

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

Recubrimientos funcionales para protección de metales (*)

por Ing. Fernando Ruiz Coman

Directoras del trabajo:

Dra. Paula C. Angelomé

Dra. Andrea V. Bordoni

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2024

RESUMEN

El recubrimiento de superficies metálicas con films delgados de óxidos mesoporosos preparados por el método sol-gel es un tema de gran interés, debido a las ventajas que presenta esta metodología de síntesis: versatilidad en cuanto a composición, posibilidad de incorporar nanopartículas, bajo costo, condiciones suaves de procesamiento y bajo impacto en el medio ambiente. Dentro de las propiedades que pueden mejorarse realizando este tipo de recubrimientos se destacan el aumento de la resistencia a la corrosión y la mejora en la osteointegración en prótesis. Con el objetivo a largo plazo de contribuir al desarrollo de este tipo de recubrimientos, en el presente trabajo se estudió la síntesis de films delgados de óxidos mesoporosos sobre sustratos metálicos por diversas técnicas de deposición.

En primer lugar, se buscó optimizar las condiciones de síntesis de films delgados mesoporosos sobre aluminio AA5052 y acero inoxidable para lograr obtener un recubrimiento libre de grietas y fisuras que no genere daños en el sustrato. Por otra parte, se realizaron los primeros ensayos para obtener recubrimientos sobre titanio metálico, usando el conocimiento previo adquirido en depósitos sobre otros metales. El depósito de los films se realizó tanto por técnicas tradicionales (*dip* y *spin coating*) como con la técnica de *spray coating*. Los films obtenidos se caracterizaron mediante microscopías óptica y electrónica de barrido, técnicas de difracción de Rayos X y medidas de ángulo de contacto. De esta manera, se pudo comprobar que, dependiendo del sustrato elegido, es posible obtener films delgados de SiO_2 o TiO_2 mesoporosos, accesibles y libres de grietas.

Por otro lado, se sintetizaron, caracterizaron y cargaron con moléculas orgánicas modelo nanopartículas mesoporosas de SiO_2 . Estas partículas fueron posteriormente utilizadas para el desarrollo de recubrimientos funcionales basados en ellas y films delgados mesoporosos. Se estudiaron diferentes alternativas de depósito y combinación entre ambos componentes. Así, fue posible encontrar las condiciones ideales para lograr un recubrimiento adecuado sobre los sustratos modelo.

Por último, se avanzó en la síntesis y caracterización de películas mesoporosas preparadas por el método de *spray coating*. Por un lado, se determinó que los espesores obtenidos por esta técnica son equivalentes a los accesibles por técnicas tradicionales. Por otro, se pudo realizar una primera caracterización de los arreglos de mesoporos mediante técnicas de Rayos X y se determinó que la técnica de depósito puede afectar este parámetro. Finalmente, se ensayó la posibilidad de realizar recubrimientos sobre distintos tipos de sustratos curvos, con resultados exitosos. Específicamente, fue posible obtener películas delgadas de TiO_2 y SiO_2 con mesoporos ordenados y accesibles sobre vidrios curvos.

En conclusión, el presente trabajo aportó al desarrollo de recubrimientos funcionales de superficies metálicas a través del método sol-gel mediante *spin*, *dip* y *spray coating*, con vistas a diferentes aplicaciones como recubrimientos protectores contra la corrosión y en el área biomédica.

Palabras clave: films delgados mesoporosos, sol-gel, sustratos metálicos, recubrimientos protectores, recubrimientos biomédicos, *spray coating*, sustrato curvo.

ABSTRACT

The coating of metallic surfaces with thin films of mesoporous oxides prepared by the sol-gel method is a topic of great interest due to the advantages this synthesis methodology presents: versatility in composition, the possibility of incorporating nanoparticles, low cost, mild processing conditions, and low environmental impact. Among the properties that can be improved by applying these coatings, increased corrosion resistance and enhanced osteointegration in prosthetics are particularly notable. With the long-term goal of contributing to the development of these types of coatings, this study focused on the synthesis of thin films of mesoporous oxides on metallic substrates using various deposition techniques.

First, efforts were made to optimize the synthesis conditions for mesoporous thin films on AA5052 aluminum and stainless steel to achieve crack-free coatings that do not damage the substrate. Additionally, initial experiments were conducted to obtain coatings on metallic titanium, utilizing prior knowledge gained from deposits on other metals. The films were deposited using both traditional techniques (dip and spin coating) and the spray coating technique. The obtained films were characterized using optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction techniques, and contact angle measurements. This allowed for the confirmation that, depending on the chosen substrate, it is possible to obtain accessible and crack-free thin films of mesoporous SiO_2 or TiO_2 .

Furthermore, mesoporous SiO_2 nanoparticles were synthesized, characterized, and loaded with model organic molecules. These particles were subsequently used for the development of functional coatings based on them and mesoporous thin films. Various deposition and combination alternatives between both components were studied. Thus, the ideal conditions for achieving an appropriate coating on model substrates were identified.

Finally, progress was made in the synthesis and characterization of mesoporous films prepared by the spray coating method. It was determined that the thicknesses obtained by this technique are equivalent to those accessible through traditional methods. Moreover, an initial characterization of the pore arrangements was conducted using X-ray techniques, revealing that the deposition technique can affect this parameter. The possibility of applying coatings on various types of curved substrates was also tested, yielding successful results. Specifically, it was possible to obtain thin films of TiO_2 and SiO_2 with ordered and accessible mesopores on curved glass.

In conclusion, this work contributed to the development of functional coatings for metallic surfaces through the sol-gel method using spin, dip, and spray coating techniques, aimed at different applications such as protective coatings against corrosion and in the biomedical field.

Keywords: mesoporous thin films, sol-gel, metallic substrate, protective coatings, biomedical coatings, spray coating, curved substrates.

*Viaje antes que destino.
Porque el destino para todos es el mismo
Lo importante es el viaje que tomamos hasta llegar a él.*

ÍNDICE

RESUMEN	3
ABSTRACT	5
INTRODUCCIÓN	13
1.1 RECUBRIMIENTO DE SUPERFICIES METÁLICAS	13
1.1.1 RECUBRIMIENTOS PROTECTORES DE SUPERFICIES METÁLICAS	13
1.1.2 RECUBRIMIENTOS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS	15
1.2 SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS	16
1.2.1 PROCESO SOL-GEL	16
1.2.2 AUTOENSAMBLADO DE SURFACTANTES	18
1.2.3 NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE SiO ₂	18
1.2.4 PREPARACIÓN DE FILMS DELGADOS MESOPOROSOS	19
1.2.5 DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS	20
1.3 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	22
1.4 BIBLIOGRAFÍA	23
MATERIALES Y MÉTODOS	25
2.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO	25
2.2 PREPARACIÓN DE LOS SOLES	25
2.3 PREPARACIÓN DE FILMS	27
2.3.1 LOS SUSTRATOS: DESCRIPCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO	27
2.3.1.1 Silicio	27
2.3.1.2 Vidrio	27
2.3.1.3 Aluminio AA5052 y Titanio Grado 2	27
2.3.1.4 Acero inoxidable Austenítico	28
2.3.2 SÍNTESIS DE FILMS POR <i>SPIN COATING</i>	28
2.3.3 SÍNTESIS DE FILMS POR <i>SPRAY COATING</i>	29
2.3.4 TRATAMIENTO POST PREPARACIÓN	31
2.3.5 FUNCIONALIZACIÓN	31
2.4 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE SiO₂	32
2.4.1 PROCEDIMIENTO A	32
2.4.2 PROCEDIMIENTO B	32
2.5 CARGA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ CON AZUL DE METILENO	33
2.6 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS	33
2.6.1 MICROSCOPIA ÓPTICA	34
2.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	34
2.6.3 TÉCNICAS BASADAS EN RAYOS X	35
2.6.3.1 Reflectometría de Rayos X	35
2.6.3.2 Difracción de Rayos X	37
2.6.3.3 Dispersión de Rayos X a bajo ángulo (SAXS)	38
2.6.4 ÁNGULO DE CONTACTO	39

2.7	BIBLIOGRAFÍA	40
<u>OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE FILMS DELGADOS MESOPOROSOS SOBRE ALUMINIO AA5052 Y ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO</u>		42
3.1	INTRODUCCIÓN	42
3.2	ESTUDIO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO PARA FDM SOBRE ALUMINIO AA5052	43
3.2.1	FILMS DE SiO_2	43
3.2.2	FILMS DE TiO_2	53
3.3	CAMBIOS EN LA RECETA DE LOS SOLES	55
3.3.1	SOL DE SiO_2	55
3.3.2	SOL DE TiO_2	55
3.3.3	PREPARACIÓN DE FDMs CON SOLES LIBRES DE CLORUROS	56
3.4	CONCLUSIONES	60
3.5	BIBLIOGRAFÍA	61
<u>FILMS MESOPOROSOS DEPOSITADOS SOBRE TITANIO</u>		62
4.1	INTRODUCCIÓN	62
4.2	SiO_2 MESOPOROSO	63
4.2.1	SPIN COATING	63
4.2.2	SPRAY COATING	68
4.3	TiO_2 MESOPOROSO	72
4.3.1	SPIN COATING	72
4.3.2	SPRAY COATING	77
4.4	ZrO_2 MESOPOROSO	81
4.5	CONCLUSIONES	85
4.6	BIBLIOGRAFÍA	86
<u>DESARROLLO DEL SISTEMA NANOPARTÍCULAS - FILMS DELGADOS MESOPOROSOS SOBRE METALES</u>		88
5.1	INTRODUCCIÓN	88
5.2	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SiO_2 MESOPOROSA	88
5.3	CARGA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SiO_2	90
5.4	FILMS DE NANOPARTÍCULAS	91
5.4.1	SPIN COATING	91
5.4.2	SPRAY COATING	93
5.5	FILMS MESOPOROSOS Y NANOPARTÍCULAS	95
5.5.1	NANOPARTÍCULAS DEPOSITADAS POR SPIN COATING	96
5.5.2	NANOPARTÍCULAS DEPOSITADAS POR SPRAY COATING	99
5.5.3	DEPÓSITO EN UN SOLO PASO	101
5.5.4	MUESTRAS PREPARADAS SOBRE METALES	103
5.6	CONCLUSIONES	105
5.7	BIBLIOGRAFÍA	106

FILMS MESOPOROSOS DEPOSITADOS POR SPRAY COATING	108
6.1 INTRODUCCIÓN	108
6.2 CARACTERIZACIÓN DETALLADA DE LOS FDMS	108
6.2.1 ESPESOR DE LOS FDMS	109
6.2.2 SAXS	111
6.3 SUSTRATOS CURVOS	115
6.3.1 VIDRIO	115
6.3.2 TITANIO GRADO 2	119
6.3.3 KEVLAR	121
6.4 CONCLUSIONES	123
6.5 BIBLIOGRAFÍA	124
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO	126
7.1 CONCLUSIONES GENERALES	126
7.2 PERSPECTIVAS A FUTURO	127
7.3 BIBLIOGRAFÍA	128
AGRADECIMIENTOS	130

INTRODUCCIÓN

1.1 RECUBRIMIENTO DE SUPERFICIES METÁLICAS

Muchas propiedades macroscópicas de los materiales, como por ejemplo la resistencia a la corrosión, la hidrofobicidad, la bioactividad y biocompatibilidad, el índice de refracción y otras propiedades ópticas, están relacionadas con las características químicas y físicas de su superficie. Por lo tanto, la modificación de la superficie puede conducir a mejorar considerablemente la performance de los materiales y a adaptarlos para nuevos usos.

Específicamente en metales, se puede mejorar el proceso de osteointegración de implantes mediante la aplicación de recubrimientos funcionales a materiales compatibles con el cuerpo humano, se pueden crear recubrimientos que los protejan de los efectos de la luz UV o se puede mejorar la resistencia a la corrosión. Estas modificaciones también pueden lograrse para materiales cerámicos y poliméricos. Así, la aplicación de recubrimientos es una estrategia prometedora para dar nuevas propiedades a un material o para modificar y mejorar algunas ya existentes.

Dentro de las técnicas usadas industrialmente se destacan las técnicas de depósito en fase vapor, como por ejemplo *Physical Vapor Deposition* (PVD) o *Chemical Vapor Deposition* (CVD). Sin embargo, los recubrimientos obtenidos por el proceso sol-gel son altamente competitivos debido al bajo costo de equipos y a la velocidad requerida para realizarlos. Además, se puede lograr una amplia gama de composiciones y propiedades del recubrimiento variando el método de preparación, los parámetros de síntesis (pH, precursores, relación H₂O/precursor, temperatura de reacción, viscosidad, densidad, etc.) y el tratamiento térmico para la consolidación y/o sinterización.^{1,2} Las técnicas más utilizadas para realizar recubrimientos por el método sol-gel son *dip coating* y *spin coating*, permitiendo la formación de capas delgadas sobre sustratos de diferente naturaleza y forma. En particular, estos recubrimientos se utilizan en una amplia área de aplicaciones, como óptica, electrónica, energía, celdas solares, catalizadores, sensores, *smart-coatings* funcionales, así como en biología y medicina, donde se utilizan para modificar las superficies de dispositivos médicos.

La selección del método de recubrimiento y los parámetros de deposición adecuados permite emplear una variedad de formas y superficies, cada una con características distintivas, por ejemplo, reactividad, hidrofobicidad, rugosidad. Adicionalmente, las características del sol y la elección de los tratamientos térmicos determinan una serie de propiedades de las películas, incluida la dureza, el espesor, la resistencia al desgaste, el comportamiento químico, la hidrofobicidad y la adherencia.^{1,2}

1.1.1 RECUBRIMIENTOS PROTECTORES DE SUPERFICIES METÁLICAS

La corrosión es uno de los fenómenos más preocupantes relacionados con la vida útil de los materiales y, en especial, de los metales. Ésta trae grandes consecuencias económicas a la industria debido a la necesidad de realizar recambio de piezas que sufrieron este fenómeno, y

de mantenimiento de equipos para asegurar un correcto funcionamiento. Además, no solo trae consecuencias desde el punto de vista económico, sino que ha habido a lo largo de la historia catástrofes provocadas por causa de la corrosión que han llegado a costar la vida de personas.^{3,4}

Desde un punto de vista ambiental también toma cierta relevancia esta situación. Hasta hace unos años, los recubrimientos usados para proteger las superficies metálicas usaban cromo hexavalente, el cual es tóxico para la salud y el ambiente. Por este motivo, regulaciones europeas han empezado a prohibir su uso y alentar el desarrollo de nuevos recubrimientos protectores más amigables con el ambiente.⁴

El desarrollo de recubrimientos amigables con el medio ambiente para las aleaciones de aluminio es uno de los temas más relevantes para la industria aeroespacial. Otras industrias como la marina también se encuentran trabajando en el desarrollo de nuevos recubrimientos para estas aleaciones. Esta nueva generación de recubrimientos debe proveer una protección contra la corrosión por un tiempo prolongado. Este comportamiento se logra mediante una protección pasiva, relacionada con las propiedades barrera del recubrimiento, y mediante una protección activa, relacionada con la capacidad de proteger la superficie del metal cuando ocurren defectos en la película.²⁻⁵

Las películas delgadas mesoporosas son altamente atractivas para esta aplicación debido a sus propiedades. Poseen una alta porosidad accesible y área específica capaz de adsorber moléculas. De esta manera, la película delgada mesoporosa podría brindar una protección pasiva, actuando como barrera entre el sustrato y el medio agresivo. Mientras que, por otro lado, se pueden incorporar inhibidores de corrosión verde para brindar la protección activa. Estos inhibidores pueden actuar cuando ocurren procesos de corrosión debido a que la superficie del metal entró en contacto con el electrolito por defectos o fisuras producto de una prolongada exposición al medio. Empero, un problema que surge con este tipo de carga de inhibidores es que pueden quedar atrapados en la red o en poros cerrados o bien pueden liberarse constante y rápidamente al medio, no llegando a actuar en el momento adecuado. Es así que como solución a esta problemática surge la idea de utilizar *nanocontainers* inertes como partículas mesoporosas incluidas en la red de óxido sol-gel. Estas nanopartículas mesoporosas pueden cargarse con el inhibidor de corrosión brindando también la posibilidad de controlar su liberación mediante estímulos internos o externos. Además, este tipo de películas admiten la posibilidad de realizar un *top coat* como puede ser una pintura o una base de acrílico, aumentando la protección ofrecida por el sistema.^{3,4,6,7}

Para terminar de entender la base del funcionamiento de este método de protección de superficies metálicas puede hacerse una analogía con lo que ocurre en la liberación de fármacos, donde se busca que el medicamento se libere en la zona donde debe actuar, con un control de la dosis y en el momento adecuado. Puede pensarse, entonces, al film mesoporoso cargado con el inhibidor de corrosión como el medicamento, por lo que solamente debe liberarse cuando el material se encuentre "enfermo", es decir, cuando hay procesos de corrosión que están ocurriendo sobre él. Esto se puede lograr a través estímulos internos como pueden ser cambios locales de pH, la presencia de algún ion agresivo en el medio; o mediante estímulos externos como bien puede ser la aplicación local de luz ultravioleta. Idealmente, una vez detenidos los procesos de corrosión, los inhibidores no deberían seguir liberándose al medio, prolongando así la vida útil del recubrimiento.^{6,7}

1.1.2 RECUBRIMIENTOS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

El uso de implantes en medicina se ha vuelto muy común gracias a la aparición de materiales biocompatibles. Sin embargo, la durabilidad a largo plazo del biomaterial implantado no está garantizada. Esto puede estar causado por varias razones, como reacciones adversas del sistema inmunológico, formación de biofilms o problemas mecánicos, químicos, tribológicos, quirúrgicos, de fabricación y de biocompatibilidad. A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de nuevos materiales con alta tolerabilidad y capacidad de integración o en la mejora de las prestaciones de los biomateriales existentes, aún no se ha alcanzado una buena combinación de propiedades mecánicas, químicas, tribológicas y de biocompatibilidad. Por lo tanto, la vida media de un implante es de unos veinte años. Teniendo en cuenta que la esperanza de vida tiene una media mundial de entre 70 y 73 años, y en algunos países la expectativa ronda entre los 80 y 83 años, es altamente probable que una persona que se realiza un implante a los 50 años tenga que pasar por una nueva cirugía para reemplazar el implante luego de los 70 años. Esta nueva operación trae aparejados mayores complejidades debido a que a mayor edad del paciente, más riesgos presenta la cirugía. En consecuencia, lograr una mejora en la vida media de los implantes cobra gran relevancia.^{1,8}

La superficie del implante tiene un rol fundamental en el rendimiento del biomaterial ya que es más reactivo que el núcleo del mismo. Por lo tanto, la respuesta del cuerpo humano a la implantación del material dependerá fuertemente de las reacciones que tengan lugar en la interfaz tejido-implante. Es por esto por lo que la modificación de la superficie puede conducir a la mejora del proceso de integración del implante mediante la aplicación de recubrimientos a las prótesis.

En este sentido, los recubrimientos sol-gel presentan un buen rendimiento biológico. Su bioactividad y biocompatibilidad son atribuibles a la presencia de grupos hidroxilo residuales y a una gran área específica debido a la mesoporosidad de los materiales. Estas características hacen que los materiales sol-gel sean más eficientes que el vidrio y la cerámica tradicionales en términos de tolerabilidad y biocompatibilidad. Además, la presencia de grupos hidroxilos induce una nucleación más fácil de la hidroxiapatita, principal biomineral en los huesos humanos y permite una fácil funcionalización por biomoléculas adecuadas. También es posible la incorporación de proteínas o fármacos a las películas, que mejoren las primeras etapas de integración de las prótesis.^{1,8} En los últimos años, el grupo de trabajo ha estado trabajando en ésta área con el objetivo de mejorar la osteointegración de prótesis y evitar su rechazo, a partir de recubrimientos basados en óxidos mesoporosos. Los estudios se centraron en recubrimientos de diversas características y composiciones, siempre preparados por *spin coating* sobre superficies de vidrio. Los resultados preliminares obtenidos han resultado muy alentadores.⁹⁻¹¹

Es importante destacar una de las principales problemáticas hasta el momento es la forma de aplicación de las películas delgadas sobre materiales biocompatibles. Las técnicas tradicionales para realizar films delgados por sol-gel, *spin* y *dip coating*, tienen limitaciones en cuanto a la geometría del sustrato/pieza a recubrir. Por tales motivos, estos métodos de recubrimiento para implantes biomédicos no son ampliamente utilizados. Sin embargo, en este último tiempo surgió una nueva técnica de deposición de películas delgadas mesoporosas llamada *spray*

coating. Esta técnica consiste en pulverizar el sol directamente sobre el sustrato. Las ventajas principales de este método es que puede aplicarse sobre cualquier tipo de geometría, llegando hasta lugares internos del sustrato, puede ser aplicado de manera continua y en piezas de gran tamaño y se puede controlar el área del sustrato que queda cubierta con el film. En consecuencia, esta nueva técnica abre un abanico de posibilidades para poder implementar las películas delgadas porosas en aplicaciones biomédicas.

1.2 SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS

La obtención de materiales mesoporosos (aquellos que poseen poros de diámetros de entre 2 y 50 nm) requiere que se den dos procesos en simultáneo: el autoensamblado de moléculas anfífilas,¹² y las reacciones de hidrólisis y condensación (proceso sol-gel) de los precursores que formarán la red del óxido. En la Figura 1.2.1 se presenta un esquema general de diferentes etapas de la síntesis de este tipo de materiales.

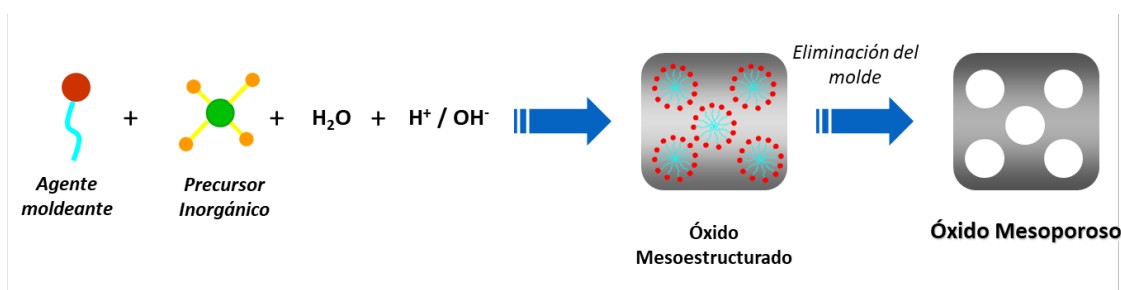
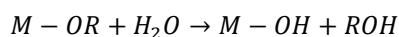


Figura 1.2.1. Esquema general de la obtención de óxidos mesoporosos. Tomado de la referencia 13.

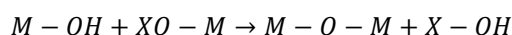
1.2.1 PROCESO SOL-GEL

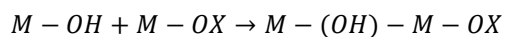
El proceso sol-gel involucra la hidrólisis y condensación de precursores inorgánicos, dando lugar a la formación de una matriz de óxido donde los átomos centrales (Si, Ti, etc.) se unen mediante puentes oxo o hidroxilo.¹⁴ Así, la ruta sol-gel se basa en la evolución de un sistema coloidal a través de la formación de un sol inorgánico o híbrido seguido de su gelificación para formar una red continua de polímeros (gel).

