

Estudio de la cinética de mojabilidad en superficies inteligentes sensibles al pH

Ingrith Tatiana Fierro López

Trabajo de Grado para Optar al Título de Química

Director

Fabián Alirio Ríos Angarita

PhD. en Química

Codirector

Michell Andrey Jiménez Caballero

M.Sc. en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC)

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a:

Mis padres Lucila López y Luis Francisco Fierro por todo su amor y apoyo incondicional. Han sido siempre mi mayor fuente de inspiración

Mis hermanos Sergio Luis Fierro y Claudia Fierro quienes siempre creyeron en mí y me demuestran su admiración y respeto. Y mi cuñada Juliana Flórez que es como otra hermana para mi

A mis sobrinos Santiago, Nicolas, Daniel y Camilo, por ser los pilares principales de este hogar y mi mayor fuerza para obtener este título y poder enseñarles el lindo camino de la educación

A mis abuelitas Teresa Lozada y Aliria Cifuentes por su amor maternal y sus oraciones a Dios por mi bienestar. Y a ti abuelito que sé que me cuidas desde el cielo

Y a ti, mi amor, que comenzaste este camino conmigo y hoy que lo termino, sigues aquí a mi lado...

Agradecimientos

De manera muy especial, agradezco:

A Dios, por siempre estar a mi lado, por llenarme de bendiciones a diario y por ayudarme a levantar cuando muchas veces no creí posible

Al PhD. Fabian Alirio Ríos, por ser mi director en el proyecto de investigación. Su compañía, orientación y creatividad fueron pilares fundamentales en la realización de este trabajo

Al M.Sc. Michell Andrey Jiménez, quien además de ser mi codirector, es mi amigo y un gran ejemplo para seguir. Su colaboración, apoyo y compañía hicieron más fácil el camino.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC), por darme la oportunidad de realizar mi proyecto de grado en su laboratorio y a cada una de las personas que pertenecen al grupo, en especial a mis dos amigos Diego Pineda y María Fernanda Rojas, con quienes logré compartir maravillosos momentos que hicieron más ameno el tiempo en el laboratorio

Al PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros, por brindarme siempre las mejores condiciones para el trabajo en el laboratorio

Finalmente, a mi familia, por su apoyo constante, por su amor incondicional, por siempre hacer todo lo posible por mi bienestar, por hacer de mi estudio una prioridad y por enseñarme buenos valores y actuar de manera correcta

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Objetivos.....	15
1.1. Objetivo general.....	15
1.2. Objetivos específicos	15
2. Fundamentos teóricos y estado del arte	15
2.1. Ángulo de contacto	15
2.2. Mojabilidad.....	17
2.3. Silanización.....	18
2.4. Superficies inteligentes	19
2.4.1. Luz	20
2.4.2. Temperatura	21
2.4.3. Campo magnético	22
2.4.4. Potencial eléctrico.....	23
2.5. Superficies inteligentes hidrofóbicas	23
2.6. Superficies inteligentes hidrofóbicas dependientes de cambios de pH	26
2.7. Ecuación de la cinética de mojabilidad parcial.....	29
3. Materiales y métodos	31
3.1. Reactivos.....	31
3.2. Diagrama experimental.....	31
3.3. Preparación de superficies: Limpieza y modificación	32
3.3.1. Limpieza de superficies de vidrio.....	32

3.3.2.	Modificación de superficies	33
3.4.	Cinética de mojabilidad mediante ángulo de contacto	35
3.5.	Caracterización de las superficies inteligentes por FTIR	36
4.	Resultados y análisis	36
4.1.	Modificación superficial	36
4.2.	Cinética de mojabilidad mediante ángulo de contacto	38
4.2.1.	Modificación superficial con mezcla 1%v/v BTS:0%v/v APTMS	39
4.2.2.	Modificación superficial con mezcla 0,90%v/v BTS:0,10%v/v APTMS	42
4.2.3.	Modificación superficial con mezcla 0,95%v/v BTS:0,05%v/v APTMS	46
4.2.3.1.	Tiempo de modificación (3h).....	53
4.2.3.2.	Tiempo de modificación (6h).....	55
4.2.3.3.	Tiempo de modificación (12h).....	57
4.2.3.4.	Tiempo de modificación (24h).....	59
4.2.4.	Parámetros de la ecuación semiempírica de mojabilidad parcial	60
4.3.	Caracterización de las superficies inteligentes por FTIR	67
5.	Conclusiones	70
6.	Recomendaciones	71
	Referencias Bibliográficas	71

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Variación en el tiempo de agitación y en la concentración de organosilanos.	33
Tabla 2. Ángulo de contacto de las superficies de vidrio modificadas con la presencia de solo el silano alifático (BTS), variando las horas del proceso de modificación superficial.....	40
Tabla 3. Ángulo de contacto de las superficies de vidrio modificadas con la presencia de la proporción de silanos 0,90 % v/v BTS + 0,1 % v/v APTMS, variando las horas del proceso de modificación superficial.....	42
Tabla 4. Ángulo de contacto de las superficies de vidrio modificadas con la presencia de la proporción de silanos 0,95 % v/v BTS + 0,05 % v/v APTMS, variando las horas del proceso de modificación superficial.....	46
Tabla 5. Promedio parámetro a de la ecuación semiempírica de mojabilidad parcial y desviación estándar.	61
Tabla 6. Promedio parámetro b de la ecuación semiempírica de mojabilidad parcial y su desviación estándar	64

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Representación esquemática de la interacción líquido/sólido.	17
Figura 2. Estructuras químicas de: a) (3,3,3-trifluoropropil) metildiclorosilano (TFPMDCS), b) 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) y c) n-butiltrimetoxisilano (BTS).	19
Figura 3. Recubrimiento de respuesta térmica.	22
Figura 4. Cambio en: (a) ángulo de contacto y (b) del volumen de la gota y su área de contacto en función con el tiempo de residencia.	24
Figura 5. Modificación de la mojabilidad de la superficie con respecto al pH.	26
Figura 6. Superficie inteligente de celulosa-g-PAA y celulosa-g-PAM.	28
Figura 7. Montaje experimental de la modificación superficial y su caracterización	31
Figura 8. Fotografías de: (a) Superficies de vidrio después de la modificación y (b) montaje experimental.	37
Figura 9. Comportamiento de la gota al entrar en contacto con una superficie modificada con el silano alifático (1,0 % v/v BTS) a distintos pH y a 6 horas de modificación.	41
Figura 10. Comportamiento del ángulo de contacto final a diferentes horas de modificación con únicamente el silano alifático (BTS) utilizado para la modificación superficial.	41
Figura 11. Comportamiento del ángulo de contacto final a diferentes horas de modificación con 0,90 % v/v BTS + 0,1 % v/v APTMS utilizado para la modificación superficial.	43
Figura 12. Comportamiento de la gota al entrar en contacto con una superficie modificada con una proporción de silanos 0,90 % v/v BTS + 0,1 % v/v APTMS a distintos pH y a 6 horas de modificación	44

Figura 13. Comportamiento del ángulo de contacto final a diferentes horas de modificación con 0,95 % v/v BTS + 0,05 % v/v APTMS utilizado para la modificación superficial.	47
Figura 14. Comportamiento de las gotas de buffer fosfato (pH7 y pH12) y buffer acetato en superficies modificadas con la mezcla de silanos (0,95%v/v BTS+0,05%v/v APTMS) en 6 h de modificación	48
Figura 15. Comportamiento del ángulo de contacto en función de todas las horas de modificación planteadas en la investigación.....	49
Figura 16. Comportamiento del ángulo de contacto final para cada pH a medida que aumenta la cantidad de APTMS usada en la modificación de 6 horas.....	50
Figura 17. Comportamiento del ángulo de contacto en cada hora de modificación a medida que se adiciona silano aminado.....	51
Figura 18. Medición del ángulo de contacto final a distintos tiempos de modificación superficial a medida que se aumenta la cantidad de silano aminado para pH 4.....	52
Figura 19. Sessile drop analysis para una gota de ph4, con modificación de 3h y una concentración de silanos de 0,95 % v/v BTS+ 0,05% v/v APTMS	53
Figura 20. Gráfico de Δx (Punto de contacto derecho – punto de contacto izquierdo) vs tiempo realizada en Scidavis (Aplicación de procesamiento y análisis de datos.....	54
Figura 21. Sessile drop analysis para una gota de ph4, con modificación de 6h y una concentración de 0,95 % v/v BTS+ 0,05% v/v APTMS	55
Figura 22. Gráfico de Δx (Punto de contacto derecho – punto de contacto izquierdo) vs tiempo realizada en Scidavis (Aplicación de procesamiento y análisis de datos)	56
Figura 23. Sessile drop analysis para una gota de ph4, con modificación de 12h y una concentración de 0,95 % v/v BTS+ 0,05% v/v APTMS	57

Figura 24. Gráfico de Δx (Punto de contacto derecho – punto de contacto izquierdo) vs tiempo realizada en Scidavis (Aplicación de procesamiento y análisis de datos)	58
Figura 25. Sessile drop analysis para una gota de ph4, con modificación de 24h y una concentración de 0,95 % v/v BTS+ 0,05% v/v APTMS	59
Figura 26. Gráfico de Δx (Punto de contacto derecho – punto de contacto izquierdo) vs tiempo realizada en Scidavis (Aplicación de procesamiento y análisis de datos)	60
Figura 27. Gráfico de dispersión de los promedios del parámetro a y su ecuación de la recta	61
Figura 28. Gráfica de los valores promedio del parámetro “a” junto a la desviación estándar	62
Figura 29. Gráfico de dispersión del promedio del parámetro “b” y su ecuación de la recta.....	64
Figura 30. Representación del promedio de los valores de parámetro de mojabilidad b y su desviación estándar	65
Figura 31. Espectro FTIR ATR	67

Glosario

APTMS: acrónimo de 3-aminopropiltrimetoxisilano, un aminosilano frecuentemente usado para la funcionalización de superficies mediante el proceso de silanización.

BTS: acrónimo de *n*-butiltrimetoxisilano, un compuesto órganosilano alifático usado para modificar superficies de manera hidrofóbica.

FTIR: técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, la cual usada para comprender los grupos funcionales presentes en las moléculas.

Mojabilidad: preferencia relativa de la superficie sólida a ser cubierta por uno de los fluidos que se encuentra en contacto.

Solución piraña: mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno ($H_2SO_4+H_2O_2$) usada para retirar y limpiar residuos orgánicos de sustratos.

Resumen

Título: Estudio de la cinética de mojabilidad en superficies inteligentes sensibles al pH*

Autor: Ingrith Tatiana Fierro López**

Palabras Clave: Ángulo de contacto, superficies inteligentes, mojabilidad, cinética, silanización, gota sésil

Descripción: Las superficies que pueden cambiar sus propiedades físicas o químicas en respuesta a estímulos se denominan “inteligentes” y su aplicación en diferentes campos tecnológicos presentan crecimiento exponencial. Se realizó una modificación de una superficie de vidrio utilizando una mezcla de dos organosilanos a diferentes concentraciones (APTS-aminado) y (BTS-alifático) y se estudió la cinética de mojabilidad mediante medidas del ángulo de contacto haciendo uso del método de la gota sésil utilizando en cada gota soluciones buffer con distinto pH ajustando los perfiles cinéticos a la ley exponencial empírica de mojabilidad parcial logrando mediante variaciones en el tiempo (3 h, 6 h, 12 h, 24 h) de modificación de las superficies estandarizar un método de preparación controlando la cinética de mojabilidad como respuesta a la variación del pH de la disolución que entra en contacto con ella. La caracterización se llevó a cabo por medio de un software llamado “Sessile Drop Analysis” el cual midiendo la cinética de los ángulos de contacto de la superficie modificadas en tiempos variables y las gotas de soluciones buffer a distintos pH determinó que la superficie modificada con 90 μL de BTS y 10 μL de APTS en 24 h de modificación es la que mejor se logra ajustar a la ley exponencial de mojabilidad parcial obteniendo una superficie hidrofílica al entrar en contacto con una gota de solución buffer de pH 4, mientras que con soluciones buffer básicas como pH 7 y pH 12 se comporta hidrofóbica. A medida que el tiempo de modificación aumenta, el comportamiento de la cinética de mojabilidad se ajusta mejor. Se espera que este grado de control contribuya a diseñar superficies personalizadas para nuevas aplicaciones.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Programa académico. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita. Ph.D. en Química. Codirector: Michell Andrey Jiménez Caballero. M.Sc. en Química.

Abstract

Title: Study of wetting kinetics on a pH sensitive smart surface*

Author(s): Ingrith Tatiana Fierro López⁵

Key Words: Contact angle, smart surfaces, wettability, kinetics, sessile drops, silanization

Description: Surfaces that can change its physical or chemical properties in response to stimuli are branded “smart” and their applications in different technological fields are growing exponentially. This work focuses on a glass surface modification with two organosilanes (APTS-amino) and (BTS-aliphatic) at different concentrations and it was studied the kinetics wettability through contact angle measurements using sessile drop technique and each drop with buffer solutions at different pH which fitted the kinetic profiles to the empirical power law of partial wettability achieving by variations in time (3 h, 6 h, 12 h, 24 h) of surfaces modification standardize a preparation method by controlling the kinetics wettability as a response to the pH variation of the solution that comes into contact with the smart surface. The characterization was through a software called “Sessile drop analysis” by which measuring the kinetics of the contact angles of the modified surface in variable times and the buffer solutions drops at different pH found that modified surface with 90 μL of BTS an 10 μL of APTS in 24 hours of modification is the one that best fits at the exponential law of partial wettability achieving a hydrophilic surface when it have contact with a drop of pH 4 buffer solution while with basic buffer solutions like pH 7 and pH 12 the surface is hydrophobic. If the modification time increases the behavior of the kinetics wettability fits better. This degree of control is expected to help design custom surfaces for new applications.

* Degree Work

⁵Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Programa académico. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita. Ph.D. en Química. Codirector: Michell Andrey Jiménez Caballero. M.Sc. en Química.

Introducción

El estudio fisicoquímico de superficies ha ganado influencia con el paso del tiempo debido al desarrollo de tecnologías innovadoras y con gran potencial personalizado capaz de ser útil en aplicaciones como inhibidores de corrosión, sensores, liberación controlada de fármacos, entre otros (Ríos et al., 2011). Una de las propiedades más influyentes de las superficies es la mojabilidad, basada en la cual existen diferentes investigaciones con respecto a modificaciones superficiales (Machicado, 1997). No obstante, se carece de información acerca de la escala de tiempo en la cual se puede lograr una variación significativa de la mojabilidad de una superficie y la cinética del movimiento de la línea de contacto. Una forma útil de mostrar la cinética de la línea de contacto es por medio de su dependencia del tiempo o la velocidad del ángulo de contacto, ya que este sirve como denominador común para estudiar diversos procesos de humectación (Starov et al., 2016).

El Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander, ha enfocado su interés en el estudio de diferentes propiedades para la generación de superficies inteligentes las cuales pueden ser modificadas a través de cambios de variables (temperatura, presión, luz, pH y otras), permitiendo ser aprovechadas en diferentes campos tecnológicos y aplicaciones como inhibidores de corrosión, liberación controlada de fármacos, tratamiento de suelos, sensores, entre otros (Otero, 2016). Asimismo, se le ha brindado un especial interés en la fabricación de nanocontenedores inteligentes, los cuales se han estudiado como sistemas de transporte y liberación controlada ya que este tipo de material puede almacenar en su interior moléculas activas gracias a su morfología porosa para posteriormente liberarlas de forma constante por un periodo de tiempo como respuesta ante un estímulo químico, físico o biológico (Jeong y

Gutowska, 2002; T. A. Nguyen y Assadi, 2018). Teniendo en cuenta lo anterior, se elaboró como proyecto de investigación el estudio de la cinética de mojabilidad en superficies inteligentes cuyas propiedades hidrofóbicas o hidrofílicas respondan en función al cambio del pH y la escala de tiempo adecuada en que se logra la modificación de la mojabilidad en la superficie. La finalidad del proyecto de investigación es desarrollar un modelo matemático fisicoquímico a partir de datos experimentales a escala laboratorio que ayudará a clarificar la manera en que se realiza el proceso de mojabilidad.

Desde un enfoque de investigación aplicada, la presente propuesta busca responder a la pregunta: *¿De qué manera es posible modelar la cinética de mojabilidad de una solución acuosa sobre una superficie inteligente mediante una ecuación semiempírica?*

Para llevar a cabo la presente investigación, se tiene el Capítulo 1 “Objetivos”, los cuales están basados en las metas propuestas para la realización de la investigación. En el Capítulo 2 se encuentra “Fundamentos teóricos y estado del arte”, que suministra información teórica-conceptual, con el fin de ampliar el conocimiento acerca del tema de investigación, abordar estudios similares a través del paso del tiempo y sus avances y proyecciones. En el Capítulo 3 “Materiales y métodos” se realiza una descripción detallada de la metodología implementada para la elaboración de la investigación, desde los reactivos utilizados hasta los métodos de síntesis y caracterización de las superficies inteligentes. En el Capítulo 4 “Resultados y análisis” se presentan detalladamente los resultados obtenidos de la investigación y su respectivo alcance. Finalmente, en el Capítulo 5 “Conclusiones” y Capítulo 6 “Recomendaciones” se presentan las conclusiones del trabajo de investigación y se proponen recomendaciones para futuras investigaciones, respectivamente.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Determinar la cinética de mojabilidad de una superficie inteligente dependiente del pH en función de su tiempo de síntesis

1.2. Objetivos específicos

Sintetizar superficies inteligentes dependientes del pH utilizando diferentes proporciones de silanos y tiempos de preparación.

Evaluar la cinética de mojabilidad en las superficies sintetizadas ajustando una ecuación exponencial semiempírica mediante el uso del software “*Sessile drop analysis*”.

Determinar la composición de las superficies inteligentes haciendo uso de técnicas analíticas como espectroscopía infrarroja (FTIR)

2. Fundamentos teóricos y estado del arte

2.1. Ángulo de contacto

Los estados de la materia tienen propiedades fisicoquímicas definidas, además de aquellas que aparecen cuando dos estados de la materia se encuentran en contacto tales como la tensión superficial, capilaridad, adsorción, etc. (Gualdrón, 2018). A estos estados se les conoce como fases. Cuando dos fases o más entran en contacto, la superficie límite entre ellas se le considera como interfase la cual es el objeto principal de estudio de la llamada “Fisicoquímica de superficies” (González, 2014).

Una de las técnicas más utilizadas para caracterizar la cinética de mojabilidad es el ángulo de contacto, que es una propiedad superficial de los sólidos que ayuda a cuantificar su tendencia a la hidrofobicidad (Cañas et al., 2007)

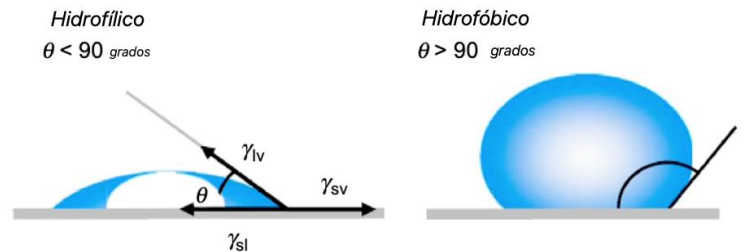
El ángulo de contacto (θ) es el ángulo que forma el líquido respecto a la superficie de contacto con el sólido. La medición de ángulos de contacto es el método más común adaptado para experimentos de laboratorio donde el vidrio, el cuarzo y la mica se utilizan ampliamente como superficies con carga negativa (Askvik et al., 2005). Esta medición en una superficie sólida determinada es la forma más práctica de obtener la energía superficial (tensiones superficiales sólido-vapor, sólido-líquido). La ecuación de Young, mostrada en la Ecuación (1), establece que la mojabilidad de una superficie homogénea lisa está dada por las tensiones superficiales, donde correlaciona el ángulo de contacto de Young, la tensión superficial líquido-vapor γ_{lv} , la tensión superficial sólido-vapor γ_{sv} y la tensión superficial sólido-líquido γ_{sl} (Zisman, 1964).

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

Por ejemplo, si se considera una gota de líquido sobre una superficie sólida plana y horizontal, el ángulo de contacto se forma por la intersección de la interfase sólido-líquido y líquido vapor y se obtiene dibujando una tangente a lo largo de la interfase líquido-vapor en el perfil de la gota (Agrawal et al., 2017). Cuando se obtiene un ángulo de contacto superior a 90° , indica que el líquido permanece como una gota en la superficie, es decir, que no se siente atraído por mojarse (hidrofóbico), mientras que al obtenerse un ángulo de contacto inferior a los 90° , indica que el líquido se esparce por el área de la superficie mostrando preferencia por mojarse (hidrofilico).

Figura 1.

Representación esquemática de la interacción líquido/sólido.



Nota. Representación esquemática de 3 tensiones interfaciales diferentes y el ángulo de contacto formado por una gota líquida en una superficie sólida. Imagen adaptada de Yuan et al., (2013).

2.2. Mojabilidad

La mojabilidad es una de las propiedades más importantes de la superficie de un sólido y es definida como la preferencia que tiene un sólido que está en contacto con muchos fluidos a ser mojado por uno de ellos. Un ejemplo de esto se puede encontrar en la naturaleza en el efecto de autolimpieza de la hoja de loto que brinda inspiración para diseñar superficies funcionales con características específicas de mojabilidad a través de una combinación de composiciones químicas en la superficie (Wang et al., 2020).

