



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Desenvolupament de sistemes superhidrofòbics sobre substrats metàl·lics: estudi de l'estabilitat i la seva aplicació amb criteris de sostenibilitat

Oriol Rius Ayra

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE
BARCELONA



Programa de Doctorat: Enginyeria i Ciències Aplicades

**Desenvolupament de sistemes
superhidrofòbics sobre substrats metàl·lics:
estudi de l'estabilitat i la seva aplicació amb
criteris de sostenibilitat**

Oriol Rius Ayra

Directora:

Dra. Núria Llorca Isern

Departament de Ciència dels Materials i Química Física

Facultat de Química

Universitat de Barcelona

Barcelona, Juliol 2019

A la meva família

Il mestiere di chimico (fortificato, nel mio caso, dall'esperienza di Auschwitz) insegna a superare, anzi ad ignorare, certi ribrezzi, che non hanno nulla di necessario né di congenito: la materia è materia, né nobile né vile, infinitamente trasformabile, e non importa affatto quale sia la sua origine prossima.

Primo Levi

Azoto, Il sistema periodico (1975)

Agraïments

Normalment hom diu que una tesi doctoral és un projecte individual i personal. Si bé es cert que és el doctorand qui té el projecte al cap i hi pensa dia i nit durant el període de la tesi, coneix les debilitats i fortaleces de la recerca que està duent a terme; també és cert que no treballa aïllat i molt menys en el camp de les ciències experimentals com és el cas d'aquesta tesi doctoral. Tant és així, que és natural i imprescindible agrair a diferents persones la seva tasca al voltant d'aquesta tesi i aquests anys, ja no només com a doctorand sinó també durant aquells que he tingut l'oportunitat de gaudir de la recerca a la Facultat de Química i en especial al grup de Caracterització i Processat en Ciència de Materials.

És per això que en primer lloc cal agrair a la Dra. Núria Llorca Isern el seu suport, ajuda i consells al llarg d'aquests anys, de no ser així avui no estaria escrivint aquesta tesi doctoral. També a la Dra. Ana Escobar Romero per introduir-me en aquest món de la superhidrofobicitat amb aquell review de cent pàgines; i sobretot per prestar-se a explicar tot allò que no entenia d'aquest món desconegut. No puc oblidar tampoc el Dr. Toni Roca Vallmajor ni la Dra. Montserrat Cruells Cadevall, sempre disposats a explicar i donar consells. També a l'Esther Vilalta Martí per donar un cop de mà amb les preparacions de mostra i en especial amb aquelles més delicades. És necessari també donar les gràcies a les companyes de laboratori, la Isabel Lopez Jiménez i l'Alisiya Biserova Tahchieva, per totes aquelles estones comentant resultats, dubtes sobre les nostres tesis i tants cafès. També vull agrair la tasca a aquelles persones que han passat pel laboratori una temporada duent a terme els seus treballs finals de grau, una tasca gens efímera. Gràcies per tant Roger Castellote Álvarez, Sheila Fiestas Paradela i Omar Bouhnouf Riahi, espero que durant la vostra estada hagueu après una mínima part de tot el que jo he après amb vosaltres.

Finalment i no per això menys important, ans al contrari, un agraïment a un dels pilars fonamentals d'aquesta dilatada etapa acadèmica i vital, al meu pare, la meva mare i ma germana, per ser exemple de tenacitat, per empènyer sempre i constantment a estudiar i a millorar dia rere dia malgrat totes les adversitats. Aquesta tesi també és el vostre resultat. També a l'Andrea per ser el far en aquells moments de fosc i posar llum quan les coses no sortien bé.

A totes vosaltres, gràcies.

Continguts

Abreviacions.....	9
Abstract.....	11
Resum	15
Capítol 1. Introducció.....	19
1.1. Introducció.....	21
1.2. Mullabilitat.....	22
1.3. Tensió superficial.....	27
1.4. Mètodes per aconseguir superfícies superhidrofòbiques	27
1.5. Sostenibilitat	28
1.6. Modes de creixement de capes fines sobre superfícies	29
1.7. Robustesa	30
1.8. Bibliografia	34
Capítol 2. Motivació i Objectius.....	39
2.1. Introducció.....	41
2.2. Objectius.....	45
2.3. Bibliografia	46
Capítol 3. Mètodes i Tècniques de Caracterització	47
3.1. Introducció.....	49
3.2. Mètodes experimentals.....	49
3.3. Materials i reactius químics	51
3.4. Tècniques de caracterització.....	55
3.5. Procés experimental	57
3.6. Esquema experimental	58
3.7. Bibliografia	60
Capítol 4. Recobriment superhidrofòbic compost de laurat de zinc reforçat amb partícules d'òxid d'alumini.....	63
4.1. Introducció.....	65
4.2. Caracterització morfològica	65
4.3. Caracterització química	71
4.4. Comportament a desgast	78

4.5. Aplicació del recobriment: capacitat de Separació	84
4.6. Conclusions	88
4.7. Bibliografia.....	89
Capítol 5. Recobriment superhidrofòbic sostenible de laurat de magnesi	93
5.1. Introducció.....	95
5.2. Caracterització morfològica	95
5.3. Caracterització química	99
5.4. Caracterització de la degradació al UV	103
5.5. Aplicació del recobriment: recollida d'aigua	104
5.6. Conclusions	106
5.7. Bibliografia.....	107
Capítol 6. Pols de ferro superhidrofòbica funcionalitzada amb àcid làuric	109
6.1. Introducció.....	111
6.2. Caracterització morfològica	111
6.3. Caracterització química	113
6.4. Caracterització magnètica	118
6.5. Aplicació del recobriment: mullabilitat.....	120
6.6. Eliminació de Coure (II) en solució aquosa.....	122
6.7. Conclusions	126
6.8. Bibliografia.....	127
Capítol 7. Conclusions.....	129
Annex 1.	135
Annex 2.	141

Abreviacions

AFM	Microscòpia de forces atòmiques
a_s	Àrea específica
ATR-FTIR	Espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier de reflexió atenuada
BSE	Espectroscòpia d'electrons retrodispersats
CA	Angle de contacte
CM	Microscòpia confocal
DRX	Difracció de raigs-X
EDS	Espectroscòpia d'energies dispersives
FE-SEM	Microscòpia electrònica de rastreig per emissió de camp
HLB	Balanç hidrofílic-hidrofòbic dels emulsionants
LPD	Dipòsit en fase líquida
Nnd	Distància entre nuclis veïns
RMS	Root Mean Square
SA	Angle de lliscament
SH	Superhidrofòbic
SQUID	Dispositiu superconductor d'interferència quàntica
TEM	Microscòpia electrònica de transmissió
TOF-SIMS	Espectrometria d'ions secundaris amb detector de temps de vol
XPS	Espectroscòpia fotoelectrònica
η	Rendiment de separació d'oli en aigua
v_s	Tensió d'enllaç simètrica

v_{as}	Tensió d'enllaç asimètrica
ξ	Ritme de separació d'oli en aigua

Abstract

In nature there are several animals or plants such as pond skaters (*Gerris remigis*), Lotus (*Nelumbo nucifera*) or rice leaves (*Oriza sativa*) that possess extraordinary capabilities like self-cleaning properties or resistance against environmental erosion. These properties are directly related to their structure as well as to their chemical composition. For the last years, materials scientists have tried to reproduce these natural surfaces to enhance these particular properties. This goal has established a new scenario for superhydrophobic surfaces known as biomimetics.

These surfaces are build up in two different levels. The first one is the microstructure while the second one corresponds to the nano contribution to the final system. The combination of both features leads to a hierarchical structure that is a key parameter for superhydrophobic surfaces. Indeed, these characteristics increase the surface roughness that combined with some chemical compounds such as fatty acids, make the surface energy decrease. In contrast, the contact angle between the surface and the water droplet increases until it reaches values higher than 150°. In addition, this innovative property conferred to the surfaces, also known as superwettability, opens a new scope as the wetting behaviour switches from a superhydrophobic state to a superoleophilic one when the solid-water-air system is changed to a solid-water-oil one.

It is noteworthy to mention that sustainability of materials and in particular of superhydrophobic surfaces is attracting more attention for the last years due to a scientific determination to prepare new and green materials. Fluorinated compounds have been the most common reactants used to produce hydrophobicity. An important point in their use is that they are extremely harmful for the environment and human beings; therefore, it is necessary to consider eco-friendly materials as well as reactants for their outdoor applications. Different chemical and physical approaches are employed in order to minimize this drawback. Among these approaches, the substitution of these compounds with other ones such as fatty acids that are present in nature has been studied as promising route because of its harmless quality.

The aim of this PhD thesis is the synthesis, characterization and degradation resistance study of superhydrophobicity using, among the rich variety of natural compounds and fatty acids available, lauric acid as the main reactant able to decrease the surface tension on metallic bulk and particle systems.

Characterisation techniques play an important role in order to determine the relationship between composition, structure and its surface properties. In addition, they help to figure out the mechanisms involved in the formation of the thin coating produced. Because of that, techniques such as X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) or Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) allow us identifying the chemical composition of the superhydrophobic coating at surface level. In addition, microscopic techniques such as Field Emission Scanning Electron Microscopy are particularly important to study the morphology of

surfaces. Therefore, identifying the hierarchical structure as well as the growth mechanism that in case of the formed coatings corresponds to a 3D structure following Volmer-Weber and Straski-Krastanov models.

This thesis is focused on three different superhydrophobic systems that have been obtained following alternative routes. On one hand the method for the coating formation is carried out by electrodeposition. On the other hand, high-energy ball milling is combined with liquid phase deposition. Additionally, the superhydrophobic systems are highly resistant against environmental effects such as abrasion or under UV light exposure.

Taking into account the surface properties of the as prepared superhydrophobic systems, different applications are proposed as innovative strategy for their use outdoors such as oil in water separation, water harvesting from fog and copper (II) removal from aqueous solutions.

Firstly, a superhydrophobic coating using electrodeposition on to UNS A91070 aluminium substrate has been prepared where $ZnCl_2$ and lauric acid ($C_{11}H_{23}COOH$) are used as reactants. Additionally, $\alpha-Al_2O_3$ with a diameter of $0.3 \mu m$ is also used in order to increase the durability of the coating against abrasion. The zinc laurate based coating reinforced with $\alpha-Al_2O_3$ particles reveals a Cassie-Baxter wetting state and superhydrophobic character with a water contact angle of 170° . Additionally, the alumina reinforcement increases the durability of the as prepared system and after severe tests like grinding-paper abrasion and rotary slurry tests where the water contact angle remained higher than 150° . Moreover, the wetting properties can switch from a superhydrophobic state to a superoleophilic one. The as prepared coating has showed excellent efficiency in oil/water separation (where the oils are hexane, petroleum ether or xylene). The efficiency is higher than 98 %.

Secondly, using electrodeposition of $MgCl_2$ and lauric acid ($C_{11}H_{23}COOH$) on to aluminium substrate a new sustainable coating has been prepared. Indeed, reactants as well as the superhydrophobic coating cannot be considered harmful for humans or environment. The as prepared coating exhibits a water contact angle of 155° . UV light exposure durability test is carried out and the water contact angle is not significantly modified and takes values higher than 150° what reveals high resistance under UV light exposure. It is noteworthy that due to the sustainable character of the coating it can be used in water harvesting from fog what is an innovative strategy in the field of superhydrophobic surfaces. In a fog chamber, the superhydrophobic coating allows water collection and presents an efficacy of 154 mg/cm^2 in a 90° tilt position.

Thirdly, a new superwetable system has been prepared combining two different methods: high-energy ball milling and after that liquid phase deposition of lauric acid in hydro-alcoholic solution on the nanostructured iron powder. High-energy ball milling reduces the particle size of the iron powder and confers a nanostructure after 12 h of process. Additionally, liquid phase deposition modifies the surface properties and functionalise it with laurate group what confers superhydrophobic properties with a water contact angle of 154° . Therefore, the

system allows oil in water separation such as hexane and petroleum ether from water. The as prepared iron powder remove oil from a stabilised emulsion of hexane in water with an efficiency higher than 96 %. Due to iron (bcc) intrinsic ferromagnetic properties it showed an excellent efficiency for the separation of the solid-oil system when an external magnetic field is applied. Moreover, iron powder is capable of removing copper (II) from aqueous solution without acidic conditions and at different concentrations.

In summary, this PhD thesis puts forward three innovative superhydrophobic systems that are applied to solve worldwide environmental problems such as oil in water separation and water harvesting from fog. These solutions opens a new scope in water purification in case of oil spill disasters or water collecting in lands that are experiencing water scarcity.

Resum

A la natura existeixen diferents animals o plantes com ara els sabaters (*Gerris remigis*), la flor de lotus (*Nelumbo nucifera*) o les fulles d'arròs (*Oriza sativa*) que presenten propietats extraordinàries com ara l'auto-neteja o bé la resistència enfront l'erosió ambiental. Aquestes propietats estan directament relacionades amb l'estructura així com també la composició química. En els darrers anys, la ciència de materials ha reproduït aquestes superfícies naturals per a millorar aquestes peculiars propietats. Aquest fet ha establert un nou escenari per a les superfícies superhidrofòbiques anomenat biomimetisme.

Aquestes superfícies estan constituïdes per dos nivells diferents. El primer és la microestructura mentre que el segon és la nanoestructura final del sistema. La combinació d'aquestes dues característiques porta a generar una estructura jeràrquica que és un factor determinant en les superfícies superhidrofòbiques. De fet, aquestes característiques augmenten la rugositat superficial que combinat amb alguns compostos químics, com ara l'àcid làuric, tendeixen a disminuir la tensió superficial. D'aquesta manera, l'angle de contacte entre la superfície i una gota d'aigua augmenta fins a assolir valors majors a 150°. A més, aquesta innovadora propietat conferida a les superfícies, coneguda també com a supermullabilitat, obre un nou escenari ja que el comportament de mullabilitat canvia d'un estat superhidrofòbic a un de superoleofílic quan el sistema sòlid-aigua-aire es canvia per un de sòlid-aigua-oli.

Cal destacar que la sostenibilitat dels materials i en particular la de les superfícies superhidrofòbiques ha esdevingut una àrea d'especial d'interès en els darrers anys donada una marcada determinació per preparar materials nous i sostenibles. Els compostos fluorats han estat uns dels reactius més comuns per generar superfícies amb propietats d'hidrofobicitat. Cal tenir en compte però que són compostos extremadament perjudicials per al medi ambient així com també per a les persones. En aquest sentit doncs, cal considerar l'ús de materials i reactius més sostenibles per aplicacions exteriors, on sovint s'empren diferents processos químics i físics per minimitzar aquest efecte perjudicial. De la mateixa manera, la substitució d'aquests compostos per d'altres com els àcids grassos, que estan presents a la naturalesa, s'han estat estudiant com una nova ruta donades les seves qualitats innòcues per a l'entorn.

L'objectiu d'aquesta tesi doctoral és la síntesi, caracterització i estudi de la degradació de la superhidrofobicitat emprant, en l'extensa varietat de compostos naturals i àcids grassos disponibles, l'àcid làuric com a principal reactiu per disminuir la tensió superficial en els sistemes metàl·lics.

Les tècniques de caracterització són d'especial interès per a determinar la relació entre la composició, l'estructura i les propietats superficials. A la vegada, aquestes permeten determinar els mecanismes involucrats en la formació del recobriment. Per aquest motiu, tècniques com l'Espectroscòpia Fotoelectrònica (XPS) o l'Espectroscòpia Infraroja per transformada de Fourier (FTIR) permeten identificar la composició química del recobriment superhidrofòbic a nivell de superfície. Així

mateix, les tècniques microscòpiques com l'Electrònica de Rastreig amb Emissió de Camp són particularment interessants per estudiar la morfologia de la superfície. De la mateixa manera, també permeten identificar l'estructura jeràrquica i el mecanisme de creixement que en el cas dels recobriments formats, que correspon a una estructura 3D seguint els modes de creixement de Volmer-Weber i Straski-Krastanov.

Aquesta tesi es centra en tres sistemes superhidrofòbics diferents que s'han obtingut emprant rutes alternatives. D'una banda, el mètode per generar el recobriment ha estat l'electrodeposició. I d'altra banda, la molta d'elevada energia combinada amb el dipòsit en fase líquida. Aquests sistemes superhidrofòbics són altament resistents en front agents ambientals com ara l'abradió o l'exposició a la llum UV.

Considerant les propietats superficials dels sistemes superhidrofòbics obtinguts, s'han proposat diferents aplicacions com a estratègies innovadores per al seu ús a l'exterior com ara la separació d'oli en aigua, la recollida d'aigua de boira i l'eliminació de coure (II) de solucions aquoses.

En primer lloc, s'ha preparat un recobriment superhidrofòbic emprant l'electrodeposició de $ZnCl_2$ i àcid làuric ($C_{11}H_{23}COOH$) com a reactius sobre un substrat d'alumini UNS A91070. A més, també s'utilitza $\alpha-Al_2O_3$ amb un diàmetre de $0.3 \mu m$ per millorar la durabilitat del recobriment enfront l'abradió. El recobriment en base laurat de zinc reforçat amb partícules $\alpha-Al_2O_3$ presenta un estat de mullabilitat de Cassie-Baxter i caràcter superhidrofòbic amb un angle de contacte de 170° . A més, el reforç d'alúmina augmenta la durabilitat del sistema i després de diferents assajos, com ara amb paper de desbast o bé amb rotació erosiva, l'angle de contacte segueix sent major a 150° . A la vegada, les propietats de mullabilitat poden canviar d'un estat superhidrofòbic a un de superoleofílic. El recobriment obtingut presenta una excel·lent capacitat de separació d'oli en aigua (on els olis són hexà, èter de petroli o xilè) amb una eficiència major al 98 %.

En segon lloc, emprant l'electrodeposició de $MgCl_2$ i àcid làuric ($C_{11}H_{23}COOH$) sobre el substrat d'alumini s'ha obtingut un nou recobriment sostenible. De fet, tant els reactius com el recobriment superhidrofòbic no es poden considerar perjudicials per als éssers humans o bé el medi ambient. El recobriment presenta un angle de contacte de 155° . Així mateix, es duu a terme un test de durabilitat en front l'exposició de llum UV i l'angle de contacte no es veu afectat d'una manera significant i pren valors superiors als 150° , tot indicant una elevada resistència a la llum UV. Donada la sostenibilitat del recobriment, aquest es pot emprar per a la recollida d'aigua de boira com a innovadora estratègia en el camp de les superfícies superhidrofòbiques. En un canbra de boira, el recobriment permet recollir aigua amb una eficàcia de 154 mg/cm^2 en posició vertical de 90° .

En tercer lloc, s'ha obtingut un sistema supermullable combinant dos mètodes diferents: la molta d'elevada energia seguida del dipòsit en fase líquida d'àcid làuric en solució hidroalcohòlica en la pols de ferro nanoestructurada. La molta d'elevada energia redueix la mida de partícula de la pols de ferro i li confereix una

nanoestructura després de 12 h de procés. A més, el dipòsit en fase líquida modifica les propietats superficials de la pols i aquesta es funcionalitza amb el grup laurat fet que li dóna propietats superhidrofòbiques amb un angle de contacte de 154° . A més, el sistema permet separar oli, com ara hexà i èter de petroli, d'aigua. La pols de ferro preparada elimina l'oli d'una emulsió estabilitzada d'hexà en aigua amb una eficiència del 96 %. Donades les propietats ferromagnètiques intrínseques del ferro (bcc) es demostra una excel·lent separació del sistema sòlid-oli quan un camp magnètic extern és aplicat. De la mateixa manera, la pols de ferro permet eliminar coure (II) de dissolucions aquoses sense la presència d'àcids i en diferents concentracions.

En resum, aquesta tesi doctoral posa de manifest tres sistemes superhidrofòbics innovadors que s'apliquen per poder solucionar problemes ambientals globals com és la separació d'oli en aigua o bé la recollida d'aigua de boira. Aquestes propostes obren una finestra d'oportunitat en la purificació d'aigües en el cas dels abocaments o bé la recollida d'aigua en zones que pateixen sequera severa.

Capítol 1 Introducció

1.1. INTRODUCCIÓ

Els materials i superfícies amb propietats superhidrofòbiques són ben coneguts i en especial estan presents en diferents éssers vius com ara plantes o bé animals. Alguns exemples en són la coneguda flor de lotus (*Nelumbo nucifera*) amb propietats d'auto neteja a la seva superfície, els sabaters que poden caminar lliurement sobre l'aigua (*Gerris remigis*) o bé les fulles d'arròs (*Oryza sativa L.*) que presenten també propietats d'auto-neteja, en aquest cas direccional, així com elevada resistència a l'erosió causada pels elements atmosfèrics [1–3].



Figura 1.1. Flor de lotus (Nelumbo nucifera) a l'edifici històric de la Universitat de Barcelona.

Si bé és cert que aquests éssers han estat estudiats profundament i per tant s'ha pogut establir quina és la relació entre la seva naturalesa – ja sigui química o bé estructural- amb les seves propietats, i en especial aquelles propietats de mullabilitat o bé de resistència a l'abradió; els darrers 10 anys la ciència i la tecnologia han evolucionat per poder reproduir aquestes propietats en nous i millorats materials. El fet de voler i finalment reproduir aquestes superfícies per millorar-les s'anomena biomimètica, i fou descrit inicialment per el jove investigador Otto Schmitt (1957) durant la seva tesi doctoral en que reproduïa l'activitat elèctrica de les neurones [4].

El cas més conegut d'un ésser viu que presenta propietats superhidrofòbiques és la *Nelumbo nucifera* [5–8] doncs presenta una estructura organitzada en diferents nivells de jerarquització (Figura 1.2) que són les microestructures formades per les cèl·lules epidèrmiques cobertes per unes estructures tubulars. Les mesures de l'angle de contacte entre la superfície de la fulla i una gota d'aigua presenten valors de 164° [2].

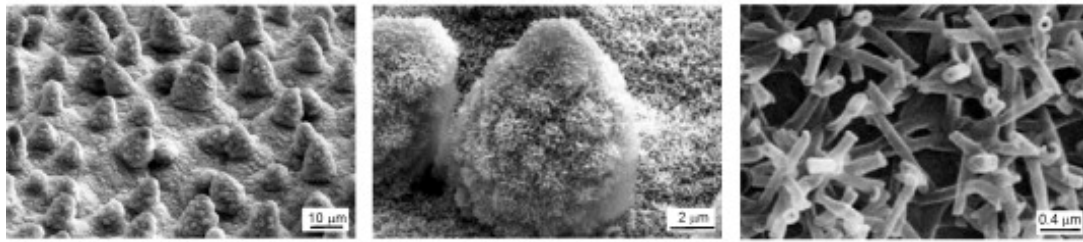


Figura 1.2. Estructura jeràrquica de les fulles de la flor *Nelumbo nucifera* (adaptat de B. Bhushan i Y. C. Jung [1]).

Un altre exemple també a tenir en compte són les fulles d'arròs (*Oryza sativa L.*) amb un angle de contacte de 164° [2,3,9]. Aquestes fulles més enllà de presentar propietats superhidrofòbiques també són elevadament resistents a fenòmens externs com ara l'erosió per partícules sòlides abrasives presents a la natura; aquesta elevada durabilitat és deguda a la presència de nanopartícules (NP) de SiO_2 tant a la superfície de la fulla com a les zones internes d'aquestes (Figura 1.3).

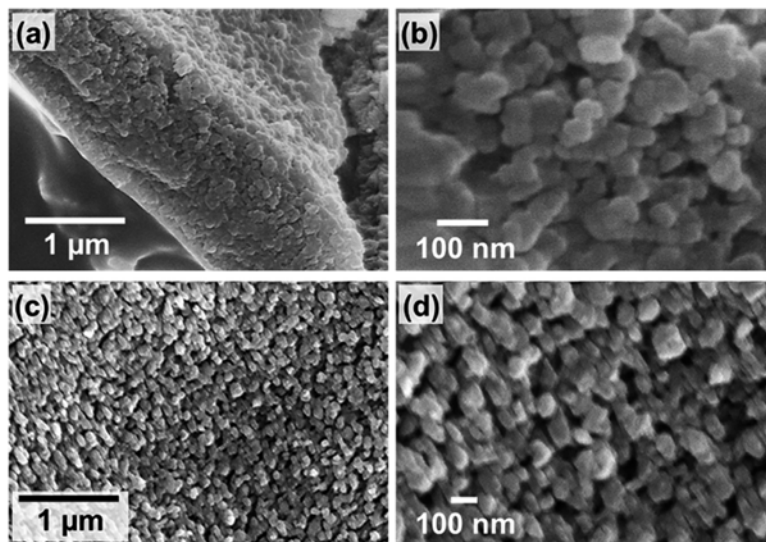


Figura 1.3. Micrografies SEM d'*Oryza sativa L.* que contenen les nanopartícules de SiO_2 (adaptat de H. Imai et al. [3]).

1.2. MULLABILITAT

Inicialment per poder explicar la mullabilitat com a fenomen físic és necessari definir què és l'angle de contacte (CA) i quines són les forces que hi participen en el procés de mullat.

1.2.1. MODES DE MULLAT

Per a poder definir la mullabilitat així com l'angle de contacte, cal considerar el sistema sòlid-líquid-aire a pressió i temperatures constants. En el moment en que el líquid està en contacte amb la superfície sòlida, l'atracció molecular tendeix a reduir l'energia del sistema per sota del que serien ambdues fases per separat. Aquest comportament el descriu l'equació de Dupré (Eq. 1-1).

$$W_{SL} = \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL} \quad (\text{Eq. 1-1})$$

On W_{SL} és el treball d'adhesió per unitat d'àrea i γ és la tensió superfície – o energia superficial- entre les tres fases del sistema sòlid-aire (SA), líquid-aire (LA) i sòlid-líquid (SL). D'altra banda, assumint que la gota del líquid està en contacte amb la superfície sòlida i a més en estat d'equilibri, es pot definir l'angle de contacte (θ_0), que vindrà determinat en minimitzar l'energia total (E_{tot}) del sistema, on a més cal tenir present que pren especial importància la superfície de contacte entre el líquid-aire (A_{LA}) així com la del sòlid-líquid (A_{SL}).

$$E_{tot} = \gamma_{LA}(A_{LA} + A_{SL}) - W_{SL}A_{SL} \quad (\text{Eq. 1-2})$$

De l'expressió anterior (Eq. 1-2) s'assumeix que la pressió i el volum són constants, i per tant el sistema està en equilibri termodinàmic $dE_{tot} = 0$. I que a més l'energia gravitacional és negligible doncs la densitat (ρ) de la gota és menor que la longitud de capil·laritat $(\gamma_{LA}/\rho g)^{1/2}$ (Eq. 1-3). A la vegada, considerant geomètricament el volum de la gota i assumint-lo constant se'n deriva l'equació 1-4.

$$\gamma_{LA}(dA_{LA} + dA_{SL}) - W_{SL}dA_{SL} = 0 \quad (\text{Eq. 1-3})$$

$$\frac{dA_{LA}}{dA_{SL}} = \cos \theta_0 \quad (\text{Eq. 1-4})$$

Tenint en compte les expressions prèviament descrites (Eqs. 1-1, 1-3 i 1-4) es dedueix l'equació de Young (Eq. 1-5) que relaciona el valor de l'angle de contacte θ_0 amb les tensions superficials del sistema sòlid-líquid-aire.

$$\cos \theta_0 = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad (\text{Eq. 1-5})$$

Havent definit què és l'angle de contacte i aquelles components que el formen, és d'especial interès poder perfilar quins són els dos possibles modes de mullat que finalment explicaran com es comporta una gota de líquid, en aquest cas aigua, en una superfície sòlida. Aquest dos modes de mullat són els de Wenzel i el de Cassie-Baxter.

En el primer cas, Robert N. Wenzel (1936) [10] establí que la rugositat d'una superfície sòlida és la principal causa que defineix l'angle de contacte; a la vegada considerà que la interfase líquid-sòlid, és homogènia; així doncs, la superfície d'aquesta superfície rugosa la fa respecte una de llisa. En aquest sentit, es pot definir l'equació de Wenzel (Eq. 1-6), on l'angle de contacte d'una superfície

sòlida rugosa (θ) varia respecte al d'una superfície sòlida llisa (θ_0) segons un factor de rugositat ($R_f > 1$).

$$\cos \theta = \frac{dA_{LA}}{dA_F} = \frac{A_{SL}}{A_F} \frac{dA_{LA}}{dA_{SL}} = R_f \cos \theta_0 \quad (\text{Eq. 1-6})$$

$$R_f = \frac{A_{SL}}{A_F} \quad (\text{Eq. 1-7})$$

Tal i com indica l'equació 1-7, el factor de rugositat es defineix com el quocient entre l'àrea de la fase sòlid-líquid respecte l'àrea projectada sobre la superfície llisa. L'equació de Wenzel permet explicar com varia la mullabilitat d'una superfície segons el factor R_f de rugositat i els angles de contacte. Així doncs, per a superfícies hidrofòbiques ($\theta_0 > 90^\circ$) aquestes són més hidrofòbiques en augmentar la seva rugositat, de la mateixa manera es comporten també les hidrofíliques ($\theta_0 < 90^\circ$) doncs a més rugositat, menor és angle de contacte.

El segon cas, és el mode de mullat de Cassie-Baxter (1944) [11] i a diferència del que exposa el model de Wenzel, estableix que la interfase entre la gota d'aigua i la superfície sòlida, és heterogènia. És a dir, la interfase està formada per una fracció sòlid-líquid i líquid-aire. Així doncs si es combina l'Eq. 1-7 amb la de Cassie (Eq. 1-8), considerant que la fracció sòlid-líquid respon a la condició $f_1 = f_{SL}$, $\theta_1 = \theta_0$ i que la líquid-aire queda condicionada per $f_2 = f_{LA} = 1 - f_{SL}$, $\cos \theta_2 = -1$, s'obté l'equació de Cassie-Baxter (Eq. 1-9).

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (\text{Eq. 1-8})$$

$$\cos \theta = R_f f_{SL} \cos \theta_0 - 1 + f_{SL} \quad (\text{Eq. 1-9})$$

Ambdós modes de mullat es poden esquematitzar amb la següent Figura 1.4, on el model de l'esquerra correspon al cas de Wenzel i il·lustra com la fase líquida mulla totalment la superfície rugosa de la fase sòlida. Mentre que en el cas del model de Cassie-Baxter, la il·lustració de la dreta, mostra el sistema heterogeni doncs és l'aire (o la fase gas) que ocupa zones concretes de la rugositat de la superfície que no omple l'aigua.

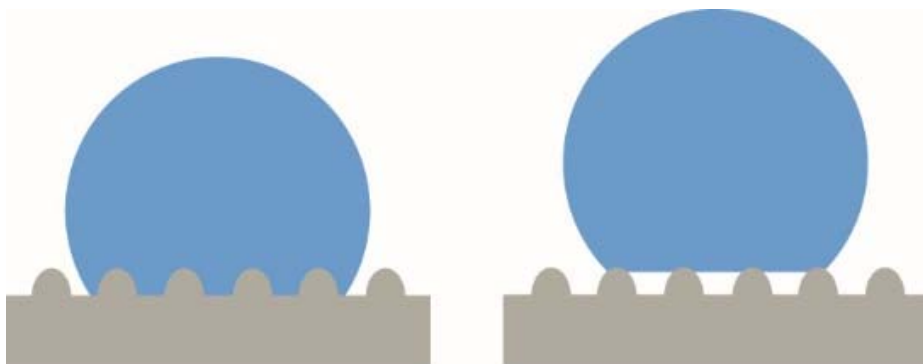


Figura 1.4. Wenzel (esquerra) i Cassie-Baxter (dreta).

En els dos modes de mullat descrits prèviament, els autors consideren que la superfície ha d'ésser rugosa per a poder variar la seva tensió superficial i com a conseqüència la mullabilitat del substrat. Malgrat aquestes premisses són correctes, el cert és que també cal considerar com ha de ser aquesta rugositat esmentada i definir quina ha de ser l'estructura final. En aquest sentit la superfície final ha de combinar una microestructura i una nanoestructura per així modificar les propietats de superfície; aquesta combinació és l'anomenada estructura jeràrquica (Figura 1.5). Així doncs, el fet que la superfície presenti aquesta nova estructura ordenada en dos nivells diferents permet poder acumular un major volum d'aire en els seus propis forats. Així doncs, en dipositar una gota d'aigua de manera estàtica sobre la superfície, es genera el sistema aigua-aire-sòlid; gràcies a que l'aire ocupa aquests buits de l'estructura, es redueix l'àrea de contacte entre el sòlid i l'aigua conferint així propietats de supermullabilitat segons la tensió superficial intrínseca del material sòlid [1].

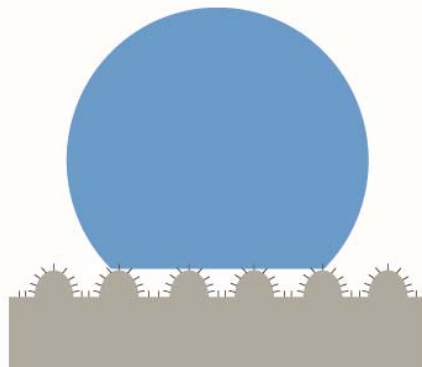


Figura 1.5. La combinació d'una microestructura amb una nanoestructura genera l'estructura jeràrquica necessària per canviar les propietats superficials.

1.2.2. TIPUS DE MULLABILITAT

Un cop havent definit els dos possibles modes de mullat que pot presentar una gota d'aigua sobre una superfície sòlida, pren especial interès poder definir quines són les diferents maneres en que un líquid pot mullar - o no- el sòlid. Segons l'angle de contacte estàtic (SCA) que presenti aquest sistema, la mullabilitat queda restringida a quatre possibilitats [12]. Si l'angle de contacte és menor de 5° i aquest es forma en un temps igual o inferior a 0,5 s, la superfície és superhidrofilica; en el cas que l'angle sigui menor a 90° aquest serà hidrofílic. Si la superfície presenta valors de CA entre 90° i 150° aquesta és hidrofòbica i en el cas extrem en que l'angle de contacte és major a 150° , el material presentarà propietats superhidrofòbiques. A la vegada, es pot definir també l'angle de lliscament, on aquest ve determinar per la inclinació necessària que cal donar a una superfície plana per a que la gota d'aigua rodoli per la seva superfície, és a dir, llisqui per ella. Si el valor d'aquest angle és menor de 10° , la superfície presentarà propietats d'autoneteja [1].

Considerant les propietats de mullabilitat de les superfícies superhidrofòbiques en el sistema aigua-aire-sòlid, es pot tenir en compte variar aquest sistema i per tant constituir-ne d'altres on hi intervingui el sòlid com a constant però variant la naturalesa dels altres dos fluids. En aquest sentit, inicialment es poden considerar com a estats de mullabilitat intrínseca els hidrofòbic, hidrofílic, oleofòbic i oleofílic. Si en aquests estats intrínsecs la superfície està estructurada de manera jeràrquica, els estats augmenten fins a un total de 64. Aquest augment és causat bàsicament en el canvi dels fluids emprats en els diferents sistemes, canviant entre aigua, oli i aire i generant en aquest sentit estats com ara superareofílic, superhidrofòbic, superoleofílic o bé superoleofòbic entre molts d'altres [13,14]. D'aquests un dels que pren especial importància en els darrers anys és la capacitat que presenten la superfícies superhidrofòbiques de variar el seu comportament a superfícies superoleofíliques canviant el seu entorn, i enlloc de presentar el sistema amb aire el presenten amb oli, on aquest i com en el cas de l'aire, ocupa els buits superficials i s'adsorbeix a la mateixa superfície del material (Figura 1.6).

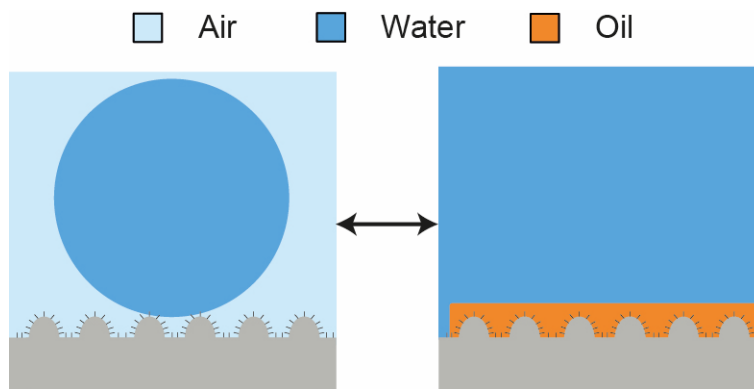


Figura 1.6. L'estat superhidrofòbic aigua-aire-sòlid canvia a superoleofílic en el sistema aigua-oli-sòlid sota aigua.

Aquest comportament permet poder establir nous usos i aplicacions d'aquests materials amb propietats anomenades de supermullabilitat [15]. De fet els darrers anys s'han preparat materials que presenten aquestes noves característiques i que, per tant, permeten separar oli d'aigua ja sigui en sistemes d'ambdues fases separades així com també en sistemes estabilitzants emprant emulsionants. En aquest sentit alguns dels materials utilitzats són tela de cotó preparada amb dipòsit físic de vapor (PVD) de polianilina i seguidament funcionalitzada amb alquil silans [16]; espuma modificada amb metiltriclorosilà (MTCS) emprant el mètode sol-gel que permet separar olis de diferents naturaleses com ara hexà, benzina o bé oli de cacauet [17]; malles metàl·liques modificades via *spray coating* amb pols de blat de moro [18] o bé esponges de poliuretà (PU) amb nanodiamants hidroxilats i recoberts amb polidopamina (PDA) i fluorocarbonis [19].

1.3. TENSÍO SUPERFICIAL

Si bé a l'apartat 1.2 es detalla quin és el paper de la tensió superficial (γ) en els diferents modes de mullat d'una superfície així com l'efecte que presenta en el sí de l'equació de Young, el contingut explicat només fa referència a la seva component física o matemàtica. Més enllà d'aquesta definició, cal tenir present que la tensió superficial es pot variar notablement emprant diferents reactius o compostos químics per modificar-la o com és el cas dels materials superhidrofòbics, reduir-la per així aconseguir propietats de supermullabilitat.

Donat que les superfícies amb propietats superhidrofòbiques estan funcionalitzades amb compostos orgànics, aquests presenten un cap hidrofílic, com ara el grup carboxil, i una cua hidrofòbica que és la resta de la cadena alquíllica; així doncs, aquestes cues s'empren per reduir l'energia de superfície i segueixen l'ordre $\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{CF}_2 > \text{CF}_2\text{H} > \text{CF}_3$ [20–23]. Experimentalment s'han emprat un gran nombre d'aquests compostos per a modificar l'energia superficial, en el cas dels fluorosilans alguns exemples són el trimetilclorosilà (TCMS) [24] o bé 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctiltrietoxilà (FAS) [25]. Respecte a les cadenes alquílques saturades únicament amb H, també s'han investigat i especialment l'ús dels àcids grassos com a compostos amb cadenes hidrofòbiques llargues com ara l'àcid esteàric [26], el cinàmic [27] o bé el làuric [28].

1.4. MÈTODES PER ACONSEGUIR SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÒBIQUES

Els materials i superfícies superhidrofòbiques així com les que presenten propietats de supermullabilitat es poden obtenir amb diferents mètodes i processos que poden involucrar des d'una única etapa fins a successives etapes per acabar modificant l'estructura superficial del material. Aquests diferents processos que es poden seguir per a desenvolupar aquests materials o bé superfícies, es poden dividir en dos grans grups que són els anomenats *top-down* i *bottom-up* [29,30]. Sense voler entrar en profunditat en les diferències entre aquests dos grups, doncs prenen més importància i interès aquelles que permeten modificar la mullabilitat superficial, ambdós estratègies es diferencien segons el material de partida, és a dir, el top-down inicialment parteix d'un material massís (*bulk*) i emprant diferents metodologies, la mida del material es redueix successivament fins a la mesura desitjada ja sigui a l'escala dels micròmetres o bé els nanòmetres. En el cas oposat, els mètodes coneguts com a bottom-up parteixen sovint de molècules que en reaccionar entre elles generen estructures majors fins a la nano-escala o la micro-escala. Alguns dels processos que queden englobats en ambdós mètodes es recullen a la Taula 1-1 i aquests sovint són emprats també per a generar superfícies superhidrofòbiques com ara el dipòsit químic de vapor de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecil acrilat-etilè glicol diacrilat [p(PFDA-co-EGDA)] sobre un substrat de coure [31]. Per a conferir propietats superhidrofòbiques al cotó s'utilitza el mètode de sol-gel emprant com a reactius tetraetoxilà (TEOS), polidimentilsiloxà (PDMS) i polifosfat d'amoni (APP) [32]

Taula 1-1. Exemples de mètodes classificats segons Top-down o Bottom-up.

Top-down	Bottom-up
Ablació làser	Electrodeposició
Atac químic	Coprecipitació
Litografia de nanoimpressió	Sol-Gel
High-Energy Ball Milling	Hidrotermal

1.5. SOSTENIBILITAT

Un dels grans reptes que té la ciència en general i en particular la química és dur a terme reaccions químiques que siguin completament sostenibles o bé, en el cas que s'hagin d'emprar reactius nocius, aquests estiguin en les quantitats mínimes i justes per obtenir els productes desitjats i evitar d'aquesta manera, excés de reactius sense reaccionar o bé subproductes de reacció que són altament perjudicials per al medi ambient. La coneguda com a química verda o bé química sostenible es basa en 12 principis que van des de prevenir el malbaratament de reactius, emprar síntesis menys perilloses o bé l'ús de catalitzadors [33,34].

Com s'ha vist prèviament els compostos que presenten enllaç C-F són aquells que majoritàriament permeten disminuir la tensió superficial. Tot i això, és conegut que aquests fluoro-compostos presenten elevada toxicitat així com greus problemes ambientals donada l'elevada permanència [35]. És en aquest sentit que en els darrers anys tal i com s'explica més detallat en el Capítol 2, les superfícies superhidrofòbiques tendeixen a no emprar compostos que continguin fluorurs o bé elements similars que permetin reduir la tensió superficial [36,37].

Taula 1-2. Reactius base de síntesi de materials superhidrofòbics freqüents en la bibliografia amb els riscos associats.

Reactius	Mètode	CA	Classificació de perill*	Ref.
PECA/MCB	Polimerització	72°	Perill per la salut i medi ambient	[38]
TMCS	Replicat	121°	Corrosiu, greu perill per la salut i toxicitat aguda	[24]
FAS	Bioreplicat	135°	Greu perill per la salut	[25]
PP/Cloroform	Electrodeposició	150°	Greu perill per la salut i toxicitat aguda	[39]

PECA: polietilcianoacrilat; MCB: Clorobenzè TMCS: Trimetilclorosilà; FAS: 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctiltriètoxosilà; PP: polipropolè
*European Chemical Agency (ECHA)

La Taula 1-2 mostra alguns exemples de materials o bé reactius trobats en la bibliografia que per a preparar materials superhidrofòbics empenen reactius o bé dissolvents que presenten toxicitat per a persones, toxicitat severa o problemes per el medi ambient. Aquest resum permet veure com l'ús del fluorosilà (FAS) [40]

o bé de clorosilà TCMS [24] comporten greus problemes per la salut de les persones així com perjudicis per el medi ambient; aquestes dues característiques d'aquests reactius contradiuen frontalment les principis de la química verda i per tant es fa imprescindible dissenyar síntesis o bé processos d'obtenció de materials superhidrofòbics que no presentin aquests compostos halogenats.

També amb aquests exemples es pot veure clarament com sovint per dotar una superfície de propietats superhidrofòbiques s'empren reactius que no són sostenibles; és en aquest sentit que pren especial interès poder emprar reactius que no presentin cap toxicitat o bé perillositat com ho són els àcids grassos. Aquests compostos presenten una cadena alquíllica llarga que te propietats hidrofòbiques, aquest fet doncs permet emprar-lo per modificar la mullabilitat d'una superfície i així conferir propietats superhidrofòbiques.

1.6. MODES DE CREIXEMENT DE CAPES FINES SOBRE SUPERFÍCIES

Els recobriments sobre materials com ara els substrats metàl·lics presenten tres modes de creixement diferents segons el mecanisme de creixement així com la morfologia final que es genera sobre la superfície [41–45]. Aquests tres mecanismes, anomenats també primaris, depenen de l'energia d'enllaç del metall a dipositar i del mateix substrat que ha d'ésser de diferent naturalesa que el metall en solució. Així doncs, si l'energia d'enllaç del metall respecte el substrat és menor que la del metall, es genera una estructura 3D i el mecanisme correspon al model de Volmer-Weber (Figura 1.7 esquerra). D'altra banda si l'energia d'enllaç del metall sobre el substrat és major que la del metall, els nuclis originaris s'orienten epitaxialment, mecanisme també conegut com a capa-a-capça (layer-by-layer); aquest model rep el nom de Frank-van der Merwe (Figura 1.7 centre). Finalment, també existeix un mode de creixement entremig dels dos anteriors anomenat de Straski-Krastanov o de capa-més-illa (layer-plus-island) i es caracteritza per combinar les etapes inicials del creixement horitzontal epitaxial seguit d'un creixement en 3D en les primeres capes del recobriments (Figura 1.7 dreta).

