

DESARROLLO DE SUPERFICIES ULTRA HIDROBÓFICAS SOBRE ALUMINIO  
MEDIANTE ANODIZADO EN SOLUCIONES DE ÁCIDO SULFÚRICO  
MODIFICADAS CON ETANOL Y HDTMS

YESENIA RÁTIVA MELO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA

2017

DESARROLLO DE SUPERFICIES ULTRA HIDROBÓFICAS SOBRE ALUMINIO  
MEDIANTE ANODIZADO EN SOLUCIONES DE ÁCIDO SULFÚRICO  
MODIFICADAS CON ETANOL Y HDTMS

YESENIA RÁTIVA MELO

Trabajo de grado modalidad investigación para optar al título de  
Ingeniera Metalúrgica

Directores

Ph.D. Luis Frederico Pinheiro Dick  
Profesor Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Ph.D. Sandra Judith Garcia Vergara

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA

2017

## DEDICATORIA

*Principalmente a Dios, por haberme dado la oportunidad de vivir tantas experiencias maravillosas, por haber puesto en camino a tantas personas increíbles y sobre todo, por haberme permitido gozar de una pequeña parte de su perfección y su infinito amor.*

*A mi padre y a mi madre, a quienes amo profundamente y a quienes debo todo en la vida. Son unos padres ejemplares. Este es el resultado de tantos esfuerzos y de tanto amor.*

*A mis hermanos queridos, quienes siempre están a mi lado apoyándome y haciendo mi vida más sencilla*

*A mis amados sobrinos, que llenan mis días de felicidad y me demuestran el más puro de los amores.*

*A mi Alex, mi amado compañero de vida, la persona que me impulsa a ser mejor cada día, la persona que más ha estado a mi lado, en los momentos de alegría y de tristeza.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) de Brasil, por haberme permitido cursar un semestre de mi carrera en sus aulas.

Al profesor Dick, la persona que me orientó y me permitió realizar este trabajo. A demás de haber sido un profesor ejemplar, se convirtió en un gran amigo, de quien aprendí muchas cosas, es una persona a la que nunca olvidaré.

Al laboratorio de estudios de electroquímica y corrosión ELETROCORR de la UFRGS, en donde realicé todos mis experimentos. En especial quiero agradecer a Pedro, quien me guió en todo el proceso.

Al profesor Antonio Takimi, quien resolvió muchas de mis dudas y siempre tuvo tiempo para ayudarme. Gracias a su gestión en el laboratorio de materiales cerámicos LACER de la UFRGS, pude realizar mis pruebas de espectroscopia FT-IR y espectroscopia Raman.

A la profesora Sandra, por haber aceptado ser mi directora acá en Colombia y por ayudarme a mejorar significativamente este trabajo.

Finalmente quiero agradecer a la Universidad Industrial de Santander por haberme dado la oportunidad de formarme personal y profesionalmente en sus aulas y por haberme permitido realizar el viaje de mi vida.

## CONTENIDO

|  | <b>Pág.</b> |
|--|-------------|
| INTRODUCCIÓN   | 13          |
| 1. ANTECEDENTES  | 14          |
| 2. OBJETIVOS   | 17          |
| 2.1. OBJETIVO GENERAL  | 17          |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS   | 17          |
| 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL  | 18          |
| 3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS                                   | 19          |
| 3.2. ANODIZADO   | 19          |
| 3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS ANÓDICAS                         | 20          |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN  | 22          |
| 4.1. EFECTO DE LA ADICIÓN DE SILANO EN EL PROCESO DE ANODIZADO     | 22          |
| 4.2. EVALUACIÓN DE LA HIDROFOBICIDAD DE LAS SUPERFICIES ANODIZADAS | 25          |
| 4.3. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS ANODIZADAS           | 29          |
| 4.4. MORFOLOGÍA DE LAS SUPERFICIES ANODIZADAS                      | 32          |
| 5. CONCLUSIONES  | 35          |
| 6. RECOMENDACIONES   | 36          |
| BIBLIOGRAFÍA   | 37          |

## LISTA DE TABLAS

|  | <b>Pág.</b> |
|--|-------------|
| <b>Tabla 1.</b> Cálculo de las pendientes de las curvas de anodizado durante la etapa de formación de la capa barrera. | 25          |

## LISTA DE FIGURAS

|   | Pág. |
|---|------|
| <b>Figura 1.</b> Proceso de deposición de silanos.  | 16   |
| <b>Figura 2.</b> Diagrama de flujo de procedimiento experimental de la investigación.   | 18   |
| <b>Figura 3.</b> Curva voltaje-tiempo para muestras de aluminio AA 1200 anodizadas a 14 mA/cm <sup>2</sup> en una solución 10% p/p H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 90% p/p H <sub>2</sub> O a 20°C.  | 22   |
| <b>Figura 4.</b> Curva voltaje-tiempo para muestras de aluminio AA 1200 anodizadas a 14 mA/cm <sup>2</sup> en una solución 10% p/p H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10% p/p H <sub>2</sub> O y 80% p/p etanol a 20°C.   | 23   |
| <b>Figura 5.</b> Curva voltaje-tiempo para muestras de aluminio AA 1200 anodizadas a 14 mA/cm <sup>2</sup> en una solución 97% p/p solución alcohólica (10% p/p H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10% p/p H <sub>2</sub> O y 80% p/p etanol) y 3% p/p HDTMS.                         | 24   |
| <b>Figura 6.</b> Variación del ángulo de contacto con el aumento de la concentración de etanol en la solución electrolítica.  | 26   |
| <b>Figura 7.</b> Variación del ángulo de contacto en muestras anodizadas en diferentes soluciones.  | 27   |
| <b>Figura 8.</b> Comportamiento del ángulo de contacto con el aumento de la concentración de silano en la solución de anodizado.  | 28   |
| <b>Figura 9.</b> Efecto de la rugosidad de la superficie sobre el ángulo de contacto para la muestra antes y después del anodizado en una solución 97% p/p solución alcohólica (10% p/p H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10% p/p H <sub>2</sub> O y 80% p/p etanol) y 3% p/p HDTMS. | 29   |

**Figura 10.** Espectro FTIR de muestras de aluminio AA 1200 anodizadas en a) 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 90% p/p H<sub>2</sub>O, b) 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol y c) 97% p/p solución alcohólica (10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol) y 3% p/p de HDTMS. 29

**Figura 11.** Espectro Raman de las muestras de aluminio AA 1200 anodizadas en a) 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 90% p/p H<sub>2</sub>O, b) 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol y c) 97% p/p solución alcohólica (10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol) y 3% p/p de HDTMS. 31

**Figura 12.** Micrografías SEM de la superficie de las muestras de aluminio AA 1200 anodizadas en diferentes soluciones: a) 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 90% p/p H<sub>2</sub>O; b) 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol; c) 97% p/p solución alcohólica (10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol) y 3% p/p de HDTMS. 32

**Figura 13.** Micrografías SEM de la sección transversal de las muestras de aluminio AA 1200 anodizadas en soluciones: a) 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 90% p/p H<sub>2</sub>O; b) 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol; c) 97% p/p solución alcohólica (10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol) y 3% p/p HDTMS. 34

## RESUMEN

**TÍTULO:** DESAROLLO DE SUPERFICIES ULTRA HIDROBÓFICAS SOBRE ALUMINIO MEDIANTE ANODIZADO EN SOLUCIONES DE ÁCIDO SULFÚRICO MODIFICADAS CON ETANOL Y HDTMS\*

**AUTOR:** Rátiva Melo Yesenia\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Ultra hidrofobicidad, aluminio, hexadeciltrimetóxisilano, anodización.

**DESCRIPCIÓN:** Las superficies ultra hidrofóbicas se caracterizan por tener un ángulo de contacto mayor o igual a  $120^\circ$ , esto se consigue mediante la combinación de baja energía superficial y rugosidad. En esta investigación se plantea un mecanismo en el que por medio de la anodización sulfúrica silánica se pueden obtener las propiedades superficiales deseadas de alta repelencia al agua o ultra hidrofobicidad en superficies de aluminio. Se trata del desarrollo de un baño electrolítico sulfúrico compuesto por diferentes cantidades de ácido sulfúrico, etanol y hexadecil-trimetoxisilano (HDTMS), en donde el HDTMS se incorpora en la superficie porosa resultante del proceso de anodización; el etanol es incorporado en la solución por su capacidad para disolver los silanos. Además, se comprobó que su presencia en el electrolito disminuye levemente la mojabilidad de la superficie. Se muestran varios métodos utilizados para la incorporación del HDTMS en la solución, que consisten en la variación de la composición del baño, temperatura y método de aplicación de silano. La opción más acertada fue realizar previa hidrólisis del HDTMS en el etanol antes de adicionar el ácido sulfúrico, alcanzándose por este medio un ángulo de contacto cercano a  $120^\circ$ . Adicionalmente se estudia la influencia de la concentración de HDTMS en el electrolito sobre el ángulo de contacto. Se realizaron análisis químicos de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier y espectroscopia Raman para confirmar la presencia de HDTMS en el óxido de aluminio, la morfología de la superficie se estudió por medio de análisis de imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

---

\*Trabajo de Grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.  
Director: Ph.D. Luis Frederico Pinheiro Dick (UFRGS). Ph.D. Sandra Judith Garcia Vergara.