La modificación química de superficies tiene un alto impacto actual debido al aumento de nuevas tecnologías como la creación de superficies netamente hidrofóbicas con utilidades particulares. En la mayoría de las modificaciones químicas se usan grupos con características especiales como los grupos alquilo, arilo, alcoxi, entre otros, los cuales pueden exponerse en su superficie debido a su baja energía libre (Feng et al., 2011).

2.3. Silanización

Las propiedades como la adhesión, la humectabilidad, la biocompatibilidad y la afinidad de adsorción de la superficie pueden modificarse y ajustarse a los requisitos específicos mediante la modificación química o física de las superficies (Nieto et al., 2019).

Los organosilanos poseen un alto interés de estudio en la modificación de superficies, ya que afecta las variables de hidrofobicidad e hidrofilia del sólido. La reacción de silanización implica 4 pasos: inicialmente ocurre la hidrólisis de los tres grupos lábiles formando grupos silanol (Si-OH) en el organosilano, luego ocurre la condensación a oligómeros, quienes se unen mediante puentes de hidrógeno con los grupos OH del sustrato y finalmente, durante el secado o curado, se forma un enlace covalente con el sustrato (Arkles, 2006). En el caso del sustrato, previamente al proceso de modificación superficial, este se expone a presencia de peróxido de hidrógeno con el fin de incrementar la cantidad de grupos hidroxilo en la superficie (Wang et al., 2014).

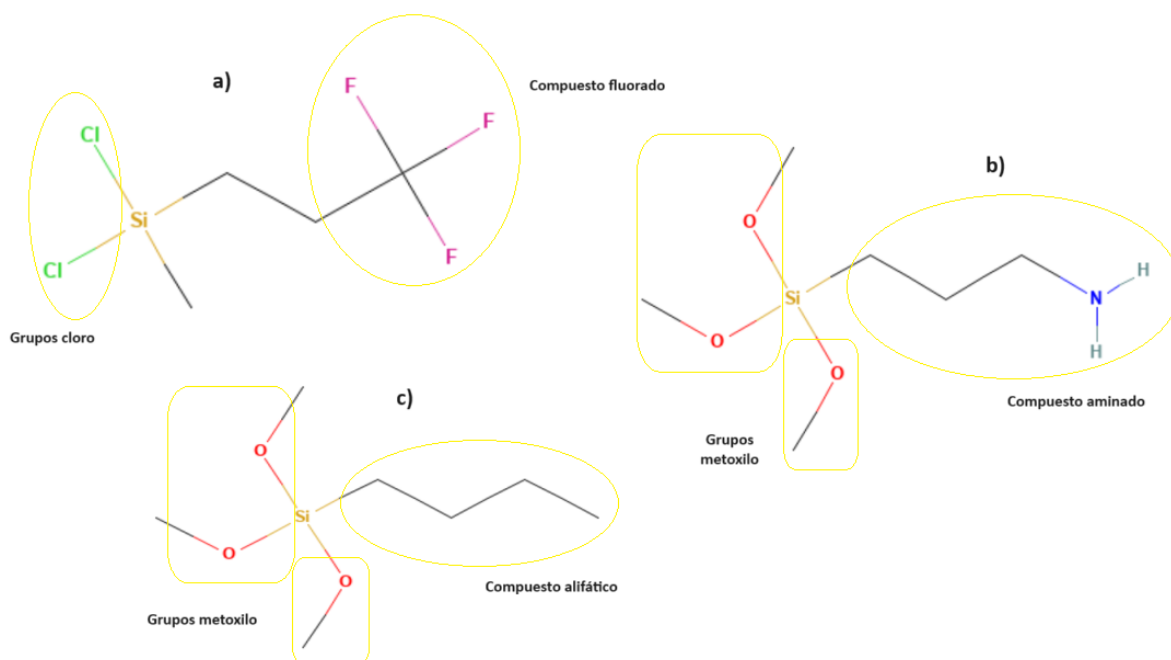
La presencia de grupos funcionales en los organosilanos aporta características diferentes en el proceso de modificación como es el caso de los clorosilanos y alcoxisilanos ya que la presencia de cloro (-Cl) y metoxilo ($-OCH_3$) los cuales son buenos grupos salientes los hacen interesantes en el proceso de modificación debido a que los clorosilanos son altamente activos para el proceso de formación de monocapas mientras que los alcoxisilanos son moderadamente activos. (Pujari et al., 2014). Los organosilanos más utilizados, que no poseen sustituciones orgánicas reactivas, se utilizan para alterar la energía superficial o las características humectantes del sustrato. Por ejemplo, metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, trimetildiclorosilano y hexametildisilazano se usan para hacer que los sustratos sean repelentes al agua (Arkles, 1977).

Por otro lado, silanos alifáticos o fluorados son utilizados con el fin de obtener estructuras hidrofóbicas (Khajehpour et al., 2015). Y finalmente se encuentran los silanos aminados que son

altamente reactivos al poseer grupo amino ($-NH_2$) en su estructura. El nitrógeno presente en el grupo es rico en electrones e interactúa por medio de puentes de hidrógeno con grupos donadores de hidrógeno como lo son otras aminas o los grupos hidroxilo ($-OH$) (Vrancken et al., 1995).

Figura 2.

Estructuras químicas de: a) (3,3,3-trifluoropropil) metildiclorosilano (TFPMDCS), b) 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) y c) n-butiltrimetoxisilano (BTS).



Nota. Representación de distintos grupos funcionales presentes en estructuras químicas de silanos. Imagen adaptada de Pub.Chem

2.4. Superficies inteligentes

Las superficies inteligentes son aquellas que tienen la capacidad de responder a estímulos internos o externos, combinando la ciencia de los materiales e interactuando de manera activa con el medio ambiente proporcionando respuestas a tecnologías tanto actuales como futuras. Los estímulos más comunes incluyen cambios en temperatura, luz, pH, fuerza de los campos eléctricos

y magnéticos y cambios en la composición biomolecular y química del medio ambiente (Wang et al., 2013).

2.4.1. Luz

El principio se basa en la superficie del material que debe contener componentes sensibles a la luz. Bajo la estimulación de la luz, la energía libre de la superficie del material cambiaría, cambiando así la humectabilidad de la superficie (Tian, 2020).

Smirov et al. (2006) utilizaron un espiropirano unido covalentemente a una superficie de vidrio o sílice, produciendo fotoisomerización en ambas direcciones. De esta manera, la hidrofobicidad de las superficies modificadas resultantes se alteró significativamente mediante un cambio inducido por la luz del espiropirano unido, controlando el ángulo de contacto de una gota de agua con luz.

Qu et al. (2018) fabricó un material “co-respuesta” que significa un material que puede realizar una transición de rendimiento múltiple por medio de un estímulo ambiental, usando el recubrimiento de nano-pentóxido de vanadio/octadecilamina ($\text{nanoV}_2\text{O}_5/\text{ODA}$) ($\text{nanoV}_2\text{O}_5/\text{ODA}$) sobre una malla de cobre por medio de reacción hidrotérmica. Como resultado, este material logra una transición superhidrofóbica/ superhidrofílica reversible bajo la luz ultravioleta (UV) de 254 nm, convirtiéndose en una prometedora aplicación práctica como la purificación de agua controlada a distancia.

Degli Esposti et al. (2020) obtuvieron membranas porosas de nanocompuestos de poli (metacrilato de metilo) modificadas con nanopartículas de ZnO (ZnONPs). Las ZnONP preparadas in-situ transfirieron su típico comportamiento de mojabilidad ajustable por UV a la estructura del polímero poroso produciendo un material con mojabilidad ajustable a los estímulos de la luz.

2.4.2. *Temperatura*

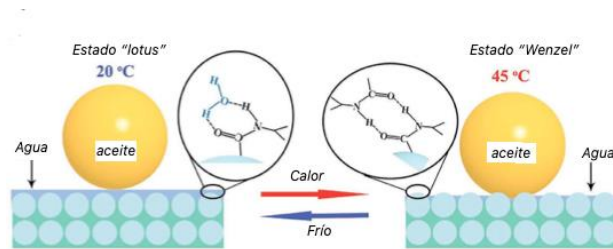
Koga y Yamamoto (2018) estudiaron la disminución de la solubilidad de las sustancias no polares con el aumento de la temperatura, siendo éste un rango característico de la hidrofobicidad. Se planteó que las moléculas del soluto en disolución acuosa se atraen entre sí con más fuerza a medida que el soluto se vuelve menos soluble en agua, es decir, cuando se vuelve más hidrofóbico en respuesta a algún cambio en el estado termodinámico como lo es un aumento en la temperatura.

Shang et al. (2019) propuso una estrategia para fabricar recubrimientos sensibles a la fototermia (PTRC), mezclando esferas coloidales de poli (estireno-co-n.isopropil acrilamida) y nanopartículas de óxido ferroso-férrico (Fe_3O_4) con emulsiones de polisiloxano que logran cambiar el comportamiento de adhesión de un aceite pasando de bajo adhesivo a un estado de fijación alto adhesivo. En esta capacidad de control única, la adhesión y no adhesión de las gotas de aceite en las superficies recubiertas se pueden manipular fácilmente mediante radiación infrarroja cercana remota y local.

Yaghoubi y Parsa (2019) diseñaron nanotubos de carbono de paredes múltiples y desarrollaron una nueva membrana nanocompuesta de poli(N-isopropilacrilamida) (MWCNT PNIPAAm) con una excelente eficiencia de limpieza de la superficie termosensible. A bajas temperaturas PNIPAAm estaba en su estado hidrofílico. A medida que la temperatura subió por encima de la temperatura de solución crítica inferior, el PNIPAAm se volvió hidrofóbico y el polímero cambio de una estructura de cadena a una estructura esférica. El método de limpieza termosensible se empleó para investigar la eficiencia de limpieza de la membrana para aguas residuales de productos lácteos.

Figura 3.

Recubrimiento de respuesta térmica.



Nota. Ilustración esquemática del revestimiento de respuesta térmica preparado con adherencia de aceite bajo el agua ajustable. Imagen adaptada de Shang et al., (2019).

2.4.3. Campo magnético

Yang et al. (2018) se encargaron de preparar una superficie hidrofóbica inteligente y magnéticamente sensible por medio de una combinación de recubrimiento por pulverización y autoensamblaje dirigido por un campo magnético. La superficie estaba compuesta por una matriz de micropilares elastoméricos magnetorreológicos (MREMP) la cual mostró un cambio reversible de humectabilidad y adhesión como respuesta a un campo magnético de encendido/apagado. Finalmente se concluye que los resultados dependían de la intensidad del campo magnético aplicado y de la proporción de la mezcla de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), partículas de hierro y disolvente utilizado para la preparación de las superficies superhidrofóbicas magnéticamente sensibles. Esta superficie también conocida como “mano mecánica” tiene utilidad en el transporte de gotas de líquidos sin grandes pérdidas.

2.4.4. Potencial eléctrico

Otra área de especial interés son las superficies con mojabilidad sensible a estímulos externos en la interfase aceite/agua/sólido. Zheng et al. (2016) prepararon una red de nanofibras de polianilina por medio de polimerización en emulsión con el fin de separar el agua y el aceite inducido por un campo eléctrico, el cual fue estimulado bajo 160 V. La superhidrofobicidad de la red de polianilina de micro-nanoescala se puede transformar en hidrofilia y la filtración selectiva del agua a 170 V. Finalmente, se concluye que esta malla de polianilina con baja adhesión de aceite bajo el agua y resistencia a la corrosión se puede emplear como control efectivo de la separación de aceite y agua.

2.5. Superficies inteligentes hidrofóbicas

La mojabilidad es esencial para muchos procesos biológicos, tecnologías industriales y de ingeniería evolucionando a través de los años buscando estrategias para las relaciones estructura-propiedad-desempeño adecuadas (Li et al., 2021).

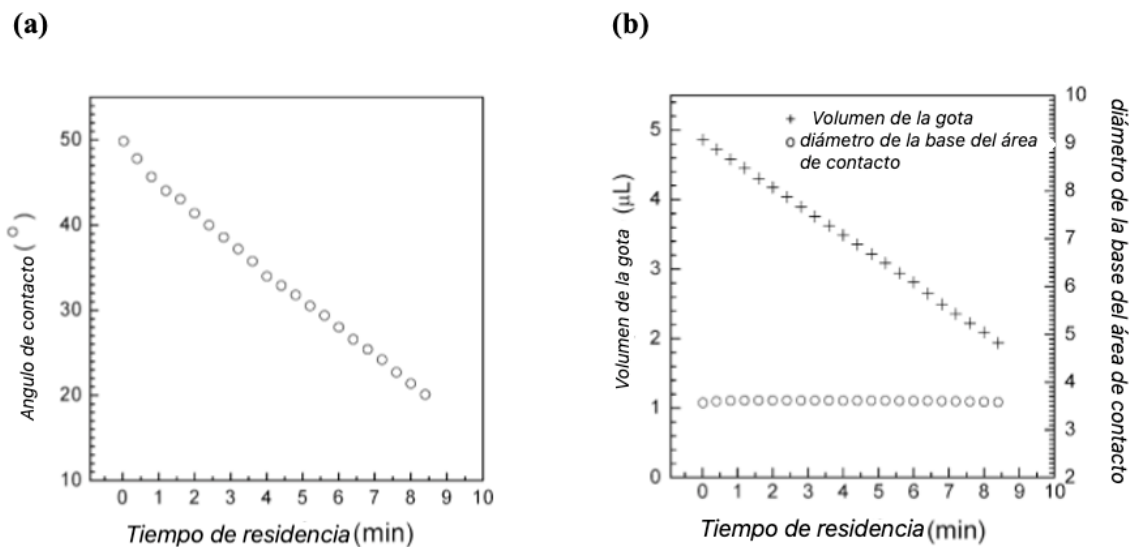
Las superficies con mojabilidad controlable tienen importantes perspectivas de aplicación en anticorrosión, anti-niebla, anti-hielo, autolimpieza, reducción de arrastre de fluidos, separación agua-aceite y recolección de agua, etc. (Pan et al., 2018). Hoy en día la investigación ha mostrado especial interés en la conversión reversible de dos o más comportamientos de humectabilidad en la misma superficie por lo que los materiales pueden satisfacer mejor las necesidades de las aplicaciones prácticas (Song et al., 2023).

Zeng et al. (2011) se encargaron de revisar las propiedades de mojabilidad en una monocapa autoensablada (SAM) de (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES) por medio de la técnica de medición de ángulo de contacto. En la investigación se observó que el ángulo de

contacto disminuía drásticamente con el paso del tiempo de residencia en la superficie APTES SAM, además de demostrar que los ángulos de contacto de avance estáticos fueron los más estables y creíbles para caracterizar la mojabilidad de la superficie estudiada.

Figura 4.

Cambio en: (a) ángulo de contacto y (b) del volumen de la gota y su área de contacto en función con el tiempo de residencia.



Nota. Imagen adaptada de Zeng et al. (2011).

Como se observa en la Figura 3(a) el ángulo de contacto disminuye drásticamente con el tiempo de residencia mientras que en la Figura 3(b) se observa el cambio en el volumen de la gota y el diámetro de la base del área humectante que forma la gota en la superficie con el tiempo. La disminución del volumen de la gota podría atribuirse a posible evaporación. Se obtuvo una mojabilidad no ideal única que se relacionó con la estructura APTES SAM incluyendo la

formación de enlaces de hidrógeno en la superficie, la rugosidad de la superficie y el efecto de la penetración del agua.

Como es bien conocido, el petróleo es la fuente de energía más importante en la actualidad, todo el mundo necesita petróleo haciendo que la demanda de consumo sea elevada, lo que lleva a que gran parte de las investigaciones y nuevas tecnologías se relacionen con un mejor aprovechamiento de este (Di Lorenzo, 2000).

El agua contaminada con diversos aceites es una de las grandes problemáticas actuales. Li et al. (2018) presentaron un material mediante la combinación de una membrana de nailon poroso con moléculas de tiol autoensambladas mostrando una propiedad de mojabilidad ajustable con la variación del pH, haciendo de esta manera una separación efectiva entre las mezclas de aceite/agua y estabilizadas con emulsiones surfactantes con una muy buena reciclabilidad de la separación a largo plazo.

Otra área de estudio de la cinética de mojabilidad es la modificación del ángulo de contacto en metales y su relación con la variación del ángulo de contacto. En la industria moderna se presenta aumento en la importancia el desarrollo de componentes metálicos mediante pulvimetalurgia siendo la sinterización con fase líquida es uno de los métodos más efectivos para acelerar los mecanismos de sinterización en el procesado de aceros pulvimetalúrgicos de baja aleación. Una de las variables que influyen en el proceso de sinterización es el ángulo de contacto (García, 2010).

Liu et al. (2016) mediante el injerto de HS ($HS(CH_2)_{11}CH_3$) presentaron la fabricación de una superficie especial con una mojabilidad que cambia de manera reversible entre súperhidrofobicidad y súperhidrofilia sensibles al pH fabricadas en el sustrato del metal como la aleación de aluminio. Esta fabricación incluye la oxidación anódica, la pulverización de capas de

oro y la modificación de tioles. Después de ser modificado por la solución mixta de tiol, el ángulo de contacto de la superficie pasa bruscamente de 160 a 0 es decir, de un estado súper hidrofóbico a un estado súper hidrofílico a medida que el pH de la gota aumenta de 7 a 12.

2.6. Superficies inteligentes hidrofóbicas dependientes de cambios de pH

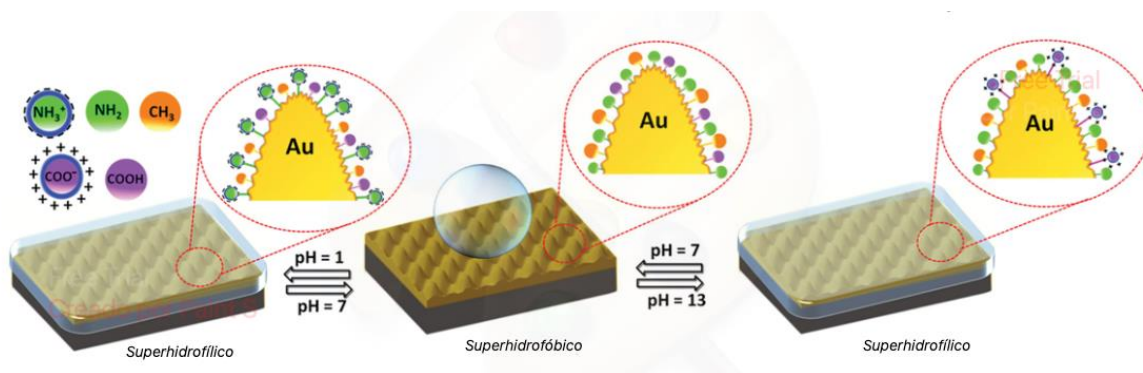
El efecto del pH sobre la mojabilidad de la superficie del material depende principalmente de la ganancia y pérdida del grupo ácido regulando las propiedades humectantes.

Cheng et al. (2014) describieron un enfoque combinado que consistió primero en la deposición sin electricidad del oro y la posterior modificación con 1-dodecametilol,11-amino-undecano-1-tiol y ácido 12-mercaptodecanoico a través de una monocapa autoensamblada (SAM). Cuando se realizó el tratamiento en condiciones ácidas, la mayoría de los grupos amino en la superficie se protonaron y cubrieron con la capa de hidrato. A medida que el valor del pH aumentaba de 1 a 13, los grupos amino protonados, se desprotonaron y los grupos metilo dominaron formando una superficie superhidrofóbica capaz de realizar transiciones a superhidrofílica.

Wu et al. (2014) injertó dos polímeros sensibles a estímulos, poli (metacrilato de dimetilaminoetilo) y poli (ácido metacrílico) a partir de sustratos de alúmina anodizada modificada con iniciador para preparar superficies sensibles al pH. Al momento de regular los estados de hinchamiento de los polímeros, las gotas de agua pueden rodar o adherirse a la superficie debido a las diferentes fuerzas de adhesión reguladas de forma reversible cambiando el pH del fluido.

Figura 5.

Modificación de la mojabilidad de la superficie con respecto al pH.



Nota. Transformación de las propiedades de mojabilidad de la superficie en respuesta a diferentes valores de pH después de la modificación SAM mixta de HS y HS. Imagen adaptada de Cheng et al. (2014)

Las infecciones microbianas inducidas por dispositivos médicos contaminados presentan una causa alta de mortalidad. Yan et al. (2016) prepararon una superficie antibacteriana sensible a las bacterias reversible y que no se filtra, sacando provecho de una arquitectura de cepillo de polímero jerárquico. En esta superficie, una capa externa de poli (ácido metacrílico) (PMAA) sensible al pH sirve como actuador modulando el comportamiento de la superficie mientras los péptidos antimicrobianos (AMP) se inmovilizan covalentemente en la capa interna.

Dang et al. (2016) diseñaron un nuevo copolímero que no contiene flúor sensible al pH. Ese copolímero junto con la sílice se puede recubrir por inmersión en diferentes materiales como la tela de algodón, papel de filtro y espuma de poliuretano. Estos materiales recubiertos exhiben superhidrofilicidad y superhidrofobicidad intercambiables y que se pueden aplicar en la separación continua de mezclas trifásicas de aceite/agua/aceite.