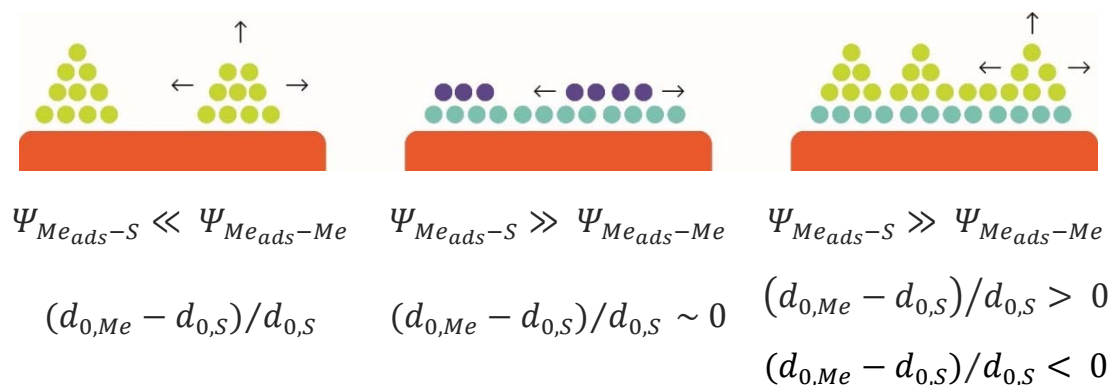


Figura 1.7. Mecanismes de creixement (esquerra) Volmer-Weber; (centre) Frank-van der Merwe i (dreta) Straski-Krastanov. Les fletxes indiquen les diferents direccions de creixement del recobriments. (Equacions adaptades de [45]).

El comportament i la relació entre el metall i el substrat es poden descriure formalment segons les expressions descrites a la Figura 1.7 [45]. En aquest sentit, la lletra Ψ indica l'energia d'enllaç en relació al metall adsorbit a la superfície (Me_{ads}) respecte al substrat (S) o bé el mateix metall (Me). A la vegada, cal tenir en compte per determinar el mode de creixement l'afinitat entre el substrat i el metall adsorbit, aquesta afinitat ve determinada per la relació entre les distàncies entre àtoms o bé del substrat ($d_{0,S}$) o bé entre els del metall adsorbit ($d_{0,Me}$).

Aquests mecanismes de creixement de recobriments sobre substrats, i en aquest cas particular de l'alumini com a substrat seleccionat en aquest treball, porten a poder identificar emprant la microscòpia electrònica a diferents temps d'electrodeposició l'estructura obtinguda al final del procés i així establir una relació entre el mecanisme, l'estructura final i l'estructura jeràrquica necessària per a conferir propietats de supermullabilitat a un material. En aquest sentit, pren especial importància el mecanisme de Volmer-Weber o bé el de Straski-Krastanov doncs ambdós generen una estructura tridimensional que amb tota probabilitat modificarà les propietats superficials del recobriment.

1.7. ROBUSTESA

La durabilitat de les superfícies superhidrofòbiques és un important repte científic i a la vegada tecnològic per determinar la seva aplicabilitat sense afectar a les extraordinàries propietats de mullabilitat. En aquest sentit, per generar recobriments sense propietats superhidrofòbiques però amb una elevada robustesa s'han emprat diferents mètodes com ara la l'electrodeposició de nanopartícules d' Al_2O_3 en un bany de Watt ($NiSO_4 \cdot 7 H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ i $B(OH)_3$) per millorar la duresa del recobriment [46–48]. També emprant un bany de Watt amb partícules d'alúmina i incorporant grafit s'han estudiat les propietats del recobriment obtingut com ara la duresa combinant dos mètodes com són l'electrodeposició i l'electroforesi [49]. A la vegada l'electrodeposició sense presència de corrent externa (*electroless process*) de NiP sobre un substrat d'acer AISI 1045 amb nanopartícules d'alúmina permet millorar també la duresa del recobriment obtingut [50].

Un cop descrits alguns exemples de com millorar la duresa de recobriments i en especial l'ús de l'alúmina per millorar la resistència al desgast, cal considerar quins són els mètodes que s'usen per a millorar la durabilitat dels recobriments amb propietats superhidrofòbiques així com determinar quins són els reactius o materials emprats. En aquests sentit i com en alguns dels casos anteriors basats en el bany de Watt també s'hi han afegit partícules de politetrafluoroetilè (PTFE) per millorar les propietats del recobriment i en especial la microduresa en zones concretes del material [51].

Per avaluar la durabilitat dels materials superhidrofòbics cal dir que fins ara no hi ha cap metodologia clarament establerta, o dit d'una altra manera, no hi ha cap norma estandaritzada que permeti discernir d'una manera clarament objectiva la durabilitat d'aquests materials. Malgrat aquest fet, els darrers anys s'han establert

alguns mètodes per a estudiar aquestes propietats mecàniques i poder – si és possible- comparar els resultats entre materials [52,53].

Per a determinar la durabilitat d'aquestes superfícies es poden emprar diferents mètodes que es poden dividir en tres grans blocs [54] organitzats segons les propietats que s'avaluen:

- 1) Durabilitat d'adhesió: comprèn alguns tests com ara el *peeling test* o test d'arrencat superficial per arrencar matèria de les capes superiors del recobriments. D'aquesta manera es pot estudiar i determinar la resistència que presenta un recobriments en general i un de superhidrofòbic en particular en front una cinta adhesiva. El procediment consisteix en fer diferents cicles i, mesurar l'angle de contacte (CA) així com el de lliscament (SA) per indicar la durabilitat de la superfície en front aquest assaig. Així mateix, si al recobriments s'hi generen unes marques en forma de quadricula es pot avaluar d'una manera més severa quina és la resistència d'aquest al ésser arrencat per la cinta adhesiva. En aquest sentit un recobriments de coure modificat amb àcid esteàric per disminuir la tensió superficial s'assaja amb el present test per determinar l'adhesió sobre el mateix substrat (Figura 1.8) [55].

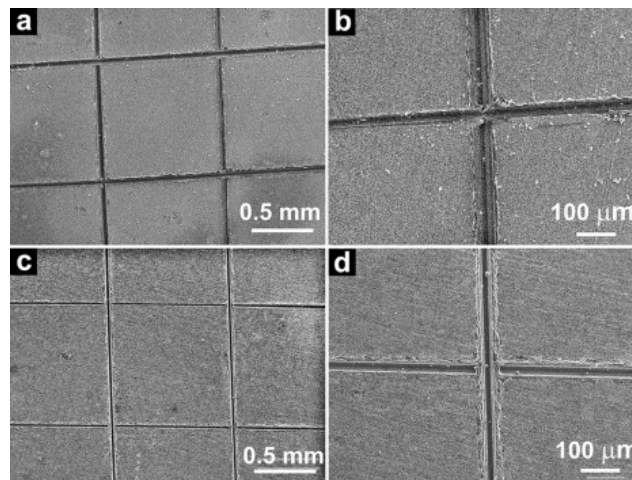


Figura 1.8. *Peeling test* sobre marques creuades per avaluar la resistència així com l'adhesió d'un recobriments superhidrofòbic (adaptat de L. Liu et al. [55]).

- 2) Abrasió tangencial: aquest mètode consisteix en posar en contacte dos sòlids, on un d'ells és el material superhidrofòbic, i desplaçar-ne l'altre per així avaluar com afecta l'abradió tangencial sobre el mateix recobriments. Aquest assaig presenta múltiples variants segons el sòlid que s'usi per deteriorar la superfície. Alguns exemples són l'abradió lineal on un abradió es mou constantment endavant i endarrere sobre el recobriments per avaluar la durabilitat o l'ús d'una ganiveta per proferir un dany sever sobre el material i estudiar el comportament superhidrofòbic en aquesta zona i el seu entorn, especialment pel que fa al lliscament de la gota sobre la

superfície. Per últim i el mètode més emprat, és l'ús del paper abrasiu de SiC en contacte amb la superfície per determinar després de diferents cicles com ha variat tant la morfologia del recobriment en front l'abrasió així com mesurar els angles de contacte i de lliscament. En aquest sentit i per il·lustrar el mètode amb un exemple un acer 1045 tractat per a que presenti propietats superhidrofòbiques [40] s'assaja pel mètode de l'abrasió emprant paper abrasiu de P800 (SiC) aplicant un pes de 500 g a sobre i desplaçant el material 110 cm; els resultats de l'assaig mostren com l'angle de contacte disminueix de 160° a 152° i el de lliscament augmenta fins a 8° (Figura 1.9).

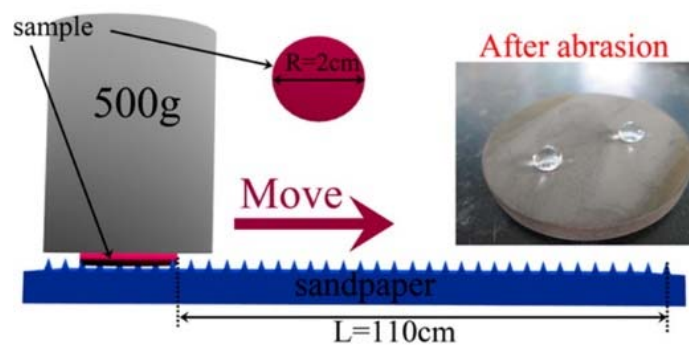


Figura 1.9. Test abrasiu sobre un acer 1045 per determinar les propietats de mullabilitat després de l'abrasió (adaptat de N. Wang et al. [40]).

- 3) Durabilitat dinàmica: els tests dinàmics pretenen determinar quina és la durabilitat dels recobriments superhidrofòbics en condicions simulades de servei on existeix un sòlid, fluid o bé la combinació dels dos que actua com a material abrasiu de la superfície. Principalment hi ha dos possibles assajos per dur a terme, el primer consisteix en fer impactar un sòlid – com ara SiO_2 o bé Al_2O_3 - sobre la superfície d'interès situada a 45° de l'horitzontal; modificant l'alçada d'impacte es pot estudiar com afecta el sòlid a les propietats de mullabilitat. D'altra banda, també es pot dur a terme un assaig dinàmic emprant els mateixos materials sòlids citats prèviament on aquests estan en suspensió en aigua i en constant agitació. El material superhidrofòbic es sotmet a rotació continuada a diferents velocitats per així estudiar com el sòlid és capaç de malmetre la superfície. Com a exemple d'aquest assaig es preparà un polímer micro i nano-estructurat amb propietats superhidrofòbiques (Figura 1.10) que es va sotmetre a rotació abrasiu per determinar la seva durabilitat [56].

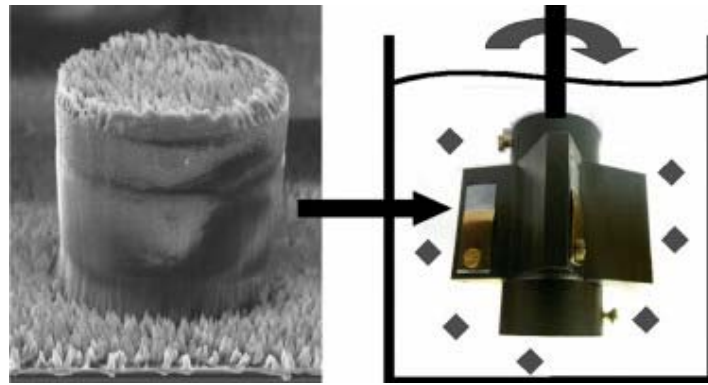


Figura 1.10. Assaig de rotació abrasiva sobre un polímer amb propietats superhidrofòbiques (adaptat de V. Jokinen [56]).

Diferents mètodes químics i/o físics així com la combinació d'aquests permeten obtenir materials i superfícies que presentin propietats superhidrofòbiques. Així doncs, alguns exemples de materials superhidrofòbics que presenten notables propietats de durabilitat aplicant algun dels assajos prèviament descits són un substrat d'alumini amb superhidrofòbic-superoleofòbic preparat per atac químic, on inicialment s'usa àcid clorhídric per eliminar la capa superficial d'alúmina i una segona etapa on s'empra una solució de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3 per generar l'estructura jeràrquica [57]. L'angle de contacte entre la superfície i una gota d'hexadecà presenta un valor de $152^\circ \pm 2$ i després de l'assaig de durabilitat aquest roman per sobre dels 150° . Així mateix, en una silicona preparada utilitzant com a reactius aigua i polidimetilsiloxà (PDMS) s'estudia la durabilitat d'aquesta emprant l'assaig d'abrasió amb paper abrasiu de SiC (P400 i P600); tant abans com després d'aquest assaig l'angle de contacte entre la superfície del material i la gota d'aigua és superior als 150° evidenciant la robustesa d'aquest sistema en front l'abrasió severa [58]. Més enllà de l'assaig d'abrasió també s'empra sovint l'impacte de partícules sòlides sobre la superfície a assajar, així doncs un alumini amb propietats superhidrofòbiques presenta inicialment un angle de contacte de 170° després dels primers 10 min d'impacte del sòlid, l'angle de contacte pren un valor de 155° [59].

1.8. BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Bhushan, Y.C. Jung, Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2010) 1–108. doi:10.1016/j.pmatsci.2010.04.003.
- [2] G.D. Bixler, B. Bhushan, Rice and butterfly wing effect inspired low drag and antifouling surfaces: A review, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 40 (2015) 1–37. doi:10.1080/10408436.2014.917368.
- [3] K. Sato, N. Ozaki, K. Nakanishi, Y. Sugahara, Y. Oaki, C. Salinas, S. Herrera, D. Kisailus, H. Imai, M.J. Collins, J. Li, H.C. Schröder, J. Aizenberg, Y. Dauphin, D. Kisailus, D.E. Morse, Effects of nanostructured biosilica on rice plant mechanics, *RSC Adv.* 7 (2017) 13065–13071. doi:10.1039/C6RA27317C.
- [4] J.M. Harkness, In Appreciation: A Lifetime of Connections: Otto Herbert Schmitt, 1913 - 1998, *Phys. Perspect.* 4 (2002) 456–490. doi:10.1007/s000160200005.
- [5] K. Liu, L. Jiang, Bio-Inspired Self-Cleaning Surfaces, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42 (2012) 231–263. doi:10.1146/annurev-matsci-070511-155046.
- [6] Z.-H. Zhang, X.-J. Li, L.-O. Ren, J. Peng, J.-K. Xu, Y.-H. Liang, From natural to biomimetic: The superhydrophobicity and the contact time, *Microsc. Res. Tech.* 79 (2016) 712–720. doi:10.1002/jemt.22689.
- [7] N.A. Patankar, Mimicking the lotus effect: Influence of double roughness structures and slender pillars, *Langmuir.* 20 (2004) 8209–8213. doi:10.1021/la048629t.
- [8] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1857–1860. doi:10.1002/adma.200290020.
- [9] S. Yamanaka, H. Takeda, S. Komatsubara, F. Ito, H. Usami, E. Togawa, K. Yoshino, Structures and physiological functions of silica bodies in the epidermis of rice plants, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009). doi:10.1063/1.3232204.
- [10] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994. doi:10.1021/ie50320a024.
- [11] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Physics (College Park, Md.)*. (1944) 546–551. doi:10.1039/tf9444000546.
- [12] N. Nuraje, W.S. Khan, Y. Lei, M. Ceylan, R. Asmatulu, Superhydrophobic electrospun nanofibers, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 1929–1946. doi:10.1039/c2ta00189f.
- [13] B. Su, Y. Tian, L. Jiang, Bioinspired Interfaces with Superwettability: From Materials to Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 1727–1748. doi:10.1021/jacs.5b12728.
- [14] M. Liu, S. Wang, L. Jiang, Nature-inspired superwettability systems, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 17036. doi:10.1038/natrevmats.2017.36.

- [15] Z. Chu, Y. Feng, S. Seeger, Oil/Water Separation with Selective Superantwetting/Superwetting Surface Materials, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 2328–2338. doi:10.1002/anie.201405785.
- [16] X. Zhou, Z. Zhang, X. Xu, F. Guo, X. Zhu, X. Men, B. Ge, Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics for oil/water separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 7208–7214. doi:10.1021/am4015346.
- [17] H. Liu, Y. Kang, Superhydrophobic and superoleophilic modified EPDM foam rubber fabricated by a facile approach for oil/water separation, *Appl. Surf. Sci.* 451 (2018) 223–231. doi:10.1016/j.apsusc.2018.04.179.
- [18] J. Li, X. Bai, X. Tang, F. Zha, H. Feng, W. Qi, Underwater superoleophobic/underoil superhydrophobic corn cob coated meshes for on-demand oil/water separation, *Sep. Purif. Technol.* 195 (2018) 232–237. doi:10.1016/j.seppur.2017.12.023.
- [19] N. Cao, B. Yang, A. Barras, S. Szunerits, R. Boukherroub, Polyurethane sponge functionalized with superhydrophobic nanodiamond particles for efficient oil/water separation, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 319–325. doi:10.1016/j.cej.2016.08.105.
- [20] I. Langmuir, The mechanism of the surface phenomena of flotation, *Trans. Faraday Soc.* 15 (1920) 62. doi:10.1039/tf9201500062.
- [21] M. Alonso Frank, C. Meltzer, B. Braunschweig, W. Peukert, A.R. Boccaccini, S. Virtanen, Functionalization of steel surfaces with organic acids: Influence on wetting and corrosion behavior, *Appl. Surf. Sci.* 404 (2017) 326–333. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.199.
- [22] S. Yu, Q. Yao, J. Xu, X. Wang, W. Xiong, W. Wang, A new method for preparing bionic multi scale superhydrophobic functional surface on X70 pipeline steel, *Appl. Surf. Sci.* 271 (2013) 149–155. doi:10.1016/j.apsusc.2013.01.152.
- [23] W.A. Zisman, Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution, (2009) 1–51. doi:10.1021/ba-1964-0043.ch001.
- [24] X. Dai, N. Sun, S.O. Nielsen, B.B. Stogin, J. Wang, S. Yang, T.S. Wong, Hydrophilic directional slippery rough surfaces for water harvesting, *Sci. Adv.* 4 (2018) 1–11. doi:10.1126/sciadv.aag0919.
- [25] N. Suvindran, F. Li, Y. Pan, X. Zhao, Characterization and Bioreplication of *Tradescantia pallida* Inspired Biomimetic Superwettability for Dual Way Patterned Water Harvesting, *Adv. Mater. Interfaces.* 1800723 (2018) 1–10. doi:10.1002/admi.201800723.
- [26] Y. Si, Z. Guo, W. Liu, A Robust Epoxy Resins @ Stearic Acid-Mg(OH)₂ Micronanosheet Superhydrophobic Omnipotent Protective Coating for Real-Life Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 16511–16520. doi:10.1021/acsami.6b04668.
- [27] S.M.R. Razavi, J. Oh, S. Sett, L. Feng, X. Yan, M.J. Hoque, A. Liu, R.T. Haasch, M. Masoomi, R. Bagheri, N. Miljkovic, Superhydrophobic Surfaces Made from Naturally Derived Hydrophobic Materials, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 11362–11370. doi:10.1021/acssuschemeng.7b02424.

- [28] A.M. Escobar, N. Llorca-Isern, Superhydrophobic coating deposited directly on aluminum, *Appl. Surf. Sci.* 305 (2014) 774–782. doi:10.1016/j.apsusc.2014.03.196.
- [29] Z. Guo, T. Li, *Fundamentals and Applications of Nanomaterials*, Artech House, London, 2009.
- [30] G.A. Ozin, A.C. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, RSC Publishers, Cambridge, 2009.
- [31] I. Vilaró, J.L. Yagüe, S. Borrós, Superhydrophobic Copper Surfaces with Anticorrosion Properties Fabricated by Solventless CVD Methods, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 1057–1065. doi:10.1021/acsami.6b12119.
- [32] D. Lin, X. Zeng, H. Li, X. Lai, T. Wu, One-pot fabrication of superhydrophobic and flame-retardant coatings on cotton fabrics via sol-gel reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 533 (2019) 198–206. doi:10.1016/j.jcis.2018.08.060.
- [33] P.T. Anastas, J. Werner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford (England), 1998.
- [34] H.C. Erythropel, J.B. Zimmerman, T.M. De Winter, L. Petitjean, F. Melnikov, C.H. Lam, A.W. Lounsbury, K.E. Mellor, N.Z. Janković, Q. Tu, L.N. Pincus, M.M. Falinski, W. Shi, P. Coish, D.L. Plata, P.T. Anastas, The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 principles, *Green Chem.* 20 (2018) 1929–1961. doi:10.1039/c8gc00482j.
- [35] V. Dichiarante, R. Milani, P. Metrangolo, Natural surfactants towards a more sustainable fluorine chemistry, *Green Chem.* 20 (2018) 13–27. doi:10.1039/c7gc03081a.
- [36] C. Schlaich, L. Yu, L. Cuellar Camacho, Q. Wei, R. Haag, Fluorine-free superwetting systems: Construction of environmentally friendly superhydrophilic, superhydrophobic, and slippery surfaces on various substrates, *Polym. Chem.* 7 (2016) 7446–7454. doi:10.1039/c6py01596d.
- [37] Z. Xu, Y. Zhao, H. Wang, H. Zhou, C. Qin, X. Wang, T. Lin, Fluorine-Free Superhydrophobic Coatings with pH-induced Wettability Transition for Controllable Oil-Water Separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 5661–5667. doi:10.1021/acsami.5b11720.
- [38] M.T. Masood, M. Zahid, L. Goldoni, L. Ceseracciu, A. Athanassiou, I.S. Bayer, Highly Transparent Polyethylcyanoacrylates from Approved Eco-Friendly Fragrance Materials Demonstrating Excellent Fog-Harvesting and Anti-Wear Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 34573–34584. doi:10.1021/acsami.8b10717.
- [39] H.K. Raut, A.S. Ranganath, A. Baji, K.L. Wood, Bio-inspired hierarchical topography for texture driven fog harvesting, *Appl. Surf. Sci.* 465 (2019) 362–368. doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.134.
- [40] N. Wang, D. Xiong, Y. Deng, Y. Shi, K. Wang, Mechanically robust superhydrophobic steel surface with anti-icing, UV-durability, and corrosion resistance properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 6260–6272. doi:10.1021/acsami.5b00558.

- [41] L.P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, L. D'Urzo, A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 356–408. doi:10.1.1.655.5201.
- [42] J. Ustarroz, J.A. Hammons, T. Altantzis, A. Hubin, S. Bals, H. Terryn, A generalized electrochemical aggregative growth mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 11550–11561. doi:10.1021/ja402598k.
- [43] L. Guo, G. Oskam, A. Radisic, P.M. Hoffmann, P.C. Searson, Island growth in electrodeposition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 1–12. doi:10.1088/0022-3727/44/44/443001.
- [44] B. Zhang, Y. Li, B. Hou, One-step electrodeposition fabrication of a superhydrophobic surface on an aluminum substrate with enhanced self-cleaning and anticorrosion properties, *RSC Adv.* 5 (2015) 100000–100010. doi:10.1039/C5RA21525K.
- [45] J.O. Bockris, Electrochemical phase formation and growth VCH, *J. Electroanal. Chem.* 433 (2003) 227–228. doi:10.1016/s0022-0728(97)00265-9.
- [46] A. Sadeghi, M. Sieber, I. Scharf, T. Lampke, Co-deposition behavior of alumina nanoparticles and properties of Ni-Al₂O₃, *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 738–744. doi:10.1002/sia.5771.
- [47] M.H. Allahyarzadeh, M. Aliofkhaezaei, A.R.S. Rouhaghdam, V. Torabinejad, Electrodeposition of Ni-Fe and Ni-Fe-(nano Al₂O₃) multilayer coatings, *J. Alloys Compd.* 666 (2016) 217–226. doi:10.1016/j.jallcom.2016.01.031.
- [48] I. Corni, R.J. Chater, A.R. Boccaccini, M.P. Ryan, Electro co-deposition of Ni-Al₂O₃ composite coatings, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 5361–5373. doi:10.1007/s10853-012-6381-7.
- [49] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, J. Zhang, Effect of graphite concentration on the friction and wear of Ni-Al₂O₃/graphite composite coatings by a combination of electrophoresis and electrodeposition, *Wear.* 434 (2006) 319–325. doi:10.1016/j.msea.2006.06.098.
- [50] S. Karthikeyan, L. Vijayaraghavan, S. Madhavan, A. Almeida, Study on the Mechanical Properties of Heat-Treated Electroless NiP Coatings Reinforced with Al₂O₃ Nano Particles, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 47 (2016) 2223–2231. doi:10.1007/s11661-016-3413-y.
- [51] D. Iacovetta, J. Tam, U. Erb, Synthesis, structure, and properties of superhydrophobic nickel-PTFE nanocomposite coatings made by electrodeposition, *Surf. Coatings Technol.* 279 (2015) 134–141. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.08.022.
- [52] V. Mortazavi, M.M. Khonsari, On the degradation of superhydrophobic surfaces: A review, *Wear.* 372–373 (2017) 145–157. doi:10.1016/j.wear.2016.11.009.
- [53] T. Verho, C. Bower, P. Andrew, S. Franssila, O. Ikkala, R.H.A. Ras, Mechanically Durable Superhydrophobic Surfaces, *Adv. Mater.* 23 (2011) 673–678. doi:10.1002/adma.201003129.

- [54] A. Milionis, E. Loth, I.S. Bayer, Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials, *Adv. Colloid Interface Sci.* 229 (2016) 57–79. doi:10.1016/j.cis.2015.12.007.
- [55] L. Liu, W. Liu, R. Chen, X. Li, X. Xie, Hierarchical growth of Cu zigzag microstrips on Cu foil for superhydrophobicity and corrosion resistance, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 804–812. doi:10.1016/j.cej.2015.07.028.
- [56] V. Jokinen, P. Suvanto, A.R. Garapaty, J. Lyytinen, J. Koskinen, S. Franssila, Durable superhydrophobicity in embossed CYTOP fluoropolymer micro and nanostructures, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 434 (2013) 207–212. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.05.061.
- [57] S. Peng, B. Bhushan, Mechanically durable superoleophobic aluminum surfaces with microstep and nanoreticula hierarchical structure for self-cleaning and anti-smudge properties, *J. Colloid Interface Sci.* 461 (2016) 273–284. doi:10.1016/j.jcis.2015.09.027.
- [58] A. Davis, S. Surdo, G. Caputo, I.S. Bayer, A. Athanassiou, Environmentally Benign Production of Stretchable and Robust Superhydrophobic Silicone Monoliths, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 2907–2917. doi:10.1021/acsami.7b15088.
- [59] G. Wang, S. Liu, S. Wei, Y. Liu, J. Lian, Q. Jiang, Robust superhydrophobic surface on Al substrate with durability, corrosion resistance and ice-phobicity, *Sci. Rep.* 6 (2016) 20933. doi:10.1038/srep20933.

Capítol 2 Motivació i Objectius

2.1. INTRODUCCIÓ

Els materials amb propietats superhidrofòbiques s'han estat estudiant al llarg dels darrers anys per poder establir quina és la seva estructura (micromètrica i nanomètrica) així com la composició química; per d'aquesta manera poder relacionar-les amb les seves propietats de mullabilitat així com també les propietats d'autoneteja que es troben associades.

El cert però, és que recentment un cop estudiats diferents processos i mètodes d'obtenció, s'ha determinat que sovint els recobriments o bé els propis materials superhidrofòbics no presenten bones propietats davant el desgast com són l'erosió o bé l'abrasió [1,2]. És en aquest sentit que la recerca s'ha centrat en poder desenvolupar i estudiar mecanismes i mètodes per obtenir superfícies que no només presentin les propietats inicials, sinó que també aquestes estiguin millorades. A més, un cop determinades les propietats de mullabilitat d'aquests materials, també pren importància poder desenvolupar diferents aplicacions per aquests, sempre tenint en compte les característiques superficials i principalment la seva mullabilitat, no només en el sistema de tres fases sòlid-líquid-aire, sinó variant-lo per poder determinar així noves i millors aplicacions.

Tenint en compte aquest escenari, és d'especial interès estudiar quina és la situació actual d'aquesta àrea de recerca. Per poder-ho fer s'ha dut a terme una cerca emprant la plataforma Web Of Science (WOS) – Thompson Reuters [3], llançant una cerca amb diferents conceptes (*key words*) i a la vegada creuant-los entre ells. Aquest estudi s'ha dut a terme amb totes les publicacions des de l'any 1980, on apareix la primera que incorpora el concepte superhidrofobicitat, fins el desembre de l'any 2018.

2.1.1. SUPERHIDROFOBICITAT

La definició que el Diccionari de l'Institut d'Estudis Catalans (DIEC) 2a ed. diu de robust és que té una constitució forta, vigorosa i dóna com a sinònims de robustesa: estabilitat, durada, seguretat, resistència, duresa i indestructibilitat. Degut a la naturalesa del recobriment superhidrofòbic que es proposa en aquest treball ha sorgit la necessitat d'assegurar la seva manipulació i aplicació, conferint-li una robustesa que ho faci factible. Per adonar-nos de la importància d'aquest fet i de la dificultat intrínseca que suposa, s'ha volgut analitzar quan ha sorgit o millor, quan s'ha començat a resoldre, aquesta inquietud. En el cas del recobriment que té per objectiu presentar bones propietats en front l'abrasió així com fer possible la separació d'oli en aigua, s'han emprat diferents conceptes per poder afinar la cerca a la base de dades i extreure'n informació. Les paraules clau han estat "superhydrophobic", "robust" i "water oil separation" on la primera es creua amb cadascuna de les altres essent doncs tres cerques diferenciades "superhydrophobic", "superhydrophobic AND robust" i "superhydrophobic AND water oil separation". La Figura 2.1 mostra l'evolució del nombre de publicacions segons l'encreuament de conceptes anteriors. D'entrada es pot observar com malgrat la primera publicació [4] – una patent- corresponent al concepte

“superhydrophobic” és de l’any 1980, i un article l’any 1989 [5], aquestes romanen gairebé sense producció fins entrat el nou mil·lenni, exactament els anys 2003 i 2004 amb 18 i 41 publicacions, respectivament. D’ençà aquests dos anys, el creixement és exponencial fins l’any 2017 que presenta un màxim en el creixement i seguidament s’inicia una lleugera davallada.

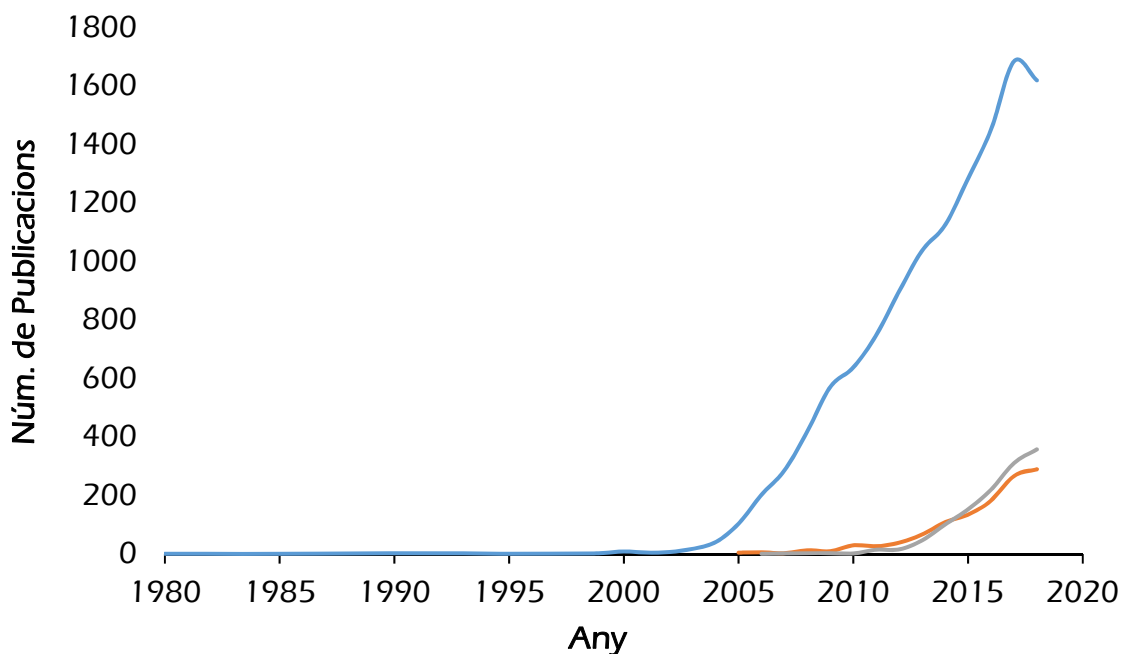


Figura 2.1. Evolució del nombre de publicacions segons els conceptes emprats i el seu encreuament: blau - “superhydrophobic”; taronja - “superhydrophobic AND robust” i gris - “superhydrophobic AND water oil separation”

Considerant els altres dos encreuaments, el més prematur és aquell associat a la durabilitat dels materials, on la primera publicació apareix l’any 2005 però no experimenta un canvi notable fins el 2008 amb un total de 13; a la vegada el creixement d’aquestes publicacions que relacionen les propietats superhidrofòbiques i la durabilitat també és exponencial i al contrari que en el cas del concepte “superhydrophobic” indica que la tendència segueix en alça. En el cas dels conceptes “superhydrophobic AND water oil separation” malgrat aparèixer gairebé simultàniament amb aquells treballs publicats estudiant la durabilitat, és el que actualment presenta un major creixement exponencial, superant fins i tot la durabilitat l’any 2015. Com en el cas anterior, també s’evidencia un creixement exponencial i es important notar que les darreres publicacions sobre materials superhidrofòbics incorporen el concepte “water oil separation” o de similars, o bé a les paraules clau o al títol de la publicació.

El fet que els conceptes prèviament descrits estiguin clarament en creixement, evidencia un gran interès i preocupació a la comunitat científica. A la vegada es detecta un interès per poder millorar i establir nous mètodes per obtenir aquests

materials, fent-los més robustos i aplicats del que es preveia inicialment. És en aquest escenari on la primera part experimental d'aquesta tesi (Capítol 4) pretén desenvolupar un nou mètode que millori les propietats en front agents externs abrasius així com dur a terme una excel·lent separació d'olis en aigua.

2.1.2. SOSTENIBILITAT

Una de les característiques que en els darrers anys està prenent un major interès és dissenyar i preparar materials que siguin sostenibles per al medi ambient i que per tant no el perjudiquin seguint la definició adoptada per sostenibilitat, de satisfer les necessitats de la generació actual sense comprometre la capacitat per satisfer les necessitats de les generacions futures [6]. Aquestes característiques venen definides i classificades al llibre *Green Chemistry: Theory and Practice* (1998) dels autors P. T. Anastas i J. Werner, on els autors expliquen quins són els 12 principis de la química sostenible, més coneguda pel seu nom anglès: *green chemistry* [7]. Aquest llibre inicia una nova etapa de com concebre la química i per tant de com desenvolupar la recerca en els diferents camps per millorar els processos.

D'aquesta manera, els materials amb propietats superhidrofòbiques tampoc queden fora d'aquestes metodologies més sostenibles i que a la vegada no siguin perjudicials per a l'ésser humà, per als animals o en general per l'entorn. Igual que el cas anterior, s'ha dut a terme una cerca a través de la plataforma WOS per estudiar quin és el nombre de publicacions que relacionen els conceptes "superhydrophobic" amb "green", "sustainable" i "eco-friendly" tots ells emprats; d'aquesta manera els creuaments són "superhydrophobic AND green", "superhydrophobic AND sustainable" i "superhydrophobic AND eco-friendly". A més, donades les propietats observades pel recobriment desenvolupat (Capítol 5) per al que s'han utilitzat reactius i dissolvents sostenibles, també es presenta una aplicació que consisteix en la recollida d'aigua de boira per a consum humà; d'aquí se'n extreu que caldrà emprar en aquesta cerca documental el concepte "superhydrophobic AND water harvesting". En el cas del Capítol 6, el material preparat també empra reactius sostenibles i està enfocat en la separació d'oli en aigua.

La Figura 2.2 mostra l'evolució dels conceptes "green", "sustainable" i "eco-friendly" de manera agrupada, i demostra clarament la tendència a l'alça de la recerca en el camp de la sostenibilitat i els materials superhidrofòbics.

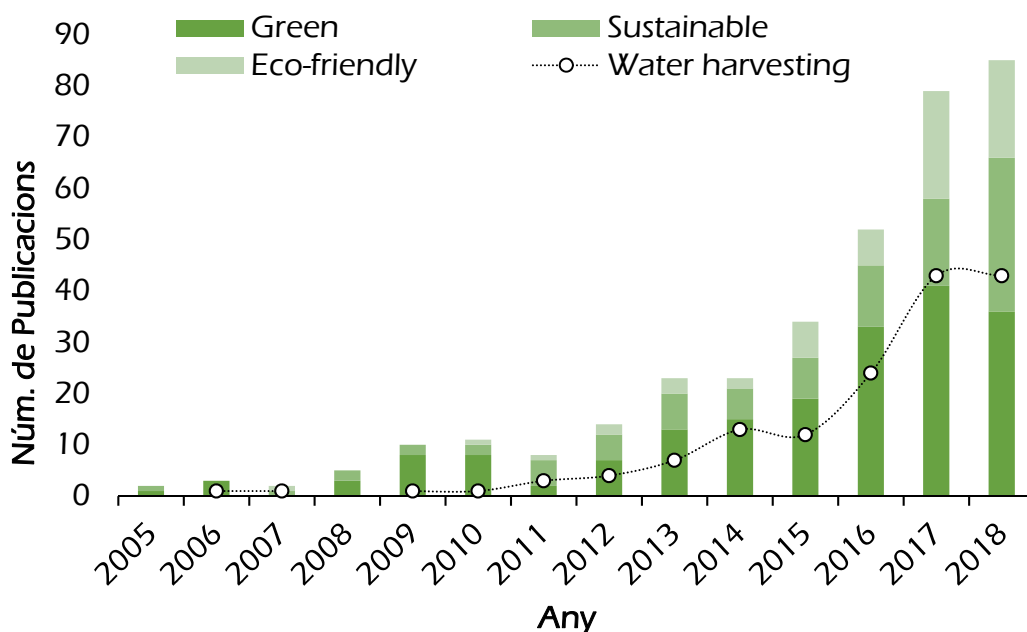


Figura 2.2. Evolució dels conceptes relacionats amb la sostenibilitat (escala de verds) amb els termes emprats a la cerca; així com de la recollida d'aigua (línia puntejada i cercles).

La mateixa gràfica també il·lustra com l'aplicació relacionada amb la recollida d'aigua d'ambients humits, com pot ésser la boira, presenta un creixement substancial a partir dels anys 2010-2011. Aquest fet posa de manifest l'interès creixent en poder desenvolupar materials que permetin recollir aigua d'entorns naturals per així proposar una nova metodologia per resoldre una gran problemàtica d'abast mundial com és la incapacitat d'emprar aigua neta en entorns contaminats o bé el procés de desertització.

L'evolució d'aquests conceptes indica un creixent tema d'interès i d'abast científic en relació a la sostenibilitat química com també la recollida d'aigua. Així doncs, creuant ambdós conceptes es possible establir una estratègia innovadora tant pel que fa a l'ús de materials sostenibles com per les seves aplicacions

2.1.3. JUSTIFICACIÓ

Els apartats anteriors permeten il·lustrar clarament les diferents tendències de recerca associades als materials superhidrofòbics, i d'aquesta manera determinar la necessitat d'estudiar i dissenyar materials i recobriments que presentin elevades prestacions, com per exemple en front l'abració. A la vegada també s'evidencia la marcada necessitat de desenvolupar processos químics d'obtenció que siguin sostenibles amb l'entorn natural. Per aquest motiu, pren especial interès desenvolupar materials amb propietats superhidrofòbiques i d'altres associades, com és la capacitat de separar mescles d'oli en aigua – així com les seves emulsions estabilitzades- i també recollir aigua de boira. A més, no es pot oblidar la necessitat de preparar materials altament robustos.

En aquest context, es pretén desenvolupar tres tipus de sistemes, on el primer presentarà elevades propietats en front l'abrasió i el segon un recobriment que és clarament sostenible i que donades les seves propietats superficials permet recollir aigua de boira. Pel que fa al tercer, també s'empraran reactius sostenibles i la seva aplicació va marcadament dirigida a separar olis d'aigua.

2.2. OBJECTIUS

Un cop havent descrit quin és el context en què es troben en l'actualitat els materials amb propietats superhidrofòbiques així com quines són les seves limitacions i les diferents aplicacions, és necessari marcar els objectius per assolir en consonància amb aquesta situació analitzada des d'una perspectiva científica i innovadora de la superhidrofobicitat.

Així doncs, els objectius de la recerca dels recobriments superhidrofòbics proposats responen a dos nivells d'actuació, aquells objectius comuns en els tres materials (objectius generals), i aquells que són propis i característics de cada recobriment per separat (objectius propis).

Objectius generals dels recobriments

1. Emprar una metodologia senzilla i ràpida per poder obtenir els recobriments superhidrofòbics.
2. Relacionar l'estructura amb les propietats de mullabilitat obtingudes.
3. Estudiar i determinar les diferents aplicacions d'aquests materials considerant les propietats de mullabilitat

Objectius propis dels recobriments

4. Desenvolupar un recobriment superhidrofòbic que presenti elevada resistència a l'abrasió.
 - a. Estudiar la diversitat de reactius i materials útils per millorar la durabilitat del recobriment en front abrasió externa severa
 - b. Donades les propietats de mullabilitat i resistència, estudiar les seves aplicacions.
5. Desenvolupar un recobriment superhidrofòbic emprant reactius sostenibles per al medi ambient.
 - c. Estudiar quins són els possibles reactius adients al mètode i que no presentin toxicitat per al medi ambient i el consum humà.
 - d. Segons les seves propietats superficials, determinar l'aplicabilitat.

2.3. BIBLIOGRAFIA

- [1] X. Tian, T. Verho, R.H.A. Ras, Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications, *Science*. 352 (2016) 142–143. doi:10.1126/science.aaf2073.
- [2] V. Mortazavi, M.M. Khonsari, On the degradation of superhydrophobic surfaces: A review, *Wear*. 372–373 (2017) 145–157. doi:10.1016/j.wear.2016.11.009.
- [3] Thompson Reuters, (2019).
- [4] F.G. Reick, Game with object slidable over super:hydrophobic surface - the undersurface of the article carrying a layer of hydrophilic material to aid slippage, US4199142-A, 1980.
- [5] F.A.P.C. Gobas, K.E. Clark, W.Y. Shiu, D. Mackay, Bioconcentration of polybrominated benzenes and biphenyls and related superhydrophobic chemicals in fish: Role of bioavailability and elimination into the feces, *Environ. Toxicol. Chem.* 8 (1989) 231–245. doi:10.1002/etc.5620080306.
- [6] Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future, 1987. <http://www.un-documents.net/wced-ocf.htm>.
- [7] P.T. Anastas, J. Werner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford (England), 1998.

Capítol 3 Mètodes i Tècniques de Caracterització

3.1. INTRODUCCIÓ

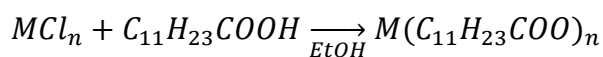
Els mètodes emprats al llarg del procés del experimental pretenen aconseguir superfícies superhidrofòbiques que responguin als objectius plantejats (Capítol 2) i que a la vegada siguin mètodes ràpids per a poder conferir aquestes propietats de supermullabilitat als substrats metàl·lics seleccionats. De la mateixa manera, les tècniques de caracterització emprades en aquesta tesi doctoral s'han seleccionat per indicar quina és l'estructura i morfologia dels recobriments obtinguts, així com també determinar la composició química final; ambdós paràmetres importants per tal de poder relacionar l'estructura amb les propietats de la superfície.

3.2. MÈTODES EXPERIMENTALS

Per a desenvolupar la part experimental de la present tesi doctoral, els mètodes emprats per conferir propietats de superhidrofobicitat a les superfícies seleccionades, es poden dividir en tres blocs que són: l'electrodeposició de sals del tipus MCl_n , la molta amb molí de boles planetari d'alta energia (ball milling) i el dipòsit en fase líquida, també anomenada reacció química per immersió. Cal tenir en compte que aquests dos darrers mètodes s'empren combinats, essent primer la molta i la posterior immersió per tal de conferir les propietats superhidrofòbiques al substrat metàl·lic. En el cas de l'electrodeposició, el mètode ja permet en una única etapa generar un recobriment superhidrofòbic.