## ABSTRACT

**TITLE:** DEVELOPMENT OF ULTRA HYDROFOBICITY SURFACES ON ALUMINUM BY ANODIZING IN SULFURIC ACID SOLUTIONS MODIFIED WITH ETHANOL AND HDTMS\*

**AUTHOR:** Rátiva Melo Yesenia\*\*

**KEYWORDS:** Ultra hydrophobicity, aluminum, hexadecyltrimethoxysilane, anodizing.

**DESCRIPTION:** Ultra hydrophobic surfaces are characterized for having a contact angle equal or greater than  $120^\circ$ , which can be achieved by the combination of low surface energy and roughness. In this investigation, the sulfuric-silanic anodizing process was developed and proposed as a method of obtaining enhanced water repellence on the surface of aluminum. The anodizing bath consisted of different portions of sulfuric acid, ethanol and hexadecyl-trimethoxysilane (HDTMS), with the aim of incorporating HDTMS in the porous oxide produced by the anodizing process. Ethanol is added to the solution because of its capability to dissolve silanes. A slight decrease of the wettability was observed with the increase of ethanol concentration in the bath. Some methods used to incorporate HDTMS into the solution are showed, varying bath composition, temperature and silane addition. The best results were achieved when a pre-hydrolysis of HDTMS was performed in ethanol before adding the sulfuric acid electrolyte, obtaining contact angles close to  $120^\circ$ . Additionally, the influence of the HDTMS concentration on the contact angle is studied. Chemical analysis of FTIR and Raman spectroscopy were performed to confirm the HDTMS presence on the aluminum oxide and the surface morphology was analyzed by Scanning Electron Microscopy.

---

\*Bachelor Thesis.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.  
Adviser: Ph.D. Luis Frederico Pinheiro Dick (UFRGS). Ph.D. Sandra Judith Garcia Vergara.

## INTRODUCCIÓN

El aluminio y sus aleaciones son materiales ampliamente utilizados en la industria, principalmente por su versatilidad y economía [1]. Una de sus principales características es la alta resistencia a la corrosión, atribuida a su gran afinidad con el oxígeno, que le permite formar una capa de alúmina sobre su superficie, tan pronto es expuesto a la atmósfera. Sin embargo, esta capa de alúmina es de tan sólo unos pocos nanómetros de espesor [2]. Uno de los métodos más utilizados para formar capas de alúmina es el anodizado. El proceso de anodizado se lleva a cabo en una celda electroquímica, y dependiendo del tipo de electrolito usado, se pueden desarrollar capas compactas o porosas [3]. El control de la morfología superficial permite además, desarrollar superficies que puedan incluso ser hidrofóbicas [4].

El desarrollo de superficies ultra-hidrofóbicas sobre aluminio ha recibido mucha atención en los últimos años, debido a sus posibles aplicaciones para intercambiadores de calor o en sistemas refrigerantes, en donde la operación a bajas temperaturas produce la condensación de agua en la superficie, disminuyendo la eficiencia del proceso y promoviendo la corrosión [5].

El alto nivel de repelencia al agua que posee una superficie ultra-hidrofóbica se atribuye generalmente a la baja energía superficial, la cual puede adquirirse por modificación de la composición química de la superficie. En el caso particular del aluminio, la presencia de silanos puede favorecer el carácter hidrofóbico de su superficie.

De esta forma en el presente trabajo se estudió el desarrollo de superficies hidrofóbicas sobre aluminio, mediante un proceso de anodizado en soluciones compuestas por sulfuros y silanos.

## 1. ANTECEDENTES

El anodizado es un proceso electrolítico utilizado para aumentar el espesor de la capa de natural de óxido que se forma sobre la superficie de ciertos metales, como el aluminio, el titanio o el magnesio. Dependiendo de la composición de la solución de anodizado, de la temperatura, el tiempo del proceso, la corriente o voltaje aplicado, se pueden producir capas de óxidos de morfología compacta o porosa y de un espesor relativamente alto [6].

El anodizado del aluminio y sus aleaciones permite mejorar propiedades como resistencia a la corrosión o resistencia al desgaste [7]. El proceso se lleva a cabo en una celda electroquímica, en donde el aluminio actúa como ánodo, sumergido en una solución a una temperatura determinada, al cual se aplica una corriente o un potencial específico. El espesor final de la capa de alúmina formada está determinado por la carga total que pasa durante el proceso. Dependiendo de la composición de la solución se pueden formar capas porosas [3,8]. La temperatura del proceso es muy importante, a bajas temperaturas se forman capas más gruesas, con celdas hexagonales más pronunciadas, organizadas y compactas, con menor densidad de poros y con alta resistencia a la abrasión. Mientras que altas temperaturas usando soluciones de ácido sulfúrico, no producen capas de óxido, ya que estas se pulverizan [2].

El control de la morfología de los poros, a través del proceso de anodizado, permite también modificar la mojabilidad de los mismos [9,11]. Debido a que la capa de óxido de aluminio es de carácter hidrofílico, es común utilizar revestimientos silánicos que modifican las propiedades superficiales y brindan hidrofobicidad [12]. La mojabilidad es la capacidad que posee una superficie para permitir que un líquido forme una película coherente sobre ella, es expresada en términos del ángulo de contacto [13]. El ángulo que resulta entre la tangente de una gota de líquido y la superficie donde esta reposa, en el punto en donde se encuentran las tres interfaces, sólido, líquido y gaseoso, es conocido como ángulo de contacto. Si se obtienen ángulos menores a  $90^\circ$ , se habla de un comportamiento hidrofílico y para ángulos mayores a  $90^\circ$ , el comportamiento es

hidrofóbico. Las superficies ultra-hidrofóbicas poseen ángulos entre 120 y 150°, y las superficies súper-hidrofóbicas presentan ángulos de contacto mayores a 150°. En el caso de la hidrofiliidad, las superficies súper-hidrofílicas reportan ángulos de contacto cercanos a 0° [14]. La rugosidad es importante en la mojabilidad de una superficie, según Wenzel, para ángulos de contacto menores a 90° la introducción de rugosidad en la superficie produce ángulos de contacto menores, mientras que según Cassie Baxter, para ángulos mayores a 90° produce ángulos mayores [15].

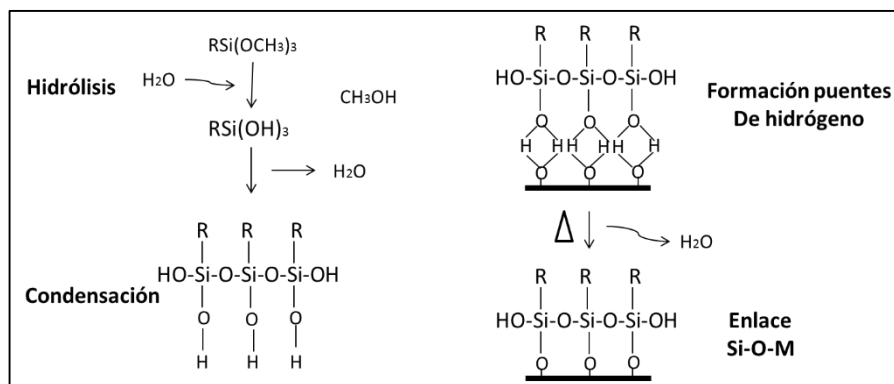
El niobio anodizado es un ejemplo de una superficie con súper-hidrofobicidad. En este caso se usan superficies rugosas, modificando la energía superficial, y un anodizado en soluciones calientes de glicerol-fosfato y poca cantidad de agua. Se obtiene una superficie compuesta por microconos de óxido de niobio. La superficie queda súper-hidrofílica, pero con la aplicación de fluoro alquil fosfato, cambia a súper-hidrofóbica con ángulos de contacto cercanos a 175° [16].

También se ha reportado que los silanos pueden alterar la mojabilidad de las superficies. Los silanos son compuestos químicos a base de silicio, el cual está enlazado a otros cuatro grupos químicos que pueden ser iguales o diferentes [17]. Particularmente, para la aplicación de interés en este trabajo, su estructura está compuesta en un extremo por un grupo polar y en el otro por un grupo apolar. Esta doble reactividad le permite sintetizar reactividades orgánicas e inorgánicas en una misma molécula y actuar como modificador de superficies, agente reticulante y agente de acoplamiento, principalmente [18]. El HDTMS se clasifica como un organosilano por tener una parte orgánica, su fórmula química es  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , la parte orgánica corresponde a la larga cadena de 16 carbonos que tiene en un extremo, los otros tres grupos menos estables de la molécula son los metoxi (O-CH<sub>3</sub>) [19].