El proceso puede dividirse, entonces, en dos etapas. En primer lugar, la hidrólisis de un grupo alcóxido o un catión metálico genera un hidroxocompuesto, tal como se presenta en la siguiente reacción a modo de ejemplo para un alcóxido:



Luego, esta especie ya hidrolizada puede reaccionar con otros centros metálicos, en una reacción de condensación, que da como productos moléculas oligoméricas o poliméricas, dependiendo de la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación. Esta reacción de condensación puede dar lugar a un puente oxo o un puente hidroxilo, como se puede observar en las siguientes reacciones:





Las velocidades de estas reacciones dependerán de la identidad de los precursores inorgánicos utilizados. Para el Si la reacción de hidrólisis es lenta y puede catalizarse en medio ácido o básico. Para los metales de transición, en cambio, las reacciones son rápidas y deben utilizarse medios extremadamente ácidos o adicionarse moléculas complejantes si se desea evitar la condensación extendida.¹⁴

La velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación puede ser controlada por medio de la elección de:

- Tipo de precursor.
- Solvente y pH del medio.
- Incorporación de complejantes o catalizadores.
- Concentración de las diferentes especies presentes en la solución.

Así, si se ajustan en forma adecuada las variables anteriores, se puede lograr un preciso control sobre el tamaño, la forma y la química superficial de los polímeros inorgánicos que se forman. Entonces, a partir de reacciones sol-gel pueden obtenerse desde soles nanoparticulados hasta geles de polímeros continuos, dependiendo de la velocidad de cada una de estas reacciones y los pasos posteriores de procesamiento y secado. El control estricto de los parámetros de las reacciones sol-gel conduce al diseño de nuevos materiales avanzados con propiedades interesantes para muchas aplicaciones. En la Figura 1.2.2 se esquematizan los distintos tipos de materiales que pueden obtenerse por este proceso.

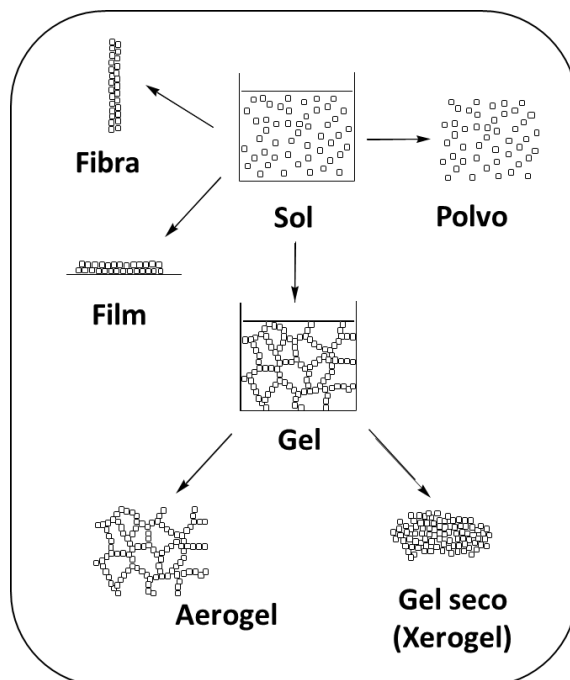


Figura 1.2.2. Distintas alternativas de materiales que se pueden obtener mediante el proceso sol-gel.

Adaptado de la referencia 14.

1.2.2 AUTOENSAMBLADO DE SURFACTANTES

Las moléculas anfífilas, es decir las que presentan uno o más dominios hidrofóbicos y uno o más dominios hidrofílicos, pueden autoensamblarse en solución para dar lugar a estructuras supramoleculares, como se muestra en la Figura 1.2.3. En un estado de baja concentración estos compuestos se encuentran solubilizados en el medio, sin presentar interacción entre ellos. Al aumentar su concentración en un medio polar, cada parte de la molécula comienza a interactuar buscando formas más estables en la nueva condición más concentrada: las secciones hidrofóbicas se repliegan entre sí solubilizándose mutuamente, y dejando expuestas a las secciones hidrofílicas. Esta nueva configuración se denomina micela y la concentración a la cual comienzan a formarse se conoce como *concentración micelar crítica* (cmc). A medida que la concentración se incrementa, estas micelas pueden comenzar a interactuar entre sí dando lugar a uno o más tipos de arreglos regulares, conocidos como cristales líquidos liotrópicos.¹³

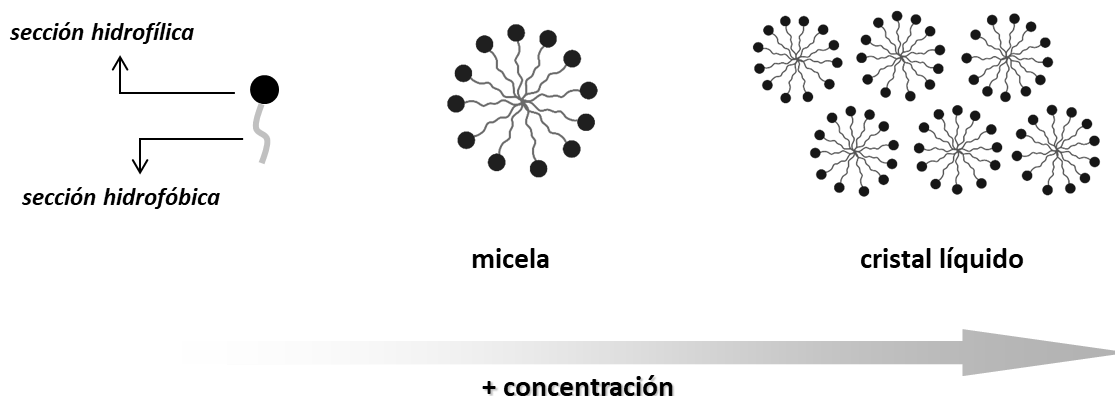


Figura 1.2.3. Esquema del proceso de autoensamblado de moléculas anfífilas. Tomado de referencia 13.

1.2.3 NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE SiO_2

La primera síntesis reportada para obtener partículas de SiO_2 mesoporosa es de la década del 90'. Estas partículas se producían mediante el autoensamblado de surfactantes y la condensación del precursor de silicio alrededor de las micelas formadas en solución acuosa. Al remover el agente moldeante se obtenía un material con una red de poros. Esta nueva familia de materiales se caracteriza por presentar un arreglo de poros de un tamaño homogéneo entre 2 y 20 nm, gran área superficial, y alta densidad de grupos silanoles en la superficie favoreciendo los procesos de funcionalización. Estas características las hicieron candidatas para aplicaciones que requieren de la adsorción de moléculas como por ejemplo la liberación controlada de drogas. Además, gracias a la presencia de los grupos silanoles en la superficie, muestran un comportamiento bioactivo lo cual las hace interesantes para aplicaciones biomédicas.

Algunos años después de la primera síntesis, se desarrollaron métodos para obtener nanopartículas de SiO_2 mesoporosas a partir del proceso sol-gel, donde ocurre la hidrólisis y condensación de un alcoxisilano (agente precursor) bajo catálisis ácida o básica. A medida que

se produce la policondensación alrededor de las moléculas de surfactante que actúan como molde de la estructura, los precursores forman una red de óxido, dando lugar a un sol, que evoluciona gradualmente hacia la formación de un gel o partículas, dependiendo de las condiciones. Ya formada las partículas, es posible eliminar el molde mediante calcinación, aunque también es posible removerlo a través de otros métodos como extracción en mezclas de solventes, por sonicado/centrifugado o por diálisis.¹⁵ De esta manera, se logra tener un gran control en el tamaño, forma y arreglo de poros. El tipo de surfactante junto con la concentración y temperatura tienen una fuerte influencia en el proceso de autoensamblado y, por lo tanto, en la mesoestructura final del material. Debido a que se puede tener un gran control y versatilidad en el tamaño, morfología y arreglo de poros de las nanopartículas, éstas comenzaron a utilizarse como *nanocarriers* para la administración controlada de fármacos.^{15,16}

1.2.4 PREPARACIÓN DE FILMS DELGADOS MESOPOROSOS

Para la síntesis de films delgados mesoporosos (FDMs), se parte de un sol que contiene un agente moldeante de poros y el precursor del óxido, en una mezcla de agua y solvente volátil. Como agentes moldeantes se utilizan una gran variedad de opciones, incluyendo copolímeros tribloque (Pluronic y otros), alquilpolioxietilenos (familia Brij) y surfactantes catiónicos (CTAB). Como precursores de óxidos, en tanto, se suelen usar alcóxidos y sales de los metales de interés.

En la solución de partida, la concentración del agente moldeante se encuentra por debajo de su *cmc*. Sin embargo, durante el depósito del FDM, ocurren las reacciones sol-gel al mismo tiempo que el solvente comienza a evaporarse y, por lo tanto, la concentración del molde comienza a aumentar hasta sobrepasar la *cmc*. Una vez alcanzado este punto, se obtienen las micelas, las cuales se terminan de ordenar dando origen a los cristales líquidos cuando el solvente termina de evaporarse; mientras, en paralelo, ocurre la formación del óxido. En la Figura 1.2.4 se muestra a modo de ejemplo lo que ocurre durante la síntesis de un FDM mediante *dip coating*. Este proceso se conoce como Autoensamblado Inducido por Evaporación, o EISA, por sus siglas en inglés.¹⁷



Figura 1.2.4. Esquematación del proceso de autoensamblado de moléculas anfífilas inducido por evaporación. Tomado de referencia 18.

1.2.5 DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

Para la deposición de películas delgadas mesoporosas por el método sol-gel dos técnicas son las más usadas y, por lo tanto, de las que hay más información disponible. Estas técnicas son *spin coating* y *dip coating* para las cuales ha sido estudiado cómo es el mecanismo de formación de la película.¹⁴ Además, se conoce cuáles son las variables claves de las mismas que determinan las características del material final. Estas técnicas de deposición tienen ciertas ventajas y desventajas cuando se las compara entre sí y, dependiendo de la aplicación o uso del material y de otros parámetros se terminará optando por utilizar una u otra. En el Capítulo 2 se darán más detalles sobre *spin coating*.

Como alternativa a estas técnicas de deposición de films preparados por el método sol-gel surge el recubrimiento por pulverización o *spray coating*, el cual consiste básicamente en atomizar el sol sobre el material a recubrir. Estos soles pueden ser tanto particulados¹⁹ como poliméricos.^{20,21}

Las características de los films depositados por *spray coating* son diferentes a la de los obtenidos por *spin coating* o *dip coating*.²² La principal diferencia es que los films no son parejos en el espesor a lo largo de todo el sustrato. Además, es interesante destacar que, en la mayoría de los casos reportados en bibliografía, la técnica no ha sido utilizada para obtener films mesoporosos con poros ordenados.²³⁻²⁵ Sin embargo, en trabajos recientes en el grupo, se ha logrado depositar films delgados mesoporosos sobre distintos tipos y geometrías de sustratos.²⁶

En la Figura 1.2.5 se presenta un esquema general del funcionamiento del *spray coater* empleado en este trabajo.

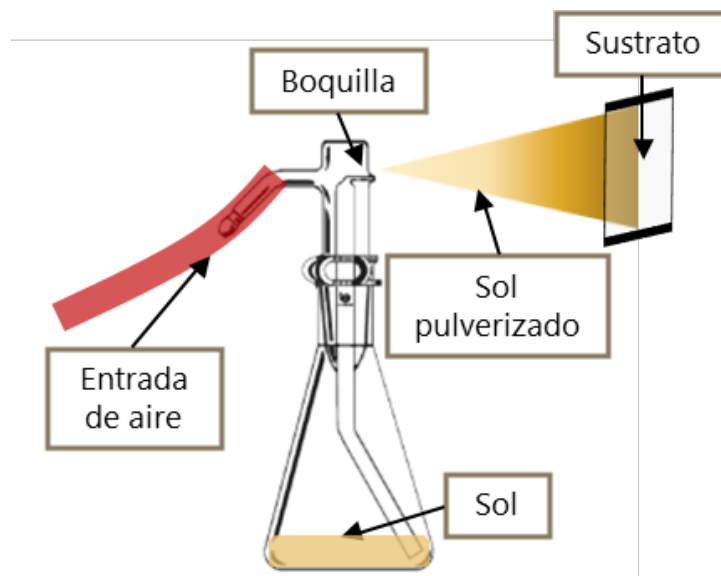


Figura 1.2.5. Esquema general del equipo usado en este trabajo para realizar recubrimientos por pulverización.

En el esquema se destacan las partes esenciales del equipo y se observa además cómo se coloca el sustrato (perpendicular al suelo). Cabe destacar que dentro de las variables del método intrínsecas al equipo se encuentran el diámetro de la boquilla, la distancia pulverizador-sustrato, y la presión de aire.^{23,25} En bibliografía, se encuentra reportado el uso de equipos similares para realizar recubrimientos, pero en la mayoría de los casos se necesita una plancha calefactora para el sustrato, el cual debe estar a temperaturas por encima de los 80°C. Los tiempos de pulverización, en tanto, son de varios minutos de manera continua.²⁴

La técnica de *spray coating* se destaca por sobre *dip* y *spin coating* en la fabricación de películas delgadas por su versatilidad en cuanto a la geometría del sustrato. Es sabido que la geometría óptima de sustrato para realizar films por *spin coating* es la circular, ya que, por el funcionamiento de la técnica, el líquido se distribuye en forma radial sobre éste. Si el sustrato tiene una geometría distinta pueden quedar zonas en los bordes con mayor espesor o zonas sin material depositado. En cuanto a *dip coating* sucede algo similar con la geometría del sustrato, se forma la conocida "gota" en la parte inferior de éste (última parte del sustrato en dejar de tener contacto con el sol) la cual tiene un espesor no uniforme debido a la acumulación de sol que fue escurriendo desde el extremo del sustrato. Esa zona no es representativa del film sintetizado, por lo que para la caracterización y las aplicaciones posteriores es necesario eliminarla. Esto no sucede con los films obtenidos por *spray coating*, ya que no se genera un exceso de líquido el cual puede escurrir por el sustrato y acumularse en la parte inferior, por lo que todo el sustrato se puede aprovechar para la caracterización de este o bien para su posterior aplicación. Por lo tanto, la geometría del sustrato es un factor importante en donde sobresale en gran manera la técnica de recubrimiento por pulverización al poder utilizarse todo el sustrato y recubrir todas las geometrías posibles de igual manera.²⁷ Además, por este método se pueden recubrir grandes superficies de material y de forma continua en un tiempo razonable, lo cual lo hace ideal pensando en recubrimientos a escala industrial.^{25,28}

1.3 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

La aplicación de películas delgadas sobre superficies metálicas ha cobrado interés en los últimos años con vistas a distintas funciones. En particular, el uso de estas películas para proteger a los metales de la corrosión y/o para mejorar la integración de los implantes son la base de la motivación de este trabajo.

Como se comentó anteriormente, la corrosión en los metales es un problema sumamente importante que la humanidad ha tratado de comprender y controlar desde que comenzó a utilizarlos. Los procesos de degradación de los materiales no solo son complejos y se basan en mecanismos que no se conocen por completo, sino que también tienen un gran impacto económico. Una de las opciones de recubrimiento más usadas consiste en recubrimientos con cromatos, los cuales son altamente peligrosos y tóxicos. Por lo tanto, se están buscando alternativas amigables con el ambiente y menos tóxicas para las personas, ya que algunas regulaciones europeas están empezando a prohibir su uso. Dentro de estas alternativas destaca la síntesis de películas protectoras contra la corrosión por el método sol-gel debido a sus características mencionadas anteriormente.

En paralelo, el recubrimiento de materiales biocompatibles, como por ejemplo algunas aleaciones de titanio, con FDMs presenta la posibilidad de explorar un nuevo campo y ampliar la vida media de los implantes como así también mejorar su osteointegración. De esta manera, sumado a la nueva técnica de deposición estudiada en el grupo, *spray coating*, que permite recubrir geometrías complejas de sustratos como podrían llegar a serlo piezas de implantes de titanio, hacen atractivo el estudio de estos sistemas.

Los objetivos específicos de esta tesis son, entonces, los siguientes:

- 1) Optimizar y mejorar la síntesis de FDMs sobre Aluminio AA5052 y acero inoxidable para obtener films libres de grietas y fisuras y minimizar la degradación del sustrato.
- 2) Ensayar si las condiciones encontradas previamente para depositar FDMs sobre aluminio y acero inoxidable son aptas para recubrir titanio metálico.
- 3) Sintetizar nanopartículas de sílice mesoporosa de un tamaño acorde al espesor de los films e incorporarles moléculas orgánicas modelo para evaluar la factibilidad de incorporar inhibidores de corrosión.
- 4) Ensayar recubrimientos protectores contra la corrosión basados en la combinación de películas y partículas mesoporosas. En primer lugar, encontrar las condiciones óptimas para depositar las partículas cargadas sobre sustratos modelos (vidrio y silicio) por *spin* y *spray coating*. Luego, depositar los FDMs por ambas técnicas sobre los sustratos con las partículas. Finalmente, ensayar el depósito sobre sustratos metálicos.
- 5) Ensayar el depósito de FDMs por *spray coating* sobre sustratos curvos.
- 6) Caracterizar exhaustivamente todos los materiales sintetizados y determinar sus propiedades, con foco en su uso como películas protectoras. Evaluar posibles mejoras en las condiciones de síntesis en base a los resultados obtenidos.

1.4 BIBLIOGRAFÍA

1. Tranquillo, E. & Bollino, F. Surface modifications for implants lifetime extension: An overview of sol-gel coatings. *Coatings* **10**, (2020).
2. Durán, A., Castro, Y., Aparicio, M., Conde, A. & De Damborenea, J. J. Protection and surface modification of metals with sol-gel coatings. *International Materials Reviews* **52**, 175–192 (2007).
3. Borisova, D., Möhwald, H. & Shchukin, D. G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection. *ACS Nano* **5**, 1939–1946 (2011).
4. Zheludkevich, M. L., Salvado, I. M. & Ferreira, M. G. S. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. *J Mater Chem* **15**, 5099–5111 (2005).
5. Wang, D. & Bierwagen, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Prog Org Coat* **64**, 327–338 (2009).
6. Zhang, Y., Yu, M., Chen, C., Li, S. M. & Liu, J. H. Self-Healing Coatings Based on Stimuli-Responsive Release of Corrosion Inhibitors: A Review. *Front Mater* **8**, (2022).
7. Olivieri, F., Castaldo, R., Cocca, M., Gentile, G. & Lavorgna, M. Mesoporous silica nanoparticles as carriers of active agents for smart anticorrosive organic coatings: A critical review. *Nanoscale* **13**, 9091–9111 (2021).
8. Ballarre, J. *et al.* Improving the osteointegration and bone-implant interface by incorporation of bioactive particles in sol-gel coatings of stainless steel implants. *Acta Biomater* **6**, 1601–1609 (2010).
9. Escobar, A. *et al.* Strontium Titanate (SrTiO₃) Mesoporous Coatings for Enhanced Strontium Delivery and Osseointegration on Bone Implants. *Adv Eng Mater* **21**, (2019).
10. Escobar, A. *et al.* Mesoporous titania coatings with carboxylated pores for complexation and slow delivery of strontium for osteogenic induction. *Appl Surf Sci* **510**, (2020).
11. Escobar, A. *et al.* Antibacterial Mesoporous Titania Films with Embedded Gentamicin and Surface Modified with Bone Morphogenetic Protein 2 to Promote Osseointegration in Bone Implants. *Adv Mater Interfaces* **6**, (2019).
12. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. (Elsevier Inc, 2011).
13. Angelomé, P. C. Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales. (UBA, 2008).
14. Brinker C. Jeffrey & Scherrer George W. *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*.
15. Manzano, M. & Vallet-Regí, M. Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery. *Adv Funct Mater* **30**, (2020).

16. Wu, S. H. & Lin, H. P. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chem Soc Rev* **42**, 3862–3875 (2013).
17. Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A. & Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Advanced Materials* **7**, 579–585 (1999).
18. Zalduendo, M. M. Materiales compuestos basados en films delgados mesoporosos y nanopartículas metálicas: síntesis, caracterización y diseño de sensores ópticos. (UBA, 2020).
19. Lo, T. N. H. & Park, I. Unprecedented superoleophobicity achieved with fluorinated wrinkle mesoporous silica. *Surfaces and Interfaces* **46**, (2024).
20. Sokolov, S., Paul, B., Ortel, E., Fischer, A. & Kraehnert, R. Template-assisted electrostatic spray deposition as a new route to mesoporous, macroporous, and hierarchically porous oxide films. *Langmuir* **27**, 1972–1977 (2011).
21. Símonarson, G., Lotsari, A. & Palmqvist, A. E. C. Spray Deposition Synthesis of Locally Ordered Mesoporous Polycrystalline Titania Films at Low Temperature. *Molecules* **27**, (2022).
22. Innocenzi, P. Mesoporous ordered films via self-assembly: trends and perspectives. *Chem Sci* **116**, (2022).
23. Kim, J. *et al.* Ultrasonic Spray Pyrolysis of Antimony-Doped Tin Oxide Transparent Conductive Coatings. *Adv Mater Interfaces* **7**, (2020).
24. Atay, F., Akyuz, I., Durmaz, D. & Kose, S. Characterization of ZnO-SnO₂ oxide systems produced by ultrasonic spray pyrolysis. *Solar Energy* **193**, 666–675 (2019).
25. Guild, C. *et al.* Perspectives of spray pyrolysis for facile synthesis of catalysts and thin films: An introduction and summary of recent directions. *Catal Today* **238**, 87–94 (2014).
26. Ruiz Coman, F. Recubrimientos multifuncionales para la protección de superficies metálicas. (Instituto Sabato UNSAM CNEA, 2023).
27. Ge, D., Yang, L., Zhang, Y., Rahmawan, Y. & Yang, S. Transparent and superamphiphobic surfaces from one-step spray coating of stringed silica nanoparticle/sol solutions. *Particle and Particle Systems Characterization* **31**, 763–770 (2014).
28. Roata, I. C., Croitoru, C., Pascu, A. & Stanciu, E. M. Photocatalytic performance of copper-based coatings deposited by thermal spraying. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **29**, 11345–11357 (2018).

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO

En la Figura 2.1.1 se muestran los pasos que llevan a la obtención de los materiales mesoporosos preparados en este trabajo. En las secciones siguientes se describe más en detalle el proceso y todas sus etapas.

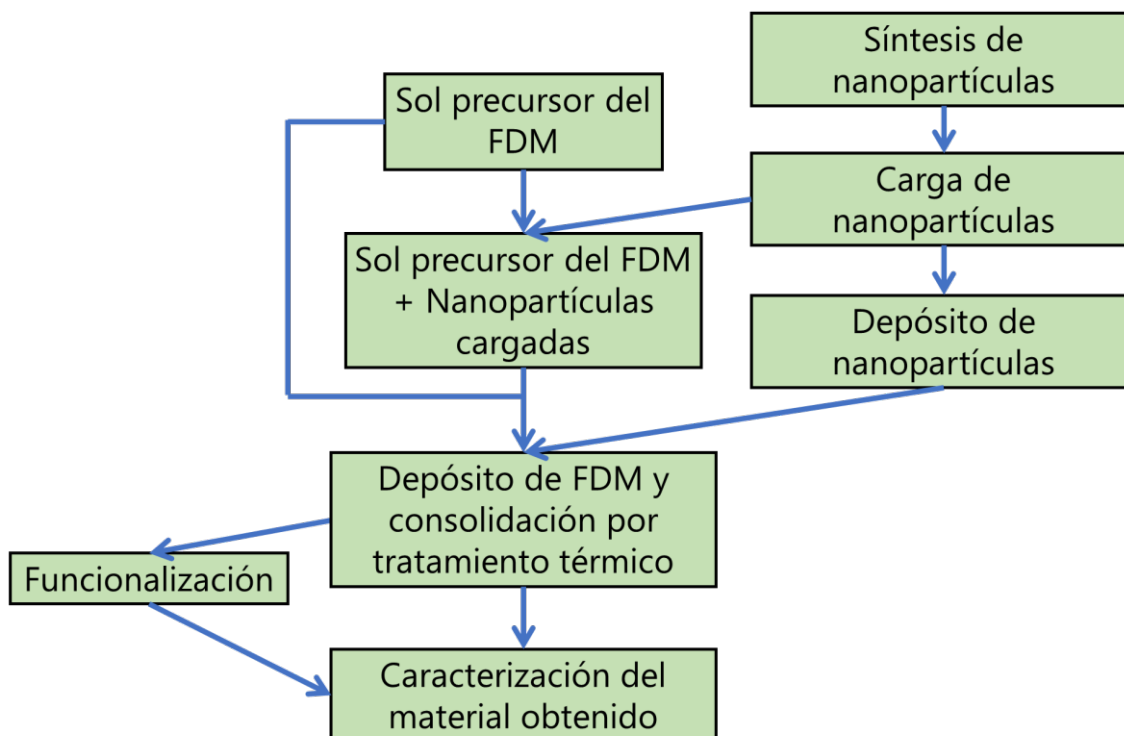


Figura 2.1.1. Esquema general de la obtención de los materiales mesoporosos, seguida de la caracterización.

