado de adhesión.	25
4.3.2. Evaluación del grado de hidrofobicidad de los recubrimientos.	27
4.4. Análisis del mecanismo de formación de la red sol-gel.	33
5. Conclusiones	36

6. Recomendaciones37

Referencias Bibliográfica38

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Resultados del ensayo de adhesión con cinta adhesiva.....	27
Tabla 2. Resultado del promedio de las mediciones de ángulo de contacto para las diferentes relaciones de TEOS/GPTMS en función del tiempo de envejecimiento.	29

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Efecto flor de loto.	12
Figura 2. Esquema de la metodología experimental desarrollada.	16
Figura 3. Evolución de la viscosidad a diferentes de AcOH (% v/v).	20
Figura 4. Mecanismos de reacciones dentro de la síntesis sol-gel con sílice.	21
Figura 5. Influencia de la relación molar TEOS/GPTMS para una concentración de AcOH de 5% v/v.	23
Figura 6. Micrografías superficiales de los recubrimientos obtenidos mediante Sol-Gel (TEOS/GPTMS).	25
Figura 7. Prueba de adhesión de cinta transversal para recubrimientos con TEOS/GPTMS.	26
Figura 8. Ángulo de contacto del sustrato vítreo sin recubrimiento depositado.	27
Figura 9. Ángulos de contacto de los recubrimientos con diferentes relaciones molares de TEOS/GPTMS,	28
Figura 10 Espectros IR de los soles con una relación molar de TEOS/GPTMS de 1:1 y 5% v/v de catalizador ácido acético para diferentes tiempos de envejecimiento.	30
Figura 11 Espectros IR de los soles con una relación molar de TEOS/GPTMS de 0:1 y con 5% v/v de catalizador ácido acético para diferentes tiempos de envejecimiento.	31
Figura 12. Mecanismo de las reacciones que ocurren en el proceso Sol-Gel con precursores TEOS y GPTMS.	33
Figura 13. Esquema de las etapas que ocurren para la obtención de una a red densificada y robusta por medio del proceso Sol-Gel.	34

Figura 14. Esquema de las etapas que ocurren para la obtención de una a red menos densificada por medio del proceso Sol-Gel.....35

Resumen

Título: Influencia de diferentes variables de síntesis en las características y propiedades fisicoquímicas de recubrimientos híbridos TEOS-GPTMS depositados sobre vidrios transparentes.

Autores: Paula Andrea Alhucema Amado, Stefany Geraldine Ramirez Casanova.

Palabras claves: Sol-gel, recubrimientos híbridos, tiempo de envejecimiento, viscosidad.

Descripción:

El presente trabajo de investigación estudia la influencia de las variables de síntesis de recubrimientos híbridos vía sol-gel depositados sobre vidrio. Los soles híbridos se sintetizaron usando precursores a base de silano; tetraetoxisilano (TEOS) y glicidiltrimetoxisilano (GPTMS), etanol como solvente y ácido acético (AcOH) diluido en solución acuosa como catalizador. Se evaluaron como variables de estudio: la concentración del catalizador (0,5%, 1%, 5% y 10% v/v) manteniendo constante la relación molar TEOS/GPTMS en 1:1, la relación molar TEOS/GPTMS (3:1, 1:1 y 1:3) fijando una concentración de ácido acético de 5% v/v y el tiempo de envejecimiento. Los soles fueron depositados sobre un sustrato vítreo mediante la técnica dip-coating y sometidos a un tratamiento térmico para obtener el recubrimiento final. Los soles híbridos se caracterizaron a través de un ensayo reológico con un viscosímetro rotacional. Por otro lado, la caracterización de los recubrimientos se llevó a cabo mediante microscopía óptica, prueba de adherencia con cinta adhesiva y medición de ángulo de contacto. Los resultados experimentales del ensayo reológico mostraron que la concentración de ácido acético que presentaba una mejor estabilización a lo largo del tiempo de envejecimiento fue la del 5% v/v, dicha concentración fue la óptima para continuar con la síntesis de los soles variando la relación molar de los precursores. Se observó, que todos los recubrimientos presentaron una excelente adherencia. Sin embargo, el GPTMS influyó en las características fisicoquímicas del recubrimiento final, posiblemente debido a la no apertura del anillo epoxi presente en este precursor, lo cual fue evidenciado en el análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR).

* Trabajo de grado. Modalidad Investigación.

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Fernando Viejo Abrante. Co-Directora: Ana Emilse Coy Echeverría.

Abstract

Title: Influence of different synthesis variables on the characteristics and physicochemical properties of TEOS-GPTMS hybrid coatings deposited on transparent glasses.

Authors: Paula Andrea Alhucema Amado, Stefany Geraldine Ramirez Casanova.

Keywords: Sol-gel, hybrid coatings, aging time, viscosity.

Description:

The present research studies the influence of synthesis variables on hybrid coatings deposited on glass via the sol-gel process. The hybrid sols were synthesized using silane-based precursors: tetraethoxysilane (TEOS) and glycidyltrimethoxysilane (GPTMS), ethanol as a solvent, and acetic acid (AcOH) diluted in an aqueous solution as a catalyst. The variables studied were: the catalyst concentration (0.5%, 1%, 5%, and 10% v/v) while keeping the TEOS/GPTMS molar ratio constant at 1:1, the TEOS/GPTMS molar ratio (3:1, 1:1, and 1:3) with a fixed acetic acid concentration of 5% v/v, and the aging time. The sols were deposited on a glass substrate using the dip-coating technique and subjected to thermal treatment to obtain the final coating. The hybrid sols were characterized through a rheological test using a rotational viscometer. Additionally, the coatings were characterized by optical microscopy, adhesion test with adhesive tape, and contact angle measurement. The experimental results from the rheological test showed that the acetic acid concentration that provided the best stabilization over aging time was 5% v/v, which was determined to be the optimal concentration for continuing the synthesis of sols while varying the molar ratio of the precursors. It was observed that all the coatings had excellent adhesion due to the high chemical compatibility with the glass substrate. It was observed that all the coatings exhibited excellent adhesion. However, the GPTMS influenced the physicochemical properties of the final coating, possibly due to the lack of epoxide ring opening in this precursor, as evidenced by the infrared spectroscopy (FTIR) analysis.

* Thesis. Research Modality.

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering.

Director: Fernando Viejo Abrante. Co-Director: Ana Emilse Coy Echeverría.

Introducción

En el sector de la construcción el material que más se emplea es el hormigón debido a su fácil fabricación sin necesidad de una tecnología avanzada, su bajo costo y su durabilidad. Sin embargo, su elaboración es altamente contaminante: según la Agencia Internacional de la Energía, la industria cementera es responsable de alrededor del 8% de las emisiones mundiales de CO₂, ocupando el tercer lugar por debajo de la producción de energía y el transporte [1].

Por esta razón, la arquitectura moderna ha optado por emplear de manera creciente en la mayoría de sus edificaciones estructuras de vidrio por la gran versatilidad que presenta este material y el respeto al medio ambiente. El vidrio se puede reciclar y reutilizar en su totalidad con un bajo consumo energético. Así mismo, se busca aprovechar características como la transparencia y la luminosidad, contribuyendo así a la construcción de infraestructuras sostenibles, resilientes y de calidad. En este sentido, está reemplazando paredes, techos, escaleras, puertas y suelos de todo tipo de materiales para crear espacios únicos y modernos [2].

Desafortunadamente, estas estructuras vítreas se exponen a diversas condiciones climáticas y ambientales como la lluvia, altas temperaturas, partículas sólidas inmersas en el aire, que afectan a las características superficiales del vidrio generando acumulación de suciedad y oleosidad en su superficie y haciendo que el vidrio tome una tonalidad opaca y un aspecto óptico desagradable. Es por ello que es necesario recurrir al mantenimiento periódico de las estructuras para mantener la transparencia de la superficie vítrea.

Para llevar a cabo el mantenimiento se requieren de diferentes tipos de limpieza convencional. Sin embargo, todos ellos usualmente resultan costosos, complejos y lentos en rendimiento; además, implican un excesivo consumo de agua que genera contaminación por

dispersión y goteo de agua en los alrededores lo que provoca daños ambientales [2,3]. Por otro lado, este tipo de mantenimiento suele denominarse “trabajo vertical” y requiere de mano de obra experimentada y capacitada, siendo una labor donde hay mayor riesgo laboral por los numerosos casos de accidentes que se presentan. Según los datos recopilados por el Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional de Estados Unidos (NIOSH), los accidentes que comúnmente se presentan son caídas a causa de la instalación incorrecta del andamio, falla o mal uso del equipo o elementos de protección personal y choque por línea eléctrica aérea. También existe un factor externo que afecta directamente a los operarios y es el clima: tanto las altas temperaturas como los fuertes vientos se consideran como fuentes de riesgo para ellos [4,5]. La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) reportó que en el periodo comprendido entre los años 2005 y 2020 en Estados Unidos se presentaron 88 accidentes de limpieza de ventanas, de los cuales 62 resultaron en muertes del operario [5]. Comparando la situación con Colombia, ésta es más crítica, ya que una investigación publicada por la revista Semana informó que, sólo para el año 2017, fallecieron alrededor de 100 trabajadores por caídas de altura según lo reportado por el Instituto Nacional de Medicina Legal y Ciencias Forenses (INMLCF) [6].