Para entender mejor la acción de los silanos en las superficies, es necesario explicar el mecanismo de deposición. Como se aprecia en la fig. 1, la primera etapa es la hidrólisis de

los grupos menos estables o hidrolizables, por interacción con los grupos  $\text{OH}^-$  del agua de la solución o de la atmósfera, que son reemplazados, así la molécula pasa a ser silanol. La molécula se une por condensación a los otros silanoles y se forma un enlace siloxano ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ). Los silanoles forman enlaces tipo puente de hidrógeno con los grupos hidroxilo presentes en la superficie del sustrato, luego con la acción de temperatura se libera agua del enlace y se forma un enlace muy estable del tipo  $\text{M}-\text{O}-\text{Si}$  (M: metal) [17,20].

**Figura 1.** Proceso de deposición de silanos.



En el caso del aluminio, las superficies que simplemente son revestidas con compuestos silánicos, quedan con altos niveles de hidrofobicidad, pero con muy mala resistencia a la corrosión, entonces, se hace necesario realizar el proceso de anodizado en la superficie del metal, para así brindar la protección necesaria contra la corrosión. En los métodos convencionales, se realiza primero el proceso de anodizado por las razones mencionadas y para introducir algún nivel de rugosidad y luego se aplica el revestimiento silánico [9-11].

En la literatura no se reportan estudios sobre anodizado con incorporación simultánea de silanos desde la solución. El trabajo que presenta a continuación es parte de un estudio mayor, el cual está siendo patentado en Brasil, bajo el número de proceso BR 10 2016 027731 0 del Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar superficies ultra hidrofóbicas sobre aluminio mediante anodizado en soluciones de ácido sulfúrico modificadas con etanol y HDTMS.

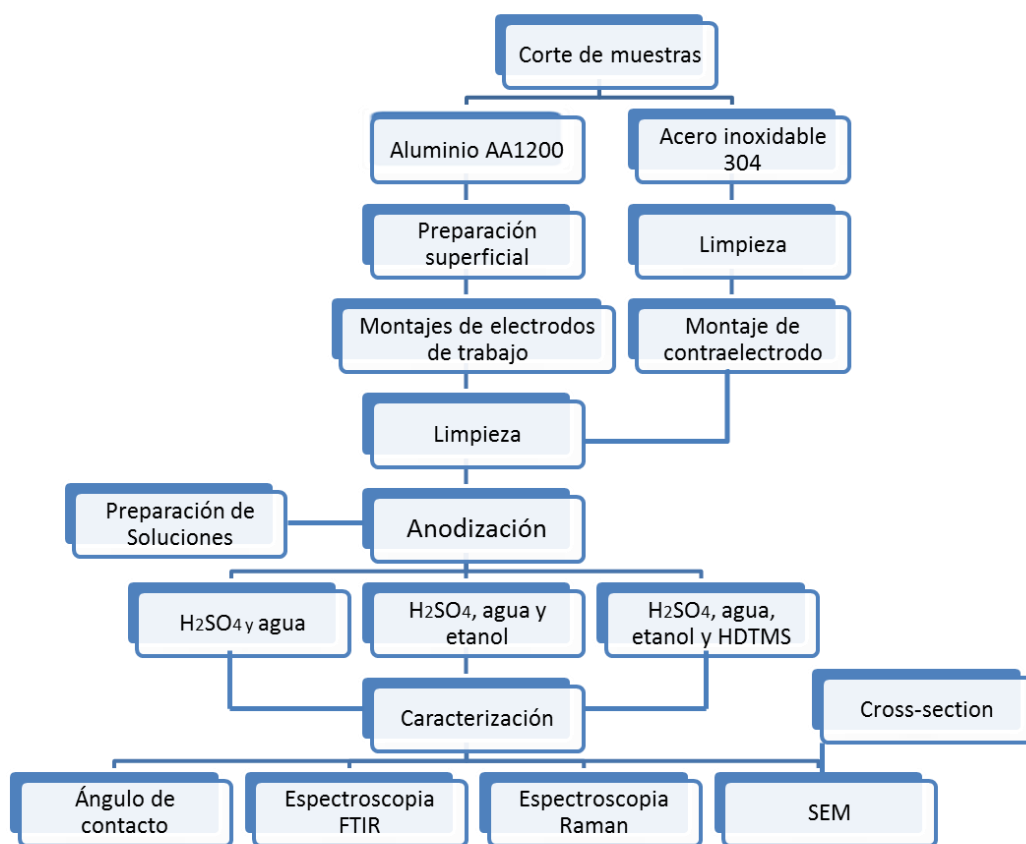
### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Desarrollar capas anódicas mediante anodizado en soluciones electrolíticas de ácidos sulfúrico modificadas con etanol y HDTMS.
- Caracterizar las capas anódicas formadas mediante espectroscopia Raman, FTIR y microscopia electrónica.
- Evaluar la mojabilidad de las capas anódicas por medición del ángulo de contacto.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El trabajo de experimentación y caracterización fue realizado en la Universidade Federal do Rio Grande do Sul en Brasil, más específicamente en el laboratorio de estudios en electroquímica y corrosión ELETROCORR, gracias al programa de intercambio realizado por la autora del trabajo. El esquema del procedimiento experimental seguido para la realización del presente trabajo se presenta en la fig. 2.

**Figura 2.** Diagrama de flujo de procedimiento experimental de la investigación.



### **3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS**

Se utilizaron muestras rectangulares de aluminio AA 1200 [21]. Las muestras fueron pulidas, usando lijas 180, 400, 800, 1200, 2400 y 4000 y pulido en paño de 1  $\mu\text{m}$  con pasta de diamante JP-1. La limpieza de las muestras se realizó con alcohol isopropílico y luego con ultrasonido en alcohol etílico por 5 min. Se usó una muestra de aluminio sin anodizar, la cual se limpió y decapó en solución de 40 g/L de NaOH por 120 s a 40°C y finalmente se puso en una solución 30 % p/p de HNO<sub>3</sub> por 15 s.

### **3.2. ANODIZADO**

El proceso de anodizado se llevó a cabo en modo galvanostático usando una fuente de poder de 600 V, en una celda electroquímica utilizando como cátodo una lámina de acero inoxidable 304 y como ánodo las muestras de aluminio (1.6 cm<sup>2</sup> área). Se aplicó una densidad de corriente de 14 mA/cm<sup>2</sup> (corriente directa), por 25 min. Para recoger las variaciones del voltaje con el tiempo durante el proceso se usó el software NI Signal Express 2013. Se estudiaron diferentes soluciones de anodizado.

La primera solución de anodizado utilizada fue una solución típica compuesta de 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 90% p/p H<sub>2</sub>O a 20°C. La segunda solución de anodizado se logró mediante la incorporación de etanol (Alcohol etílico absoluto P.A.-A.C. S SYNTH) a la solución anterior. Se estudiaron adiciones de 40, 50 y 80% p/p de etanol. Se estableció que las mejores condiciones para la formación de películas porosas se logran con una solución compuesta por 80% p/p de etanol, 10% p/p de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 10% p/p de H<sub>2</sub>O, esta solución se mencionará como solución alcohólica. La tercera solución de anodizado se logró mediante la adición de HDTMS a la solución compuesta por ácido sulfúrico y etanol. Para conseguir la tercera solución, se realizaron algunos ensayos, el primero consistió en adicionar directamente el silano al baño electrolítico al momento de iniciar el anodizado; después se realizaron dos ensayos similares, pero con temperaturas de 4 y 11°C. Intentando disminuir

la cantidad de ácido de la solución, se realizó un ensayo con baño de composición 5% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 15% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol. La solución final estuvo compuesta por 97% p/p solución alcohólica (10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 10% p/p H<sub>2</sub>O - 80% etanol) y 3% de HDTMS hidrolizado, la composición del silano en el baño se calculó tomando la solución con 80% p/p de etanol obtenida antes como 98% y el HDTMS como 2%. Se utilizó el procedimiento citado en la literatura para hacer la hidrólisis del HDTMS con el etanol ajustando el pH entre 4,5 y 5,5 [22], a una temperatura de 12 a 20°C. Por otro lado, dos probetas de aluminio fueron pasadas apenas por lija 180, una fue anodizada y la otra no, esto para apreciar la influencia de la rugosidad sobre la mojabilidad de la superficie.

### **3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS ANÓDICAS**

**3.3.1. Ángulo de contacto.** El ángulo de contacto de todas las muestras fue medido, con una gota de 10 µL de agua destilada por medio del ensayo de la gota sésil [23]. El equipo utilizado fue el goniómetro Labometric LBDX. Las imágenes obtenidas fueron analizadas con el software libre Image J, con el plugin drop-analysis, método LB-ADSA.

**3.3.2. Composición química.** Para determinar la composición química de las capas anódicas formadas se usó Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia Raman. El FTIR se realizó en espectrofotómetro marca Shimadzu, midiendo la transmitancia para longitudes de onda entre 600 y 4000 cm<sup>-1</sup>. La espectroscopia Raman se realizó en el equipo Renishaw Invia Raman Microscope, con potencia de láser variable en cada caso.