2.2 PREPARACIÓN DE LOS SOLES

En esta sección se detallan los reactivos y procedimientos usados para la preparación de los soles empleados en este trabajo. En general, los soles incluyeron: un precursor del metal o silicio, que formarán el óxido; un agente moldeante, el cual hace que los sistemas sean porosos; un solvente volátil y agua, que actúa como reactivo para formar el óxido.¹

En este trabajo se prepararon soles precursores de TiO_2 , ZrO_2 y de SiO_2 porosos con Pluronic F127, Pluronic P123 y Brij 58 como agentes moldeantes. En la Figura 2.2.1 se muestran las estructuras de estos últimos.

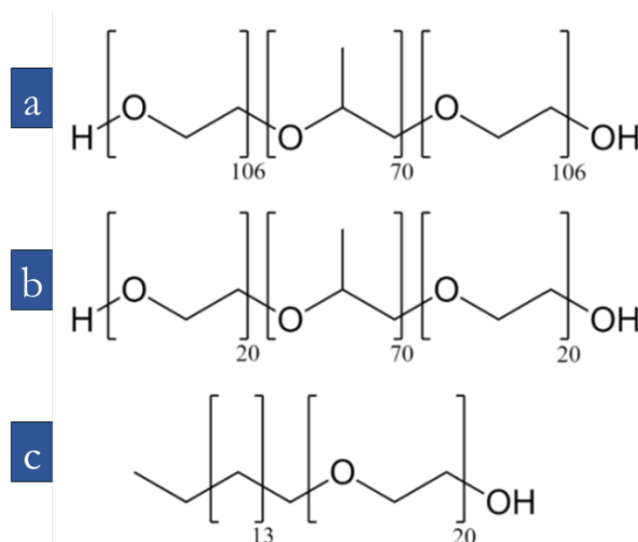


Figura 2.2.1. Estructura de los agentes moldeantes usados en este trabajo: (a) Pluronic F127, (b) Pluronic P123, (c) Brij 58.

Para preparar el sol que da lugar a TiO_2 se usó como precursor TiCl_4 , poniendo especial cuidado en el uso correcto de éste, ya que reacciona de forma violenta con el vapor de agua del medio ambiente formando aerosoles de TiO_2 y vapores de HCl . Por este motivo, el TiCl_4 utilizado provino de una solución preparada previamente cuya dilución fue 1:40 en etanol absoluto, en moles. A su vez, para preparar el sol de TiO_2 libre de cloruros se usó $\text{Ti}(\text{OEt})_4$. Para preparar el sol que da lugar a SiO_2 , en tanto, se empleó como precursor $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS) y como precursor de ZrO_2 se utilizó ZrCl_4 . Como solvente se utilizaron etanol absoluto en la mayoría de los casos y butanol en los restantes.

En la Tabla 2.2.1 se muestran las composiciones molares de los soles utilizados a lo largo de este trabajo, así como el nombre con el que se identificó cada uno de ellos, compuesto por la primera letra del material del óxido y la primera letra del agente moldeante. Estas proporciones fueron seleccionadas en base a trabajos previos del grupo.²⁻⁷

Tabla 2.2.1. Proporciones molares de los soles preparados en este trabajo.

Componente/ Sol	SiO_2 – F127 (SF)	SiO_2 – Brij58 (SB)	TiO_2 – F127 (TF)	TiO_2 – Brij58 (TB)	TiO_2 – P123 (TP)	ZrO_2 – F127 (SF)
TiCl_4	-	-	1	1	-	-
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	-	-	-	-	1	-
TEOS	1	1	-	-	-	-
ZrCl_4	-	-	-	-	-	1
F127	0,005	-	0,005	-	-	0,005
Brij 58	-	0,05	-	0,05	-	-
P123	-	-	-	-	0,012	-
H_2O	5,2	5,2	10	10	6,1	20
Etanol	24	24	40	40	-	40
Butanol	-	-	-	-	17,6	-
HCl	0,28	0,28	-	-	1,8	-

Las cantidades de reactivos a incorporar se midieron mediante pesada en balanza analítica.

Los soles se prepararon mezclando bajo agitación constante, en primer lugar, el precursor con el solvente, luego el agente moldeante y por último el agua, ya que con el agregado de ésta comienzan las reacciones de hidrólisis y condensación. Estos se dejaron agitando luego del agregado de todos los reactivos un periodo de 60 minutos antes de su uso. Los soles se conservaron a -18°C para disminuir la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación y para su uso se llevaron a temperatura ambiente.

2.3 PREPARACIÓN DE FILMS

A continuación, se describen las distintas etapas necesarias para obtener films mesoporosos. Estas etapas incluyen el acondicionamiento de los sustratos, la síntesis por *spin o spray coating* y los tratamientos post síntesis.

2.3.1 LOS SUSTRATOS: DESCRIPCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO

2.3.1.1 SILICIO

Para obtener los sustratos se cortó una oblea de silicio utilizando una punta diamantada. Las dimensiones de los sustratos fueron de 2 x 2 cm aproximadamente. Debido a que el Si se utilizó para realizar los recubrimientos por pulverización, si el tamaño del sustrato varía un poco no trae aparejado mayores inconvenientes.

Luego de cortarlos, los sustratos fueron enjuagados con etanol y por último con acetona. Se eliminó con una pistola de aire los posibles restos de papel que pudieron haber quedado sobre el sustrato luego de su limpieza. Una vez secos los sustratos, ya se encontraban aptos para realizar la deposición del film.

2.3.1.2 VIDRIO

Para obtener los sustratos de vidrio se cortaron portaobjetos utilizando una punta diamantada. Las dimensiones de los sustratos fueron de 2 x 2,5 cm aproximadamente. Debido a que el vidrio se utilizó para realizar los recubrimientos por pulverización, si el tamaño del sustrato varía un poco no trae aparejado mayores inconvenientes.

La limpieza de estos sustratos fue idéntica a la utilizada para los sustratos de silicio.

2.3.1.3 ALUMINIO AA5052 Y TITANIO GRADO 2

Se diseñaron las probetas de aluminio AA5052 a utilizar para cada método y se cortaron en el taller del Centro Atómico Constituyentes a partir de una chapa de 0,4 cm de espesor. Las dimensiones de las probetas utilizadas fueron de 2,5 cm x 2,5 cm.

Las probetas de titanio grado 2 se obtuvieron por donación de un grupo de investigación de la Universidad de Canterbury, Nueva Zelanda, que trabaja con este metal. El titanio

comercialmente puro de grado 2 es un producto de titanio no aleado de resistencia mecánica media. Los discos tienen un espesor de 0,3 cm y un diámetro de 1,4 cm.

Las probetas fueron limpiadas primero con un paño de papel con etanol y posteriormente con acetona en base a trabajos previos consultados en bibliografía.^{8,9} Se retiró con una pistola de aire los restos del paño utilizado para la limpieza y los sustratos se dejaron secando al aire durante 15 minutos aproximadamente. Concluida la etapa de secado de los sustratos, estos ya se encuentran listos para realizar la deposición del material para formar el FDM.

2.3.1.4 ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO

Las probetas fueron realizadas a partir de una chapa de acero inoxidable austenítico de 0,1 cm de espesor y cortadas en el taller del Centro Atómico Constituyentes. Las medidas de las probetas usadas fue de 2 cm x 2 cm.

La limpieza de las probetas fue ligeramente diferente a la utilizada para el aluminio ya que la chapa de acero original estaba recubierta por pegamento en una de sus caras. Éste debió ser eliminado para permitir el correcto depósito de los FDM. Para ello, se sumergieron las probetas en etanol y se les pasó un papel para quitar el adhesivo. Este tratamiento no eliminó por completo el pegamento, por lo que a continuación las probetas se sumergieron en alcohol isopropílico con el cual se obtuvieron mejores resultados y se eliminó por completo el adhesivo. Luego, se lavaron con un papel humedecido con acetona. Para finalizar, se eliminaron los restos de papel con aire a presión. Tras este último paso, las probetas estuvieron aptas para realizar la deposición de los films.

En todos los casos, los sustratos se manipularon cuidadosamente utilizando pinzas y/o guantes, para evitar la contaminación por el contacto con la piel, que impide que el film se adhiera en forma pareja.

2.3.2 SÍNTESIS DE FILMS POR *SPIN COATING*

La técnica de *spin coating* para la deposición de films delgados consiste en dejar caer una gota de la solución precursora (que debe ser un volumen que alcance a cubrir toda la superficie) sobre el sustrato, el cual se encuentra girando a una velocidad controlada. De esta manera, cuando el líquido entra en contacto con el sustrato en movimiento, se esparce hacia el exterior del mismo por acción de la fuerza centrípeta. Luego, comienza la evaporación de las especies volátiles junto con las reacciones de las especies presentes en la solución. Es en esta etapa en la que, en el caso de los films mesoporosos, se forman las micelas, una vez que se alcanzó la concentración micelar crítica gracias a la evaporación del solvente. Esto da como resultado la formación del recubrimiento mesoestructurado. Es importante destacar que los films que se obtienen son uniformes en espesor. En la Figura 2.3.1 se muestra un esquema del proceso de deposición de un film mesoestructurado por *spin coating*.

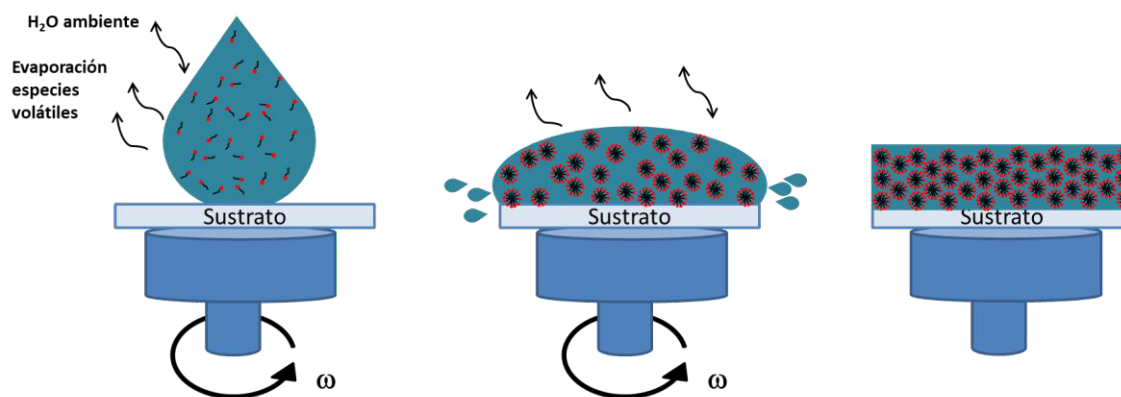


Figura 2.3.1. Esquema describiendo la formación de un film delgado mesoestructurado a través de la técnica de *spin coating*, tomado de la referencia 5.

El espesor de la película dependerá de la afinidad del líquido al sustrato y la fuerza centrípeta producto de la rotación, que a su vez dependen de las propiedades del sol tales como la viscosidad y la densidad. En general, por esta técnica se tiene que:^{10,11}

- A mayor velocidad de rotación, más fina es la película.
- A mayor viscosidad del sol, más gruesa es la película.

El equipo que se utilizó para realizar las deposiciones fue un 650 Series Spin Processor, modelo EDC-650-15TFM, de Laurell Technologies. Se utilizó un volumen de 75 μL de los soles, que se midió con micropipeta automática. El sol se descargó sobre el centro de los sustratos, acondicionados tal como se describió en la sección anterior.

2.3.3 SÍNTESIS DE FILMS POR *SPRAY COATING*

Para la síntesis de films delgados mesoporosos por *spray coating* se utilizó el equipo construido por el grupo Química de Nanomateriales. Se emplearon las condiciones de síntesis y métodos desarrollados en trabajos recientes en el grupo.¹² En la siguiente figura se presenta el equipo utilizado.

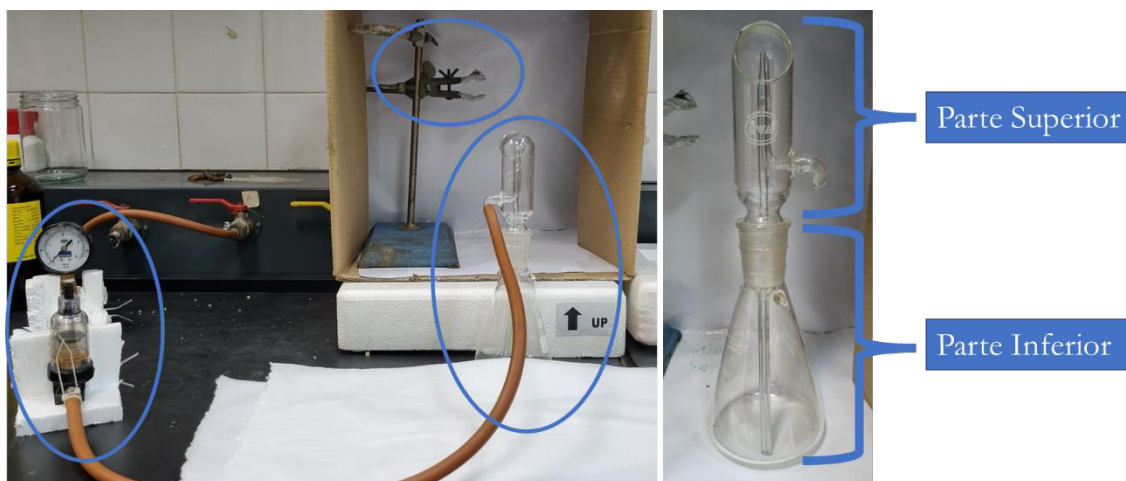


Figura 2.3.2. Fotografía del equipo utilizado para realizar *spray coating* (izquierda) donde se encuentran señaladas las partes esenciales de equipo: soporte para el sustrato, medidor de presión y el pulverizador. A la derecha se presenta con más detalle el pulverizador utilizado donde se destacan la parte superior e inferior del mismo.

El sistema pulverizador consta esencialmente de dos partes, una inferior y otra superior. La parte inferior es un matraz Erlenmeyer donde se coloca el sol, mientras que la superior contiene la conexión para la entrada de aire, el tubo que hace contacto con la solución y la boquilla por donde sale el sol y el aire para pulverizarlo. Cuando comienza a ingresar aire en la parte superior por efecto Venturi comienza a subir el sol que luego gracias al mismo aire resulta pulverizado sobre el sustrato.

Para esta técnica se pueden distinguir dos tipos de variables, unas inherentes al equipo utilizado y otras relacionadas con las condiciones experimentales. Dentro de las variables intrínsecas al equipo se encuentran el diámetro de la boquilla del pulverizador, la presión de aire y la distancia pulverizador-sustrato. Dentro de las variables relacionadas con las condiciones experimentales se encuentran: la dilución del sol, la temperatura del sustrato, la temperatura del sol y el tiempo de deposición.

Como ya se mencionó anteriormente la geometría del sustrato no tiene gran relevancia para esta técnica, es decir, se puede recubrir cualquier tipo de geometría.

En un trabajo previo, se desarrollaron dos métodos para depositar FDMs por *spray coating* llamados atemporal y tiempo controlado. Los films depositados tienen algunas características diferentes, principalmente visuales.

Para depositar por el método atemporal se utiliza una presión de aire de aproximadamente 5 psi y se pulveriza sobre el sustrato hasta cubrirlo completamente. Este tiempo puede variar entre 2 y 5 segundos dependiendo del sol utilizado al igual que la presión usada puede variar levemente dependiendo del sistema.

Por otra parte, el método por tiempo controlado consiste en usar una presión de 3 psi aproximadamente (menor que en el método atemporal) y pulverizar el sustrato durante un tiempo determinado, en todos los casos se emplea el mismo tiempo fijado con anterioridad. Este tiempo puede variar entre 8 y 20 segundos dependiendo del sol y del tamaño del sustrato.

2.3.4 TRATAMIENTO POST PREPARACIÓN

Luego de realizados los recubrimientos por la técnica escogida, se obtiene un material que todavía no tiene una estructura estable. Para mantener la mesoestructura obtenida y evitar dañar el material, se lo somete a una serie de pasos en los cuales se elimina gradualmente el etanol y el ácido que contienen los films, aumentando el grado de polimerización de la red inorgánica, al mismo tiempo que se optimiza la separación de las fases entre el agente moldeante y el óxido. Una vez concluida esta etapa, los films se encuentran aptos para ser calcinados y eliminar el agente moldeante.

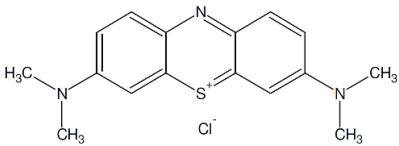
Para consolidar los films el tratamiento térmico convencional utilizado es el siguiente: luego de la deposición se dejan 30 minutos en una cámara a humedad relativa del 50% (obtenida con una solución saturada de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) y temperatura ambiente, posteriormente, se los llevan el mismo periodo de tiempo, primero a una estufa a 60°C y después, a 130°C . Este último paso concluye la etapa de estabilización. Finalmente, los films fueron llevados a una mufla para calcar el agente moldeante y culminar la formación del óxido. Se utilizó una rampa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ partiendo de una temperatura de 130°C , correspondiente al paso anterior, hasta 350°C , temperatura a la que permanecieron por un periodo de 120 minutos. En el Capítulo 3 se realizaron algunas modificaciones a este tratamiento para evaluar el efecto que este produce en la formación de grietas y fisuras sobre los sustratos metálicos.

Luego se dejaron enfriar al aire y una vez que estuvieron a temperatura se los enjuagó con etanol para eliminar cualquier residuo de la calcinación del agente moldeante que pudiera haber quedado.

2.3.5 FUNCIONALIZACIÓN

La incorporación de moléculas orgánicas a los films con el objetivo de que estas le confieran alguna propiedad particular se llevó a cabo con azul de metileno (AM).^{6,13,14} Se conoce el comportamiento de esta molécula y el proceso para lograr una correcta funcionalización de los films de los sistemas usados en esta tesis. En la Tabla 2.3.1 se presenta la estructura de la molécula del azul de metileno junto con el solvente la concentración de la solución utilizada.

Tabla 2.3.1. Estructura del azul de metileno junto con la concentración usada para funcionalizar los films.

Estructura	Nombre (marca) Abreviatura	Peso Molecular (g/mol)	Solvente	Concentración
	Azul de Metileno (Riedel de Haën) AM	319,15	Agua	$1,416 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

El procedimiento usado consistió en sumergir los films en la solución hasta que quedaron cubiertos por completo, durante un periodo de 60 minutos. Posteriormente, se lavaron con abundante agua para eliminar el exceso que pudiera llegar a quedar en la superficie del film y se los dejó secar al aire.

2.4 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE SiO_2

Se siguieron dos procedimientos reportados en bibliografía para la síntesis de las nanopartículas mesoporosas de SiO_2 .^{15,16}

2.4.1 PROCEDIMIENTO A

En un Erlenmeyer se pesó agua deionizada (24,03 g) y cloruro de cetiltrimetilamonio al 25% en agua (CTACl, 2,67 g) y se colocó en un baño de agua a 60°C sin agitación. Por otra parte, en un envase de polipropileno se pesó en primer lugar trietanolamina (14,3 g) y luego el precursor de silicio, TEOS (2,08 g). Sin mezclar, se colocó el recipiente cerrado en un baño termostático con glicerina a 90°C durante 20 minutos sin agitación. Luego, se agregó la solución de CTACl al frasco de polipropileno y se comenzó la agitación a temperatura ambiente a 500 rpm. Se dejó la reacción durante 16 horas, transcurrido este tiempo se frenó la reacción agregando EtOH absoluto (20 mL). La suspensión obtenida se centrifugó a 6000 rpm por 15 minutos. Posteriormente, se realizaron dos lavados con EtOH, se sonicó por 30 minutos y se centrifugó a 6000 rpm durante 30 min. Para eliminar el surfactante, el sólido obtenido se lavó con una solución etanólica saturada de NH_4NO_3 dos veces, empleando sonicación por 30 minutos. Finalmente, las suspensiones fueron centrifugadas a 8000 rpm por 12 minutos y el sólido obtenido se resuspendió en etanol absoluto.

2.4.2 PROCEDIMIENTO B

Se pesaron en un frasco de polipropileno agua deionizada (13,77 g), EtOH absoluto (17,83 g) y CTACl al 25% en agua (2,17 g) y se agitó durante 10 minutos. Luego, se agregó trietanolamina (2,01 g) y se continuó agitando hasta que se disolvió por completo. Esta solución fue calentada en un baño de glicerina a 60°C y se agregó TEOS (1,35 g) gota a gota (con un intervalo de entre 2 y 3 minutos) bajo agitación. Después de 10 minutos comenzaron a observarse los primeros indicios de la aparición de las partículas debido a que la mezcla presentaba una turbidez blanca. La mezcla se dejó reaccionar durante 2 horas y se retiró el frasco del baño de glicerina. Una vez a temperatura ambiente, la suspensión se centrifugó a 8000 rpm durante 12 minutos y se resuspendió en agua deionizada con sonicación. Este procedimiento se repitió una vez más. Para eliminar el surfactante, se lavó con una solución de 15 mL de HCl concentrado y 120 mL de EtOH tres veces empleando sonicación durante 30 minutos. Las suspensiones fueron centrifugadas a 8000 rpm por 12 minutos y el sólido obtenido se resuspendió en etanol absoluto.

2.5 CARGA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ CON AZUL DE METILENO

La carga de las partículas con azul de metileno se hizo siguiendo las condiciones reportadas por Borisova *et al.*¹⁷ Para ello, se utilizó un rotavapor donde se colocaron las nanopartículas en un balón de vidrio. Dichas partículas fueron previamente centrifugadas, resuspendidas y sonicadas en una solución acuosa de azul de metileno de concentración $1,416 \cdot 10^{-3}$ M. La proporción en volumen fue 1:1 donde finalmente la concentración de las partículas y de AM fue de 10 mg. mL⁻¹. Se dejó en el rotavapor durante 2 horas a una presión de 107 mbar. Finalmente, se centrifugaron las partículas a 8000 rpm durante 15 minutos y se separó el excedente de azul de metileno. Las partículas quedaron suspendidas en un pequeño volumen de etanol (2 mL aproximadamente) para evitar que liberen el azul de metileno al solvente.