Por esta razón, surge la necesidad de buscar una alternativa sostenible del proceso de limpieza de las estructuras vítreas, para así evitar los riesgos laborales al que están expuestos los trabajadores, y a su vez disminuir el consumo excesivo de agua y el impacto ambiental generado por la contaminación de las aguas sin tratamiento. De acuerdo con lo anterior, esta investigación analiza la posibilidad de crear un recubrimiento que se deposite sobre la superficie del vidrio para que sea autolimpiante y así lograr restaurar su transparencia. Este proyecto representa una fase inicial que se enfoca en evaluar la influencia de diferentes variables de síntesis sobre las propiedades de fisicoquímicas, morfológicas, de adherencia e hidrofobicidad del recubrimiento

depositado.

1. Estado del arte - Marco teórico

El efecto de autolimpieza es un concepto inspirado en la flor de loto, ya que su hoja presenta una alta hidrofobicidad, lo que significa que es capaz de repeler el agua al estar en contacto con ella. Por consiguiente, las gotas conservan su forma esférica y caen libremente por la hoja arrastrando la suciedad, de forma que la dejan limpia y seca (ver Figura 1) [7]. Uno de los requisitos necesarios para que un recubrimiento sea autolimpiante es que la superficie sea superhidrofóbica, es decir, que el ángulo de contacto (CA) formado con el agua sea mayor a 150° y el ángulo de deslizamiento (DA) menor a 10° [9].

Figura 1

Efecto flor de loto.



Nota. Adaptado de ¿Qué es el efecto Loto?, por E. Martínez, 2024, ATRIA Innovation.

En los últimos años, se han investigado diferentes métodos de síntesis que permiten diseñar recubrimientos sobre la superficie de distintos materiales para que sean superhidrofóbicos. Entre

ellos se encuentran la deposición química en fase vapor (CVD), el sputtering y el método sol-gel. Éste último sobresale ya que está más especializado en la obtención de recubrimientos superhidrofóbicos, mientras que las otras técnicas están enfocadas en la mejora de propiedades mecánicas superficiales como la dureza o resistencia al desgaste [10, 11].

La tecnología sol-gel es un proceso de síntesis química de materiales cerámicos que se origina por reacciones de hidrólisis y condensación empleando precursores moleculares para formar una suspensión coloidal en un líquido conocida como “sol” que, posteriormente, se transforma en una red tridimensional denominada “gel”. Por último, se lleva a cabo el proceso de secado y curado en donde se obtiene la película cerámica final [12].

Convencionalmente, se emplean precursores de naturaleza inorgánica, siendo los más destacados los alcóxidos metálicos de base silicio, con fórmula química $\text{Si}(\text{OR})_n$. Estos precursores son preferidos debido a su bajo costo, estabilidad y facilidad de procesamiento, siendo el tetraetoxisilano (TEOS) el alcóxido de silicio más usado. Sin embargo, durante el proceso de secado, la mayoría de los precursores inorgánicos presentan una tendencia a sufrir agrietamiento y desprendimiento a medida que aumenta el espesor del recubrimiento, afectando así la durabilidad y funcionalidad de éste [12-14].

Para abordar el problema de agrietamiento previamente mencionado, actualmente se combinan con precursores orgánicos para obtener un recubrimiento híbrido que se caracteriza por presentar una estructura integrada a nivel molecular que aporta características como dureza, adhesión y estabilidad química relacionadas con la presencia del precursor de películas inorgánicas, mientras que el precursor de películas orgánicas confiere mayor hidrofobicidad y flexibilidad permitiendo al recubrimiento ser más resistente al agrietamiento [15].

Los precursores orgánicos suelen ser alquilalcóxidos de base silano con fórmula química $R'Si(OR)_{n-1}$ donde se sustituye un grupo alcóxido (OR) por un grupo funcional orgánico (R') de tipo epoxi, fenilo, amino, entre otros. Usualmente, uno de los precursores orgánicos más empleados es el 3-glicidiloxipropiltrimetoxysilano (GPTMS) cuyo grupo funcional es de tipo epoxi, y que ha sido empleado para recubrir diferentes sustratos como acero, aleaciones de aluminio y magnesio para incrementar la protección contra el efecto de corrosión [16-18]

Con respecto a su empleo sobre sustratos de vidrios, sólo se ha encontrado un trabajo realizado en los últimos años. En dicho estudio emplearon el sistema TEOS-GPTMS para la síntesis del recubrimiento, adicionando fluoralquilsilano (FAS) para aumentar el carácter hidrofóbico de la película formada. Desafortunadamente, los compuestos derivados en flúor se han dejado de usar debido a que presentan ciertos inconvenientes como toxicidad, alto costo, regulación gubernamental y persistencia en el medio ambiente, lo que provoca efectos perjudiciales para el ser humano y el entorno [19].

En conclusión, en la revisión de la literatura científica realizada, no se encontraron otras investigaciones en donde se haya empleado el sistema TEOS/GPTMS sobre sustratos de vidrio con potencial aplicación en el diseño de recubrimientos autolimpiantes sobre vidrio transparente. En este sentido, tampoco se encuentran estudios donde se analice el efecto de las distintas variables de síntesis en el desempeño del recubrimiento tales como concentración de catalizador, tiempo de envejecimiento y la relación de precursores inorgánico/orgánico. Esta última variable cobra especial relevancia, ya que el aumento de la concentración del precursor GPTMS en la síntesis podría afectar el grado de adhesión de recubrimiento por su carácter orgánico.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Evaluar la influencia de diferentes variables de síntesis en las características y propiedades fisicoquímicas de recubrimientos híbridos TEOS-GPTMS depositados sobre vidrios transparentes.

2.2. Objetivos Específicos

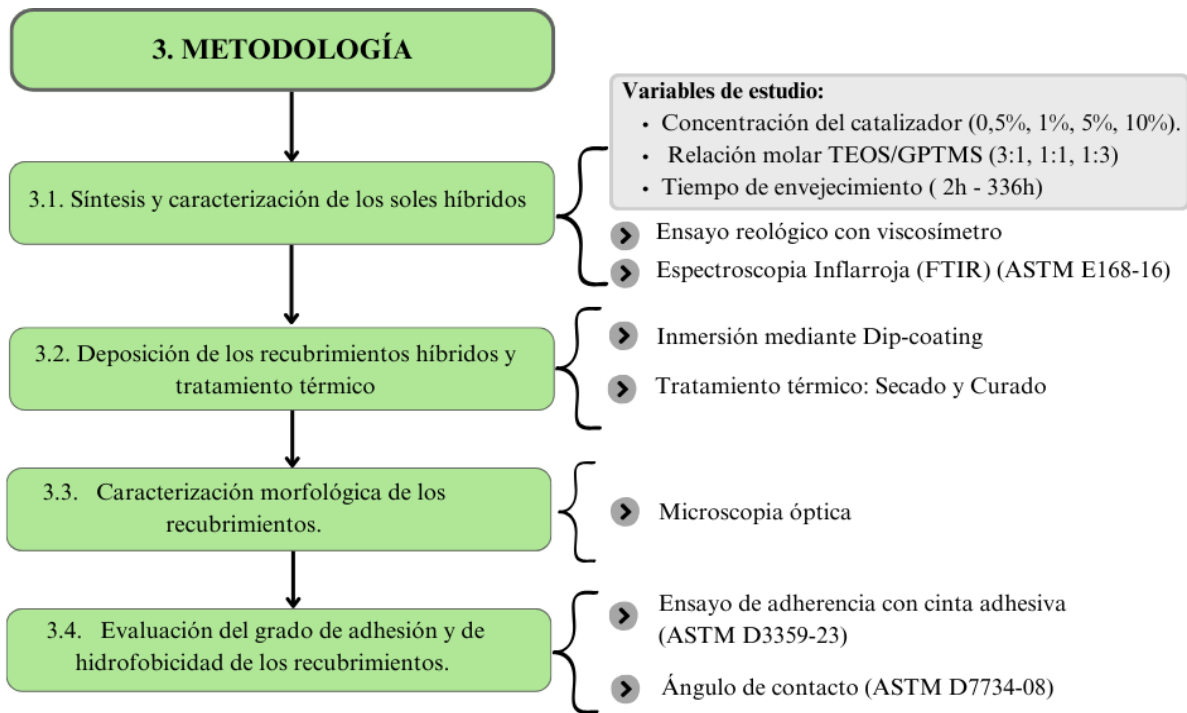
- Evaluar el efecto de diferentes variables de síntesis (relación de precursores, catalizador y tiempo de envejecimiento) en las características fisicoquímicas del sol híbrido sintetizado.
- Evaluar el efecto de las diferentes variables de síntesis en las características morfológicas de los recubrimientos híbridos depositados sobre vidrios transparentes.
- Evaluar el desempeño de los recubrimientos depositados en términos de grado de adhesión y de hidrofobicidad.