Zeng et al. (2018) desarrollaron un enfoque novedoso, rentable y ecológico para producir un tejido inteligente sensible al pH con humectabilidad conmutable. Primero, se realizó un injerto de polidopamina (PDA) y diclorhidrato de cistamina sobre una superficie de tela para obtener

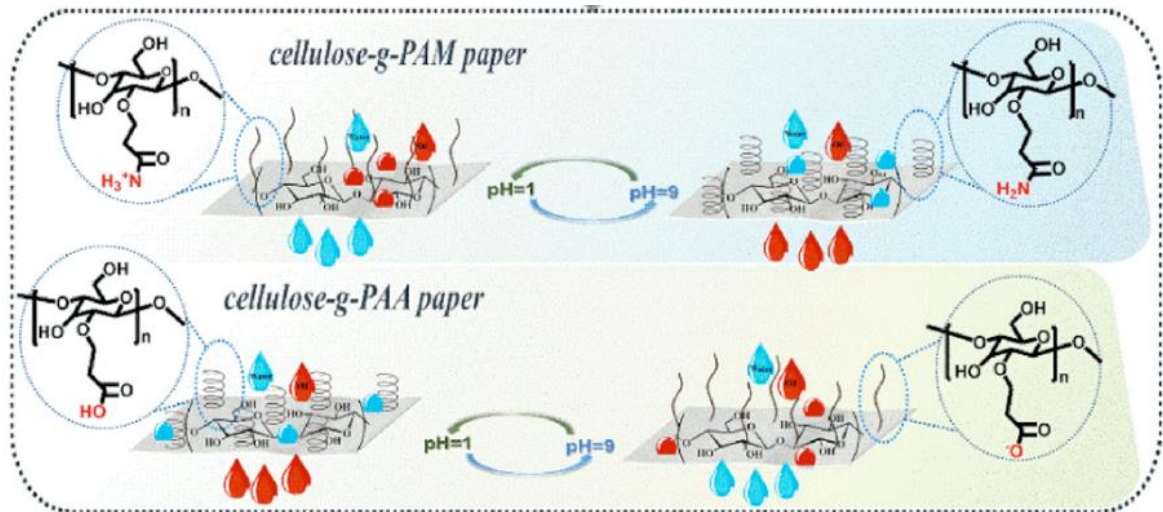
tejido funcionalizado con tiol (Fabric-SH). El metacrilato de estearilo (SMA) hidrofóbico y ácido undecilénico sensible al pH luego se decoran en la superficie Fabric-SA por medio de acoplamiento de clic tiol-eno. El tejido obtenido exhibe una humectabilidad conmutable entre superhidrofobicidad y superhidrofilia dependiendo del valor de pH del líquido de contacto y se puede aplicar en la separación de mezclas de agua y aceite con eficiencia de hasta el 99%.

Cheng et al. (2019) fabricaron una superficie inteligente de celulosa-g-PAA y celulosa-g-PAM basados en celulosa de biomasa sensible al pH con humectabilidad reversible mediante el injerto de ácido acrílico (AA) y acrilamida (AM) en la celulosa de pulpa de eucalipto, la cual, debido a la presencia de grupos con carga opuesta en términos de sensibilidad al pH, cuando los valores de pH cambiaron entre 1 y 9, el grupo amino o carbonilo en la superficie del compuesto experimentó protonación o desprotonación provocando que la humectabilidad cambiara entre oleofóbico hidrofílico e hidrofóbico logrando la separación controlada de agua y aceite.

Cai et al. (2018) informaron una superficie inteligente con propiedades antiincrustantes y humectabilidad de aceite controlable por pH en medios acuosos. La superficie inteligente de una membrana porosa de óxido de aluminio anódico (PAAO) muestra un rendimiento superoleofílico/superoleofóbico conmutable en diferentes medios acuosos de pH. Esta superficie inteligente se fabricó modificando la membrana PAAO con poli(4-vinilpiridina) sensible al pH y un copolímero de bloque de poliestireno hidrofóbico/oleofílico, Dicha membrana PAAO preparada es capaz de separar de manera eficaz emulsiones de aceite en agua y agua en aceite ajustando el pH del medio acuoso (3,0 y 7,0).

Figura 6.

Superficie inteligente de celulosa-g-PAA y celulosa-g-PAM



Nota. El grupo carboxílico en PAA y los grupos amino en PAM bajo diferentes pH, el papel de celulosa-g-PAA y celulosa-g-PAM humectabilidad conmutable opuesta. Imagen adaptada de Cheng et al. (2019).

2.7. Ecuación de la cinética de mojabilidad parcial

La mojabilidad es un proceso que a pesar de que se ha venido estudiando con el paso de los años, aún presenta muchos problemas fundamentales abiertos, en especial aquellos relacionados con la cinética del movimiento de la línea de contacto.

Marmur et al., (2004) propuso una ecuación para la cinética de dispersión de las gotas la cuál se deriva empíricamente (por medio de datos experimentales) para la cinética de propagación de líquidos parcialmente humectantes en términos de área húmeda vs tiempo

La ecuación presenta una forma de ley de potencia exponencial y se convierte en la conocida ley de potencia para la humectación completa cuando el ángulo de contacto de equilibrio se aproxima a cero.

$$\frac{A}{A_f} = 1 - \exp\left(-\frac{k}{A_f} \tau^n\right)$$

La cinética de dispersión de la gota se estudió con base a la dependencia temporal del área húmeda (Sólido-líquido) ya que se presentó mayor precisión experimental que cuando se tomaban las mediciones con base al ángulo de contacto

Para ajustar la ecuación a los datos experimentales se debe hallar k , n , A_f y τ_0 los cuales no pueden ser valores negativos

El sistema experimental para calcular los parámetros consistió en una superficie hidrofóbica que fue preparada con una monocapa de dodeciltriclorosilano (DTS) sobre la cual se dejaba caer una gota registrando el avance de la misma con una cámara de video de alta velocidad grabando una secuencia de fotogramas los cuales se analizaron en un software de análisis de imágenes para determinar el área de la base mojada en función del tiempo. De los líquidos usados en las gotas se conocían datos como su densidad, viscosidad y tensión superficial.

Los resultados obtenidos muestran una tendencia aproximada del parámetro n creciente directamente proporcional con el ángulo de contacto, mientras que el parámetro k disminuye a medida que disminuye la relación μ/σ donde μ es la viscosidad y σ la tensión superficial indicando que la cinética es más rápida a medida que la viscosidad es menor y la tensión superficial mayor. La ley de potencia exponencial a pesar de ser empírica, debido al éxito que presenta en la correlación de datos experimentales de distintos sistemas de mojabilidad se espera impulse el trabajo de investigación sobre su justificación teórica

3. Materiales y métodos

3.1. Reactivos

Los reactivos empleados en el presente proyecto de investigación fueron los siguientes:

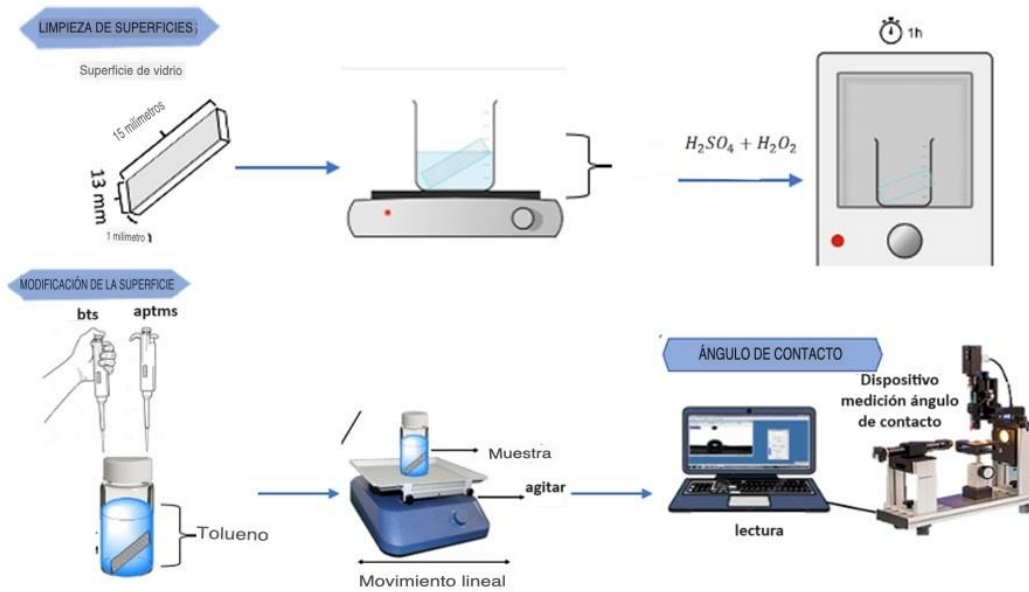
Para el proceso de modificación de las superficies de vidrio se emplearon n-Butiltrimetoxisilano (BTS) ($C_7H_{18}O_3Si$, > 97%) y 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) ($C_6H_{17}NO_3Si$, > 97%) comprados en Gelest Inc.© (Morrisville, Pennsylvania, EE.UU), tolueno ($C_6H_5CH_3$ 99,5%) y etanol (CH_3CH_2OH , 99,8%) los cuales fueron adquiridos de PanReac AppliChem ITW Reagents© (Darmstadt, Hesse, Alemania), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-97%) de Merck KgaA© (Darmstadt, Hesse, Alemania) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 50%) comprado en Suquin Ltda.© (Bucaramanga, Santander, Colombia)

Se utilizaron además soluciones buffer de fosfato 0,1 M (pH 7 y pH 12) y buffer de acetato 0,1M (pH 4)

3.2. Diagrama experimental

Figura 7.

Montaje experimental de la modificación superficial y su caracterización



3.3. Preparación de superficies: Limpieza y modificación

3.3.1. Limpieza de superficies de vidrio

La finalidad de este proyecto de investigación fue medir el ángulo de contacto y explicar la cinética de las mediciones, por lo que inicialmente se realizó un proceso de preparación de las superficies. Para la modificación se utilizaron superficies de vidrio las cuales tienden a ser hidroxiladas y absorbentes de agua (Hair, 1975; Pujari, Scheres, Marcelis y Zuilhof, 2014). Inicialmente, se obtuvo una superficie más pura y limpia después de ser sumergida por 30min a $60^{\circ}C$ en una mezcla de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (2:1), también conocida como solución piraña, utilizada debido a sus propiedades oxidantes y de degradación de material orgánico (Paredes et al., 2017), además de incrementar de esta manera el número de grupos hidroxilo en la superficie disponibles para reaccionar.

Posteriormente, las superficies de vidrio sumergidas en la solución piraña fueron sonicadas por 5 minutos y paso siguiente a esto, fueron lavadas cinco veces con agua desionizada y se

llevaron nuevamente a un baño de ultrasonido por otros 5 minutos, con el fin de eliminar el exceso de ácido adherido durante el proceso de limpieza. Finalmente, la superficie se llevó a secado por un tiempo aproximado de 30 minutos a 170 °C para eliminar trazas de agua.

3.3.2. *Modificación de superficies*

Una vez limpia la superficie, se procedió a realizar la modificación superficial haciendo uso de una mezcla de silanos, un silano alifático conocido como *n*-butiltrimetoxisilano (BTS) y un silano aminado denominado 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS). Para determinar la proporción adecuada de cada uno de los silanos a la que se tiene una mejor respuesta, es decir, en dónde se obtenga una mezcla que al modificar la superficie de vidrio generara un comportamiento hidrofóbico bajo condiciones neutras pero que en ambientes ácidos fuera hidrofílica, se realizaron tres tipos de pruebas variando la proporción de los silanos de la siguiente manera: inicialmente se adicionaron 10 mL de tolueno como disolvente en un vial en el que dentro de él se encuentra la superficie de vidrio limpia y se adicionaron 95 μ L de BTS y 5 μ L de APTMS. De igual manera, se hicieron otras pruebas adicionando 90 μ L de BTS/10 μ L de APTMS y 100 μ L de BTS/0 μ L de APTMS, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1.

Variación en el tiempo de agitación y en la concentración de organosilanos.

Prueba	Experimento	Tiempo de	APTMS	BTS
No.	No.	agitación [h]	[%v/v]	[%v/v]
1	1	3	0,05	0,95
	2	6	0,05	0,95

	3	12	0,05	0,95
	4	24	0,05	0,95
2	1	3	0,10	0,90
	2	6	0,10	0,90
	3	12	0,10	0,90
	4	24	0,10	0,90
3	1	3	0,00	1,00
	2	6	0,00	1,00
	3	12	0,00	1,00
	4	24	0,00	1,00

Las superficies cambian sus propiedades de mojabilidad a medida que avanza el tiempo, en base en esto, se buscó el tiempo adecuado para llevar a cabo el procedimiento realizando variaciones y observando el comportamiento de la superficie a diversas horas manteniendo fijas las concentraciones de los organosilanos en las cuales se observó un mejor comportamiento en las propiedades de mojabilidad. En este caso, se realizaron pruebas de 3 horas, 6 horas, 12 horas y 24 horas en el que las superficies modificadas permanecieron en un agitador lineal MLW Thys 2 (MLW©, Leipzig, Sajonia, Alemania) por el tiempo indicado anteriormente y manteniendo la concentración de silanos en la cual se observó un mejor comportamiento de la mojabilidad bajo distintos pH.

Después de cumplido el tiempo a elección, la superficie se lavó con tolueno ($C_6H_5CH_3$) y etanol (CH_3OH) para eliminar las moléculas de los organosilanos que no reaccionaron y se secó

por 1 hora en una estufa a 130 °C y de esta manera quedaron listas para la caracterización por el método del ángulo de contacto

3.4. Cinética de mojabilidad mediante ángulo de contacto

El análisis de los resultados se realizó haciendo uso de la medición del ángulo de contacto con el método de la gota sésil, con el fin de observar el comportamiento hidrofóbico/hidrofílico de las superficies al realizar las variaciones indicadas anteriormente.

Se utilizó como recurso tecnológico un software de análisis de procesamiento de imágenes de Python llamado “*Sessile Drop Analysis*” creado por Mathjis Van Gorcum (2018),⁵² que sirve para analizar gotas sésiles midiendo el ángulo de contacto, el volumen de la gota y la posición de la línea de contacto en función del tiempo y por medio del programa “Optika vision lite 2.1” bajo el cual funcionaba el microscopio encargado de mostrar el avance de la solución buffer sobre la superficie de vidrio modificada grabando videos de 60 segundos para su posterior análisis en el software.

Cuando se tenían listas las superficies modificadas con los silanos, se ubicó con la ayuda de una jeringa una gota de una disolución buffer con pH 4, que consiste en un buffer acetato (0,1M) y se observó su comportamiento de mojabilidad. Asimismo, se realizó el procedimiento con una gota de disolución buffer con pH 7 y finalmente, con una gota de disolución buffer con pH 12, los cuales son de buffer fosfato (0,1M). La gota se ubicó lo más cercana posible a la superficie. Con la ayuda de una linterna, se proyectó la luz para poder aclarar los límites de la medición.

Cada medida se tomó por triplicado para garantizar la precisión de los resultados experimentales. Durante el tiempo de medición, el cual fue de 60 segundos, se fueron capturando

imágenes, de forma que reflejaban la evolución de la muestra y el comportamiento de la gota frente a la película.

Posteriormente, por medio de una aplicación de análisis de datos, se obtuvo graficas comparativas de tiempo en función al ángulo de contacto para los distintos pH. En nuestra investigación usamos la aplicación SciDavis que fue de gran ayuda al momento de graficar y correlacionar con la fórmula de mojabilidad parcial.

3.5. Caracterización de las superficies inteligentes por FTIR

El proceso de caracterización por espectroscopia infrarroja se llevará a cabo ubicando la muestra sólida en el equipo FTIR Bruker Tensor II con el accesorio de muestra para TIR o en el equipo FTIR Bruker Tensor 27 con el accesorio de muestra para ATR y utilizando el software OPUS Spectroscopy. La muestra se encontraba a temperatura ambiente y se le aplicó una radiación infrarroja en el rango de 400 y 4000 cm^{-1} con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en la modificación de la superficie (Jiménez et al., 2019).

4. Resultados y análisis

4.1. Modificación superficial

La modificación superficial se realizó por el método de deposición de organosilanos en fase líquida teniendo en cuenta diversos parámetros como la agitación, la cual juega un papel muy importante en la homogenización al momento de depositarse los organosilanos en la superficie deseada, la temperatura la cual colabora a obtener una capa muy ordenada de organosilanos debido a que al aumentar la temperatura se produce una mayor polimerización (Silberzan et al., 1991) y

finalmente, el disolvente utilizado en el proceso de modificación juega también un papel importante. En este caso, el disolvente utilizado fue el tolueno, ya que se tiene una alta solubilidad de los compuestos organosilanos con la cola alifática larga apolar de este disolvente, contrario a lo que pasa con un disolvente polar como el agua desionizada o etanol con los cuales se obtendrían dos capas diferentes sin efectuarse la modificación superficial.

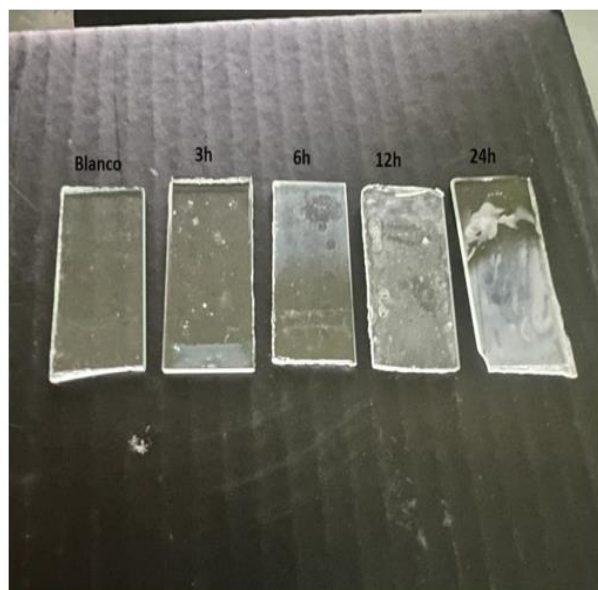
De acuerdo con Roevens (2017) la reacción de modificación debe realizarse en disolventes con pequeñas cantidades de agua debido a que los organosilanos son hidrolizados por el agua formando organohidroxisilano formando enlaces covalentes con los grupos hidroxilo presentes en el material y favoreciendo así la formación de agregados regidos por fuerzas de Van der Waals entre las cadenas alifáticas, los cuales afectan la movilidad de los organosilanos facilitando la condensación con los grupos silanol (Si-OH) y favoreciendo la formación de una capa autoensamblada de organosilanos.

El primer paso realizado en esta investigación, después del respectivo proceso limpieza, fue la modificación de las superficies de vidrio con los organosilanos, uno alifático conocido como n-butiltrimetoxisilano (BTS) y un silano aminado denominado 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) y tolueno como didisolvente. Estas superficies fueron puestas en agitación a diferentes tiempos. En la Figura 7(a) se puede observar la modificación superficial con el paso del tiempo respecto a la primera superficie de vidrio que fue tomado como un blanco para su comparación. Por otra parte, en la Figura 7(b) se puede observar el montaje experimental y el procesamiento de datos realizados en el laboratorio GIC del Parque Tecnológico Guatiguará.

Figura 8.

Fotografías de: (a) Superficies de vidrio después de la modificación y (b) montaje experimental.

A)



B)



Inicialmente, se realizaron variaciones en la cantidad de silanos utilizadas para la modificación con la finalidad de encontrar la proporción de organosilanos en el que las superficies de vidrio presentaban un mejor comportamiento en la mojabilidad al momento de variar el pH, es decir, que presentara un comportamiento hidrofóbico bajo condiciones neutras o básicas, pero bajo condiciones ácidas su comportamiento fuera hidrofílico.

4.2. Cinética de mojabilidad mediante ángulo de contacto

El comportamiento hidrofílico e hidrofóbico de las superficies inteligentes se estudió haciendo uso del ángulo de contacto analizando el comportamiento de las gotas de buffer fosfato 0,1M (pH 12 y pH 7) y buffer acetato 0,1M (pH4) al entrar en contacto con la superficie modificada.

Se realizaron 3 tipos de variaciones en cuanto a la concentración de los organosilanos utilizados para la modificación superficial. En la primera proporción se realizaron experimentos

en donde la modificación superficial se realizó solo con presencia del silano alifático (1,0% v/v BTS). La segunda proporción de organosilanos utilizada fue una mezcla del silano alifático y el silano aminado (0,95% v/v BTS + 0,05% v/v APTMS) y finalmente se llevó a cabo una variación en la proporción de los dos silanos para la modificación (0,90 % v/v BTS + 0,1 % v/v APTMS) además, para cada proporción de silanos se midió su ángulo de contacto bajo distintas horas de modificación y en condiciones ácidas, neutras y básicas de pH

A continuación, se muestran los valores de ángulo de contacto de las superficies de vidrio modificadas con diferentes proporciones de los organosilanos BTS+APTMS variando su tiempo de modificación y bajo distintas condiciones de pH. Para obtener los valores de los ángulos de contacto, se utilizó el programa de Python anteriormente mencionado llamado “*Sessile drop analysis*” en donde se tomó un promedio de los ángulos inicial y finales obtenidos por el programa. Inicialmente el programa arroja resultados al pasar 60 segundos desde el inicio del análisis, pero el ángulo final se tomó transcurridos 20 segundos desde el inicio del análisis ya que, pasado este tiempo, el ángulo de la gota buffer permanece constante hasta que cercano a acabarse el tiempo de análisis, el ángulo comienza de nuevo a variar, pero este comportamiento no se puede atribuir a la mojabilidad de la superficie si no a cambios debido procesos de evaporación

4.2.1. *Modificación superficial con mezcla 1%v/v BTS:0%v/v APTMS*

Esta modificación se hace en presencia de solo el organosilano alifático. Inicialmente, el programa arroja resultados al pasar 60 segundos desde el inicio del análisis, pero el ángulo final se tomó transcurridos 20 segundos desde el inicio del análisis, debido a que, pasado este tiempo, el ángulo de la gota buffer permanece constante hasta que cercano a acabarse el tiempo de análisis,

el ángulo comienza de nuevo a variar, pero este comportamiento no se puede atribuir a la mojabilidad de la superficie sino a cambios a causa de la evaporación del líquido.