2.6 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS

Los distintos precursores, pasos de síntesis y post tratamiento realizados durante las etapas de obtención de los materiales mesoporosos les confieren distintas características como tipo de orden y tamaño de poros, índice de refracción, espesor del film o tamaño de partículas, porosidad, características fisicoquímicas superficiales, etc. Se ha demostrado que las características estructurales modifican la accesibilidad, difusión y permeabilidad del sistema mesoporoso, propiedades que determinaran su funcionalidad y por ende sus posibles aplicaciones.¹⁸⁻²⁰ Por lo tanto, resulta necesario realizar un estudio completo del sistema mediante distintas técnicas de caracterización, para conocer y comprender las propiedades finales del material sintetizado. En la Figura 2.6.1 se presentan las técnicas de caracterización comúnmente utilizadas para estudiar estos materiales y la información que puede obtenerse con cada una de ellas.¹⁸

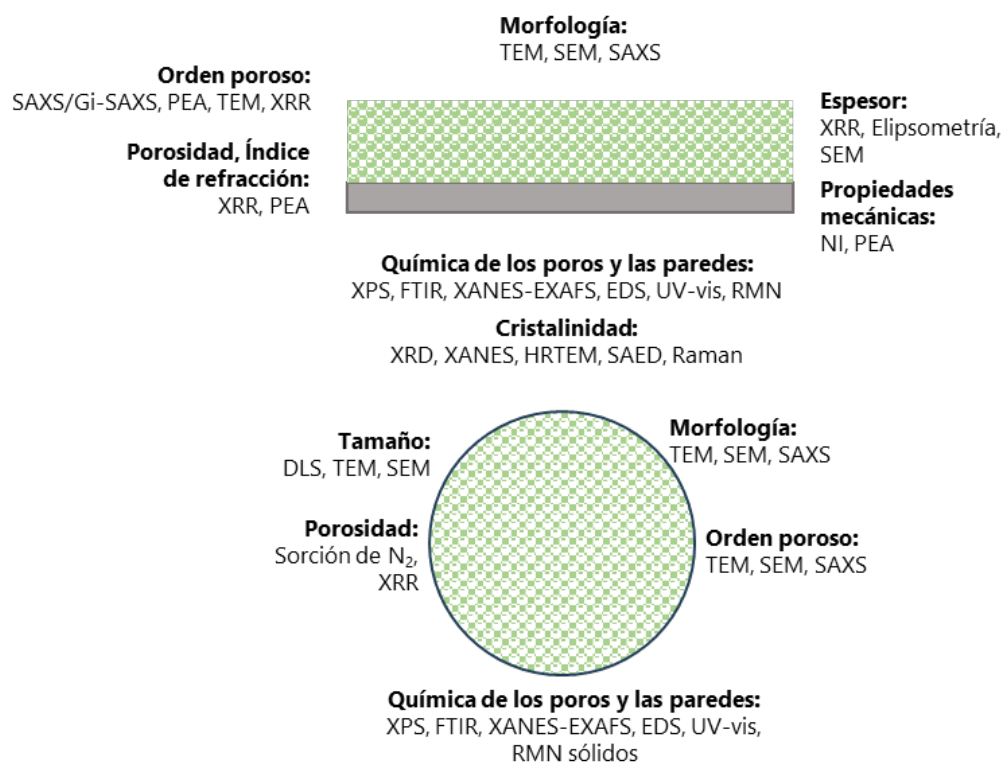


Figura 2.6.1. Técnicas de caracterización usadas comúnmente en bibliografía para determinar las propiedades de films delgados mesoporosos y nanopartículas mesoporosas, junto con la información que proveen. EDS: Espectroscopía Dispersiva de Energía, XRD: Difracción de Rayos X, TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión, SEM: Microscopía Electrónica de Barrido, FTIR: Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier, DLS: Dispersión de Luz Dinámica, NI: Nanoindentación, SAXS: Dispersión de Rayos X a Bajos Ángulos, RMN: Resonancia Magnética Nuclear, XRR: Reflectometría de Rayos X, XPS: Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X, XANES-EXAFS: Absorción de Rayos X Cerca de la Estructura de Borde – Absorción de Rayos X de Estructura Fina, Gi-SAXS: Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo con Incidencia Rasante, PEA: Poroelipsometría Ambiental.

A continuación, se detalla cada una de las técnicas empleadas en este trabajo para la caracterización de los materiales sintetizados.

2.6.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Se utilizó microscopia óptica para evaluar la superficie de los films obtenidos, observar si el sustrato fue cubierto por completo y si se formaron fisuras o grietas como consecuencia del tratamiento térmico al que fueron sometidos los films. Además, la técnica se utilizó para determinar la presencia de posibles defectos que indiquen que están ocurriendo procesos de corrosión en el sustrato. El microscopio utilizado fue un Olympus, perteneciente a la Gerencia de Materiales del Centro Atómico Constituyentes.

2.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

A lo largo de este trabajo, se utilizó microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) para la caracterización del arreglo y tamaño de poros de los FDMs, así como la evaluación

de la superficie y los posibles fenómenos de corrosión de los sustratos. A su vez, también se usaron estas técnicas para caracterizar el tamaño y la morfología de las nanopartículas de SiO₂ y posteriormente su deposición sobre distintos sustratos.

Las medidas de SEM se llevaron a cabo utilizando un microscopio Zeiss Crossbeam 340 Gemini (IBCN, Facultad de Medicina, UBA) o un microscopio Carl-Zeiss SUPRA 40 (CMA, FCEN, UBA). Las muestras preparadas sobre silicio se cortaron de forma tal de observar el centro del film y se colocaron adheridas paralelas al soporte para analizar su superficie. En el caso de las muestras vistas de perfil, se colocó el sustrato sobre un soporte de manera que la muestra quede perpendicular al soporte. A su vez, las muestras preparadas sobre metales fueron colocadas directamente sobre el soporte sin realizar ningún tipo de corte, ya que no es posible cortar el metal sin dañar el film depositado sobre él.

El análisis mediante TEM se realizó utilizando un microscopio Zeiss EM109T que opera a una tensión de 80 kV (IBCN, Facultad de Medicina, UBA). Para la preparación de las muestras, se colocó una gota de la suspensión de partículas sobre una grilla para microscopia de cobre con recubrimiento de FORMVAR y carbono. Una vez evaporado el etanol, la muestra está lista para ser observada.

2.6.3 TÉCNICAS BASADAS EN RAYOS X

Las técnicas basadas en difracción y reflexión de Rayos X son rápidas, no destructivas y brindan información muy útil acerca de sistemas mesoporosos. Resultan fundamentales en este tipo de sistemas en los que hay una escasa cantidad de material depositada, lo que en muchas ocasiones hace que otras técnicas convencionales de caracterización de materiales no se puedan aplicar. A continuación, se detallan las condiciones utilizadas para realizar las medidas a lo largo de este trabajo.

2.6.3.1 REFLECTOMETRÍA DE RAYOS X

La Reflectometría de Rayos X permite determinar el espesor y la densidad electrónica de films delgados altamente homogéneos depositados sobre sustratos planos. En esta tesis se realizaron medidas en films preparados sobre vidrio, silicio y los distintos metales mencionados anteriormente. En los dos primeros casos fue posible caracterizar los sistemas de forma adecuada. Los metales, en cambio, debido a sus métodos de fabricación y corte presentan una gran rugosidad en la superficie, que el film depositado sobre ellos "copia". Esto provoca que no se pueda realizar la caracterización de films preparados sobre metales por esta técnica.

Las mediciones se realizaron en un difractómetro de Rayos X Panalytical Empyrean en modo reflectometría con una fuente de radiación Cu K α (λ = 0,154 nm). Se utilizó una ranura de divergencia de 1/32° y una máscara de 10 mm. En la Figura 2.6.2 se presenta un reflectograma de Rayos X típico de un FDM preparado sobre silicio.

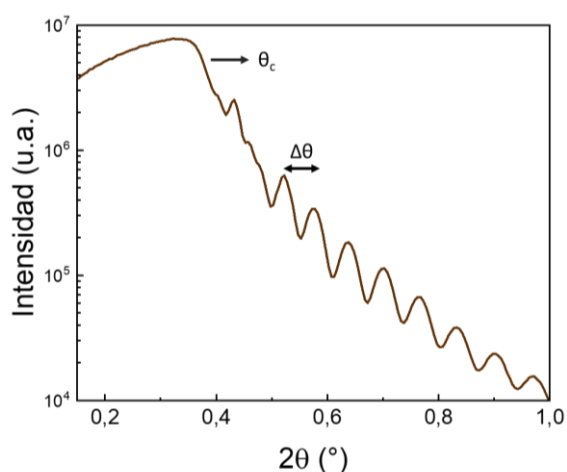


Figura 2.6.2. Reflectograma de Rayos X típico de un FDM, en este caso, un sistema TB.

A partir del reflectograma de Rayos X pueden obtenerse dos parámetros: el $\Delta\theta$ entre los máximos o mínimos de reflexión y el ángulo crítico (θ_c), definido como aquel en el que la intensidad es la mitad de la intensidad máxima de reflexión.

El $\Delta\theta$ está relacionado con el espesor del film delgado. Para $\theta > 4\theta_c$ se obtiene el espesor del film (e) a través de la Ecuación 2.6.1.

$$e = \frac{\lambda}{2\Delta\theta}$$

Ecuación 2.6.1

Donde:

- λ es la longitud de onda de los Rayos X utilizados.
- $\Delta\theta$ es la distancia entre dos máximos o dos mínimos sucesivos.

Para una determinación más exacta del espesor de la película es conveniente realizar un promedio entre varios valores calculados con distintos máximos o mínimos.

Por otra parte, con el valor del ángulo crítico puede determinarse la densidad electrónica (ρ_e) del material sintetizado utilizando la Ecuación 2.6.2.

$$\rho_e = \frac{\pi}{\lambda^2 r_e} \theta_c^2$$

Ecuación 2.6.2

Donde:

- λ es la longitud de onda de los Rayos X utilizados.
- θ_c es el ángulo crítico del sistema.
- r_e es el radio clásico del electrón ($2,813 \cdot 10^{-6}$ nm).

Para obtener la porosidad accesible a agua del FDM se debe medir el cambio en el ángulo crítico del sistema cuando se realiza la medición a baja humedad relativa (<5%, puede variar

dependiendo del sistema) y a alta humedad relativa (>90%, puede variar dependiendo del sistema). Para ello, las mediciones se realizan con el FDM dentro de una cámara de humedad controlada. Al realizar estas medidas puede obtenerse el cambio de la densidad electrónica cuando los poros se encuentran completamente llenos de aire y cuando los mismos están llenos de agua. Así, la fracción de volumen de agua dentro del FDM, equivalente a la porosidad accesible del material, se determina a partir de las densidades electrónicas medidas utilizando la Ecuación 2.6.3.

$$P = F_v(H_2O) = \frac{\rho_e(FDM + H_2O) - \rho_e(FDM)}{\rho_e(H_2O)}$$

Ecuación 2.6.3

Donde:

- $\rho_e(FDM + H_2O)$ es la densidad electrónica del FDM lleno de agua.
- $\rho_e(FDM)$ es la densidad electrónica del FDM con los poros vacíos.
- $\rho_e(H_2O)$ es la densidad electrónica del agua.

Esta técnica también se utilizó para determinar la porosidad de partículas de SiO_2 . Para eso, se midieron los films de partículas preparados a baja y alta humedad y se evaluó la posición del ángulo crítico.

2.6.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

De manera similar a lo que ocurre con los arreglos ordenados de átomos, los arreglos ordenados de poros presentes en los óxidos mesoporosos son capaces de difractar Rayos X de manera equivalente a como lo hacen los átomos de un cristal, debido a la diferencia de la densidad entre las paredes y los poros. Las distancias entre los poros para estos sistemas son del orden de los nanómetros, por lo que los picos de difracción aparecen a bajos ángulos, generalmente entre 0,5 y 4° en 2θ . Además, estos materiales mesoestructurados pueden presentar arreglos de poros distintos (FCC, BCC, etc.) dependiendo del molde utilizado y de su concentración, por lo tanto, es necesario conocer la estructura y orientación de cada una de ellas para una correcta caracterización de los sistemas.

Para los films mesoporosos los dominios “cristalino” de poros se encuentran orientados al azar en el plano del sustrato y orientados en forma específica en la dirección paralela al sustrato. Por lo tanto, a través de medidas de Difracción de Rayos X convencional solo se podrá detectar un único pico correspondiente a la distancia entre los planos paralelos al sustrato. Esta técnica no brinda, entonces, información acerca del tipo de arreglo de poros del sistema.

En este trabajo se utilizó esta técnica para determinar de manera sencilla la formación de arreglos de poros ordenados en los films depositados, lo cual se confirma a través de la aparición del pico de difracción en el difractograma. Luego, con este valor es posible, mediante la ley de Bragg, calcular la distancia interplanar, aunque para ello es necesario conocer el tipo de arreglo del sistema de poros obtenido. Esto es posible en este caso porque los moldes utilizados en esta tesis fueron estudiados previamente por el grupo de trabajo y se conoce con exactitud cuál es el tipo de arreglo de poros que forman.

Entonces, para realizar esta caracterización se adquirieron difractogramas en modo $\theta - 2\theta$ en el equipo descrito en la sección anterior. Las muestras fueron colocadas sobre el portamuestras del equipo, se realizó la alineación manual de la altura y en los casos donde fue posible se realizó una alineación fina con el equipo. En la Figura 2.6.3 se presenta un ejemplo del tipo de resultados obtenidos para el sistema SF donde el pico de difracción corresponde al plano $\langle 110 \rangle$ de la estructura BCC.

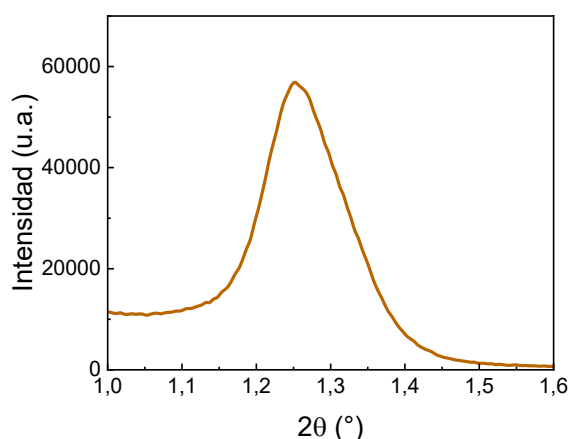


Figura 2.6.3. Difractograma de Rayos X para una muestra del sistema SF donde se observa el pico correspondiente al arreglo del sistema poros.

La distancia interplanar puede calcularse mediante la Ley de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = \lambda$$

Ecuación 2.6.4

Donde:

- d_{hkl} es la distancia interplanar de la familia $[h\ k\ l]$.
- λ es la longitud de onda utilizada.
- θ es el ángulo al que aparece el pico de difracción, obtenido del difractograma correspondiente.

Además del orden de la mesoestructura, la técnica de DRX puede utilizarse para estudiar la cristalinidad de los óxidos sintetizados.²¹ En este caso, se utilizó el mismo equipo de DRX en configuración 2θ , con ángulo de incidencia rasante fijo y mayor al ángulo crítico del sistema estudiado (generalmente, 1°), una ranura de divergencia de $1/2^\circ$ y una máscara de 10 mm. Se midió en el rango de 20° a 30° en 2θ , zona en la que se encuentra el pico principal de la anatasa, la forma cristalina esperada para los films de TiO_2 preparados en este trabajo.

2.6.3.3 DISPERSIÓN DE RAYOS X A BAJO ÁNGULO (SAXS)

La técnica de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS, por sus siglas del inglés Small Angle X-Ray Scattering) consiste en hacer incidir un haz de Rayos X monocromático sobre la muestra, que interactuará con las inhomogeneidades periódicas de la densidad electrónica de la pared. Como se discutió en la sección anterior, el orden periódico de los films mesoporosos dispersará

los Rayos X y formará patrones característicos según el arreglo de poros.^{6,22,23} El haz debe incidir sobre la muestra entre el ángulo crítico y 90°. La detección se realiza por transmisión, por lo que las muestras deben estar depositadas sobre un sustrato de vidrio delgado (< 1 mm) para evitar la atenuación total del haz incidente.

La intensidad y forma del patrón de dispersión dependerá del tipo de arreglo poroso y el nivel de orden que tenga. Si éste tiene un solo dominio en la dirección de incidencia, el patrón se verá como una distribución de puntos muy intensos, y a medida que el orden disminuya, la señal será anillos o elipses concéntricas. Esto se debe a que los dominios están ordenados en diferentes direcciones, pero el espacio interplanar es similar y por ello la distancia al centro no se ve afectada sustancialmente.^{6,24,25}

Debido a los métodos de síntesis de los films mesoporosos, se espera que haya un orden en la dirección *z*, el cual puede ser determinado por difracción de Rayos X con detección unidireccional o midiendo con incidencia a bajo ángulo. Por otro lado, al medir a 90° podrá determinarse el orden que presentan en la dirección *xy*. Un patrón ideal debería estar inscripto sobre un círculo, pero en el caso de los films mesoporosos medidos con incidencia a bajo ángulo, se espera que estos estén deformados debido a la contracción uniaxial (en el eje *z*) que sufren los films como consecuencia del tratamiento térmico.

Al igual que sucede con difracción de Rayos X, puede determinarse las distancias interplanares mediante la ley de Bragg.

Las mediciones de SAXS por transmisión fueron realizadas en un equipo Xenocs Xeuss 2.0 (LCA, ECyT, UNSAM). Se utilizó una longitud de onda de 1,54 Å y se colocó la muestra a 119,29 cm del detector (Pilatus 100k). La distancia muestra-detector fue calibrada utilizando un patrón de behenato de plata.

Las muestras que se utilizaron para aplicar la técnica de SAXS se depositaron por *spin* y *spray coating* sobre vidrios cubreobjetos y los procesos de consolidación fueron los mencionados anteriormente. La temperatura final del tratamiento térmico fue de 200°C, para permitir una mejor visualización de los patrones de dispersión.

2.6.4 ÁNGULO DE CONTACTO

Se determinó la hidrofobicidad o hidrofiliidad de los materiales sintetizados a través de la determinación del ángulo de contacto líquido-sólido. Se utilizó un equipo Ramé-Hart modelo 290; las imágenes fueron tomadas con la cámara incorporada en el equipo y procesadas con el software DROPImage Advanced V3.23. El líquido utilizado para las medidas fue agua y se depositaron gotas de 2 µL. Debido a que los materiales son porosos la toma de imagen se realizó al instante de depositar la gota de agua para evitar que ésta sea absorbida por el material.

Cuanto mayor es el ángulo de contacto medido, mayor es la hidrofobicidad del sistema. Este valor dependerá principalmente del material del sustrato, del recubrimiento, de la rugosidad de la muestra y del líquido utilizado.²⁶

2.7 BIBLIOGRAFÍA

1. Brinker C. Jeffrey & Scherrer George W. *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*.
2. Angelomé, P. C., Fuertes, M. C. & Soler-Illia, G. J. A. A. Multifunctional, multilayer, multiscale: Integrative synthesis of complex macroporous and mesoporous thin films with spatial separation of porosity and function. *Advanced Materials* **18**, 2397–2402 (2006).
3. Soler-Illia, G. J. A. A. *et al.* Mesoporous hybrid and nanocomposite thin films. A sol-gel toolbox to create nanoconfined systems with localized chemical properties. in *Journal of Sol-Gel Science and Technology* vol. 57 299–312 (2011).
4. Soler-Illia, G. J. A. A., Angelomé, P. C., Fuertes, M. C., Grosso, D. & Boissiere, C. Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films. *Nanoscale* **4**, 2549–2566 (2012).
5. Steinberg, P. Y. Control estructural de películas delgadas mesoporosas de TiO₂ y su efecto sobre el transporte y la reactividad en ambientes confinados. (UBA, 2018).
6. Angelomé, P. C. Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales. (UBA, 2008).
7. Morrone, J. Dispositivos multicapa basados en óxidos mesoporosos: diseño, síntesis, evaluación de estabilidad y respuesta óptica. (UNSAM, 2022).
8. Rahimi, H., Mozaffarinia, R., Hojjati Najafabadi, A., Shoja Razavi, R. & Paimozd, E. Optimization of process factors for the synthesis of advanced chrome-free nanocomposite sol-gel coatings for corrosion protection of marine aluminum alloy AA5083 by design of experiment. *Prog Org Coat* **76**, 307–317 (2013).
9. Rahimi, H., Mozaffarinia, R. & Hojjati Najafabadi, A. Corrosion and wear resistance characterization of environmentally friendly sol-gel hybrid nanocomposite coating on AA5083. *J Mater Sci Technol* **29**, 603–608 (2013).
10. Feng, X.-G. & Sun, L.-C. *Mathematical Model of Spin-Coated Photoresist on a Spherical Substrate*. (2005).
11. Meyerhofer, D. Characteristics of resist films produced by spinning. *J Appl Phys* **49**, 3993–3997 (1978).
12. Ruiz Coman, F. Recubrimientos multifuncionales para la protección de superficies metálicas. (Instituto Sabato UNSAM CNEA, 2023).
13. Soler-Illia, G. J. A. A. *et al.* Mesoporous hybrid and nanocomposite thin films. A sol-gel toolbox to create nanoconfined systems with localized chemical properties. in *Journal of Sol-Gel Science and Technology* vol. 57 299–312 (2011).

14. Angelomé, P. C. & Soler-Illia, G. J. D. A. A. Organically modified transition-metal oxide mesoporous thin films and xerogels. *Chemistry of Materials* **17**, 322–331 (2005).
15. Abbas, J. Nanosondas fluorescentes: estrategias sintéticas y fotofísica en la interfase (in)orgánica. (UBA, 2022).
16. Möller, K., Kobler, J. & Bein, T. Colloidal suspensions of nanometer-sized mesoporous silica. *Adv Funct Mater* **17**, 605–612 (2007).
17. Borisova, D., Möhwald, H. & Shchukin, D. G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection. *ACS Nano* **5**, 1939–1946 (2011).
18. Soler-Illia, G. J. A. A., Angelomé, P. C., Fuertes, M. C., Grosso, D. & Boissiere, C. Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films. *Nanoscale* **4**, 2549–2566 (2012).
19. Soler-Illia, G. J. A. A. *et al.* Mesoporous hybrid and nanocomposite thin films. A sol-gel toolbox to create nanoconfined systems with localized chemical properties. in *Journal of Sol-Gel Science and Technology* vol. 57 299–312 (2011).
20. Innocenzi, P. & Malfatti, L. Mesoporous thin films: Properties and applications. *Chem Soc Rev* **42**, 4198–4216 (2013).
21. Lionello, D. F. *et al.* Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania. *Journal of Physical Chemistry C* **121**, 22576–22586 (2017).
22. Grosso, D. *et al.* Two-dimensional hexagonal mesoporous silica thin films prepared from block copolymers: Detailed characterization and formation mechanism. *Chemistry of Materials* **13**, 1848–1856 (2001).
23. Grosso, D. *et al.* An in situ study of mesostructured CTAB-silica film formation during dip coating using time-resolved SAXS and interferometry measurements. *Chemistry of Materials* **14**, 931–939 (2002).
24. Crepaldi, E. L. *et al.* Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: From mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂. *J Am Chem Soc* **125**, 9770–9786 (2003).
25. Carretero-Genevri, A., Drisko, G. L., Grosso, D., Boissiere, C. & Sanchez, C. Mesoscopically structured nanocrystalline metal oxide thin films. *Nanoscale* **6**, 14025–14043 (2014).
26. Marmur, A. Solid-surface characterization by wetting. *Annu Rev Mater Res* **39**, 473–489 (2009).

OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE FILMS DELGADOS MESOPOROSOS SOBRE ALUMINIO AA5052 Y ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO

3.1 INTRODUCCIÓN

Como ya se mencionó en la introducción general, las películas delgadas mesoporosas son interesantes para la protección de metales. Gracias al amplio conocimiento que posee el grupo de trabajo en las técnicas de preparación de FDMs usando silicio, vidrio y otros óxidos transparentes como sustratos,¹⁻⁴ en el último año se han trasladado estos conocimientos para recubrir superficies metálicas.⁵ Los resultados obtenidos fueron alentadores ya que fue posible depositar FDMs sobre aluminio AA5052 y acero inoxidable austenítico siguiendo los protocolos tradicionales establecidos por el grupo de trabajo. Estos recubrimientos presentaron el arreglo de poros característico de los agentes moldeantes usados y buena adherencia a las superficies metálicas. Sin embargo, presentaron algunos problemas como la formación de grietas y fisuras en las películas, y en algunos casos, se observó degradación en el sustrato.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, se decidió estudiar el efecto de los tratamientos térmicos para detectar la etapa en la cual se forman las grietas y así poder minimizar el número de estas ya que afectan negativamente la protección pasiva que proveen estos sistemas.

Por otra parte, en estudios previos realizados se encontró que la composición de los soles tradicionales usada por el grupo de trabajo era apta para depositar FDMs sobre sustratos metálicos, pero con algunas consideraciones. Principalmente, se encontraron signos de posible corrosión en el acero inoxidable austenítico luego de la deposición de la película. La causa de esto puede ser la acidez de los soles precursores que degradan la capa de óxido pasivante del sustrato permitiendo que sustancias agresivas puedan atacarlo. Esta situación se agrava ya que las soluciones precursoras para óxidos de silicio y de titanio contienen cloruros y ambos sustratos, el acero inoxidable austenítico y el aluminio AA5052, son susceptibles a la corrosión por picado en presencia de este ion.⁶⁻⁸ Por lo tanto, debido a que algunas muestras presentaron signos de haber sufrido corrosión por picado; y que es aconsejable evitar los cloruros siempre que se pueda para este tipo de sustratos, se decidió buscar alternativas para que los cloruros no estén presentes en los soles precursores de los óxidos.

3.2 ESTUDIO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO PARA FDM SOBRE ALUMINIO AA5052

En esta sección se aborda el estudio de distintos tratamientos térmicos para los FDMs preparados sobre aluminio AA5052 con el propósito de evitar la formación de fisuras y grietas en primer lugar, y en segundo lugar, minimizar la modificación en las propiedades del sustrato, principalmente, las relacionadas con sus propiedades mecánicas. A su vez, se espera conservar las propiedades de los FDMs: sus poros en el orden de la mesoescala y el arreglo característico de estos.

De acuerdo a los estudios realizados anteriormente en el grupo, las películas de óxido de silicio y de titanio depositadas sobre el aluminio AA5052 presentaban problemas de fisuración.⁵ Específicamente, los films de SiO_2 presentaron algunas grietas o fisuras, pero en casos aislados, mientras que los films de TiO_2 presentaron una gran cantidad de fisuras a lo largo de todo el film. Es por ello, que se decidió realizar un estudio del tratamiento térmico para determinar en primer lugar en qué etapa del tratamiento se producen las grietas.

También se estudiaron distintos tiempos para cada una de las etapas del tratamiento con el fin de evaluar si un tratamiento más suave provoca que los procesos de consolidación ocurran de manera más lenta y se produzcan menos tensiones en los films.

Finalmente, un punto importante a estudiar es la temperatura final del tratamiento térmico, ya que a temperaturas menores se conservarán mejor las propiedades mecánicas del sustrato y se producirán menos problemas de fisuración inducidos por diferencias entre los coeficientes de dilatación del sustrato y el FDM. Sin embargo, a medida que baja la temperatura se llega al caso donde el surfactante no es eliminado por calcinación. Llegado este punto se debe eliminar el surfactante por extracción con un solvente.

3.2.1 FILMS DE SiO_2

En esta sección se aborda el estudio del tratamiento térmico para los films de SiO_2 preparados sobre aluminio AA5052.

Las películas se depositaron mediante la técnica de *spin coating* y se utilizó como agente moldeante el F127. La preparación del sol usado se encuentra detallada en el Capítulo 2.

Todas las muestras se depositaron a una velocidad de 1500 rpm. Luego de depositar las películas y de confirmar visualmente que estaban depositadas sobre el sustrato, se procedió a realizar el tratamiento térmico correspondiente a cada una de las muestras. En la Figura 3.2.1 se presentan gráficamente los distintos tratamientos térmicos realizados. El tratamiento térmico donde las etapas iniciales tienen un tiempo de 30 minutos se denomina TTR (Tratamiento Térmico Rápido), mientras que las que duran 24 horas se denomina TT24 (Tratamiento Térmico 24 horas). A su vez, se indica la temperatura final (TF) del tratamiento. Luego se usará esta nomenclatura para las muestras, poniendo primero el tratamiento térmico realizado y luego la temperatura final.

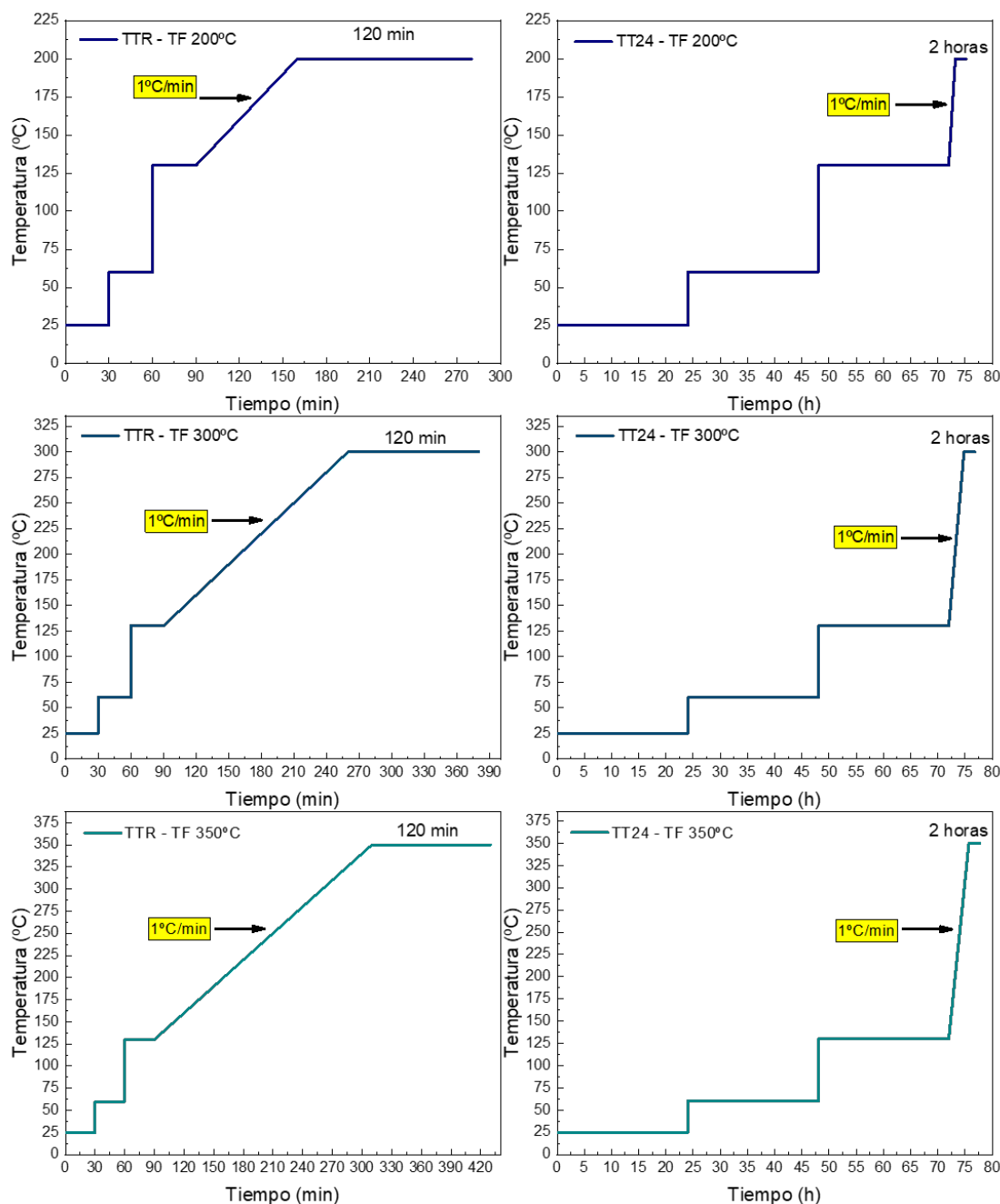


Figura 3.2.1. Variación de temperatura en función del tiempo para los tratamientos térmicos empleados.

El enfriamiento de las muestras se realiza dentro del horno y se espera hasta que llegue a una temperatura baja (60°C, aproximadamente) para abrir el horno y dejar que se terminen de enfriar. Esta última etapa del tratamiento se asemeja a un normalizado, donde se deja enfriar el material por inercia térmica.

Es importante observar en la Figura 3.2.1 la diferencia de tiempos en los tratamientos térmicos para luego tenerla en cuenta como factor a la hora de evaluar los resultados. Mientras que el TTR se completa en aproximadamente 7 horas sin contar el tiempo de enfriamiento, el TT24 dura tres días sin contar tampoco el tiempo de enfriamiento posterior. Así que este tiempo extra de tratamiento y eventual costo energético debe ser tenido en cuenta para seleccionar el tratamiento óptimo.

Una vez preparados todos los FDMs, se comenzó con su caracterización.

El espesor y la porosidad de las muestras no fue posible determinarlos a través de reflectometría de Rayos X debido a la rugosidad del sustrato, y por consecuencia del film depositado, lo que imposibilitó la alineación necesaria del equipo para obtener estas medidas. Sin embargo, fue posible realizar medidas de difracción de Rayos X para las cuales no se necesita una alineación tan precisa. En la Figura 3.2.2 se presenta la zona correspondiente al pico de difracción del arreglo de poros generado por el molde F127.

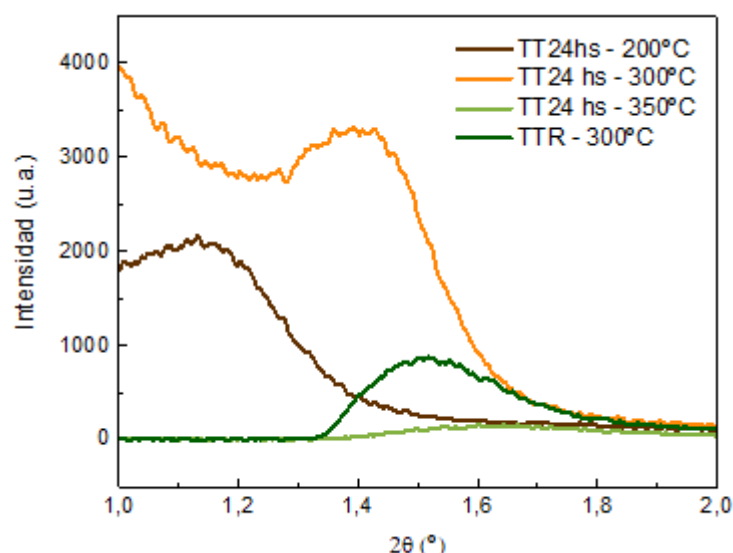


Figura 3.2.2. Difractograma de Rayos X a bajos ángulos para las muestras SF preparadas con distintos tratamientos térmicos, según indica la leyenda.

Se observa en algunas muestras la aparición del pico correspondiente al orden del óxido mesoporoso. Por lo tanto, se puede concluir que las muestras presentan un arreglo de poros ordenado cuya estructura es BCC y el plano difractado corresponde a la familia $\langle 110 \rangle$. La distancia interplanar para estas muestras se encuentra entre 6,1 y 7,8 nm, las cuales son distancias en concordancia con los resultados previos del mismo sistema preparado sobre vidrio, silicio y aluminio.^{5,9} Algunas muestras no presentaron el pico de orden mesoporoso, pero esto no es señal de que no presentan una estructura ordenada de poros, sino de que con esta técnica no es posible detectarlo y para terminar de caracterizar estas muestras hace falta verlas en el SEM.

Las muestras fueron observadas en el microscopio óptico entre las distintas etapas del tratamiento térmico, con el fin de observar en qué etapas se producen las fisuras y grietas. Es por ello por lo que en el TT24 luego de cada etapa se observaron las muestras y se tomaron fotografías. Con el TTR se observaron las muestras en un microscopio óptico distinto con la ventaja de poder realizar la inspección con mayor velocidad (para no retrasar demasiado la progresión del tratamiento térmico), pero perdiendo la capacidad de tomar imágenes. Por lo tanto, para las muestras preparadas con el TTR solamente se obtuvieron imágenes luego del tratamiento térmico final.

Luego de la primera etapa del TT24 se observaron las muestras en el microscopio óptico y se determinó que ninguna presentaba grietas o fisuras, lo cual *a priori* era esperable debido al estado de la película y a que no hubo un calentamiento del sustrato y del film, se procedió a la siguiente etapa del tratamiento.

En la Figura 3.2.3 se presentan las imágenes obtenidas para el TT24 desde la etapa correspondiente a 60°C hasta la etapa final.

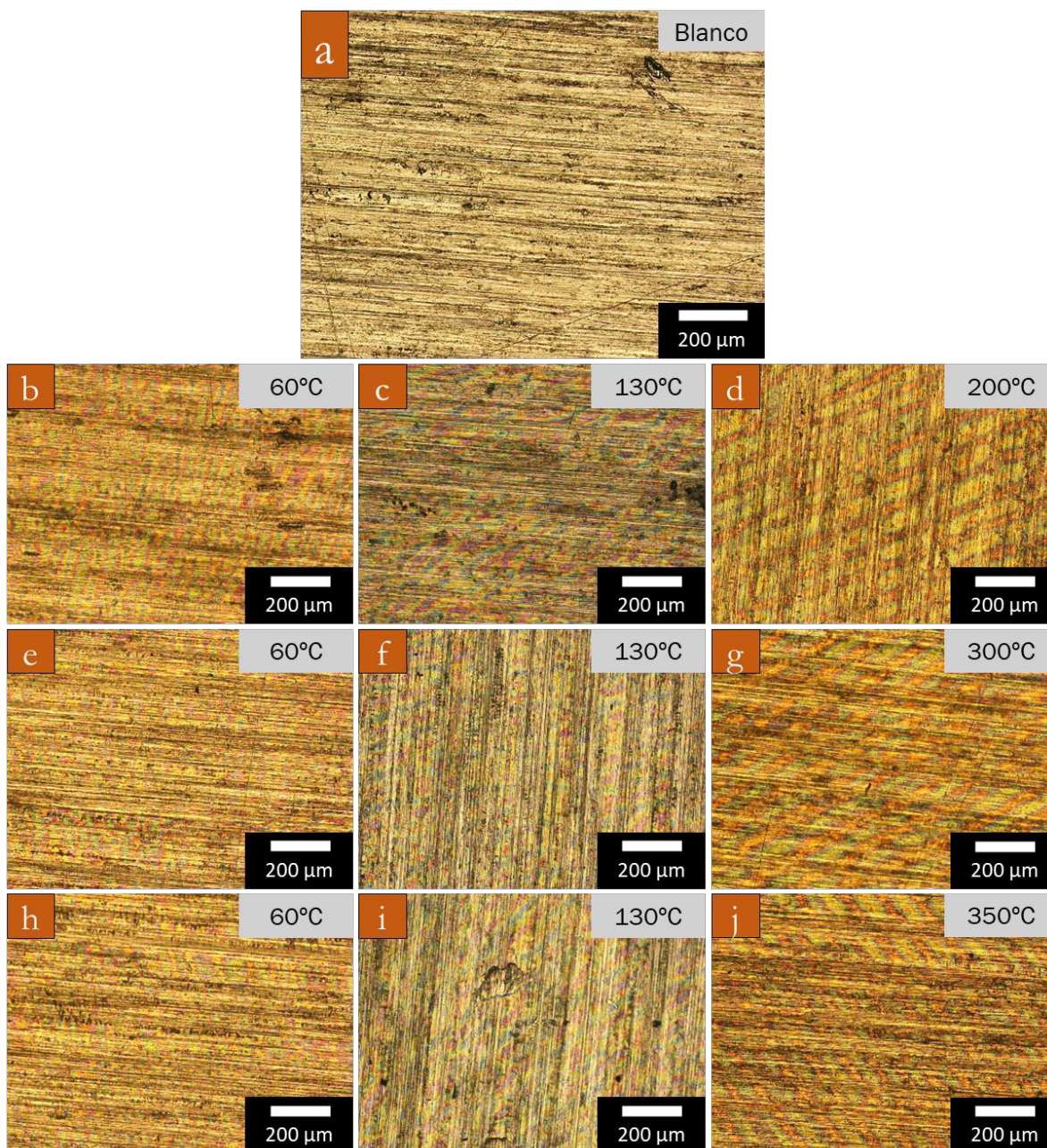


Figura 3.2.3. Imágenes de microscopio óptico de las muestras SF preparadas con el TT24 luego de: (b, e, h) etapa a 60°C; (c, f, i) etapa a 130°C; (d, g, j) etapa final a la temperatura indicada sobre las imágenes.

En la Figura 3.2.3 se observa la diferencia entre el aluminio AA5052 con y sin film depositado. En las muestras donde el film se encuentra depositado se observan algunos colores característicos de los FDMs. El hecho de observarse varios colores (rojo, verde, amarillo) indica

la rugosidad de la película, la cual era esperable debido a que imita la topografía del sustrato.¹⁰ Por otra parte, en ninguna de las etapas del tratamiento térmico se observaron grietas o fisuras para el sistema SF y no se observa un deterioro en el sustrato. Tampoco se observa una diferencia con respecto a la temperatura final utilizada. Es indistinto, entonces, utilizar cualquiera de las tres temperaturas finales desde el punto de vista de la formación de grietas o fisuras.

En la Figura 3.2.4 se presentan las imágenes obtenidas con el microscopio óptico de las muestras preparadas con el TTR. Tal como se aclaró anteriormente corresponden a las películas luego de la etapa final del tratamiento térmico.

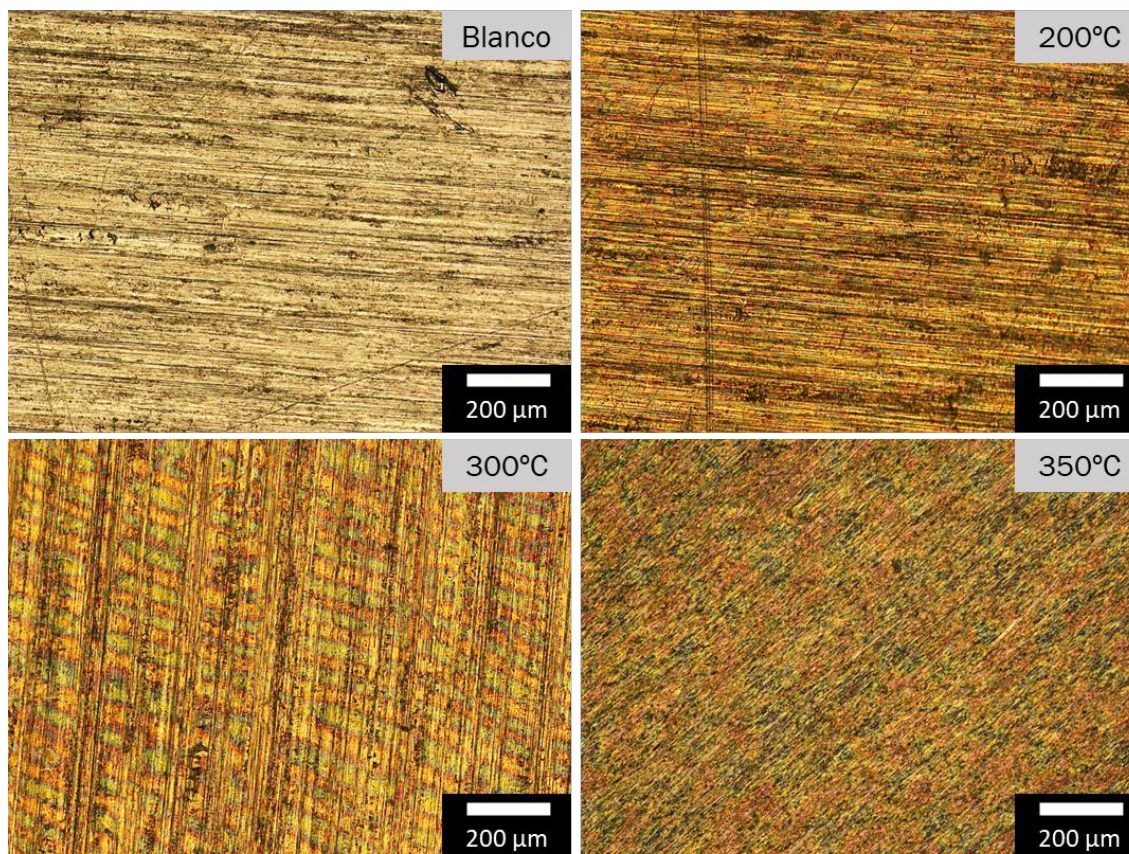


Figura 3.2.4. Imágenes de microscopio óptico de las muestras SF preparadas con el TTR luego de la etapa final del tratamiento térmico, con la temperatura final indicada en la imagen.

En la Figura 3.2.4 se observa lo mismo remarcado anteriormente acerca de la presencia del film sobre el sustrato. Sin embargo, no se logra apreciar con tanta claridad en la muestra tratada a 200°C y con extracción del molde posterior. En ninguna de las tres muestras se aprecian grietas o fisuras en el film y tampoco un deterioro en el sustrato. Por lo tanto, al igual que para el TT24, indistintamente de la temperatura final usada podemos observar que no se forman grietas para el sistema SF. A su vez, haciendo la comparación entre las muestras preparadas con el TTR y el TT24 no se observan diferencias. Por lo tanto, los films SF se pueden preparar por cualquiera de los tratamientos térmicos ensayados y se obtendrá un FDM libre de grietas.

Luego, se observaron las muestras en el SEM para evaluar la superficie más en detalle. En la Figura 3.2.5 se presentan las imágenes obtenidas para las muestras correspondientes al TT24.