**3.3.3. Morfología.** La morfología de las muestras después del anodizado se estudió por microscopia electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio marca Zeiss Auriga, con electrones secundarios, operado a 0,6 kV. Así mismo se realizaron cortes transversales de algunas muestras, las superficies de estas secciones se prepararon con lija 1200, 2400 y 4000 y posteriormente pulidas a espejo. Las muestras a analizar, fueron previamente

recubiertas con una fina capa de carbono. El microscopio utilizado en este caso se operó con electrones retrodispersados a 20 kV, usando un equipo marca Zeiss EVO MA10.

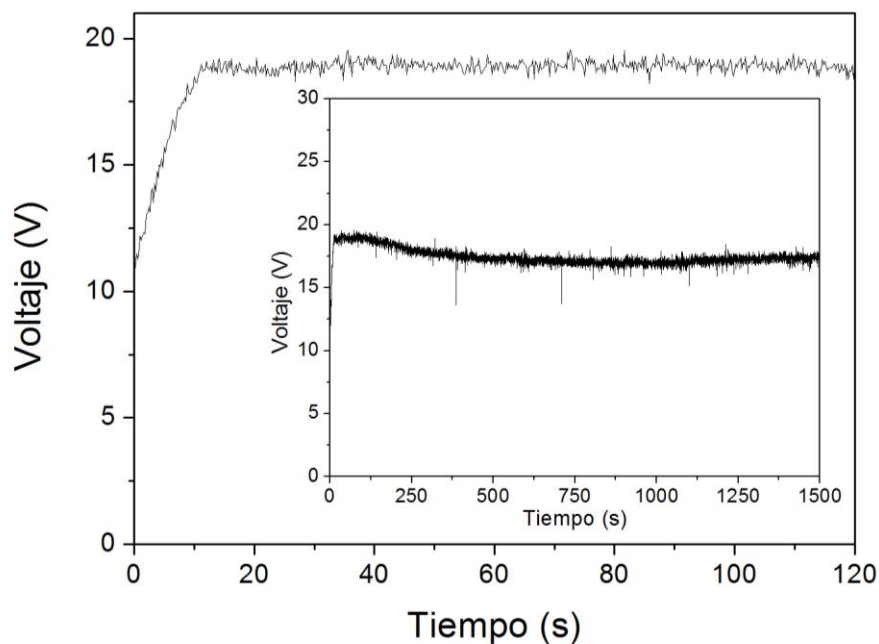
El cálculo de la de densidad de poros aproximada en la película anódica, se realizó con el promedio del diámetro de los poros, con una regla de tres simple.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. EFECTO DE LA ADICIÓN DE SILANO EN EL PROCESO DE ANODIZADO

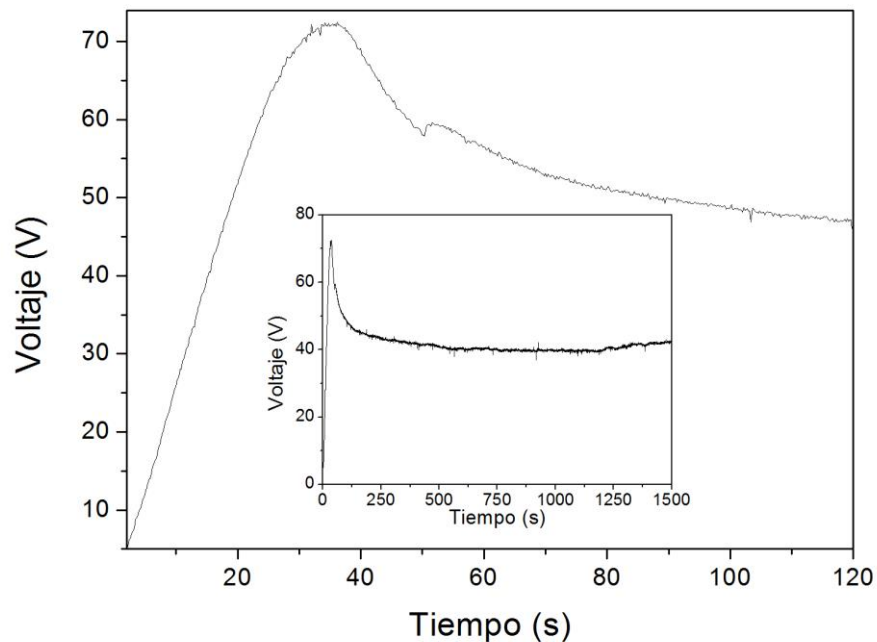
La variación del voltaje con el tiempo durante el proceso de anodizado de las muestras de aluminio se presenta en las fig. 3 a 5. La fig. 3 muestra el comportamiento cuando el proceso de anodizado se lleva a cabo en una solución de composición: 10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 90% p/p  $\text{H}_2\text{O}$ . Inicialmente el voltaje aumenta linealmente con el tiempo, durante este periodo se forma la capa barrera. Luego de 18 s, se alcanza un voltaje estable de aproximadamente, 18 V, este valor se mantiene hasta terminar el proceso. Durante este periodo se forma la capa porosa [3].

**Figura 3.** Curva voltaje-tiempo para muestras de aluminio AA 1200 anodizadas a 14  $\text{mA}/\text{cm}^2$  en una solución 10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 90% p/p  $\text{H}_2\text{O}$  a 20°C.



En la fig. 4 se presenta la variación del voltaje con el tiempo durante el anodizado en una solución compuesta de 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol. El comportamiento de la curva es similar al observado cuando el anodizado se lleva a cabo en una solución sin etanol (fig. 3), sin embargo, el voltaje estable es mucho más alto, cerca de 42 V. La región lineal de la curva, correspondiente a la formación de la capa barrera, toma más tiempo 35 s, por lo cual se espera que el espesor de dicha capa sea alto. Igualmente, el voltaje estable alto, indica que los poros pueden alcanzar diámetros mayores. Claramente estos altos valores están relacionados con la adición de etanol a la solución de anodizado. Un comportamiento similar de la curva voltaje-tiempo se observó cuando la solución de ácido sulfúrico fue modificada con 40 y 60% de etanol.

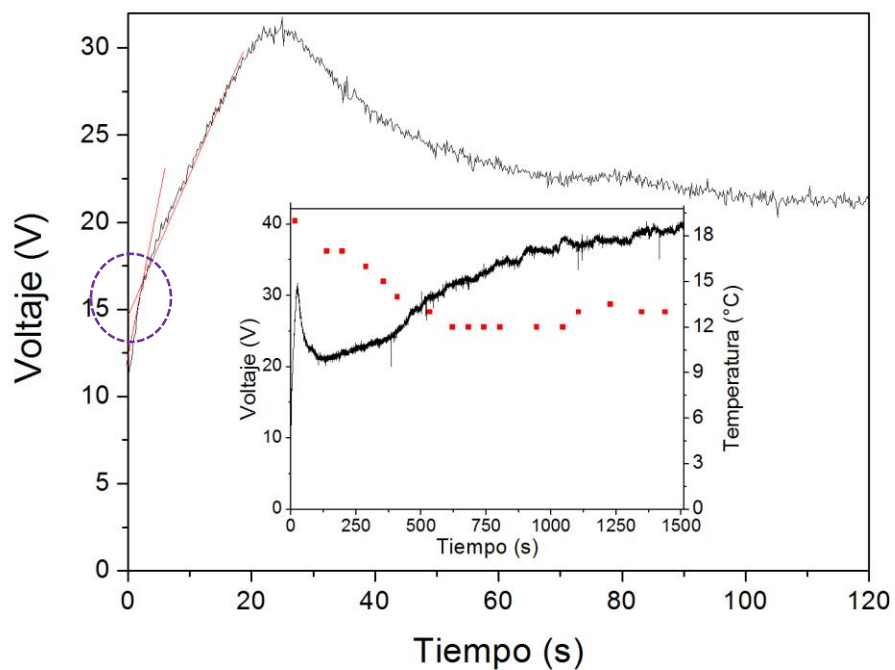
**Figura 4.** Curva voltaje-tiempo para muestras de aluminio AA 1200 anodizadas a 14 mA/cm<sup>2</sup> en una solución 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol a 20°C.



La curva voltaje-tiempo que describe el anodizado en la solución que contiene silanos (3% HDTMS), se muestra en la fig. 5. Un comportamiento similar fue observado cuando la

solución de anodizado fue modificada con 1 y 2 % p/p de HDTMS. La variación del voltaje con el tiempo es diferente al observado cuando el anodizado se lleva a cabo en las dos soluciones descritas anteriormente, las cuales no contenían HDTMS. Durante la formación de la capa barrera, etapa inicial, hay una variación de la pendiente de la curva, esta variación podría estar relacionada con el aumento en la conductividad de la capa de óxido. Sin embargo, sería recomendable realizar un análisis de la conductividad de las capas de óxido formadas, para corroborar esta afirmación. Luego de formada la capa barrera no se logra un voltaje estable, sino que hay un aumento gradual del mismo a medida que el tiempo de anodizado aumenta. Lo anterior permite anticipar que la morfología de la capa anódica formada será muy diferente a la que se puede esperar con las otras dos soluciones de anodizado utilizadas.