La presencia de diferentes grupos funcionales en los organosilanos les brinda diferentes características importantes al momento de la modificación, como es el caso de los silanos alifáticos o fluorados, los cuales son ampliamente utilizados para obtener estructuras hidrofóbicas (Khajehpour, Gelves y Sundaraj, 2015). Estas moléculas alifáticas toman un rol dominante dándole a la superficie más carácter hidrofóbico. Nieto-Soto, Díaz-Maldonado y Ríos-Angarita (2017) evaluaron el efecto de la longitud de la cadena alifática de distintos organosilanos concluyendo que, a mayor longitud de la cadena alifática, mayor es el carácter hidrofóbico de la superficie modificada. Como se puede observar en la tabla 5, la superficie con 6 horas de modificación permanece hidrofóbica bajo condiciones ácidas, neutras y básicas (pH 4, pH 7 y pH 12 respectivamente) cuando se modifica la superficie sólo con el silano alifático.

En la Figura 8 se muestra el comportamiento de la gota con 6 horas de modificación, pero este resultado se obtiene a 3 h, 12 h y 24 h.

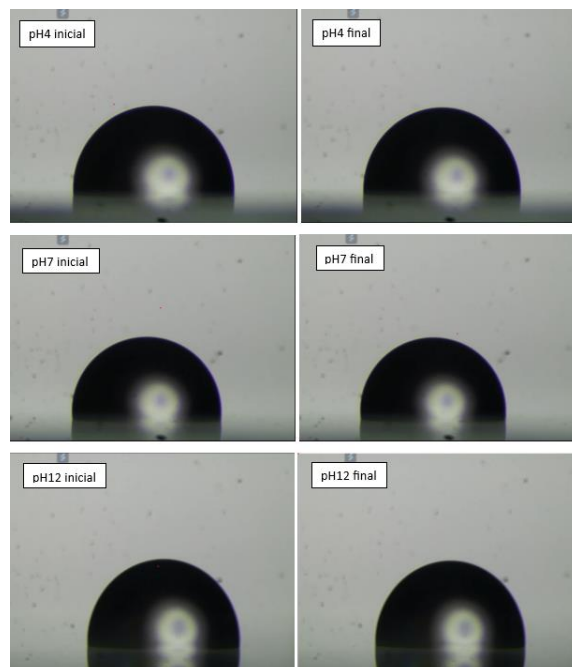
Tabla 2.

Ángulo de contacto de las superficies de vidrio modificadas con la presencia de solo el silano alifático (BTS), variando las horas del proceso de modificación superficial.

Tiempo de modificación [h]	pH 4		pH 7		pH 12	
	θ inicial [°]	θ final [°]	θ inicial [°]	θ final [°]	θ inicial [°]	θ final [°]
3	97	96	97	97	99	98
6	97	95	96	96	96	96

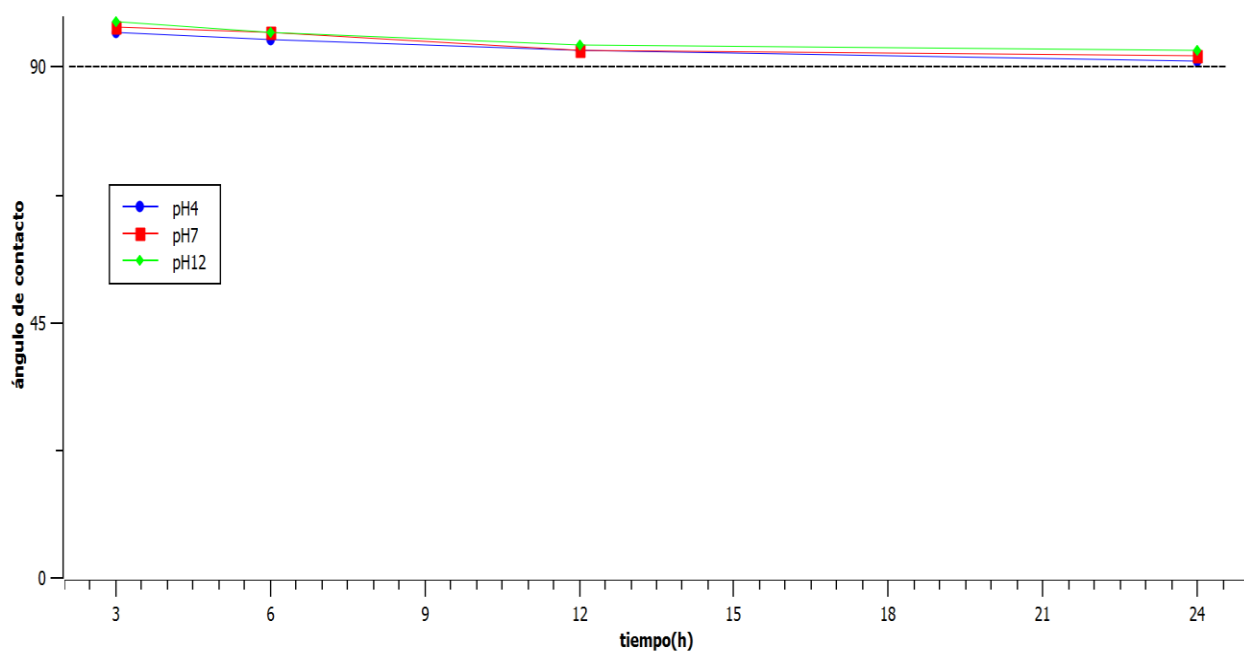
12	93	93	95	93	93	93
24	92	91	93	92	93	93

Figura 9. Comportamiento de la gota al entrar en contacto con una superficie modificada con el silano alifático (1,0 % v/v BTS) a distintos pH y a 6 horas de modificación



En la Figura 8 se observa que todos los ángulos se encuentran por encima de los 90° sin importar el tiempo de modificación o las condiciones de pH. La superficie modificada con el organosilano alifático es hidrofóbica.

Figura 10. Comportamiento del ángulo de contacto final a diferentes horas de modificación con únicamente el silano alifático (BTS) utilizado para la modificación superficial.



4.2.2. Modificación superficial con mezcla 0,90%v/v BTS:0,10%v/v APTMS

Por otra parte, los silanos aminados son altamente reactivos ya que el átomo de nitrógeno rico en electrones presente en el grupo amino (-NH₂) interacciona por puentes de hidrógeno con grupos donadores de hidrógeno como lo son otras aminas o grupos hidroxilo (-OH) contribuyendo de esta forma a la polimerización o a autocatalizar la condensación del silano formando así un enlace siloxano covalente (Vrancken, Possemiers, Van Der Voort y Vansant, 1995).

Tabla 3.

Ángulo de contacto de las superficies de vidrio modificadas con la presencia de la proporción de silanos 0,90 % v/v BTS + 0,1 % v/v APTMS, variando las horas del proceso de modificación superficial.

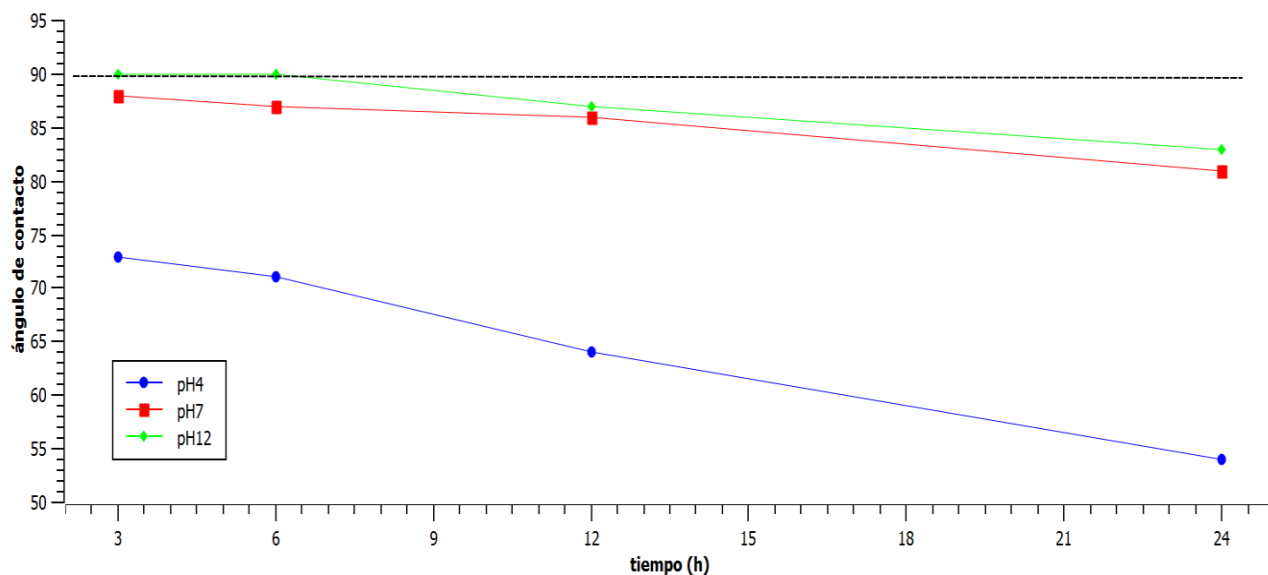
	pH 4	pH 7	pH 12

Tiempo de modificación [h]	θ inicial [°]	θ final [°]	θ inicial [°]	θ final [°]	θ inicial [°]	θ final [°]
3	84	73	90	88	92	90
6	86	71	89	87	91	90
12	76	64	88	86	90	87
24	75	54	85	81	89	83

Se realizó una modificación en donde se aumentaba la cantidad del silano aminado dando como resultado una superficie inteligente que a condiciones ácidas (pH 4) fue completamente hidrofílica, pero también bajo condiciones neutras (pH 7). Es decir, sin importar el tiempo de modificación la superficie también fue hidrofílica mientras que en condiciones básicas (pH 12) la superficie inteligente fue hidrofóbica en periodos cortos de modificación (3 h y 6 h) pero el ángulo de contacto fue inferior a 90°(hidrofílica) al transcurrir 12 h y 24 h.

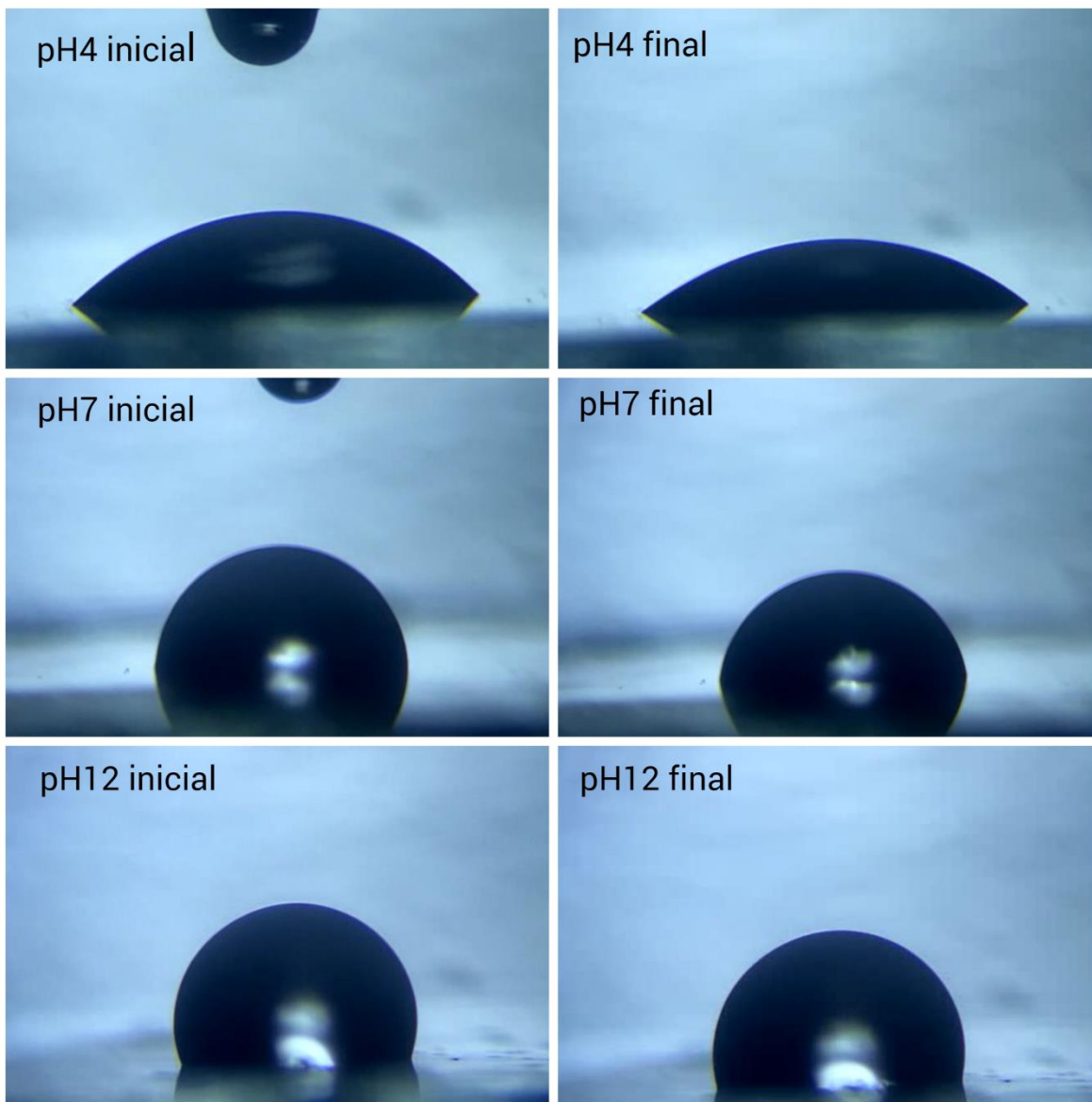
En la Figura 10 se muestra el comportamiento de la gota variando el tiempo de modificación y el pH estudiado.

Figura 11. Comportamiento del ángulo de contacto final a diferentes horas de modificación con 0,90 % v/v BTS + 0,1 % v/v APTMS utilizado para la modificación superficial.



En la Figura 11 se observa el comportamiento de la gota que contiene la solución buffer a distintos pH al momento de entrar en contacto con la superficie inteligente modificada con los organosilanos en una proporción de (0,90%v/v BTS+ 0,10%v/v APTMS) en un tiempo de modificación de 6 h. Bajo estos parámetros de modificación, la superficie se comporta de manera hidrofílica en condiciones ácidas (pH 4) debido a la protonación del grupo amino y sólo es hidrofóbica en condiciones básicas (pH 12).

Figura 12. Comportamiento de la gota al entrar en contacto con una superficie modificada con una proporción de silanos 0,90 % v/v BTS + 0,1 % v/v APTMS a distintos pH y a 6 horas de modificación



Con base en los resultados obtenidos bajo esta proporción, se tomó la decisión de reducir la cantidad de silano aminado el cual es el encargado de aportar el carácter hidrofílico debido a que en condiciones neutras (pH 7) la superficie no fue hidrofóbica como se buscaba, posiblemente a causa de un exceso en la cantidad de silano aminado utilizado en la modificación.

4.2.3. Modificación superficial con mezcla 0,95%v/v BTS:0,05%v/v APTMS

Finalmente, se realizó una variación en la proporción de silanos en dónde se disminuyó la cantidad del silano aminado participante en la modificación, con el fin de analizar el comportamiento del ángulo de contacto, especialmente bajo condiciones neutras y básicas de pH, en donde se busca obtener una superficie inteligente que presente un comportamiento hidrofóbico bajo estos parámetros.

Tabla 4. Ángulo de contacto de las superficies de vidrio modificadas con la presencia de la proporción de silanos 0,95 % v/v BTS + 0,05 % v/v APTMS, variando las horas del proceso de modificación superficial.

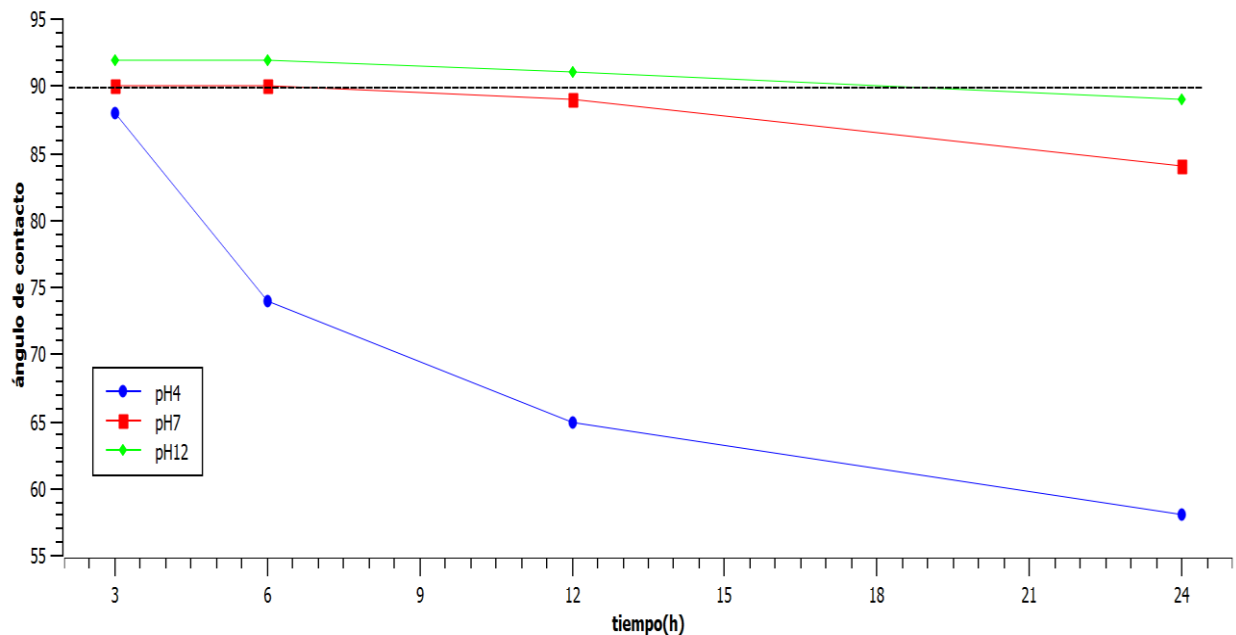
Tiempo de modificación [h]	pH 4		pH 7		pH 12	
	θ inicial [°]	θ final [°]	θ inicial [°]	θ final [°]	θ inicial [°]	θ final [°]
3	90	88	91	90	92	92
6	90	74	92	90	93	92
12	87	65	90	89	92	91
24	87	58	90	84	91	89

Finalmente, en la Tabla 7 se puede observar el ángulo de contacto para distintos tiempos de modificación y bajo sus distintas condiciones de pH con una modificación superficial guiada por la mezcla del silano alifático junto con el silano aminado (0,95% v/v BTS + 0,05% v/v APTMS). Se obtiene una superficie que transcurridos 3 horas y 6 horas de modificación presenta

el comportamiento buscado en la investigación en donde presenta un carácter hidrofílico en pH4 y además es hidrofóbica para pH7 y pH12.

Por otra parte, al aumentar el tiempo de modificación la superficie se vuelve hidrofílica mostrando que a 12 horas de modificación en condiciones neutras la superficie es hidrofílica y en 24 horas de modificación es hidrofílica bajo todas las condiciones de pH.

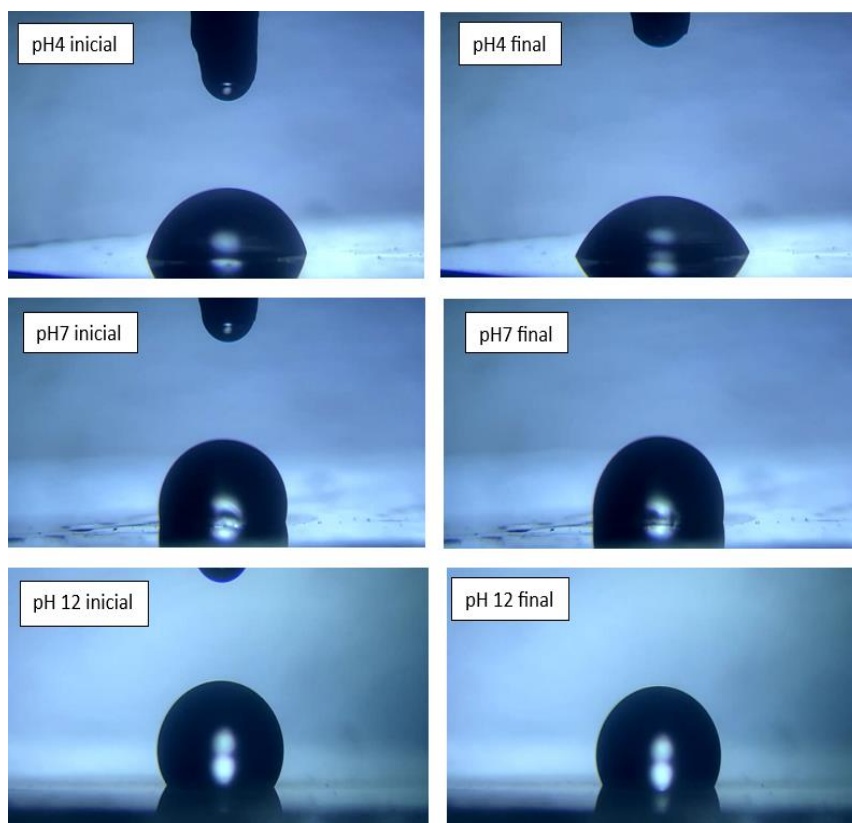
Figura 13. Comportamiento del ángulo de contacto final a diferentes horas de modificación con 0,95 % v/v BTS + 0,05 % v/v APTMS utilizado para la modificación superficial.