3.2.1. ELECTRODEPOSICIÓ

Aquest mètode permet obtenir recobriments superhidrofòbics sobre substrats conductors metàl·lics. En aquest sentit, l'ús de sals metàl·liques sobre aquests substrats combinades amb reactius que permetin reduir la tensió superficial del recobriment faciliten l'obtenció de recobriments amb propietats de mullabilitat diferents a les inicials del substrat [1–4]. Tenint en compte que la present tesi empra com a reactiu l'àcid làuric per variar la tensió superficial final, pren importància indicar que els recobriments formats amb el sistema de reacció sal metàl·lica – àcid làuric – etanol sovint generen com a producte la formació d'un carboxilat amb el metall de la corresponent sal [5–7]. Així doncs la reacció global es podria expressar de la següent manera:



On M és el metall de la sal i n és la valència d'aquest metall en qüestió.

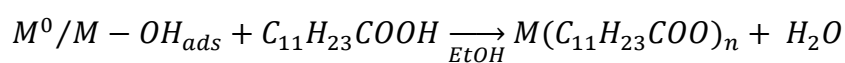
3.2.2. MOLTA D'ELEVADA ENERGIA

Aquest mètode classificat com a top-down, és anomenat en anglès *high-energy ball milling* o bé síntesi mecànica (*mechanical alloying- MA*). Fonamentalment es basa en l'impacte d'elevada energia entre una mostra sovint sòlida, com són les pols metàl·liques o reactius, amb boles de diàmetre conegut així com amb les parets del recipient; les boles poden ésser de diferents materials (metàl·liques o ceràmiques) segons els materials a molturar i les aplicacions. Com a conseqüència d'aquests impactes d'alta energia els materials obtinguts després del procés presenten menor mida de partícula, menor mida de gra cristallí així com tensions residuals producte dels xocs. A la vegada també permeten generar aliatges amb fases fora d'equilibri [8–10]. És d'especial interès dir que aquesta tècnica és altament sostenible, doncs el fet que només involucri els reactius i es dugui a terme la reacció química in situ del contenidor permet reduir l'excés de material emprat en la síntesi [11,12]. Aquest fet condueix a que sigui una tècnica seleccionada per generar materials o compostos sostenibles tant en el producte com en la síntesi.

3.2.3. DIPÒSIT EN FASE LÍQUIDA

El mètode de dipòsit en fase líquida (*Liquid Phase Deposition – LPD*) es duu a terme per reacció química d'immersió. Aquest mètode s'ha emprat en diverses ocasions per modificar les propietats de mullabilitat dels materials [6,13]. El mètode, que a priori és senzill, consisteix a submergir el material a tractar en una dissolució per tal de provocar una reacció que modifiqui les seves propietats tenint en compte variables com són la concentració dels soluts, el temps d'immersió o bé la temperatura de la reacció (Figura 3.1).

El mètode es basa en el fet que els materials metàl·lics presenten grups –OH adherits a la superfície [14] i aquests són reactius en front de grups carboxílics (-COOH). Així doncs, en reaccionar entre ells generen un grup carboxilat (-COO⁻) entre la superfície metàl·lica i el grup carboxílic. En el present cas de l'àcid làuric:



On M és el metall de la superfície i n és la valència del metall. En aquest sentit la reacció anterior indica com els grups –OH superficials adsorbits al metall presenten cert caràcter bàsic que reaccionen amb el grup àcid carboxílic per a formar el carboxilat corresponent al metall M i a la vegada generar aigua al medi.

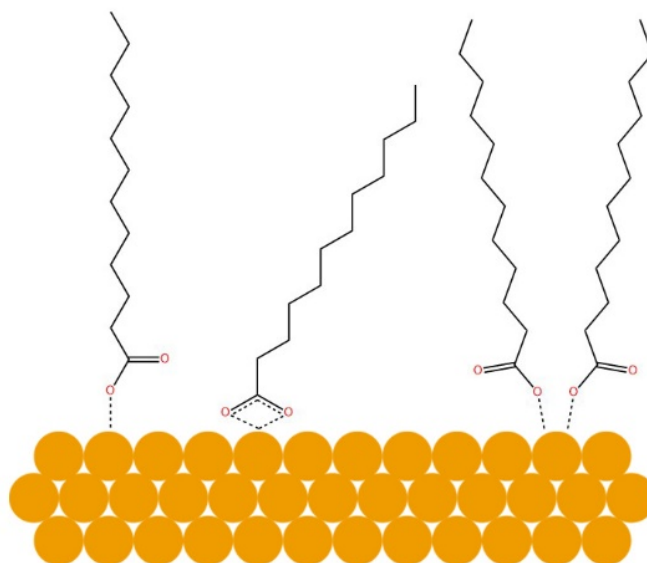


Figura 3.1. Esquema del dipòsit d'àcid làuric sobre un substrat metàl·lic amb els enllaços monodentat (esquerra), quelat (centre) i bidentat (dreta).

La Figura 3.1 il·lustra l'estructura que s'ha format entre el grup funcional de l'àcid gras amb la superfície, generant d'aquesta manera el carboxilat. Cal tenir en compte que el grup carboxílic presenta dues estructures ressonants donat que els electrons es troben deslocalitzats en tot el grup COO; així doncs el carboxilat es pot estar en tres possibles estructures diferents segons si és monodentat, quelat o bidentat (Figura 3.1).

3.3. MATERIALS I REACTIUS QUÍMICS

Els materials emprats per generar els recobriments així com el material superhidrofòbic resultant es descriu en detall als següents apartats. Aquí es detallarà quin és l'origen i la selecció d'aquests reactius així com dels materials. En el cas dels recobriments sobre alumini de puresa comercial s'ha emprat $ZnCl_2$, etanol absolut, $\alpha-Al_2O_3$ amb una mida de partícula de $0,3 \mu m$ (tots tres de Scharlau) i $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Panreac). En el cas dels olis emprats per assajar la capacitat que presenten els materials obtinguts de separar oli d'aigua han estat hexà (Scharlab), xilè (Panreac) i èter de petroli (Alfa Aesar). A la vegada, amb l'objectiu de preparar una emulsió d'hexà en aigua estabilitzada s'ha seleccionat l'emulsionant Tween 80 (polisorbat 80) amb $HLB = 15,0$ doncs és un emulsionant que permet estabilitzar fàcilment olis en aigua. El terme HLB indica la relació entre mida i fortlesa dels grups hidrofílics i hidrofòbics dels emulsionants [15]. En aquest sentit, el fet que l'emulsionant presenti un $HLB = 15,0$ és indicatiu del caràcter hidrofílic del compost i permet generar emulsions de tipus oli en aigua (o/w).

Relatiu a la pols de ferro aquesta presenta una mida de partícula inferior a 100 µm segons indica el proveïdor (Scharlab); a la vegada aquestes mesures s'han verificat per microscòpia electrònica i les partícules de ferro presenten mesures inferiors als 100 µm. En aquest mètode també s'empren tant l'àcid làuric com l'etanol (ambdós de Scharlab). A més, per tal de poder visualitzar correctament la presència del dissolvent orgànic respecte l'aigua, s'ha utilitzat el colorant Oil Red O biological stain (Acros Organics). Finalment, donat que una de les possibles aplicacions presentades és l'eliminació de coure en una dissolució aquosa, s'usa $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) i HNO_3 65 % (Panreac) per assajar l'efecte del pH en aquesta reacció.

3.3.1. ALUMINI

L'alumini comercial UNS A91070 en planxa és emprat com a substrat per a dur a terme el procés d'electrodeposició, presenta una composició d'un 99,4 % d'Al i un 0,56 % de Fe com a elements principals (Taula 3-1) [16]. Més enllà de la seva composició química, cal tenir en compte les propietats intrínseques que presenta l'alumini metàl·lic.

Taula 3-1. Composició del substrat d'alumini segons els estàndards de l'American Society for Metals (ASM) [16] i la composició obtinguda per anàlisi quantitativa d'ICP-OES.

% en pes	Fe	Si	Cu	Mn	Zn	Al
UNS A91070: composició estàndard	0,25	0,20	0,04	0,03	0,04	99,6
Al substrat: composició analitzada	0,56	-	0,01	0,02	0,03	99,4

Aquest metall presenta una densitat de $2,70 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$ essent d'aquesta manera un dels metalls més lleugers que s'empren en diferents àrees com és l'automobilística o bé l'aeronàutica. Estructuralment la cel·la unitat és de tipus cúbica centrada a les cares (fcc). A la vegada, les seves propietats mecàniques permeten que es pugui conformar fàcilment, així doncs, aquest alumini presenta una resistència a la tracció de 73 MPa mentre que el mòdul de Young, és a dir, el mòdul d'elasticitat és de 68 GPa. A més, com a característica pròpia de tot metall, l'alumini és elevadament conductor elèctric i per tant permet poder ser utilitzat en aplicacions elèctriques, i és aquest fet el que permet poder dipositar-hi recobriments emprant l'electrodeposició (Taula 3-2). A més, l'alumini presenta una capa nanomètrica d'alúmina sobre la seva superfície originada de manera natural, procés que es coneix com a passivat. El fet que presenti aquesta capa protectora superficial, permet que el metall gaudeixi d'una elevada resistència a la corrosió química.

Taula 3-2. Valors de conductivitat (σ) i resistivitat elèctrica (ρ) (ambdues a 20°C) de la plata, el coure i l'alumini.

	σ (10^7 S/m)	ρ (10^{-8} $\Omega\cdot$ m)
Ag	6,30	1,59
Cu	5,96	1,68
Al	3,77	2,65

3.3.2. ÀCID LÀURIC

Una de les condicions necessàries per a poder generar materials o recobriments amb propietats superhidrofòbiques és la variació de la tensió superficial. En aquest sentit, l'àcid làuric és conegut per ésser un àcid gras present a diferents productes naturals com ara el coco o bé a l'oli de les llavors de palma (Figura 3.2). Aquest àcid gras està format per una cadena de 12 àtoms de carboni saturada que es comporta de manera hidrofòbica mentre que el grup funcional de l'àcid carboxílic (-COOH) presenta un comportament hidrofílic, és a dir presenta comportament amfifílic.

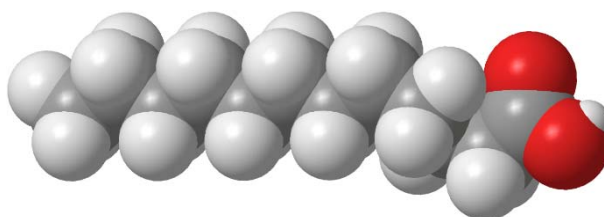


Figura 3.2. Representació de l'estructura química de l'àcid làuric, en gris el carboni, en vermell l'oxigen i en blanc l'hidrogen (Dissenyat amb Draw3D – ChemDraw).

Aquesta dualitat permet a l'àcid gras poder ésser emprat en el mètode d'electrodeposició on el cap hidrofílic facilita l'enllaç químic amb els altres reactius, mentre que la cua hidrofòbica permet variar la tensió superficial del recobriment final (Taula 3-3). El fet que l'àcid làuric sigui un àcid gras de naturalesa biològica assegura que el seu ús és sostenible amb el medi ambient i per tant en ésser degradat en la seva exposició als elements climatològics com són la calor o la radiació (UV i IR) no genera productes contaminants ni per al medi ambient ni tampoc per als éssers vius.

Taula 3-3. Propietats químiques i físiques de l'àcid làuric

Massa molecular (g/mol)	CAS	Punt de fusió (°C)	Densitat (g/cm ³)
200,32	143-07-7	44 - 45	0,883*

* 20 °C

3.3.3. SALS BINÀRIES

Amb l'objectiu de poder generar un recobriment sobre l'alumini, no només n'hi ha prou en emprar l'àcid làuric per a variar la tensió superficial final sinó que també cal emprar sals binàries (MCl_n). En primer lloc han d'actuar com electròlit en la solució hidroalcohòlica i en segon lloc han de facilitar i formar l'estructura jeràrquica necessària per permetre la generació de buits d'aire en el sistema trifàsic aigua-sòlid-aire tal i com s'ha discutit al Capítol 1, apartat 1.2.

Així doncs, en el mètode experimental s'empren dues sals que són el clorur de zinc i el clorur de magnesi dissoltes en una solució hidroalcohòlica d'etanol per així facilitar el procés d'electrodeposició (Taula 3-4).

Taula 3-4. Propietats de les sals emprades.

	<i>CAS</i>	<i>Massa molecular (g/mol)</i>	<i>E (V)</i>
ZnCl ₂	7646-85-7	136,28	-0,76
MgCl ₂ ·6H ₂ O	7791-18-6	203,3	-2,38

3.3.4. ALÚMINA

L'alúmina (Al_2O_3) és un ceràmic dur i estable emprat sovint per millorar les propietats de materials i en especial aquelles relacionades amb la resistència mecànica o química d'alguns metalls o polímers [17–19]. L'alúmina emprada és la fase α - Al_2O_3 o també anomenada corindó i empaquetada en un sistema cristal·lí hexagonal compacte (HCP). Aquesta fase és característica per presentar una elevada duresa, 9/10 a l'escala de Mohs. L'alúmina emprada (Capítol 4) presenta una mida de partícula de 0,3 μ m.

3.3.5. FERRO

El ferro utilitzat en aquesta tesi és una pols metàl·lica d'elevada puresa (Taula 3-5) que presenta una mida de partícula en un rang comprès entre els 85 μ m i els 100 μ m. Aquesta pols està empaquetada en una cel·la unitat centrada al cos (bcc) amb els següents paràmetres de cel·la $a = b = c = 2,8664$ i $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La principal característica d'aquesta pols és el fet que la cel·la unitat cúbica confereix propietats magnètiques al metall i aquest fet serà d'elevada importància i utilitat per poder-lo separar fàcilment de les solucions. La pols de ferro és marcadament hidrofílica i a la vegada és fàcilment oxidable per l'aigua.

Taula 3-5. Composició de la pols de ferro analitzada per ICP-OES quantitativ.

% en pes	Fe	Cu	Ni	Mn	Cr	Zn
Fe	99,6	0,12	0,11	0,09	0,02	0,02

3.4. TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ

En el cas del present recobriment, així com també amb tots els materials, l'ús de tècniques de caracterització és fonamental per poder estudiar i determinar la composició així com l'entorn químic, l'estructura o bé la morfologia. El conjunt de les tècniques emprades permeten establir una clara relació composició-estructura-propietats per així determinar quina és la mullabilitat i explicar-ne el perquè així com també estudiar quin és el comportament d'aquests materials en front dels agents externs. Malgrat algunes de les tècniques presenten certes limitacions per determinar la composició química superficial del material, s'han emprat d'altres per determinar d'una manera directa aquesta informació.

3.4.1. CARACTERITZACIÓ MORFOLÒGICA

Per poder estudiar curosament la morfologia dels recobriments obtinguts s'han emprat diferents tècniques microscòpiques que són l'electrònica de rastreig per emissió de camp (FE-SEM) i de transmissió (TEM), l'òptica confocal (CM) i finalment la de forces atòmiques (AFM).

En el primer cas, el de la microscòpia electrònica de rastreig, s'ha emprant un microscopi JEOL J-7100 a 20 kV i en alt buit $\sim 9 \cdot 10^{-5}$ Pa amb un detector d'electrons acoblat per anàlisi dispersiva així com un de retrodispersats (detectors Oxford instruments amb programari INCA). Per la microscòpia electrònica de transmissió s'empra el microscopi JEOL JEM 2100 amb un espectròmetre EDS INCA x-sight. A la vegada, per poder estudiar la rugositat dels recobriments s'ha emprat un microscopi confocal LeicaScan DCM3D en una superfície de $1270 \times 950 \mu\text{m}^2$ amb un feix de llum blanca. Referent a l'AFM s'ha utilitzat un microscopi Multimode 8 (Bruker) amb Nanoscope V electronic en mode de força, una punta SNL (Sharp Nitride Lever – Bruker) i una mènscula (*cantilever*) amb freqüència de ressonància 65 kHz i constant de molla 0,35 N/m.

Per poder determinar el mode de creixement així com la nucleació del recobriment, es va emprar el programari ImageJ versió 1.51p, un programari especialitzat per dur a terme anàlisi d'imatge multidimensional científic.

Com es podrà veure en els següents capítols relacionats amb els processos experimentals emprats (Capítols 4 – 6), la morfologia dels recobriments és un factor determinant en els materials o superfícies amb propietats superhidrofòbiques. De fet, s'han observat diferents morfologies de tipus pilar [3] o bé pilars clarament organitzats [20] així com també estructures organitzades en làmines (Figura 3.3).

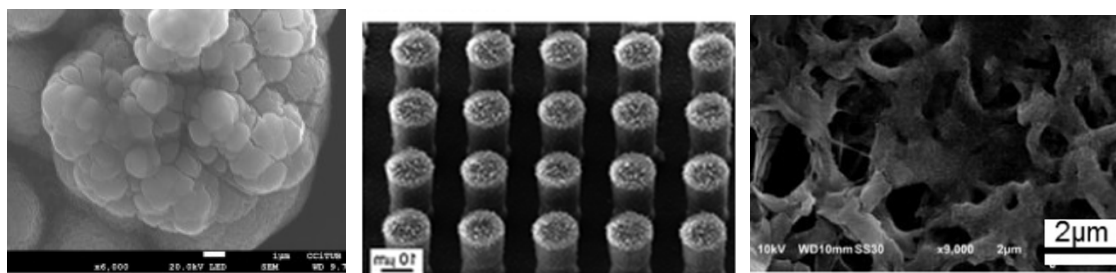


Figura 3.3. Diferents tipus de morfologies de materials superhidrofòbics: (esquerra) pilar [3]; (centre) pilar organitzat [20] i (dreta) làmines [21].

3.4.2. CARACTERITZACIÓ QUÍMICA

Les tècniques espectroscòpiques emprades tenen per objecte determinar la composició química dels materials amb propietats superhidrofòbiques obtinguts. Així doncs, l'espectroscòpia fotoelectrònica (XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy) permet identificar quin és l'estat d'oxidació dels elements presents a la superfície de la mostra així com el seu entorn químic. L'equip emprat amb aquest objectiu és el PHI ESCA-5500 amb un monocromador de Raig-X ($K\alpha$ (Al) = 1486,6 eV i 350 W). Prèviament s'ha d'eliminar la capa superior del material per tal d'eliminar les possibles impureses de l'ambient que s'hi han dipositat, com és el cas del carboni. L'espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier de reflexió atenuada (ATR-FTIR) s'utilitza per determinar la composició química del recobriment i en especial els canvis produïts abans i després de les reaccions en el si de les cadenes hidrocarbonades, és a dir, aquests canvis produïts en el sí del grup funcional de l'àcid carboxílic permetran identificar la formació del carboxilat. L'anàlisi de ATR-FTIR es dugué a terme amb l'equip Fourier Bomem ABB FTLA (FTIR) en un rang de 4000-525 cm^{-1} i una resolució de mesura de 4 cm^{-1} . L'espectroscòpia Raman també s'empra per determinar la composició química superficial amb el microscopi Raman HR800 amb un feix làser de 514 nm.

L'espectrometria permet identificar quina és la composició química a nivell superficial dels recobriments obtinguts. En aquest sentit s'utilitza l'espectrometria d'ions secundaris per així detectar quins són els fragments que es produeixen en bombardejar la superfície del material amb un feix iònic. En aquest cas particular, l'equip emprat s'anomena Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) IV instrument (Ion-Tof GmbH, Germany). Les mostres foren bombardejades amb un feix pulsat d'ions de bismut on els electrons secundaris van ser extrets amb una diferència de potencial de 10 kV i el temps de vol fou mesurat en un espectròmetre de masses de reflexió.

L'anàlisi de fases dels substrats, reactius així com dels recobriments finals s'ha dut a terme amb difracció de raigs-X amb l'equip PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha 1, amb difracció en pols i en geometria Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ de 240 mm de radi i radiació Cu $K\alpha 1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). La tècnica permet identificar aquelles fases cristal·lines (Fe en pols i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) o bé aquelles que presenten un elevat grau de cristal·linitat.

El SQUID (dispositiu superconductor d'interferència quàntica) permet determinar el comportament magnètic emprant el Magnetòmetre SQUID Quantum Design MPMS XL i relacionar-lo amb les espècies químiques presents a la superfície.

Per determinar la concentració de metalls en dissolució aquosa s'ha emprat l'espectrometria d'emissió òptica per plasma d'acoblament inductiu (ICP-OES) amb l'equip Perkin Elmer Optima 8300 amb 1 % d'àcid nítric en solució.

3.4.3. MESURES D'ANGLE DE CONTACTE

Les mesures d'angle de contacte es van dur a terme emprant dos equips; en primer lloc un sistema KRÜSS DSA 100 (Germany) i en segon lloc un microscopi digital Levenhuk. Totes les mesures es dugueren a terme emprant gotes de 10 μ L d'aigua desionitzada; tres mesures sobre les superfícies escollides. Totes les mesures es van fer a temperatura ambient.

3.5. PROCÉS EXPERIMENTAL

Per a poder preparar o bé generar materials o recobriments amb propietats superhidrofòbiques es poden emprar diferents mètodes – alguns d'ells descrits a la introducció (Capítol 1)- que en algunes ocasions requereixen elevats temps de preparació o síntesi o bé alguns d'aquests són extremadament cars per facilitar-ne l'ús com a possible aplicació industrial. Entre totes les tècniques disponibles, el mètode principal en el que es centra aquesta tesi és l'ús de l'electrodeposició de sals metàl·liques amb un àcid gras i en dissolució hidroalcohòlica sobre substrats de naturalesa metàl·lica, en aquest cas, l'alumini en planxes. Així com la mòlta d'elevada energia seguida del dipòsit en fase líquida en el cas de la pols de ferro.

L'electrodeposició permet dipositar capes de material sobre un substrat conductor en solucions (aquosa o hidroalcohòlica) que continguin un electròlit. En aplicar una diferència de potencial (ΔV) entre els elèctrodes, els ions en solució migren en direcció l'elèctrode de signe contrari, produint així una oxidació o bé una reducció sobre el metall o metalls que actuen com elèctrodes.

En el cas particular de l'electrodeposició emprada en aquesta tesi, essencialment el procés i les concentracions són idèntiques tret lleugeres diferències respecte el recobriment robust i el que presenta una composició sostenible.

Inicialment el substrat d'alumini (40 mm x 10 mm x 2 mm) es desbasta amb paper abrasiu de SiC P1200 per eliminar la capa superficial del material així com conferir una rugositat inicial al material sobre el qual es dipositarà el recobriment superhidrofòbic. En ambdós casos la sal binària, tant si és $ZnCl_2$ o bé $MgCl_2$, es dissol en etanol absolut en una concentració 0,05 M i 0,1 M d'àcid làuric. La principal diferència entre ambdós processos d'electrodeposició és l'ús d'1 g/L de $\alpha-Al_2O_3$ ($\varnothing = 0,3 \mu m$) en la solució que ja conté la sal de zinc per obtenir el recobriment compost reforçat amb alumina. Cal notar que aquesta solució es

prepara amb agitació per tal de facilitar que es formi una suspensió de les partícules d'alúmina.

El substrat es submergeix en la corresponent solució hidroalcohòlica en posició vertical i enfrontat a una altra peça de mides similars també d'alumini per així generar tant l'ànode com el càtode. Ambdós estan separats una distància de 20 mm i submergits un 75 % de la seva alçada per facilitar que el màxim de la superfície del substrat quedi recoberta. Seguidament s'aplica una densitat de corrent (j) equivalent a $0,02 \text{ A/dm}^2$ al llarg de diferents intervals de temps. Un cop acabada l'etapa d'electrodeposició es treu de la solució el substrat recobert, es neteja amb etanol per eliminar l'excés de solució a la superfície i s'asseca durant uns minuts dins la campana extractora a temperatura ambient.

En el cas del ferro en pols funcionalitzat, inicialment es redueix la seva mida de partícula emprant un molí de boles planetari d'elevada energia Retsch PM 400, a una velocitat de rotació de 300 rpm i una relació 20:1 de boles d'acer respecte 6 g de ferro en pols ($\varnothing < 100 \mu\text{m}$). El procés es duu a terme a 1 h, 4 h, 8 h i 12 h de mòlta per reduir la mida de partícula. Un cop s'ha mesurat quina és la mida després de cada procés – serà la de 12 h- de la qual 0,5 g s'introdueixen dins un vial que conté una dissolució 0,5 M d'àcid làuric en etanol durant 24 h. En acabar, es decanta la dissolució i el ferro es renta 3 vegades amb etanol absolut per eliminar l'excés de dissolució a fi d'evitar la presència d'àcid làuric sòlid un cop s'hagi evaporat l'etanol.

3.6. ESQUEMA EXPERIMENTAL

El procediment experimental prèviament descrit es pot resumir en dos grans blocs segons els mètodes emprats que són l'electrodeposició i la mòlta seguida del dipòsit en fase líquida. La Figura 3.3 mostra les etapes d'ambdós processos on els quadres en verd indiquen el mètode d'obtenció, en violeta els reactius utilitzats i en marró les propietats i aplicacions desenvolupades dels recobriments o material obtingut.

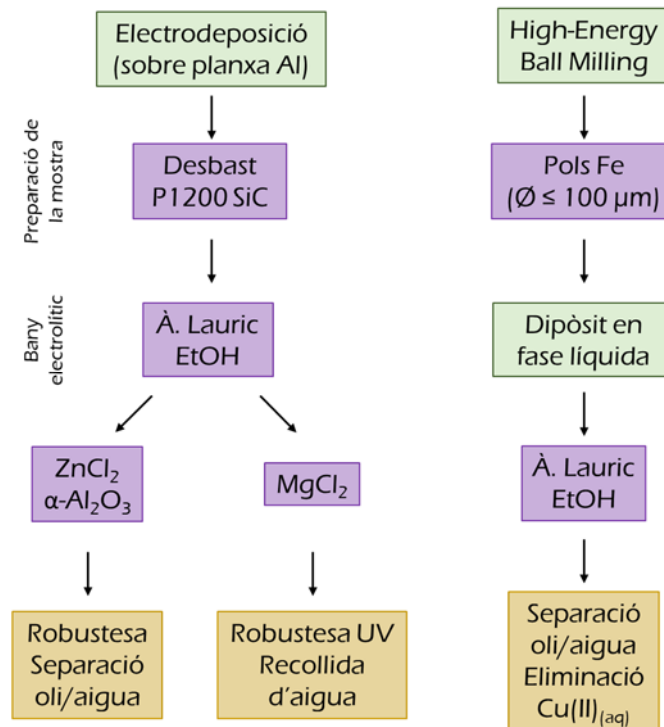


Figura 3.4. Esquema experimental dels dos processos per obtenir materials amb propietats superhidrofòbiques. Els requadres verds indiquen el mètode d'obtenció, els violeta les etapes seguides i reactius emprats i finalment els de color groc les aplicacions que presenten els materials superhidrofòbics.

Així doncs hi ha tres tipus d'aplicacions possibles per a cada un dels materials amb propietats superhidrofòbiques obtinguts. Aquestes aplicacions com es descriurà acuradament a sengles capítols, es basen en les propietats de les superfícies obtingudes.

3.7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Z. Chen, L. Hao, M. Duan, C. Chen, Electrodeposition fabrication of Co-based superhydrophobic powder coatings in non-aqueous electrolyte, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 111 (2013) 581–585. doi:10.1007/s00339-012-7263-1.
- [2] Y. Huang, D.K. Sarkar, X.-G. Chen, Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy Via Electrodeposition of Copper Followed by Electrochemical Modification, *Nano-Micro Lett.* 3 (2014) 160–165. doi:10.1007/bf03353667.
- [3] A.M. Escobar, N. Llorca-Isern, O. Rius-Ayra, Identification of the mechanism that confers superhydrophobicity on 316L stainless steel, *Mater. Charact.* 111 (2016) 162–169. doi:10.1016/j.matchar.2015.11.026.
- [4] N. Llorca-Isern, A.M. Escobar, O. Rius, Scalable Methods to Obtain Superhydrophobicity onto Metallic Surface, *Mater. Sci. Forum.* 879 (2016) 2501–2506. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.879.2501.
- [5] L. Chen, H. Meng, L. Jiang, S. Wang, Fatty-acid-metal-ion complexes as multicolor superhydrophobic coating materials, *Chem. - An Asian J.* 6 (2011) 1757–1760. doi:10.1002/asia.201100010.
- [6] S.M.R. Razavi, J. Oh, S. Sett, L. Feng, X. Yan, M.J. Hoque, A. Liu, R.T. Haasch, M. Masoomi, R. Bagheri, N. Miljkovic, Superhydrophobic Surfaces Made from Naturally Derived Hydrophobic Materials, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 11362–11370. doi:10.1021/acssuschemeng.7b02424.
- [7] B. Zhang, Y. Li, B. Hou, One-step electrodeposition fabrication of a superhydrophobic surface on an aluminum substrate with enhanced self-cleaning and anticorrosion properties, *RSC Adv.* 5 (2015) 100000–100010. doi:10.1039/C5RA21525K.
- [8] C. Artieda-Guzmán, N. Llorca-Isern, Magnetic behaviour of nanocrystalline Cu–Fe–Co/Al₂O₃ composite powders obtained by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.* 580 (2013) 276–283. doi:10.1016/j.jallcom.2013.05.069.
- [9] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [10] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical Processing for Nanomaterials, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, American Scientific Publishers, 2004: pp. 1–39.
- [11] M.J. Muñoz-Batista, D. Rodríguez-Padron, A.R. Puente-Santiago, R. Luque, Mechanochemistry: Toward Sustainable Design of Advanced Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage and Catalytic Applications, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 9530–9544. doi:10.1021/acssuschemeng.8b01716.
- [12] M.N. Temnikov, A.A. Anisimov, P. V. Zhemchugov, D.N. Kholodkov, A.S. Goloveshkin, A. V. Naumkin, S.M. Chistovalov, D. Katsoulis, A.M. Muzafarov, Mechanochemistry—a new powerful green approach to the direct synthesis of alkoxy silanes, *Green Chem.* 20 (2018) 1962–1969.

doi:10.1039/c7gc03862c.

- [13] A.M. Escobar, N. Llorca-Isern, Superhydrophobic coating deposited directly on aluminum, *Appl. Surf. Sci.* 305 (2014) 774–782. doi:10.1016/j.apsusc.2014.03.196.
- [14] M. Alonso Frank, C. Meltzer, B. Braunschweig, W. Peukert, A.R. Boccaccini, S. Virtanen, Functionalization of steel surfaces with organic acids: Influence on wetting and corrosion behavior, *Appl. Surf. Sci.* 404 (2017) 326–333. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.199.
- [15] Meaning of HLB Advantages and Limitations, in: *HLB Syst. a Time-Saving Guid. to Emuls. Sel.*, ICI Americas Inc., Wilmington, Delaware, 1980: pp. 2–22.
- [16] *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International, 1990. doi:10.31399/asm.hb.v02.9781627081627.
- [17] A. Sadeghi, M. Sieber, I. Scharf, T. Lampke, Co-deposition behavior of alumina nanoparticles and properties of Ni-Al₂O₃, *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 738–744. doi:10.1002/sia.5771.
- [18] M.H. Allahyarzadeh, M. Aliofkhaezai, A.R.S. Rouhaghdam, V. Torabinejad, Electrodeposition of Ni-Fe and Ni-Fe-(nano Al₂O₃) multilayer coatings, *J. Alloys Compd.* 666 (2016) 217–226. doi:10.1016/j.jallcom.2016.01.031.
- [19] I. Corni, R.J. Chater, A.R. Boccaccini, M.P. Ryan, Electro co-deposition of Ni-Al₂O₃ composite coatings, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 5361–5373. doi:10.1007/s10853-012-6381-7.
- [20] K. Koch, B. Bhushan, Y.C. Jung, W. Barthlott, Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion, *Soft Matter.* 5 (2009) 1386–1393. doi:10.1039/b818940d.
- [21] J. Liu, P. Li, L. Chen, Y. Feng, W. He, X. Lv, Modified superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF membrane with ultralow oil-adhesion for highly efficient oil/water emulsion separation, *Mater. Lett.* 185 (2016) 169–172. doi:10.1016/j.matlet.2016.08.124.

Capítol 4 Recobriment superhidrofòbic compost de laurat de zinc reforçat amb partícules d'òxid d'alumini

4.1. INTRODUCCIÓ

La durabilitat dels materials i en particular dels recobriments amb propietats superhidrofòbiques és un paràmetre clau per establir quina és la capacitat que presenta aquest en front agents externs com són l'erosió o bé l'abració. Tot i que no hi ha un conveni concret en com poder determinar aquestes propietats en materials superhidrofòbics, sí que s'empren alguns mètodes ja assajats amb d'altres materials que permeten poder definir quina és la durabilitat del material en qüestió. Així doncs, assajos emprant paper abrasiu o bé l'ús de partícules ceràmiques permeten determinar quina és la capacitat del material i recobriments amb propietats superhidrofòbiques en front agents externs que poden malmetre la superfície i per tant afectar les propietats superficials dels materials.

4.2. CARACTERITZACIÓ MORFOLÒGICA

La microscòpia electrònica de rastreig per emissió de camp (FE-SEM) permet determinar quina és la morfologia del recobriment obtingut. En aquest sentit, s'estudia el recobriment a diferents temps del procés d'electrodeposició de manera que es pot determinar la seva estructura així com també elucidar quin és el mecanisme de creixement d'aquest.

La morfologia del recobriment es mostra a la Figura 4.1 (a – f) a diferents temps d'electrodeposició sobre el substrat d'alumini de puresa comercial (UNS A911070). Com es pot apreciar a l'inici del procés, és a dir, entre 60 s i 120 s (Figura 4.1 a – b), la superfície no està completament recoberta i s'observa la formació de partícules aïllades d'una mida aproximada de 10 μm ; a la vegada també s'observen les marques del desbast superficial corresponents a la preparació del substrat. És important destacar en aquestes dues etapes inicials prèvies al procés d'electrodeposició, la presència de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en petites quantitats que es troba acumulada, en forma d'agregats, especialment sobre les partícules prèviament descrites. És d'especial interès considerar que l'alúmina es diposita sobre la superfície a través de processos d'electroforesi [1]. Després de 300 s d'electrodeposició, la morfologia varia i presenta un aspecte de tipus laminar o de floc, on la principal diferència respecte les etapes prèvies és la major mida d'aquestes làmines (Figura 4.1 c); a la vegada les partícules d'alúmina segueixen formant agregats tant sobre les mateixes partícules del recobriment com també sobre el substrat. A 600 s del procés, encara és perceptible la presència del substrat metàl·lic així com les marques del paper abrasiu; és en aquest punt on la morfologia ja canvia abruptament (Figura 4.1 d) i es percep un creixement en forma de gradient al voltant d'un petit nucli inicial, on l'alúmina es concentra sobre el substrat però majoritàriament sobre les partícules del recobriment generat. En les darreres etapes (Figura 4.1 e-f) el substrat d'alumini ja està completament recobert i la morfologia es pot descriure com a tipus flor, és a dir, presenta una estructura laminar en forma de pètals orientada al voltant de la partícula. La principal diferència entre les dues etapes finals (900 s i 1200 s) i la

intermèdia (600 s) i les inicials (60 s, 120 s i 300 s) és l'acumulació de l'alúmina sobre tota l'estructura en forma de flor.

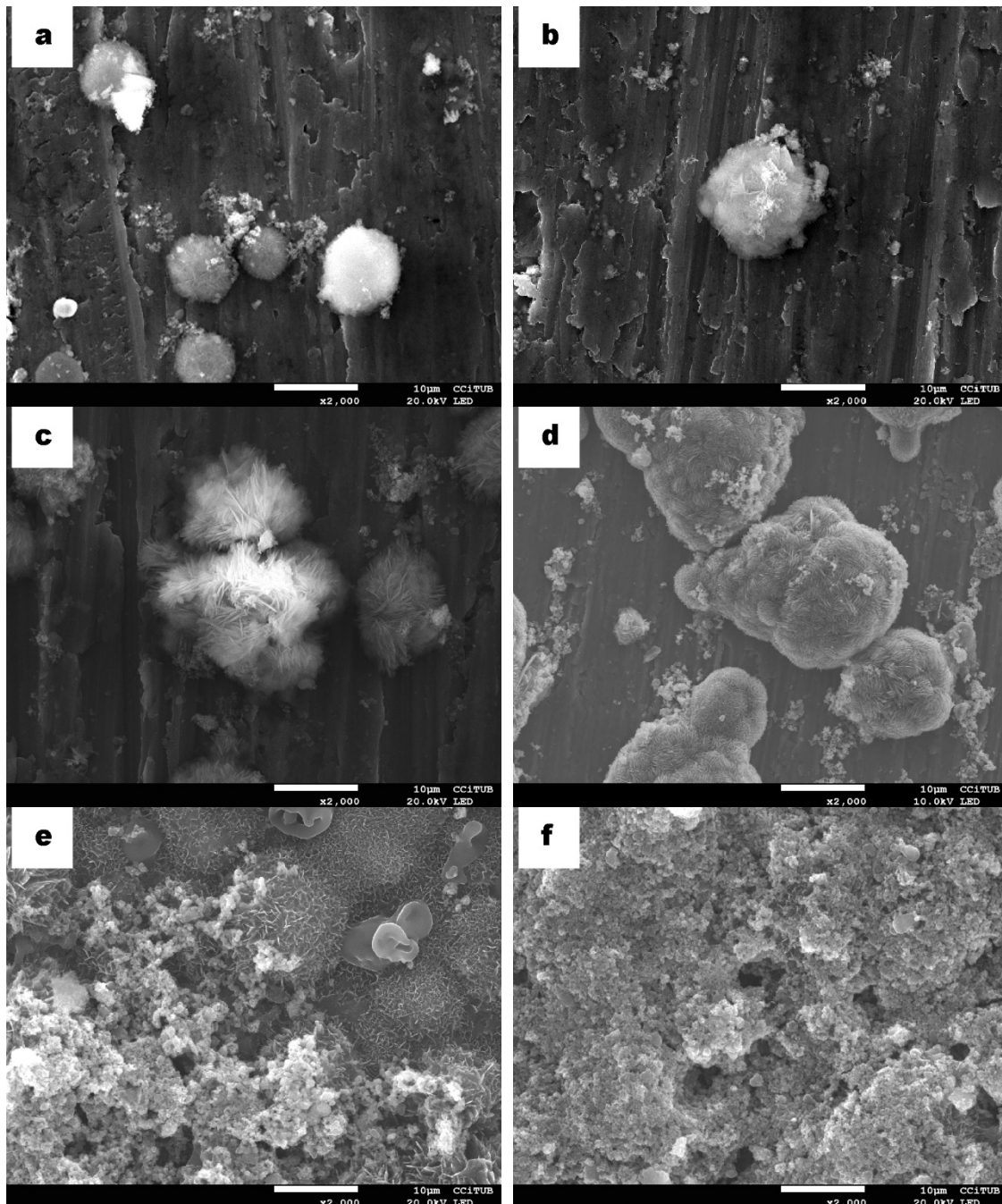


Figura 4.1. Imatges de microscòpia electrònica de rastreig representatives després del procés d'electrodeposició a diferents temps i aplicant un potencial de 30 V: (a) 60 s, (b) 120 s, (c) 300 s, (d) 600 s, (e) 900 s i (f) 1200 s.

La microanàlisi (EDS) permet determinar quina és la composició elemental de l'estructura tipus flor d'una manera semi-quantitativa així com també determinar la presència de l'alúmina en la superfície. La Figura 4.2 (esquerra) correspon a l'anàlisi EDS d'una de les estructures tipus flor i permet identificar diferents senyals

que corresponen al C, Zn, Al, O i Si ordenats segons la intensitat de cada senyal. El senyal del carboni s'assigna o bé a la presència de l'àcid làuric que forma l'estructura o bé al recobriment amb carboni que s'ha dut a terme sobre el recobriment superhidrofòbic per tal d'assegurar la seva conductivitat elèctrica i així poder-lo observar al microscopi electrònic de rastreig. El senyal del zinc està relacionat amb el reactiu inicial, com és el cas de l'àcid làuric; en el cas de l'alumini el seu senyal correspon a la presència del substrat. En el cas de l'oxigen aquest senyal, s'assigna a la composició elemental de l'estructura tipus flor. En el cas de la Figura 4.2 (dreta) l'anàlisi EDS correspon a un dels agregats d'alúmina sobre l'estructura, i al contrari que en el cas anterior, el senyal més intens correspon a l'Al, seguit de O, C, Zn i Si; el pic d'alumini juntament amb el de l'oxigen, s'assigna a la presència d'alúmina, malgrat no es pot descartar que part de l'oxigen també formi part de l'àcid làuric. En el cas del zinc, aquest de nou s'associa amb el reactiu del procés d'electrodeposició. D'igual manera que en el cas de l'espectre EDS de la Figura 4.2 (esquerra), el carboni s'assigna tant al recobriment conductor com també a la cadena orgànica. Finalment, també es determina la presència d'un senyal de silici de baixa intensitat en ambdós espectres que es considera una impuresa de la preparació superficial de l'alumini metàl·lic degut a l'ús de paper abrasiu de carbur de silici.

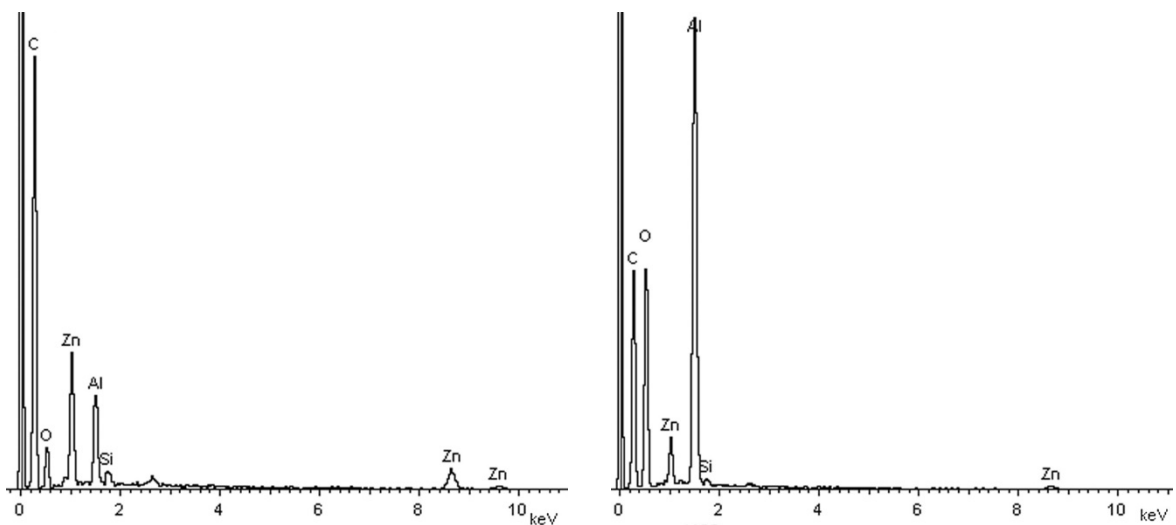


Figura 4.2. Espectres EDS de l'estructura tipus flor a 900 s. Esquerra: microanàlisi de la flor. Dreta: microanàlisi localitzat sobre les partícules d'alúmina.

Donat que la morfologia del recobriment canvia abruptament com s'ha vist anteriorment, pren importància poder determinar com creix i de quina manera ho fa per així determinar quin és el mode de creixement que presenta. Les següents micrografies (Figura 4.3 (a – d)) permeten estudiar quin és el mecanisme de creixement identificant tres etapes principals: la nucleació, el creixement i el solapament. En l'etapa de nucleació (Figura 4.3a), s'observa la formació d'una partícula clarament llisa i amb una morfologia esfèrica envoltada d'agregats d'alúmina sobre el substrat d'alumini on la microanàlisi EDS identifica un senyal intens corresponent al zinc. Aquest fet permet establir que el nucli inicial i esfèric

correspon a zinc metàl·lic; seguidament (Figura 4.3b), aquesta partícula inicial es recobreix en forma de petites làmines i genera una acumulació sobre la mateixa superfície però d'una mida menor a la inicial. La Figura 4.3c permet visualitzar clarament l'etapa de creixement en forma de branca on aquestes creixen en direccions diferents partint del nucli inicial; seguidament i ja a l'etapa final, és a dir, la de solapament, aquest creixement en forma de branques genera acumulacions en forma de tipus flor que queda recobert d'agregats d'alúmina com s'ha descrit prèviament.