**Figura 5.** Curva voltaje-tiempo para muestras de aluminio AA 1200 anodizadas a 14 mA/cm<sup>2</sup> en una solución 97% p/p solución alcohólica (10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol) y 3% p/p HDTMS.



Una explicación a las diferencias en las curvas voltaje-tiempo del anodizado en las tres soluciones utilizadas, es la conductividad de las mismas. La Tabla 1 muestra las pendientes de la zona lineal en cada una de las soluciones empleadas. La variación de la temperatura en la curva corresponde a los puntos rojos señalados en la fig. 5. Se aprecia un aumento drástico de esta al inicio del proceso de anodizado, pasando de 12°C hasta aproximadamente 19°C. Este aumento de la temperatura puede estar relacionado con la naturaleza exotérmica de la reacción de condensación de los silanos, y puede estar relacionado con que los voltajes observados en la curva para la nucleación de los poros sean menores que los de la fig. 4. Es decir, el gasto energético para la realización del proceso es menor. Esto también puede tener relación directa con el cambio de pendiente de la fig. 5 en la zona de formación de la película barrera, lo que lleva a pensar en que la conductividad de la capa aumenta con el aumento de la temperatura.

**Tabla 1.** Cálculo de las pendientes de las curvas de anodizado durante la etapa de formación de la capa barrera.

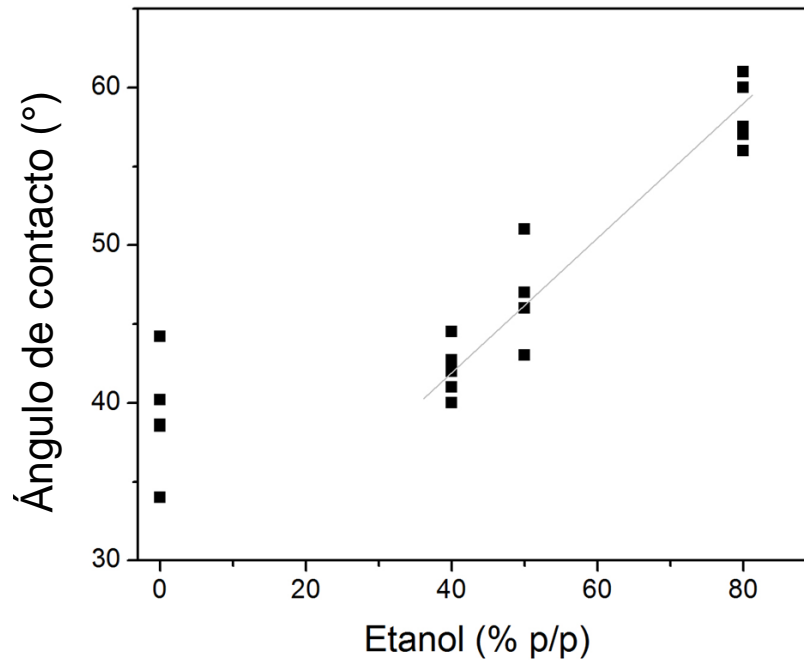
| Solución de anodizado<br>% p/p  | Pendiente<br>(Formación de capa<br>barrera)<br>V/s |
|---|--|
| 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 90% H <sub>2</sub> O   | 0,76   |
| 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 10% H <sub>2</sub> O - 80% etanol                                      | 2,02   |
| 97% solución alcohólica (10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10% H <sub>2</sub> O -<br>80% etanol)- 3% HDTMS | 2,13<br>0,87                                       |

#### 4.2. EVALUACIÓN DE LA HIDROFOBICIDAD DE LAS SUPERFICIES ANODIZADAS

Se observa que las adiciones de etanol y HDTMS a la solución de anodizado modifica la hidrofobicidad de la superficie. Así mismo se nota el efecto de la temperatura de la solución de anodizado. Particularmente, al aumentar el contenido de etanol en la solución de anodizado, se nota un aumento en el ángulo de contacto (fig. 6). Respecto a la dispersión de los datos mostrados en la Figura 6, se afirma que la dispersión de ángulos medidos no

depende del porcentaje de etanol, y que las superficies obtenidas tienen cierto grado de homogeneidad.

**Figura 6.** Variación del ángulo de contacto con el aumento de la concentración de etanol en la solución electrolítica.

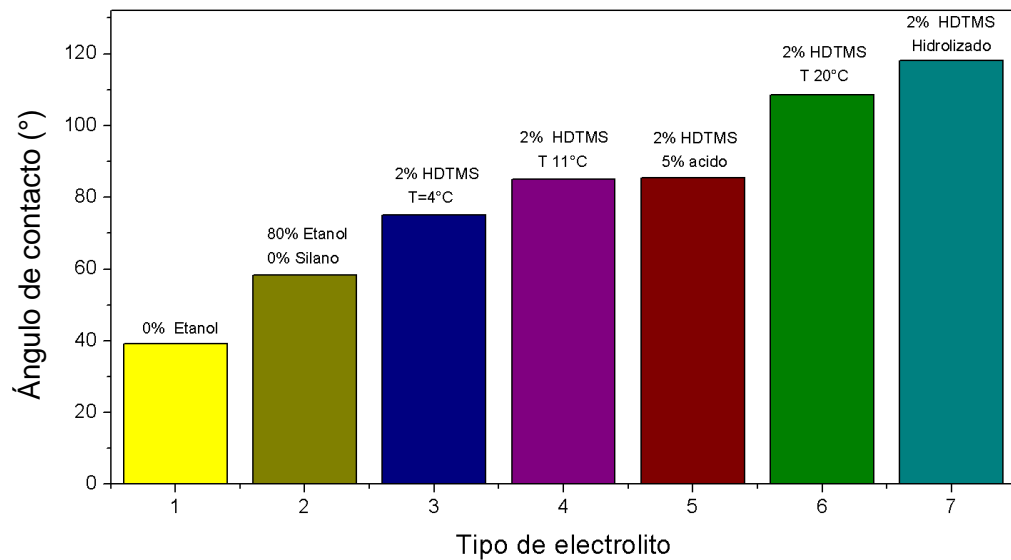


La fig. 7 muestra la evolución del ángulo de contacto promedio obtenido con todas las muestras anodizadas. Es importante mencionar que el ángulo de contacto registrado con la muestra de aluminio sin tratamiento fue de  $91,7^\circ$ , entonces el proceso de anodizado produce una capa de aluminio hidrofílica, con ángulo de contacto de  $39^\circ$  aproximadamente. Además, es evidente que la introducción de etanol a la solución de anodizado disminuye la mojabilidad de la capa de óxido, esto puede explicarse por la forma en la que de una u otra forma el alcohol se deposita en la superficie.

Haciendo énfasis en el anodizado en la solución que contiene HDTMS a  $4^\circ\text{C}$ , se observa que el ángulo de contacto obtenido es mayor que el de las muestras anodizadas en las otras dos soluciones. Sin embargo, se nota un efecto de la temperatura de solución, el ángulo de

contacto aumenta a medida que aumenta la temperatura (fig. 7), esto puede explicarse por las características mismas del anodizado duro, es decir, los poros son más estrechos e impiden que haya menos incorporación de silano sobre la superficie. Los ángulos de contacto más altos se presentan cuando el proceso de anodizado se lleva a cabo con una pre-hidrólisis del HDTMS.

**Figura 7.** Variación del ángulo de contacto en muestras anodizadas en diferentes soluciones.

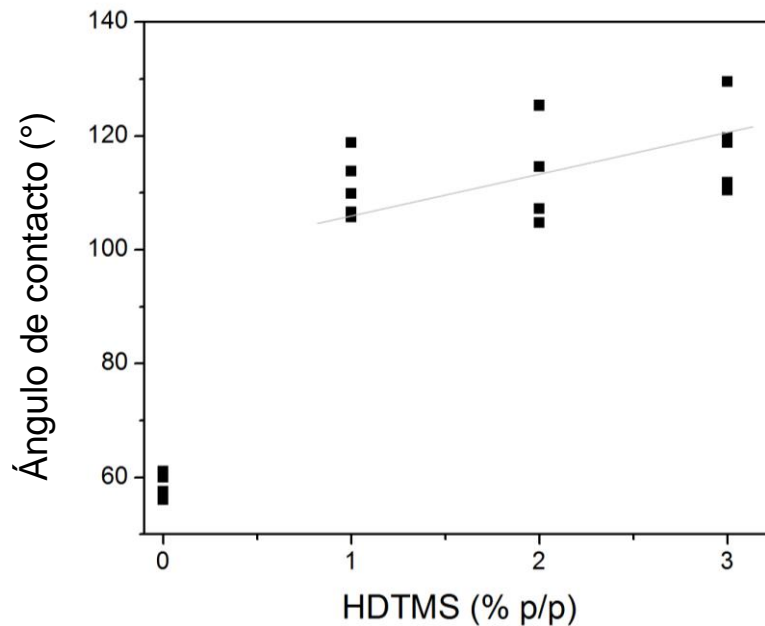


La presencia de HDTMS en la solución de anodizado aumenta el ángulo de contacto de la superficie, independientemente de su concentración (fig. 8). Así como también es evidente que la presencia de silanos hace las superficies anódicas más hidrofóbicas, en comparación con las muestras anodizadas en las otras dos soluciones.