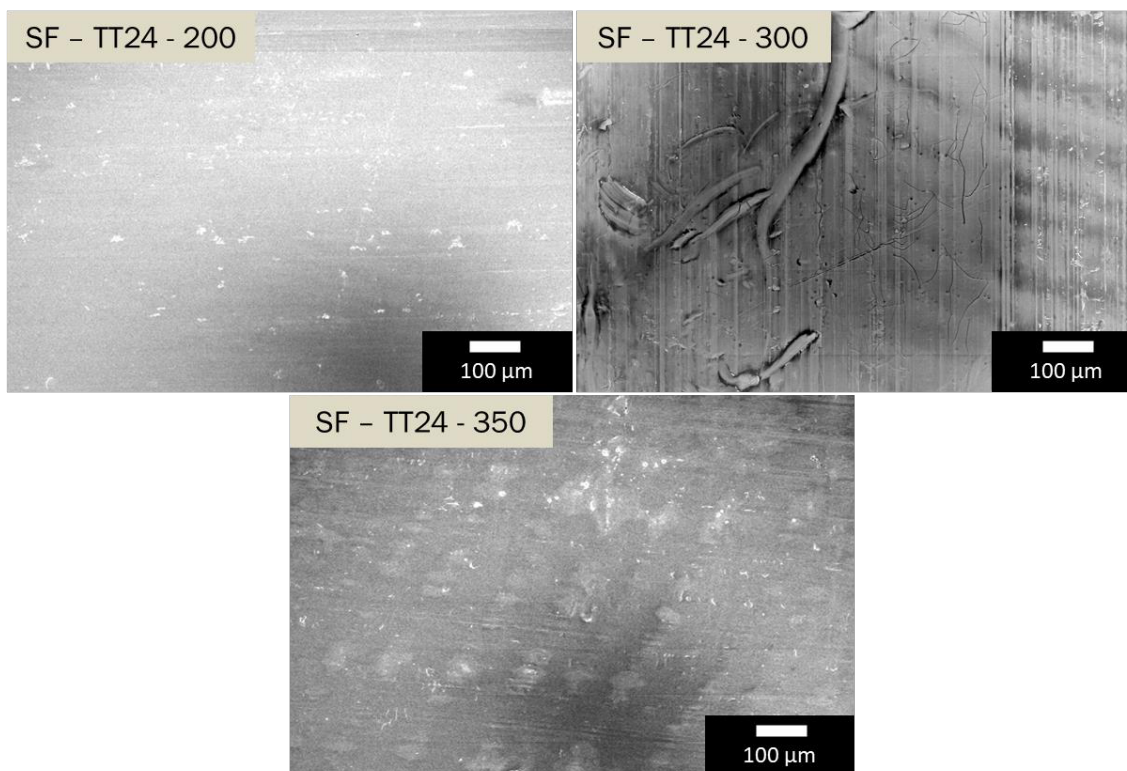


Figura 3.2.5. Micrografías SEM de la superficie de las muestras SF con el TT24 con distintas temperaturas finales de tratamiento, indicadas sobre las imágenes.

En la Figura 3.2.5 correspondiente a la muestra tratada a 300°C se observan algunas grietas. Estas son pequeñas y se encuentran de manera aislada. Además, se puede ver en el centro de la micrografía una zona de discontinuidad del film posiblemente causada por un defecto en la superficie del sustrato, que pudo haber actuado como punto de partida para que se formen las fisuras. En las otras dos muestras no se observaron grietas o fisuras en el film, lo cual hace pensar que, si al tratarlo a 350°C no se formaron fisuras, las grietas que se ven en la muestra a 300°C fueron un caso aislado. Cabe resaltar que el film tratado a 200°C, en el cual se extrajo el surfactante con etanol luego, está en buenas condiciones y el aluminio AA5052 no presenta un deterioro visible en sus propiedades.

En la siguiente figura se muestran las imágenes obtenidas por SEM de la superficie de las muestras preparadas con el TTR.

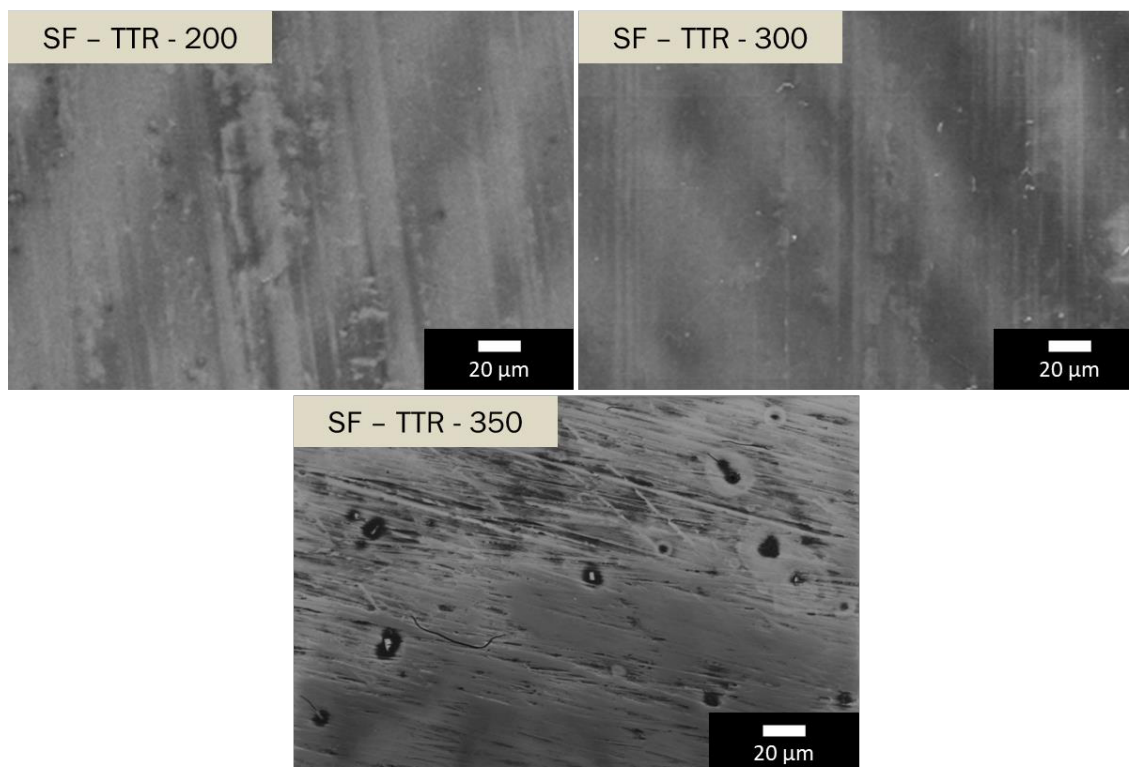


Figura 3.2.6. Micrografías SEM de la superficie de las muestras SF con el TTR con distintas temperaturas finales de tratamiento, indicadas sobre las imágenes.

En la Figura 3.2.6 se observa una tendencia similar a lo ocurrido con el TT24: no se observan grietas o fisuras excepto en una zona aislada en el film tratado a 350°C. Además, se logra apreciar que el film trata de imitar la topografía del sustrato. Es importante destacar también en este caso que la extracción del surfactante en el film tratado a 200°C no causó ningún deterioro en la superficie del film ni en el aluminio AA5052.

A continuación, se observaron las muestras a mayor aumento, para evaluar el arreglo de poros de los FDMs. En la Figura 3.2.7 se presentan las imágenes SEM correspondientes a las muestras con el TT24.

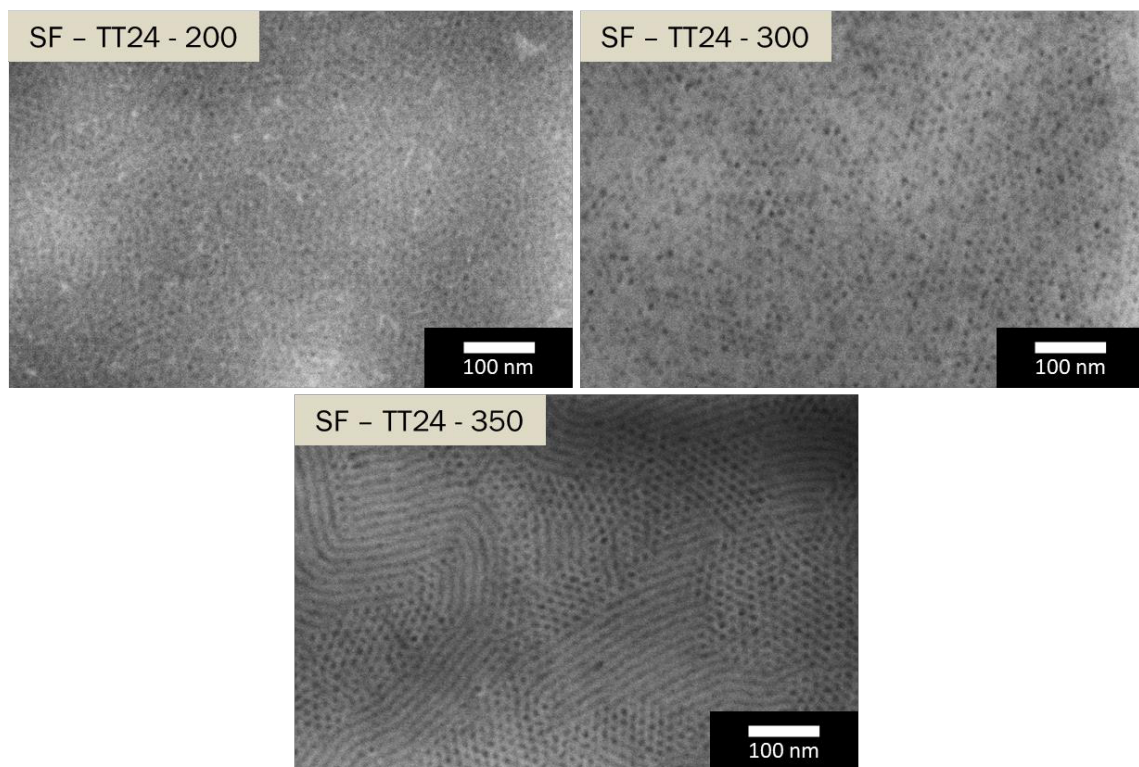


Figura 3.2.7. Micrografías SEM de la superficie de las muestras SF con el TT24 con distintas temperaturas finales de tratamiento (indicadas sobre las imágenes) para observar el arreglo de poros.

En la Figura 3.2.7 se observa que todas las muestras son porosas, donde los puntos más oscuros corresponden a los poros del material y las zonas más claras a la matriz del óxido. En todos los casos se observa el orden de los poros característico de los óxidos moldeados con F127, respaldando los resultados obtenidos a partir de difracción de Rayos X. Así que, independientemente de la temperatura final empleada se obtiene el arreglo de poros característico de estos sistemas sobre el aluminio AA5052.

En la Figura 3.2.8 se presentan las micrografías SEM obtenidas a mayor aumento para las muestras cuyo tratamiento térmico fue el TTR.

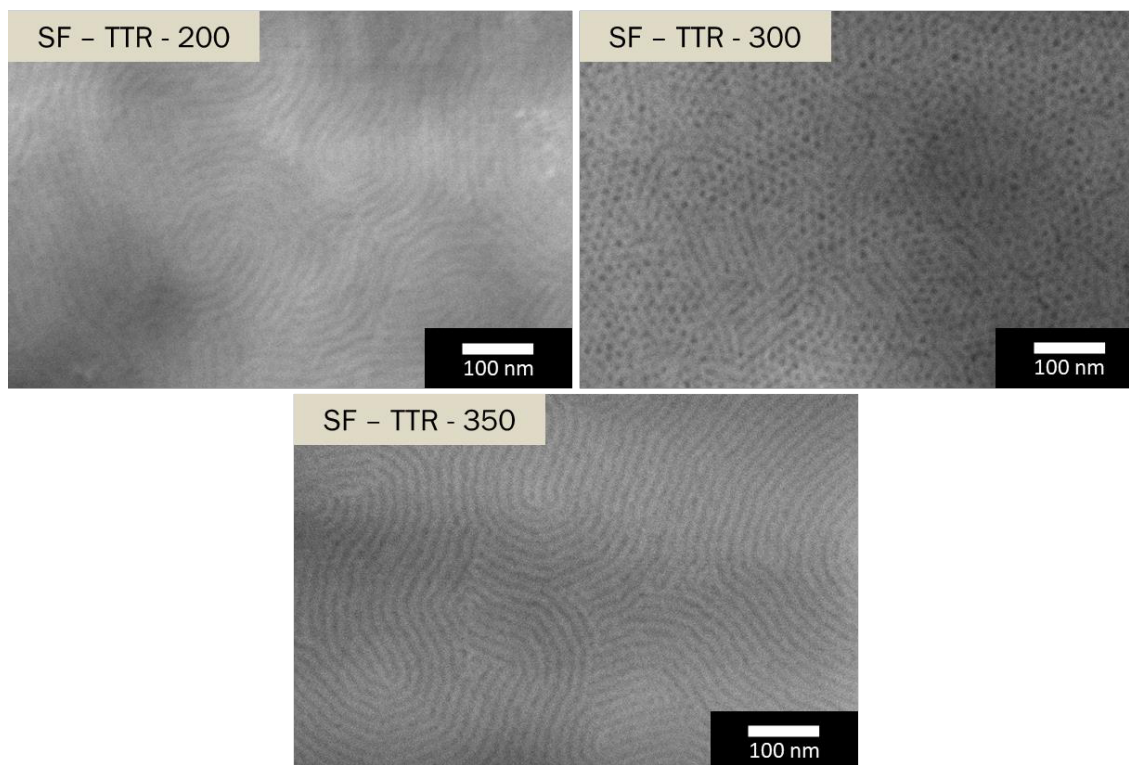


Figura 3.2.8. Micrografías SEM de la superficie de las muestras SF con el TTR con distintas temperaturas finales de tratamiento (indicadas sobre las imágenes) para observar el arreglo de poros.

Se observa en la Figura 3.2.8 que las tres muestras son porosas y, además, presentan el arreglo característico de los óxidos de silicio moldeados con F127. Por lo tanto, para cualquiera de los tratamientos térmicos ensayados se obtuvieron películas con el arreglo de poros esperado, y sin una cantidad apreciable de grietas o fisuras.

Continuando con la caracterización de las muestras se midió el ángulo de contacto para evaluar cambios en la hidrofobicidad del sistema. En la Figura 3.2.9 se presentan los valores y las fotos obtenidas para el aluminio AA5052 sin film y con film para el TT24 cuyas temperaturas finales de tratamiento fueron de 200°C y 350°C.

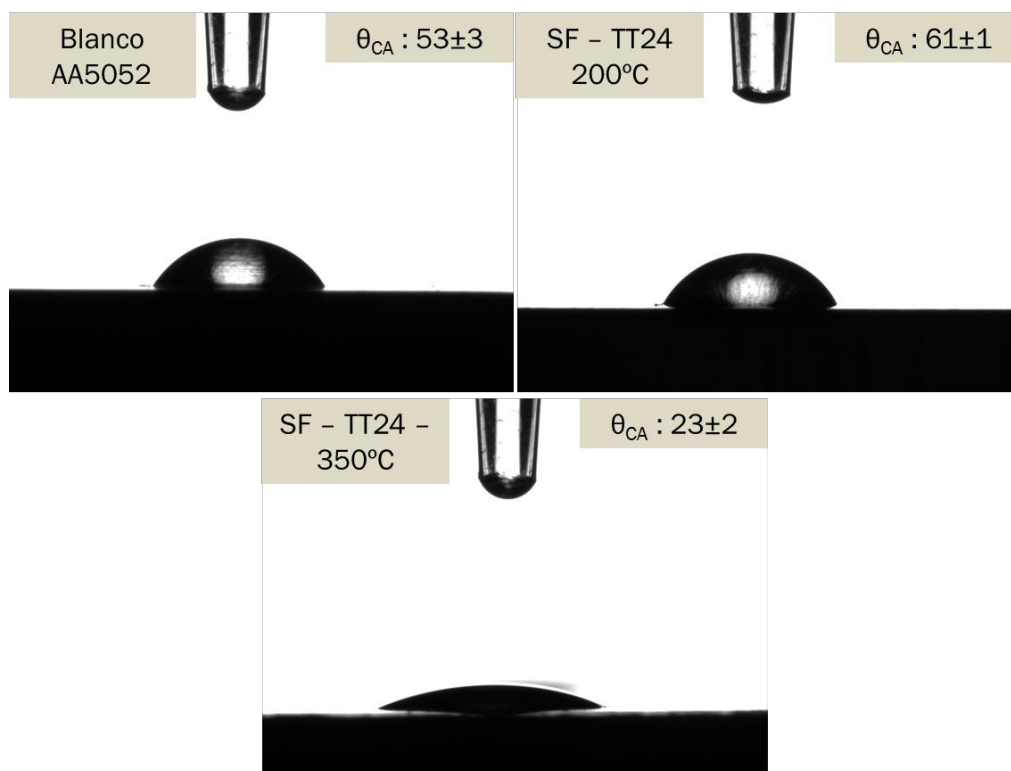


Figura 3.2.9. Fotografías de gotas de agua depositadas sobre el aluminio AA5052 sin film y con SF tratadas con distinto tratamiento térmico (indicada en las imágenes) a partir de las cuales se determinaron los ángulos de contacto (θ_{CA}), presentados como *inset*.

En la Figura 3.2.9 se observa una gran diferencia en el ángulo de contacto medido para las muestras tratadas a 200°C y a 350°C. En la muestra tratada a 350°C el ángulo de contacto disminuye considerablemente comparado con el aluminio sin film haciendo la superficie más hidrofílica. En el caso de la muestra tratada a 200°C se observa un aumento en el ángulo de contacto, indicando que la superficie se volvió más hidrofóbica. Esta diferencia puede deberse a que no se realizó la extracción completa de todo el surfactante, el cual es una molécula orgánica y tiende a hacer la superficie más hidrofóbica. Esto demuestra que a pesar de que no se observaron diferencias en la superficie del film en cuanto a fisuras, las propiedades superficiales son distintas. Para solucionar este problema se podrían realizar ciclos de extracción del surfactante o aumentar el tiempo de extracción. En el caso del film tratado a 350°C la calcinación del surfactante fue satisfactoria y es una mejor alternativa para removerlo ya que se necesita un paso menos dentro del proceso de fabricación.

Para finalizar con la caracterización de estas muestras, se evaluó la accesibilidad de los poros del sistema, funcionalizando las películas en azul de metileno tal como se detalló en el Capítulo 2. En la Figura 3.2.10 se presentan las imágenes ópticas de los films antes y después de ser modificados.

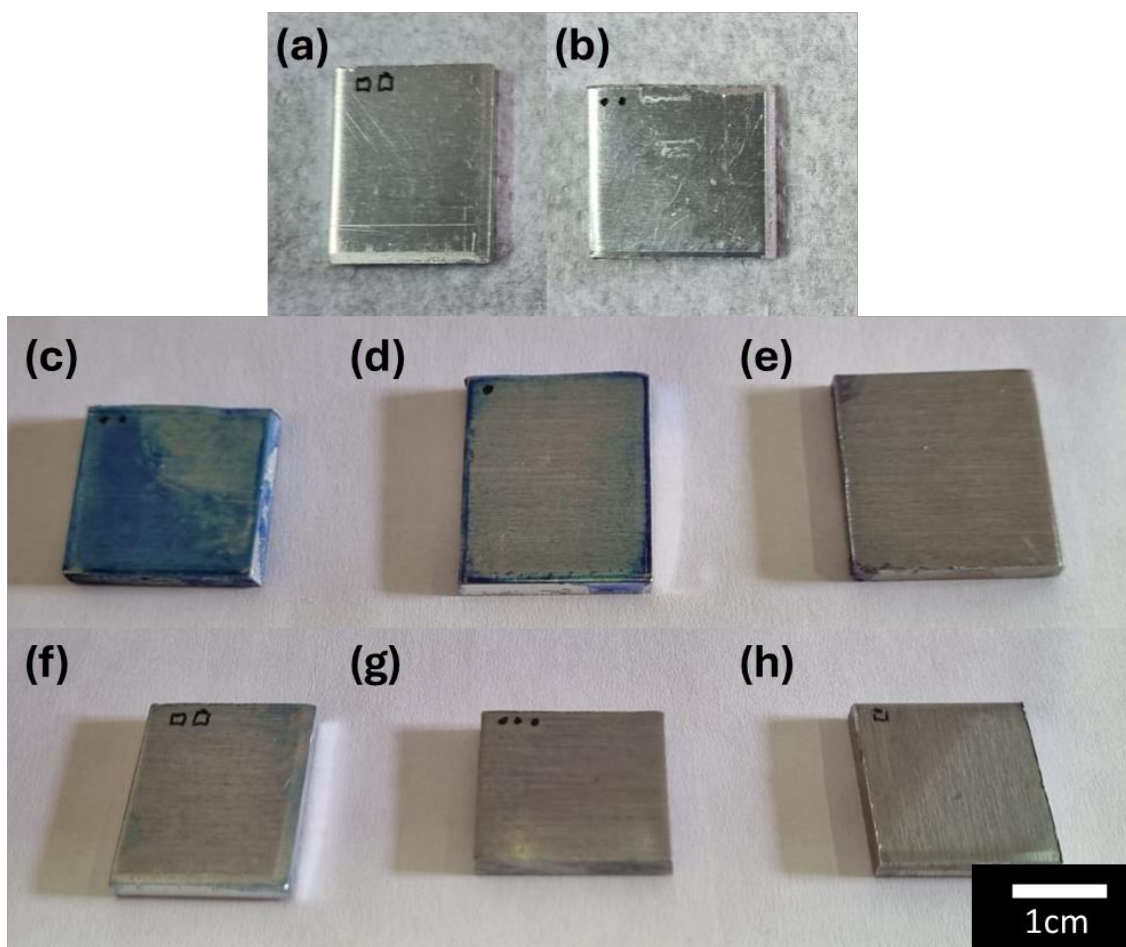


Figura 3.2.10. Imágenes ópticas de los FDMs SF (a-b) antes y (c-h) después de su inmersión en azul de metileno. (c), (d), (e) corresponden a muestras tratadas con el TTR a 200, 300 y 350°C respectivamente; (f), (g), (h) corresponden a muestras tratadas con el TT24 a 200, 300 y 350°C respectivamente.

Los films adquirieron una coloración azul la cual indica la adsorción del azul de metileno. En algunos casos la coloración es más intensa que en otros, y en los films tratados a temperaturas de 350°C es difícil captar esta coloración en la imagen fotográfica. Se observa una tendencia con respecto a la temperatura final del tratamiento térmico, a medida que aumenta la temperatura final la coloración azul es menos intensa. Esto se debe a que a mayores temperaturas se suele observar pérdida de orden en la dirección perpendicular al sustrato y, en consecuencia, de accesibilidad. Por tal motivo, las muestras tratadas a 200°C adsorbieron más cantidad de azul de metileno ya que el film es más grueso y tienen más porosidad accesible. Cabe mencionar también que pudo quedar algún resto de surfactante en las muestras tratadas a 200°C, que contribuya con la adsorción de azul de metileno debido a que presentan interacciones intermoleculares similares. De todas formas, esta contribución es menor y el principal efecto es el mencionado anteriormente.

3.2.2 FILMS DE TiO_2

En esta sección se aborda el estudio del tratamiento térmico para los films de TiO_2 preparados sobre aluminio AA5052.

La preparación de las muestras, así como los tratamientos térmicos ensayados, fueron los mismos que para los films de SiO₂ presentados en la sección anterior.

No fue posible medir el espesor y la porosidad de las muestras por XRR luego del tratamiento térmico final, debido a la rugosidad de las películas. Se pudo medir las muestras por difracción de Rayos X, pero no se detectó el pico relacionado con el orden mesoporoso en ningún caso.

Para poder determinar en qué etapa del tratamiento térmico se producen las grietas para las muestras preparadas por el TT24, se observaron las muestras en el microscopio óptico luego de cada etapa. Las preparadas por el TTR se observaron luego del tratamiento térmico final debido a los tiempos requeridos entre etapas y la toma de fotos.

En la Figura 3.2.11 se presentan las imágenes obtenidas para las muestras luego de las etapas correspondientes a 24 horas a 60°C y 130°C. Es importante destacar que luego de la primera etapa en cámara de humedad al 50% a temperatura ambiente, se observaron en el microscopio óptico y se determinó que los films no presentaban grietas.