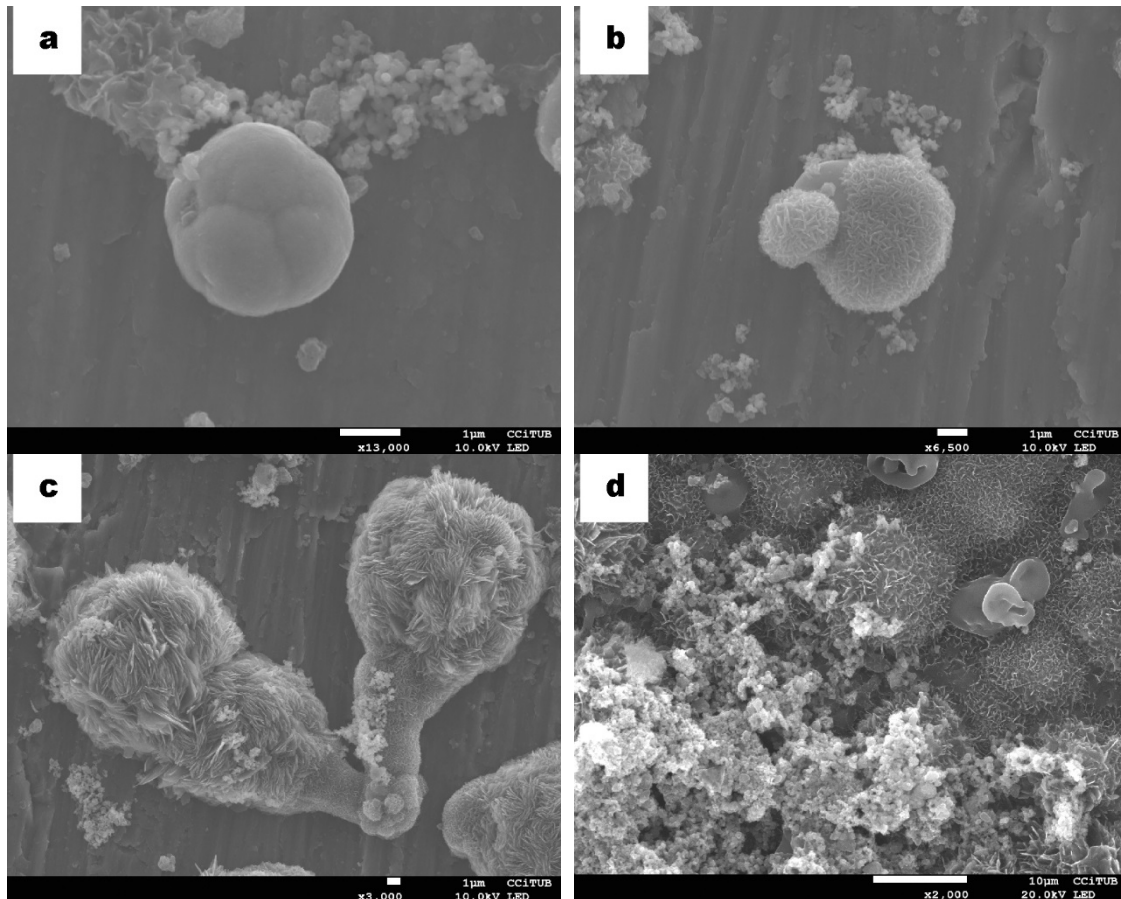


Figura 4.3. Diferents etapes de creixement del recobriment SH es poden identificar en aquestes micrografies: (a) nucli metàl·lic i esfèric de zinc; (b) partícula recoberta per una nova capa en forma de làmines; (c) creixement en forma de branques i finalment (d) solapament de l'estructura tipus flor.

Considerant que la reacció es duu a terme a potencial constant (30 V), el creixement es pot estudiar de manera quantitativa [2,3]. Considerant com a paràmetre a estudiar la densitat de nuclis, aquesta es pot descriure segons l'equació de tipus Arrhenius:

$$N(t) = N_0[1 - e^{-k_n t}] \quad (\text{Eq. 4-1})$$

On $N(t)$ és defineix com la densitat de nuclis per unitat de temps (t), N_0 és la densitat de nuclis (o d'illes) a temps llargs i k_n és la constant de nucleació.

Analitzant els paràmetres de l'equació 4-1 és possible concloure quin és el tipus de nucleació que es produeix a temps baixos. D'una banda, si k_n pren valors elevats i el quocient $k_n t$ és més gran d'1, la nucleació es pot considerar instantània. D'altra banda, si la constant de nucleació és petita i $k_n t$ pren valors inferiors a 1, la nucleació és considera progressiva. Així doncs, si es representa la variació del log (N) en funció del log (t) és possible determinar quin és el comportament i establir si la nucleació és instantània o bé progressiva.

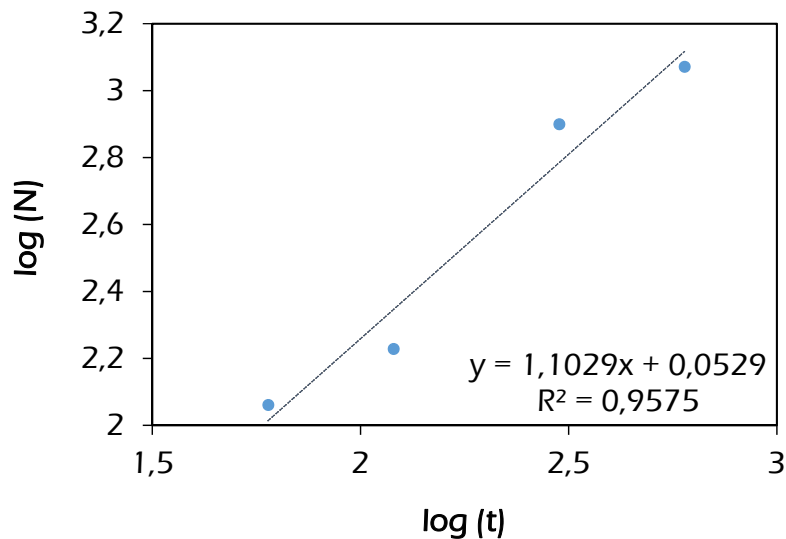


Figura 4.4. Creixement de la densitat de nuclis a diferents temps d'electrodeposició.

De la linealització de l'Eq. 4-1 es poden extreure diferents valors, en el cas del pendent, aquest correspon a la constant de nucleació k_n , i pren un valor de 1,1029. Donat que el quocient $k_n t$, on es considera temps curt 60 s, té per resultat un valor major a 1, la nucleació es considera instantània.

La generació de nuclis sobre un substrat, en aquest cas l'alumini, durant un procés d'electrodeposició es veu influenciat per diferents paràmetres i en aquest cas particular l'entorn local del nucli pren especial importància. Així doncs, la distribució espacial ve determinada per la distància entre nuclis veïns (*near neighbour distance* – Nnd) de diferents nuclis respecte als del seu entorn més proper. Relacionant doncs la superfície que representa cada nucli (S_i) respecte la distància entre ells (Nnd) a diferents temps d'electrodeposició (60 s, 120 s i 300 s), d'on s'han negligit els temps elevats donat que ja hi ha solapament entre nuclis i les distàncies entre ells no es poden mesurar, s'obté la gràfica de la Figura 4.5. Tenint en compte l'àrea ocupada, s'aprecia que a 60 s la distribució de nuclis es concentra a superfícies baixes, mentre que la distància entre nuclis pren valors entre els 5 μm i els 70 μm . A 120 s d'electrodeposició, la superfície dels nuclis augmenta lleugerament mentre que la distància entre aquests roman com en el cas anterior de 60 s. El canvi es pot percebre a 300 s, on la superfície ocupada

pels nuclis augmenta notablement fins els 400 μm^2 , mentre que la distància entre els nuclis s'ha reduït de manera dràstica i es concentra a valors màxims de 40 μm . Aquest comportament permet explicar que a mesura que el temps d'electrodeposició augmenta, la distància entre nuclis es redueix i que a la vegada la superfície d'aquests augmenta indicant la tendència al solapament entre nuclis fins a recobrir completament el substrat.

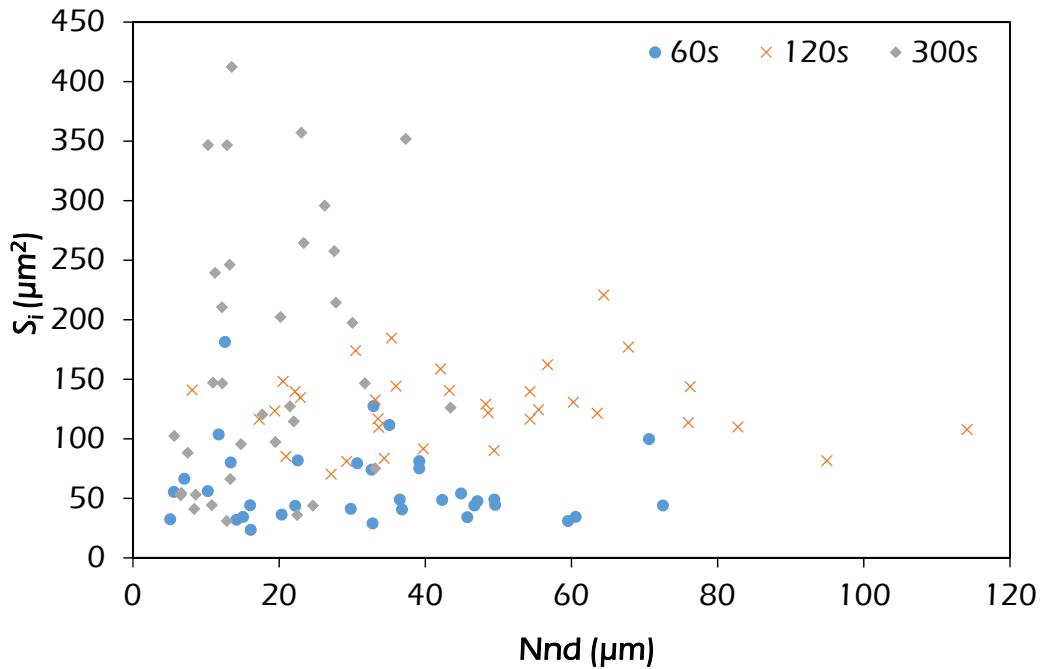


Figura 4.5. Distribució espacial de la superfície ocupada pels nuclis (S_i) respecte la distància entre aquests (Nnd).

El mecanisme de creixement també es pot estudiar emprant l'anàlisi d'Avrami, assumint que no hi ha una nucleació preferent i per tant el creixement és aleatori arreu de la superfície metàl·lica. Tot i que aquesta anàlisi inicialment està descrit per a la transformació de sòlids d'una fase inicial (líquid) a una altra fase (sòlid) a temperatura constant, actualment també s'empra en les ciències de superfície per així estudiar fenòmens en 2D. Segons l'equació d'Avrami:

$$1 - f = e^{(-Kt^n)} \quad (\text{Eq. 4-2})$$

On es defineix f com la fracció de cobertura dels nuclis desenvolupada a una temps determinat t . K i n són paràmetres adequats a l'experimental, on K és dependent del temps i n és un valor enter comprès entre 1 i 4.

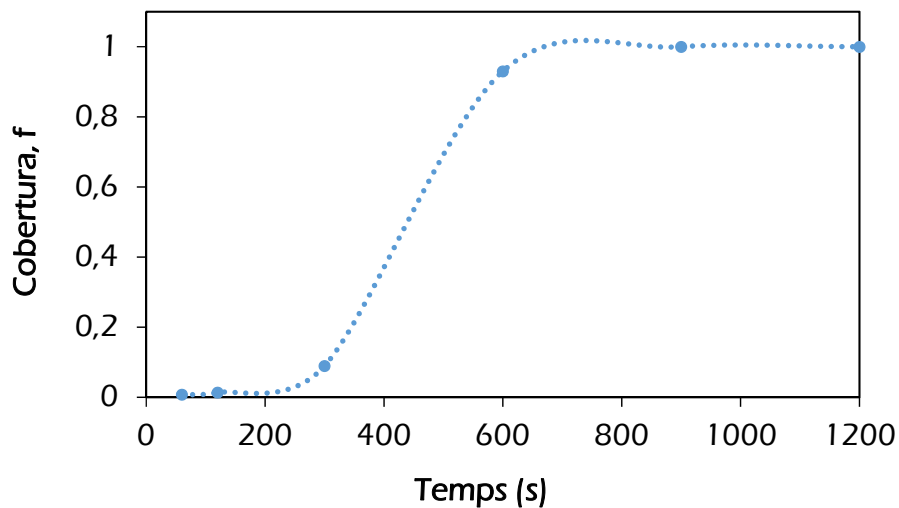


Figura 4.6. Cobertura dels nuclis segons el temps d'electrodeposició.

Com mostra la Figura 4.6, el rang comprès entre l'inici de l'electrodeposició i 200 s presenta un comportament planar i està relacionat amb el procés de nucleació; seguidament, la cobertura de les illes (f) augmenta i s'inicia el procés de creixement del recobriment pròpiament dit, on el punt d'inflexió, situat a 450 s, indica el solapament entre els nuclis fins arribar a 600 s, on ja s'ha format el recobriment, i indicant d'aquesta manera que ja han solapat els nuclis i que l'àrea ja ha quedat recoberta majoritàriament per el recobriment.

Finalment, si l'equació 4-2 es linealitza (Eq. 4-3) en forma de logaritme natural, es pot determinar el valor de K així com també n , i per tant establir quin és el mode de creixement del recobriment, considerant el valor d'aquest darrer paràmetre.

$$\ln(-\ln(1 - f)) = \ln(K) + n \cdot \ln(t) \quad (\text{Eq. 4-3})$$

Considerant que el pendent es relaciona directament amb el valor n de l'expressió ($y = 2,8052x - 17,187$; $R^2 = 0,9491$), aquest pren un valor de 2,8. Donat que el paràmetre n només pot prendre valors enters, aleshores $n \approx 3$, el que indica un creixement dels nuclis tridimensional, també anomenat de Volmer-Webber.

4.3. CARACTERITZACIÓ QUÍMICA

L'espectroscòpia fotoelectrònica, en ésser una tècnica de caracterització superficial, permet determinar tant l'estat d'oxidació dels elements presents a la mostra així com el seu entorn químic. A l'espectre XPS s'hi poden identificar diferents senyals corresponents als elements Al, C, O i Zn que posteriorment s'estudien emprant espectres d'altra resolució d'aquests mateixos obtenint la informació dels elements O-1s, C-1s, Al-2p i Zn-2p3 (Annex 1). Cal considerar que donada la presència d'alúmina a la superfície del material i per tant en ésser poc

conductor, fou necessari emprar un neutralitzador per compensar la càrrega de la superfície.

El pic de Al-2p es situa a 74 eV i presenta tres deconvolucions a 73 eV, 74 eV i 75 eV que corresponen als àtoms d'alumini del substrat, l'alúmina interfacial del substrat i l'emissió de l'alúmina superficial [4]. En el cas del carboni, el pic general presenta una energia d'enllaç de 286 eV i les seves deconvolucions es localitzen a 284 eV, 286 eV, 288 eV i 289 eV assignades a l'enllaç C-C, el grup carboxilat (C-O) de l'àcid gras i al carbonil (C=O) d'aquest mateix i de nou al carboxilat (O-C=O), respectivament (Figura 4.7) [5,6].

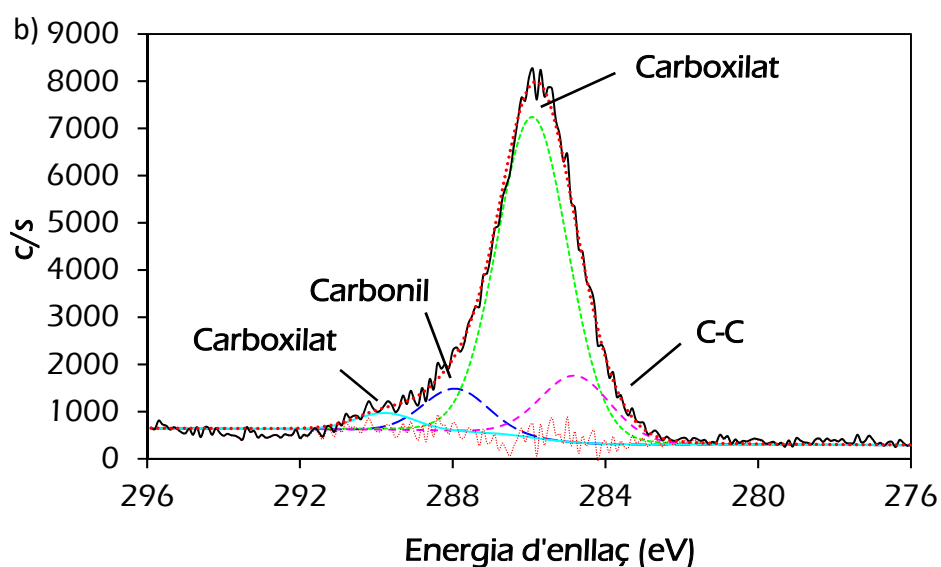


Figura 4.7. Espectre XPS d'alta resolució de C-1s on s'aprecia la formació del grup carboxilat

Les deconvolucions de l'O-1s, que presenta el pic principal a 531 eV, s'assignen a l'enllaç O-Zn a 529 eV, O-Al a 530 eV, O-Zn situat a 531 eV i finalment un darrer senyal localitzat a 532 eV que correspon al carboxilat Zn-COO (Figura 4.8) [7].

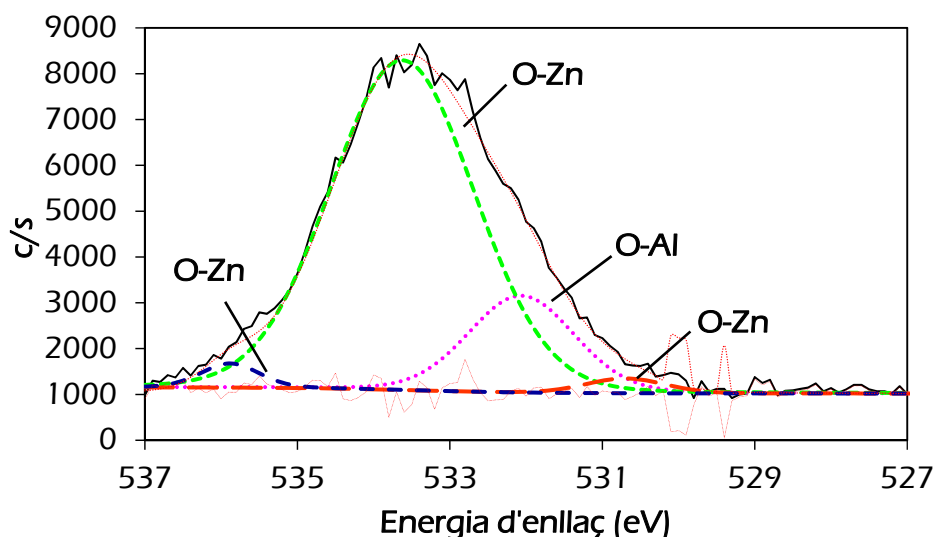


Figura 4.8. Espectre XPS d'alta resolució d'O-1s on s'observa la presència d'enllaços O-Al de l'alúmina i O-Zn del carboxilat.

Finalment, i en el cas de l'espectre d'alta resolució corresponent al zinc, aquest presenta un doblet situat a 1022 eV i a 1045 eV donat l'efecte spin-òrbita de 23 eV, analitzant el primer senyal a 1022 eV, aquest presenta una única deconvolució assignada a la presència d'hidròxid de zinc (Figura 4.9) [7,8].

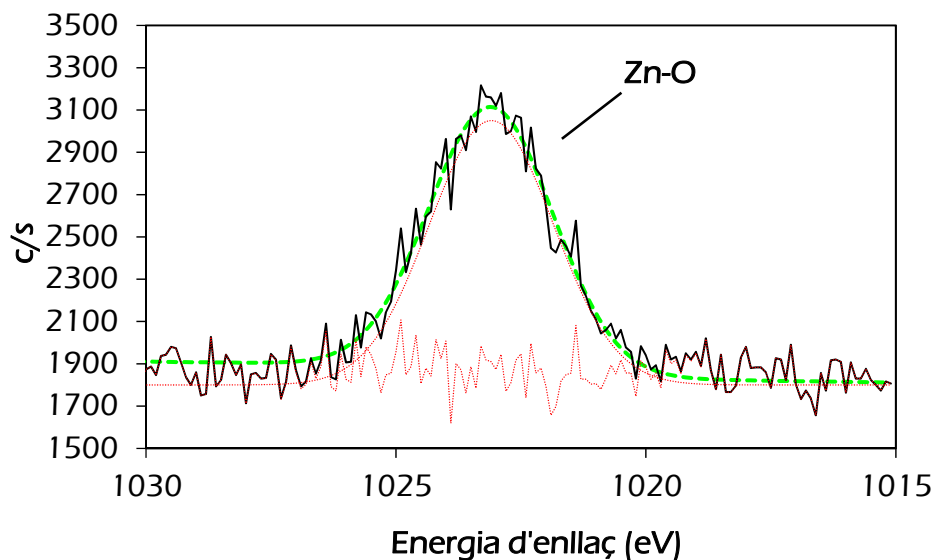


Figura 4.9. Espectre XPS d'alta resolució de Zn-2p3 on s'observa la presència de l'enllaç O-Zn del carboxilat.

L'espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier (ATR-FTIR) possibilita determinar quina és la composició química de la part orgànica del present

recobriments. D'aquesta manera, a la Figura 4.10, es poden veure les diferents bandes que presenta tant l'espectre de l'àcid làuric pur així com el recobriment obtingut [9–13].

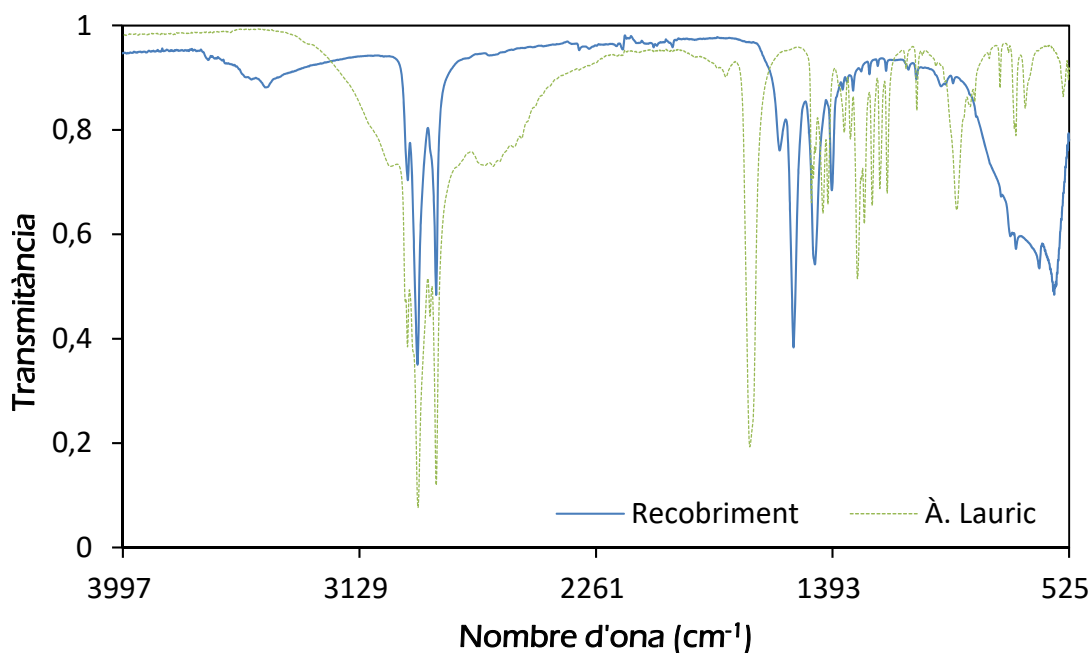


Figura 4.10. ATR-FTIR de l'àcid làuric pur (línia puntejada) i del recobriment obtingut (línia sòlida).

En primer lloc pren importància poder assignar quines són les bandes comunes entre ambdós espectres; tal i com es pot apreciar a la figura anterior, només coincideixen les bandes intenses situades a la zona de la tensió d'enllaç de Csp^3 , que es situen a *ca.* 2951 cm^{-1} , *ca.* 2911 cm^{-1} i *ca.* 2845 cm^{-1} i s'assignen respectivament a $\nu_{as}CH_3$, $\nu_{as}CH_2$ i $\nu_sCH_2-CH_2$. En el cas particular de cada espectre, i començant pel cas de l'àcid làuric, aquest presenta una banda ampla situada entre 2500-3000 cm^{-1} que correspon al grup carboxílic de l'àcid gras. Destaquen a la vegada, dues bandes intenses a *ca.* 1689 cm^{-1} i *ca.* 1298 cm^{-1} que corresponen al $\nu C=O$ i $\nu C-O$ respectivament. La tensió d'enllaç $\nu O-H$ es troba a *ca.* 1298 cm^{-1} així com també una altra vibració corresponent a l'enllaç $O-H$ a *ca.* 1192 cm^{-1} . Seguidament una vibració associada al balanceig σCH_3 es situa a *ca.* 1082 cm^{-1} . Finalment i per sota de 1000 cm^{-1} es poden apreciar les flexions corresponents $\delta O-H$ *ca.* 934 cm^{-1} i δCH_3 fora del pla *ca.* 776 cm^{-1} .

En el cas de l'espectre del propi recobriment aquest presenta algunes diferències respecte el de l'àcid làuric pur. D'aquesta manera, pren especialment importància considerar les bandes situades vora 1500 cm^{-1} , on hi ha tres principals bandes localitzades a *ca.* 1584 cm^{-1} i *ca.* 1533 cm^{-1} que corresponen a la tensió asimètrica del grup carboxilat $\nu_{as}COO$ mentre que la banda intensa i estreta *ca.* 1400 cm^{-1} s'associa a la tensió simètrica del mateix grup carboxilat ν_sCOO . A més d'aquestes diferències a la zona de grup carboxilat cal apreciar una banda intensa *ca.* 1455 cm^{-1} atribuïda a la flexió del grup CH_2 , una banda d'intensitat mitjana *ca.* 1081

cm^{-1} associada a la torsió de CH_3 així com també, una nova flexió del CH_2 *ca.* 716 cm^{-1} . Finalment pren especial importància la presència d'unes bandes de baixa intensitat situades *ca.* 3460 cm^{-1} i que s'atribueixen a les vibracions dels enllaços -OH i H-O-H. També uns senyals poc intensos concentrats entre 720 cm^{-1} i 525 cm^{-1} que s'associen a la presència de l'estructura de pseudobohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$) amb aquestes bandes localitzades a *ca.* 717 cm^{-1} , *ca.* 632 cm^{-1} i *ca.* 572 cm^{-1} respectivament [14].

Per poder establir una relació entre ambdós espectres i així determinar quina és la principal diferència i definir la reacció que es duu a terme, cal tenir en compte en primer lloc que en el cas de l'àcid gras pur, s'observa una banda ampla així com una d'intensa i estreta associades al grup carboxílic i carbonil, mentre que en el mateix recobriment, aquestes dues bandes ja no hi són presents i s'han format aquelles relatives de carboxilat. Així doncs es posa de manifest la formació d'un enllaç carboxilat amb l'àcid làuric. Un cop determinada la presència del grup carboxilat és possible establir quin és l'enllaç més probable d'aquest segons els valors i també les seves diferències entre les tensions asimètriques i simètriques d'aquestes grups [11,15]. Així doncs, el criteri per poder establir el tipus d'enllaç depèn de la diferència de valors entre les tensions, de manera que com més gran sigui, l'enllaç COO^- presentarà més caràcter iònic i monodentat. En termes generals la separació pren valors segons el següent ordre $\Delta\nu(\text{quelat}) < \Delta\nu(\text{pont}) < \Delta\nu(\text{iònic}) < \Delta\nu(\text{monodentat})$; a més, també s'han calculat els valors aproximats per aquestes diferències, de manera que $\Delta\nu(\text{quelat}) < 140 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu(\text{pont}) \approx 140 - 170 \text{ cm}^{-1}$ i $\Delta\nu(\text{monodentat}) > 200 \text{ cm}^{-1}$. Considerant doncs les bandes associades al grup carboxilat del recobriment, que són *ca.* 1584 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{COO}$, *ca.* 1533 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ i *ca.* 1400 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{COO}$; es poden calcular els valors de $\Delta\nu$, on considerant el major valor de la tensió del carboxilat, s'obté $\Delta\nu = 184 \text{ cm}^{-1}$, mentre que si es considera el valor menor de la tensió d'enllaç, $\Delta\nu = 133 \text{ cm}^{-1}$. Donat que el primer valor, és major que 170 cm^{-1} però menor a 200 cm^{-1} , es pot dir que presenta o bé enllaç de tipus monodentat o bé de pont; mentre que el segon valor, 133 cm^{-1} , en ésser menor de 140 cm^{-1} , aquest presentarà un enllaç de tipus quelat. Més enllà de les vibracions pròpies de cada enllaç, també pren especial importància considerar les intensitats d'aquests senyals, de manera que com $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ (*ca.* 1533 cm^{-1}) és major que la $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ (*ca.* 1400 cm^{-1}), això indica un enllaç Zn-OOC asimètric.

La difracció de raigs-X (DRX) permet determinar les fases del recobriment i com s'aprecia a la Figura 4.11, hi ha diferents pics que es poden assignar a tres fases diferents. En primer lloc i considerant les quatre reflexions més intenses, aquestes corresponen a l'alumini del substrat; amb la reflexió més intensa que correspon al pla (220), empaquetat en el sistema cúbic centrat a les cares i amb uns paràmetres de cel·la $a = b = c = 4,0406$ i $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Mentre que seguidament es poden observar clarament aquelles reflexions que corresponen a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (coneguda també com a corindó) en el sistema hexagonal compacte.

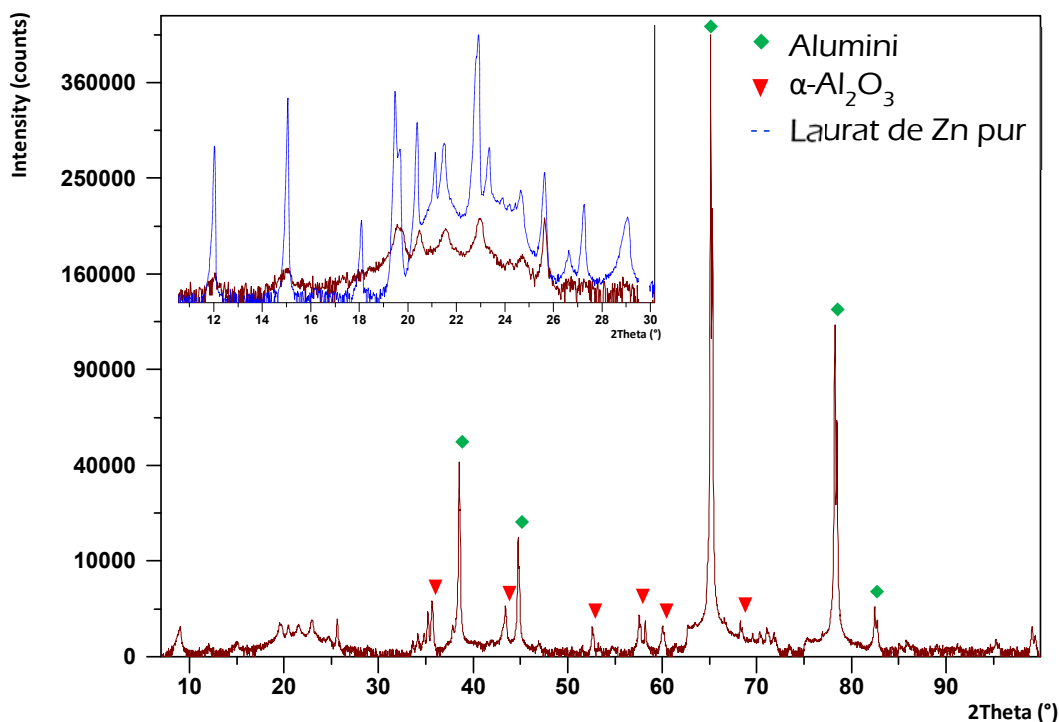


Figura 4.11. DRX de la mostra amb les corresponents reflexions de l'alumini del substrat així com aquelles associades al recobriments SH obtingut.

Malgrat poder assignar a la majoria dels pics la seva fase, alumina o bé alumini, la zona compresa entre $2\theta = 10^\circ$ i 30° no es pot assignar emprant la base de dades (High Score Plus) tot i ésser senyals clarament cristal·lines donat que són estretes i poc intenses. En aquest sentit, es considera que aquests pics provenen del mateix recobriments i pot tenir origen en la presència del laurat de zinc com s'ha caracteritzat amb les tècniques espectroscòpiques anteriors (XPS i ATR-FTIR). Per poder verificar la presència d'aquest compost, es prepara una referència de laurat de zinc i s'evidencia la correlació de pics entre la mostra del recobriments i la referència (vid. Difractograma incorporat a Figura 4.11). Considerant que els senyals del nostre recobriments són menys cristal·lines que la referència de laurat de zinc pur degut al seu mètode de síntesi, es pot determinar la presència d'aquest en el recobriments en forma quasi-cristal·lina.

Amb l'objectiu de poder determinar quina és la composició molecular del recobriments, s'empra la tècnica TOF-SIMS en les capes superiors del recobriments, de manera que s'obté informació química així com de la fórmula empírica a través de l'anàlisi de masses [16–18]. La Figura 4.12 mostra senyals m/z amb polaritat positiva i negativa, donat que cada una d'aquestes aporta una informació diferent i rellevant de la composició química del present recobriments després del procés d'electrodeposició. Així doncs, l'espectre de polaritat positiva presenta el pic base situat a m/z 14 i associat a l'ió $C_3H_5^+$ i el pic molecular a m/z 163 s'assigna al catió $C_4H_3O_3Zn^+$. Tot i la presència de nombrosos pics de baixa intensitat, cal destacar la presència de tres pics on el zinc presenta un enllaç amb la cadena de l'àcid gras, aquests ions són $C_3H_4Zn^+$, $C_3H_5Zn^+$ i $C_3H_5OZn^+$. Relatiu al mateix

espectre de polaritat positiva, cal dir també que la presència d'ions de sodi i alumini són considerats contaminació mentre que a la zona de m/z elevades – no mostrat en aquest espectre – s'hi poden detectar diferents clústers d'alúmina (Annex 1).

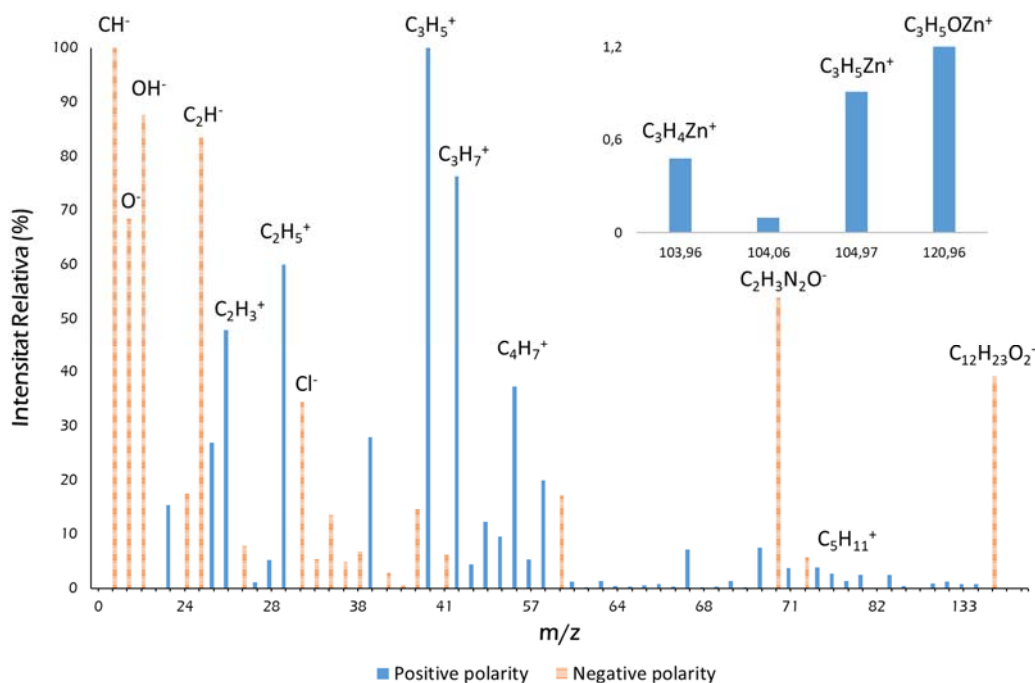


Figura 4.12. L'anàlisi de TOF-SIMS permet identificar diferents compostos en la desintegració de la superfície segons la polaritat positiva (blau) o bé negativa (taronja); on clarament s'observa la presència de C₁₂H₂₃O₂ en polaritat negativa així com un senyal poc intens, però no negligible, de C₃H₅OZn corresponent al grup carboxilat.

En el cas de l'espectre de polaritat negativa, presenta el pic base a m/z 13 i està relacionat a l'ió CH⁻, mentre que el pic molecular es troba a m/z 199 i s'assigna a l'anió C₁₁H₂₃COO⁻ corresponent al carboxilat produït després de l'electrodeposició. En el cas dels àcids grassos, és conegut que aquests pateixen un procés de fragmentació en polaritat positiva seguint principalment una reacció del tipus 1,4-eliminació generant diferents productes de 14Th donada la pèrdua d'alquens així com també eliminació de molècules H₂. En aquest cas particular, l'eliminació es duu a terme a través de tres mecanismes diferents relacionats amb els pics de més intensitat. En primer lloc, la fragmentació més intensa parteix de l'ió C₅H₁₁⁺ així com C₅H₉⁺ seguint 1,4-eliminació fins obtenir C₂H₅⁺ i C₂H₃⁺ respectivament. En segon lloc, i en el cas particular de la fragmentació en polaritat negativa, la pèrdua característica es l'ió H⁻ de la cadena alquílica. Finalment, i el tercer mecanisme de fragmentació, és la fragmentació dels ions de zinc enllaçats a la cadena alquílica, que presenta com a principal característica la pèrdua d'oxigen en una primera etapa seguida d'un fragment de H⁺.

4.4. COMPORTAMENT A DESGAST

Per poder determinar quina és la durabilitat del recobriment amb propietats superhidrofòbiques, s'empren diferents assajos per a simular condicions externes severes [19–24].

En primer lloc, es duu a terme un assaig en agitació mecànica en condicions humides a diferents velocitats de rotació (500 rpm i 700 rpm) emprant un sistema de 10 g/L d'alúmina – amb una mida de partícula $140 \pm 70 \mu\text{m}$ – en aigua desionitzada. El sistema consta d'un braç rotor d'acer on hi ha el porta mostres. Un cop les mostres estan subjectades al porta-mostres, es varia el temps de rotació entre 300 s i 1800 s. En acabar, aquestes mostres es netegen amb aigua desionitzada i etanol per facilitar l'assecat. Finalment, es mesura l'angle de contacte (CA) així com també el de lliscament (SA) per establir la durabilitat i robustesa del recobriment. Com es pot apreciar a la Figura 4.13, l'angle de contacte disminueix dels 170° inicials fins a 163° (500 rpm) i 154° (700 rpm), essent aquest darrer l'assaig més sever doncs en un temps total de 1800 s redueix més l'angle de contacte. Referent a l'angle de lliscament, si bé és cert que augmenta al llarg del temps d'assaig, aquest roman encara per sota dels 10° , indicant d'aquesta manera que encara presenta propietats d'auto-neteja.

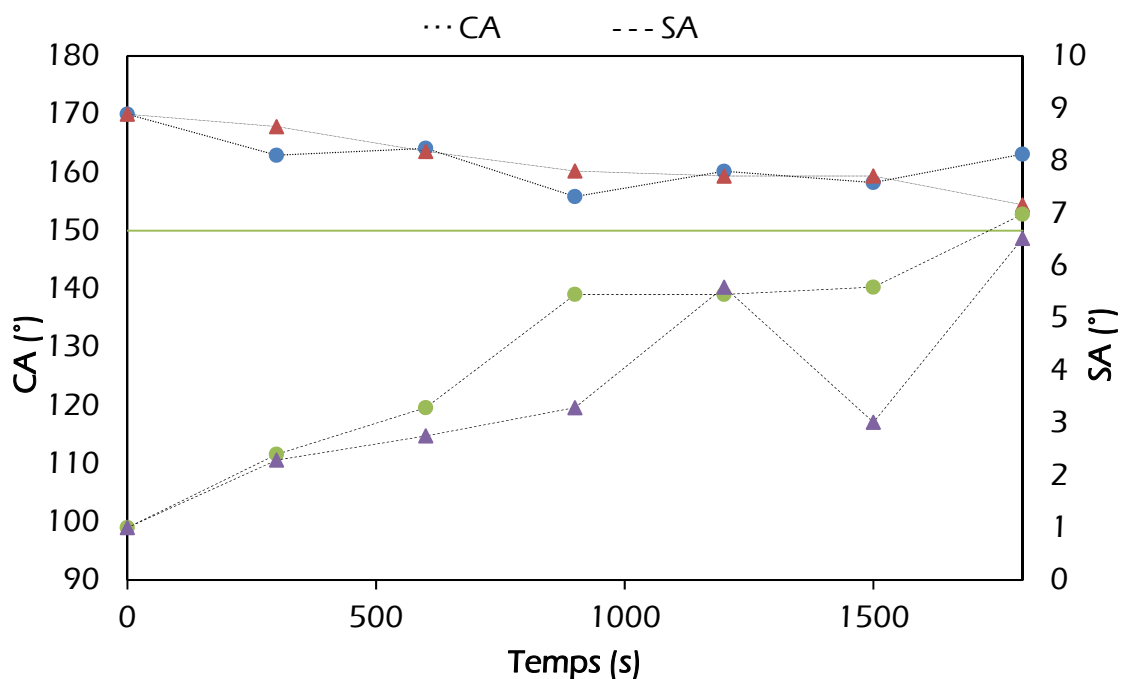


Figura 4.13. Representació de l'angle de contacte (CA) i l'angle de lliscament (SA) en funció del temps a 500 rpm (●) i 700 rpm (▲).

Les micrografies de la Figura 4.14 (a – b) així com les respectives microanàlisis EDS permeten poder establir d'una manera més acurada el desgast sofert pel recobriment en ambdues condicions d'assaig. Tal i com es pot apreciar (Figura

4.14) a 500 rpm, el recobriment no presenta excessiu desgast, doncs encara es pot observar amb facilitat les partícules de α -alúmina a la superfície, mentre que l'EDS presenta uns senyals intensos tant de zinc com d'alumini. La principal diferència rau a l'assaig a 700 rpm, on aquest sí pateix un dany més sever i les partícules de α -alúmina han estat eliminades parcialment així com la morfologia tipus flor i de pètal descrita amb anterioritat (Figura 4.1e).

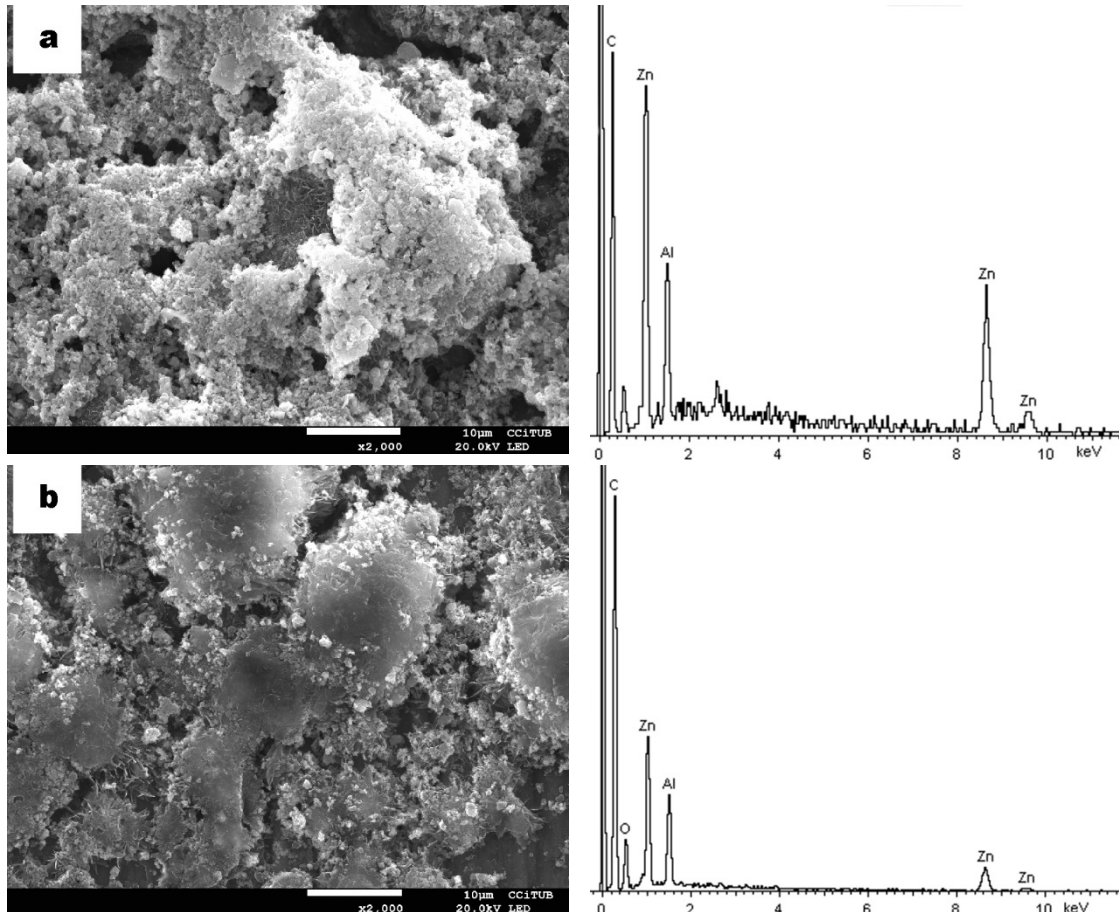


Figura 4.14. Les micrografies de FE-SEM indiquen que l'assaig de desgast més sever és aquell a 700 rpm (b) doncs hi ha major pèrdua de recobriment que a 500 rpm (a). EDS corresponents a cada assaig de desgast.