Por último, en la fig. 9 se estudia el efecto de la rugosidad sobre el ángulo de contacto. En la muestra no anodizada, el ángulo de contacto disminuye considerablemente con la introducción de rugosidad en la superficie, esto puede ser explicado por medio del modelo de Wenzel, que expresa que para superficies con ángulos de contacto pequeños, la

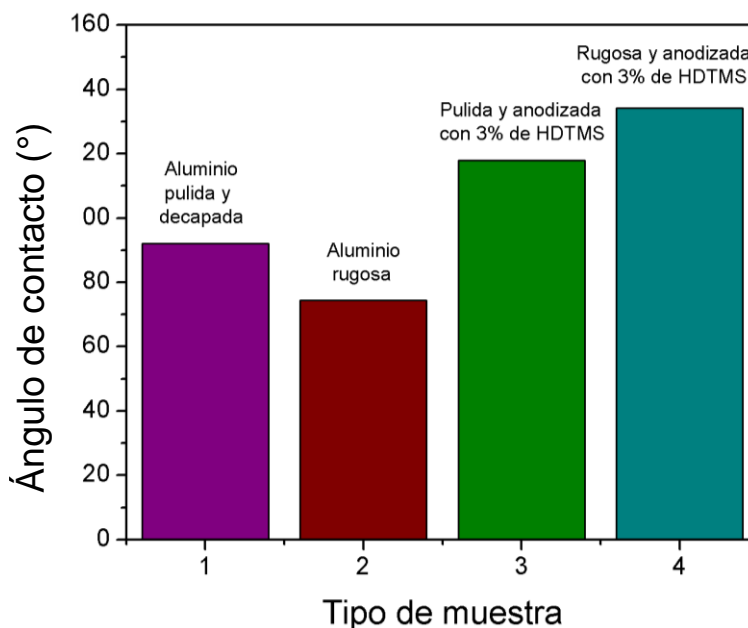
rugosidad implica la penetración del líquido en las cavidades y por tanto la mojabilidad de la superficie aumenta, es decir que la superficie de aluminio que no fue anodizada tiene un ángulo muy cercano a  $90^\circ$ , por lo que puede tener comportamiento hidrofílico. Cuando la muestra es anodizada ocurre lo contrario a lo mencionado antes, aquí la rugosidad inducida en la superficie se ajusta al modelo de Cassie-Baxter que propone que superficies con ángulos de contacto grandes experimentan un aumento en el ángulo de contacto al asumir que la gota solo toca los picos de la superficie heterogénea [15].

**Figura 8.** Comportamiento del ángulo de contacto con el aumento de la concentración de silano en la solución de anodizado.



La variación de los ángulos es muy parecida en ambos casos en los que se induce rugosidad, aunque resulta interesante observar que en ambos casos el aumento y el decremento del ángulo es similar, puesto que en la primera situación el ángulo de contacto disminuye aproximadamente  $17^\circ$  y en el segundo caso el ángulo de contacto es de aproximadamente  $16^\circ$  mayor.

**Figura 9.** Efecto de la rugosidad de la superficie sobre el ángulo de contacto para la muestra antes y después del anodizado en una solución 97% p/p solución alcohólica (10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol) y 3% p/p HDTMS.



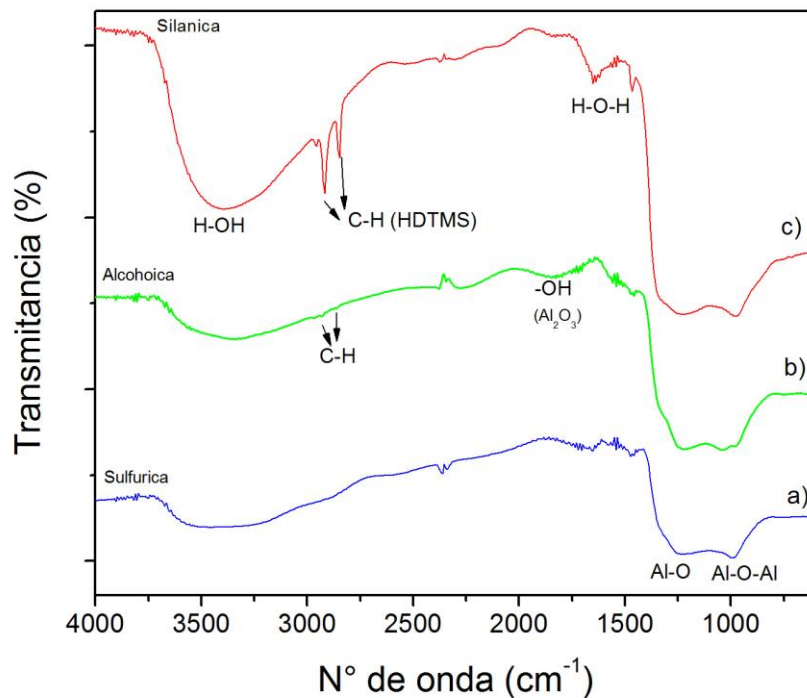
### 4.3. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS ANODIZADAS

El espectro FTIR (fig. 10) muestra la composición química de la muestra anodizada en la solución de ácido sulfúrico (a), la anodizada en la solución con etanol (b) y la anodizada en la solución con adiciones de HDTMS (c).

Hay una zona predominantemente similar en las 3 curvas en los picos ubicados a 1234 y 972 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los enlaces Al-O y Al-O-Al de la alúmina, distorsionados en comparación a los encontrados en la literatura por efecto del SO<sub>4</sub> del electrolito. El pico presente a 1828 cm<sup>-1</sup> corresponde a los enlaces -OH de la alúmina (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [24]. El agua en estado líquido adsorbida en la capa de óxido se refleja en los picos respectivos de las vibraciones H-OH a 3425 (estiramiento), 1627 y 1458 cm<sup>-1</sup> (modo flexión H-O-H) [25]. Se destaca la capacidad de absorción de agua que muestra la película formada en la solución

con HDTMS, al poseer mayor intensidad en estos números de onda. La incorporación del HDTMS se reafirma con la aparición de los picos a 2916 y 2846  $\text{cm}^{-1}$ , propios de los enlaces C-H presentes en la molécula HDTMS de la curva roja [26]. En la curva verde se observan unos picos cercanos a los números de onda mencionados anteriormente, en este caso puede tratarse de enlaces C-H provenientes del etanol de la solución. Esto podría también explicar el aumento del ángulo de contacto encontrado con el aumento de la concentración de etanol en la solución.

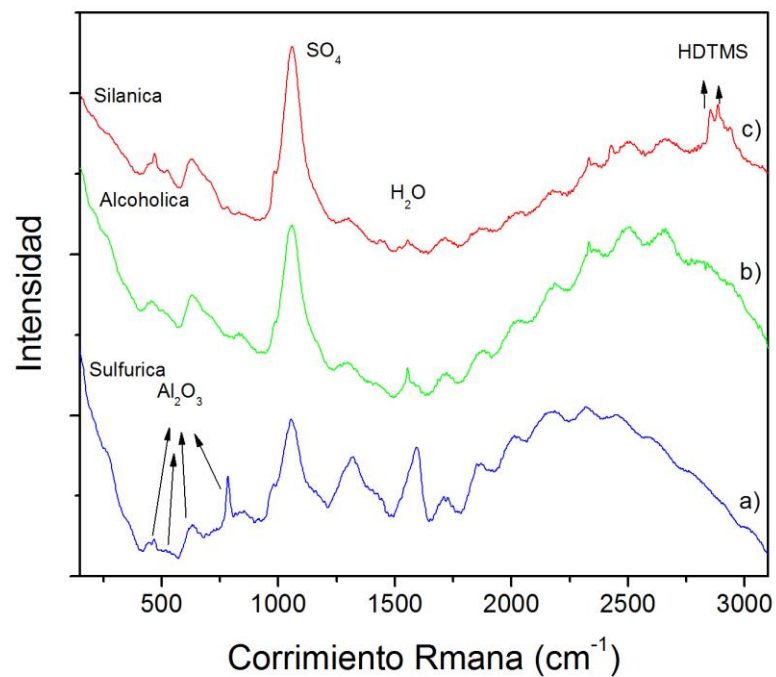
**Figura 10.** Espectro FTIR de muestras de aluminio AA 1200 anodizadas en a) 10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 90% p/p  $\text{H}_2\text{O}$ , b) 10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10% p/p  $\text{H}_2\text{O}$  y 80% p/p etanol y c) 97% p/p solución alcohólica (10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10% p/p  $\text{H}_2\text{O}$  y 80% p/p etanol) y 3% p/p de HDTMS.