3. Metodología

Para cumplir los objetivos planteados se estableció el desarrollo de las actividades mostradas en la Figura 2.

Figura 2

Esquema de la metodología experimental desarrollada.



3.1. Síntesis y caracterización de los soles híbridos

Para la preparación de los soles híbridos de sílice se emplearon los precursores base silano TEOS y GPTMS. El solvente empleado fue etanol, mientras que el ácido acético (AcOH) actuó como catalizador. Se evaluaron como variables de estudio: i) **la concentración del catalizador** (0,5%, 1%, 5% y 10% v/v) de ácido acético y ii) **la relación molar TEOS/GPTMS** (3:1, 1:1 y

1:3).

Con el fin de estudiar el proceso de gelificación y la estabilidad de los soles sintetizados se monitoreó la viscosidad de los soles con diferentes tiempos de envejecimiento en un intervalo de 2h a 336h (14 días). Para realizar dicho análisis se utilizó un viscosímetro rotacional digital VISCO QC 100 de Anton Paar, modelo L que mide muestras de baja viscosidad, con un huesillo DG26 a 30 rpm. Este equipo lo facilitó el Laboratorio de Reología y Dinámica de Fluidos Complejos del Parque Tecnológico Guatiguará de la UIS. Se tomaron datos de viscosidad en mPa·s a temperatura ambiente (25°C).

Además, con el propósito de estudiar los mecanismos de hidrólisis-condensación los soles fueron analizados por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), empleando un espectrofotómetro marca Shimadzu, modelo IRtracer – 100 bajo la normativa ASTM E168-16. Este equipo fue facilitado por la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. Esta prueba se hace con el fin de analizar químicamente los soles sintetizados para diferentes tiempos de envejecimiento y su relación con el carácter hidrofóbico estudiado a través del ángulo de contacto.

3.2. Deposición de los recubrimientos híbridos y tratamiento térmico.

Los soles híbridos obtenidos fueron depositados sobre vidrio a través de la técnica dip-coating con una velocidad inmersión-extracción de 2mm/s durante 15 s. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico buscando la evaporación completa del solvente (etanol y agua) así como el curado del recubrimiento. Este proceso se llevó a cabo secando las muestras en una estufa a 60°C durante 2 h, seguido de una etapa adicional a 120°C durante 2 h más.

3.3. Caracterización morfológica de los recubrimientos.

La caracterización morfológica de los recubrimientos obtenidos se llevó a cabo a través de un estudio de microscopia óptica empleando el microscopio metalúrgico óptico invertido Gx71, proporcionado por la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Industrial de Santander.

3.4. Evaluación del grado de adhesión y de hidrofobicidad de los recubrimientos.

Se evaluó el grado de adhesión por medio del ensayo adherencia con cinta adhesiva, conforme a la norma ASTM D3359-23. Este método proporciona una evaluación cuantitativa y cualitativa de la adherencia del recubrimiento, garantizando la conformidad con los estándares internacionales. El procedimiento implicó la marcación de la película de recubrimiento en áreas cuadradas, de acuerdo con una escala de evaluación específica. Posteriormente, se aplicó la cinta adhesiva (1 rollo) de referencia K0001539M001 al recubrimiento, la cual fue retirada a un ángulo cercano a 180 grados con una velocidad constante. Finalmente, se llevó a cabo una inspección visual para determinar la cantidad de recubrimiento desprendido, registrando los resultados según la escala de evaluación que abarca desde 0B hasta 5B, donde 5B se clasifica como la adhesión más alta al sustrato y 0B el peor grado de adhesión.

Por otro lado, con el fin de evaluar el carácter hidrofóbico de los recubrimientos se realizaron medidas del ángulo de contacto. La prueba se realizó siguiendo las directrices establecidas por la norma ASTM D7734-08 "Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement". Para llevar a cabo esta evaluación, se midió el ángulo de contacto en el centro del recubrimiento, utilizando el equipo DROP SHAPE ANALYZER-DSA25 facilitado por la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Industrial de Santander. Cabe resaltar que un recubrimiento se

considera hidrofílico si el ángulo es menor a 45 grados; si su valor de ángulo de contacto es mayor a 90 grados se considera hidrofóbico; y si el ángulo se encuentra en algún punto intermedio del rango de 45-90 grados tiende a perder sus propiedades hidrofóbicas [20].

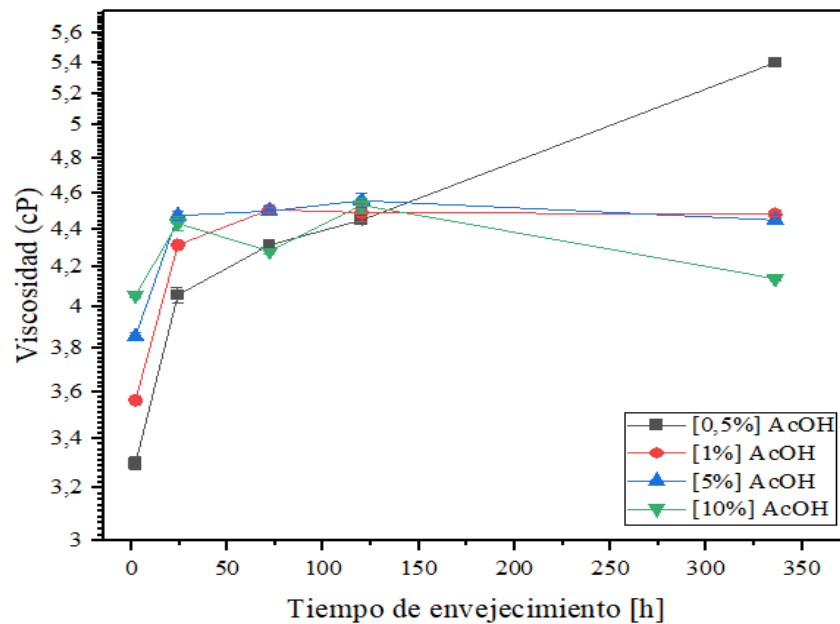
4. Resultados y discusión.

4.1. Caracterización de los soles híbridos.

La Figura 3 muestra la variación de la viscosidad en función del tiempo de envejecimiento de los soles híbridos sintetizados para diferentes concentraciones de catalizador (ácido acético). En esta figura se observa que, a tiempos iniciales (2 horas), la viscosidad aumenta a medida que se incrementa la concentración del catalizador. Esto se atribuye a la mayor concentración de protones disponibles proporcionados por el ácido acético que activan a los precursores y facilitan tanto el proceso de hidrólisis como el de condensación [21,22].

Figura 3

Evolución de la viscosidad a diferentes de AcOH (%v/v).

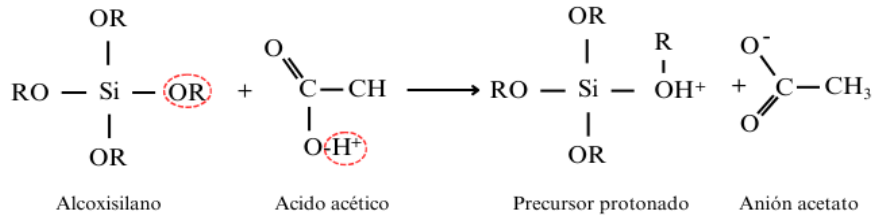


Posteriormente, de 2 a 24 horas, la viscosidad aumenta de forma similar para todas las concentraciones de ácido acético, debido al mecanismo convencional de hidrólisis y condensación del proceso sol-gel de acuerdo con las reacciones mostradas en la Figuras 4.

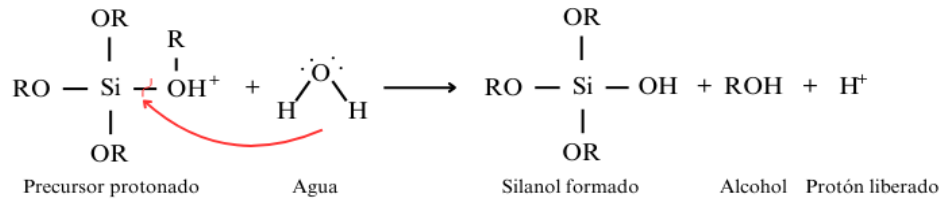
Figura 4

Mecanismos de reacciones dentro de la síntesis sol-gel con sílice.