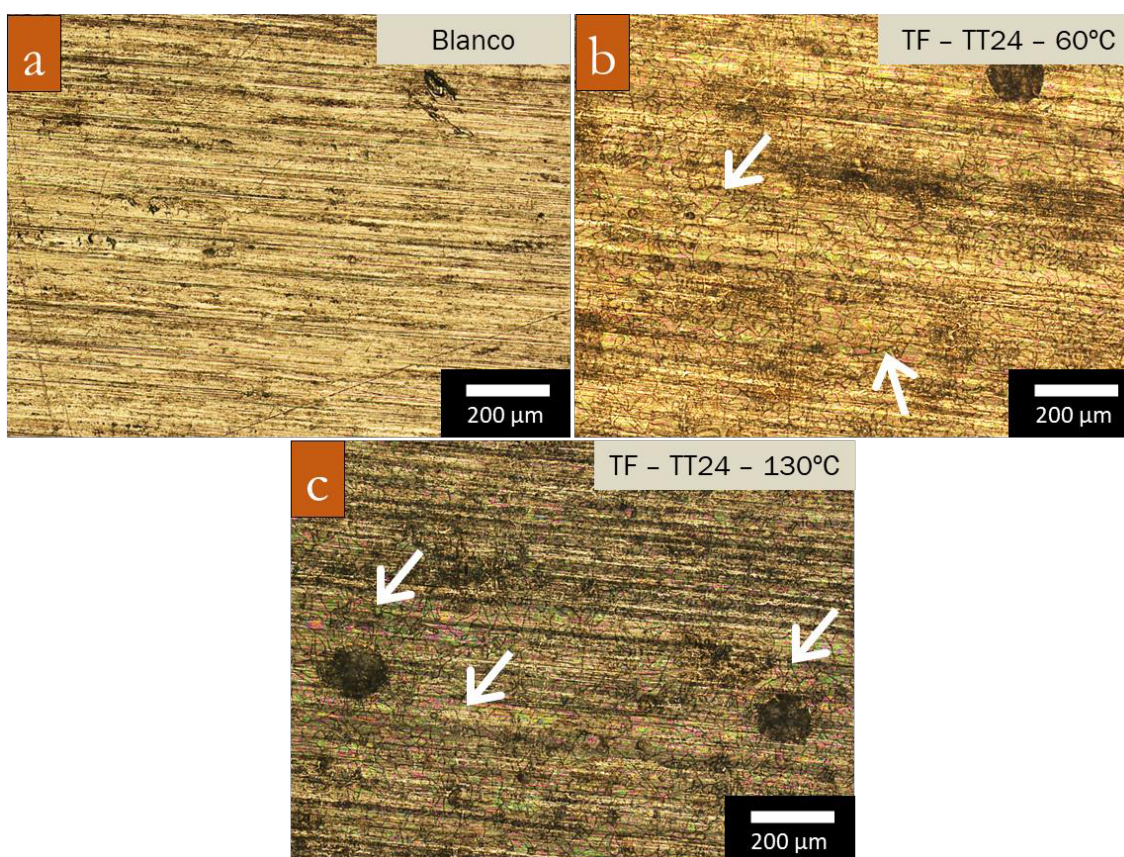


Figura 3.2.11. Imágenes de microscopio óptico con el film TF tratadas con el TT24 donde (a) es el blanco, (b) corresponde a la muestra luego de la etapa de 60°C y (c) luego de la etapa de 130°C.

Se observa en la Figura 3.2.11 que luego de la segunda etapa del tratamiento térmico (24 horas a 60°C) el film presenta grietas y fisuras. A su vez, se observa un leve deterioro en la superficie del sustrato, esto es en las zonas donde se ven más ennegrecidas. La Figura 3.2.11-c corresponde a la misma muestra luego de la siguiente etapa del tratamiento y puede notarse que el film se encuentra más deteriorado. Se observa más cantidad de grietas y fisuras, así como también zonas más oscuras donde posiblemente haya ocurrido una degradación del sustrato.

Se completó el tratamiento térmico de las muestras para poder hacer medidas de difracción de Rayos X, pero debido a los resultados obtenidos es claro que bajo estas condiciones e independientemente del tratamiento térmico empleado no se podrán obtener films de TiO_2 sin grietas o fisuras, ya que aparecen en las primeras etapas del tratamiento. Una de las alternativas para evitar que ocurra esto es realizar cambios en el sol evitando de esta forma que se degrade el sustrato y a su vez, que se formen grietas. En las secciones siguientes se muestran los resultados obtenidos para estos experimentos.

3.3 CAMBIOS EN LA RECETA DE LOS SOLES

En esta sección se aborda el estudio de los cambios en la preparación de los soles para la deposición de FDMs con el objetivo de evitar la degradación del sustrato a causa de las condiciones de síntesis de los films.

3.3.1 SOL DE SiO_2

La receta utilizada por el grupo para la preparación de FDMs sobre vidrio y silicio se encuentra descrita en el Capítulo 2. La única fuente de cloruros en el sol proviene de la utilización del HCl para acidificarlo. Por lo tanto, se decidió reemplazar el HCl por el HNO_3 , manteniendo las proporciones molares adecuadas para este nuevo ácido. Se usó HNO_3 concentrado al 63% m/m. En la Tabla 3.3.1 se presentan las masas y relaciones molares usadas para preparar el sol.

Tabla 3.3.1. Proporciones molares y masas usadas para preparar el sol SF sin cloruros.

	Masa (g)	Relación molar
TEOS	2,970	1
EtOH	15,800	24
F127	0,986	0,005
HNO_3		0,28
H_2O	1,129	5,2
HNO_3 63% m/m	0,435	

El reemplazo del HCl por el HNO_3 no ocasionó cambios en el procedimiento de preparación del sol respecto a la receta original.

3.3.2 SOL DE TiO_2

En el Capítulo 2 se encuentra descrita la receta usada hasta el momento para obtener FDMs de óxido de titanio. En este caso la fuente de cloruros proviene del precursor inorgánico empleado. Por lo tanto, para este sistema es necesario cambiarlo. Se decidió entonces usar como base otra receta utilizada por el grupo, en la cual el precursor inorgánico es el etóxido de titanio.¹¹ Esta receta usa también HCl para acidificar el sistema y se reemplazó por la cantidad correspondiente de HNO_3 . En la Tabla 3.3.2 se presentan las masas y relaciones molares usadas para preparar el sol, al que se denominó TP.

Tabla 3.3.2. Proporciones molares y masas usadas para preparar el sol TP sin cloruros.

	Masa (g)	Relación molar
Ti(OEt)₄	2,10	1,0
Butanol	12,00	17,6
P123	0,65	0,012
HNO₃		1,8
H₂O	0,43	6,1
HNO₃ 63% m/m	1,60	

Para evitar que se forme el óxido de titanio durante la preparación del sol es necesario cambiar el orden de agregado de los reactivos:

- 1) Se pesa el P123.
- 2) Se agrega el butanol (bajo agitación).
- 3) Se agrega el etóxido de titanio gota a gota bajo agitación.
- 4) Se mezcla previamente el agua y el HNO₃. Se agrega gota a gota bajo agitación.

De esta manera se evita que se forme el óxido de titanio y se obtiene un sol libre de cloruros.

3.3.3 PREPARACIÓN DE FDMs CON SOLES LIBRES DE CLORUROS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la preparación de FDMs de óxidos de silicio y titanio sobre acero inoxidable austenítico utilizando los nuevos soles libres de cloruros.

Los films se depositaron mediante *spin coating* a una velocidad de 4500 rpm. En primer lugar, se corroboró mediante inspección visual que los films fueron depositados correctamente y luego se procedió a realizar el tratamiento correspondiente para cada muestra.

Para la muestra SF se utilizó el tratamiento térmico óptimo descrito en la sección anterior con una temperatura final de 300°C. Mientras que para las muestras TP se utilizó un tratamiento desarrollado previamente: luego de depositar el film se dejaron dos días en una cámara con 80% de humedad relativa y luego se calcinaron con una rampa de 1°C/min hasta llegar a la temperatura final de 300°C, que se mantuvo por dos horas.^{11,12}

No fue posible medir la porosidad y el espesor de las muestras mediante reflectometría de Rayos X debido a la rugosidad del sustrato. Sí fue posible realizar medidas de difracción de Rayos X. En la Figura 3.3.1 se presentan los difractogramas obtenidos para ambas muestras.

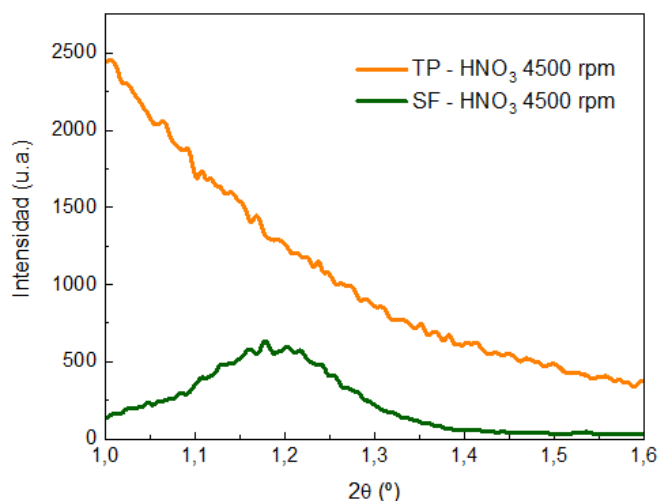


Figura 3.3.1. Difractograma de Rayos X a bajos ángulos para las muestras SF y TP preparadas sobre acero inoxidable austenítico.

Se observa en el difractograma la aparición del pico correspondiente al orden de los óxidos moldeados con F127 en la muestra SF, lo que indica que se obtuvo una película ordenada con el nuevo sol. La distancia interplanar correspondiente a la familia $\langle 110 \rangle$ es de 7,5 nm, lo cual está en concordancia a los resultados obtenidos para la receta con cloruros.⁵ Para la muestra TP no se detectó este pico, pero no quiere decir que el film no sea ordenado, sino que con esta técnica no es posible detectarlo. Estas muestras fueron observadas en el SEM para terminar de confirmar estos resultados. Las imágenes obtenidas se muestran más adelante.

Luego las muestras fueron observadas en el microscopio óptico para evaluar el estado del sustrato después de realizar el tratamiento térmico y con el paso de los días. En la Figura 3.3.2 se presentan las imágenes obtenidas para ambas muestras correspondientes al primer día de observación y al último.

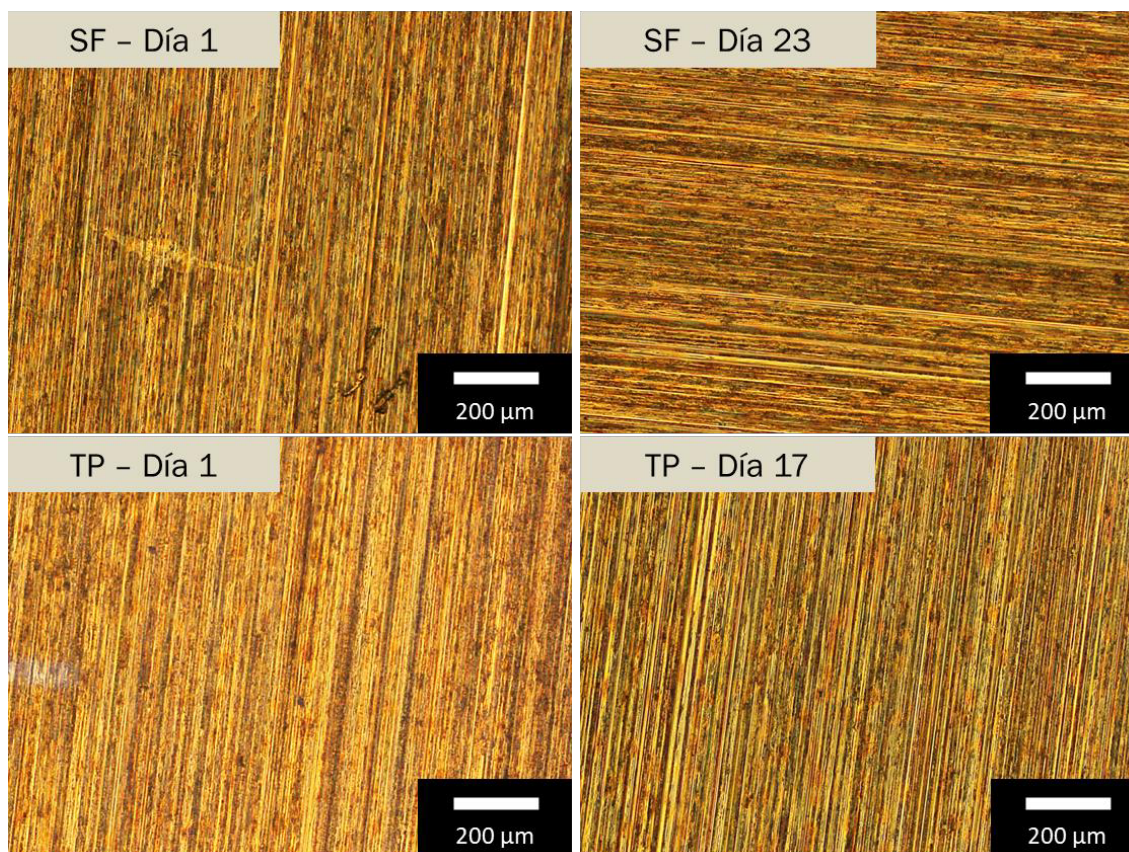


Figura 3.3.2. Imágenes de microscopio óptico de las muestras SF y TP observadas luego del tratamiento térmico, a la cantidad de días indicadas en cada imagen.

En la Figura 3.3.2 no se observan diferencias con el paso del tiempo en los sustratos para las muestras correspondientes al sistema SF. En el día 23 de observación en el microscopio el film presenta el mismo aspecto que para el primer día, por lo que pareciera no haber indicios de corrosión detectables con este instrumento de observación. Lo mismo ocurre con el film TP donde no se aprecian diferencias entre el film luego de ser preparado y 17 días después. A su vez, no se observan grietas ni fisuras, al menos no se logran resolver con el microscopio óptico. Este resultado comprueba que los cambios efectuados en la receta del sol han sido favorables para el sustrato.

Luego, las muestras fueron observadas en el SEM para evaluar el estado de la superficie y el arreglo de poros. En la Figura 3.3.3 se presentan los resultados para la muestra SF.

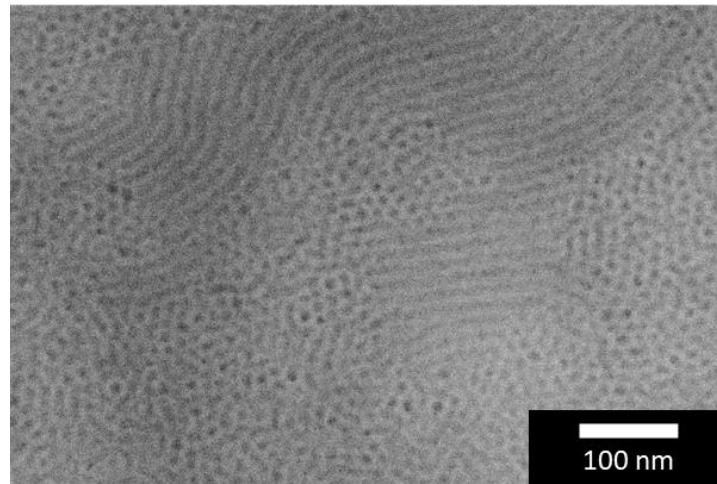


Figura 3.3.3. Micrografía SEM del arreglo de poros de la muestra SF sobre el acero inoxidable austenítico.

Debido a la alta rugosidad de la muestra, que se puede observar en las imágenes del microscopio óptico (Figura 3.3.2), fue difícil observarla muestra en el SEM y no se pudo obtener micrografías claras de la superficie. Además, esta rugosidad puede contribuir a que se generen grietas en el film debido a que se encuentra más tensionado. Se observa el ordenamiento de poros característico de los óxidos moldeados con F127 donde los puntos más oscuros corresponden a los poros y las zonas grises corresponden al óxido. Esta micrografía termina de corroborar el resultado obtenido a partir de difracción de Rayos X. Por lo tanto, es posible preparar FDMs de silicio reemplazando el HCl por el HNO_3 . Este cambio en la receta logra una solución más segura y confiable para depositar este sistema sobre metales que pueden sufrir algún tipo de corrosión localizada por la presencia de cloruros en el medio. De todas maneras, queda seguir trabajando sobre estos films para evitar la formación de grietas y obtener un film parejo que cubra toda la superficie.

En la Figura 3.3.4 se presentan las micrografías SEM obtenidas para la muestra TP.

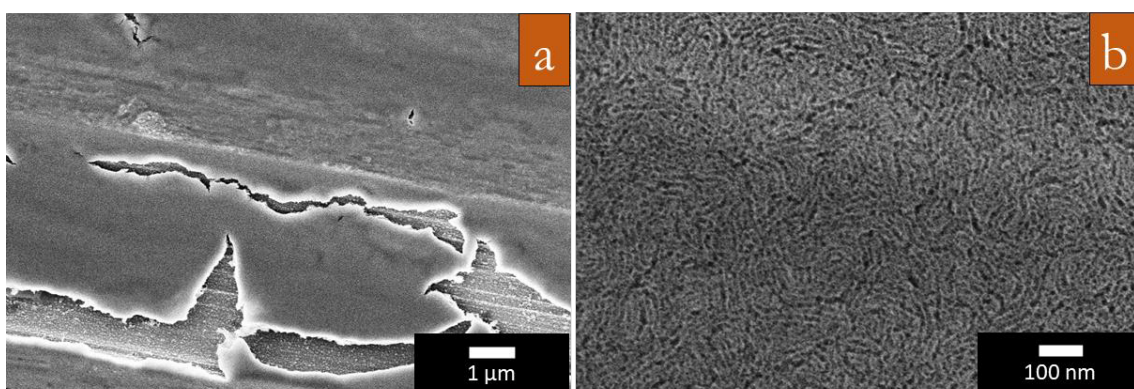


Figura 3.3.4. Micrografía SEM de la superficie de la muestra TP preparada sobre acero inoxidable austenítico, observada a diferentes magnificaciones.

En la Figura 3.3.4-a se observan grietas y fisuras en el film. Además, en ciertas zonas el film se despegó del sustrato y se levantó lo cual no es un buen indicio para el uso de estos films y es un aspecto a mejorar para el futuro. A su vez, no se observan indicios de corrosión en el sustrato por lo que el cambio es beneficioso para el sistema ya que se eliminan los cloruros y los posibles

problemas que este pueda ocasionar sobre los metales. La Figura 3.3.4-b presenta el arreglo de poros característico de los óxidos moldeados con P123. Por lo tanto, es posible sintetizar FDMs usando un sol libre de cloruros, pero teniendo en claro que hay que seguir trabajando para mejorar otros aspectos relacionados con la formación de grietas y fisuras.

3.4 CONCLUSIONES

Se estudiaron distintos tratamientos térmicos en los films de óxido de silicio y de titanio para: identificar la etapa donde se producen grietas y fisuras, determinar los tiempos en cada etapa y la temperatura final óptima para realizar el tratamiento. El uso de una menor temperatura en la etapa final afecta menos a las propiedades mecánicas del sustrato. Además, desde el punto de vista económico, es más rentable usar una temperatura más baja y acelerar los tiempos de cada etapa.

Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos y mostrados anteriormente, no se apreciaron grandes diferencias con respecto a la variación de los tiempos del tratamiento térmico, es decir, es indistinto usar etapas de 24 horas o de 30 minutos, por lo cual, a partir de ahora se usarán los tratamientos térmicos rápido. Por otra parte, los films presentaron el arreglo de poros esperado y los del sistema SF ninguno presentó grietas o fisuras para las tres temperaturas finales ensayadas. De esta manera, de aquí en adelante se usará como temperatura final 300°C, ya que no requiere un paso extra de extracción como el tratamiento a 200°C y usa una temperatura menor que el correspondiente a 350°C.

Los films de óxido de titanio presentaron grietas desde la primera etapa del tratamiento térmico. A su vez, se observó una visible degradación del sustrato. Por lo tanto, con el sol con cloruros usado no es posible obtener films libres de grietas y sin dañar al aluminio AA5052. Deberán estudiarse otros cambios posibles en el sol para evitar que ocurra esto.

Con respecto a los cambios en las recetas de los soles efectuados, se ha logrado preparar FDMs sobre acero inoxidable con una porosidad en el orden de la mesoescala y el arreglo de poros característico de acuerdo con los surfactantes utilizados. Es importante poder tener una solución precursora libre de cloruros para depositar films sobre sustratos metálicos susceptibles a algún tipo de corrosión localizada en presencia de cloruros. Sin embargo, la película de TiO_2 presenta grietas y fisuras por lo que habría que ensayar otros cambios para lograr obtener un film libre de ellas. A su vez, el film de SiO_2 no se pudo observar claramente a través del SEM, aunque en algunas micrografías pareciera haber fisuras en el film. De todas maneras, habría que realizar más pruebas para confirmar esta observación preliminar. Estas recetas también deben ser probadas sobre otras superficies metálicas como el aluminio AA5052 que también es susceptible a fenómenos de corrosión bajo la presencia de cloruros en el medio.

Los resultados presentados en el capítulo siguen aportando conocimiento al estudio de la preparación de FDMs sobre superficies metálicas para lograr establecer un protocolo con las condiciones óptimas de síntesis teniendo en cuenta las propiedades del sustrato.

3.5 BIBLIOGRAFÍA

1. Soler-Illia, G. J. A. A., Angelomé, P. C., Fuertes, M. C., Grosso, D. & Boissiere, C. Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films. *Nanoscale* **4**, 2549–2566 (2012).
2. Lionello, D. F. *et al.* Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania. *Journal of Physical Chemistry C* **121**, 22576–22586 (2017).
3. Angelomé, P. C., Fuertes, M. C. & Soler-Illia, G. J. A. A. Multifunctional, multilayer, multiscale: Integrative synthesis of complex macroporous and mesoporous thin films with spatial separation of porosity and function. *Advanced Materials* **18**, 2397–2402 (2006).
4. Angelomé, P. C. *et al.* Mesoporous anatase TiO₂ films: Use of Ti K XANES for the quantification of the nanocrystalline character and substrate effects in the photocatalysis behavior. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 10886–10893 (2007).
5. Ruiz Coman, F. Recubrimientos multifuncionales para la protección de superficies metálicas. (Instituto Sabato UNSAM CNEA, 2023).
6. Tsutsumi, Y., Nishikata, A. & Tsuru, T. Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions. *Corros Sci* **49**, 1394–1407 (2007).
7. Zaid, B., Saidi, D., Benzaid, A. & Hadji, S. Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy. *Corros Sci* **50**, 1841–1847 (2008).
8. Szklarska-Smialowska, Z. Pitting corrosion of aluminum. *Corros Sci* **41**, 1743–1767 (1998).
9. Torresan, M. F. *et al.* Emissive Platforms Employing NaYF₄-based Upconverting Nanoparticles and Mesoporous Metal Oxide Thin Films. *Eur J Inorg Chem* **2021**, 2343–2352 (2021).
10. Zhao, H. *et al.* Effect of Surface Roughness on Corrosion Resistance of Sol-Gel Coatings on AA2024-T3 Alloy. *J Electrochem Soc* **162**, C718–C724 (2015).
11. Choi, S. Y., Mamak, M., Coombs, N., Chopra, N. & Ozin, G. A. Thermally stable two-dimensional hexagonal mesoporous nanocrystalline anatase, meso-nc-TiO₂: Bulk and crack-free thin film morphologies. *Adv Funct Mater* **14**, 335–344 (2004).
12. Angelomé, P. C. Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales. (UBA, 2008).