En la fig. 11 se muestran los espectros Raman de las superficies de aluminio anodizadas en a) 10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 90% p/p  $\text{H}_2\text{O}$ , b) 10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10% p/p  $\text{H}_2\text{O}$  y 80% p/p etanol y c)

97% p/p solución alcohólica (10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol) y 3% p/p de HDTMS.

**Figura 11.** Espectro Raman de las muestras de aluminio AA 1200 anodizadas en a) 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 90% p/p H<sub>2</sub>O, b) 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol y c) 97% p/p solución alcohólica (10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol) y 3% p/p de HDTMS.

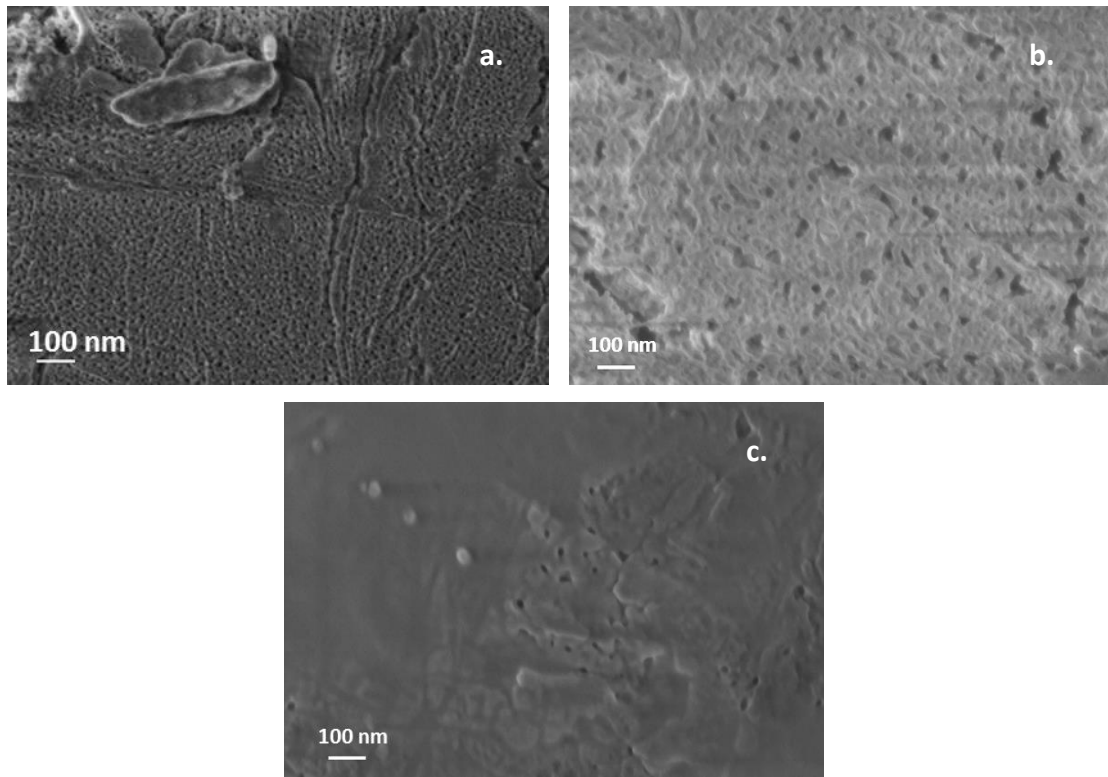


En general se observan los picos en 473, 523, 629 y 778 cm<sup>-1</sup> representativos del óxido de aluminio ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [27]. El pico cercano a 1057 cm<sup>-1</sup> presente en las tres curvas pertenece a las vibraciones de tensión de los enlaces S-O del sulfato de la solución electrolítica que se deposita sobre la superficie de la alúmina. En el caso de la superficie modificada con HDTMS (fig. 11c) los picos cercanos a 2854 y 2886 cm<sup>-1</sup> confirman la presencia del HDTMS en la superficie anodizada. Es importante resaltar el complemento que brinda la técnica de espectroscopia Raman a análisis hechos con FTIR, por el hecho de haber conseguido diferentes interpretaciones con los dos métodos.

#### 4.4. MORFOLOGÍA DE LAS SUPERFICIES ANODIZADAS

La morfología de las superficies de las muestras anodizadas en las tres soluciones utilizadas, muestra claras diferencias (fig. 12). Se observa que en todos los casos hay presencia de poros.

**Figura 12.** Micrografías SEM de la superficie de las muestras de aluminio AA 1200 anodizadas en diferentes soluciones: a) 10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 90% p/p  $\text{H}_2\text{O}$ ; b) 10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10% p/p  $\text{H}_2\text{O}$  y 80% p/p etanol; c) 97% p/p solución alcohólica (10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10% p/p  $\text{H}_2\text{O}$  y 80% p/p etanol) y 3% p/p de HDTMS.



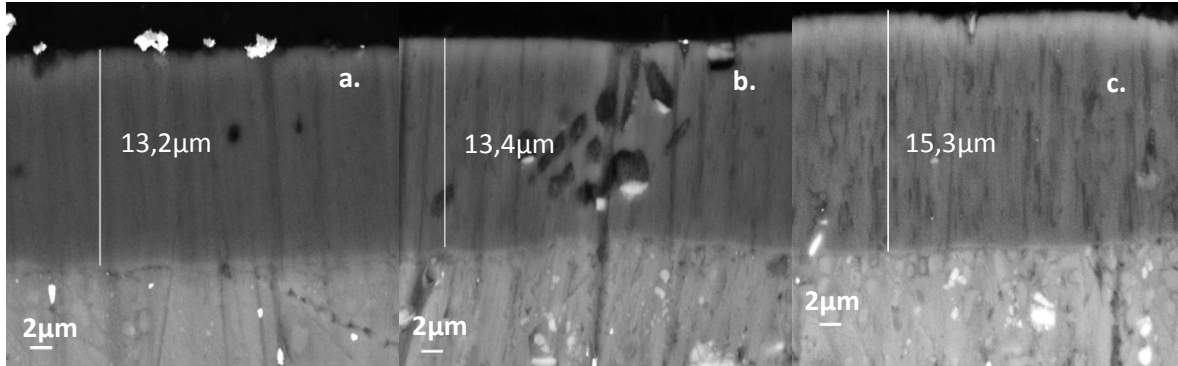
La fig. 12a) muestra una morfología porosa típica del anodizado en ácido sulfúrico, caracterizada por la formación de poros de diámetro próximo a 10 nm, ordenados. La

presencia de etanol se manifiesta en la formación de poros de diámetro mayor, cerca de 23 nm, menos ordenados. En la fig. 12c) no se observan claramente los poros, lo cual podría indicar que la presencia de HDTMS afecta la porosidad de la capa. O que este compuesto es incorporado en los mismos. A pesar de que las imágenes observadas representan la morfología superficial, es posible pensar en la incorporación del HDTMS en los poros por el hecho de que el proceso de silanización inicia con el proceso de formación de la película barrera hasta el final del mismo.

Claramente la presencia de etanol en la solución de anodizado influencia el diámetro de los poros. Así tratando de dar una estimación de la densidad de poros en cada caso se tiene que para una superficie formada en ácido sulfúrico es de aproximadamente 43530 poros/ $\mu\text{m}^2$  y para una superficie formada en la solución con etanol de aproximadamente 14526 poros/ $\mu\text{m}^2$ . Esto podría dar a entender en alguna medida que el etanol promueve la estabilización del óxido que se forma.

El análisis de la sección transversal de las muestras (fig. 13) permite calcular el espesor de las capas anódicas, correspondientes a 13,2  $\mu\text{m}$  para la muestra anodizada en la solución de 10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 90% p/p  $\text{H}_2\text{O}$ , 13,4  $\mu\text{m}$  para la anodizada en la solución de 10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10% p/p  $\text{H}_2\text{O}$  y 80% p/p etanol y 15,3  $\mu\text{m}$  para la anodizada en la solución con 97% p/p solución alcohólica (10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10% p/p  $\text{H}_2\text{O}$  y 80% p/p de etanol) y 3% p/p de HDTMS. Es evidente que el efecto del etanol y del HDTMS está relacionado más con el diámetro de los poros y su morfología superficial. Aunque las micrografías no permiten distinguir claramente la morfología de los poros. Sería conveniente analizar las muestras por microscopía electrónica de transmisión. El espesor de la película obtenida con el anodizado en la solución 97% p/p solución alcohólica (10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10% p/p  $\text{H}_2\text{O}$  y 80% p/p etanol) y 3% p/p HDTMS, es mayor al obtenido durante el anodizado en la solución estándar de ácido sulfúrico (10% p/p  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 90% p/p  $\text{H}_2\text{O}$ ), lo cual está en concordancia con lo mostrado en la Fig. 5 y puede atribuirse a la presencia de silanos en superficie.