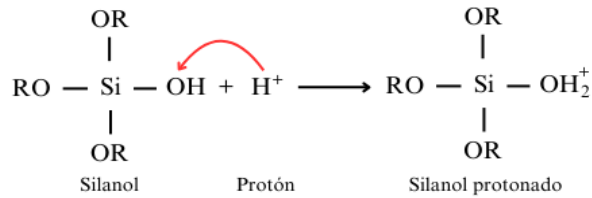
a) Activación por protonación del grupo alcoxi del alcoxisilano



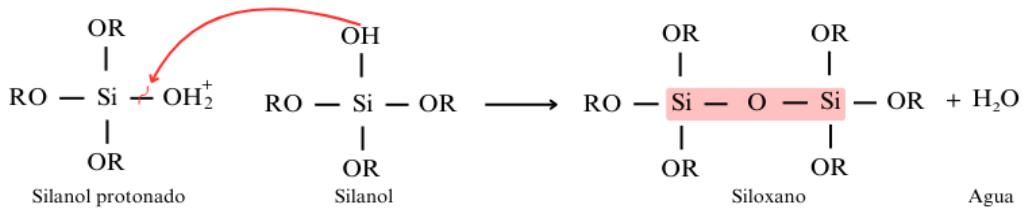
b) Hidrólisis



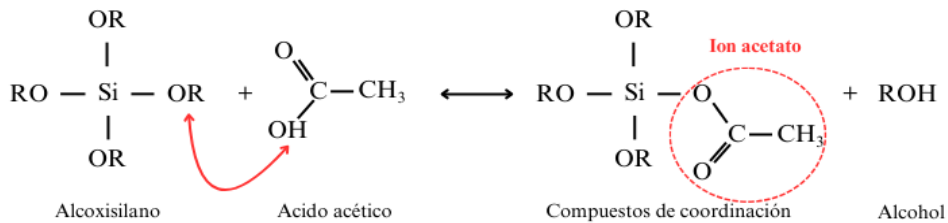
c) Activación por protonación del grupo hidroxilo del silanol



d) Condensación.



e) Complejación.



Finalmente, después de las 24 horas de envejecimiento y hasta el final del estudio se alcanza un periodo de estabilización. Este fenómeno se atribuye a la formación de compuestos de coordinación (complejación) entre los precursores y el anión acetato (CH_3COO^-), lo que produce un efecto retardante en la cinética de la reacción. En otras palabras, se prolonga el tiempo de gelificación y haciendo la reacción más lenta y controlable (ver Figura 4e) [21-22].

Sin embargo, hay dos casos particulares en los que esto no ocurre, siendo los valores extremos de esta investigación. En primer lugar, a una menor concentración de ácido acético (0.5% v/v), se observa que, al transcurrir el tiempo de envejecimiento, la viscosidad aumenta aceleradamente. Esto se debe a la baja presencia del anión acetato, lo que dificulta la formación de complejos de coordinación que estabilicen la reacción.

Por el lado contrario, a una mayor concentración de ácido acético (10% v/v) hay una mayor presencia del anión acetato, lo cual estabiliza la reacción de tal forma que desacelera la cinética de gelificación. Además, se presenta una mayor competencia entre los grupos silanoles (SiOH) y el anión acetato por los protones liberados durante el proceso de hidrólisis (ver Figuras 4). En este caso, al haber una mayor cantidad de anión acetato, estos pueden capturar la mayoría de los protones (H^+) liberados para regenerar el ácido acético, dejando al grupo silanol con menos probabilidad de protonarse, lo que ocasiona la inhibición de la reacción de condensación. Como resultado, bajo esta concentración de catalizador se presenta una evolución en viscosidad más errática, disminuyendo incluso al final del ensayo. Este hecho es importante ya que podría afectar de manera crítica a la mojabilidad del recubrimiento durante el proceso de deposición.

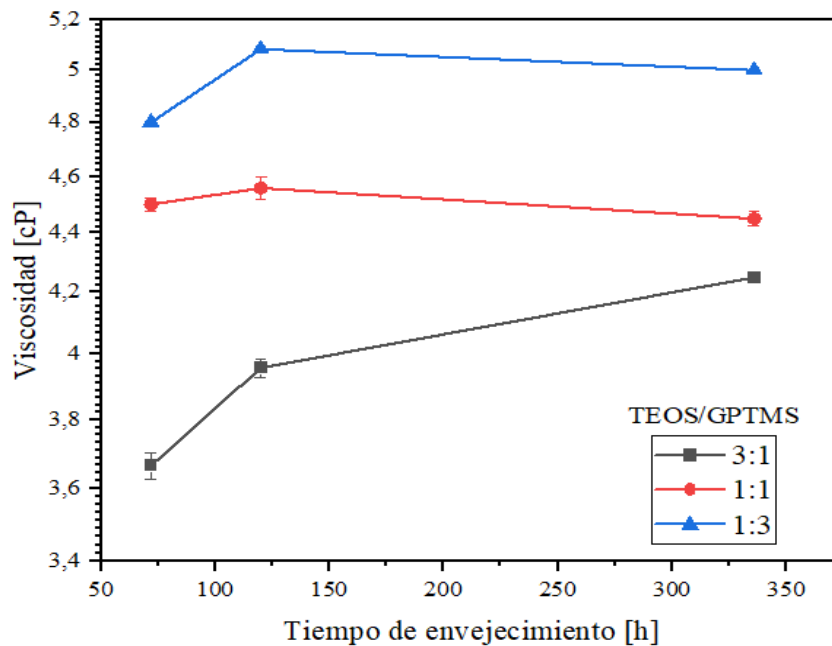
Con respecto a las concentraciones del 1% y 5% v/v, ambas presentan un comportamiento estable en el tiempo. Sin embargo, para el resto de la investigación se decidió escoger la concentración del 5% v/v ya que dicha concentración garantiza a priori una mayor estabilización

del sol a lo largo del tiempo.

De acuerdo con lo anterior, se procedió a analizar la influencia de la relación molar de los precursores TEOS/GPTMS para una concentración de ácido acético del 5% v/v (ver Figura 5). Se descartó el intervalo de tiempo de envejecimiento inicial de 2 a 24 horas debido a que la deposición de soles con baja viscosidad y en etapas iniciales de hidrólisis generan problemas notables de mojabilidad, adhesión y calidad intrínseca del recubrimiento final.

Figura 5

Influencia de la relación molar TEOS/GPTMS para una concentración de AcOH de 5%v/v.



Se observa que la viscosidad de los soles varía en función de la relación molar de los precursores, siendo mayor cuando predomina el GPTMS. Esto se debe a que el GPTMS como precursor posee una viscosidad dinámica superior a la del TEOS. En una relación molar de 3:1, se evidencia una tendencia de aumento en la viscosidad del sol, lo cual podría atribuirse a una rápida polimerización que favorece la reacción de condensación. Por otro lado, al incrementar la

concentración de GPTMS la viscosidad tiende a estabilizarse, lo que sugiere un posible retardo en el proceso de polimerización, afectando el proceso de condensación de los soles.

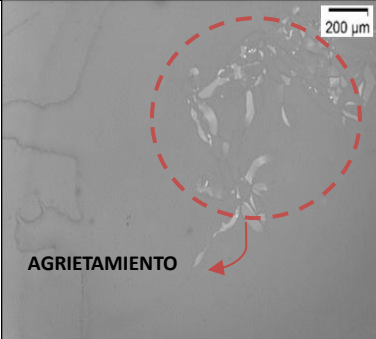
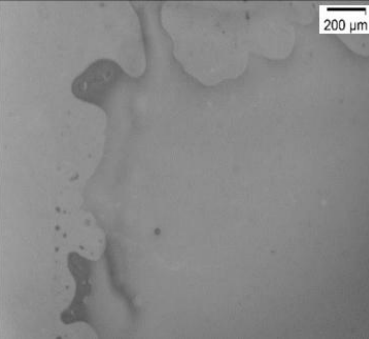
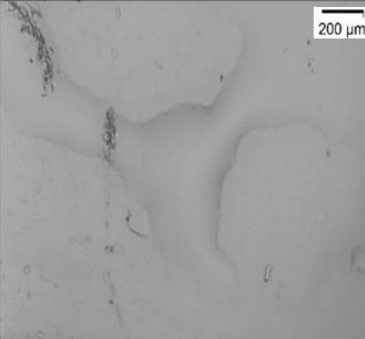


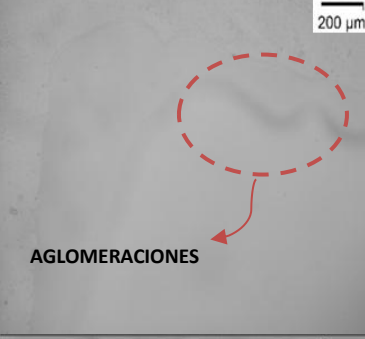

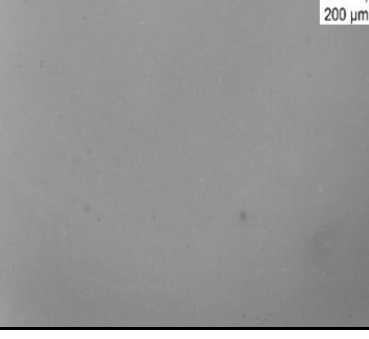
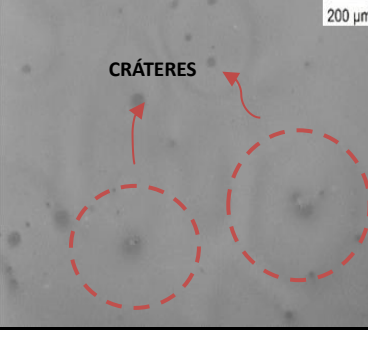
4.2. Caracterización morfológica de los recubrimientos híbridos