En la Figura 12 se observa que, al adicionar silano aminado en la modificación superficial, el ángulo de contacto se comporta de manera hidrofílica (ángulo de contacto menor a 90°) en pH4 en todas las horas de modificación de la superficie. A pH 7, la superficie inteligente es hidrofóbica en periodos cortos de modificación, es decir, en 3 horas y 6 horas mientras que con el paso del

tiempo (12 horas y 24 horas) la superficie es hidrofílica. A pH 12 la superficie es hidrofóbica en todas las horas de modificación exceptuando 24 horas

Figura 14. Comportamiento de las gotas de buffer fosfato (pH7 y pH12) y buffer acetato en superficies modificadas con la mezcla de silanos (0,95%v/v BTS+0,05%v/v APTMS) en 6 h de modificación

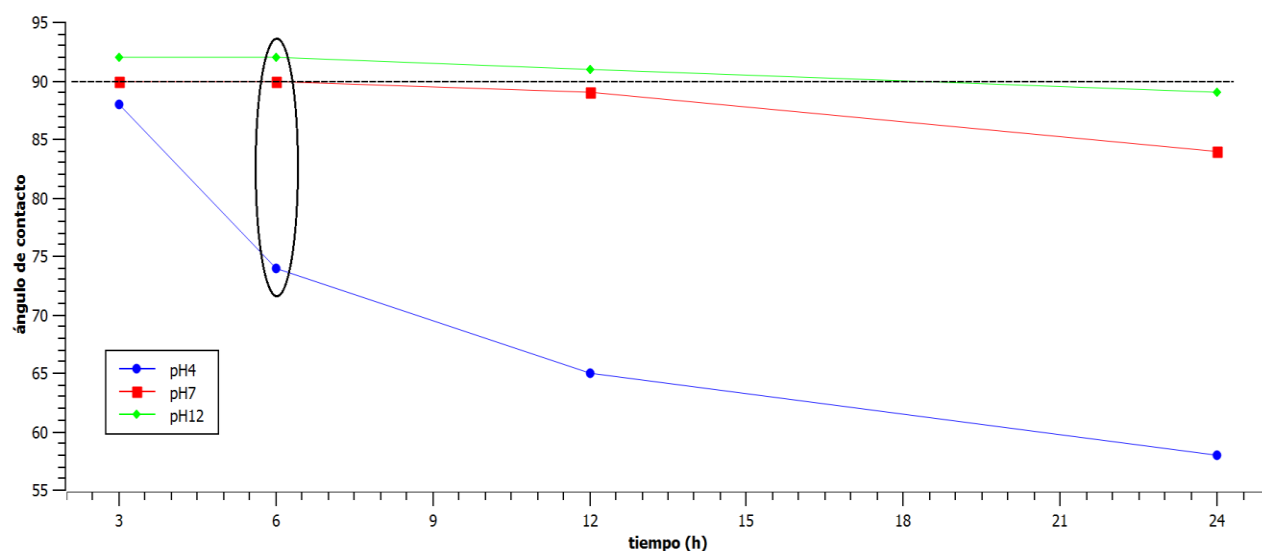


Por esa razón, se logró determinar que la mejor proporción de mezcla de silanos para la modificación de la superficie inteligente fue en presencia de 0,95% v/v BTS y 0,05% v/v APTMS.

Una vez determinada la proporción en la cual se obtiene un comportamiento esperado al entrar en contacto con distintos pH, se procede a realizar enfoque en el tiempo de modificación de las superficies con el fin de encontrar una tendencia basada en el comportamiento de las gotas

sobre la superficie. De esta manera, se tomó como referencia la proporción anterior de silanos de 0,95 % v/v BTS + 0,05 % v/v APTMS y se procede a realizar el análisis de la cinética de mojabilidad para distintas horas iniciando en 3 horas de agitación para la modificación superficial, después se estudió el comportamiento pasadas 6 horas, después 12 horas y finalmente, 24 horas.

Figura 15. Comportamiento del ángulo de contacto en función de todas las horas de modificación planteadas en la investigación

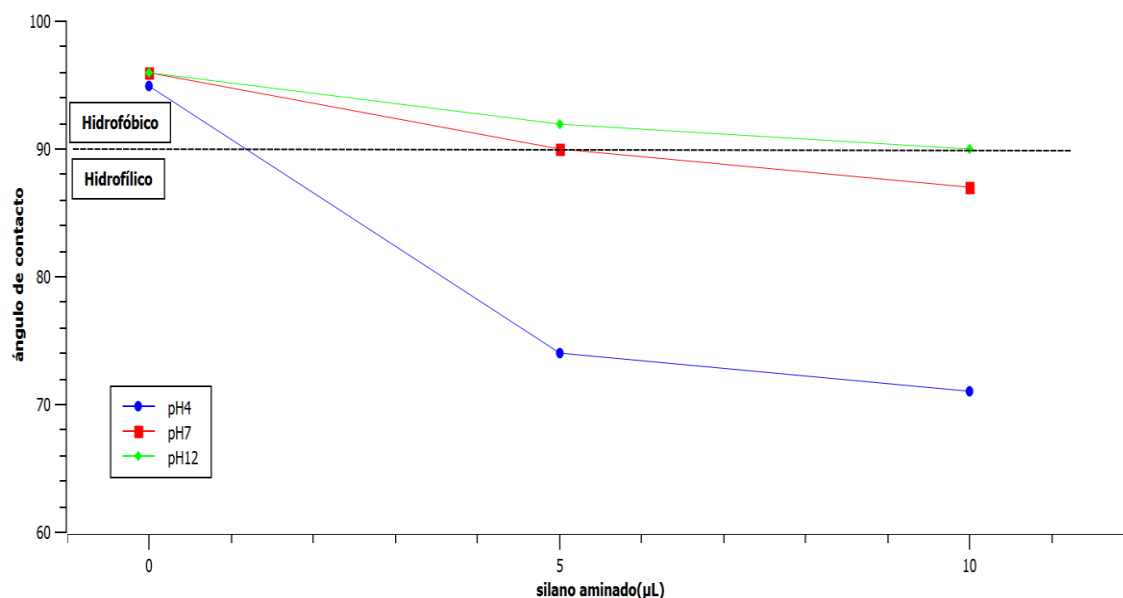


Como se puede observar en la Figura 12, transcurridas 6 h de modificación superficial la superficie inteligente presentó un comportamiento hidrofílico a pH 4 e hidrofóbico a pH 7 y pH 12 lo que permitió determinar los parámetros de tiempo y cantidad de silanos utilizados en la modificación bajo los cuales se obtienen los resultados esperados

Se comparó además el comportamiento del ángulo de contacto a los distintos pH a medida que se varía la concentración de silano aminado presente en la modificación superficial confirmando así que de manera general el ángulo de contacto disminuye al aumentar la cantidad de silano aminado presente en la modificación tanto en condiciones básicas como neutras debido

al aumento de aminos presentes en la monocapa. Sin embargo, bajo condiciones ácidas se obtiene una mayor disminución del ángulo de contacto llevando así a una mayor capacidad de humectación de la superficie inteligente (B. Wang et al., 2005). Se tomaron como valores de referencia los ángulos obtenidos en una superficie que se modificó con un tiempo de 6 horas.

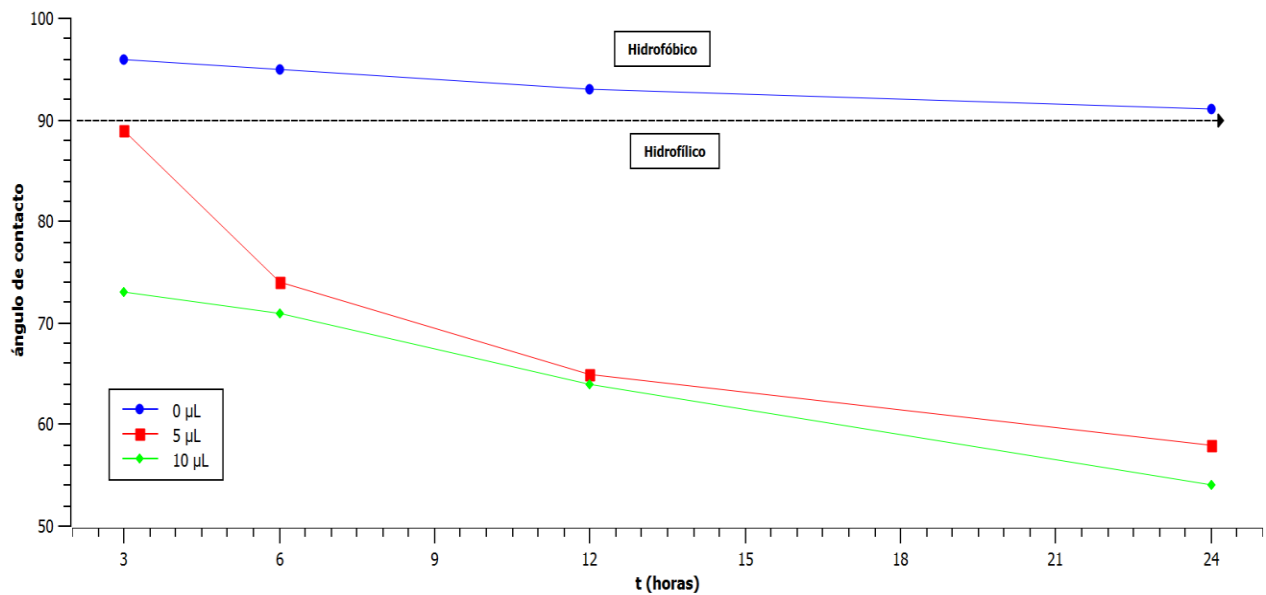
Figura 16. Comportamiento del ángulo de contacto final para cada pH a medida que aumenta la cantidad de APTMS usada en la modificación de 6 horas.



Como se observa en la Figura 15 cuando no se adiciona APTMS a la modificación superficial, el ángulo de contacto es superior a 90° sin importar el tiempo de modificación. Al momento de adicionar el silano aminado, el ángulo de contacto disminuye mostrando que la superficie tiende a ser hidrofílica. A medida que avanza el tiempo de modificación, el ángulo de contacto disminuye más, haciendo que la superficie sea hidrofílica bajo condiciones ácidas. Finalmente se observa que cuando se adiciona la mayor cantidad de APTMS a la modificación

superficial, se obtienen ángulos de contacto inferiores a 50° bajo condiciones ácidas (pH 4) y que, de igual manera, entre mayor es el tiempo de modificación, más disminuye el ángulo de contacto mostrando una superficie inteligente más hidrofílica. Estos datos fueron tomados basados en el comportamiento hidrofílico de la superficie, es decir, bajo condiciones ácidas (pH 4).

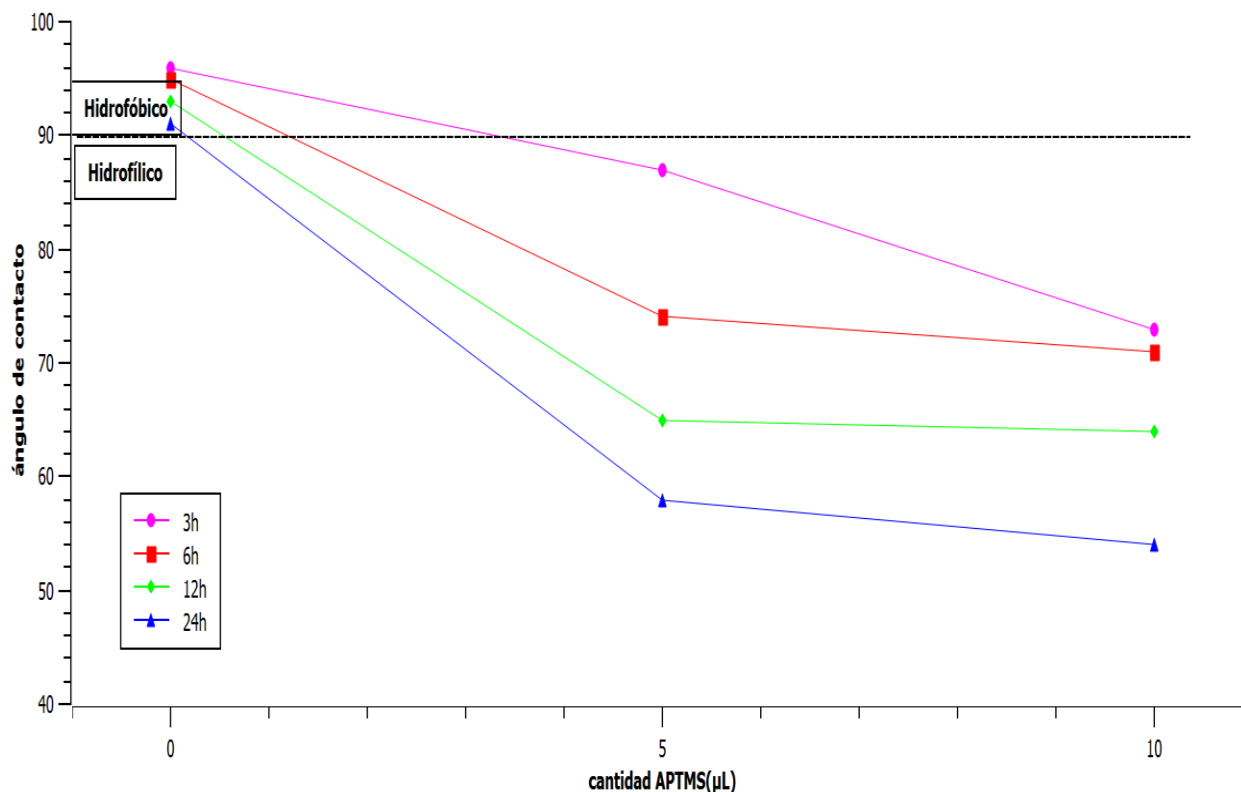
Figura 17. Comportamiento del ángulo de contacto en cada hora de modificación a medida que se adiciona silano aminado



Otra forma de representar la variación del ángulo de contacto a medida que se adiciona silano aminado en la modificación se observa en la Figura 16 en donde bajo condiciones ácidas de pH (pH4), cuando la cantidad de silano aminado es nulo, sin importar el tiempo la superficie no es

hidrofílica, pero a medida que se adiciona silano aminado el ángulo de contacto disminuye mostrando el carácter hidrofílico que aporta el APTMS debido a la protonación del grupo amino.

Figura 18. Medición del ángulo de contacto final a distintos tiempos de modificación superficial a medida que se aumenta la cantidad de silano aminado para pH 4.



La cinética de mojabilidad de las superficies se estudió con ayuda de un software bajo el sistema operativo de Python llamado “*Sessile Drop Analysis*” creado por Mathjis Van Gorcum (2018). Este software, por medio de la técnica de la gota sésil, calculó los ángulos de contacto y el volumen de la gota. Con ayuda de un programa llamado “*Optika Vision Lite 2.1*” se grabaron videos de 60 segundos tomados con un microscopio, los cuales fueron procesados en el software, obteniéndose así la cinética de mojabilidad de la superficie modificada.

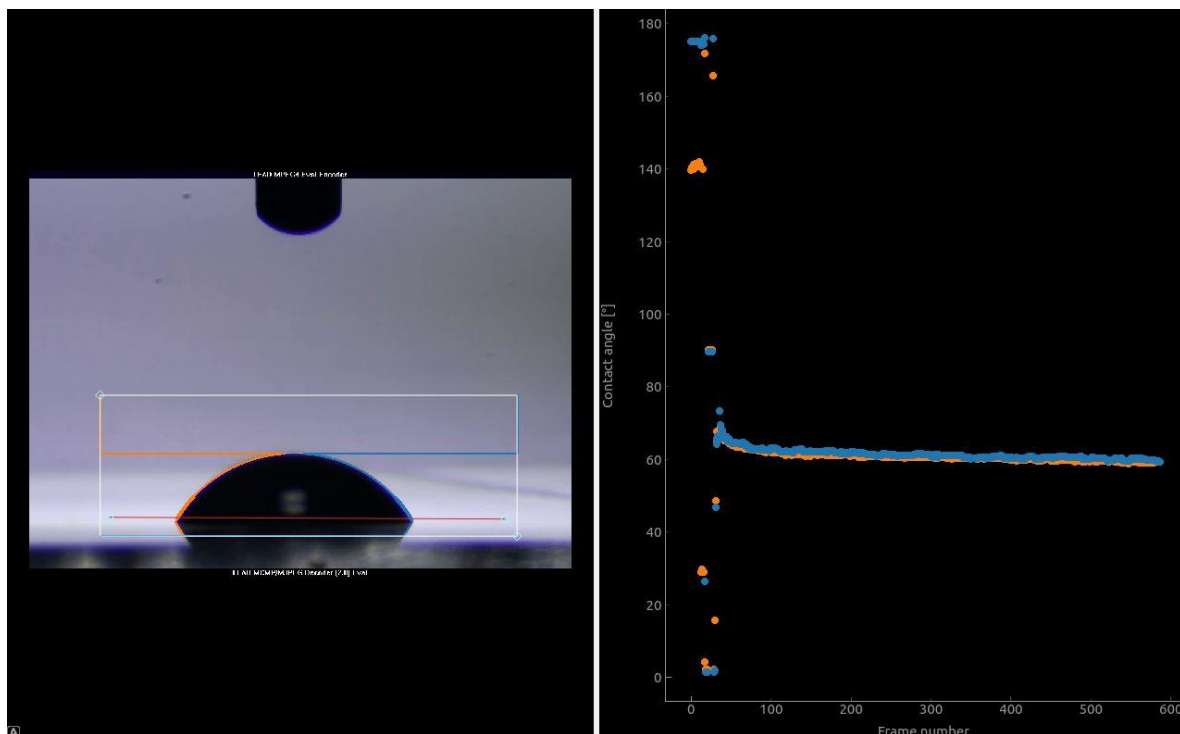
La Figura 18 presenta el funcionamiento del software para el análisis de las gotas en donde se muestra el comportamiento del ángulo de contacto con el paso del tiempo. Paso seguido, el software entrega unas mediciones del ángulo de contacto por izquierda y por derecha, el volumen de la gota y el punto de contacto de la gota con la superficie modificada por derecha y por izquierda a través del paso del tiempo analizado en el video grabado. Cabe resaltar que cada medición fue realizada un mínimo de tres veces con la intención de lograr reproducibilidad en los resultados.

4.2.3.1. Tiempo de modificación (3h)

Con los datos obtenidos del software “Sessile Drop Analysis” se utilizó una aplicación de procesamiento de datos llamada Scidavis que es la que podemos observar en la figura 19. Esta aplicación nos permite tener una gráfica donde se midió el avance de la gota sobre la superficie con el paso del tiempo y se ajustó la gráfica a la ecuación de mojabilidad parcial con el fin de obtener unos parámetros como base comparativa en busca de una tendencia del comportamiento de la superficie a medida que pasa el tiempo.

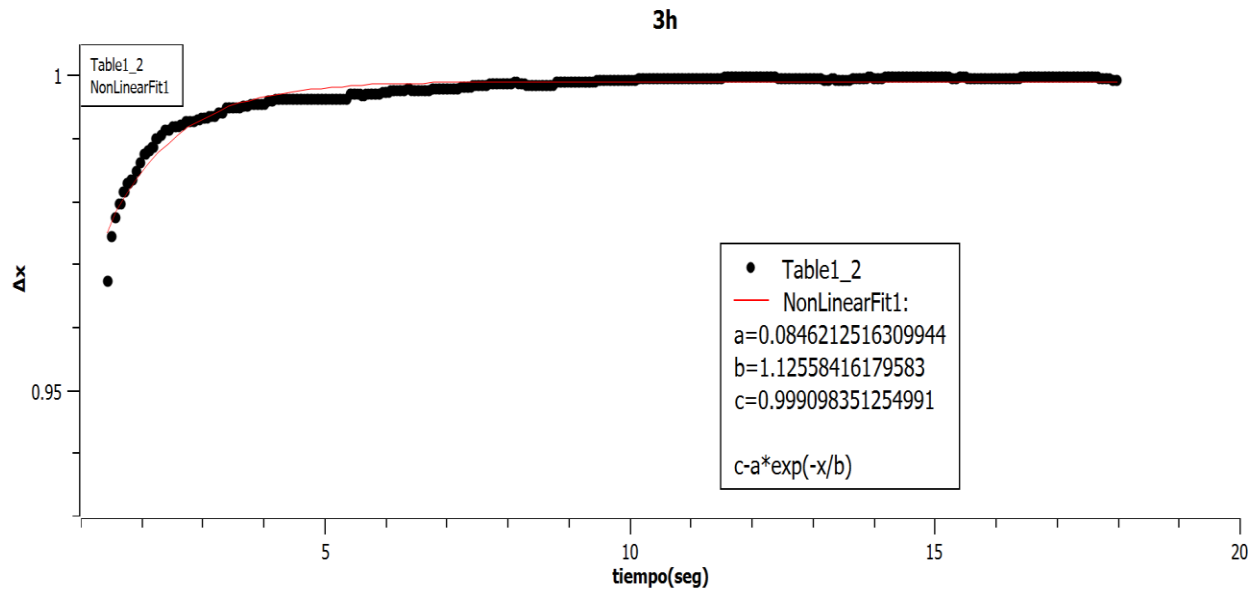
$$y = 1 - a \cdot \exp\left(\frac{-x}{b}\right)$$

Figura 19. Sessile drop analysis para una gota de ph4, con modificación de 3h y una concentración de silanos de 0,95 % v/v BTS+ 0,05% v/v APTMS



Scidavis fue el encargado de ajustar los datos a la ecuación de mojabilidad parcial para de esta manera obtener los valores de los parámetros a y b y así encontrar una tendencia del comportamiento de la superficie inteligente sensible al pH con el paso de las horas de modificación

Figura 20. Gráfico de Δx (Punto de contacto derecho – punto de contacto izquierdo) vs tiempo realizada en Scidavis (Aplicación de procesamiento y análisis de datos)



Después de obtener los resultados de la variación de los puntos de contacto de la gota sobre la superficie a medida que avanza el tiempo y de ajustar cada una de las gráficas a la ecuación de mojabilidad parcial, se obtienen los parámetros a y b los cuales fueron usados para la comparación y estudio de la tendencia del comportamiento de la superficie.