Per a poder determinar la durabilitat del recobriment en condicions seques, s'empra un assaig d'impacte amb partícules d'alúmina – les mateixes que el cas anterior – a diferents alçades (entre 10 cm i 40 cm). La mostra s'inclina 45° respecte l'horitzontal amb l'objectiu d'evitar l'acumulació de partícules d'alúmina i a la vegada assegurar una major severitat de l'assaig d'impacte. Com es pot apreciar a la Figura 4.15, després de l'impacte, i en especial en aquell a 40 cm d'alçada, que és el sever doncs acumula major energia potencial, l'angle de contacte es manté per sobre dels 150° (159° a 40 cm d'alçada). A la vegada l'angle de lliscament, tot i créixer inicialment, després es manté aproximadament constant i per sota dels 10°.

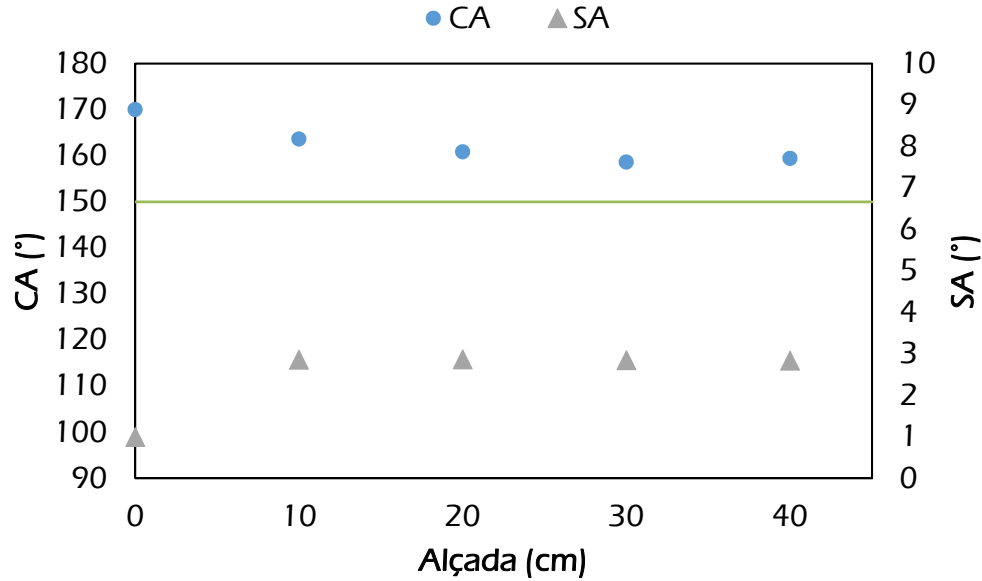


Figura 4.15. Representació de l'angle de contacte (CA) i el de lliscament (SA) en funció de l'alçada en la que es deixa caure un flux de partícules d'alúmina.

De la mateixa manera que en el cas de l'assaig de rotació en condicions d'humitat, tant les micrografies com l'espectre EDS (Figura 4.16) permeten establir que el recobriment s'ha malmès doncs no s'observen partícules de α -alúmina del recobriment i a la vegada la morfologia tipus flor també s'ha malmès; únicament es poden observar les partícules d'alúmina més grans de l'assaig d'impacte. L'espectre EDS presenta uns senyals de zinc febles mentre que la d'alumini és molt més intens, indicant així, tant la presència de l'alúmina d'impacte com el mateix substrat metàl·lic.

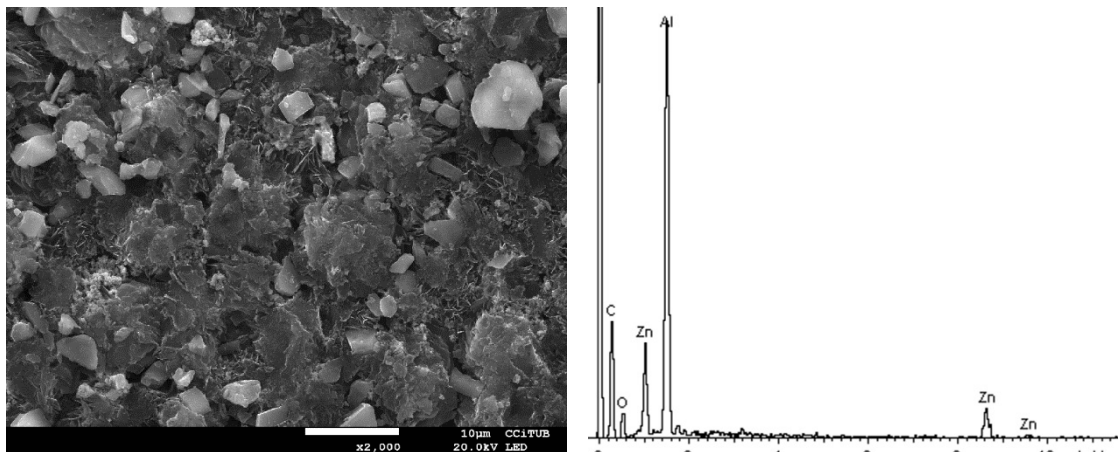


Figura 4.16. Després de l'assaig d'impacte amb partícules d'alúmina a 40 cm d'alçada, la superfície es veu marcadament malmesa (l'alúmina que es pot veure és la que prové de l'assaig).

Més enllà dels dos assajos previs que permeten poder simular d'una manera real i en condicions severes el comportament del material, també és necessari poder dur a terme altres assajos per valorar com respon aquest recobriment en front un esforç de cisalla. En aquest sentit, es realitzen dos tipus d'assajos com són el tall amb ganiveta i el d'abrasió. El fet d'emprar una ganiveta com a estri per causar un defecte sever al recobriment permet, en primer lloc, poder determinar quin és el dany infligit al material així com també estudiar el seu comportament SH en aquella zona. Després de l'assaig, el recobriment manté les seves propietats i, de fet, l'angle de contacte presenta un valor de 169° amb un de lliscament de 2° ; d'aquí es pot determinar que malgrat la ganiveta provoca un tall sobre el recobriment i també al substrat, les propietats no es veuen alterades doncs en aquella mateixa zona afectada, es comporta de la mateixa manera que la prèvia a l'assaig. En el cas de l'assaig d'abrasió s'empra paper abrasiu (P1200 SiC) com a superfície abrasiva, on el recobriment, enfrontat al material abrasiu, és desplaçat 10 cm fins a 10 vegades. A més, sobre el mateix material a assajar, s'hi col·loca un pes de 15 g o 30 g per poder determinar com afecta el pes de càrrega en l'assaig d'abrasió. A la Figura 4.17 es pot apreciar com en ambdós assajos, l'angle de contacte després es manté a 157° en ambdós casos, mostrant així que el recobriment manté les seves propietats superhidrofòbiques. Donat que l'angle de lliscament és un paràmetre important per poder determinar la resistència a l'abrasió, es pot apreciar que aquest augmenta amb ambdues càrregues de massa presentant valors de SA (15 g) = 7° i SA (30 g) = 6° , fet que confirma la resistència a l'abrasió del recobriment després de 1 m de camí d'assaig de desgast. És important tenir en compte que després del primer cicle, el paper abrasiu mostra pols de α -alúmina. Malgrat la pèrdua d'aquesta, el recobriment ha mantingut les seves propietats superhidrofòbiques.

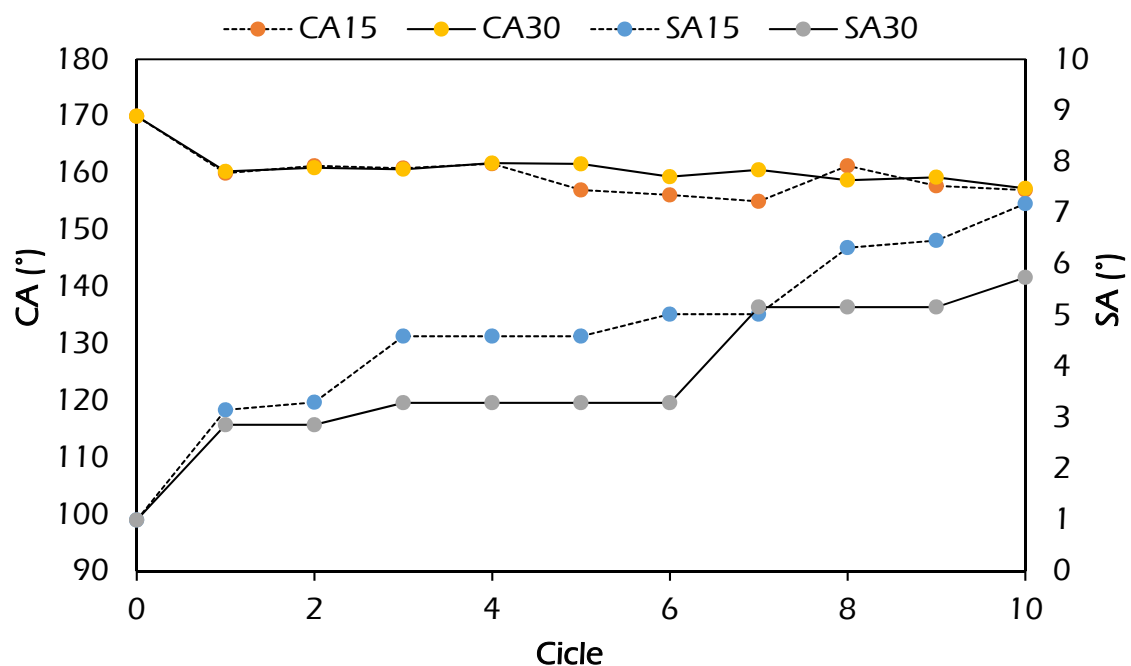


Figura 4.17. Representació de l'angle de contacte (CA) i del de lliscament (SA) en funció del nombre de cicles de desgast abrasiu; el recobriment presenta propietats superhidrofòbiques.

Les següents micrografies i els respectius espectres EDS, permeten visualitzar la superfície del recobriment després de l'assaig de tall (Figura 4.18a) i el d'abrasió (Figura 4.18 b – c).

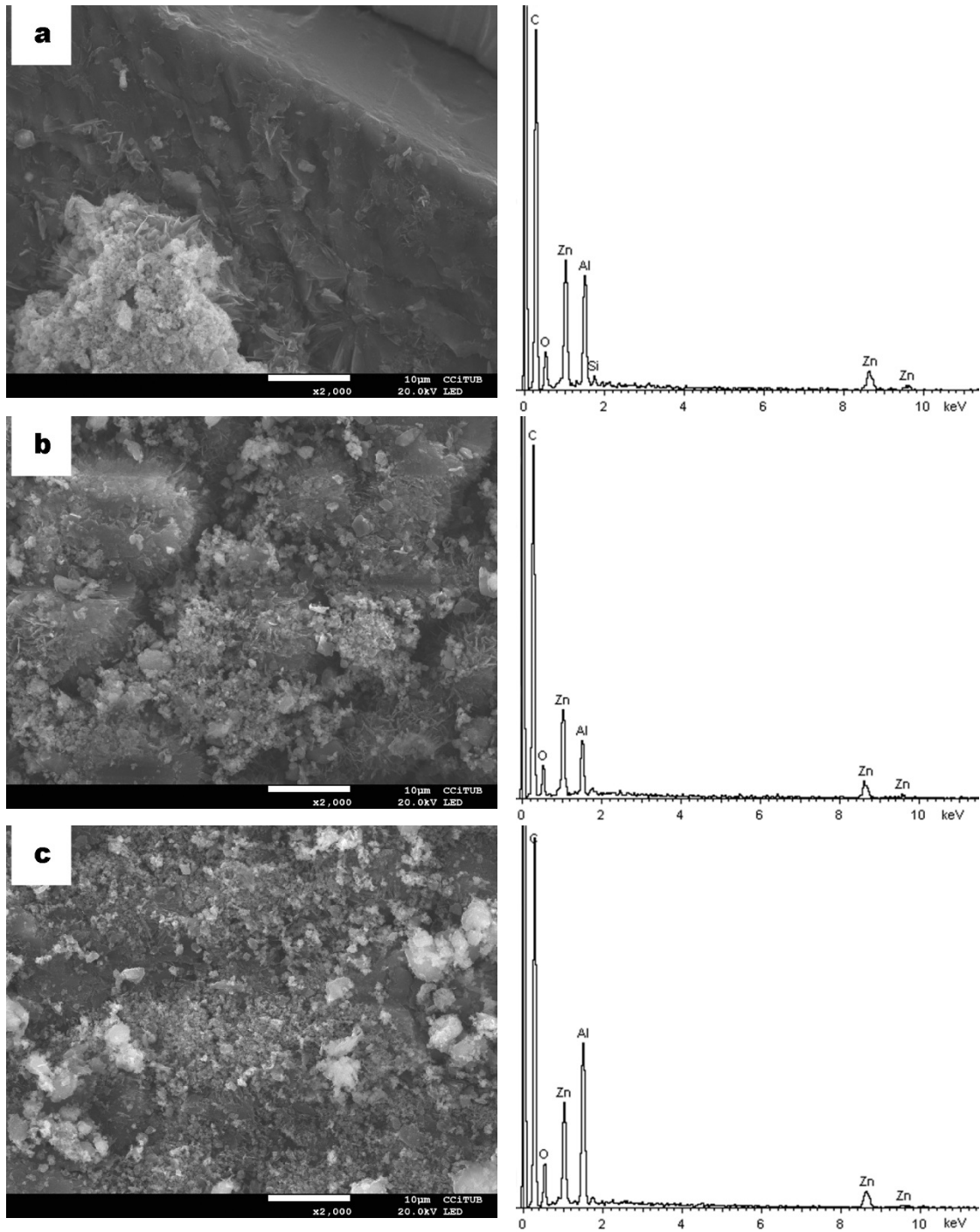


Figura 4.18. Micrografies de FE-SEM després d'assajos d'abrasió. (a) ganiveta; (b) abrasió amb 15 g i (c) abrasió amb 30 g. EDS corresponents a cada micrografia.

En el cas de l'assaig amb ganiveta, el recobriment ha perdut la seva adherència així com el substrat d'alumini també s'ha malmès. L'espectre EDS posa de manifest la pèrdua del senyal corresponent al zinc – propi del recobriment – i un augment del d'alumini, assignada en major part per la contribució del substrat que queda descobert. Pel que fa a l'assaig d'abrasió, s'aprecia visualment una major pèrdua de α -alúmina amb una càrrega de 15 g (Figura 4.18b) que amb una carrega major de 30 g (Figura 4.18c), així com l'angle de lliscament sigui major amb l'ús de 15 g enlloc de 30 g, de manera que a menys presència d'alúmina, l'adherència augmenta i per tant també ho fa l'angle de lliscament. Els EDS permeten confirmar l'explicació prèvia, doncs el senyal corresponent a l'alumini – i partícules d'alúmina – és major en el cas de la càrrega de 30 g, demostrant així una major proporció de Al que en el cas de la càrrega a 15 g.

Més enllà de poder avaluar el dany causat per els assajos amb els valors d'angle de contacte, de lliscament i les respectives morfologies i EDS, és necessari també mesurar quina és la rugositat del recobriment, doncs com s'ha descrit a la introducció, aquesta representa un paràmetre clau per poder conferir propietats superhidrofòbiques a un material. D'aquesta manera, la rugositat mesurada (RMS – Root Mean Square) permet analitzar el comportament després de l'assaig d'una manera quantitativa en el conjunt de la superfície (Taula 4-1.).

Taula 4-1. Mesures d'RMS abans i després dels assajos de durabilitat.

Test		Agitació		Impacte		Abrasió	
Mostra	SH recob.	500 rpm	700 rpm	40 cm	15 g	30 g	Ganiveta
RMS (μm)	3,86	4,16	1,07	4,37	1,22	1,19	10,3
CA ($^\circ$)	170	163	154	159	157	157	169
SA ($^\circ$)	1	7	6	3	7	6	2

En primer lloc, el cas de l'assaig en condicions d'agitació i partícules d'alúmina, els valors RMS entre les dues velocitats són clarament diferents, essent la velocitat de 700 rpm la que presenta un menor valor de rugositat. Aquest fet indica que aquest assaig és el més sever dels dos, doncs en les mateixes condicions – 1800 s d'agitació i proporció d'alúmina – aquest presenta una superfície més aplanada respecte l'assaig a 500 rpm. Comparat aquest amb el recobriment sense sotmetre'l a cap assaig, el valor RMS és lleugerament superior, doncs en condicions d'assaig, s'elimina α -alúmina superficial augmentant la diferència entre el pic i vall. L'assaig d'impacte a 40 cm d'alçada provoca un major valor d'RMS de tots els assajos, essent probablement aquest un dels assajos més severos; el fet que presenti un valor major de rugositat s'explica per la pèrdua de α -alúmina superficial. En segon lloc, els assajos d'abrasió, permeten establir que l'ús de la

ganiveta és el més sever, doncs presenta el major valor RMS de tots els assajos realitzats. A la vegada, el valor de 10,3 μm indica que la diferència entre el pic – la part superior del recobriment – i la vall – la profunditat del tall causat per la ganiveta – és elevada i per tant s’ha impartit un dany major. En relació amb els assajos de càrrega de 15 g i 30 g, queda palès que l’ús d’un pes de 30 g aplanava lleugerament la mostra respecte l’ús de 15 g, però la diferència entre ells justifica la poca variació de l’angle de contacte.

4.5. APLICACIÓ DEL RECOBRIMENT: CAPACITAT DE SEPARACIÓ

Les propietats superhidrofòbiques d’un material varien segons el medi en que es troba, i per tant el comportament en un sistema aigua-sòlid-aire és clarament diferent d’aquell format per les tres fases aigua-sòlid-oli. Aquesta característica permet poder emprar aquests materials amb diferents aplicacions, on una d’elles és la separació de mescles d’oli en aigua, així com les seves emulsions estabilitzades.

Per tal de poder estudiar aquest comportament, s’ha dissenyat un tanc les parets del qual estan recobertes amb el recobriment proposat, emprant també alumini com a substrat. Diferents volums d’hexà i èter de petroli, de 1 mL fins a 4 mL, es barregen amb 6 mL d’aigua desionitzada – volum que es manté constant – per a poder obtenir un sistema de dues fases. En aquest procés, paràmetres com el temps i el rendiment de separació (η) així com el ritme de separació (ξ) seran avaluats. El rendiment de la separació es calcula segons l’equació 4-4.

$$\eta = \frac{m}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 4-4})$$

On m_0 és la massa d’aigua abans de la separació i m la de després del procés de separació d’oli en aigua. Els resultants referents tant a l’hexà com a l’èter de petroli mostren un rendiment elevat, en el primer cas del 98,4% mentre que pel segon del 99,7%. Aquests valors posen de manifest la capacitat de separar oli d’aigua i així poder recuperar aigua amb una elevada puresa sense la presència d’un contaminant orgànic com pot ser l’hexà. A més, el ritme de separació (ξ) que es defineix segons l’equació 4-5, on S és la superfície del recobriment, V és el volum d’oli i t el temps en ésser eliminat aquest oli.

$$\xi = \frac{S}{V} \cdot t \quad (\text{Eq. 4-5})$$

Com es pot veure clarament a la Figura 4.19, el temps de separació creix linealment tant en el cas de l’hexà com de l’èter de petroli, essent aquest darrer el que ho fa amb el menor temps. Respecte el ritme de separació, aquest decreix de manera exponencial en ambdós casos en augmentar el volum d’oli. Aquest fet indica que a més volum d’oli, la superfície amb propietat superhidrofòbica del tanc disminueix i per tant redueix la capacitat de separació del material.

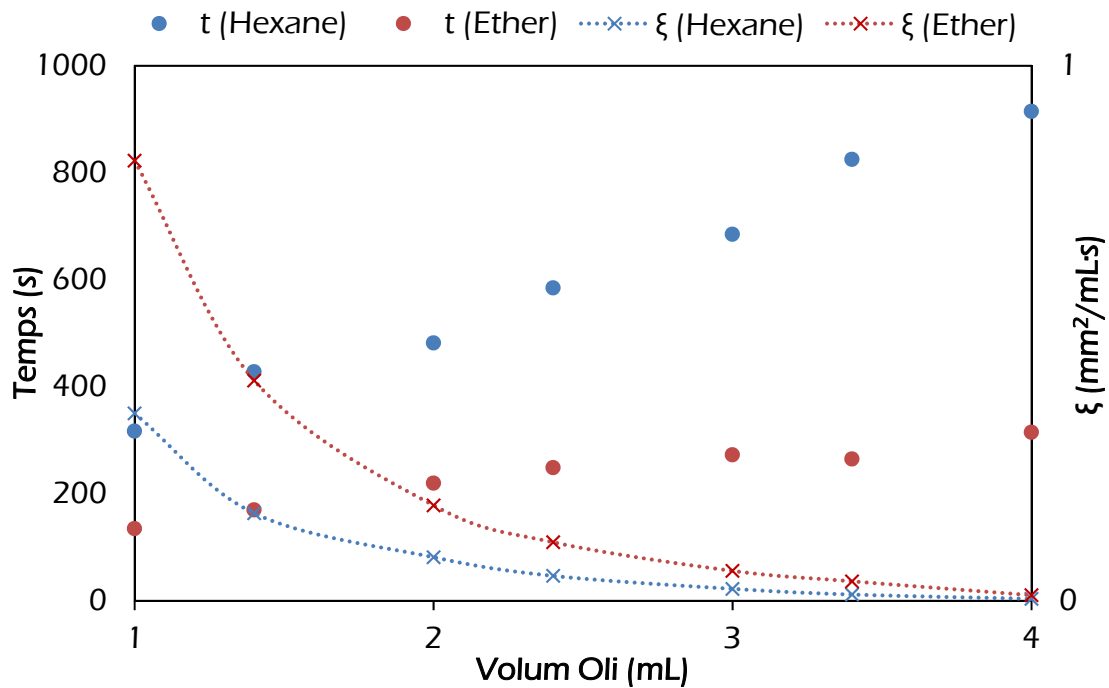


Figura 4.19. Representació del temps i ritme (ξ) de separació per hexà i per èter de petroli en funció del seu volum en una barreja amb aigua.

Tenint en compte que el recobriment estudiat pot estar sotmès a diferents dissolvents orgànics i que a la vegada aquest està format principalment per una cadena orgànica, el laurat de zinc; és necessari estudiar la seva durabilitat a llargues exposicions per determinar si els dissolvents poden degradar el recobriment. Amb l'objectiu de poder avaluar ambdues propietats, s'estudia l'estabilitat del recobriment en front de diferents dissolvents que són aigua, etanol, acetona, hexà i èter de petroli – aquests dos com en el darrer estudi de separació. En aquest sentit, el recobriment es submergeix en 20 mL de cada dissolvent, i sota agitació magnètica, es mantenen 120 s. En acabar l'assaig, es netegen tots tres amb etanol absolut i es deixen assecar a l'aire.

Després de l'exposició del recobriment a diferents dissolvents (Figura 4.20) es posa de manifest que l'angle de contacte no s'ha modificat substancialment i es manté a 170°. Així mateix, l'angle de lliscament no ha variat respecte l'inicial mantenint les propietats d'autoneteja. Considerant que l'etanol i l'acetona són miscibles en aigua, mentre que l'hexà i l'èter de petroli són pràcticament immiscibles en aigua, se'n pot derivar que el tanc només permet separar líquids immiscibles entre ells; a més, donat que l'etanol i l'acetona presenten miscibilitat amb tots els dissolvents – aigua, hexà i èter – són dissolvents útils per poder netejar correctament el tanc sense malmetre les seves propietats i per tant poder reutilitzar el dispositiu en diverses ocasions.

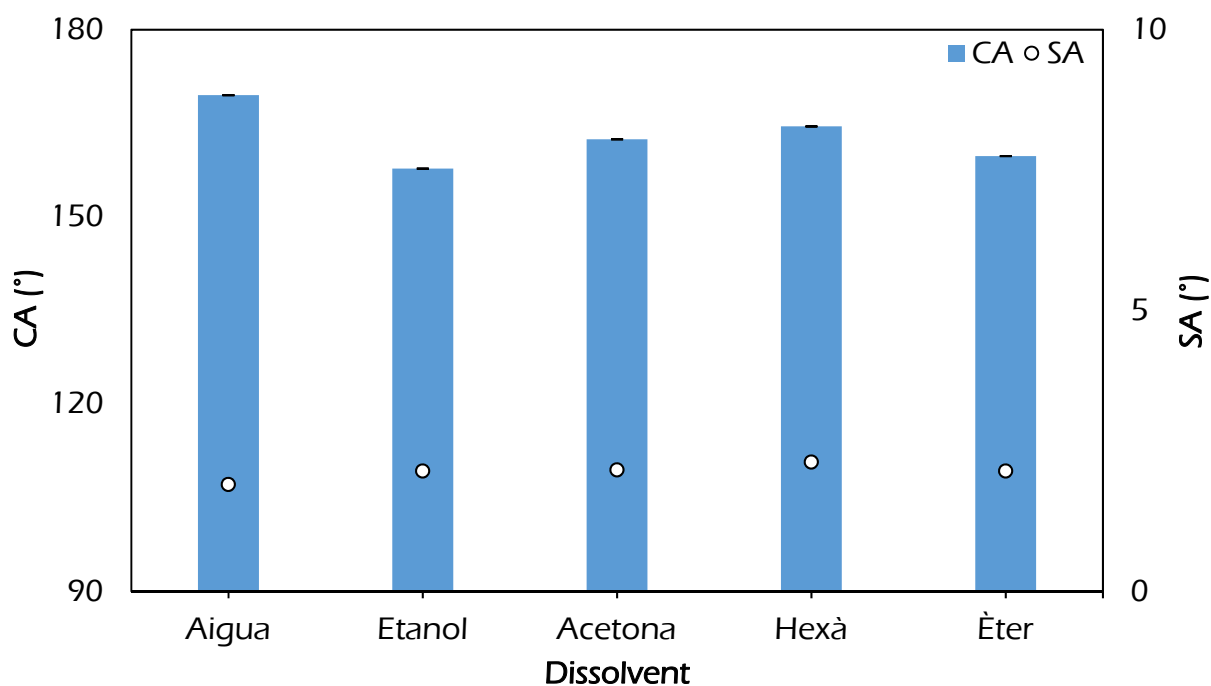


Figura 4.20. Representació l'angle de contacte (CA) i el de lliscament (SA) del recobriment superhidrofòbic; aquest manté les seves propietats després de sotmetre'l a diferents olis durant 2 min. en agitació magnètica.

Respecte el fet de poder reutilitzar el tanc dissenyat, pren especial importància estudiar quina és la capacitat de reutilització del recobriment. En aquest sentit, després de 15 cicles de separació, el dispositiu pot separar el sistema oli en aigua sense que es vegi severament afectat per l'aigua o bé pels dissolvents orgànics doncs els angles de contacte són 170° per l'aigua, 158° per l'etanol, 162° en el cas de l'acetona, 164° per l'hexà i finalment 160° referent a l'èter de petroli.

Finalment, un cop determinada la capacitat de poder separar sistemes de dues fases entre dos líquids immiscibles entre ells, s'estudia la possibilitat de poder separar emulsions estabilitzades d'oli en aigua emprant com a emulsionant 0,15 g de Tween 80, 1 mL d'hexà i 30 mL d'aigua desionitzada. Després d'agitar magnèticament la mescla i estabilitzar l'emulsió, el recobriment s'empra per separar l'oli de l'aigua.

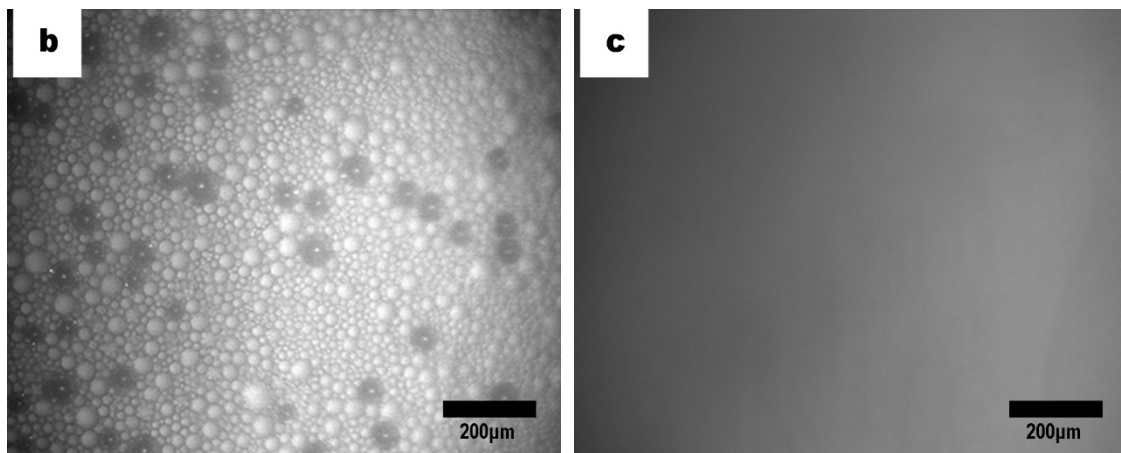
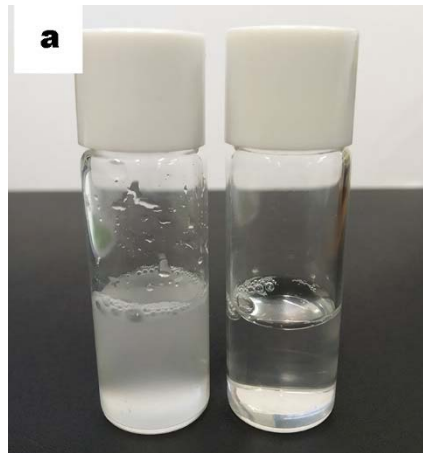


Figura 4.21. (a) emulsió d'hexà en aigua estabilitzada abans (vial esquerra) i després de la separació (dreta); (b) imatge de microscòpia òptica abans de la separació; (c) imatge de microscòpia òptica després de la separació on s'aprecia que l'única fase present és l'aigua.

L'ús del recobriment per a poder separar l'oli emulsionat i estabilitzat en aigua (Figura 4.21a, vial de l'esquerra) queda establert doncs l'oli presenta més afinitat amb el recobriment que no pas en la mateixa emulsió. La separació es produeix per capil·laritat, obtenint una solució transparent i sense presència d'oli (Figura 4.21a, vial de la dreta). Per a poder confirmar aquest comportament, les imatges de microscòpia òptica de reflexió (Figura 4.21 b – c) mostren com inicialment hi ha gotes d'oli en suspensió amb un rang de mida de gota entre $15\ \mu\text{m}$ i $70\ \mu\text{m}$, mentre que després de la separació, la imatge queda desenfocada doncs no hi ha punts per poder enfocar, dit d'una altra manera, només és observable la fase contínua de l'aigua sense la presència de gotes d'oli.

4.6. CONCLUSIONS

S'ha preparat un nou recobriment compost amb propietats superhidrofòbiques (CA = 170°) i d'autoneteja (SA = 1°) basat en clorur de zinc, àcid làuric i α -Al₂O₃ emprant l'electrodeposició sobre un substrat d'alumini de puresa comercial UNS A91070.

La morfologia presenta una estructura micromètrica de tipus flor combinada amb làmines a nivell nanomètric (pètals de 70 nm) on les partícules α -Al₂O₃ s'acumulen principalment a la capa superior. Aquesta estructura està formada per laurat de zinc (Zn(C₁₁H₂₀COO)₂) que permet reduir la tensió superficial del material i conferir-li així les propietats superhidrofòbiques.

Aquest nou recobriment presenta elevada resistència al desgast mecànic després de sotmetre'l a diferents assajos (agitació abrasiva, impacte, ganiveta i abrasió).

La capacitat del recobriment per separar mesclades d'oli en aigua – en dues fases separades o bé una emulsió estabilitzada – presenta un elevat rendiment així com estabilitat en front diferents dissolvents orgànics. Aquest sistema es pot reutilitzar mantenint les seves propietats superhidrofòbiques.

4.7. BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, J. Zhang, Effect of graphite concentration on the friction and wear of Ni–Al₂O₃/graphite composite coatings by a combination of electrophoresis and electrodeposition, *Wear*. 434 (2006) 319–325. doi:10.1016/j.msea.2006.06.098.
- [2] L. Guo, G. Oskam, A. Radisic, P.M. Hoffmann, P.C. Searson, Island growth in electrodeposition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 1–12. doi:10.1088/0022-3727/44/44/443001.
- [3] W.D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th ed., Wiley, New York, 2006.
- [4] Q. Xu, S. Hu, W. Wang, Y. Wang, H. Ju, J. Zhu, Temperature-induced structural evolution of Sm nanoparticles on Al₂O₃ thin film: An in-situ investigation using SRPES, XPS and STM, *Appl. Surf. Sci.* (2016) 1–6. doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.145.
- [5] A.M. Escobar, N. Llorca-Isern, O. Rius-Ayra, Identification of the mechanism that confers superhydrophobicity on 316L stainless steel, *Mater. Charact.* 111 (2016) 162–169. doi:10.1016/j.matchar.2015.11.026.
- [6] S. Men, X. Jiang, X. Xiang, G. Sun, Y. Yan, Z. Lyu, Y. Jin, Synthesis of Cellulose Long-Chain Esters in 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate: Structure-Property Relations, *Polym. Sci. - Ser. B.* 60 (2018) 349–353. doi:10.1134/S1560090418030144.
- [7] P. Gautier, A. Vallee, C. Sinito, A. Etcheberry, N. Simon, Effect of growth temperature on the electrodeposition of zinc oxide layers on diamond surfaces, *Diam. Relat. Mater.* 62 (2016) 1–6. doi:10.1016/j.diamond.2015.12.005.
- [8] T. Liu, X. Fei, L. Hu, H. Zhang, Y. Li, S. Duo, Effect of substrate surface pretreatment and annealing treatment on morphology, structure, optical and electrical properties of sputtered ZnO films, *Superlattices Microstruct.* 83 (2015) 604–617. doi:10.1016/j.spmi.2015.04.007.
- [9] M. Gadermann, T.C. Preston, C. Troster, R. Signorell, Characterization of palmitic and lauric acid aerosols from rapid expansion of supercritical CO₂ solutions, *Mol. Phys.* 106 (2008) 945–953. doi:10.1080/00268970802020355.
- [10] L. Jiesheng, Y. Yuanyuan, H. Xiang, Research on the preparation and properties of lauric acid/expanded perlite phase change materials, *Energy Build.* 110 (2016) 108–111. doi:10.1016/j.enbuild.2015.10.043.
- [11] K. Rajeswari, K. Pandiarajan, Powder X-ray diffraction, infrared and ¹³C NMR spectroscopic studies of the homologous series of some solid-state zinc(II) and sodium(I) n-alkanoates, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 78 (2010) 1110–1118. doi:10.1016/j.saa.2010.12.062.
- [12] M. Estruga, C. Domingo, J.A. Ayllón, Solution-processable ZnO nanoparticles obtained by low-temperature solventless synthesis, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4408. doi:10.1039/c0jm03812a.

- [13] J.J. Hermans, K. Keune, A. van Loon, P.D. Iedema, An infrared spectroscopic study of the nature of zinc carboxylates in oil paintings, *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015) 1600–1608. doi:10.1039/C5JA00120J.
- [14] C. Liu, K. Shih, Y. Gao, F. Li, L. Wei, Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina, *J. Soils Sediments.* 12 (2012) 724–733. doi:10.1007/s11368-012-0506-0.
- [15] V. Zeleňák, Z. Vargová, K. Györyová, Correlation of infrared spectra of zinc(II) carboxylates with their structures, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 66 (2007) 262–272. doi:10.1016/j.saa.2006.02.050.
- [16] A.M. Escobar, N. Llorca-Isern, O. Rius-Ayra, Identification of the mechanism that confers superhydrophobicity on 316L stainless steel, *Mater. Charact.* 111 (2016) 162–169. doi:10.1016/j.matchar.2015.11.026.
- [17] A.M. Belu, D.J. Graham, D.G. Castner, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: Techniques and applications for the characterization of biomaterial surfaces, *Biomaterials.* 24 (2003) 3635–3653. doi:10.1016/S0142-9612(03)00159-5.
- [18] R.N.S. Sodhi, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS):— versatility in chemical and imaging surface analysis, *Analyst.* 129 (2004) 483–487. doi:10.1039/B402607C.
- [19] X. Tian, T. Verho, R.H.A. Ras, Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications., *Science.* 352 (2016) 142–3. doi:10.1126/science.aaf2073.
- [20] H. Jin, X. Tian, O. Ikkala, R.H.A. Ras, Preservation of superhydrophobic and superoleophobic properties upon wear damage, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 485–488. doi:10.1021/am302541f.
- [21] V. Jokinen, P. Suvanto, A.R. Garapaty, J. Lyytinen, J. Koskinen, S. Franssila, Durable superhydrophobicity in embossed CYTOP fluoropolymer micro and nanostructures, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 434 (2013) 207–212. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.05.061.
- [22] L. Xu, D. Zhu, X. Lu, Q. Lu, Transparent, thermally and mechanically stable superhydrophobic coating prepared by an electrochemical template strategy, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 3801–3807. doi:10.1039/C4TA06944G.
- [23] L.R.J. Scarratt, U. Steiner, C. Neto, A review on the mechanical and thermodynamic robustness of superhydrophobic surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 246 (2017) 133–152. doi:10.1016/j.cis.2017.05.018.
- [24] A. Milionis, E. Loth, I.S. Bayer, Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials, *Adv. Colloid Interface Sci.* 229 (2016) 57–79. doi:10.1016/j.cis.2015.12.007.
- [25] Z. Cheng, J. Wang, H. Lai, Y. Du, R. Hou, C. Li, N. Zhang, K. Sun, pH-Controllable On-Demand Oil/Water Separation on the Switchable Superhydrophobic/Superhydrophilic and Underwater Low-Adhesive Superoleophobic Copper Mesh Film, *Langmuir.* 31 (2015) 1393–1399.

doi:10.1021/la503676a.

- [26] X. Yue, T. Zhang, D. Yang, F. Qiu, Z. Li, Hybrid aerogels derived from banana peel and waste paper for efficient oil absorption and emulsion separation, *J. Clean. Prod.* 199 (2018) 411–419. doi:10.1016/j.jclepro.2018.07.181.
- [27] T. Yuan, J. Meng, T. Hao, Z. Wang, Y. Zhang, A Scalable Method toward Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic PVDF Membranes for Effective Oil / Water Emulsion Separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 14896–14904. doi:10.1021/acsami.5b03625.
- [28] X. Di, W. Zhang, Z. Jiang, M. Zhang, Y. Wang, F. Liu, S.-H. Ho, C. Wang, Facile and rapid separation of oil from emulsions by hydrophobic and lipophilic Fe₃O₄/sawdust composites, *Chem. Eng. Res. Des.* 129 (2018) 102–110. doi:10.1016/j.cherd.2017.10.025.
- [29] J. Gu, P. Xiao, J. Chen, F. Liu, Y. Huang, G. Li, J. Zhang, T. Chen, Robust preparation of superhydrophobic polymer/carbon nanotube hybrid membranes for highly effective removal of oils and separation of water-in-oil emulsions, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 15268–15272. doi:10.1039/c4ta01603c.

Capítol 5 Recobriment superhidrofòbic sostenible de laurat de magnesi

5.1. INTRODUCCIÓ

El següent recobriment usant reactius com és el cas del clorur de magnesi hexahidratat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) així com de l'àcid làuric ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$) permeten obtenir una superfície amb propietats superhidrofòbiques marcadament sostenible. A la vegada i com es demostrarà al llarg d'aquest capítol aquesta superfície combina un estat superhidrofòbic amb un hidrofílic que permet optimitzar la recollida d'aigua de boira. El fet que els reactius i els productes generats siguin altament sostenibles i no presentin toxicitat permeten poder establir la seva aplicació per l'ús d'aigua de consum.

5.2. CARACTERITZACIÓ MORFOLÒGICA

La microscòpia electrònica de rastreig s'empra per visualitzar l'evolució de la morfologia del recobriment des de l'instant inicial de l'electrodeposició (60 s) fins un cop aquest assoleix les propietats superhidrofòbiques, és a dir, després de 900 s d'electrodeposició (Figura 5.1). Amb aquesta informació es pot determinar el mecanisme de nucleació i creixement que té lloc per formar aquest recobriment i poder relacionar-lo amb les propietats que mostra. En primer lloc es pot veure clarament com en les etapes inicials del recobriment (60 s – Figura 5.1a) aquest forma una capa superficial llisa i altament esquarterada causada per l'evaporació de l'etanol de la solució hidroalcohòlica en l'assecat a temperatura ambient de la mostra, actuant aquest com a lligant entre el producte format. Després de 120 s de procés (Figura 5.1b) s'han format protuberàncies situades aleatòriament sobre la capa de la primera etapa, on és important tenir en compte que la superfície ja no presenta esquerdes tant notables i ja és molt més homogènia. A 300 s de procés, la morfologia del recobriment ha canviat abruptament; tot i mantenir encara les protuberàncies anteriors, la superfície presenta un augment de la seva rugositat, generant així làmines primes situades sobre la capa inicial (Figura 5.1c); aquest fet és molt més acusat doncs després de 600 s d'electrodeposició, les làmines són majors i s'han generat columnes del que prèviament eren protuberàncies (Figura 5.1d). Finalment, es pot observar que després de donar per finalitzat el procés, la superfície del substrat d'alumini queda completament recoberta amb una morfologia que combina la micro i la nano estructura amb unes làmines que presenten un gruix de 95 nm, generant d'aquesta manera l'estructura jeràrquica necessària per dotar al recobriment de propietats superhidrofòbiques (Figura 5.1e).