En la Figura 6 se presentan las micrográficas de los recubrimientos depositados para las distintas relaciones molares TEOS/GPTMS (3:1, 1:1, 1:3) y diferentes tiempos de envejecimiento estudiados. Se observa que, en la etapa inicial, los recubrimientos no presentan una buena mojabilidad sobre la superficie vítrea, lo cual se atribuye a un bajo grado de avance en la reacción de hidrólisis. En esta fase temprana, la cantidad de grupos silanol libres (Si-OH) no es suficiente para interactuar con la superficie del sustrato y formar enlaces covalentes con el mismo, impidiendo que el recubrimiento se extienda de manera adecuada. Sin embargo, con el avance del tiempo de envejecimiento y la consecuente hidrólisis del precursor, se evidencia una mejora en la mojabilidad, atribuible a la mayor cantidad de grupos silanol libres, facilitando así la interacción con el sustrato. Adicionalmente, también se obtiene una mejora de la uniformidad en la superficie del sustrato, debido a la reacción de condensación que permite la formación de una red polimérica más compacta.

Por otro lado, una mayor proporción del precursor GPTMS contribuye a reducir la susceptibilidad al agrietamiento de la película (que se observa claramente para la relación molar 3:1), pero no favorece la uniformidad del recubrimiento, ya que se evidencia la presencia de cráteres y aglomeraciones sobre el sustrato vítreo. Esto podría indicar que la reacción de condensación está siendo afectada por la presencia del precursor GPTMS.

Figura 6

Micrografías superficiales de los recubrimientos obtenidos mediante Sol-Gel (TEOS/GPTMS).

Tiempo de envejecimiento [horas]	Relación molar (TEOS/GPTMS)		
	3:1	1:1	1:3
72			
168			
336			

4.3. Evaluación del grado de adhesión y de hidrofobicidad de los recubrimientos.


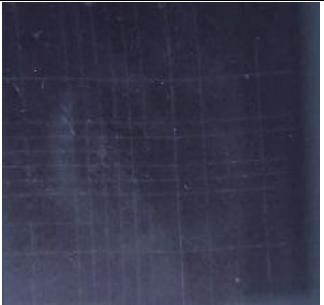

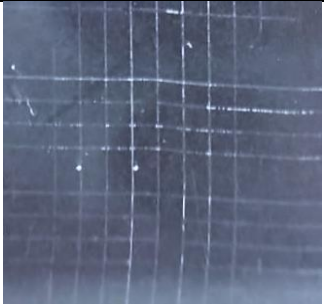
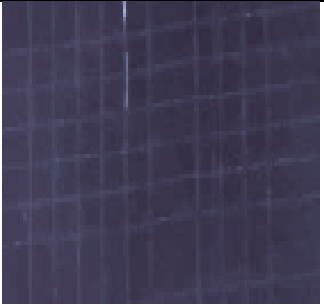




4.3.1. Evaluación del grado de adhesión.

Una vez realizado el estudio de la caracterización morfológica se analizó el grado de adhesión de los recubrimientos sobre el sustrato de vidrio. En la Figura 7 se muestran las imágenes

de los resultados obtenidos de la prueba de adhesión bajo la norma ASTM D3359-09.

Figura 7

Prueba de adhesión de cinta transversal para recubrimientos con TEOS/GPTMS.

Tiempo de envejecimiento [horas]	Relación molar TEOS/GPTMS		
	3:1	1:1	1:3
72			
168			
336			

Se puede observar que independientemente de la relación TEOS/GPTMS y tiempo de envejecimiento empleados, ninguna de las muestras presenta desprendimiento de fragmentos del recubrimiento en las intersecciones de los cortes, lo que indica que todas ellas clasifican en **5B** resultado que se reporta en la Tabla 1. Lo anterior, posiblemente se debe a que tanto el vidrio como

el recubrimiento están compuestos de sílice en su estructura química, lo que genera una alta compatibilidad química y permite una buena interacción entre ellos, obteniendo así enlaces covalentes fuertes de siloxano.

Tabla 1

Resultados del ensayo de adhesión con cinta adhesiva.

Tiempo de envejecimiento [Horas]	Relación molar TEOS/GPTMS		
	3:1	1:1	1:3
72	5B	5B	5B
168	5B	5B	5B
336	5B	5B	5B

4.3.2. Evaluación del grado de hidrofobicidad de los recubrimientos.

En la Figura 8 se muestra el ángulo de contacto medido en el sustrato sin recubrimiento, mientras que, en la Figura 9 se presentan los ángulos de contacto obtenidos con diferentes relaciones molares de los precursores.

Figura 8.

Ángulo de contacto del sustrato vítreo sin recubrimiento depositado.

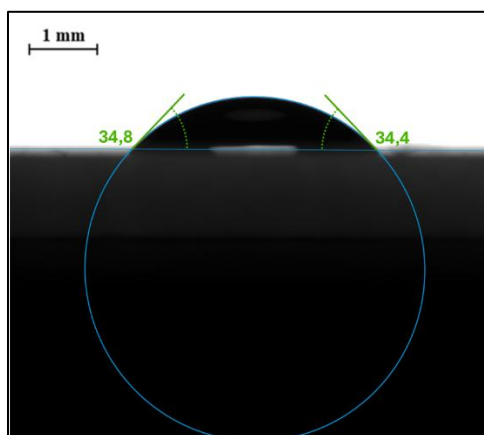
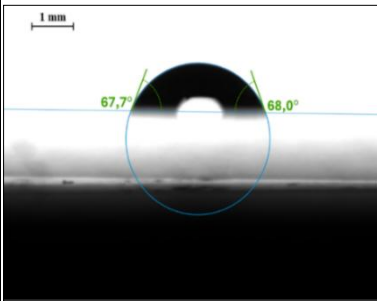
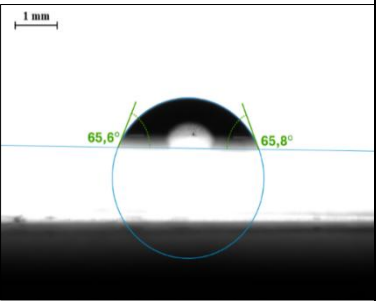
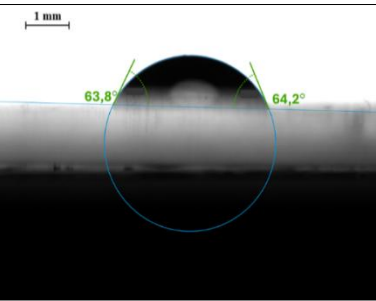
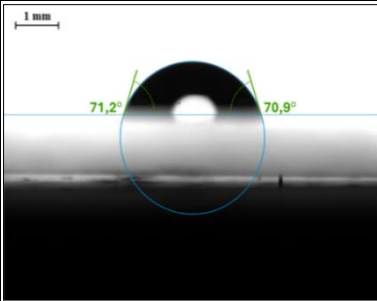
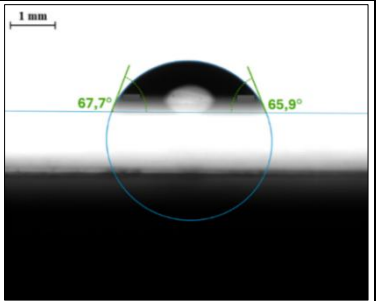
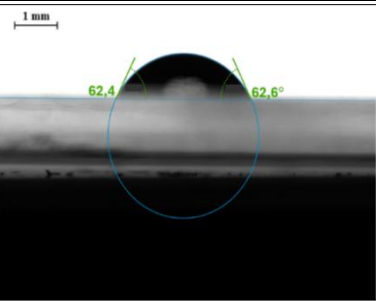
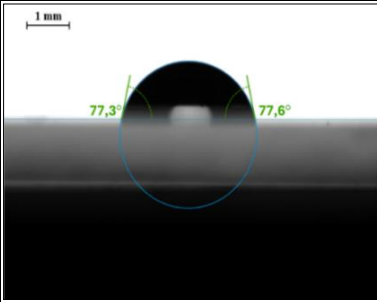
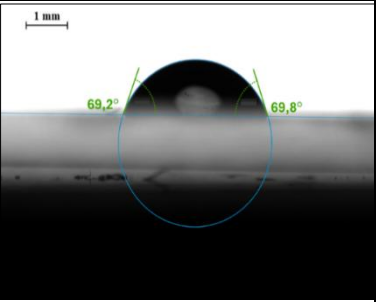
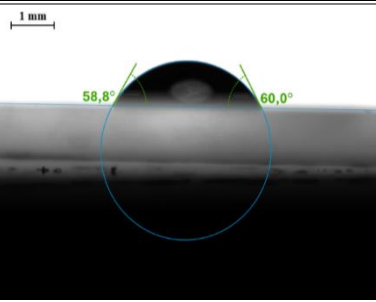


Figura 9

Ángulos de contacto de los recubrimientos con diferentes relaciones molares de TEOS/GPTMS.