El procedimiento realizado anteriormente para 3 horas, se realizó de igual manera para tiempos de modificación de 6h, 12h y 24h buscando en ellos de igual manera la reproducibilidad de los datos obtenidos como se muestra a continuación

4.2.3.2. Tiempo de modificación (6h)

Figura 21. Sessile drop analysis para una gota de ph4, con modificación de 6h y una concentración de 0,95 % v/v BTS+ 0,05% v/v APTMS

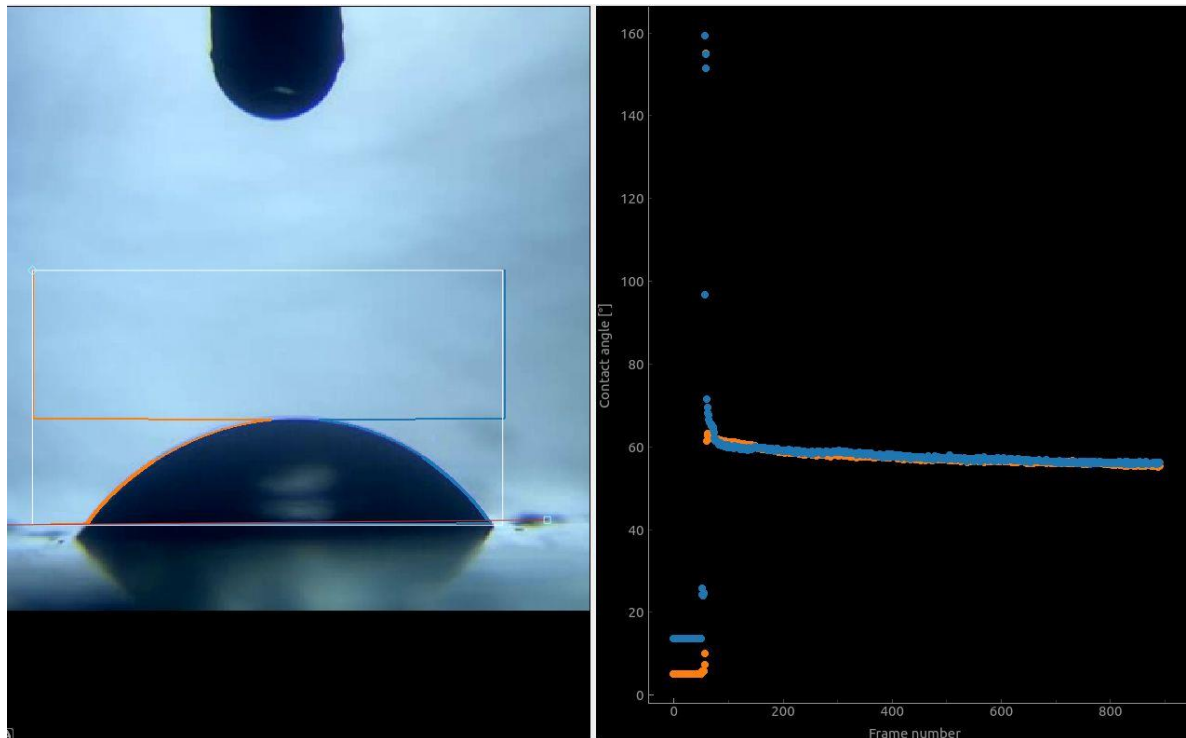
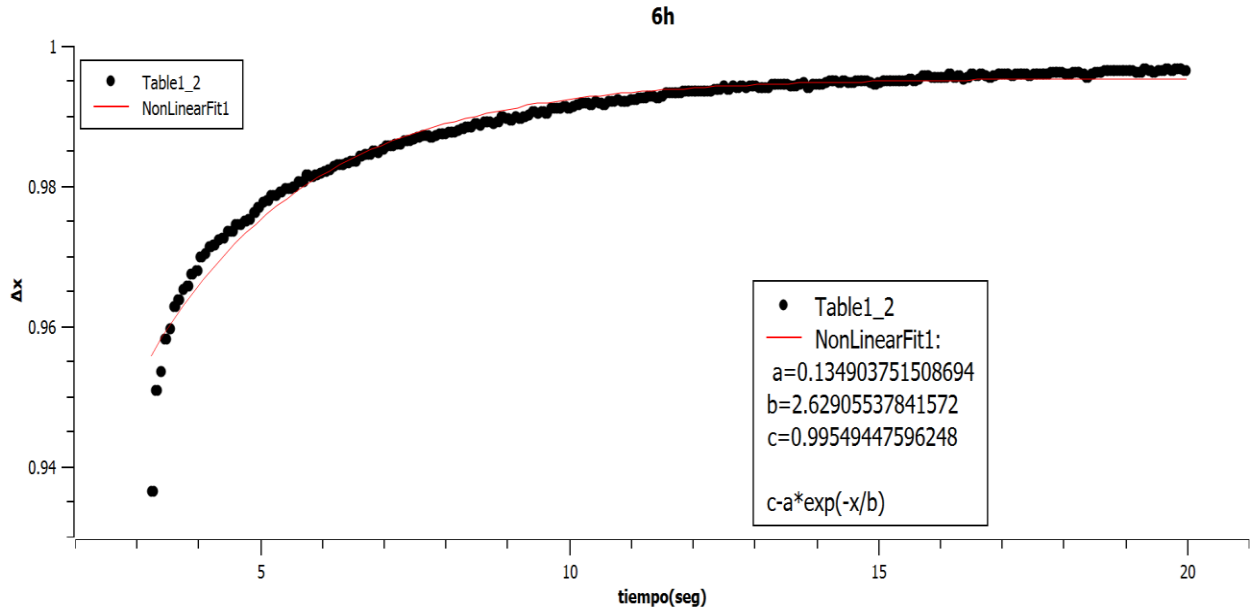


Figura 22. Gráfico de Δx (Punto de contacto derecho – punto de contacto izquierdo) vs tiempo realizada en Scidavis (Aplicación de procesamiento y análisis de datos)



4.2.3.3. Tiempo de modificación (12h)

Figura 23. Sessile drop analysis para una gota de ph4, con modificación de 12h y una concentración de 0,95 % v/v BTS+ 0,05% v/v APTMS

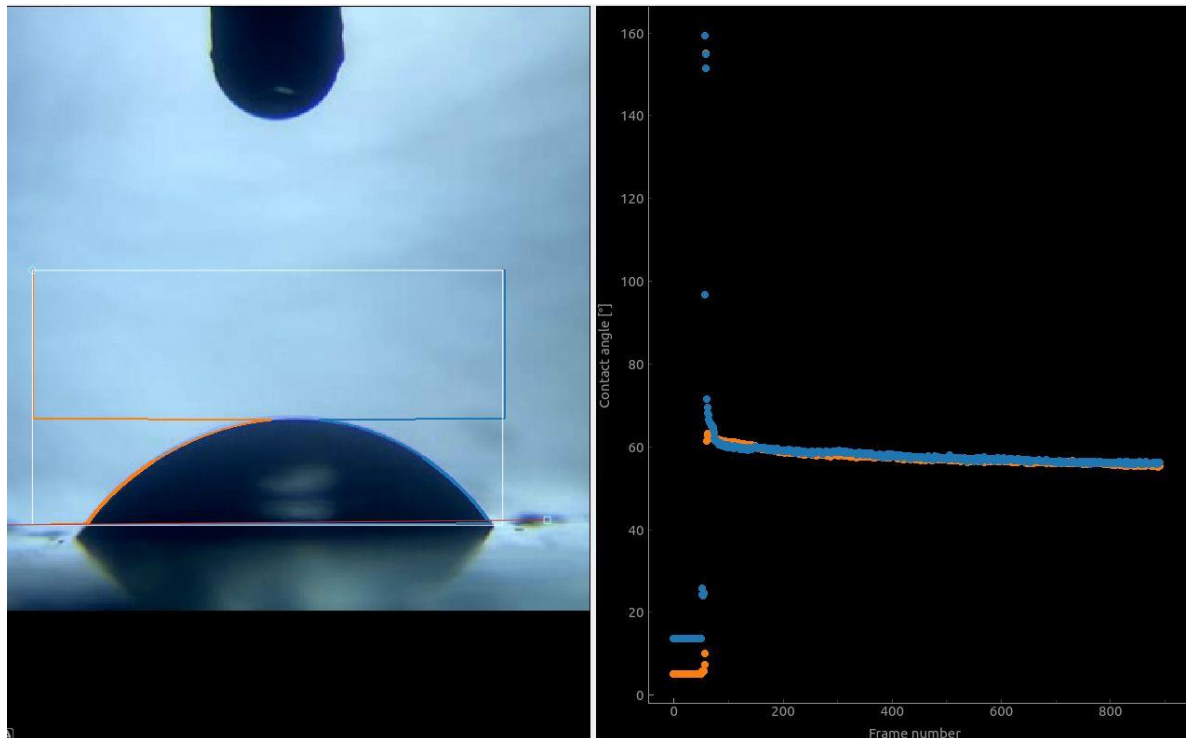
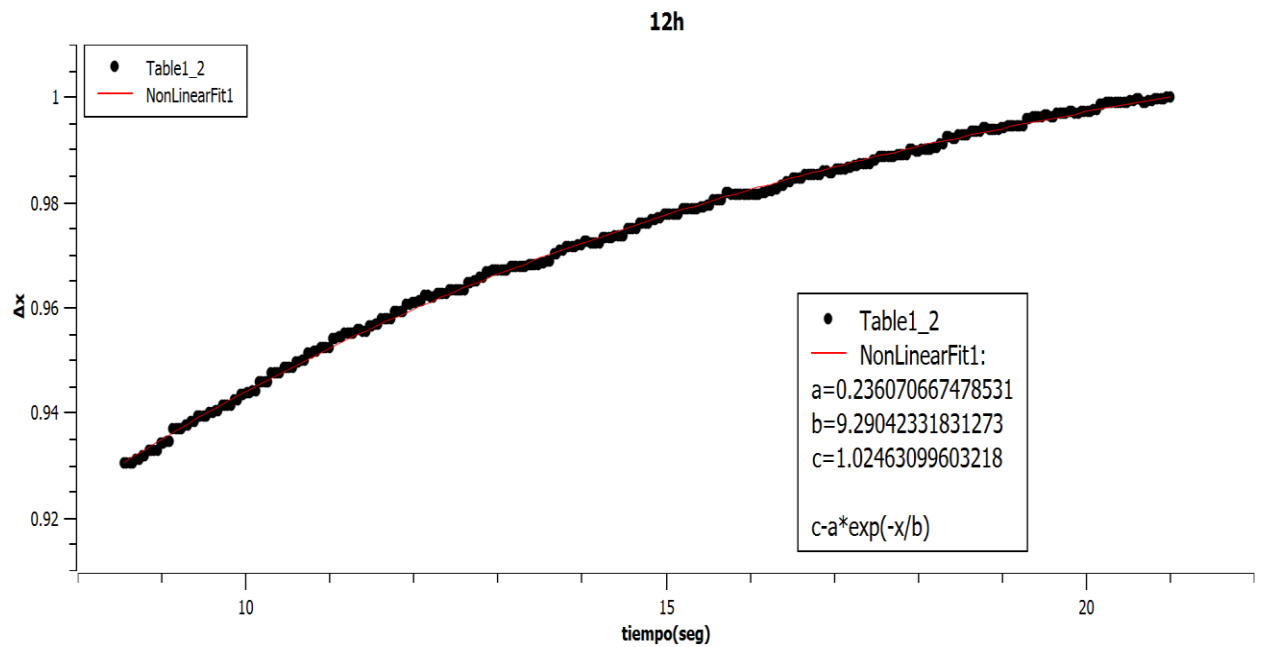


Figura 24. Gráfico de Δx (Punto de contacto derecho – punto de contacto izquierdo) vs tiempo realizada en Scidavis (Aplicación de procesamiento y análisis de datos)



4.2.3.4. Tiempo de modificación (24h)

Figura 25. Sessile drop analysis para una gota de ph4, con modificación de 24h y una concentración de 0,95 % v/v BTS+ 0,05% v/v APTMS

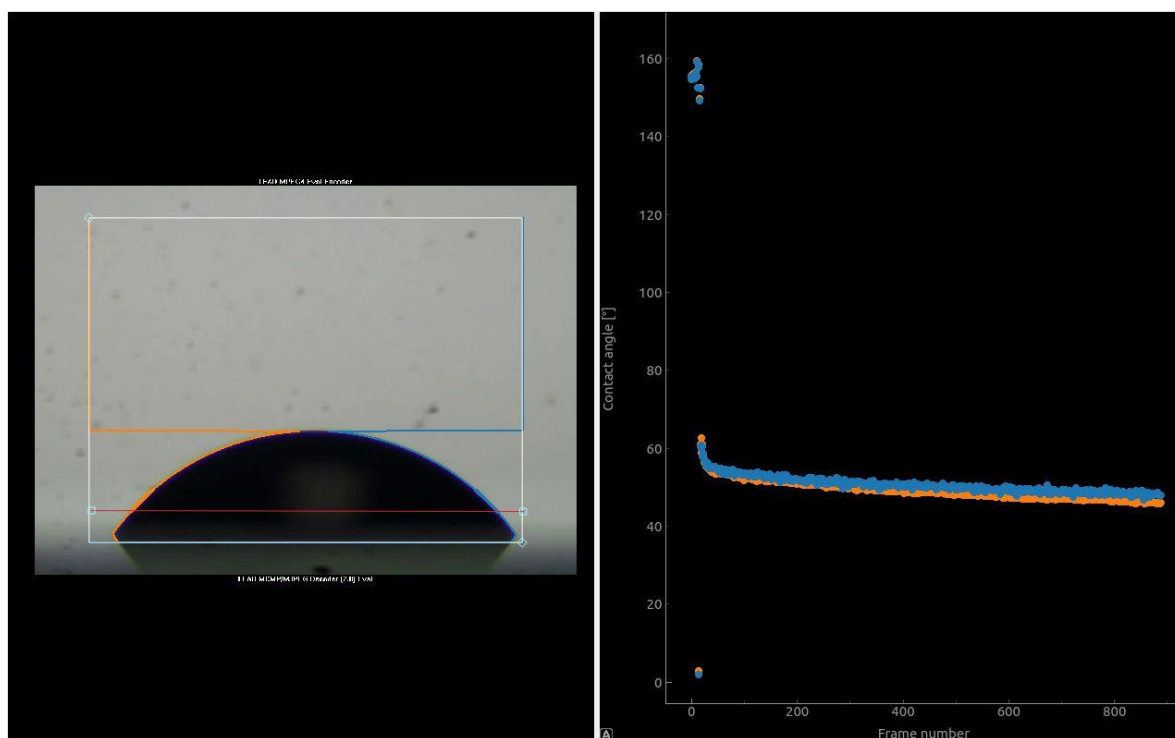
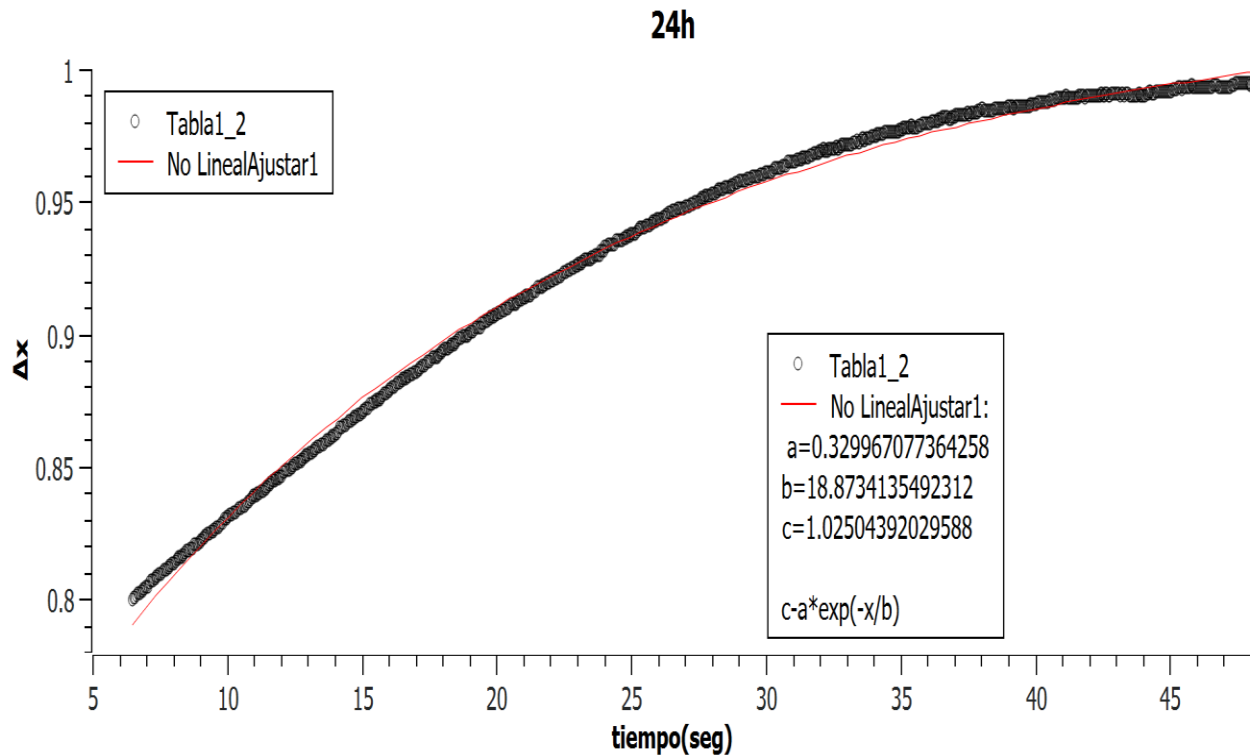


Figura 26. Gráfico de Δx (Punto de contacto derecho – punto de contacto izquierdo) vs tiempo realizada en Scidavis (Aplicación de procesamiento y análisis de datos)



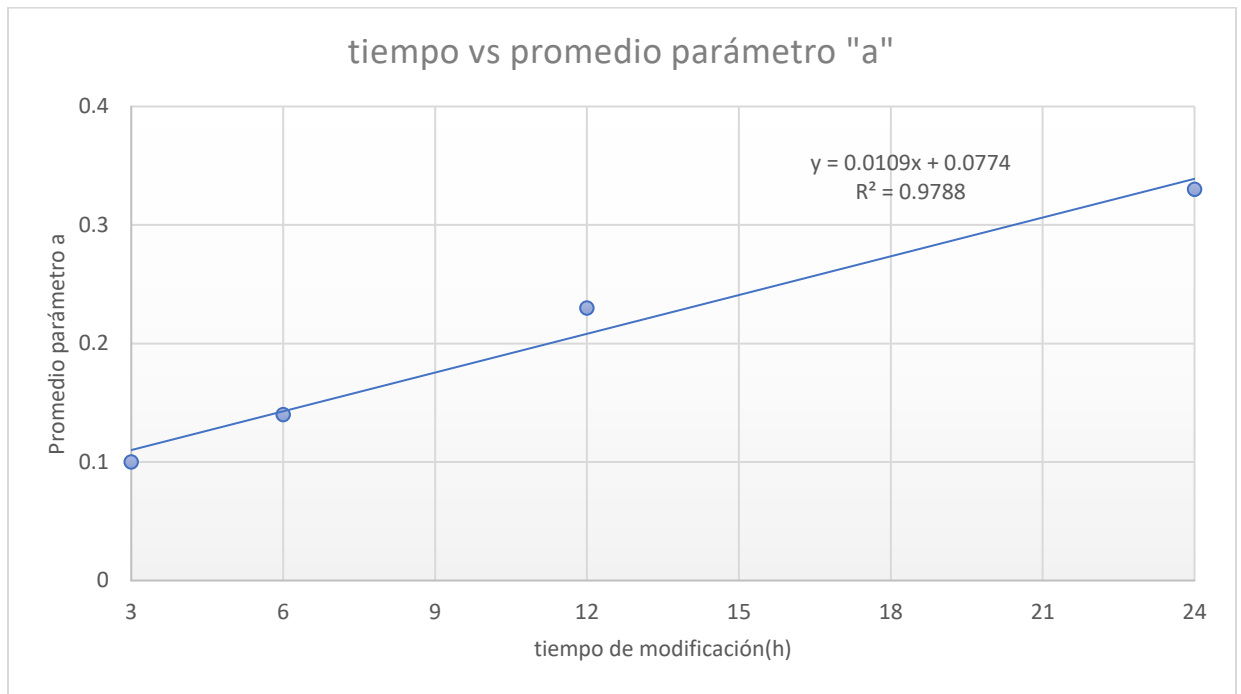
4.2.4. *Parámetros de la ecuación semiempírica de mojabilidad parcial*

Al ajustar los valores obtenidos en cada experimento con la ecuación semiempírica de mojabilidad parcial, se obtienen los parámetros de mojabilidad “a y b” los cuales nos indican una tendencia de comportamiento con el paso del tiempo.