**Figura 13.** Micrografías SEM de la sección transversal de las muestras de aluminio AA 1200 anodizadas en soluciones: a) 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 90% p/p H<sub>2</sub>O; b) 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol; c) 97% p/p solución alcohólica (10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% p/p H<sub>2</sub>O y 80% p/p etanol) y 3% p/p HDTMS.



## 5. CONCLUSIONES

- Es posible realizar el proceso de anodizado de aluminio AA1200 en soluciones que contengan silanos y de esta forma lograr su incorporación en la superficie, en un solo paso. Así mismo la presencia de silanos hace que la superficie presente alta hidrofobicidad, con ángulos de contacto entre  $119^\circ$  y  $134^\circ$  en promedio. Esto significa que los valores alcanzados son aproximadamente 3,4 veces más grandes que los conseguidos para superficies anódicas logradas por anodizado en soluciones convencionales de ácido sulfúrico.
- La adición de etanol a la solución de ácido sulfúrico aumenta su resistividad, y hace que los potenciales estables para la formación de poros sean mayores. La mayor concentración de etanol que se puede incorporar a la solución de ácido sulfúrico, para formar capas porosas fue de 80% p/p.
- La superficie más hidrofóbica corresponde a un ángulo de contacto de  $134^\circ$ , formada por anodizado en una solución compuesta por ácido sulfúrico, etanol y silanos, con pre-hidrólisis del HDTMS, en la muestra con rugosidad.
- Por medio de los métodos de análisis químicos efectuados en este trabajo, se confirmó la presencia de HDTMS en la capa del óxido de aluminio.

## **6. RECOMENDACIONES**

Se recomienda estudiar con más detalle el aumento de la temperatura durante el proceso de anodizado cuando se incorporan silanos a la solución.

Es necesario estudiar con más detalle la presencia de silanos en las superficies porosas de alúmina usando microscopia electrónica de transmisión.

Para el desarrollo de futuras investigaciones, se propone analizar el comportamiento de la superficie cuando esta es expuesta a altas y bajas temperaturas, además del estudio de la resistencia a la corrosión y a la condensación de agua que representan gran interés a nivel industrial.

## BIBLIOGRAFÍA

BARTHLOTT, Wilhem y NEINHUIS, Christoph. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surface. *Planta*. 1997, vol. 202, p. 1-8 p.

BERNAGOZZI, Ilaria, et al. Fabricating superhydrophobic aluminum: An optimized one-step wet synthesis using fluoroalkyl silane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014, vol. 441, 919-924 p. ISSN 0927-7757

DIGGLE, John William.; DOWNIE, Thomas C. y Goulding, C. W. Anodic Oxide Films on Aluminum. *Chemical Reviews* 1969, vol. 69, nro. 3, 365-405 p.

MACK, Helmut. Silane oligomers: a class of their own. *Silanes and Other Coupling Agents*. Nevada: Koninklijke Brill, 2004. vol. 3, 11-20 p. ISBN 13:978-9-04-741402-5

MARTIN, Peter. Anodizing. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings Science, Applications and Technology*. 3 ed. Estados Unidos: William Andrew Publishing, 1994. ISBN 978-0-8155-2031-3

## REFERENCIAS

- [1] PEYTON, Kim. Nalco Champion Fuel Field Manual. [En línea] 3ª ed. Nueva York, Estados Unidos: McGraw-Hill Professional, 2017, AccessEngineering. [Citado el 22 de enero de 2017]. Disponible en: <http://ezproxy.uis.edu.co:2223/browse/nalco-champion-fuel-field-manual-third-edition>
- [2] HENLEY, Vernon F. Anodic oxidation of aluminum alloys. 2 Ed. Reino Unido: Board, 1982. 1 p. ISBN 0-08-026726-2.
- [3] LEE, Woo y PARK, San-Joon. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures, *Chemical Reviews*. 2014, Vol. 114, 7487-7556 p.
- [4] SHIRTCLIFFE, Neil, et al. An introduction to superhydrophobicity, *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010, vol. 16, 124-138 p.
- [5] BLYGOLD AUSTRALIA. [Sitio Web]. Australia. [Consulta: 22 enero 2016]. Disponible en: <http://www.corrosionandanti-corrosioncoatings.com.au/>
- [6] AHMAD, Zaki. Coatings. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. 1 ed. Boston, Massachusetts : Elsevier Science & Technology Books, 2006, 419-420 p. ISBN 13-978- 0-7506- 5924-6.
- [7] DAVIS, Joseph R. Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance. Estados Unidos, ASM International, 2001. 102-107 p. ISBN 978-0-87170-700-0.
- [8] PARKHUTIK, Vitali y SHERSHULSKY, Vladuslav. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1992, Vol. 25, 1258-1263 p.

- [9] LIU, Wenyong, et al. Fabrication of the superhydrophobic surface on aluminum alloy by anodizing and polymeric coating. *Applied Surface Science*. 2013, Vol. 264, 872-878 p.
- [10] JANI MD, Abdul Mutalib, et al. Nanoporous anodic aluminium oxide membranes with layered surface chemistry. *Chemical Communications*. 2009, 3062-3064 p.
- [11] BUIJNSTERS, Josephus, et al. Surface Wettability of Macroporous Anodized Aluminum Oxide. *Applied Materials & Interfaces*. 2013, vol. 5, nro. 8, 3224-3233 p.
- [12] SALEEMA N., et al. Chemical Nature of Superhydrophobic Aluminum Alloy Surfaces Produced via a One-Step Process Using Fluoroalkyl-Silane in a Base Medium. *Applied Materials & Interfaces*. 2011, vol 3, nro. 12, 4775-4781 p.
- [13] GOOCH, Jan w. Encyclopedic Dictionary of Polymers. Nueva York: Springer, 2007. 065-1066 p. ISBN 978-0-387-30160-0
- [14] ROACH, Paul; SHIRTCLIFFE, Neil J. y NEWTON, Michael I. Progress in superhydrophobic surfacedevelopment. *Soft Matter*. 2008, vol. 4, 224-240 p.
- [15] MONTES, F. Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado. Tesis doctoral. Universidad de Granada, 2009.
- [16] YANG, Shu, et al. Control of morphology and surface wettability of anodic niobium oxide microcones formed in hot phosphate glycerol electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2011, Vol. 56, 7446-7453 p.
- [17] PAPE, Peter G. Adhesion Promoters. En: Sina EBNESAJJAD. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation Technology, Applications and Manufacturing*. Segunda ed. Oxford: William Andrew, 2011, p. 369-385. ISBN: 978-1-4377-4461-3

- [18] MARTINEZ, Martín. Conceptos básicos de adhesión y de uniones adhesivas. España: Publicaciones de la Universidad de Alicante, 2000.
- [19] SOARES, Juliana Breda. Estudo e caracterização de revestimentos superhidrofóbicos para aletas de trocadores de calor de ar condicionado, Tesis. PGEM: UFRGS, 2014.
- [20] ARKLES B. Tailoring Surfaces with Silanes. *Chemtech*. 1997, Vol. 7, nro. 12, p. 766-768.
- [21] BAUDOUY, Bertrand. Low temperature thermal conductivity of aluminum alloy 1200. *Cryogenics*. 2011, vol. 51, 617-620 p.
- [22] ARLDES B, GELEST, Hydrophobicity, hidrophilicity and silane surface modification, Estados Unidos, 2011.
- [23] SCHUSTER, Jonathan M.; SCHVEZOV, Carlos E. y ROSENBERGER, Mario R. Influence of Experimental Variables on the Measure of Contact Angle in Metals Using the Sessile Drop Method. *Procedia Materials Science*. 2015, vol. 8, 742-751 p.
- [24] GINTING, Eva Marlina y BUKIT, Nurdin. Synthesis and Characterization of Alumina Precursors Derived From Aluminum Metal Through Electrochemical Method. *Indonesian Journal of Chemistry* 2015, vol. 15, nro. 2, 123 – 129 p.
- [25] WANG, Hong-Kui, et al. Ag-Cu Bimetallic Nanoparticles Prepared by Microemulsion Method as Catalyst for Epoxidation of Styrene. *Journal of Nanomaterials*. 2012, vol. 2012,1-8 p.
- [26] PRADO, Luis. A. S. A., et al. Surface Modification of Alumina Nanoparticles with Silane Coupling Agents, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2010, vol. 21, nro. 12, 2238-2245 p. ISSN 2238-2245.

[27] THOMAS Philip V; RAMAKRISHNAN, Veerabahu y VAIDYAN V. K, Oxidation Studies of Aluminum Thin Films by Raman Spectroscopy. *Thin Solids films*. 1989, vol. 170, 35-40 p.