Tiempo de envejecimiento [horas]	Relación molar (TEOS/GPTMS)		
	3:1	1:1	1:3
72			
168			
336			

En la Tabla 2 se presenta el promedio de las seis medidas del ángulo de contacto para cada uno de los recubrimientos obtenidos a diferentes relaciones molares de TEOS/GPTMS y en función del tiempo de envejecimiento.

Tabla 2

Resultado del promedio de las mediciones de ángulo de contacto para las diferentes relaciones de TEOS/GPTMS en función del tiempo de envejecimiento.

Tiempo de envejecimiento [Horas]	Relación molar TEOS/GPTMS			Desviación estándar		
	3:1	1:1	1:3	3:1	1:1	1:3
72	72,2	65,5	59,8	3,86	0,43	3,94
168	74,1	65,5	61,6	2,67	2,21	2,48
336	76,3	68,6	60,2	1,45	0,90	1,34

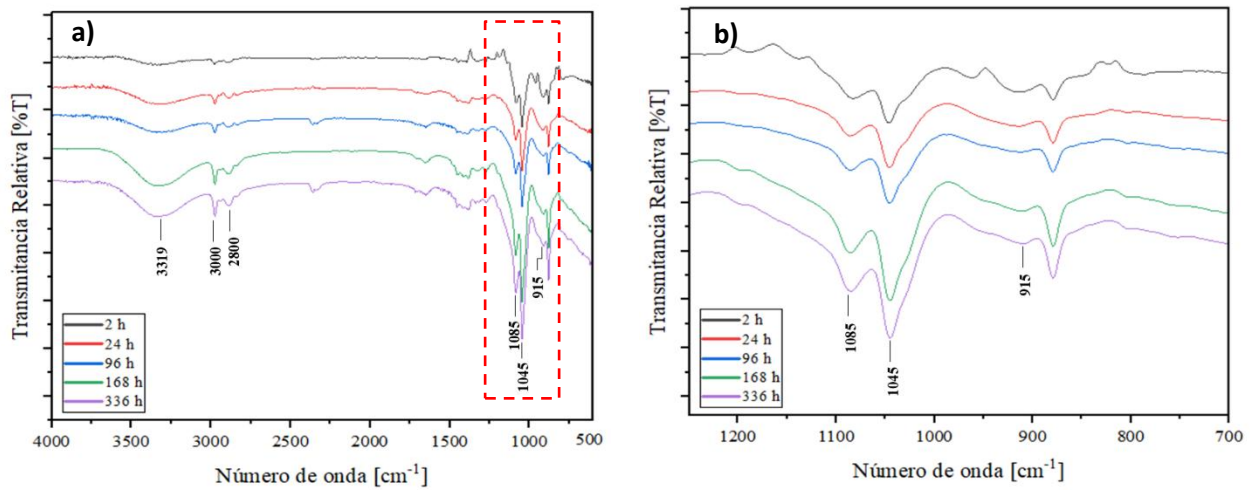
En primer lugar, se evidenció que ninguno de los recubrimientos cumplió con el carácter hidrofóbico según lo establecido en la normativa ASTM D7734-08. No obstante, se observan diferentes comportamientos de la superficie en función de la relación TEOS/GPTMS y el tiempo de envejecimiento. En este sentido, para la relación más alta de TEOS/GPTMS, existe un aumento en el ángulo de contacto a medida que avanza el tiempo de envejecimiento lo que podría relacionarse con el aumento del grado de condensación de la red de sílice, hecho que está en concordancia con lo observado durante el análisis de la evolución de la viscosidad (Figura 5). Sin embargo, a medida que disminuye la relación TEOS/GPTMS la evolución del ángulo de contacto con el tiempo se estabiliza de manera que, para la relación menor (1:3) incluso disminuye para los tiempos de envejecimientos más prolongados, lo que parece indicar que la presencia del precursor orgánico esté afectando al proceso de gelificación haciendo que el recubrimiento sea, no sólo menos homogéneo (Figura 6), sino también más susceptible a la penetración del agua. Por lo tanto, aunque los recubrimientos no alcanzaron el carácter superhidrofóbico esperado, si mejoraron considerablemente la mojabilidad de la superficie.

En vista de lo anterior, se decidió realizar un análisis mediante espectroscopía infrarroja

con transformada de Fourier (FTIR), con el fin de estudiar el comportamiento del GPTMS en la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación con el tiempo de envejecimiento. En este sentido, en la Figura 10 se presenta el espectro FTIR del sol con una relación molar 1:1 de los precursores TEOS/GPTMS.

Figura 10

Espectros IR de los soles con una relación molar de TEOS/GPTMS de 1:1 y 5% v/v de catalizador ácido acético para diferentes tiempos de envejecimiento



Nota. a) Espectro completo y b) Ampliación de la región correspondientes a las vibraciones de los grupos siloxano y anillo epoxi.

En la Figura 10a es posible identificar la existencia de grupos OH, correspondientes al agua, etanol y grupos silanol (SiOH) presentes en la solución, situados en una banda de 3319 cm^{-1} . Se evidencia un incremento en la intensidad de esta banda a medida que avanza el tiempo, lo cual corresponde al grado de avance de la reacción de hidrólisis de los precursores, que generan grupos silanol (SiOH) los cuales aumentan la concentración de los enlaces OH en la solución. Adicionalmente, el agua y el alcohol que se forman en las reacciones de hidrólisis y condensación

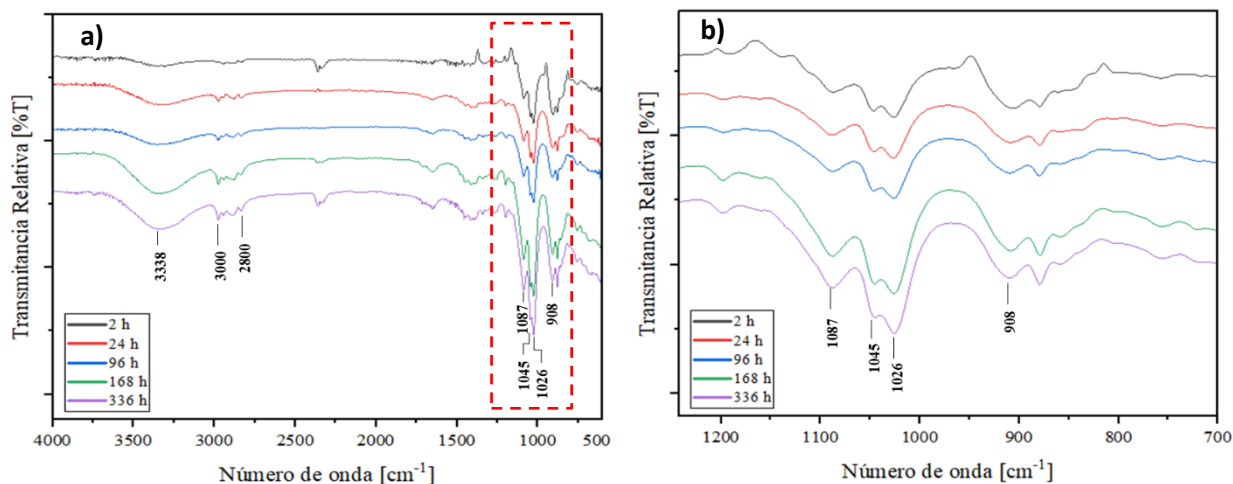
también contribuyen al incremento de esta banda.

Además, se observan las bandas ubicadas entre 2850 y 3000 cm^{-1} que representan los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2-$). Su presencia se atribuye principalmente al etanol, aunque el GPTMS también contribuye en esta región. Así como el TEOS que aporta señales debido a sus grupos etoxi ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). En la Figura 10b, se presenta un aumento en el espectro en la región de 700 a 1200 cm^{-1} . En esta área, se evidencia que conforme avanza el tiempo de envejecimiento la intensidad de la banda asociada con los enlaces Si-O-C a 1085 cm^{-1} presenta un leve incremento. Esto indica que aún existe presencia de precursores que no han hidrolizado completamente. Por otra parte, la banda correspondiente a los enlaces Si-O-Si, ubicada en 1045 cm^{-1} aumenta su intensidad considerablemente, lo que refleja el progreso de la reacción de condensación y la polimerización de la red de sílice.