Por cada hora de modificación planteada se tomó un total de 3 muestras con el fin de buscar reproducibilidad en los resultados. De esta manera se obtienen valores de mojabilidad a y b similares con los cuales posteriormente se obtiene un promedio de los datos y con la realización de un gráfico de dispersión se presenta una ecuación de la recta y un coeficiente r cuadrado que nos indica qué tan cerca están los datos de la línea de regresión ajustada que se puede observar en la figura 26.

El parámetro “a” de la ecuación semiempírica de mojabilidad parcial muestra una tendencia a aumentar su valor a medida que avanza el tiempo, es decir, entre la gota más se expande (más hidrofílica) el parámetro “a” se hace mayor

Figura 27. Gráfico de dispersión de los promedios del parámetro a y su ecuación de la recta



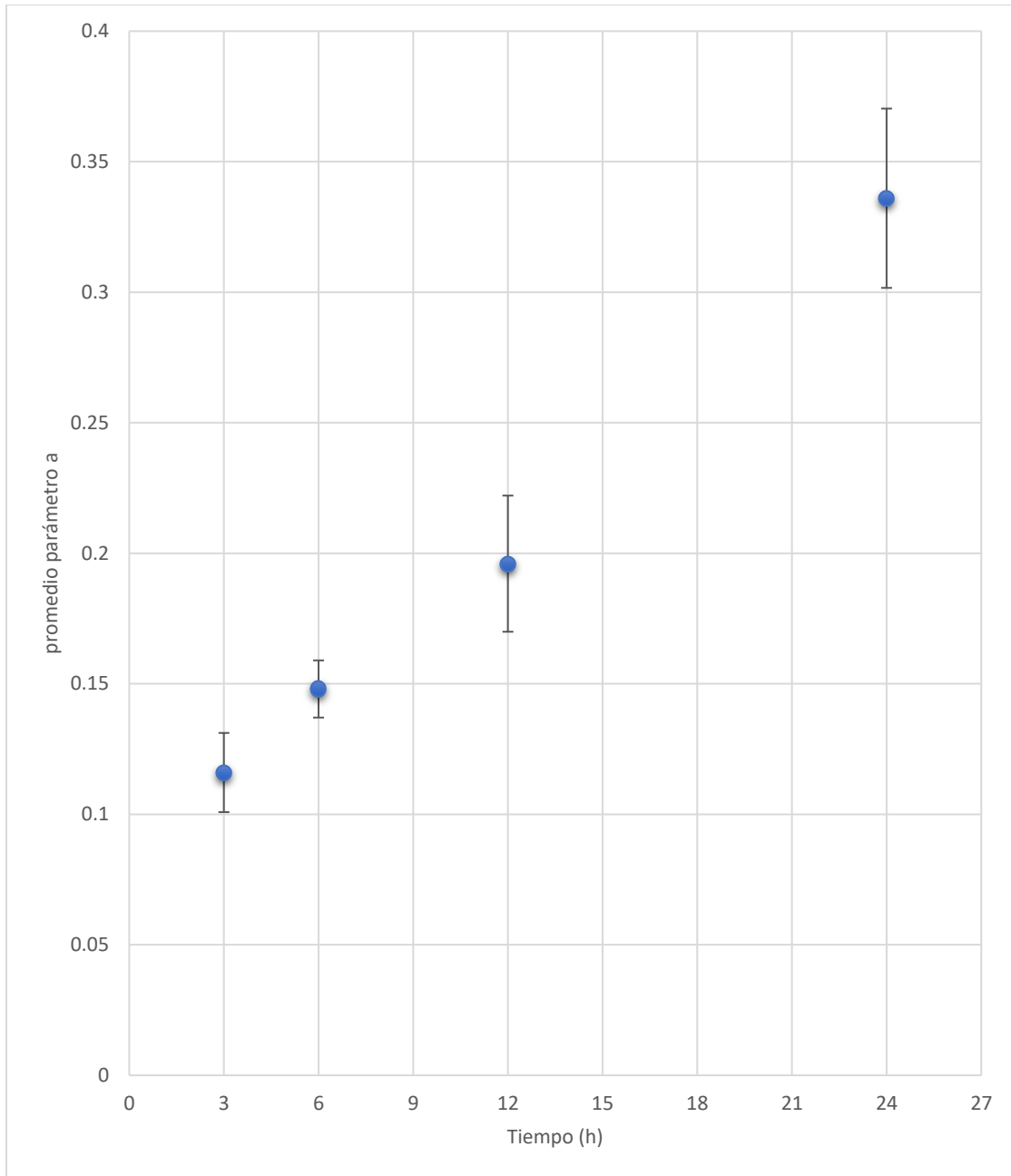
La tabla 5 indica el promedio del parámetro “a” de los experimentos tomados a cada respectiva hora y su desviación estándar midiendo la dispersión de la distribución de datos obtenidos. Un valor de desviación estándar pequeño nos indica que los datos están cerca de la media implicando una menor dispersión de los mismos.

Tabla 5. Promedio parámetro a de la ecuación semiempírica de mojabilidad parcial y desviación estándar.

Tiempo	Parámetro a
3h	$0,116 \pm 0.015$
6h	$0,148 \pm 0.010$
12h	$0,196 \pm 0.026$
24h	$0,336 \pm 0.034$

Se observa una menor desviación estándar cuando pasan 6 horas de modificación de la superficie lo cual indica una menor dispersión en la distribución de los datos, es decir, una mayor reproducibilidad

Figura 28. Gráfica de los valores promedio del parámetro “a” junto a la desviación estándar



Se realizó el mismo procedimiento con el parámetro b de la ecuación semiempírica de mojabilidad parcial tomando el promedio de los datos de b obtenidos en el tiempo indicado de estudio. Se logra la ecuación de la recta y un r cuadrado con valores que indican una cercanía de los datos con la línea de regresión adquirida

Se observa que el valor del parámetro de mojabilidad b aumenta con el paso del tiempo, haciéndose mayor cuando la superficie es más hidrofílica

Figura 29. Gráfico de dispersión del promedio del parámetro “b” y su ecuación de la recta

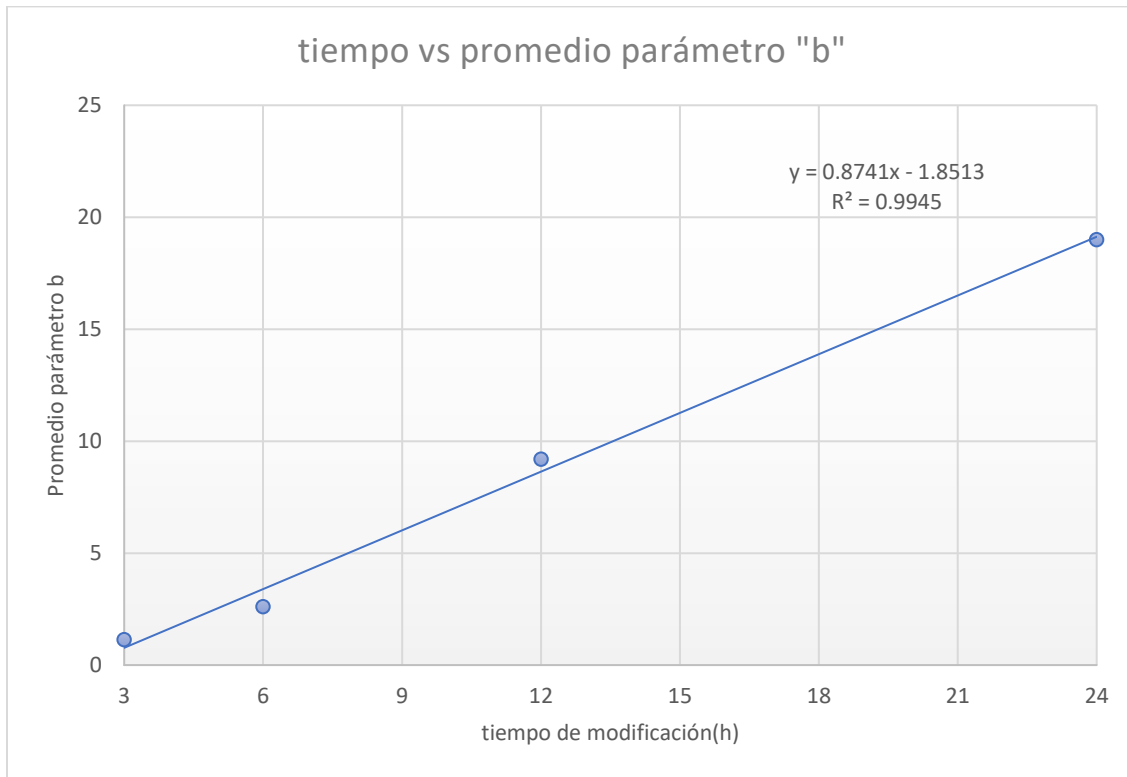
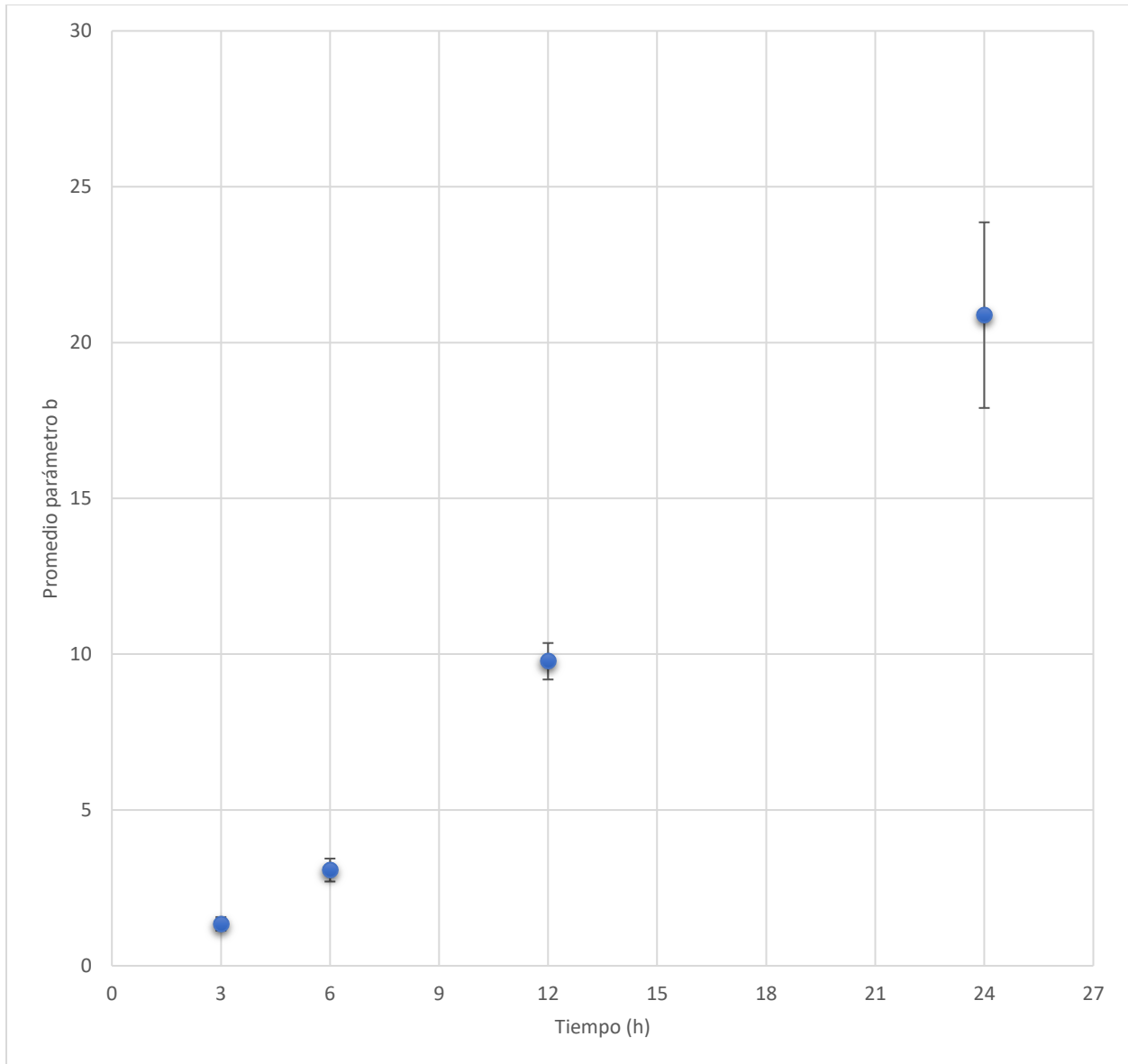


Tabla 6. Promedio parámetro b de la ecuación semiempírica de mojabilidad parcial y su desviación estándar

Tiempo	Parámetro a
3h	1,346 ± 0,216

6h	$3,072 \pm 0,368$
12h	$9,772 \pm 0,585$
24h	$20,880 \pm 2,978$

Figura 30. Representación del promedio de los valores de parámetro de mojabilidad b y su desviación estándar

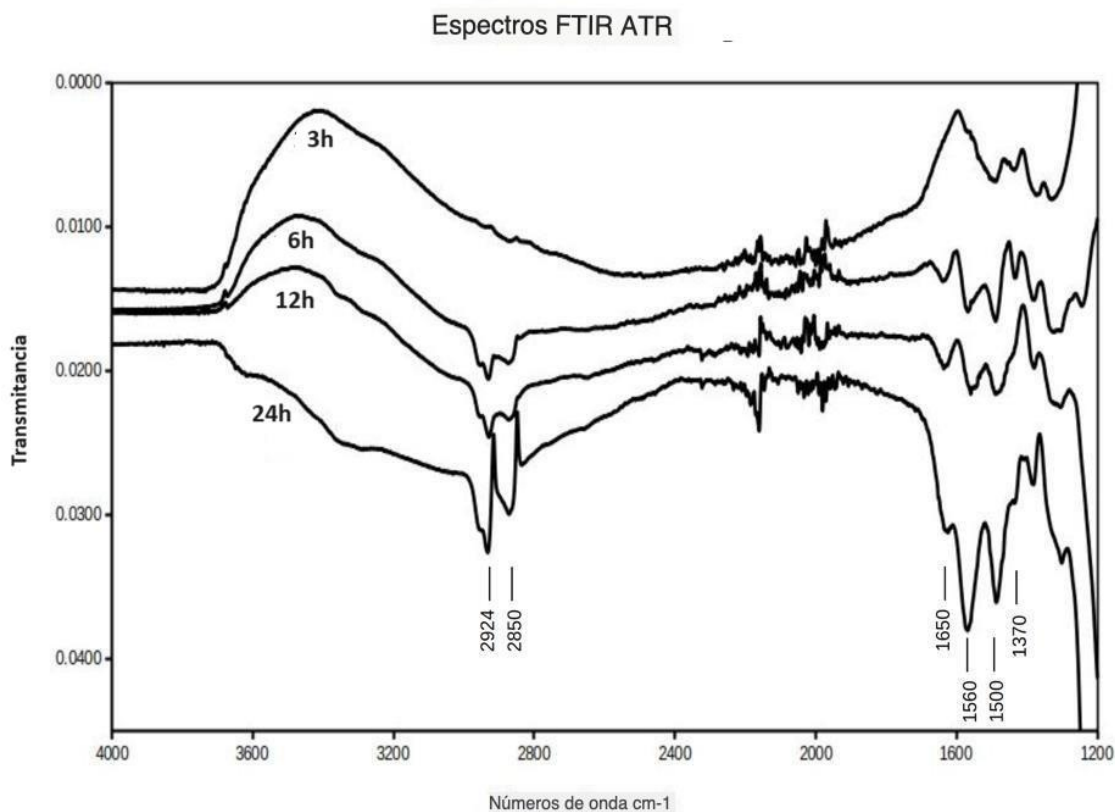


El análisis de los parámetros obtenidos con el cambio de los tiempos de modificación de la superficie muestra una tendencia ascendente que indican que entre más hidrofílica es la superficie, más grande es el valor de los parámetros. Es decir, entre más se expanda la gota en la superficie inteligente, mayores son los parámetros a y b de la ecuación de mojabilidad parcial

4.3. Caracterización de las superficies inteligentes por FTIR

Se realizó la caracterización de las superficies mediante FTIR para comprobar que en las superficies inteligentes modificadas estuviera la presencia de los dos silanos utilizados en la investigación.

Figura 31. Espectro FTIR ATR



De acuerdo con la Figura 30 se pudo comprobar que los dos organosilanos, el BTS y el APTMS, estaban presentes en la superficie. Para ello, se observaron las bandas en las que debían aparecer los grupos funcionales comunes a nivel estructural entre los dos compuestos, como grupos metileno ($-\text{CH}_2-$), silanil ($-\text{O-Si-}$) y metoxi ($-\text{O-CH}_3$).

En el caso de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$), se visualizaron dos bandas solapadas a 2.923 y 2.873 cm^{-1} , en donde la primera banda puede ser asignada a la vibración de estiramiento asimétrico (ν_{as}) de los enlaces $-\text{C}\leftrightarrow\text{H}$ del metileno, mientras que, la segunda banda se atribuye a la vibración de estiramiento simétrico (ν_{s}) de los enlaces $-\text{C}\leftrightarrow\text{H}$ del metileno. Según Ríos y Smirnov (2011), a mayor cantidad de metileno presente en la superficie del sustrato, las bandas características del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) no se aprecian notablemente. Sin embargo, de acuerdo con Hu, Liu, Zhang, y Cao (2007), la banda asignada a la vibración de estiramiento asimétrico (ν_{as}) de los enlaces $-\text{C}\leftrightarrow\text{H}$ del metilo aparece aproximadamente a los 2.959 cm^{-1} y la banda de la vibración de estiramiento simétrico (ν_{s}) de los enlaces $-\text{C}\leftrightarrow\text{H}$ del metilo aproximadamente a los 2.846 cm^{-1} , lo cual indica que están presentes el mismo rango en donde las bandas del metileno se encuentran solapadas, dificultando así su identificación.

La aparición de cuatro bandas consecutivas a 1.484 , 1.433 , 1.384 y 1.317 cm^{-1} se asocia a otros modos de vibración de los grupos metilo y metileno. La primera y segunda banda corresponden a la vibración de flexión de tijera (δ_{s}) de los enlaces $-\text{C}\leftrightarrow\text{H}$ del metileno y metilo, respectivamente. En cambio, la tercera banda muestra la vibración de balanceo (ρ) de los enlaces $-\text{C}\leftrightarrow\text{H}$ del metilo y metileno ($-\text{CH}_x$), y la cuarta banda se asocia a la vibración de meneo (ω) de los enlaces $-\text{C}\leftrightarrow\text{H}$ del metileno. Finalmente, la banda ubicada a 1.194 cm^{-1} corresponde a la vibración de retorcimiento (τ) de los enlaces $-\text{C}\leftrightarrow\text{H}$ del metileno.

Para los grupos silanil ($-\text{O-Si-}$), se distinguieron tres bandas solapadas a 1.116 , 1.029 y a 919 cm^{-1} , cuya separación se debe al elemento al cual este se encuentra unido. La primera banda se le asigna a la vibración de estiramiento (ν) de los enlaces $-\text{Si}\leftrightarrow\text{O-Al}$ o $-\text{Si}\leftrightarrow\text{O-Si}$, la segunda corresponde a la vibración de estiramiento (ν) de los enlaces $-\text{Si}\leftrightarrow\text{O-C}$ y la tercera se asocia a la vibración de estiramiento (ν) de los enlaces $-\text{Si}\leftrightarrow\text{O-H}$. Cabe destacar que estas bandas tienen las

menores transmitancias en todo el espectro infrarrojo, indicando así la presencia de los organosilanos en la matriz analizada.

Se observaron otras vibraciones relacionadas con el silicio: una a 691 cm^{-1} asociada al estiramiento (ν) de los enlaces $-\text{Si}\leftrightarrow\text{C}-$ y otra a 488 cm^{-1} asignada a la flexión de tijera (δ_s) de los enlaces $-\text{O}\leftrightarrow\text{Si}\leftrightarrow\text{O}-$, los cuales también tienen bajo porcentaje de transmitancia, ya que estos enlaces están presentes en ambos organosilanos, indicando que, a mayor cantidad de estos, hay mayor absorbancia de radiación, disminuyendo así su transmitancia (Y.-S. Li, Wang, Tran y Perkins, 2005).

Por otro lado, de acuerdo con Coates (2006), la vibración de estiramiento (ν) de los enlaces $-\text{O}\leftrightarrow\text{C}-$ del metoxi se evidencia entre 2.850 a 2.815 cm^{-1} y la vibración de estiramiento (ν) de los enlaces $-\text{C}\leftrightarrow\text{H}$ del metoxi se presenta entre 2.820 a 2.810 cm^{-1} , ya que estos últimos presentan una vibración de estiramiento a menores números de onda que los grupos metilo en una cadena alifática.

El APTMS fue verificado por la presencia de algunas bandas características del grupo amino ($-\text{NH}_2$), una banda ancha a 3.458 cm^{-1} , otra de menor ancho a 1.559 cm^{-1} y una banda pequeña a 750 cm^{-1} , las cuales son atribuidas a la vibración de estiramiento (ν), de flexión (δ_s) y de meneo (ω) de los enlaces $-\text{N}\leftrightarrow\text{H}$, respectivamente. Según Ríos y Smirnov (2011), si se aumenta la cantidad de silano aminado, generaría que estas tres bandas disminuyeran en su valor de transmitancia.