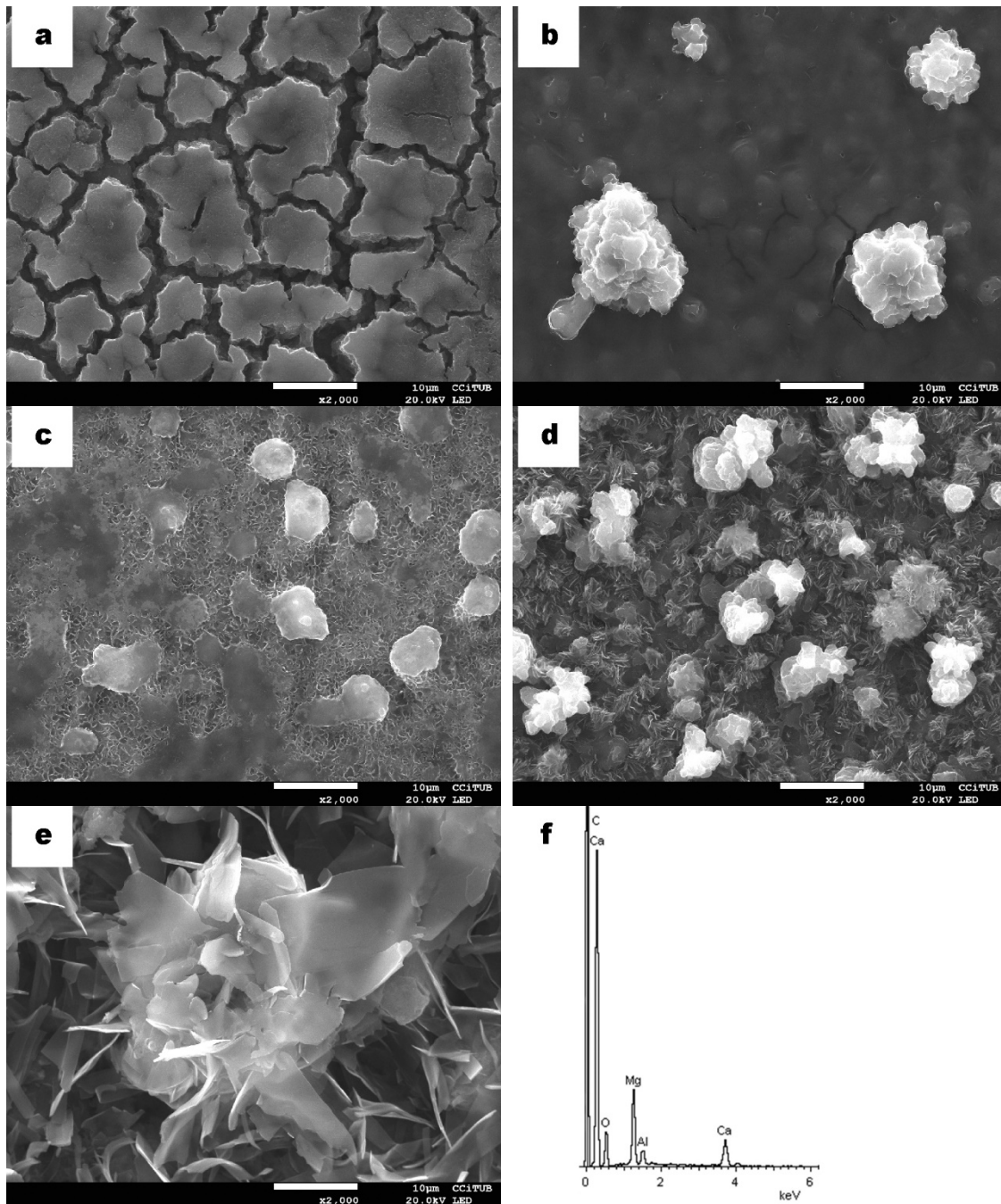


Figura 5.1. Micrografies FE-SEM a diferents temps d'electrodeposició: (a) 60 s, (b) 120 s, (c) 300 s, (d) 600 s i (e) 900 s; (f) espectre EDS a 900 s.

La microanàlisi EDS (Figura 5.1f) presenta un senyal intens de carboni relacionat a la presència del recobriment de carboni per observació al FE-SEM així com també la composició de l'estructura del mateix recobriment. A la vegada, un pic menys intens de magnesi, assignat a la composició del recobriment. També hi ha presents senyals d'Al i O, el primer forma part del substrat mentre que el segon s'assigna tant a la alúmina que pot tenir el substrat com a la presència de l'àcid làuric. El senyal de Ca es determina com a impuresa de la mateixa sal de magnesi (0,1 % segons Panreac).

Donat que la rugositat és un paràmetre clau per poder estudiar les propietats superhidrofòbiques d'un material [1] i en aquest cas particular el del recobriment, es compara el paràmetre RMS del mateix substrat un cop s'ha preparat amb el desbast amb paper abrasiu P1200 SiC amb l'obtingut després de l'electrodeposició. En el primer cas, l'alumini un cop desbastat presenta un valor RMS = 0,519 μm mentre que en el cas del recobriment superhidrofòbic, RMS = 8,597 μm ; essent aleshores, aquest, el major valor de rugositat i per tant la capacitat de dotar el recobriment de propietats superhidrofòbiques (Figura 5.2). Amb aquests resultats val a dir tot i que la rugositat és un factor determinant per les propietats de mullabilitat, també cal tenir en compte la tensió superficial generada per la presència de l'àcid làuric a nivell superficial. Dit d'una altra manera, no per augmentar únicament la rugositat augmenta també el caràcter superhidrofòbic de la superfície [1].

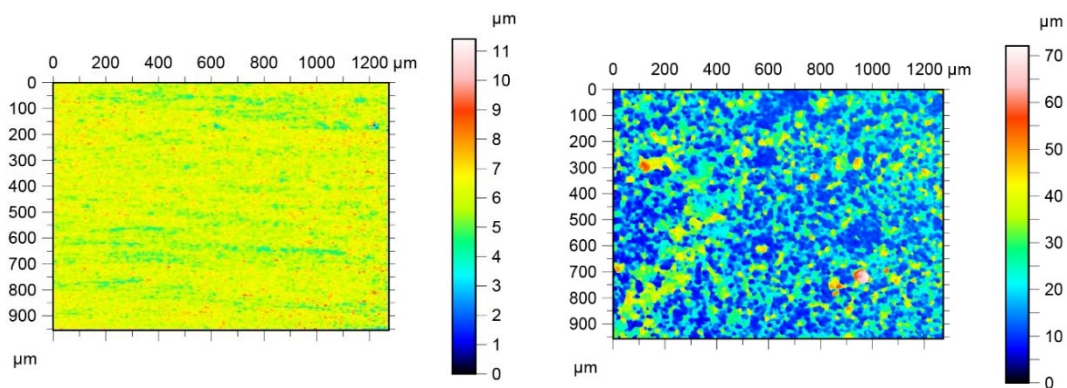


Figura 5.2. Imatges de microscòpia confocal del substrat d'alumini desbastat amb paper abrasiu P1200 en les condicions prèvies a incorporar el recobriment (esquerra) i amb el recobriment format a 900 s d'electrodeposició (dreta).

Per poder caracteritzar més acuradament la contribució nanomètrica del recobriment, es va utilitzar la microscòpia de forces atòmiques que permet visualitzar el mode topogràfic així com mesurar l'estructura en qüestió. Es pot observar com aquestes làmines (Figura 5.3a) visualment són llises i es solapen les unes sobre les altres així com també es solapen parcialment entre elles. Així mateix, el solapament sobre elles mateixes és molt més compacte (Figura 5.3 b-c) i és el que genera un augment nanomètric de la rugositat. A la vegada, es pot comprovar a més resolució d'imatge (Figura 5.3c) que el solapament entre làmines és marcadament uniforme i compacte. És d'especial interès tenir en compte que les làmines presenten mesures de gruix compreses entre els 38 nm i els 47 nm; aquest fet és marcadament important doncs és la contribució nanoestructurada del recobriment a l'estructura jeràrquica.

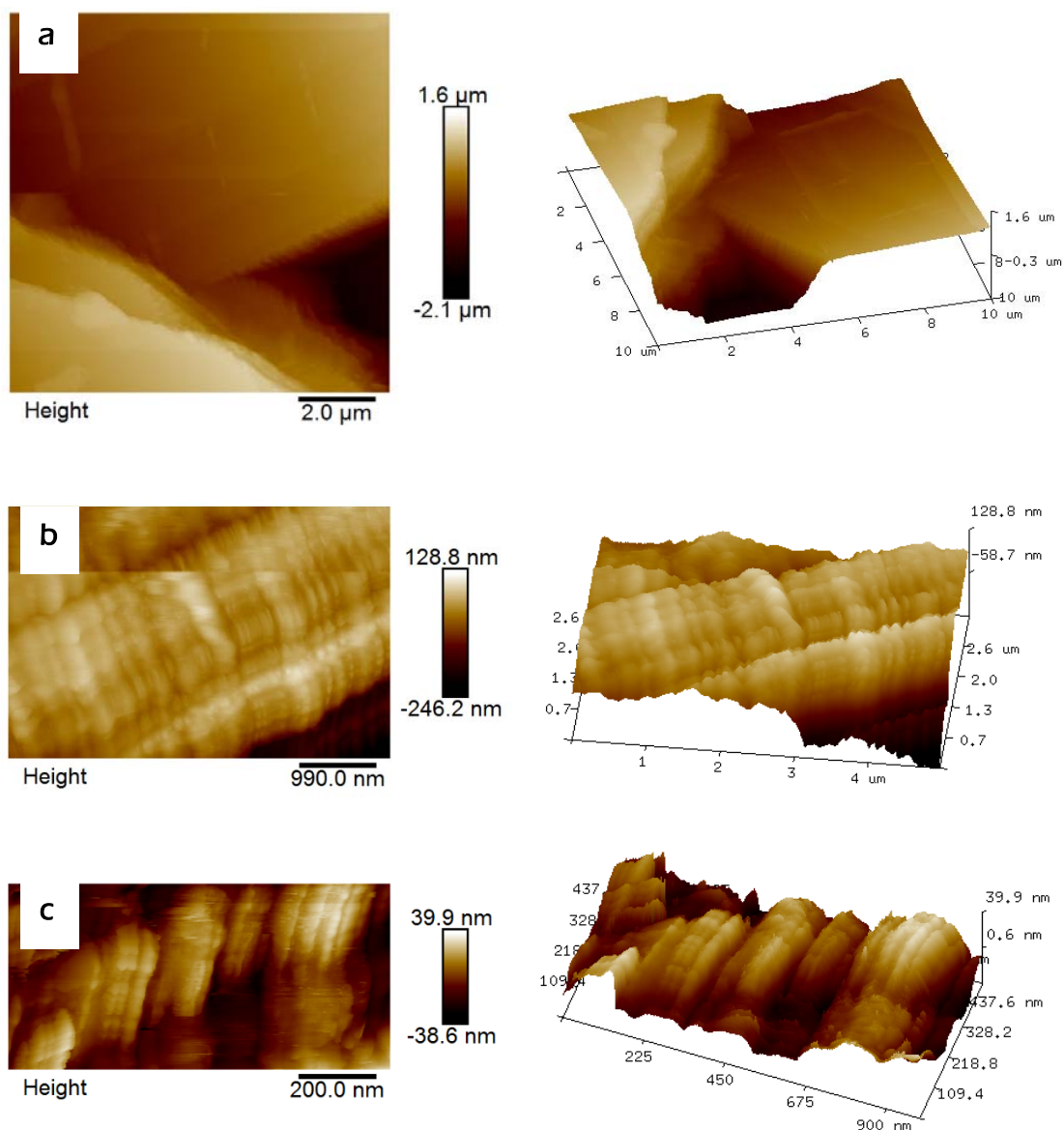


Figura 5.3. Imatges topogràfiques AFM un cop s'ha obtingut el recobriments a 900 s d'electrodeposició; (a) zona observada 2,00 μm x 2,00 μm; (b) zona observada 990 x 990 μm i (c) zona observada 200 x 200 nm. S'observa clarament la formació i solapament de capes.

L'ús de la microscòpia electrònica de transmissió (TEM) és útil per a poder estudiar la contribució nanoestructurada del recobriments proposat, així com el fet de tenir el detector EDS incorporat permet detectar la composició a nivell semiquantitatiu. L'estructura observada a les imatges (Figura 5.4a - b) és la de les làmines –els pètals- del recobriments; es pot apreciar que aquests tendeixen a solapar-se entre elles tal i com s'ha pogut contrastar amb les imatges topogràfiques obtingudes per AFM i descrites prèviament (Figura 5.3a). Es pot apreciar com les làmines es solapen unes sobre les altres (Figura 5.4a), a la vegada els extrems d'aquestes làmines presenten una morfologia ondulada similar a la que s'observa a les imatges d'AFM. La Figura 5.4b és una de les làmines que s'ha pogut observar sense solapament amb d'altres i es pot observar com aquesta presenta una

organització lineal sense ésser cristal·lina doncs l'anàlisi de difracció d'electrons en àrea seleccionada (Selected Area Electron Diffraction - SAED) del mateix recobriment revela la presència d'una estructura amorfa que és característica de la morfologia de tipus laminar. En el cas de la microanàlisi EDS es pot observar la presència de senyals corresponents al magnesi associat al mateix recobriment; el senyal d'alumini s'assigna al substrat i la presència d'un senyal intens de carboni es relaciona amb el contingut d'àcid làuric a la mostra o bé al carboni de la pel·lícula polimèrica del suport de coure emprat a la mateixa tècnica, on cal dir que aquest darrer també està present.

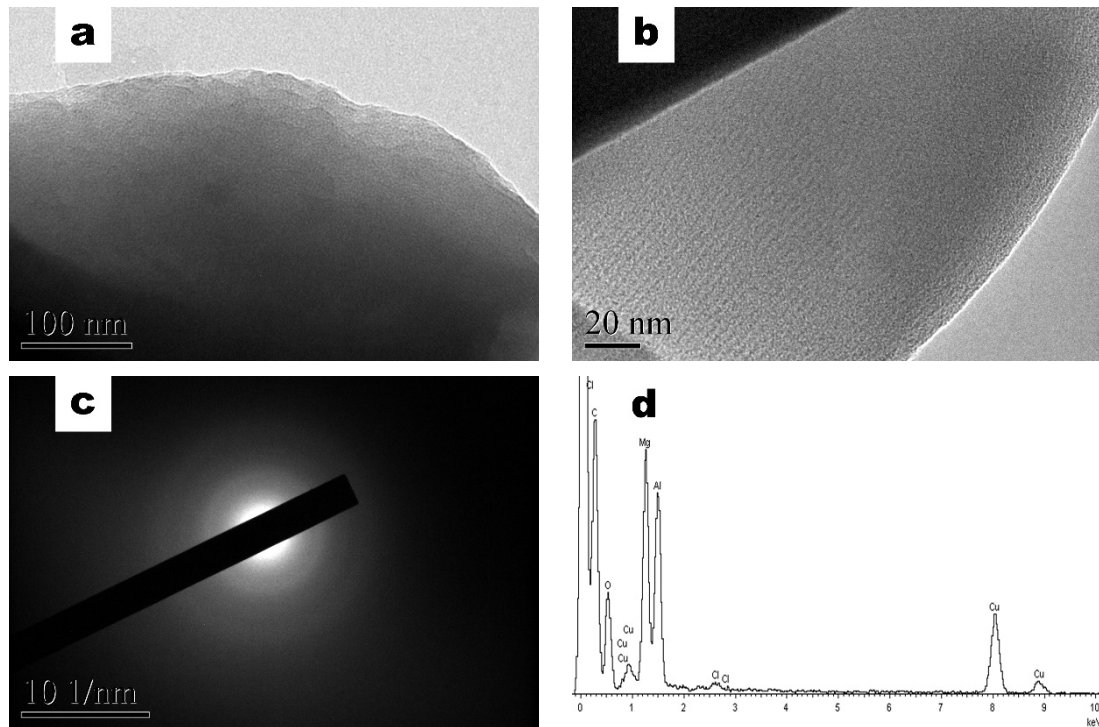


Figura 5.4. Micrografies de TEM de les làmines del recobriment SH (a i b); difracció d'electrons (c) on s'observen anells marcadament difusos corresponents a un material amorf; microanàlisi EDS (d) dels principals constituents del recobriment.

5.3. CARACTERITZACIÓ QUÍMICA

Els espectres d'alta resolució de XPS permeten determinar quina és la composició química del recobriment. En aquest sentit els espectres de C-1s, O-1s i Mg-2s són analitzats a 900 s d'electrodeposició, doncs és el temps necessari per poder obtenir un recobriment amb propietats superhidrofòbiques [2–4]. Cal dir que es mostren els espectres d'alta resolució i no el general (Annex 1), doncs són aquests els que aporten informació química; val a dir però que es detecta la presència de Ca-2s, considerat com una impuresa (Figura 5.1f). El pic de C-1s (Figura 5.5) situat a la regió del carboni presenta tres deconvolucions localitzades a 283 eV, 286 eV i 289 eV assignades respectivament a l'enllaç C-C, al grup C=O i al grup carboxilat O-C=O.

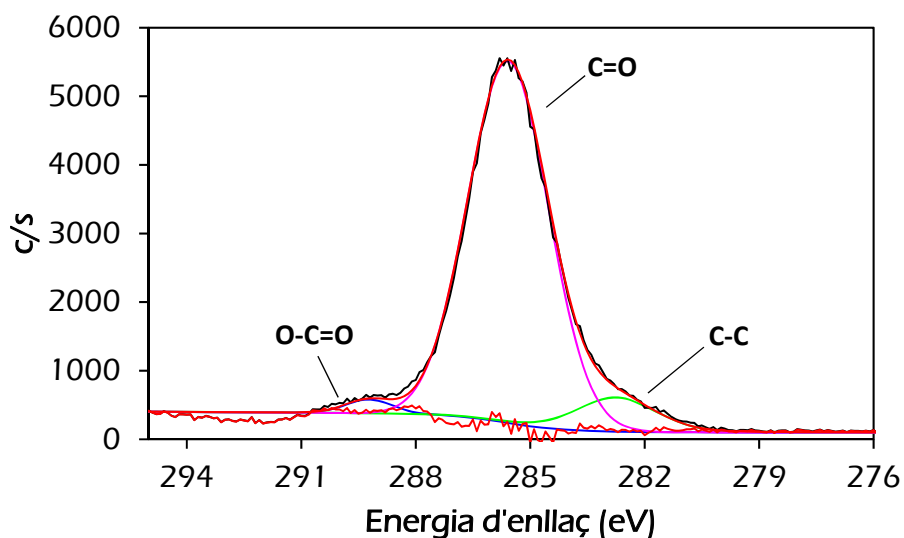


Figura 5.5. Espectre XPS d'alta resolució de C-1s on s'observa la formació d'un grup carboxilat ~ 290 eV.

El O-1s presenta tres desconvolucions (Figura 5.6), la primera assignada al grup C=O (530 eV), la segona a l'enllaç C-O (533 eV) i la darrera al grup carboxilat COO⁻ (535 eV). Totes elles relacionades amb la presència del grup funcional carboxilat sobre la superfície del recobrint obtingut.

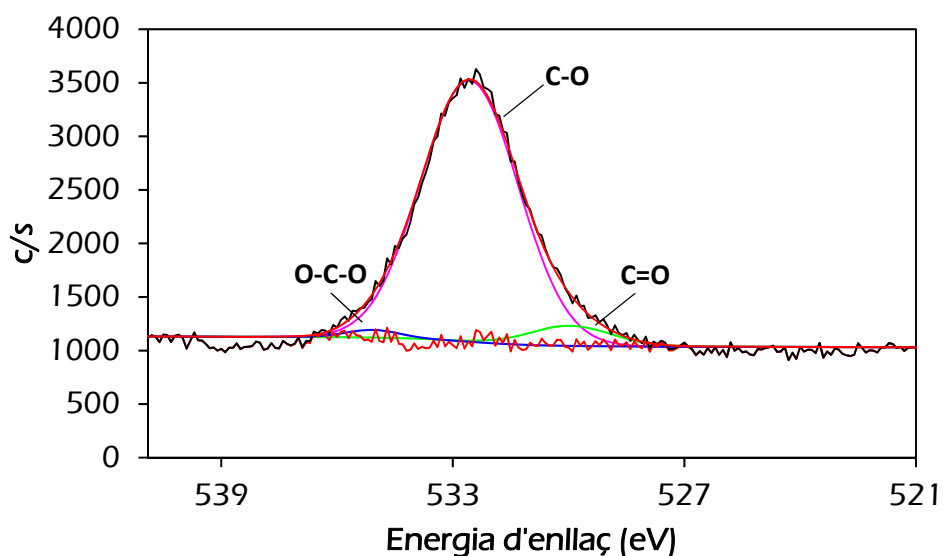


Figura 5.6. Espectre XPS d'alta resolució O-1s amb tres desconvolucions assignades al grup carboxilat.

El senyal de Mg-2s presenta una única desconvolució situada a 90,6 eV i s'assigna a la presència de magnesi (II) a la superfície del recobrint (Figura 5.7).

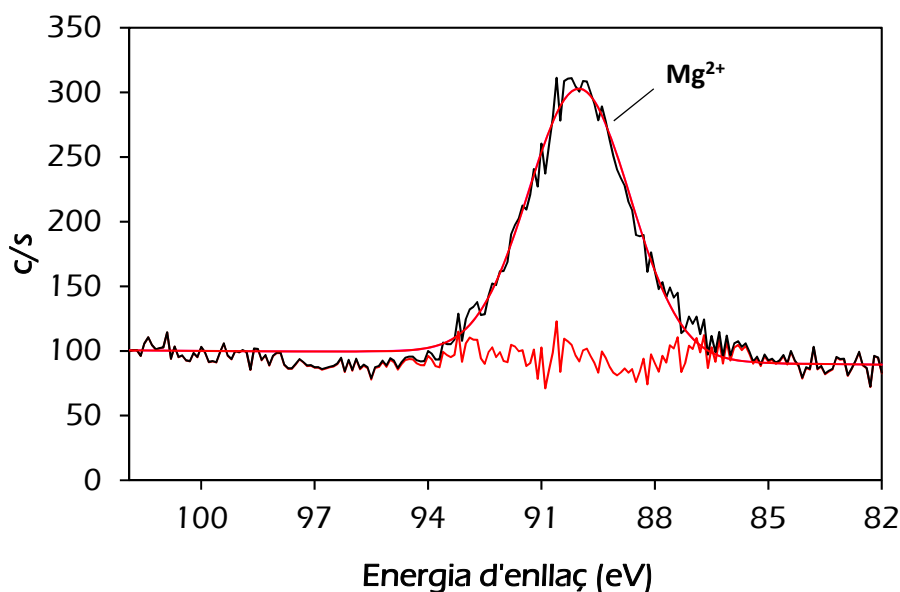


Figura 5.7. Espectre XPS d'alta resolució Mg-2s corresponent al Mg (II) del recobriment.

De la mateixa manera que l'espectre XPS permet determinar la composició química del recobriment, el fet d'emprar l'espectroscòpia infraroja amb transformada de Fourier (ATR-FTIR) permet determinar quina és la variació entre l'àcid làuric inicial i el recobriment final [5–9]. En aquest escenari, la Figura 5.8 (vid. Annex 1) permet observar com principalment els dos espectres tenen en comú les vibracions corresponents a la tensió d'enllaç de la cadena alquíllica $\nu_{as}CH_3$, $\nu_{as}CH_2$ i $\nu_sCH_2-CH_2$ situant així els pics intensos i estrets a les vibracions *ca.* 2951 cm^{-1} , *ca.* 2911 cm^{-1} i *ca.* 2845 cm^{-1} respectivament. A més, també presenten altres senyals en comú, situat *ca.* 1122 cm^{-1} que correspon al balanceig – rocking – de l'enllaç C-H fora del pla; *ca.* 1088 cm^{-1} la deformació simètrica del metil CH_3 mentre que finalment, el pic a *ca.* 776 cm^{-1} es pot assignar a la vibració fora del pla de l'enllaç C-H. La principal diferència entre ambdós espectres és el fet que el de l'àcid làuric, presenta una banda clarament ampla que correspon a l'àcid carboxílic situada entre 2500 cm^{-1} i 3000 cm^{-1} així com també la presència de la banda intensa i estreta característica del carbonil (C=O) localitzada *ca.* 1696 cm^{-1} . La diferència entre els espectres rau en el fet que després dels 900 s de l'electrodeposició, aquestes dues bandes prèviament assignades ja no són presents a l'espectre del recobriment, però en canvi se'n formen unes de noves localitzades *ca.* 1559 cm^{-1} , *ca.* 1442 cm^{-1} i *ca.* 1408 cm^{-1} assignades cadascuna d'elles respectivament a les tensions d'enllaç $\nu_{as}COO$, $\nu_{as}COO$ i ν_sCOO .

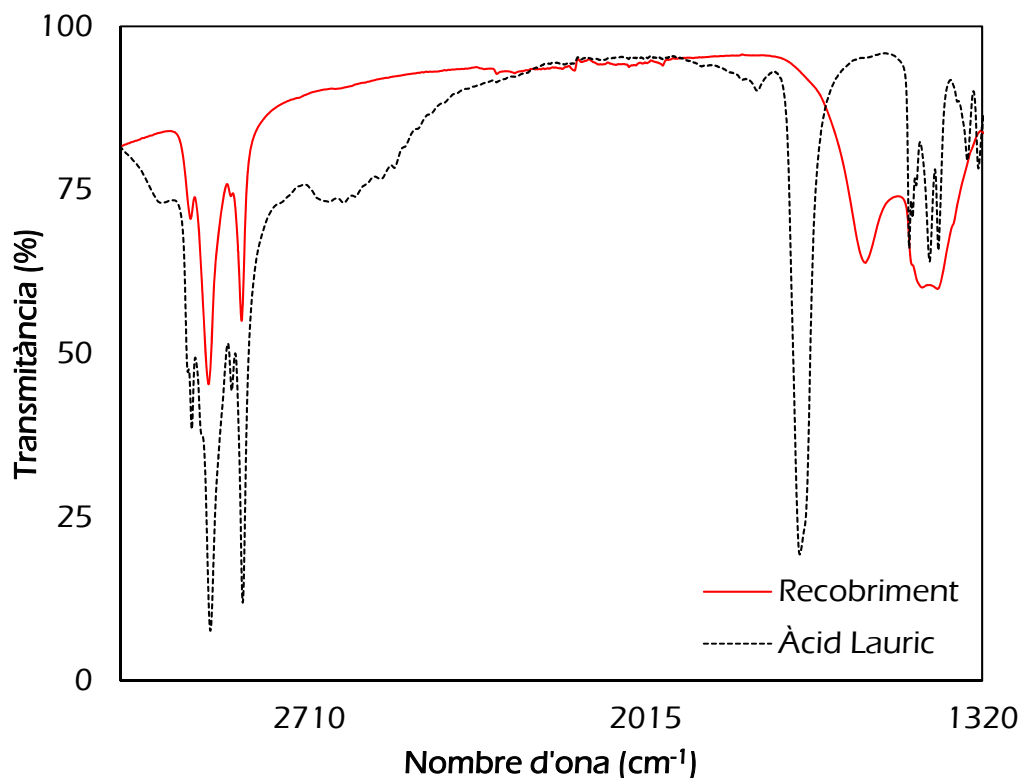


Figura 5.8. Espectre vibracional (ATR-FTIR) de l'àcid làuric pur (negre puntejat) recobrint superhidrofòbic (vermell sòlid). Es pot apreciar com la banda característica del carbonil de l'àcid làuric desapareix i es formen aquelles corresponents al carboxilat.

Aquesta diferència posa de manifest la formació d'un grup carboxilat ($R-COO-R'$) que segons les informacions aportades per l'espectroscòpia XPS es pot concloure que és el laurat de magnesi. Així doncs ja queda determinada l'espècie principal formada en el procés i que aporta les característiques desitjades de mullabilitat.

El present recobrint també s'ha analitzat emprant la difracció de raigs-X per a estudiar-lo més concretament. El difractograma (Annex 1) només es centra en la zona pròpia del solapament de compostos orgànics, doncs en la resta d'aquest només s'hi observen els pics corresponents al substrat i per tant de l'alumini (Figura 5.9).

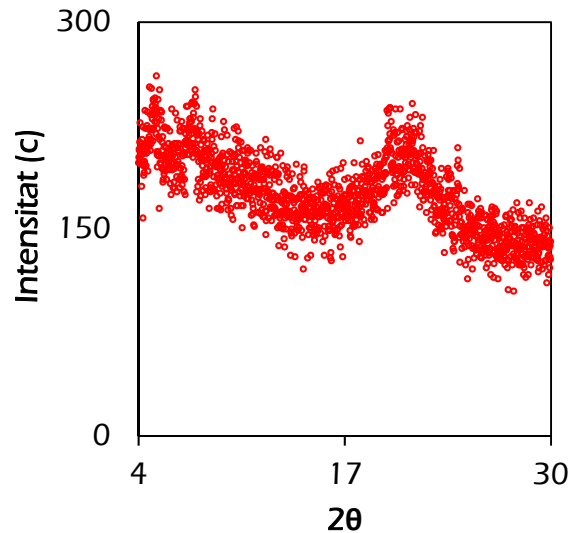


Figura 5.9. La difracció de Raigs-X presenta una reflexió de baixa intensitat a $2\theta = 20,8^\circ$.

Malgrat que la intensitat del pic a $2\theta = 20,8^\circ$ és molt baixa, permet proposar que el recobriment presenta cert grau d'ordenació i que la distància entre plans calculada correspon a un valor de 4 Å. A la vegada, aquesta informació permet determinar que el pic és característic d'una organització en forma de capes solapades entre elles que és present en materials d'origen polimèric o orgànic [10].

5.4. CARACTERITZACIÓ DE LA DEGRADACIÓ AL UV

Per poder determinar la capacitat del recobriment en front d'agents externs, com la llum UV, s'ha dut a terme un assaig emprant una làmpada UV (8 W) durant 300 min. Durant aquest assaig es mesura l'angle de contacte així com el de lliscament per poder establir la durabilitat del recobriment en condicions UV [11].

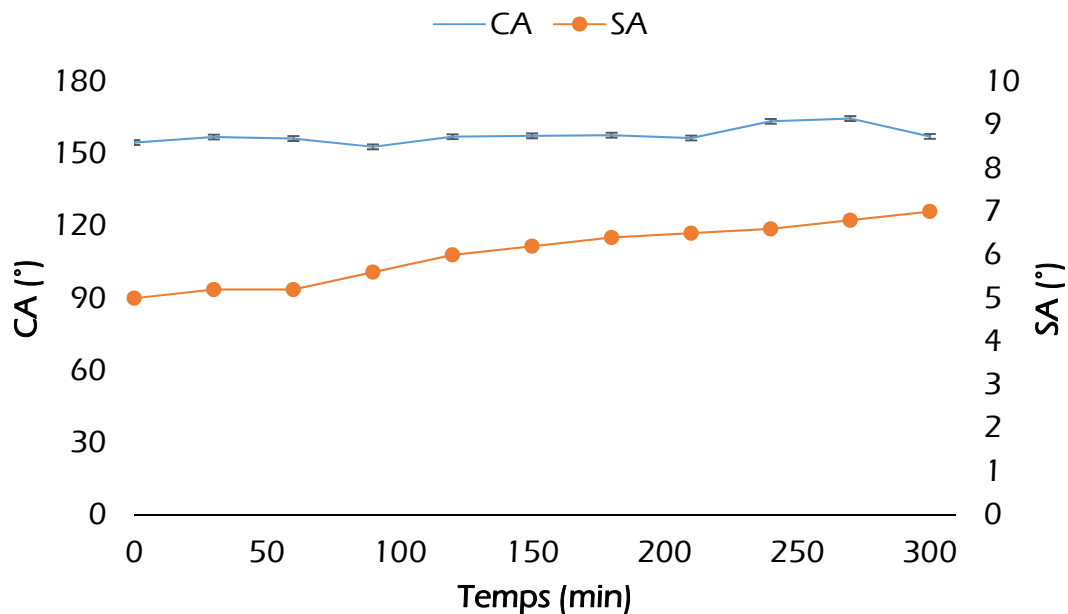


Figura 5.10. Assaig de durabilitat en front llum UV; mentre que l'angle de contacte (blau) roman gairebé inalterat, el de lliscament (taronja) augmenta però es manté per sota dels 10° necessaris per a presentar propietats d'autoneteja.

Es pot veure a la figura (Figura 5.10) com l'angle de contacte no varia de manera destacable i en tots els casos, roman per sobre dels 150° necessaris per poder establir que la superfície és superhidrofòbica. A la vegada, l'angle de lliscament augmenta dels 5° als 7° essent un augment gairebé negligible, el fet que aquest valor de l'angle de lliscament sigui inferior a 10° després de l'assaig indica l'elevada durabilitat del recobriment en front la llum UV. Els resultats obtinguts després d'aquest assaig en front la llum UV permeten establir que el present recobriment resisteix notablement la radiació ultraviolada doncs l'angle de contacte estàtic no varia mentre que el de lliscament augmenta lleugerament essent tot i això inferior a 10°.

5.5. APLICACIÓ DEL RECOBRIMENT: RECOLLIDA D'AIGUA

Una de les aplicacions de les superfícies superhidrofòbiques és la recollida d'aigua en diferents entorns com ara la boira. Així doncs per a determinar la capacitat del recobriment a aquesta funcionalitat es va dur a terme un assaig de boira dins una cambra de boira en condicions de temperatura constant (24 °C) i un flux d'aigua constant de 450 mL/h. Per dur a terme aquest estudi es mesura la quantitat d'aigua recollida així com aquella que queda adherida sobre la superfície en dues posicions, inclinant la mostra 45° i 90° respectivament.

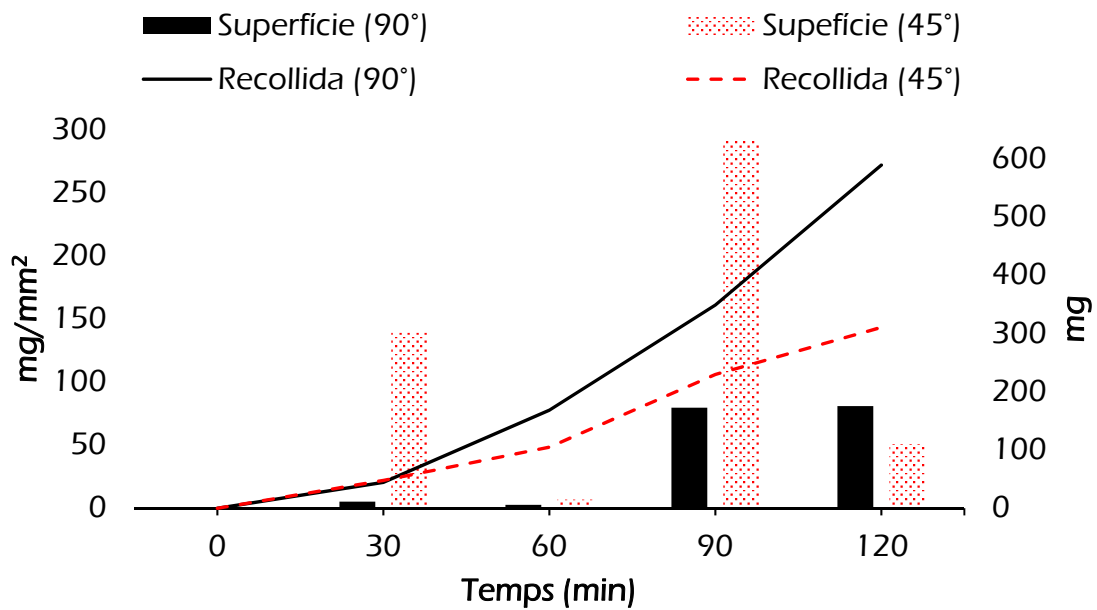


Figura 5.11. Recollida d'aigua al llarg dels 120 min d'assaig. El recobriment a 90° és aquell que permet recollir més quantitat d'aigua.

Els valors es representen en funció del temps transcorregut a la Figura 5.11 on l'aigua recollida en ambdós casos augmenta amb el temps, essent la mostra en posició vertical (90°) la que permet recollir més aigua. És important considerar que existeix una relació entre l'aigua recollida i aquella que es troba adherida a la superfície. S'observa com després de les mesures a 30 i 90 min la massa d'aigua augmenta respecte la massa de la superfície, aquest fet indica que un cop l'aigua queda adherida sobre la superfície del recobriment, aquesta llisca sobre la superfície i es recull en el col·lector. Aquest comportament es pot explicar considerant que inicialment les gotes d'aigua es generen en les zones que presenten característiques hidrofíliques, és a dir, als porus micromètrics del recobriment. Seguidament, aquestes gotes comencen a créixer fins que col·lapsen amb aquelles gotes més properes formant-ne doncs de noves i amb major mida. És en aquest punt on s'arriba a un radi crític i permet que les diferents gotes saltin de les cavitats hidrofíliques i un cop a la superfície del recobriment superhidrofòbic, aquestes rodolín per la superfície inclinada i es pugui recollir en el col·lector.

5.6. CONCLUSIONS

S'ha preparat un recobriment amb propietats superhidrofòbiques ($CA = 155^\circ$) i amb propietats d'autoneteja ($SA = 5^\circ$).

El fet de combinar una estructura micromètrica amb una de nanomètrica permeten variar les propietats de mullabilitat; on és indestruïble el fet de generar un compost que permeti reduir la tensió superficial, en aquest cas el laurat de magnesi ($Mg(C_{11}H_{20}COO)_2$).

El recobriment emprat presenta elevada robustesa doncs en l'exposició d'aquest en front la llum UV no afecta les propietats superficials de l'angle de contacte, que roman constant i només es veu lleugerament modificat el de lliscament.

La combinació de zones hidrofíliques i altres superhidrofòbiques permeten funcionalitzar la superfície del substrat fent possibles la recollecció d'aigua en entorns controlats de boira.

El fet que tant el dissolvent com reactius i productes es considerin no tòxics permeten establir una nova metodologia per aconseguir recobriments superhidrofòbics en l'entorn de la química verda i sostenible.

5.7. BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Bhushan, Y.C. Jung, Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2010) 1–108. doi:10.1016/j.pmatsci.2010.04.003.
- [2] V.D. Dobrovolsky, O.Y. Khyzhun, A.K. Sinelnichenko, O.G. Ershova, Y.M. Solonin, XPS study of influence of exposure to air on thermal stability and kinetics of hydrogen decomposition of MgH₂ films obtained by direct hydrogenation from gaseous phase of metallic Mg, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 215 (2017) 28–35. doi:10.1016/j.elspec.2017.01.001.
- [3] P.-Y. Wu, Y.-P. Jiang, Q.-Y. Zhang, Y. Jia, D.-Y. Peng, W. Xu, Comparative study on arsenate removal mechanism of MgO and MgO/TiO₂ composites: FTIR and XPS analysis, *New J. Chem.* 40 (2016) 2878–2885. doi:10.1039/C5NJ02358K.
- [4] S. Men, X. Jiang, X. Xiang, G. Sun, Y. Yan, Z. Lyu, Y. Jin, Synthesis of Cellulose Long-Chain Esters in 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate: Structure-Property Relations, *Polym. Sci. - Ser. B.* 60 (2018) 349–353. doi:10.1134/S1560090418030144.
- [5] W.Z. Yin, Q. Tan, L. Liu, X.L. Li, Synthesis and Characterization of Mg-Al Layered Double Hydroxide, *Adv. Mater. Res.* 454 (2012) 101–104. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.454.101.
- [6] L. Dang, X. Nai, D. Zhu, Y. Jing, X. Liu, Y. Dong, W. Li, Study on the mechanism of surface modification of magnesium oxysulfate whisker, *Appl. Surf. Sci.* 317 (2014) 325–331. doi:10.1016/j.apsusc.2014.07.205.
- [7] M. Gadermann, T.C. Preston, C. Troster, R. Signorell, Characterization of palmitic and lauric acid aerosols from rapid expansion of supercritical CO₂ solutions, *Mol. Phys.* 106 (2008) 945–953. doi:10.1080/00268970802020355.
- [8] L. Jiasheng, Y. Yuanyuan, H. Xiang, Research on the preparation and properties of lauric acid/expanded perlite phase change materials, *Energy Build.* 110 (2016) 108–111. doi:10.1016/j.enbuild.2015.10.043.
- [9] M.L. Caroline, S. Vasudevan, Growth and characterization of an organic nonlinear optical material-lauric acid crystal, *Mater. Res. Express.* 62 (2008) 2245–2248. doi:10.1016/j.matlet.2007.11.059.
- [10] K. Rajeswari, K. Pandiarajan, Powder X-ray diffraction, infrared and ¹³C NMR spectroscopic studies of the homologous series of some solid-state zinc(II) and sodium(I) n-alkanoates, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 78 (2010) 1110–1118. doi:10.1016/j.saa.2010.12.062.
- [11] J. Xiong, D.K. Sarkar, X.G. Chen, Ultraviolet-Durable Superhydrophobic Nanocomposite Thin Films Based on Cobalt Stearate-Coated TiO₂ Nanoparticles Combined with Polymethylhydrosiloxane, *ACS Omega.* 2 (2017) 8198–8204. doi:10.1021/acsomega.7b01579.

Capítol 6 Pols de ferro superhidrofòbica funcionalitzada amb àcid làuric

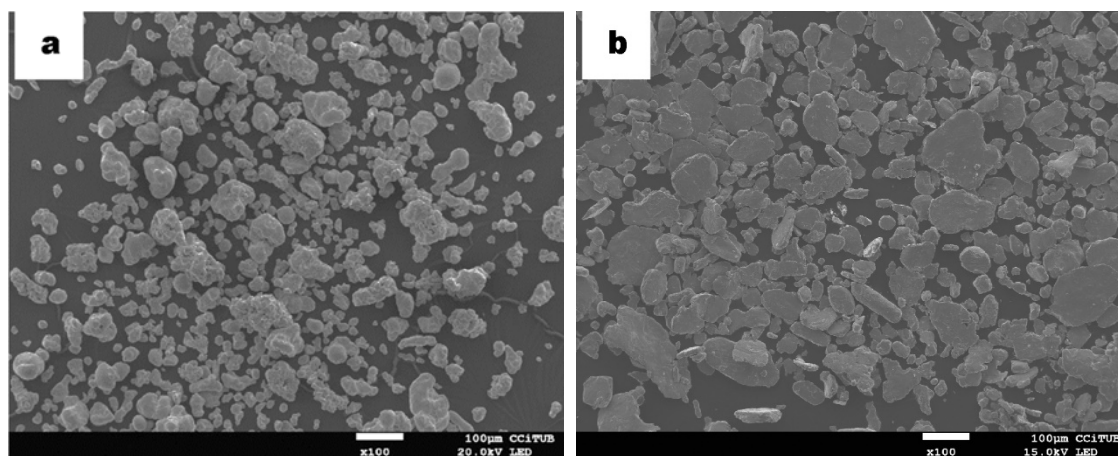
6.1. INTRODUCCIÓ

El material base ferro que es presenta permet separar d'una manera altament eficaç dissolvents orgànics com l'hexà, el xilè i l'èter de petroli presents en una mescla en aigua així com una emulsió estabilitzada d'hexà en aigua. Donades les propietats del mateix ferro, aquest també permet eliminar coure (II) en solució aquosa. Aquesta dualitat permet presentar un innovador material híbrid per eliminar contaminants d'aigües.

6.2. CARACTERITZACIÓ MORFOLÒGICA

Un cop la pols de ferro ha estat molturada pel molí de boles d'alta energia, és necessari determinar quina és la morfologia de la pols de ferro així com també mesurar la mida de partícula que s'obté després de cada temps de molta (1h, 4h, 8h i 12h) per així establir la morfologia i la mida òptimes pel procés de separació. La Figura 6.1 (a-e) mostra com varia la morfologia de les partícules de ferro en els successius temps de molta; es pot veure clarament que a l'inici les partícules presenten una morfologia heterogènia doncs aquestes són lleugerament arrodonides i irregulars amb una elevada dispersió de mida (Figura 6.1a). Després de 1 h de molta (Figura 6.1b) aquestes partícules han canviat abruptament la seva morfologia i ara són completament planars a causa dels xocs produïts pel procés de molta d'elevada energia. En les següents imatges (Figura 6.1 c-e) aquesta tendència a la planaritat es manté malgrat que es comença a veure –i especialment a les 12 h de molta- com les partícules tendeixen a aglomerar-se.

En analitzar semiquantitativament la composició de la pols amb EDS després de 12 h de molta (Figura 6.1f), aquest presenta senyals intensos relatius al ferro de la mostra. El cas del senyal assignat a carboni, la seva presència pot ser causada o bé per el recobriment de carboni –sputtering- sobre la mostra per assegurar i millorar la conductivitat elèctrica en l'observació d'aquesta o a la presència de l'adhesiu on es troba la pols de ferro.