Así mismo, se observa que durante el avance de las reacciones de hidrólisis y condensación no hubo apertura del anillo epoxi del GPTMS. Esto se evidencia en la banda ubicada aproximadamente en 915 cm^{-1} la cual no muestra una disminución apreciable en su intensidad lo que indica que el anillo epoxi permanece intacto. Debido a que no hubo apertura del anillo epoxi, se decidió estudiar el comportamiento del GPTMS en la solución a lo largo del proceso de hidrólisis y condensación sin la presencia del TEOS como se evidencia a continuación en la Figura 11.

Figura 11

Espectros IR de los soles con una relación molar de TEOS/GPTMS de 0:1 y con 5% v/v de catalizador ácido acético para diferentes tiempos de envejecimiento.



Nota. a) Espectro completo y b) Ampliación de la región correspondientes a las vibraciones de los grupos siloxano y anillo epoxi.

Las bandas ubicadas en $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas con los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2-$) del etanol y del GPTMS. Se observa que hay una ligera disminución en su intensidad debido a la ausencia del TEOS el cual aportaba los grupos etoxi ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). a esta banda.

También en la Figura 11b en donde se muestra una ampliación del espectro en el rango comprendido de $700\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$ se observa que está presente la banda correspondiente a los enlaces Si-O-C ubicada en 1087 cm^{-1} . Esta banda no presenta cambios significativos en su intensidad con respecto a la banda ubicada en la Figura 10b. Por otro lado, la banda que hace referencia a los grupos Si-O-Si ubicada en 1045 cm^{-1} presenta una intensidad menor comparado con el espectro que contiene TEOS. Esto indica que hay un retardo en la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación que forman la red de siloxano sin presencia de TEOS. Por último, las bandas asociadas al anillo epoxi, ubicadas en 915 cm^{-1} , no muestra cambios significativos en ninguno de los dos espectros. Esto indica que el anillo epoxi no se abre en ninguno de los dos casos.

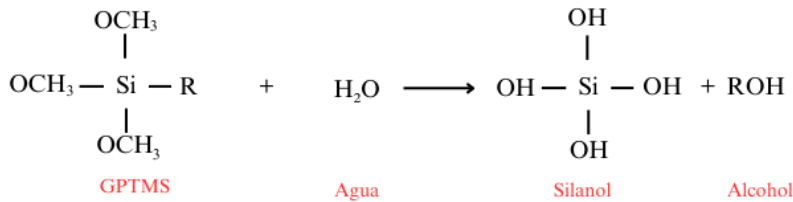
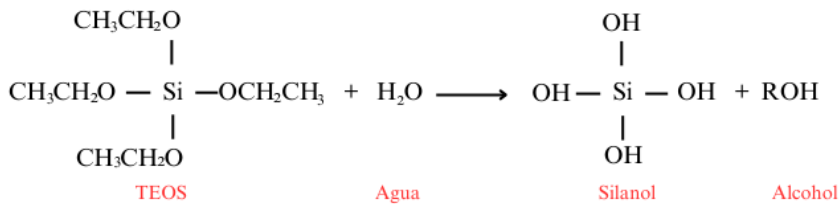
4.4. Análisis del mecanismo de formación de la red sol-gel.

En el proceso de formación de la red polimérica obtenida a partir de la síntesis sol-gel, las reacciones de hidrólisis y condensación son importantes para desarrollar una estructura tridimensional estable. Durante el proceso de hidrólisis, los precursores TEOS y GPTMS son los encargados de generar grupos silanol (Si-OH), mientras que, en el proceso de condensación, estos grupos reaccionan entre sí para formar siloxano (Si-O-Si), lo que forma una red tridimensional (ver Figura 12).

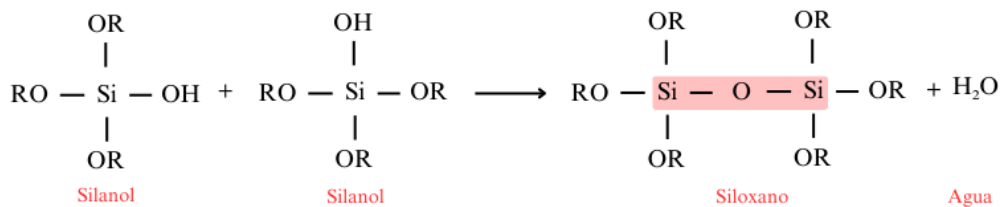
Figura 12

Mecanismo de las reacciones que ocurren en el proceso Sol-Gel con precursores TEOS y GPTMS.

HIDRÓLISIS:



CONDENSACIÓN

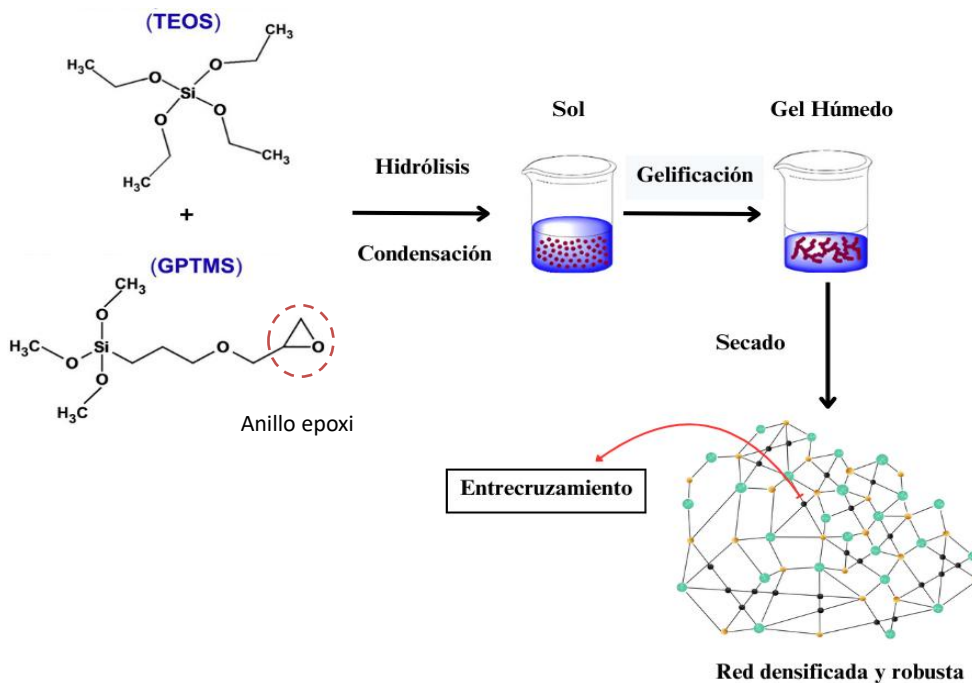


En este sentido, el precursor GPTMS desempeña un papel importante dentro de las reacciones debido a su grupo epoxi, el cual se espera que genere un entrecruzamiento adicional a

la red mediante la apertura del anillo. Los grupos metoxisilanos participan en las reacciones para formar la red de sílice, mientras que, la apertura del anillo epoxi refuerza la estructura de esta red polimérica que se espera obtener por medio del entrecruzamiento adicional tal como se ve en la Figura 13.

Figura 13

Esquema de las etapas que ocurren para la obtención de una red densificada y robusta por medio del proceso Sol-Gel.

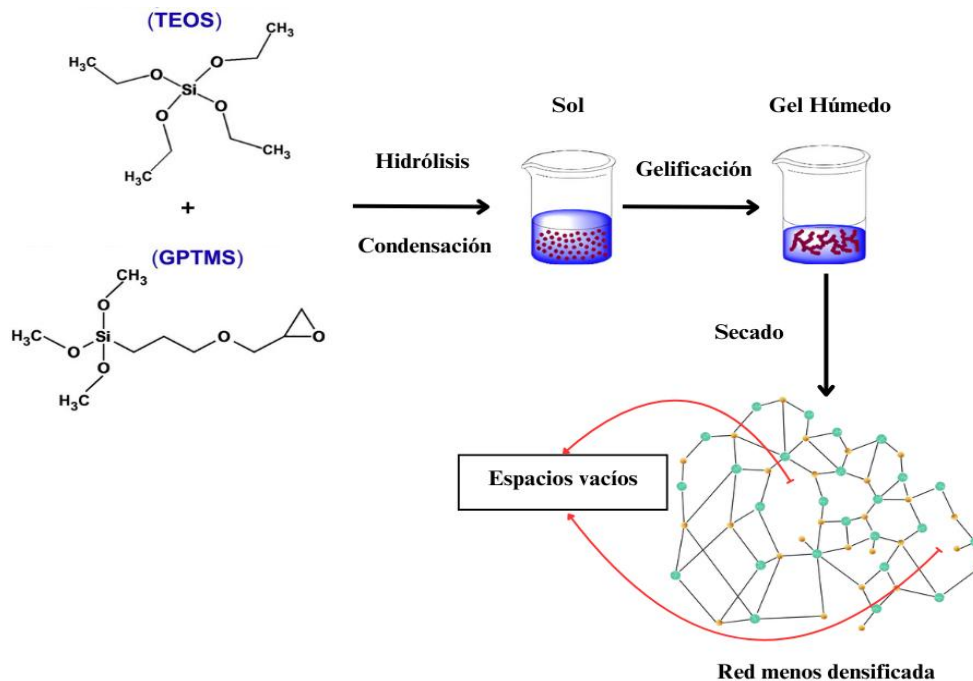


Sin embargo, los resultados obtenidos del análisis de la espectroscopia infrarroja (FTIR) revelaron que no hubo apertura del anillo epoxi en ninguno de los dos casos presentados (Figura 10, 11), lo que indica que el anillo no se abrió durante el proceso. Este comportamiento se podría atribuir al uso del ácido acético como catalizador, ya que, aunque este favoreció las reacciones de hidrólisis y condensación para la formación de la red siloxano, no promovió la apertura del anillo epoxi, debido a que no es lo suficientemente fuerte para inducirlo. La falta de apertura del anillo