5. Conclusiones

Se obtiene como respuesta a este proyecto de investigación que es posible modular la mojabilidad de la gota basado en su pH y la composición de la superficie. La mezcla de organosilanos con 0,95%v/v BTS + 0,05%v/v APTMS genera una superficie inteligente con sensibilidad al pH. Esta superficie muestra un carácter hidrofílico a bajo pH (pH4) y un carácter hidrofóbico a pH alto (pH12). De igual manera se observa que con el paso del tiempo de modificación superficial la superficie inteligente se vuelve hidrofílica, por lo cual para 24 horas de modificación se encuentra una superficie hidrofílica al contacto con la gota bajo todas las condiciones de pH.

Al ajustar los valores obtenidos del programa a la ecuación semiempírica de mojabilidad parcial se observa una tendencia de los parámetros de mojabilidad concluyendo que aumentan con el paso del tiempo. Es decir, entre la gota más se expanda (más hidrofílica), más grandes serán los parámetros de la ecuación (a y b)

Finalmente, con ayuda del espectro infrarrojo se comprobó la presencia del silano alifático y el silano aminado en la superficie inteligente.

6. Recomendaciones

Realizar otro análisis que se encuentre en medio de las proporciones realizadas en la investigación para evaluar el efecto del silano aminado sobre la mojabilidad de la superficie como por ejemplo (0.92 % v/v BTS y 0.08 % v/v APTMS)

Tener especial precaución en el proceso de limpieza, el cuales parte fundamental de la investigación, ya que, si la superficie a modificar no está limpia, no se obtendrán buenos resultados. Las mediciones se deben realizar el mismo día y bajo las mismas condiciones ambientales, con el fin de evitar que otro estímulo afecte la muestra y de esta manera, obtener mejores resultados y hacer uso de reactivo fresco para realizar las modificaciones, en especial el silano aminado.

Referencias Bibliográficas

- Abiman, P., Wildgoose, G. G., Crossley, A., Jones, J. H., & Compton, R. G. (2007). Contrasting PKA of protonated Bis(3-aminopropyl)-Terminated polyethylene glycol “Jeffamine” and the associated thermodynamic parameters in solution and covalently attached to graphite surfaces. *Chemistry*, 13(34), 9663–9667. <https://doi.org/10.1002/chem.200700942>
- Agrawal, G., Negi, Y. S., Pradhan, S. K., Dash, M., & Samal, S. K. (2017). Wettability and contact angle of polymeric biomaterials. En *Elsevier eBooks* (pp. 57-81). <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100737-2.00003-0>
- Arkles, B. (1977). Tailoring surfaces with silanes. *Chemtech*, 7, 766-778.
- Arkles, Barry. (2006). Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes. *Paint and Coatings Industry*. 22. 114.

- Askvik, K. M., Høiland, S., Fotland, P., Barth, T., Grønn, T., & Fadnes, F. H. (2005). Calculation of wetting angles in crude oil/water/quartz systems. *Journal Of Colloid and Interface Science*, 287(2), 657-663. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.031>
- Barbey, R., Lavanant, L., Paripovic, D., Schüwer, N., Sugnaux, C., Tugulu, S., & Klok, H. (2009). Polymer brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: synthesis, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews*, 109(11), 5437–5527. <https://doi.org/10.1021/cr900045a>
- Biance, A., Clanet, C., & Quéré, D. (2004). First steps in the spreading of a liquid droplet. *Physical Review. E, Statistical, Nonlinear, And Soft Matter Physics (Print)*, 69(1). <https://doi.org/10.1103/physreve.69.016301>
- Cai, Y., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J., & Lu, J. (2018). A smart membrane with antifouling capability and switchable oil wettability for high-efficiency oil/water emulsions separation. *Journal of Membrane Science*, 555, 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.042>
- Cañas, Luz., Neira, Gustavo (2007). Procedimiento para medir ángulos de contacto en sólidos particulados finos. *Scientia et Technica Año XIII, No 36*.
- Cheng, M., He, H., Zhu, H., Wei, G., Chen, W., Xue, F., Zhou, S., Chen, X., & Wang, S. (2019). Preparation and properties of pH-responsive reversible-wettability biomass cellulose-based material for controllable oil/water separation. *Carbohydrate Polymers*, 203, 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.051>
- Cheng, M., Qian, L., Ju, G., Zhang, Y., Jiang, L., & Shi, F. (2013). Bell-Shaped Superhydrophilic–Superhydrophobic–Superhydrophilic Double Transformation on a pH-Responsive Smart Surface. *Advanced Materials (Weinheim. Print)*, 26(2), 306-310. <https://doi.org/10.1002/adma.201302187>
- Cho, S. H., Andersson, H., White, S. R., Sottos, N. R., & Braun, P. V. (2006). Polydimethylsiloxane-Based Self-Healing materials. *Advanced Materials*, 18(8), 997–1000. <https://doi.org/10.1002/adma.200501814>

- Coates, J. (2000). Interpretation of infrared Spectra, a practical approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>
- Dang, Z., Liu, L., Yan, L., Yu, X., & Guo, G. (2016). In Situ and Ex Situ pH-Responsive Coatings with Switchable Wettability for Controllable Oil/Water Separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(45), 31281–31288. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09381>
- Drelich, J. (2013). Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique. *Surface Innovations*, 1(4), 248-254. <https://doi.org/10.1680/si.13.00010>
- Drelich, J., Chibowski, E., Meng, D. D., & Terpiłowski, K. (2011). Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. *Soft Matter (Print)*, 7(21), 9804. <https://doi.org/10.1039/c1sm05849e>
- Drelich, J., Miller, J. D., & Good, R. J. (1996). The Effect of Drop (Bubble) Size on Advancing and Receding Contact Angles for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sessile-Drop and Captive-Bubble Techniques. *Journal Of Colloid and Interface Science*, 179(1), 37-50. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0186>
- Drelich, J., Miller, J. D., & Hupka, J. (1993). The Effect of Drop Size on Contact Angle over a Wide Range of Drop Volumes. *Journal Of Colloid and Interface Science*, 155(2), 379-385. <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1050>
- Esposti, M. D., Fabbri, P., & Morselli, D. (2020). Self-Assembled PMMA Porous Membranes Decorated with In Situ Synthesized ZnO Nanoparticles with UV-Tunable Wettability. *Macromolecular Materials and Engineering*, 305(6). <https://doi.org/10.1002/mame.202000017>
- Fainerman, V. B., & Miller, R. (2001). 2. Thermodynamics of adsorption of surfactants at the fluid interfaces. In *Studies in interface science (Print)* (pp. 99–188). [https://doi.org/10.1016/s1383-7303\(01\)80063-6](https://doi.org/10.1016/s1383-7303(01)80063-6)
- Fowkes, F. M., & Zisman, W. A. (1964). Contact angle, wettability, and adhesion. In *Advances in chemistry series*. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043>

- García-Cebadera, Álvaro. (2010). Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales.
- González Barrera, César. (2014). "Mojabilidad: medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva". (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México. Recuperado de <https://repositorio.unam.mx/contenidos/390732>
- Good, R. J. (1992). Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. *Journal Of Adhesion Science and Technology (Print)*, 6(12), 1269-1302. <https://doi.org/10.1163/156856192x00629>
- Grandin, H. M., & Textor, M. (Eds.). (2012). Intelligent surfaces in biotechnology: Scientific and engineering concepts, enabling technologies, and translation to bio-oriented applications. John Wiley & Sons, Incorporated.
- Gu, H., Wang, C., Gong, S., Mei, Y., Huang, L., & Ma, W. (2016). Investigation on contact angle measurement methods and wettability transition of porous surfaces. *Surface & Coatings Technology*, 292, 72-77. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.03.014>
- Gualdrón, Y., (2018). Preparación y caracterización de nanofluidos de óxido de silicio en base de kerosene y diesel/xileno. Trabajo de grado
- Gurera, D., & Bhushan, B. (2019). Multistep Wettability Gradient on Bioinspired Conical Surfaces for Water Collection from Fog. *Langmuir*, 35(51), 16944-16947. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02997>
- Gurny, R., Boye, T., & Ibrahim, H. (1985). Ocular therapy with nanoparticulate systems for controlled drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 2, 353-361. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(85\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0168-3659(85)90057-4)
- Hong, C., Li, X., & Pan, C. (2009). Fabrication of smart nanocontainers with a mesoporous core and a pH-responsive shell for controlled uptake and release. *Journal of Materials Chemistry*, 19(29), 5155. <https://doi.org/10.1039/b820534e>

- Jeong, B., & Gutowska, A. (2002). Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications. *Trends in Biotechnology (Online)*, 20(7), 305–311.
[https://doi.org/10.1016/s0167-7799\(02\)01962-5](https://doi.org/10.1016/s0167-7799(02)01962-5)
- Jiménez, C., Ríos, A. F., Nieto, A. M. (2019). Diseño y síntesis de nanopartículas de alumina porosa y su evaluación como nanocontenedores inteligentes. *Recurso electrónico Uis*
- Karim, A. M., Rothstein, J. P., & Kavehpour, H. P. (2018). Experimental study of dynamic contact angles on rough hydrophobic surfaces. *Journal Of Colloid and Interface Science (Print)*, 513, 658-665. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.075>
- Khajehpour, M., Gelves, G. A., & Sundararaj, U. (2015). Modification of Montmorillonite with Alkyl Silanes and Fluorosurfactant for Clay/fluoroelastomer (FKM) Nanocomposites. *Clays and Clay Minerals*, 63(1), 1–14. <https://doi.org/10.1346/ccmn.2015.0630101>
- Kim, J., Kavehpour, H. P., & Rothstein, J. P. (2015). Dynamic contact angle measurements on superhydrophobic surfaces. *Physics Of Fluids*, 27(3). <https://doi.org/10.1063/1.4915112>
- Koga, K., & Yamamoto, N. (2018). Hydrophobicity Varying with Temperature, Pressure, and Salt Concentration. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 122(13), 3655-3665. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12193>
- Kondo, T., Yasuoka, K., Fujikawa, S., & Zeng, X. C. (2011). Measurement of Contact-Angle Hysteresis for Droplets on Nanopillared Surface and in the Cassie and Wenzel States: A Molecular Dynamics Simulation Study. *ACS Nano*, 5(9), 6834-6842. <https://doi.org/10.1021/nn2005393>
- Kovalchuk, N. M., Trybała, A., Mahdi, F. M., & Starov, V. (2016). Kinetics of spreading of synergetic surfactant mixtures in the case of partial wetting. *Colloids And Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 505, 23-28. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.026>
- Kreder, M. J., Alvarenga, J., Kim, P., & Aizenberg, J. (2016b). Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? *Nature Reviews. Materials*, 1(1). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.3>

- Kwok, D. Y., Gietzelt, T., Grundke, K., Jacobasch, H., & Neumann, A. W. (1997b). Contact Angle Measurements and Contact Angle Interpretation. 1. Contact Angle Measurements by Axisymmetric Drop Shape Analysis and a Goniometer Sessile Drop Technique. *Langmuir*, 13(10), 2880-2894. <https://doi.org/10.1021/la9608021>
- Lavi, B., & Marmur, A. (2004). The exponential power law: partial wetting kinetics and dynamic contact angles. *Colloids And Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects (Print)*, 250(1-3), 409-414. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.079>
- Li, S., Fan, Y., Liu, Y., Niu, S., Han, Z., & Liu, R. (2021). Smart Bionic Surfaces with Switchable Wettability and Applications. *Journal Of Bionics Engineering*, 18(3), 473-500. <https://doi.org/10.1007/s42235-021-0038-7>
- Li, X., Zhang, Q., Zhang, W., Qu, R., Wei, Y., & Feng, L. (2018). Smart Nylon Membranes with pH-Responsive Wettability: High-Efficiency Separation on Demand for Various Oil/Water Mixtures and Surfactant-Stabilized Emulsions. *Advanced Materials Interfaces*, 5(21). <https://doi.org/10.1002/admi.201801179>
- Liu, F., Zhang, H., Mao, P., Wang, Y., & Ge, Y. (2011). Superhydrophobic alumina surface based on stearic acid modification. *Applied Surface Science*, 257(9), 3959-3963. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.143>
- Liu, Y., Gu, H., Yu, J., Liu, J., Zhang, H., Wang, R., Zhang, B., Zhang, H., & Zhang, Q. (2019). Design and preparation of biomimetic polydimethylsiloxane (PDMS) films with superhydrophobic, self-healing and drag reduction properties via replication of shark skin and SI-ATRP. *Chemical Engineering Journal*, 356, 318-328. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.022>
- National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 67751, Dimethoxy(methyl)(3,3,3-trifluoropropyl) silane. Retrieved Agosto 11, 2023 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dimethoxy-methyl-3-3-3-trifluoropropyl-silane>.

- National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 70601, Butyltrimethoxysilane. Retrieved Agosto 11, 2023 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Butyltrimethoxysilane>.
- National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 83756, 3-Aminopropyltrimethoxysilane. Retrieved Agosto 11, 2023 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Aminopropyltrimethoxysilane>.
- Neumann, A. W., & Good, R. J. (1979). Techniques of Measuring Contact Angles. En *Springer eBooks* (pp. 31-91). https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7969-4_2
- Nieto, S. A., Ríos, A. F., (2019). Diseño y fabricación de un nanocontenedor hidrofóbico inteligente para la liberación controlada de moléculas modelo. Recurso electrónico Uis
- Otero, M. L. (2016, 29 noviembre). *Estructuras inteligentes (smart structures) su aplicación en la industria aeronáutica*. <https://rdu.iaa.edu.ar/handle/123456789/2024>
- Pan, Y., Huang, S., Li, F., Zhao, X., & Wang, W. (2018). Coexistence of superhydrophilicity and superoleophobicity: theory, experiments and applications in oil/water separation. *Journal Of Materials Chemistry. A*, 6(31), 15057-15063. <https://doi.org/10.1039/c8ta04725a>
- Paredes, V., Salvagni, E., Rodríguez-Castellón, E., & Manero, J. M. (2017). Comparative Study of Surface Chemical Composition and Oxide Layer Modification upon Oxygen Plasma Cleaning and Piranha Etching on a Novel Low Elastic Modulus Ti25Nb21Hf Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*, 48(8), 3770–3776. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4144-4>
- Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T. M., & Zuilhof, H. (2014). Covalent surface modification of oxide surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(25), 6322–6356. <https://doi.org/10.1002/anie.201306709>
- Qu, R., Zhang, W., Li, X., Liu, Y., Shih, T., Wei, Y., & Feng, L. (2018). A smart nano-V2O5/ODA-coated mesh for a co-responsive photo-induced wettability transition and ROS generation for in situ water purification. *Journal Of Materials Chemistry. A*, 6(37), 18003-18009. <https://doi.org/10.1039/c8ta07094f>

- Rios, F., & Smirnov, S. (2011b). pH Valve Based on Hydrophobicity Switching. *Chemistry Of Materials*, 23(16), 3601-3605. <https://doi.org/10.1021/cm200501e>
- Shang, B., Chen, M., & Wu, L. (2019). NIR-Triggered Photothermal Responsive Coatings with Remote and Localized Tunable Underwater Oil Adhesion. *Small*, 15(31). <https://doi.org/10.1002/smll.201901888>
- Shi, Z., Zhang, Y., Liu, M., Hanaor, D., & Gan, Y. (2018). Dynamic contact angle hysteresis in liquid bridges. *Colloids And Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects (Print)*, 555, 365-371. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.004>
- Smith, E. A., & Chen, W. (2008). How To Prevent the Loss of Surface Functionality Derived from Aminosilanes. *Langmuir*, 24(21), 12405–12409. <https://doi.org/10.1021/la802234x>
- Song, J., Shi, R., Xiu-Juan, B., Algadi, H., & Sridhar, D. (2022). An overview of surface with controllable wettability for microfluidic system, intelligent cleaning, water harvesting, and surface protection. *Advanced Composites and Hybrid Materials/Advanced Composites and Hybrid Materials*, 6(1). <https://doi.org/10.1007/s42114-022-00603-2>
- Spelt, J., & Vargha-Butler, E. (1996). Contact Angle and Liquid Surface Tension Measurements: General Procedures and Techniques. En *CRC Press eBooks* (pp. 397-430). <https://doi.org/10.1201/9780585157719-9>
- Szczepanski, V., Vlassiuk, I., & Smirnov, S. (2006). Stability of silane modifiers on alumina nanoporous membranes. *Journal of Membrane Science*, 281(1–2), 587–591. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.027>
- Varshney, P., & Mohapatra, S. (2018). Durable and regenerable superhydrophobic coatings for brass surfaces with excellent self-cleaning and anti-fogging properties prepared by immersion technique. *Tribology International*, 123, 17-25. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.02.036>
- Vlassiuk, I., Park, C. D., Vail, S., Gust, D., & Smirnov, S. (2006). Control of Nanopore Wetting by a Photochromic Spiropyran: A Light-Controlled Valve and Electrical Switch. *Nano Letters (Print)*, 6(5), 1013-1017. <https://doi.org/10.1021/nl060313d>

- Vrancken, K. C., Possemiers, K., Van Der Voort, P., & Vansant, E. F. (1995). Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 98(3), 235–241. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03119-x](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03119-x)
- Wang, G., & Zhang, T. (2011). Easy Route to the Wettability Cycling of Copper Surface between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity. *ACS Applied Materials & Interfaces (Print)*, 4(1), 273-279. <https://doi.org/10.1021/am2013129>
- Wang, J., Cao, Y., Li, G., Wang, Y., Li, S., & Liao, Y. (2020). Determination of dynamic wetting behavior using different methods. *Colloid And Polymer Science (Print)*, 298(6), 595-602. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04651-2>
- Wang, X., Chen, L., Bonaccorso, E., & Venzmer, J. (2013). Dynamic Wetting of Hydrophobic Polymers by Aqueous Surfactant and Superspreader Solutions. *Langmuir*, 29(48), 14855-14864. <https://doi.org/10.1021/la403994y>
- Wang, Y., Santos, A., Kaur, G., Evdokiou, A., & Lošić, D. (2014). Structurally engineered anodic alumina nanotubes as nano-carriers for delivery of anticancer therapeutics. *Biomaterials*, 35(21), 5517-5526. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.03.059>
- Weng, C., Chang, C. H., Peng, C., Chen, S., Yeh, J., Hsu, C., & Wei, Y. (2011). Advanced Anticorrosive Coatings Prepared from the Mimicked Xanthosoma Sagittifolium-leaf-like Electroactive Epoxy with Synergistic Effects of Superhydrophobicity and Redox Catalytic Capability. *Chemistry Of Materials*, 23(8), 2075-2083. <https://doi.org/10.1021/cm1030377>
- Wu, Y., Liu, Z., Liang, Y., Pei, X., Zhou, F., & Xue, Q. (2014). Switching Fluid Slippage on pH-Responsive Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 30(22), 6463-6468. <https://doi.org/10.1021/la500999k>
- Xiu, Y., Zhu, L., Hess, D. W., & Wong, C. (2008). Relationship between Work of Adhesion and Contact Angle Hysteresis on Superhydrophobic Surfaces. *Journal Of Physical Chemistry. C*, 112(30), 11403-11407. <https://doi.org/10.1021/jp711571k>

- Yaghoubi, Z., & Parsa, J. B. (2019). Preparation of thermo-responsive PNIPAAm-MWCNT membranes and evaluation of its antifouling properties in dairy wastewater. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems (Print)*, 103, 109779. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109779>
- Yan, S., Shi, H., Song, L., Wang, X., Liu, L., Luan, S., Yang, Y., & Yin, J. (2016). Nonleaching Bacteria-Responsive Antibacterial surface based on a unique hierarchical architecture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(37), 24471–24481. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08436>
- Yan, X., Zhu, X., Mia, S., Xing, T., Zhou, C., & Chen, G. (2021). Rapid-fabrication of superhydrophobic cotton fabric based on metal-phenolic networks for oil-water separation. *Colloids And Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 616, 126305. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126305>
- Yang, C., Wu, L., & Li, G. (2018). Magnetically responsive superhydrophobic surface: in situ reversible switching of water droplet wettability and adhesion for droplet manipulation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(23), 20150–20158. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04190>
- Yapu Machicado, W. (1997). Fisicoquímica de superficies la nueva ciencia. *Revista Ciencia y Cultura*, (1), 146-154.
- Yuan, Y., & Lee, T. R. (2013). Contact Angle and Wetting Properties. En *Springer series in surface sciences* (pp. 3-34). https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_1
- Zeng, X., Xu, G., Gao, Y., & An, Y. (2010). Surface Wettability of (3-Aminopropyl) triethoxysilane Self-Assembled Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 115(3), 450-454. <https://doi.org/10.1021/jp109259b>
- Zeng, X., Yang, K., Huang, C., Yang, K., Xu, S., Wang, L., Pi, P., & Wen, X. (2018). Novel PH-Responsive Smart Fabric: from switchable wettability to controllable On-Demand Oil/Water separation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(1), 368–376. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03675>

Zheng, X., Guo, Z., Tian, D., Zhang, X., & Jiang, L. (2016). Electric Field Induced Switchable Wettability to Water on the Polyaniline Membrane and Oil/Water Separation. *Advanced Materials Interfaces*, 3(18). <https://doi.org/10.1002/admi.201600461>

Zhu, S., Miller, W. G., Scriven, L. E., & Davis, H. T. (1994). Superspreading of water—silicone surfactant on hydrophobic surfaces. *Colloids And Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 90(1), 63-78. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)02904-0](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)02904-0).