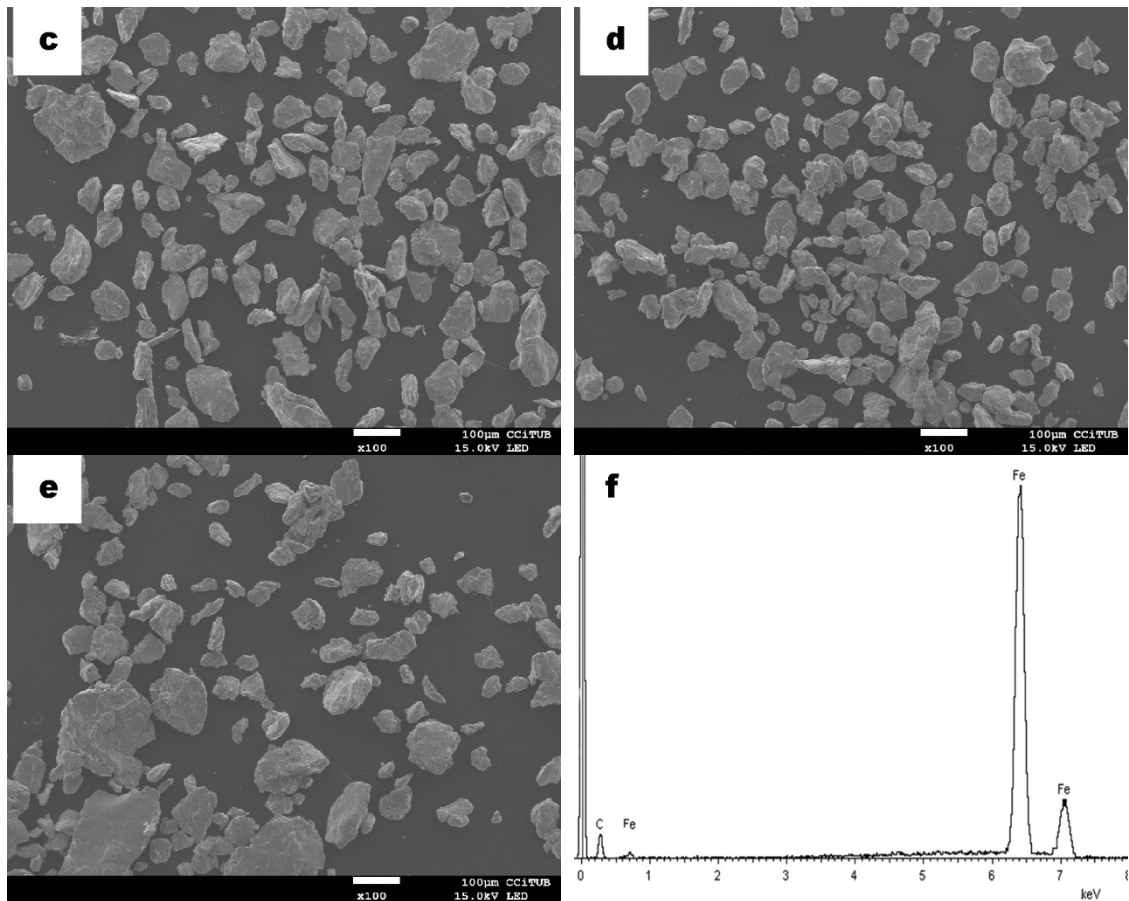


Figura 6.1. Micrografies de FE-SEM de diferents etapes durant tot el procés de mòlta (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 4 h, (d) 8 h i (e) 12 h. EDS corresponent a la imatge de 12 h.

El fet que les partícules de ferro després d'una hora de procés de mòlta presentin una morfologia planar i que seguidament aquestes s'aglomerin, és una característica pròpia del mateix procés. Inicialment els xocs entre la pols metàl·lica i les boles d'acer del molí deformen plàsticament i aplanen les partícules simultàniament pels successius xocs al llarg de diferents temps, essent el màxim 12 h, provocant així que aquestes s'aglomerin entre elles. Com que el ferro és un metall dúctil, inicialment s'aixafa i es va agrupant o bé soldant i segueix deformant i aixafant consecutivament i trenca de nou; aquest procés es repeteix durant tota la mòlta malgrat que cada vegada el ferro trenca més i deforma menys, ja que les dislocacions i altres defectes que es creen van endurint per deformació (*strain hardening*) la pols metàl·lica.

A més d'observar la morfologia de les partícules, pren especial importància determinar quina és la mida d'aquestes i com varia amb el temps, doncs aquest fet esdevindrà clau per poder decidir més endavant quina serà la mida adient per maximitzar la separació d'oli en aigua així com l'eliminació de coure (II) en solució aquosa. La Figura 6.2 permet visualitzar com la mida de les partícules de ferro és aproximadament constant en els primers temps de mòlta donat els xocs entre les boles d'acer, però seguidament, la mida disminueix fins 50 μm . Aquestes mesures

s'han dut a terme considerant 60 partícules de ferro en cada micrografia i amb desviacions de $\pm 28 \mu\text{m}$.

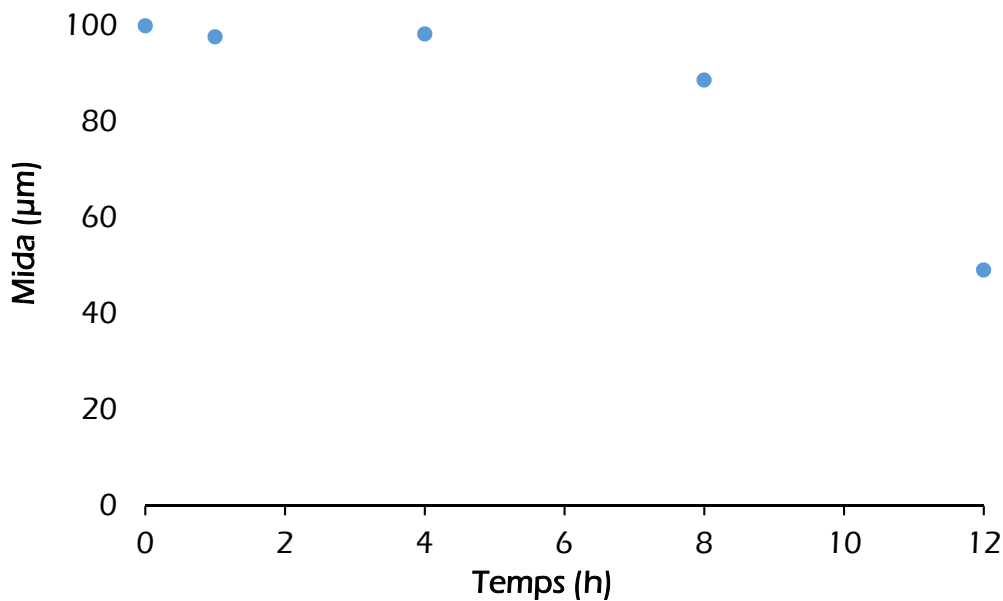


Figura 6.2. Evolució de la mida de partícula de ferro en pols (μm) amb el temps de molta. Després de 12 h de molta la mida és de $50 \mu\text{m}$.

Amb aquests resultats i considerant que després del procés de 12 h la mida de partícula s'ha reduït fins a la meitat, es considera que són aquestes partícules les que s'empraran per a funcionalitzar la superfície amb l'àcid làuric. A la vegada, al ésser la mida més petita de tot el procés de molta d'elevada energia permet assegurar una major superfície de funcionalització amb l'àcid làuric per les aplicacions plantejades al final d'aquest capítol.

6.3. CARACTERITZACIÓ QUÍMICA

La pols obtinguda després de cada procés de molta s'analitza per difracció de raigs-X per així determinar les fases presents (Figura 6.3). Inicialment (0 h) hi ha present una fase assignada al ferro metàl·lic ($\alpha\text{-Fe}$) amb cel·la cúbica centrada en el cos (bcc) i cada reflexió s'assigna als plans (110), (200), (211) i (220) respectivament. Després de cada procés de molta les reflexions característiques del ferro romanen presents així com també augmenta l'amplada de pic donada la reducció de la mida del cristall coherent a difracció de la pols.

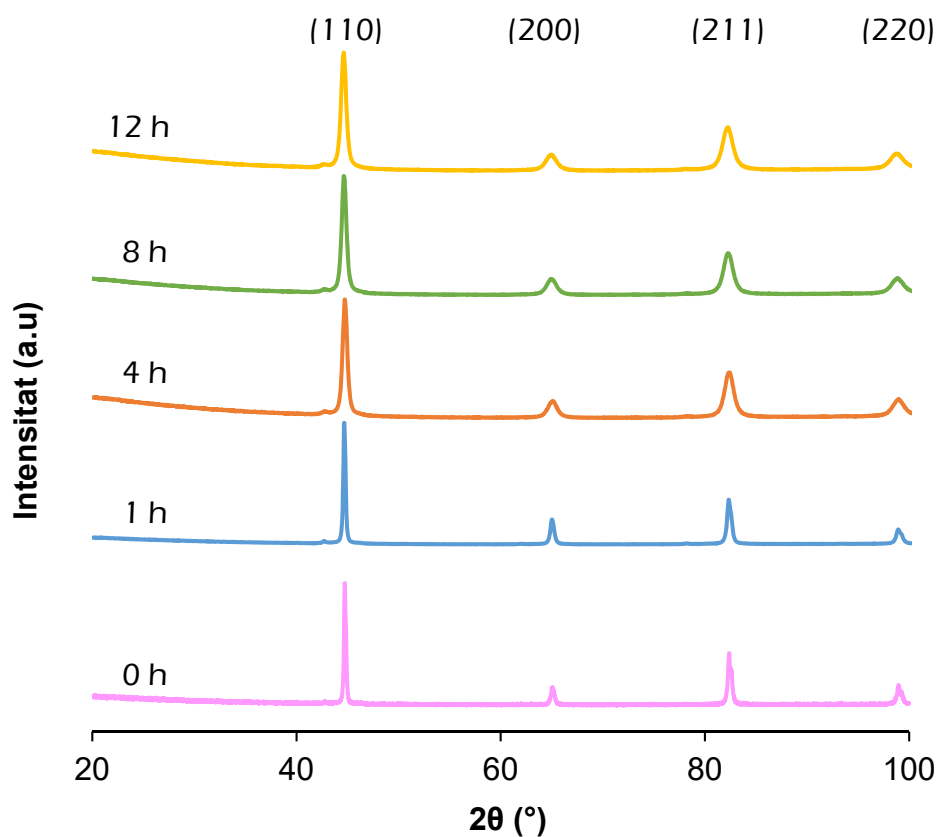


Figura 6.3. Difractogrames de la pols de ferro després de cada temps de molta: 0 h, 1 h, 4 h, 8 h i 12 h.

En el cas d'aquesta pols metàl·lica, un cop s'ha funcionalitzat amb l'àcid làuric per canviar les seves propietats superficials i així conferir-li caràcter superhidrofòbic, es caracteritza amb espectroscòpia de fotoelectrons d'alta resolució (HR-XPS) per poder determinar la composició i entorn químic de la superfície del ferro i així identificar si l'àcid làuric s'ha enllaçat amb la superfície i quin és el compost generat en aquest procés (Annex 1).

Així doncs, la Figura 6.4 mostra les quatre deconvolucions que es realitzen a l'espectre de C-1s que són: 285 eV assignat a l'enllaç C-C, 286 eV que correspon al grup C-O, 287 eV assignat a C=O i 289 eV al carboxilat (O-C=O) del laurat [1].

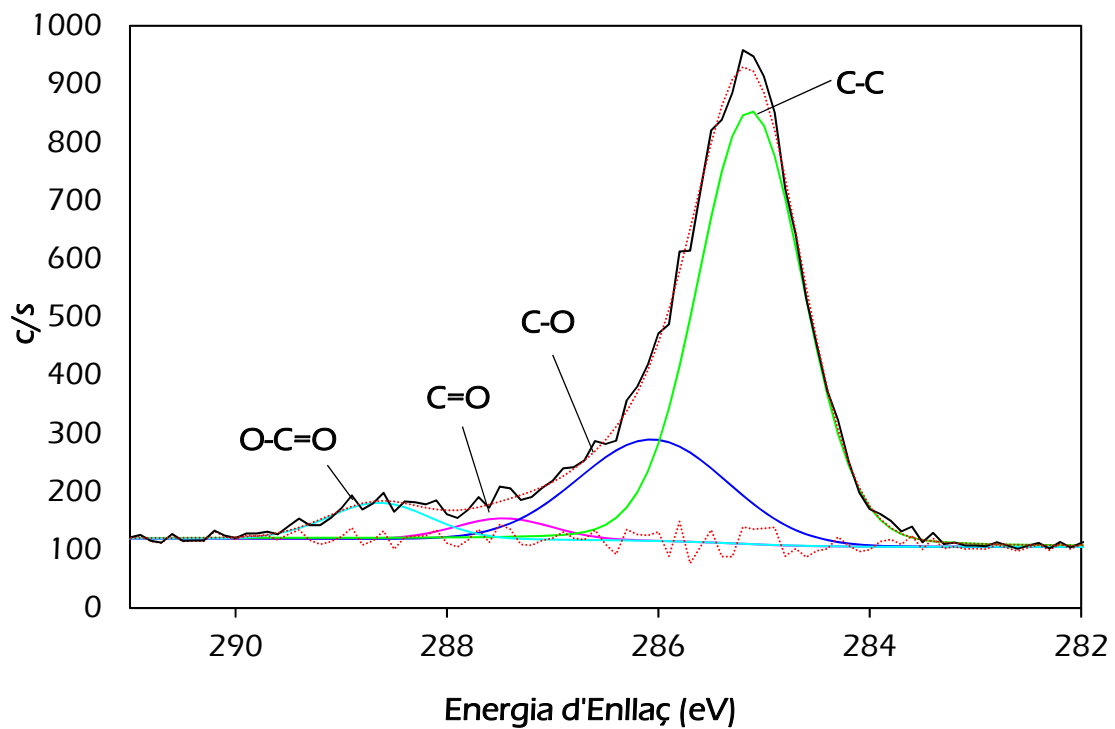


Figura 6.4. Espectre XPS del C-1s amb la presència tant dels enllaços carboni-carboni (286 eV) com del grup carboxilat (COO).

En el cas de l'espectre corresponent a l'O-1s, es poden determinar tres deconvolucions a 530 eV, 531 eV i 534 eV que es poden assignar a l'enllaç ferro-oxigen (γ -FeOOH), al grup C=O del carboxilat i finalment a espècies d'OH quimiadsorbides a la superfície del metall [2-4].

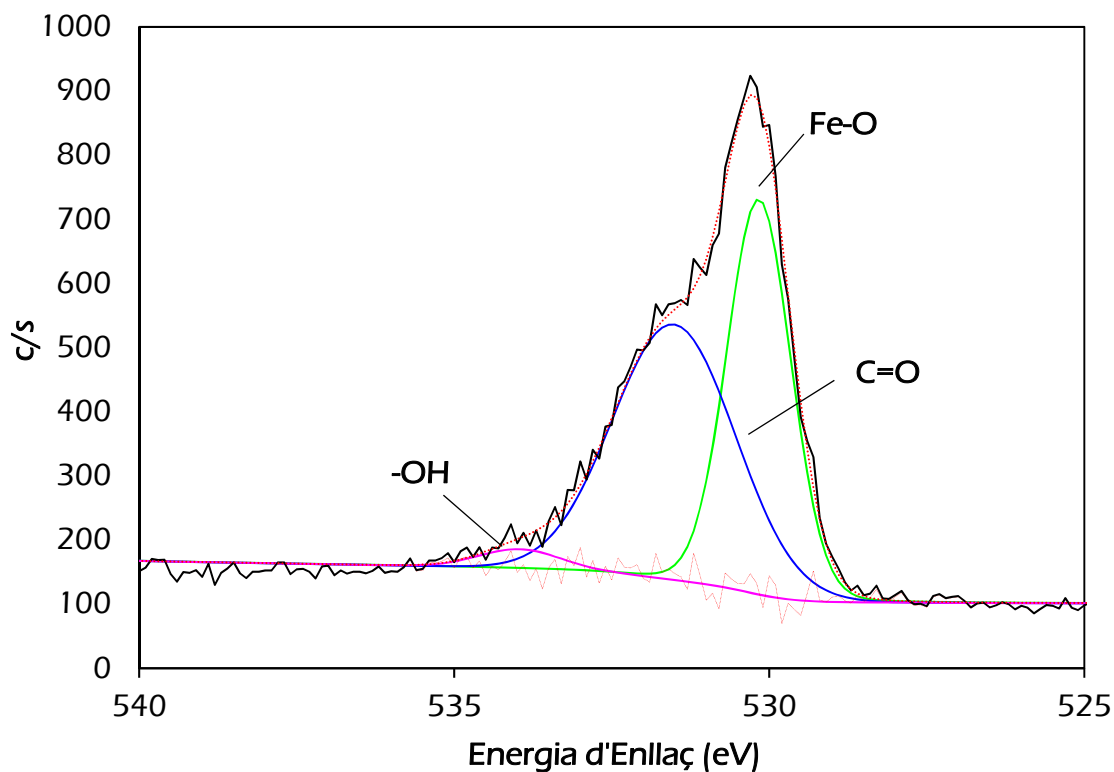


Figura 6.5. Espectre XPS del O-1s amb les respectives deconvolucions on s'observa la presència del grup carboxilat a 531 eV.

L'espectre d'alta resolució d'XPS del Fe-2p ha estat el més complex d'identificar ja que ha calgut aplicar set deconvolucions per a fer identificable l'entorn químic. En aquest sentit, les set deconvolucions estan situades a 707 eV, 711 eV, 714 eV, 718 eV, 720 eV, 724 eV i finalment a 732 eV; aquests senyals d'energia d'enllaç s'assignen respectivament a Fe (0), α -FeOOH (corresponent a Fe-2p_{3/2}), γ -Fe₂O₃, un satèl·lit corresponent a l'hematites, de nou el satèl·lit corresponent a Fe-2p_{3/2}, α -FeOOH (assignat a Fe-2p_{1/2}) i finalment el corresponent satèl·lit de Fe-2p_{1/2} [2,4,5].

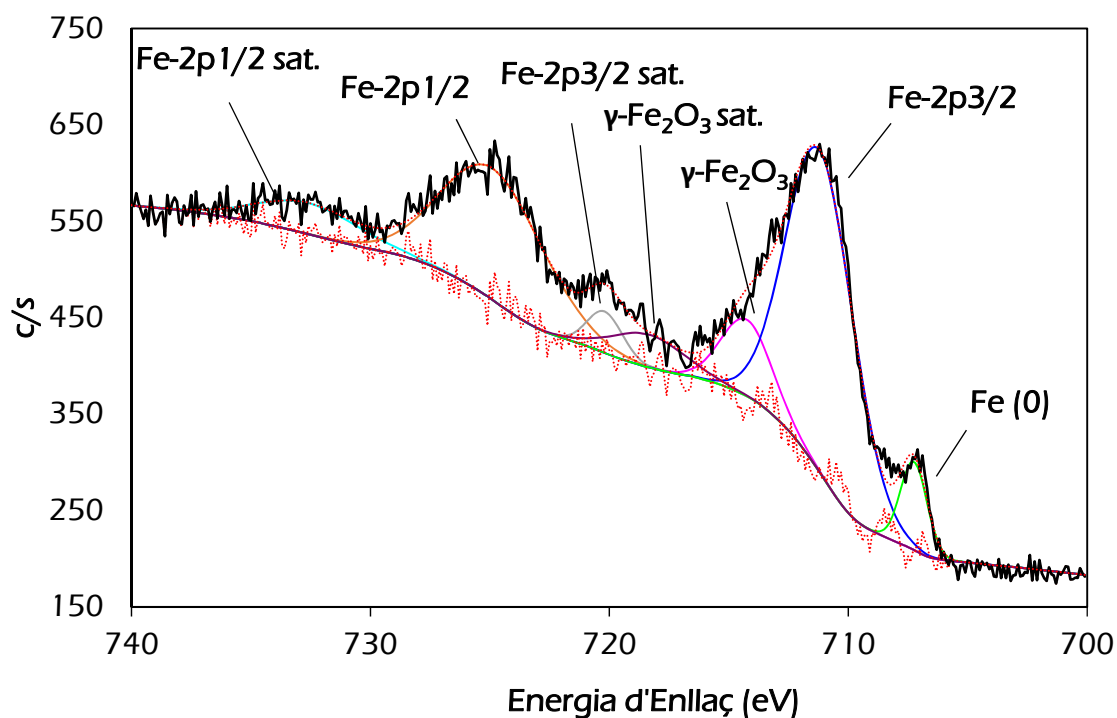


Figura 6.6. Espectre XPS de Fe-2p on s'observa tant la presència de ferro metàl·lic a nivell superficial així com l'oxidació d'aquest.

L'espectroscòpia de fotoelectrons permet determinar la formació del grup funcional carboxilat amb la superfície metàl·lica [6]; així doncs es genera el laurat de ferro que permet disminuir la tensió superficial i per tant conferir al material propietats superhidrofòbiques.

Com en els casos anteriors dels materials ja prèviament descrits (Capítols 4 i 5), les mostres també es caracteritzen per espectroscòpia vibracional. Així doncs, inicialment es pretén determinar la composició superficial del material emprant el ATR-FTIR però no s'obtenen senyals destacables doncs la relació de mida entre la capa orgànica i les partícules de ferro provoca que s'obtingui senyal corresponent al ferro i no en cap cas del carboxilat. En aquest sentit es duu a terme una anàlisi d'espectroscòpia Raman per poder determinar la presència del carboxilat observat en el cas del XPS; com en el ATR-FTIR, els senyals obtinguts no corresponen a la presència del carboxilat a priori, sinó a la presència d'òxids de ferro que són l'hematites (Fe_2O_3) i la magnetita (Fe_3O_4).

Els espectres Raman (Figura 6.7) s'han obtingut a dos valors de potència de làser diferents; en el cas de l'espectre negre (inferior), la potència del làser és d'un 25 % de la total mentre que l'espectre verd (superior) s'ha obtingut emprant el 100 % de la potència. A simple vista s'observa clarament com malgrat ésser els dos espectres del mateix compost –la pols de ferro funcionalitzada– s'obtenen dos espectres amb senyals de diferents intensitats però a la mateixa posició Raman. I és aquí on rau el comportament del material en front de dues potències de làser diferent, doncs emprant una baixa potència s'observen senyals de baixa intensitat que corresponen a l'hematites (*ca.* 300 cm^{-1}) així com també a la magnetita (*ca.*

193 cm^{-1} , 670 cm^{-1}) [7,8]. Aquests mateixos senyals augmenten d'intensitat en augmentar la potència del làser i que aquest, juntament amb la presència del laurat a la superfície, provoca l'oxidació superficial del ferro i un augment de la intensitat de senyal, en especial el de la magnetita [9].

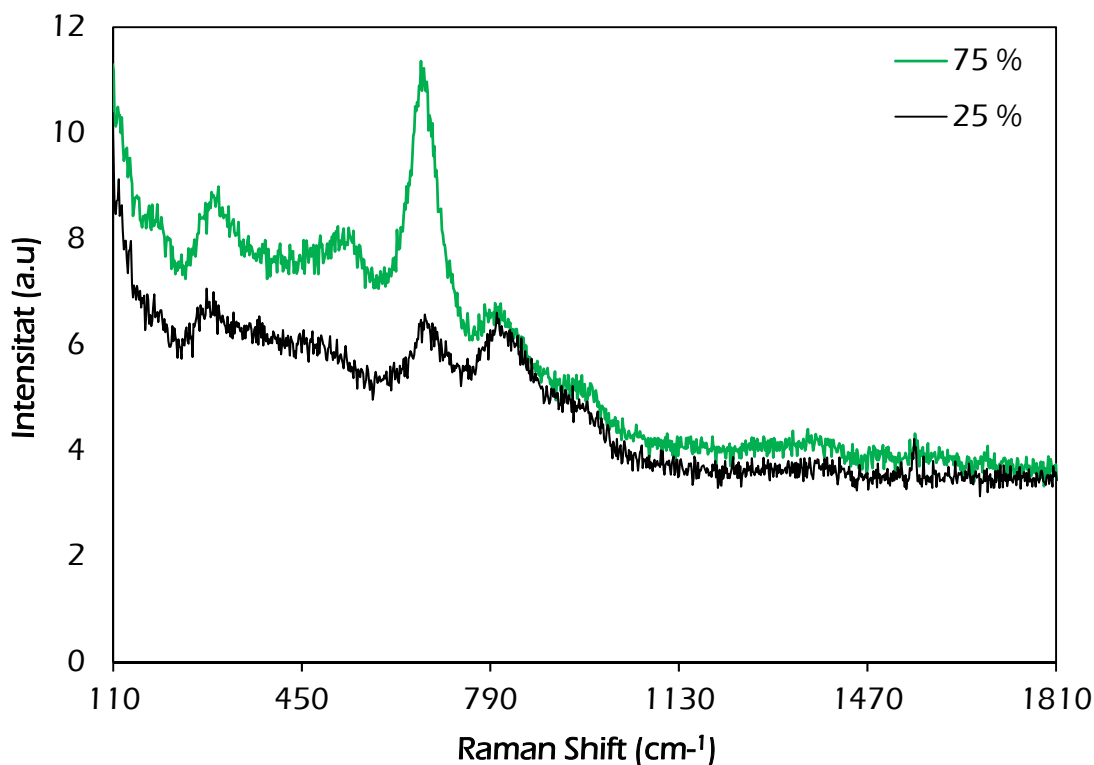


Figura 6.7. Espectre Raman del ferro funcionalitzat a una potència de làser del 25 % (negre) i un 100 % de la potència (verd).

Amb els resultats obtinguts per ambdues espectroscòpies es pot indicar que les partícules de ferro s'han funcionalitzat correctament, doncs en el cas de HR-XPS s'observen les deconvolucions corresponents al laurat del metall i per tant laurat de ferro. A la vegada, l'espectroscòpia Raman, d'una manera indirecta permet determinar també la presència del compost orgànic per l'augment del senyal dels seus òxids.

6.4. CARACTERITZACIÓ MAGNÈTICA

Una de les característiques principals per les quals s'ha escollit l'ús de ferro –en pols– per aquesta part experimental és per les seves propietats magnètiques. És en aquest sentit que l'estudi i caracterització d'aquestes propietats permetrà establir el caràcter magnètic del metall així com poder definir com es comporta en l'aplicació d'un camp magnètic extern.

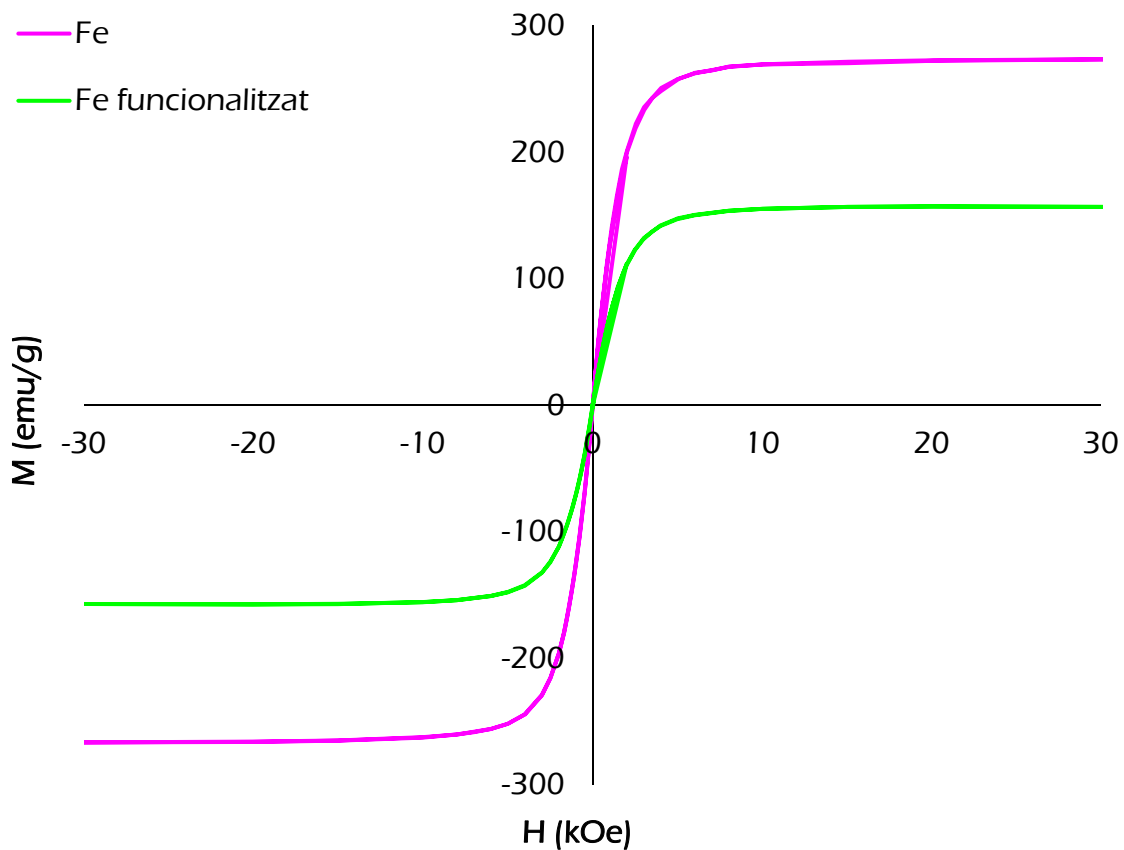


Figura 6.8. Cicles d'histèresi de mostres de ferro sense funcionalitzar (fúcsia) i funcionalitzat amb àcid làuric (verd) obtinguts per SQUID a 5 K.

La Figura 6.8 mostra els dos cicles d'histèresi corresponents a una mostra de ferro després de 12 h de mòlta (fúcsia) i una altra molta i funcionalitzada amb l'àcid làuric (verd). La principal diferència entre ambdós cicles és el valor de la magnetització de saturació (M_s) on en el cas del ferro sense funcionalitzar pren un valor de 274 emu/g mentre que en el cas del ferro funcionalitzat la $M_s = 157$ emu/g. Aquesta diferència de valors M_s es deguda a l'efecte que té l'àcid làuric en funcionalitzar la superfície doncs no té caràcter magnètic així com la lleugera oxidació superficial que es produeix al mateix ferro en pols [10]. Malgrat la disminució d'aquest valor, el material presenta notables propietats magnètiques que faciliten així la seva ràpida i efectiva separació en sotmetre la pols a un camp magnètic extern. A la vegada, també es confirma de nou la funcionalització superficial amb el laurat de ferro. L'objectiu és doncs, un cop l'oli s'hagi adsorbit a la superfície de la pols de ferro funcionalitzada amb àcid làuric, en sotmetre el sistema sòlid-aigua-oli sota un camp magnètic extern, la pols de ferro es veurà atreta per aquest i l'oli ja adsorbit ho farà sobre la mateixa pols, de manera que es facilita la separació dels dos sistemes líquids gràcies a les propietats magnètiques.

6.5. APLICACIÓ DEL RECOBRIMENT: MULLABILITAT

Donat que l'angle de contacte entre el sòlid i una gota d'aigua és un paràmetre determinant per definir una superfície com a superhidrofòbica, en el cas de la pols de ferro funcionalitzada també s'ha mesurat. Inicialment i previ a la modificació superficial, la pols després de 12 h de mòlta presenta un $CA = 65^\circ$, mentre que després del dipòsit en fase líquida, el $CA = 154^\circ$. Amb aquesta mesura es posa de manifest que la pols presenta propietats de superhidrofobicitat (Figura 6.9).

D'altra banda, i com s'ha vist anteriorment (Capítol 1 i 4) un sistema superhidrofòbic en condicions d'immersió en aigua, canvia les seves propietats a superoleofíliques [11,12]. La Figura 6.9 il·lustra inicialment (esquerra) el sistema de dos fases hexà-aigua, seguidament s'afegeix una quantitat determinada de pols de ferro fins que aquest adsorbeix l'oli a la seva superfície i a la vegada sedimenta formant una bala, és a dir, un sòlid de forma aproximadament esfèrica (anomenat en anglès *marble*). Cal tenir en compte que al dissolvent orgànic s'hi ha dissolt un colorant (Oil Red O biological stain - Acros Organics) per tal de poder diferenciar millor ambdues fases. Aquest fet és característic dels sistemes superhidrofòbics-superoleofílics sota aigua [13–15]. Seguidament i gràcies a l'acció d'un camp magnètic extern –un imant- la pols de ferro és atreta per aquest camp i l'aigua es pot decantar fàcilment sense que hi hagi present l'oli en la solució final.



Figura 6.9. Separació de l'oli en aigua: (esquerra) sistema amb ambdues fases (l'oli de color vermell amb Oil Red O); (centre) separació de l'oli sobre la superfície del ferro funcionalitzat i formant la bala característica i (dreta) aigua sense la presència d'oli un cop s'ha decantat.

Per tal de poder estudiar més profundament quin és el comportament del ferro funcionalitzat, s'empren tres dissolvents orgànics diferents com són l'hexà, el xilè i l'èter de petroli (Taula 6-1). La taula mostra com per eliminar un volum similar de dissolvents orgànics, és necessari emprar diferents quantitats de ferro funcionalitzat essent així l'hexà el que menys en necessita, seguit de l'èter de petroli i finalment el xilè, l'oli que necessita més ferro.

Taula 6-1. Comparativa dels resultats segons el dissolvent orgànic emprat

	Hexà	Xilè	Èter de Petroli
Ferro (g)	0,0294 ± 0,0074	0,0799 ± 0,0143	0,0344 ± 0,0087
Volum oli (mL)	0,04	0,03	0,03
Relació (g/mL)	0,74	2,66	1,15
Aigua recuperada (%)	96,1	98,6	99,4

Aquest comportament s'atribueix a la mobilitat molecular de cada dissolvent orgànic així com a l'espai que ocupen aquests. En el dos casos extrems (hexà i xilè) el primer és una cadena alquílica de sis carbonis tots ells amb hibridació sp^3 , aquest fet causa que augmenti la mobilitat de la cadena així com ocupar un major volum en l'espai donat que els enllaços C-C poden rotar fàcilment i moure's en l'espai. En el cas oposat, que és el xilè, una mescla dels tres isòmers orto-, meta- i para-, aquest presenta dos carbonis en hibridació sp^3 que només roten sobre el seu propi eix doncs la resta de carbonis (en són sis) tenen hibridació sp^2 i no presenten tanta mobilitat doncs a l'espai són completament plans i per tant la molècula només pot rotar sobre un mateix eix. Donat que l'èter de petroli és una mescla complexa de diferents hidrocarburs alifàtics amb diferents punts d'ebullició, no es té en compte per poder explicar el seu comportament respecte la pròpia mobilitat i hibridació molecular.

Més enllà de la capacitat de poder separar l'oli com es pot veure a la Figura 6.9, és d'especial interès poder calcular quin és el percentatge d'aigua recuperada després de decantar el sistema sòlid-aigua-oli i així determinar la seva efectivitat segons l'Equació 6-1 on m_0 és la massa d'aigua abans de la separació i m la de després del procés de de separació d'oli en aigua.

$$\eta = \frac{m}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 6-1})$$

Els resultats presentats a la Taula 6-1 donen percentatges de recuperació d'aigua tots ells per sobre del 96 %, fet que permet presentar la pols de ferro funcionalitzada com un sistema que separa oli d'aigua d'una manera altament eficaç indistintament de l'oli emprat.

Un vegada s'ha determinat l'elevada capacitat del material per a separar oli de d'aigua en sistemes de dues fases separades, pren interès estudiar la capacitat que presenta aquest material de separar i per tant desestabilitzar emulsions d'oli en aigua estabilitzades amb Tween 80. Cal tenir en compte que per dur a terme aquest procés cal emprar un sistema diferent al que s'ha utilitzat prèviament, doncs si s'afegeix directament la pols de ferro funcionalitzada en un vial que conté l'emulsió estabilitzada no s'obtenen resultats positius; en canvi, en aquest cas i per poder millorar el funcionament i així aconseguir separar l'oli de l'aigua en el sistema estabilitzat es duu a terme emprant la pols metàl·lica com un filtre [16,17] i gràcies a una bomba de buit – amb el kitasato corresponent- s'aconsegueix filtrar i separar l'oli de l'aigua, doncs el dissolvent orgànic queda adsorbit a la superfície del ferro (Figura 6.10).



Figura 6.10. Separació de l'emulsió oli en aigua per filtració. La imatge superior mostra l'emulsió abans de la separació mentre que la inferior mostra la solució un cop filtrada i sense la presència d'oli.

Les imatges de la Figura 6.10 permeten observar amb facilitat com prèviament (imatges superiors) al procés de separació, l'emulsió presenta gotes d'oli en aigua distribuïdes homogèniament en un rang comprès entre els 20 µm i 80 µm. Un cop es filtra l'emulsió a través de la pols de ferro funcionalitzada, aquesta ha adsorbit tot l'oli present a la solució i les imatges (inferior) mostren una solució clarament transparent sense la presència d'oli; on el fet que la imatge estigui marcadament desenfocada indica que l'aigua és la fase continua i de fet l'única present en el sistema.

Acreditada la capacitat del ferro funcionalitzat de separar sistemes d'oli en aigua bifàsics o bé estabilitzats en emulsió, pren interès determinar quina és la possibilitat d'ésser reutilitzat diferents vegades sense perdre la capacitat d'adsorbir oli a la superfície. En aquest sentit, la pols metàl·lica permet ser reutilitzada fins a 5 ocasions sense perdre efectivitat. Mantenint la mateixa massa de ferro emprada que les darreres vegades, a la sisena ocasió ja es fa necessari afegir una petita quantitat de ferro – a l'ordre d'un 25 % de la quantitat inicial- per poder adsorbir i separar l'oli de la mescla.

6.6. ELIMINACIÓ DE COURE (II) EN SOLUCIÓ AQUOSA

Si bé la separació d'olis és una de les aplicacions en clar creixement en els darrers anys (vid. Capítol 2) també se n'estudien d'altres. Aquest apartat pretén estudiar i determinar la capacitat que té la pols de ferro d'eliminar metalls en solució aquosa com és el coure (II) a diferents pH.

Per determinar la capacitat d'eliminar Cu (II) es preparen dues solucions a pH = 2,39 (acidificada amb àcid nítric) i pH = 5,25 (sense la presència d'àcid nítric) on ambdues presenten una concentració de 110 ppm de Cu (II) emprant com a solut $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. L'estudi es duu a terme a temperatura ambient i diferents intervals de temps emprant 60 mL de la dissolució esmentada prèviament a temps de 0, 10, 20, 30, 60 i 120 minuts de reacció. La Figura 6.11 mostra l'evolució del coure (II) al llarg de l'experiment, on es pot apreciar com en ambdós casos la concentració disminueix fins a un mínim després de 20 min de reacció. Després, la concentració augmenta lleugerament fins que s'estabilitza vora els 120 min.

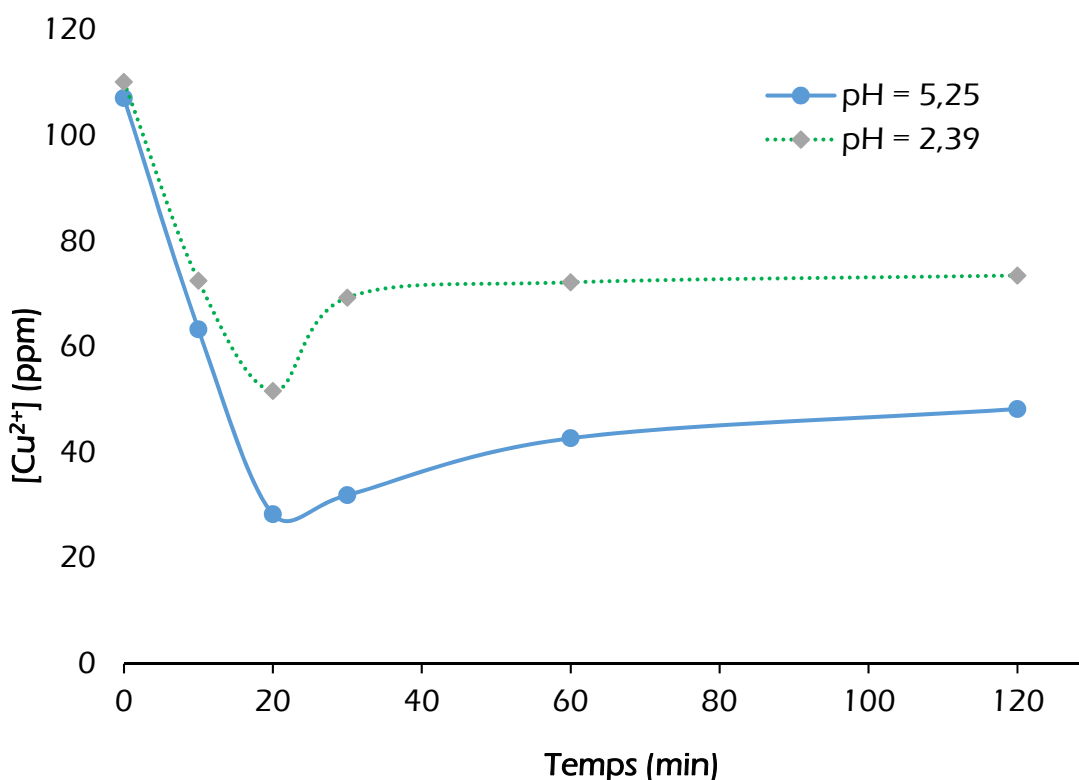


Figura 6.11. La concentració de Cu (II) (ICP-OES) disminueix tant a la solució pH=2,39 (puntejat verd) com en el cas de la que presenta pH = 5,25 (sòlid blau).

La tendència en comú d'ambdues solucions permet determinar que són altament útils per tal d'eliminar coure de la dissolució aquosa, essent més acusada la solució pH = 5,25 doncs elimina el 74 % de coure en solució respecte el 53 % eliminar a pH = 2,39. Aquesta diferència de comportament entre ambdues solucions és causada per a subreacció de l'àcid nítric amb el coure ja reduït, dissolent-lo i augmentant d'aquesta manera i ràpidament la concentració de coure minuts després del mínim de la corba; és a dir, mentre que en els 20 min inicials s'extreu una quantitat determinada de coure per reducció – o cementació- a la superfície del ferro, el mateix àcid nítric el redissol obtenint el màxim a 30 min de tractament. Aquest fet és marcadament contrastable amb la solució a pH = 5,25, doncs als 30 min no s'observa un augment tant acusat de la concentració de coure i el màxim s'assoleix al final de l'assaig (120 min).

Un cop s'ha determinat que el comportament òptim de la pols de ferro funcionalitzada amb l'àcid làuric és als 20 min de procés d'eliminació i sense l'addició d'àcid, pren especial interès la capacitat de la pols d'eliminar coure (II) a diferents concentracions que decreixen aproximadament a la meitat i consecutivament (110 ppm, 55 ppm, 22 ppm i 11 ppm). Experimentalment, es repeteix el procés prèviament descrit en les mateixes condicions i es treu una quantitat de la solució problema després de 20 min de procediment per tal d'analitzar la concentració de coure en solució.

En aquest sentit es pot veure (Figura 6.12) com en tots els casos la pols de ferro modificada tendeix a eliminar coure (II) de la solució. Si bé es cert que inicialment (mostra 1) encara queda una concentració de coure (II) notable en solució, la resta de solucions problema presenten una eliminació superior al 80 %. Aquesta diferència de comportament entre la mostra 1 i la resta es causada per l'elevada concentració de coure (II) (110 ppm) i que a la vegada s'empra una quantitat determinada (0,1 g de Fe) per estudiar la seva eliminació. Per tant, en aquest cas concret de la mostra número 1, és necessari emprar més sòlid per tal de poder eliminar una major quantitat de coure (II). La resta de casos (mostres 2, 3 i 4) indiquen que en emprar una quantitat de 0,1 g de ferro és suficient per eliminar d'una manera efectiva el coure de la solució aquosa.

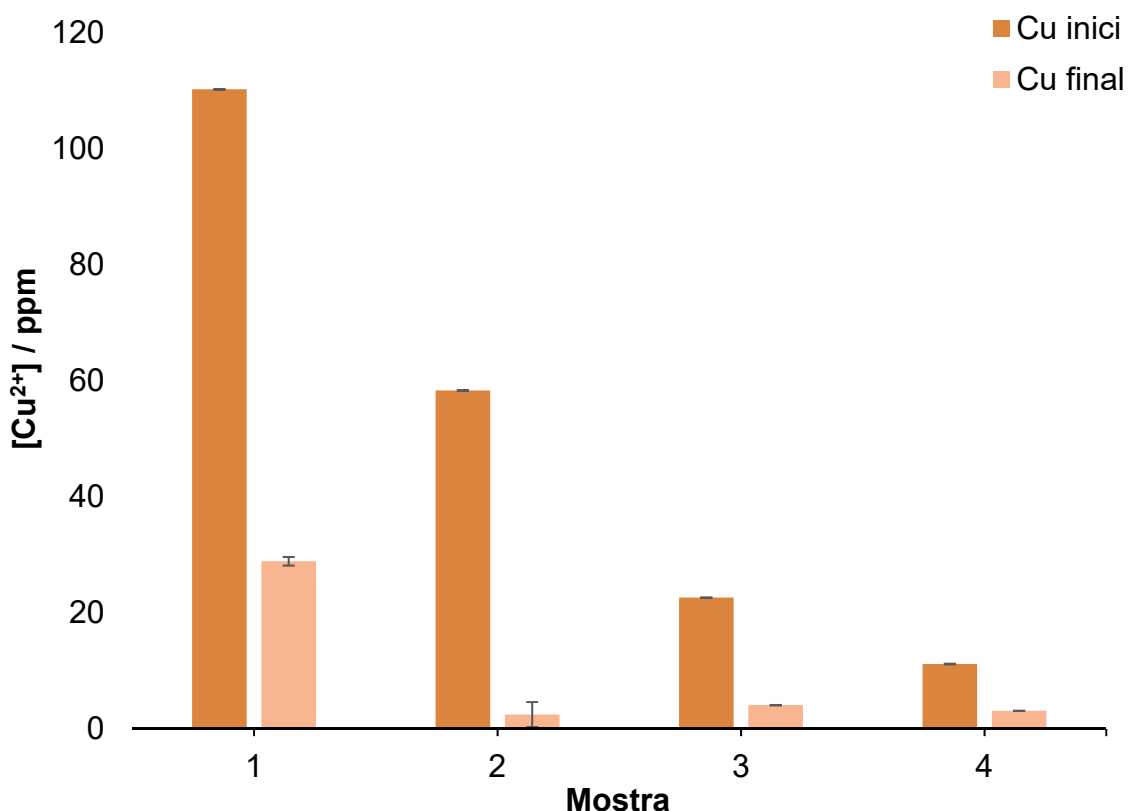


Figura 6.12. Eliminació de Cu (II) a diferents concentracions (ICP-OES): mostra 1 a 110 ppm de Cu (II), mostra 2 a 55 ppm de Cu (II), mostra 3 a 22 ppm de Cu (II) i mostra 4 a 11 ppm de Cu (II).