epoxi no generó el entrecruzamiento adicional esperado a la red polimérica, resultando una red menos densa y más abierta, lo que posiblemente genera vacíos y defectos en la estructura de la red de sílice, como se evidencia en la Figura 14. La red resultante, que se esperaba obtener debía ser densa y robusta, no obstante, la que se obtuvo presenta irregularidades, lo que puede explicar los problemas en el recubrimiento final observados experimentalmente tales como la falta de uniformidad, mojabilidad y ángulo de contacto.

Figura 14

Esquema de las etapas que ocurren para la obtención de una red menos densificada por medio del proceso Sol-Gel.



5. Conclusiones

- Al analizar el efecto de la variación de la relación molar TEOS/GPTMS sobre la viscosidad de los soles, se observó que, al incrementar la concentración de GPTMS, la viscosidad aumenta y tiende a favorecer la estabilización a lo largo del tiempo de envejecimiento. Por otro lado, se observó que, a bajas concentraciones de ácido acético, la viscosidad aumenta rápidamente, dificultando la estabilización de las reacciones de hidrólisis y condensación, mientras que con concentraciones altas se genera un exceso de anión acetato que también afecta la estabilidad. Se seleccionó una concentración de 5% v/v de ácido acético por su capacidad para estabilizar las reacciones y controlar la gelificación.
- Las mejores características morfológicas del recubrimiento se obtuvieron con la menor concentración de GPTMS y a tiempos mayores de 168 horas, mientras que para todas las condiciones los recubrimientos mostraron una excelente adhesión (5B), lo cual se atribuye a la compatibilidad química que hay entre el recubrimiento y el sustrato vítreo, independientemente de las relaciones molares de los precursores TEOS/GPTMS.
- Los recubrimientos lograron una mejora considerablemente en el grado de hidrofobicidad del sustrato vítreo; las mejores condiciones se lograron a bajas concentraciones de GPTMS y mayores tiempos de envejecimiento. Sin embargo, estas condiciones no fueron suficientes para alcanzar el carácter hidrofóbico deseado.

6. Recomendaciones

Para garantizar la posible apertura del anillo epoxi se debe seleccionar un catalizador diferente, preferiblemente un ácido fuerte, para que favorezcan las propiedades fisicoquímicas del sol híbrido sintetizado y la calidad del recubrimiento final. Además, se sugiere realizar un seguimiento más detallado de los espectros obtenidos mediante espectroscopia infrarroja (FTIR), lo que facilitará la determinación de las condiciones óptimas en las que el catalizador asegura la apertura del anillo epoxi.

Referencias Bibliográfica

- [1] D. Pescador. (2019, Febrero). El hormigón provoca el 8% de las emisiones mundiales de CO₂: ¿qué alternativas existen?, elDiario.es. https://www.eldiario.es/consumoclaro/consumo-sostenible/hormigon-provoca-8-emisionesmundialesco2alternativasexisten_1_9827092.html#:~:tex=Según%20la%20Agencia%20Internacional%20de,a%20la%20contaminación%20del%20agua.
- [2] P. Pura imp. (2018, Marzo). La limpieza en altura de cristales: pértigas telescópicas y agua osmotizada, Revista Limpiezas. https://www.revistalimpiezas.es/limpieza-aplicada/altura/la-limpieza-de-cristales-en-altura_20180309.html.
- [3] S. Moon, C. Shin, J. Huh, K. Oh, and D. Hong. (January 2015). Window Cleaning System with Water Circulation for Building Façade Maintenance Robot and Its Efficiency Analysis, International journal of precision engineering and manufacturing-green technology, Vol. 2, No. 1, pp. 65-72. Doi: 10.1007/s40684-015-00098.
- [4] P. Ingeniería. (Julio 2019). ¿Cuáles son los trabajos más peligrosos?, Proalt Ingeniería. <https://www.proalt.es/trabajos-peligrosos/>.
- [5] Weitz & Luxemberg. (s.f.). Window washer accidents, Weitzlux. <https://www.weitzlux.com/personal-injury-and-malpractice/window-washer-accidents/>.
- [6] Semana. (Septiembre 2019). En imágenes: El peligroso oficio de los limpiavidrios de altura, Revista Semana. <https://www.semana.com/nacion/galeria/el-trabajo-de-los-limpiavidrios-de-altura-y-sus-peligros/633056/>.
- [7] Atria Innovación. (2015, 7 de septiembre). ¿Conocéís el efecto loto?. <https://www.atriainnovation.com/conoceis-el-efecto-loto/>

- [8] Martínez, E. (2024, 11 marzo). ¿Qué es el "Efecto Loto"? - ATRIA Innovation. ATRIA Innovation. <https://atriainnovation.com/blog/conoceis-el-efecto-loto/>
- [9] Wang, Shutao; Jiang, L. (2007). Definition of superhydrophobic states. *Advanced Materials*, cap 21, pp. 3423-3424. doi:10.1002/adma.200700934.
- [10] Sulzer. (s.f.) Deposición de vapor químico (CVD), Sulzer. <https://www.sulzer.com/es-es/spain/shared/services/chemical-vapor-deposition-cvd>.
- [11] Edu. (s.f.) Generalidades del proceso sol-gel, Edu.com. <https://repositorio.uptc.edu.co/bitstream/handle/001/4440/3315.pdf;jsessionid=A99812D24AF79EC0EA24BE4B4894DA32?sequence=1>
- [12] C. Barry, M. Grant. (s.f.). *Sols, Gels, and Organic Chemistry*, Ceramic materials science and engineering., Nueva York, Springer, cap.22, pp. 400-410 doi.org/10.1007/978-0-387-46271-4_22
- [13] G. A. Contreras et al. (2015). Síntesis y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS: GPTMS: APTES para la protección contra la corrosión de la aleación AA2124-T4 y su material compuesto, *Rev. Latinoam. Metal. Mater.*, vol. 35, núm. 2, pp. 222–236.
- [14] Ludeña, M. (s.f.). Proceso sol Gel en la síntesis de dióxido de silicio (SiO₂), *Revista Bases de la Ciencia*. Pág. 1-12. DOI: https://doi.org/10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v%vi%i.2548
- [15] Guido Kickelbick (2014). *Hybrid materials: past, present and future*, Hybrid Mater, Volumen 1: pp 39–51. DOI: 10.2478/hyma-2014-0001.
- [16] Hernández, et al. (2017). Effect of the catalyst concentration, the immersion time and the aging time on the morphology, composition and corrosion performance of TEOS-GPTMS sol-gel coatings deposited on the AZ31 magnesium alloy.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.047>

- [17] Durán, A. Castro, et al (2018). Hybrid sol–gel coatings based on GPTMS/TEOS containing colloidal SiO₂ and cerium nitrate for increasing corrosion protection of aluminium alloy 7075-T6. *Revista de ciencia y tecnología Sol-Gel*, 85 (3), 546–557. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4577-7>
- [18] Santos, Benvenuti, et al (2022). TEOS/GPTMS Silane Sol-Gel Hybrid Film for Corrosion Protection of Carbon Steel. En *Encyclopedia of Green Materials* (págs. 1-6)
- [19] Divya Kumar, Xinghua Wu, Qitao Fu, Jeffrey Weng Chye Ho, Pushkar D. Kanhere, Lin Li, Zhong Chen, (2015). Development of durable self-cleaning coatings using organic–inorganic hybrid sol–gel method, *Applied Surface Science*, Volume 344. Pages 205-212. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.105>.
- [20] D01 Committee. (2022). Practice for surface wettability of coatings, substrates and pigments by advancing contact angle measurement (pp. 4–08). ASTM International.
- [21] Jaimes, M. A., & Cuao. (2014). Efecto de la concentración de catalizador y de los tiempos de inmersión y envejecimiento en la calidad de los recubrimientos híbridos sol-gel sintetizados sobre la aleación de magnesio az31 (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
Recuperado de <https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/30511>
- [22] Rueda, M. (2015). Diseño de recubrimientos sol-gel híbridos multicapa base teos-gptms sobre la aleación de magnesio ze41 de potencial aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
Recuperado de <https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/35630>