Amb els resultats obtinguts és d'especial interès poder determinar quina és l'àrea específica (a_s) de la pols de ferro funcionalitzada després de 12 h de molta. Així doncs amb la següent expressió (Eq. 6-2) [17]:

$$a_s = S/M = 4\pi r^2 / \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho = 6/\rho D \quad (\text{Eq. 6-2})$$

On S i M són la superfície d'una esfera i la massa respectivament, D és el diàmetre de les partícules i ρ la densitat del ferro (7800 kg/m³). Seguint l'Eq. 6-2, i després de dur a terme una anàlisi d'imatge amb el programa ImageJ, el resultat calculat de l'àrea específica (a_s) és l'equivalent a $15,32 \pm 3,09$ cm²/g. Considerant que la presa de mostra dels 0,1 g de ferro funcionalitzat amb àcid làuric ha estat homogènia per tal d'evitar l'estratificació segons la mida de partícula es pot dir que la pols de ferro permet eliminar efectivament ions de coure (II) de dissolucions aquoses en condicions de temperatura ambient i sense la presència d'àcid amb una eficàcia d'eliminació superior al 80 %.

Aquest procés estableix un precedent i una nova aplicació de la pols de ferro superhidrofòbica per eliminar metalls pesants de solucions aquoses com és el cas del coure (II) en condicions suaus de temperatura i pH. A la vegada, s'evidencia la capacitat de la pols de treballar a concentracions baixes de l'ordre de les 10 ppm.

6.7. CONCLUSIONS

La combinació dels dos mètodes emprats que són la molta d'elevada energia amb la posterior funcionalització superficial de la pols obtinguda (dipòsit en fase líquida) permet obtenir una pols amb propietats de supermullabilitat que combina l'estat de superhidrofobicitat amb el de superoleofilicitat sota aigua.

L'espectroscòpia fotoelectrònica permet determinar que l'àcid làuric ha reaccionat amb la superfície del ferro generant laurat de ferro, compost necessari per tal de disminuir la tensió superficial del material obtingut i així conferir propietats superhidrofòbiques al material. A la vegada l'espectroscòpia Raman indica la presència d'un compost orgànic en superfície.

La pols de ferro un cop ha estat funcionalitzada a nivell superficial presenta una excel·lent eficàcia de separació d'oli en aigua així com de la corresponent emulsió estabilitzada; on en tots els casos els resultats són superiors al 96 % de separació i per tant acredita notablement la capacitat del sistema per a purificar aigües contaminades amb dissolvents orgànics.

Cal tenir en compte els resultats obtinguts en l'eliminació de Cu (II) de solucions aquoses en sistemes d'elevada concentració de coure (II) amb un rendiment d'eliminació del 74 %. A més, els resultats a diferents concentracions indiquen l'elevada capacitat d'eliminar coure fins a concentracions de l'ordre de les 10 ppm amb una eficàcia superior al 80 %. Així doncs permet establir un precedent d'un sistema que presenta comportament dual en la separació d'oli en aigua així com l'eliminació de coure en solucions aquoses.

6.8. BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Men, X. Jiang, X. Xiang, G. Sun, Y. Yan, Z. Lyu, Y. Jin, Synthesis of Cellulose Long-Chain Esters in 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate: Structure-Property Relations, *Polym. Sci. - Ser. B.* 60 (2018) 349–353. doi:10.1134/S1560090418030144.
- [2] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730. doi:10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [3] O.T. Trinh, K. Bholá, P.N. Amaniampong, F. Jérôme, S.H. Mushrif, Synergistic Application of XPS and DFT to Investigate Metal Oxide Surface Catalysis, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 22397–22406. doi:10.1021/acs.jpcc.8b05499.
- [4] Y. He, X. Yao, Q. Dong, V.S. Batista, G.W. Brudvig, K.R. Yang, W. Li, D. Wang, Facet-Dependent Kinetics and Energetics of Hematite for Solar Water Oxidation Reactions, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2018) 5616–5622. doi:10.1021/acsami.8b05190.
- [5] Y.Y. Kim, K. Min, S. Piraman, S. Sundar, R. Mariappan, Nanospheres and nanoleaves of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ architecturing for magnetic and biomolecule sensing applications, *Sensors Actuators B Chem.* 234 (2016) 386–394. doi:10.1016/j.snb.2016.04.168.
- [6] M. Alonso Frank, C. Meltzer, B. Braunschweig, W. Peukert, A.R. Boccaccini, S. Virtanen, Functionalization of steel surfaces with organic acids: Influence on wetting and corrosion behavior, *Appl. Surf. Sci.* 404 (2017) 326–333. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.199.
- [7] I. Chamritski, G. Burns, Infrared- And raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: A computer simulation and spectroscopic study, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 4965–4968. doi:10.1021/jp048748h.
- [8] O.N. Shebanova, P. Lazor, Raman study of magnetite (Fe_3O_4): Laser-induced thermal effects and oxidation, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 845–852. doi:10.1002/jrs.1056.
- [9] C. Artieda-Guzmán, N. Llorca-Isern, Magnetic behaviour of nanocrystalline Cu–Fe–Co/ Al_2O_3 composite powders obtained by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.* 580 (2013) 276–283. doi:10.1016/j.jallcom.2013.05.069.
- [10] M. Liu, S. Wang, L. Jiang, Nature-inspired superwettability systems, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 17036. doi:10.1038/natrevmats.2017.36.
- [11] S. Zhang, J. Huang, Z. Chen, Y. Lai, Bioinspired Special Wettability Surfaces: From Fundamental Research to Water Harvesting Applications, *Small.* 13 (2017) 1–28. doi:10.1002/smll.201602992.
- [12] K. Liu, L. Jiang, Bio-Inspired Self-Cleaning Surfaces, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42 (2012) 231–263. doi:10.1146/annurev-matsci-070511-155046.
- [13] G. McHale, M.I. Newton, Liquid marbles: principles and applications, *Soft Matter.* 7 (2011) 5473. doi:10.1039/c1sm05066d.

- [14] S. Nagappan, C.S. Ha, Emerging trends in superhydrophobic surface based magnetic materials: Fabrications and their potential applications, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 3224–3251. doi:10.1039/c4ta05078a.
- [15] H. Zhu, D. Chen, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. He, J. Lu, Dual-layer copper mesh for integrated oil-Water separation and water purification, *Appl. Catal. B Environ.* 200 (2017) 594–600. doi:10.1016/j.apcatb.2016.07.028.
- [16] O. Ma, H. Cheng, A.G. Fane, R. Wang, H. Zhang, Recent Development of Advanced Materials with Special Wettability for Selective Oil/Water Separation, *Small*. 12 (2016) 2186–2202. doi:10.1002/smll.201503685.
- [17] S. Li, W. Yan, W.X. Zhang, Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling, *Green Chem.* 11 (2009) 1618–1626. doi:10.1039/b913056j.

Capítol 7 Conclusions

Les superfícies superhidrofòbiques i per extensió els materials que presenten aquestes propietats es defineixen segons un conjunt de condicions tant morfològiques com químiques per així generar una nova estructura. És en aquest sentit que la combinació entre l'estructura jeràrquica, que és una estructura organitzada en dos nivells diferents, i tenint en compte la composició química superficial per reduir la tensió superficial del material, són paràmetres determinants en les seves propietats superficials. A més, en clau de l'estructura jeràrquica també és d'interès establir en el procés d'electrodeposició quin és el mode de creixement per a generar aquesta estructura i així determinar la mullabilitat de la superfície. Aquestes dues premisses, l'estructura i la composició, són les que porten a definir si la superfície obtinguda presenta propietats superhidrofòbiques on les mesures d'angles de contacte posaran en evidència la superhidrofobicitat de la superfície final. Si en aquest sistema sòlid-aire-aigua que presenta propietats superhidrofòbiques es canvien els fluids del medi (com ara l'aire per l'oli) se'n deriven noves propietats superficials que condueixen a definir un nou escenari d'aplicacions.

En estudiar i considerar aquestes condicions de la superhidrofobicitat en aquesta tesi, se'n extreuen les següents conclusions.

Recobriments superhidrofòbics composts de laurat de zinc reforçats amb partícules d'òxid d'alumini

- I. Emprant el mètode d'electrodeposició i bioinspirat en les fulles d'arròs, s'ha obtingut un recobriments superhidrofòbic ($CA = 170^\circ$) compost de laurat de zinc reforçat amb α -alúmina sobre un substrat d'alumini UNS A91070. Aquest compost carboxilat, el laurat de zinc, és essencial per disminuir la tensió superficial i conferir propietats de SH s'ha identificat emprant tècniques espectroscòpiques.
- II. El fet d'incorporar partícules de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\varnothing = 0,3 \mu\text{m}$) millora d'una manera excel·lent la durabilitat del recobriments després dels assajos d'abradió mantenint sempre un angle de contacte major a 150° i per tant sense perdre la característica de superhidrofobicitat.
 - a. La combinació del ZnCl_2 amb l'àcid làuric genera una estructura jeràrquica sobre el substrat que, d'una banda, presenta els buits necessaris per produir un mode de mullat de Cassie-Baxter i, d'una altra banda, la presència de la cadena alquílica del laurat que disminueix la tensió superficial.
 - b. L'electrodeposició afavoreix que el recobriments segueixi el mode de creixement de Volmer-Weber en tres dimensions. Aquest fet facilita la formació de l'estructura jeràrquica i per tant la combinació d'una morfologia a nivell micromètric i una d'altra a nivell nanomètric.

- c. En canviar el sistema de tres fases sòlid-aire-aigua pel de sòlid-aire-oli, la mullabilitat del recobriment canvia d'un estat superhidrofòbic a superoleofilic. Aquest comportament anomenat de supermullabilitat permet establir un innovador sistema per a separar amb una elevada eficàcia mescles d'olis en aigua així com les seves emulsions.

Recobriment superhidrofòbic sostenible de laurat de magnesi

III. Donat que la sostenibilitat dels materials any rere any és un factor determinant per a dissenyar i aplicar nous materials, s'ha preparat un recobriment on tant els reactius com els productes de reacció es poden considerar sostenibles i per tant no són perjudicials per al medi ambient o bé els éssers vius. El recobriment preparat de laurat de magnesi tal i com evidencien les espectroscòpies presenta propietats superhidrofòbiques amb un CA = 155°.

- a. El fet d'emprar en el procés d'electrodeposició de $MgCl_2$ amb àcid làuric genera una estructura tridimensional que creix d'una capa uniforme de la mateixa composició i adherida al substrat d'alumini. Aquest comportament és típic del creixement de tipus Straski-Krastanov i en ser un creixement 3D resulta un procés determinant per obtenir una estructura jeràrquica.
- b. Com que els reactius no són contaminants i tampoc ho és el producte de la reacció (laurat de magnesi) s'assegura per tant la sostenibilitat del recobriment format.
- c. La combinació de regions que es comporten com a hidrofíliques, és a dir acumulant l'aigua, i el conjunt de la superfície que és superhidrofòbica i per tant permet el lliscament de les gotes d'aigua, porta a poder aplicar de manera innovadora el present recobriment per a la recollida d'aigua de boira.

Pols de ferro superhidrofòbica funcionalitzada amb àcid làuric

IV. Si bé s'ha posat de manifest que en la definició de superhidrofobicitat és necessari combinar tant l'estructura jeràrquica com disminuir la tensió superficial, pren especial interès poder treballar amb materials que presentin propietats intrínseques per a millorar la seva aplicabilitat. Aquest és el cas de la pols de ferro funcionalitzada amb àcid làuric.

- a. La funcionalització de pols de ferro amb àcid làuric a nivell superficial emprant el dipòsit en fase líquida genera el carboxilat corresponent, és a dir, el laurat de ferro, conferint-li propietats superhidrofòbiques amb un angle de contacte de 154°.
- b. Aquesta pols que té un comportament superhidrofòbic en aigua, presentarà alhora un comportament superoleofilic en oli, de manera que

- adsorbirà oli a la seva superfície. Aquesta propietat facilita la separació de mescles oli en aigua.
- c. La capacitat de separació es veu afavorida per les propietats magnètiques intrínseques del ferro, de manera que, ràpidament i fàcilment, un cop s'ha adsorbit l'oli a la pols es pot separar en presència d'un camp magnètic extern.
 - d. A la vegada, la pols de ferro funcionalitzada amb àcid làuric, presenta comportament dual doncs separa oli d'aigua així com també elimina ions coure (II) de dissolucions aquoses sense la presència d'àcid.
 - e. L'ús de l'àcid làuric així com la pols de ferro generen un material clarament sostenible que presenta potencials aplicacions ambientals com és la purificació d'aigües.

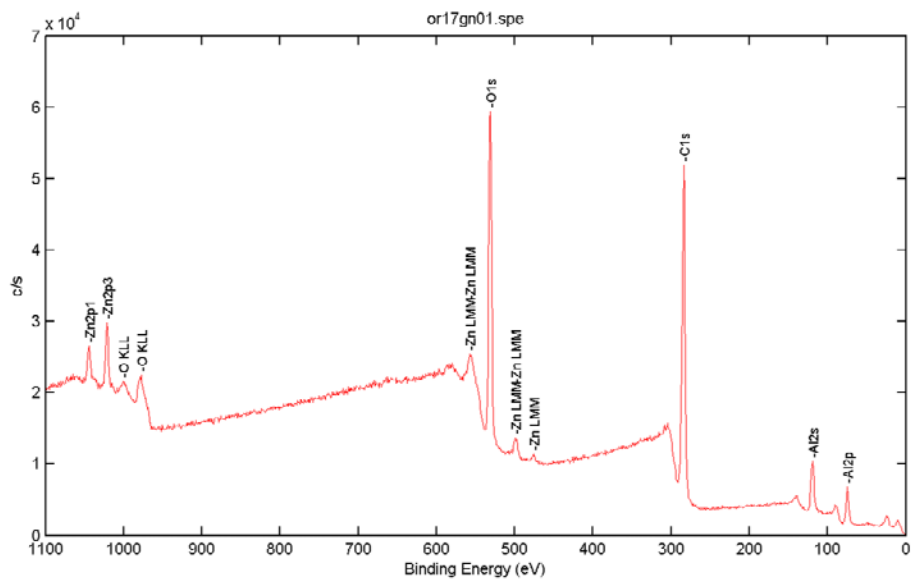
En conjunt, tant els dos recobriments com la pols de ferro funcionalitzada, permeten dibuixar un nou escenari per a aquells materials amb propietats superhidrofòbiques o bé de supermullabilitat. De fet, ja no té únicament interès dissenyar materials superhidrofòbics sinó que cal estudiar més profundament les seves propietats a nivell de superfície per així establir nous usos d'aquests materials. Així doncs, aquesta tesi presenta tres nous sistemes on més enllà d'estudiar la morfologia i la composició química, innova en noves aplicacions per aquests materials. Així es proposa com a sistema descontaminant la separació d'oli en aigua i l'eliminació del coure (II) en dissolucions aquoses i també l'aprofitament sostenible per la recollida d'aigua de boira.

Annex 1

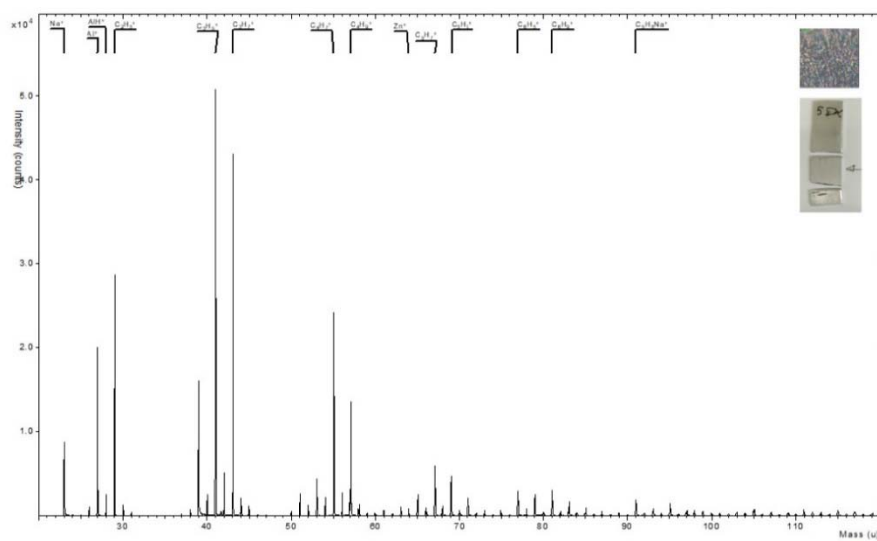
En aquest annex es mostren diferents espectres generals o complets dels corresponents capítols tot indicant les tècniques de caracterització emprades.

En el cas dels espectres generals de XPS dels capítols (4, 5 i 6) on hi ha l'anàlisi de les mostres es considera únicament els d'alta resolució doncs són els que aporten informació sobre l'estat d'oxidació així com l'entorn químic. Aquí es recullen els generals on s'identifiquen tots els senyals observats a l'espectre.

Capítol 4. Recobriments superhidrofòbic compost de laurat de zinc i reforçat amb α -alúmina.

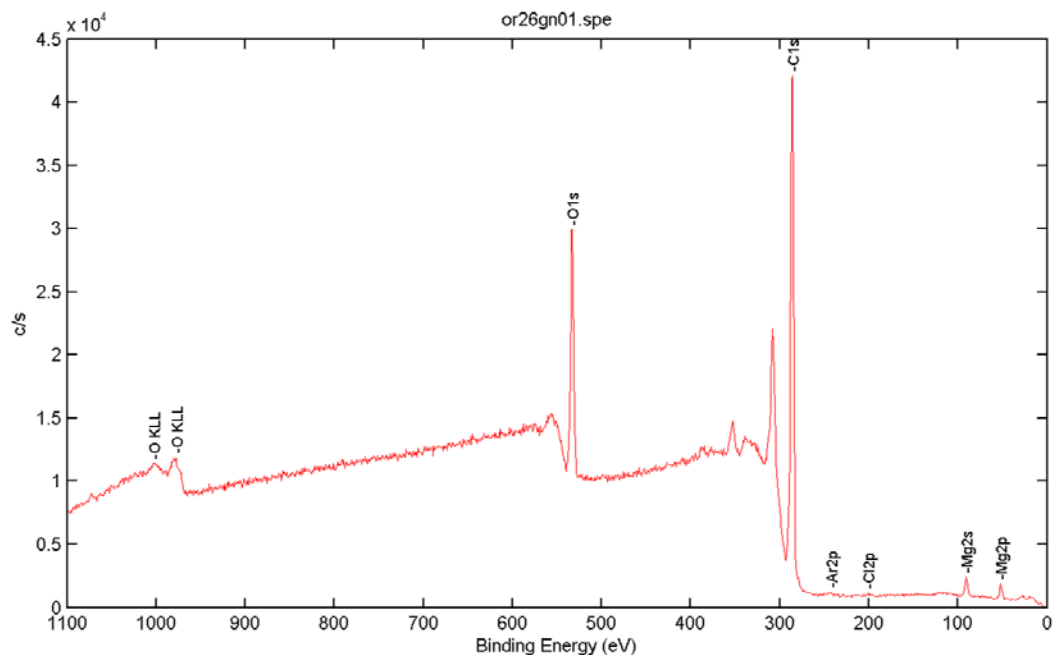


Anàlisi TOF-SIMS en polaritat positiva

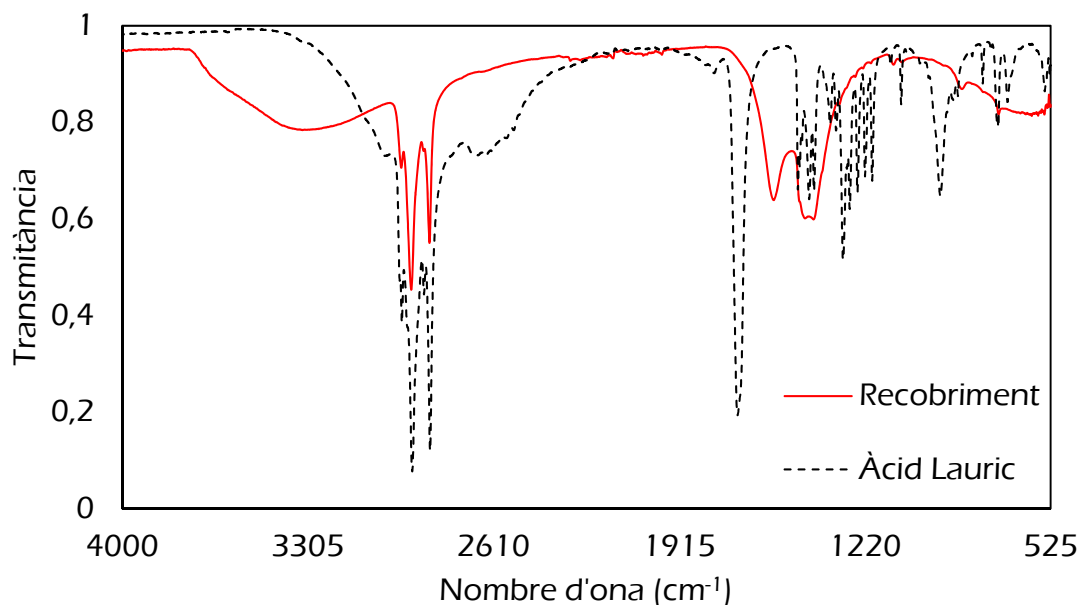


m/e	Ion	m/e	Ion	m/e	Ion
22,991342	Na+	64,933092	ZnH+	162,930790	C_4H_30_3Zn+
26,982297	Al+	65,923607	⁶⁶ Zn+	306,837585	Al_90_4+
27,023078	C_2H_3+	66,929098	⁶⁶ ZnH+	348,795463	Al_70_10+
27,988631	AlH+	67,055538	C_5H_7+	408,774870	Al_110_7+
28,030109	C_2H_4+	67,923266	⁶⁸ Zn+	450,736494	Al_13H_40_6+
29,039317	C_2H_5+	68,027257	C_4H_4O+	510,705714	Al_130_10+
39,020996	C_3H_3+	68,060215	C_5H_8+	552,671977	Al_110_16+
41,037298	C_3H_5+	68,929271	⁶⁸ ZnH+	612,668896	Al_150_13+
43,054106	C_3H_7+	69,072214	C_5H_9+	654,616063	Al_130_19+
51,020942	C_4H_3+	71,087828	C_5H_11+	714,594035	Al_170_16+
53,037220	C_4H_5+	77,035943	C_6H_5+	756,538815	Al_150_22+
55,019478	C_3H_3O+	79,053219	C_6H_7+	816,537925	Al_190_19+
55,054884	C_4H_7+	81,074514	C_6H_9+	858,509241	Al_170_25+
56,964694	CaOH+	81,944120	ZnH_2O+	918,491888	Al_210_22+
57,071604	C_4H_9+	91,053032	C_7H_7+	960,435087	Al_190_28+
60,985497	AlH_2O_2+	103,958455	C_3H_4Zn+	1020,423917	Al_230_25+
62,930658	Cu+	104,057012	C_3H_8N_2O_2+	1122,331922	Al_250_28+
63,020787	C_5H_3+	104,969578	C_3H_5Zn+	1164,332551	Al_230_34+
63,927098	Zn+	120,962718	C_3H_5OZn+	1224,338938	Al_270_31+
		132,910453	Cs+	1326,260128	Al_290_34+

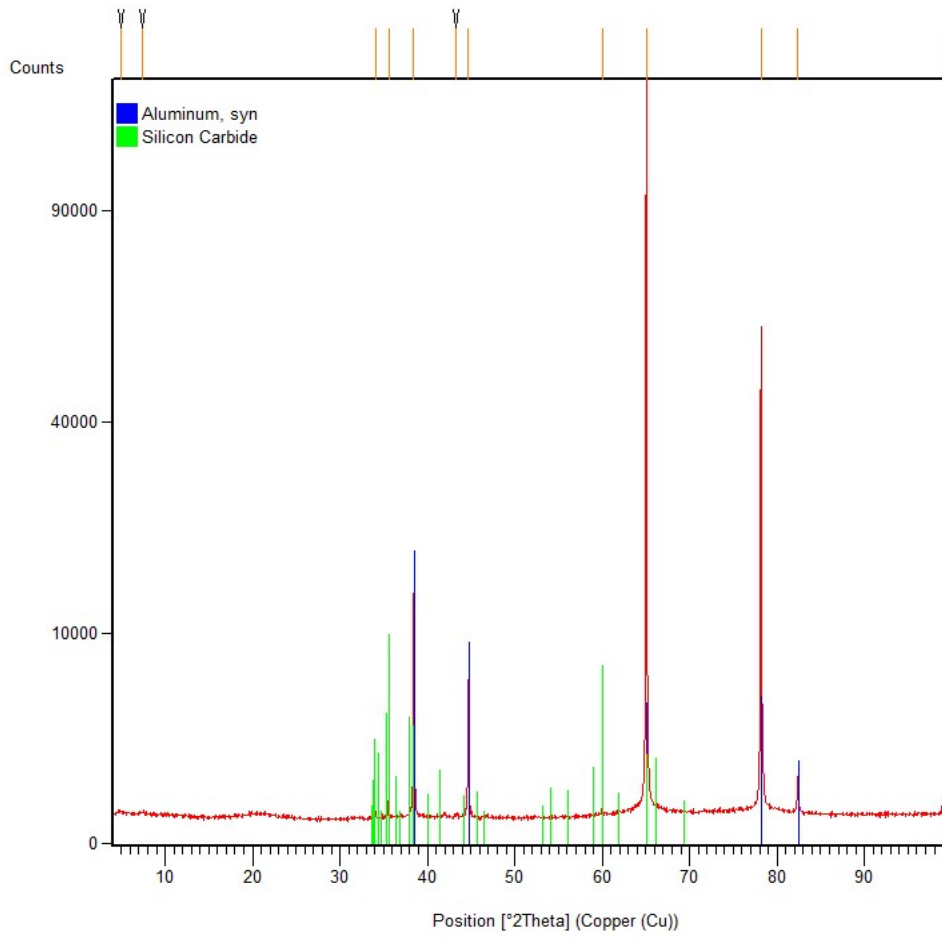
Capítol 5. Recobriment superhidrofòbic compost de laurat de magnesi.



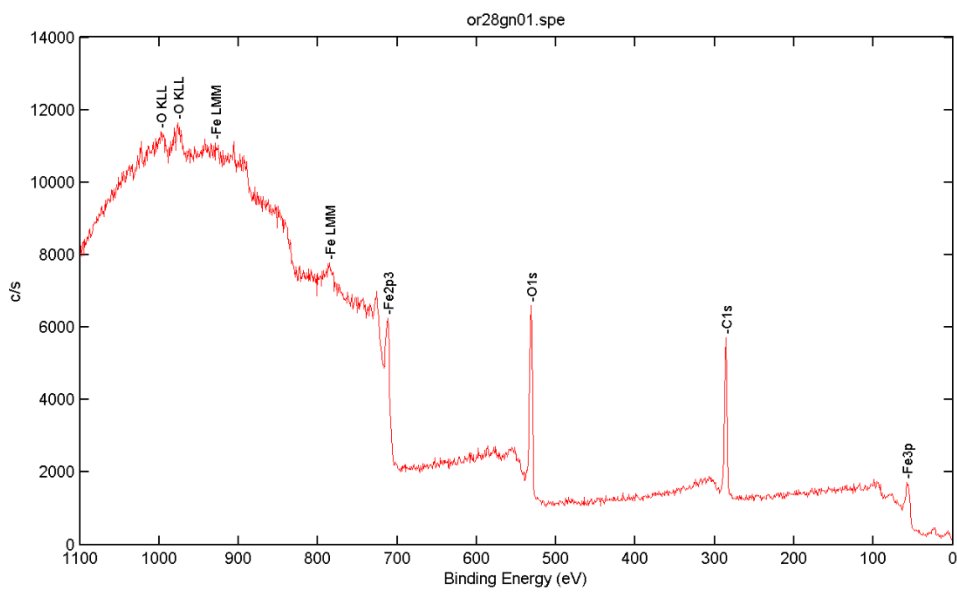
En el cas de l'ATR-FTIR, aquí es mostra tot l'espectre infraroig doncs al capítol en qüestió únicament es mostra la regió d'interès (ca. 3090 cm^{-1} a ca. 1300 cm^{-1}) per determinar quina és la reacció química que es produeix.



Així mateix també es presenta el difractograma mostrant les reflexions corresponents al substrat d'alumini així com de carbur de silici provinent de la preparació de la mostra amb el paper abrasiu P1200.



Capítol 6. Pols de ferro funcionalitzada amb àcid làuric



Annex 2

En aquest annex es mostren les contribucions a congressos internacionals de la recerca de la present tesi així com les publicacions que se'n deriven.

Comunicació a congrés internacional

Rius-Ayra, O., Castellote-Alvarez, R., Escobar A. M., Llorca-Isern, N., "Superhydrophobic coatingt bioinspired on Rice leaf: a first attempt to enhance erosion resistance properties at environmental conditions with ceramic particles", *Mater. Sci. Forum.*, vol. 941, pp. 1874-1879, 2018.

THERMEC'2018, International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS Processing, Fabrication, Properties & Applications, celebrat a París, França, 8-13 juliol 2018.

Materials Science Forum
ISSN: 1662-9752, Vol. 941, pp 1874-1879
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.941.1874
© 2018 Trans Tech Publications, Switzerland

Online: 2018-12-26

Superhydrophobic Coating Bioinspired on Rice Leaf: A First Attempt to Enhance Erosion Resistance Properties at Environmental Conditions with Ceramic Particles.

Rius-Ayra Oriol^{1,a*}, Castellote-Alvarez Roger^{2,b}, Escobar Ana M.^{3,c}
and Llorca-Isern Núria^{4,d}

¹⁻⁴CPCM, Ciència i Enginyeria de Materials – Dpt. Ciència de Materials i Química Física, Universitat de Barcelona, Barcelona, 08028, Spain.




^aoriolriusayra@ub.edu, ^brcasteal7@alumnes.ub.edu, ^canaescobarronero@ub.edu
^dnullorca@ub.edu

Keywords: Superhydrophobic, Electrodeposition, Wear Resistant, Biomimetics, Coating.

Abstract. This study develops a new, facile and rapid process bioinspired on rice leaf with the aim of producing a hybrid composite coating in a first attempt to obtain a superhydrophobic coating with enhanced erosion resistance properties. Rice leaves (*Oryza sativa L.*) are made of hierarchical structures consisting of micropapillae and waxy nanobumps which confer to the surface a contact angle of 164° as Lotus leaf does. In particular, rice leaves accumulate amorphous silica inside and on the surface with various morphologies. This kind of silica is produced by absorbing silicates from the soil under specific conditions of temperature and pressure. The presence of biosilica in rice leaves is useful for preventing diseases or improves mechanical properties of the leaves. Single-step and two-step processes are the two strategies applied for generating a superhydrophobic coating by electrochemical deposition of ZnCl₂, α -Al₂O₃ and lauric acid (C₁₁H₂₃COOH) onto commercial pure aluminum substrate. The static contact angle measured on the coating gives values of 170° and 1° for the sliding angle conducing to a coating with superhydrophobic and self-cleaning properties. Various characterization techniques are used to determine chemical and morphological structure such as FESEM, XPS or FTIR. On one hand, in morphological analysis, flower-like structure is obtained with petals thickness of 70nm corresponding to the nanostructured contribution to the system. On the other hand, chemical analysis concludes the generation of zinc laurate (Zn(C₁₁H₂₃COO)₂) as a major compound contributing to the reduction of surface tension and increasing the superhydrophobic character of the coating as well.

Rius-Ayra, O., Castellote-Alvarez, R., Escobar A. M., Llorca-Isern, N., "Superhydrophobic coatingt bioinspired on Rice leaf: a first attempt to enhance erosion resistance properties at environmental conditions with ceramic particles".

THERMEC'2018, International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS Processing, Fabrication, Properties & Applications, celebrat a París, França, 8-13 juliol 2018.

Superhydrophobic coating bioinspired on Rice leaf: a first attempt to enhance erosion resistance properties at environmental conditions with ceramic particles

Rius-Ayra Oriol^{1,3,4}, Castellote-Alvarez Roger^{1,3}, Escobar Ana M.^{1,3} and Llorca-Isern Núria^{1,4}
¹CPCM, Ciència i Enginyeria de Materials – Dpt. Ciència de Materials i Química Física, Universitat de Barcelona, Barcelona, 08028, Spain.
²oriolriusayra@ub.edu, ³rcastel7@alumnes.ub.edu, ⁴anaescobarromero@ub.edu ⁵nulorca@ub.edu

Introduction

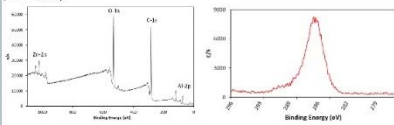
Rice leaves (*Oryza sativa* L.) repels water (CA =164°) and also accumulates amorphous biosilica on the surface with various morphologies. Inspired by the rice leaf structure, this study is focused on the preparation and characterisation of a superhydrophobic coating onto aluminium substrate by electrodeposition process (EDP) to enhance properties of superhydrophobic coatings. For this reason, the research is a pioneering process in which alumina is used to improve erosion properties as well as designing a rapid method.

Experimental procedure

- I. The electrolytic bath of 0.1M Lauric Acid, 0.05M ZnCl₂ and 1g/L α-Al₂O₃ is prepared in analytical grade ethanol obtaining a stable suspension after stirring.
- II. Two pure aluminium sheets (10 x 40 x 1 mm) are immersed vertically and separated 2cm each other. After applying 30V for a range of time from 60s to 900s the coating is obtained. After that it is cleaned with ethanol and dried for a few seconds in air.

High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy

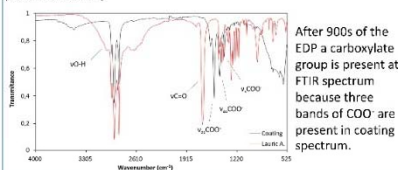
(PHI ESCA-5500)



HR-XPS of C-1s: 284eV (adventitious carbon), 286eV (carboxylate group of lauric acid (O-C=O)) and 288eV carbonyl group (C=O). Presence of a carboxylate group after electrochemical deposition.

Fourier-transform Infrared Spectroscopy

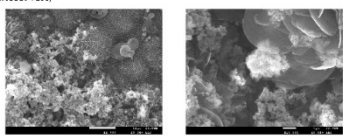
(Fourier Bornem ABB FTLA)



After 900s of the EDP a carboxylate group is present at FTIR spectrum because three bands of COO⁻ are present in coating spectrum.

Field Emission-Scanning Electron Microscopy

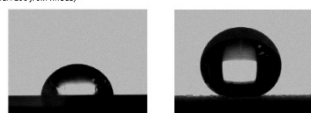
(FESEM JEOL J-7300)



Flower-like structure is obtained where α-Al₂O₃ particles covers partially the structure at the surface and inner parts of it. EDS microanalysis indicates the presence of Zn and O; Al is assigned to aluminium and alumina. C is due to the sputtering and lauric acid.

Wettability

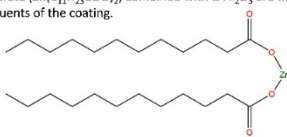
(System DSA 100 from KRÜSS)



Wettability of coating is determined by measuring static CA after 900s of electrodeposition process. In case of aluminium substrate, CA is 83° thus considered hydrophilic as CA < 90°. Related to the coating the static CA is 170°. Because of contact angle in coatings is higher than 150° they are considered superhydrophobic.

Conclusions

- Superhydrophobic coating has been obtained onto pure aluminium substrate by electrodeposition process (EDP).
- The contact angle (CA) is measured and presents a value of 170° what identifies the coating as superhydrophobic.
- FESEM allowed us to observe the detailed flower-like structure with α-Al₂O₃ particles. XPS as well as FTIR analyses let us conclude that zinc laurate (Zn(C₁₁H₂₃COO)₂) combined with α-Al₂O₃ are the constituents of the coating.



References

- [1] B. Bhushan, Y.C. Jung, Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 1–108. doi:10.1016/j.pmatsci.2010.04.003.
- [2] G.D. Bixler, B. Bhushan, Rice and butterfly wing effect inspired low drag and antifouling surfaces: A review, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 40 (2015) 1–37. doi:10.1080/10408436.2014.917368.
- [3] A.M. Escobar, N. Llorca-Isern, O. Rius-Ayra, Identification of the mechanism that confers superhydrophobicity on 316L stainless steel, Mater. Charact. 111 (2016) 162–169. doi:10.1016/j.matchar.2015.11.026.
- [4] K. Rajeswari, K. Pandiarajan, Powder X-ray diffraction, infrared and 13C NMR spectroscopic studies of the homologous series of some solid-state zinc(II) and sodium(II) n-alkanoates, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 78 (2010) 1110–1118. doi:10.1016/j.saa.2010.12.062.

Rius-Ayra, O., Fiestas-Paradela, S., Llorca-Isern, N., Eco-friendly nanocomposite coating on aluminum for water harvesting.

6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, celebrat a Sitges, Espanya, 11-15 març 2019.



Eco-friendly nanocomposite coating on aluminum for water harvesting

O. Rius-Ayra*, S. Fiestas-Paradela, N. Llorca-Isern
E-mail: oriolriusayra@ub.edu

CPCM Departament de Ciència dels Materials i Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain.

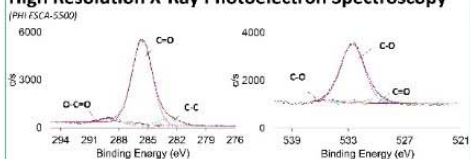
Introduction

Superhydrophobic coatings are attracting attention due to its innovative applications. This study is focused on the preparation and characterisation of a superhydrophobic coating onto aluminium substrate by electrodeposition process (EDP) using sustainable reactants such as $MgCl_2$ and lauric acid. For this reason, the use of a green superhydrophobic coating allows water harvesting for animal or plants consumption.

Experimental procedure

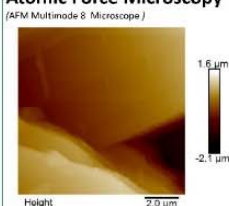
- I. The electrolytic bath of 0.1 M Lauric Acid, 0.05 M $MgCl_2$ is prepared in analytical grade ethanol after stirring.
- II. Two pure aluminium sheets ($10 \times 40 \times 1$ mm) are immersed vertically and separated 2 cm each other. After applying 30 V for 900 s the coating is obtained. After that it is cleaned with ethanol and dried for a few seconds in air.
- III. Study of the capability of the superhydrophobic coating to harvest water from humid environment in a laboratory-made fog chamber.

High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy



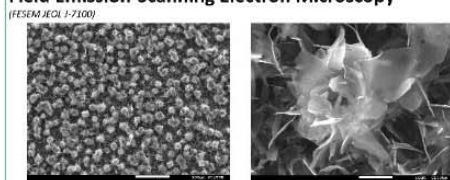
HR-XPS allows elucidating the chemical composition at surface level assigned to magnesium laurate ($Mg(C_{11}H_{23}COO)_2$). Magnesium carboxylate decreases the surface tension.

Atomic Force Microscopy



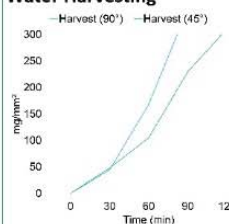
The coating is highly organised by lamellar nanostructures in which the smooth layers overlap and are stacked to each other. The thickness ranges from 38.557 nm to 46.821 nm.

Field Emission-Scanning Electron Microscopy



Flower-like structure is after 900 s. of electrodeposition. EDS microanalysis indicates the presence of Mg and O; C is due to the sputtering and lauric acid.

Water Harvesting



The harvested water in both positions increases with elapsed time, but for the vertical position, it presents much mass of water recollected than for the 45° tilt position. The surface combines a hierarchical structure with air pockets that allow trapping water droplets in pockets. After that, the droplets releases and slides all over the surface.

Conclusions

- Superhydrophobic coating has been obtained onto pure aluminium substrate by electrodeposition process (EDP).
- A sustainable coating has been prepared on commercial pure aluminium showing a water contact angle (WCA) of 155°.
- FESEM allowed us to observe the detailed flower-like structure with. HR-XPS as well as FTIR analyses let us conclude that magnesium laurate ($Mg(C_{11}H_{23}COO)_2$) is the constituent of the coating.
- The combination of a superhydrophobic surface with some hydrophilic portions make it adequate for water harvesting at different tilt angles, reaching its the maximum capacity at a position of 90° from the base (vertical position)
- This new hydrophilic-superhydrophobic surface opens a new scope with great potential for water harvesting using green reactants that provide a focus to solve problems related to water consumption.

References

- [1] B. Bhushan, Y.C. Jung, Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 1–108. doi:10.1016/j.pmatsci.2010.04.003.
- [2] H.C. Erythropel, J.B. Zimmerman, T.M. De Winter, L. Petitjean, F. Melnikov, C.H. Lam, A.W. Lounsbury, K.E. Mellor, N.Z. Janković, Q. Tu, L.N. Pincus, M.M. Fallinski, W. Shi, P. Colsh, D.L. Plata, P.T. Anastas, The Green ChemistREE: 20 years after taking root with the 12 principles, Green Chem. 20 (2018) 1929–1961. doi:10.1039/c8gc00482j.
- [3] A.M. Escobar, N. Llorca-Isern, O. Rius-Ayra, Identification of the mechanism that confers superhydrophobicity on 316L stainless steel, Mater. Charact. 111 (2016) 162–169. doi:10.1016/j.matchar.2015.11.026.
- [4] K. Rajeswari, K. Pandiarajan, Powder X-ray diffraction, infrared and ^{13}C NMR spectroscopic studies of the homologous series of some solid-state zinc(II) and sodium(I) n-alkanoates, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 78 (2010) 1110–1118. doi:10.1016/j.saa.2010.12.062.

Publicació en revista indexada (Q1 i IF (2018) 3,192)

Rius-Ayra, O.; Castellote-Alvarez, R.; Escobar, A. M.; Llorca-Isern, N. Robust and Superhydrophobic Coating Highly Resistant to Wear and Efficient in Water/Oil Separation. *Surf. Coatings Technol.* **2019**, *364*, 330–340. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.077>.

Surface & Coatings Technology 364 (2019) 330–340



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Surface & Coatings Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/surfcoat



Robust and superhydrophobic coating highly resistant to wear and efficient in water/oil separation



Oriol Rius-Ayra^{*}, Roger Castellote-Alvarez, Ana M. Escobar, Nuria Llorca-Isern

CMQF Departament de Ciència dels Materials i Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Superhydrophobic
Electrodeposition
Wear
Robust
Water/oil separation
Composite
Hierarchical structure

ABSTRACT

Here, we report a straightforward and rapid process using fatty acids to produce a stable superhydrophobic hybrid composite coating on aluminium substrate which is highly resistant to wear under environmental conditions. Furthermore, this novel superhydrophobic metal surface is highly efficient at separating of water/oil systems. The single-step process we adopt involves electrochemical deposition of $ZnCl_2$, $\alpha-Al_2O_3$ and lauric acid ($C_{11}H_{23}COOH$) onto commercial pure aluminium substrate. The resultant static contact angle (170°) and sliding angle (1°) are those of a superhydrophobic coating with self-cleaning properties; while chemical analysis shows that this is the result of generation of zinc laurate ($Zn(C_{11}H_{23}COO)_2$) as a major compound that increases the superhydrophobic character of the coating, generating a flower-like structure 70 nm thick. Different wear tests show the coating is resistant to severe conditions, confirming its real potential against weathering, including sand and water erosion. Finally, a water/oil separation test determined 99% separation efficiency in hexane and ether petroleum systems, in a laboratory-made storage tank.