FILMS MESOPOROSOS DEPOSITADOS SOBRE TITANIO

4.1 INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones se utilizan en diversas áreas tales como medicina para la fabricación de prótesis e implantes debido a su buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas. También en la industria aeroespacial y automotriz de alto rendimiento, debido a sus excelentes propiedades específicas ya que permite una reducción del peso lo cual es sumamente importante en estas áreas. Otro uso habitual es para la fabricación de intercambiadores de calor, entre otras aplicaciones.¹⁻⁴

La superficie del material juega un rol fundamental y extremadamente importante en la respuesta de este al medio, por ejemplo, al entrar en contacto con el ambiente biológico. Así, en algunos casos, la superficie del titanio no es la más apropiada para aplicaciones biomédicas luego de los procesos de fabricación y manufactura, por lo que es necesario realizar otros tratamientos para modificar la superficie. Otra razón importante para modificar la superficie es mejorar alguna propiedad específica de la misma, la cual dependerá del uso que vaya a tener la pieza, por ejemplo, en algunos casos se busca mejorar la osteointegración, mientras que en otros se busca mejorar la compatibilidad con la sangre.⁵ Para mejorar o modificar estas propiedades, usualmente se realizan modificaciones en la superficie del titanio o sus aleaciones. Algunas de estas modificaciones consisten en tratamientos mecánicos, tratamientos químicos y electroquímicos, recubrimientos preparados por métodos físicos (por ejemplo, *Physical Vapor Deposition*) o recubrimientos preparados por métodos químicos (sol-gel).

En los últimos años, la deposición de films delgados mesoporosos (FDMs) sobre la superficie de titanio ha sido propuesta como un método para mejorar la bioactividad del implante. Las mejoras se deben principalmente a la capacidad de incorporar sustancias bioactivas en los films, facilitando su liberación en la región deseada y su dosificación. Diferentes sustancias han sido propuestas e investigadas para incorporarlas a los films, tales como estroncio, calcio, fosfato, magnesio o fluoruros y diferentes moléculas orgánicas y biológicas.⁶⁻¹⁵

En este capítulo se presenta el estudio de la preparación de FDMs sobre titanio, particularmente sobre la aleación de titanio grado II mediante la técnica de *spin coating* y *spray coating*. Si bien el titanio y sus aleaciones poseen una gran resistencia a la corrosión, debido a su capa natural de óxido de titanio, pueden llegar a estar expuestos a medios agresivos en donde los films delgados mesoporosos aportan una protección extra. En primer lugar, por un efecto de barrera, impidiendo que los iones agresivos lleguen al metal. En segundo lugar, brindan la posibilidad de introducir moléculas orgánicas o iones en la superficie de los poros, los cuales pueden contribuir de manera activa para la protección de estos metales o la mejora de sus prestaciones. Como primera medida para lograr en un futuro usar los films con estos propósitos, es necesario confirmar que sobre este tipo de sustrato se puedan depositar FDMs. Para esto, el estudio se centró en evaluar si las condiciones de depósito de FDMs puestas a punto previamente sobre

otros sustratos pueden trasladarse a titanio metálico, sin dañar o deteriorar las propiedades base del mismo y, a su vez, en estudiar la estructura y accesibilidad de los FDMs obtenidos.

4.2 SiO₂ MESOPOROSO

En esta sección se aborda el estudio de la preparación de FDMs de SiO₂ usando F127 como agente moldeante sobre titanio grado II por las técnicas de *spin coating* y *spray coating*. Las probetas utilizadas, la preparación del sol, el método de consolidación de los films y su tratamiento térmico se encuentran detallados en el Capítulo 2.

4.2.1 SPIN COATING

Los films de SF se depositaron por *spin coating* a 3000; 4500 y 6000 rpm por 20 segundos, con una aceleración igual en módulo a la velocidad utilizada respectivamente (rpm/s). El volumen de sol óptimo fue 20 μ L, el cual fue ajustado a medida que se realizaban los films para minimizar el exceso de sol sobre el sustrato. En primera instancia, mediante inspección visual, se corroboró que efectivamente quedó depositado el film sobre el sustrato para continuar con las etapas de consolidación y tratamiento térmico.

Luego del tratamiento térmico, el sustrato presentó un cambio en la coloración, pasando de un plateado a un color caramelo, tal como se muestra en la Figura 4.2.1. Este cambio en la coloración es debido al crecimiento de la capa de óxido de titanio natural al tratarlo a una temperatura de 350°C.



Figura 4.2.1. Fotografías del sustrato antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento térmico, donde se observa el cambio en su coloración.

Tal como se había observado anteriormente en films depositados sobre aluminio AA5052 y acero inoxidable AISI 304, no fue posible realizar medidas de XRR, debido a la imposibilidad de alinear las muestras por la rugosidad del sustrato y por consecuencia del film depositado, ya que este copia la topografía del sustrato. Por lo tanto, no pudo obtenerse ni el espesor ni la porosidad de los FDMs obtenidos. Sin embargo, fue posible realizar difracción de Rayos X a bajos ángulos para evaluar el orden de los poros en la dirección paralela al sustrato. En la Figura 4.2.2 se presenta la zona correspondiente al pico de difracción del arreglo de poros generados por el molde F127.

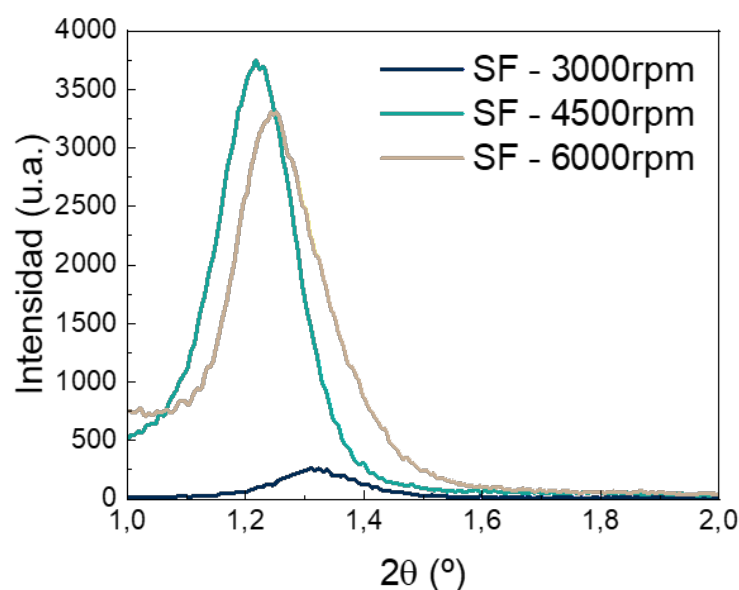


Figura 4.2.2. Difractogramas de Rayos X para las muestras SF preparadas, a distintas velocidades, sobre Ti Grado II por *spin coating* en la zona correspondiente a los picos de difracción debidos a la mesoporosidad del sistema.

Se observa en las tres muestras la aparición del pico correspondiente al orden del óxido mesoporoso, el cual indica que hay un arreglo de poros ordenados en el film. La estructura de poros obtenida para los óxidos moldeados con F127 es BCC y el plano asociado al pico corresponde a la familia $\langle 110 \rangle$. La distancia interplanar para los sistemas se presenta en la Tabla 4.2.1. Estas distancias están de acuerdo con resultados previos para sistemas similares obtenidos sobre vidrio, silicio y aluminio AA5052.¹⁶

Tabla 4.2.1. Distancia interplanar de la familia de planos (110) para el sistema SF sobre titanio.

Muestra	Distancia interplanar (d_{110}) (nm)
SF – 3000 rpm	6,7
SF – 4500 rpm	7,3
SF – 6000 rpm	7,1

La caracterización de los films continuó con la observación de las muestras en el microscopio óptico con el fin de evaluar la superficie, poniendo especial énfasis en tres puntos clave: determinar si se logró una cobertura total del sustrato, observar si se formaron grietas y/o fisuras en el film y evaluar si ocurrió algún deterioro en el sustrato. En la Figura 4.2.3 se presentan las imágenes obtenidas con el microscopio óptico para el Ti grado II sin film y recubierto por el sistema SF a distintas velocidades de depósito.

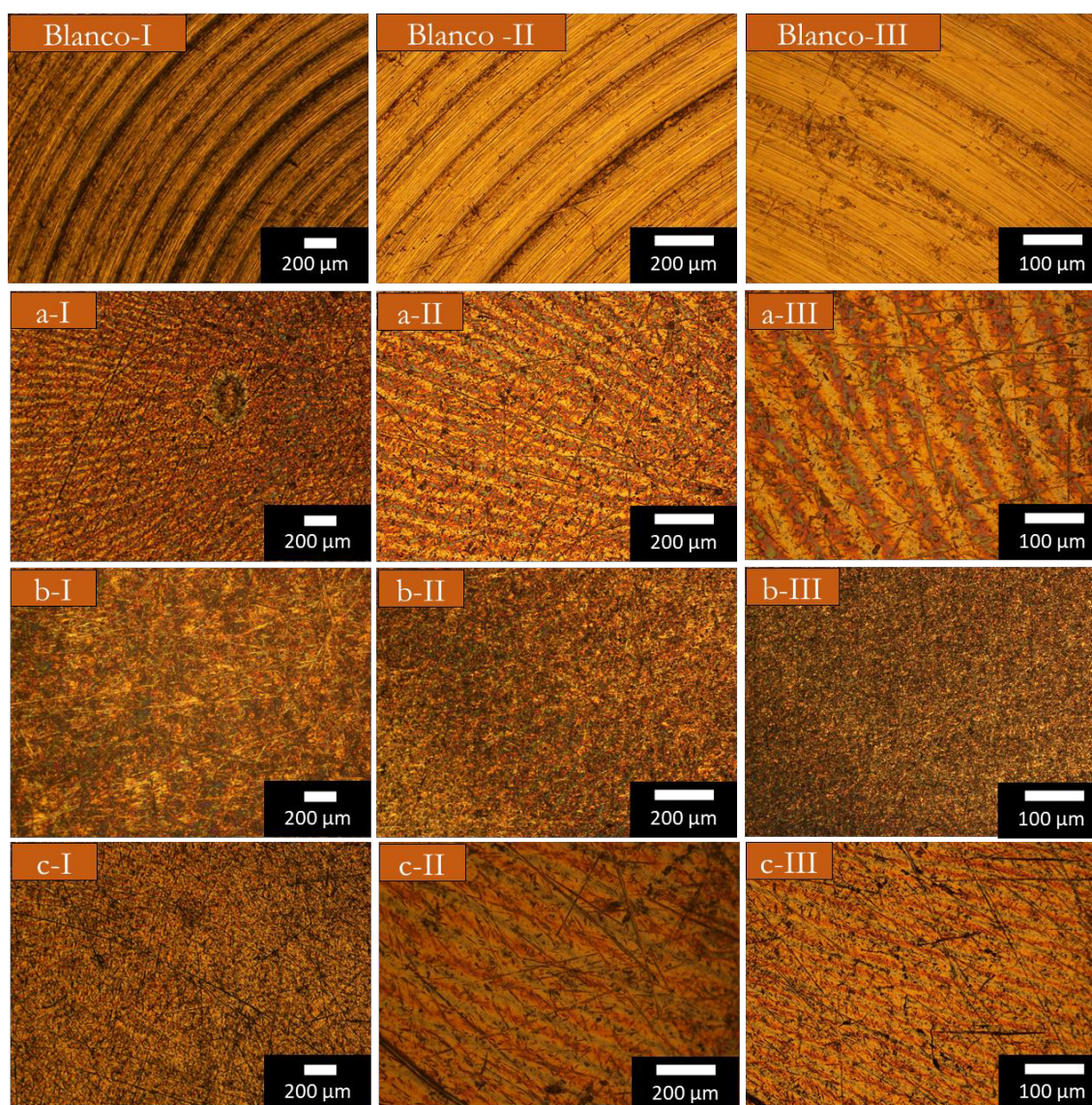


Figura 4.2.3. Imágenes de microscopio óptico del titanio grado II: Blanco (sin film) y con el film SF (a), (b), (c) corresponden a 3000, 4500 y 6000 rpm, respectivamente. (I), (II), (III) corresponden a los aumentos 5x, 10x y 20x, respectivamente.

En primer lugar, se observa la diferencia entre el titanio sin film y con el film. En las imágenes correspondientes al titanio sin film se observan las marcas del corte del disco y además se puede apreciar que las tonalidades son de color caramelo. En las imágenes del titanio con film, en tanto, se observan distintas tonalidades las cuales son características de estos sistemas. La variación de estas tonalidades indica que el film no es homogéneo en cuanto a espesor debido a que se amolda a la superficie del sustrato.¹⁷ Por otra parte, es importante resaltar que el film cubrió por completo la superficie del sustrato y no se observaron fisuras ni grietas. Cabe aclarar que las rayas observadas en la Figura 4.2.3-a-III corresponden a imperfecciones en la superficie del sustrato, es decir, no son fisuras o grietas del film. De hecho, en algunas de estas marcas se puede llegar a apreciar que el film logró cubrirlas y dentro de ellas hay material depositado. Con respecto al estado de la superficie del sustrato no se notaron modificaciones o un deterioro en esta como consecuencia de la deposición del film.

Luego, para continuar con el estudio de la superficie y evaluar el arreglo de poros se observó la muestra SF-3000 rpm mediante microscopía SEM. En la Figura 4.2.4 se presentan las imágenes obtenidas.

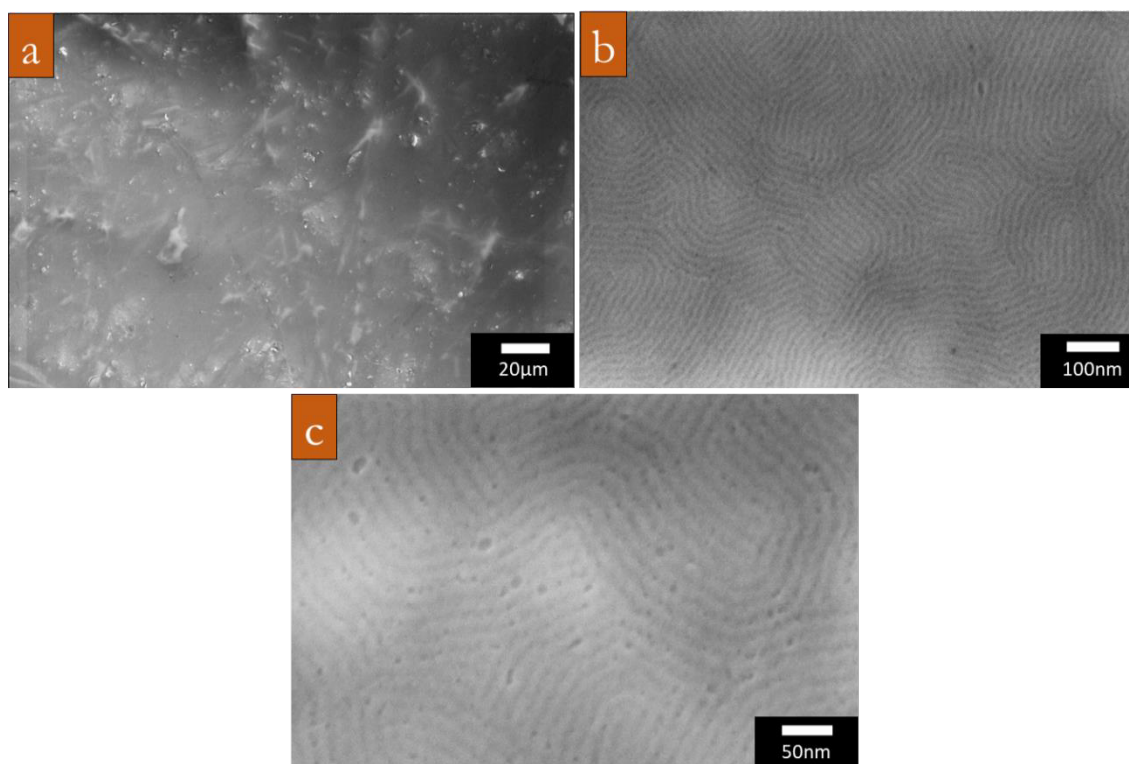


Figura 4.2.4. Micrografías SEM de la superficie de la muestra SF – 3000 rpm, observada a diferentes magnificaciones.

Se observa en la Figura 4.2.4-a la superficie del sustrato cubierta completamente por el film. Además, no se observan fisuras o grietas en la superficie, lo cual está de acuerdo con lo observado a través del microscopio óptico. En la Figura 4.2.4-b y c es ostensible el ordenamiento de poros característico de los óxidos moldeados con F127 (tipo huella dactilar) en donde los puntos más oscuros corresponden a los poros y las zonas grises corresponden a la matriz del óxido de silicio. Estas imágenes terminan de corroborar los resultados obtenidos mediante difracción, acerca del orden poroso. Por lo tanto, es posible realizar FDMs sobre titanio grado II: con un ordenamiento de poros, sin deteriorar el sustrato, cubriéndolo por completo y sin fisuras en los films, sin la necesidad de realizar cambios en la síntesis tradicional usada en vidrio y silicio.

Luego, se midieron los valores de ángulo de contacto de los films para determinar cambios en la hidrofobicidad del sistema. En la Tabla 4.2.2 se muestran los valores medidos para las tres muestras y el titanio sin film y en la Figura 4.2.5 se presentan las fotos obtenidas para observar la diferencia entre el titanio sin film y el sistema SF – 3000 rpm.

Tabla 4.2.2. Valores de ángulo de contacto del titanio con y sin film SF.

Muestra	Ángulo de contacto (°)
Ti con marcas circulares	80 ± 2
Ti sin marcas circulares	71 ± 1
SF – 3000 rpm	11 ± 3
SF – 4500 rpm	19 ± 2
SF – 6000 rpm	23 ± 7

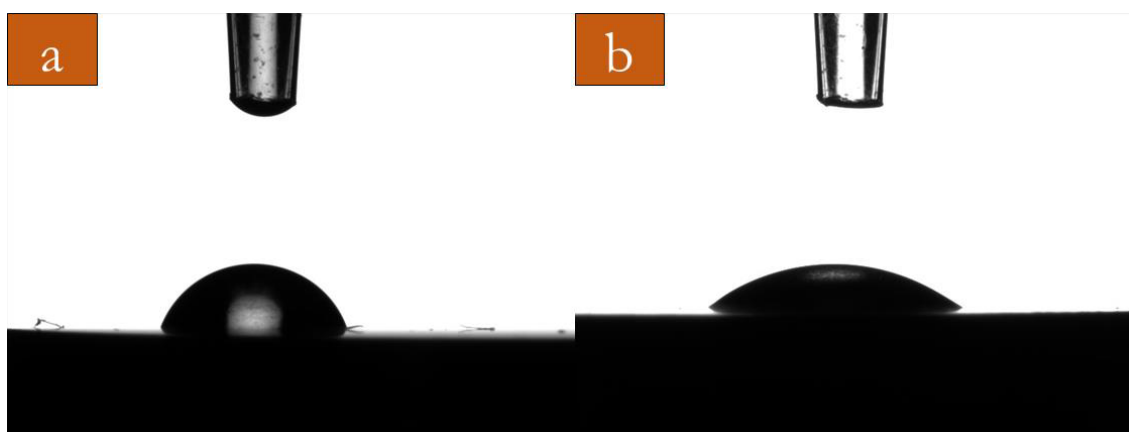


Figura 4.2.5. Fotografías de gotas de agua depositadas sobre (a) titanio sin film y (b) SF-3000 rpm, a partir de las cuales se determinaron los ángulos de contacto.

Se observa una disminución del ángulo de contacto debido a la deposición del film haciendo la superficie más hidrofílica. Cabe destacar que el ángulo de contacto varía con la rugosidad del sustrato: cuanto mayor es la rugosidad, mayor es el ángulo de contacto medido.^{18,19} Por este motivo, se midieron dos blancos de titanio, ya que algunos de los discos presentaban mayor rugosidad que otros. Así, fue posible determinar que la disminución del ángulo de contacto se debe al film depositado y no a la diferencia en la rugosidad propia de los sustratos utilizados en los distintos casos.

Por último, para evaluar la accesibilidad de los poros del sistema se realizó la funcionalización con azul de metileno tal como se detalló en el Capítulo 2. En la Figura 4.2.6 se presentan las imágenes ópticas de los films antes y después de ser modificados

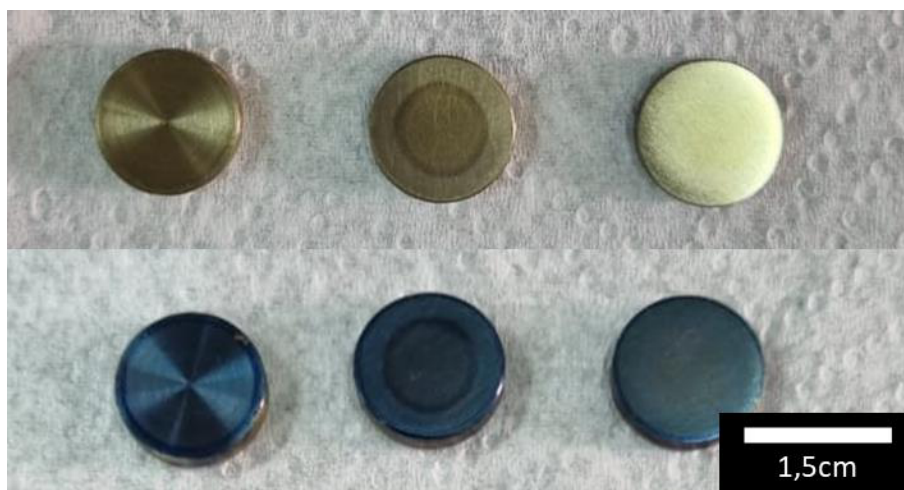


Figura 4.2.6. Imágenes ópticas de los FDMs SF antes (arriba) y después (abajo) de su inmersión en azul de metileno preparados por *spin coating* donde a la izquierda se encuentra el preparado a 3000 rpm, en el centro a 4500 rpm y a la derecha a 6000 rpm.

Se observa ostensiblemente la coloración azul para las tres muestras, lo que indica la adsorción de azul de metileno en los poros de los films. No se aprecian grandes diferencias en las muestras para las distintas velocidades de deposición. A su vez, la coloración azul es homogénea en todo el film lo que demuestra una vez más que el sustrato está completamente cubierto por el film y además no hay zonas en donde la porosidad no es accesible.

4.2.2 SPRAY COATING

Se ha comprobado previamente en el grupo de trabajo que es posible realizar FDMs mediante *spray coating* sobre aluminio AA5052 y acero inoxidable AISI 304 con una estructura de poros ordenada y cubriendo por completo el sustrato.¹⁶ Por lo tanto, debido a los buenos resultados obtenidos para la deposición de films de SiO₂ por *spin coating* se optó por estudiar la deposición sobre titanio por dicha técnica.

El sol utilizado fue una dilución 2:1 en etanol de la receta usada tradicionalmente, tal como se habían realizado los primeros ensayos sobre silicio y vidrio. El método empleado para la deposición del film fue el atemporal. El tratamiento térmico seleccionado fue el mismo que se usó para los films por *spin coating*.

A través de una inspección visual luego del tratamiento térmico se corroboró que el film efectivamente quedó depositado sobre el sustrato para luego continuar con las siguientes etapas de caracterización.

Es sabido que la rugosidad de estos films es mayor a la obtenida por las técnicas tradicionales, por lo que los problemas para alinear la muestra para las medidas de XRR persistieron. En la Figura 4.2.7 se presenta el difractograma en la zona correspondiente al arreglo de poros obtenido.

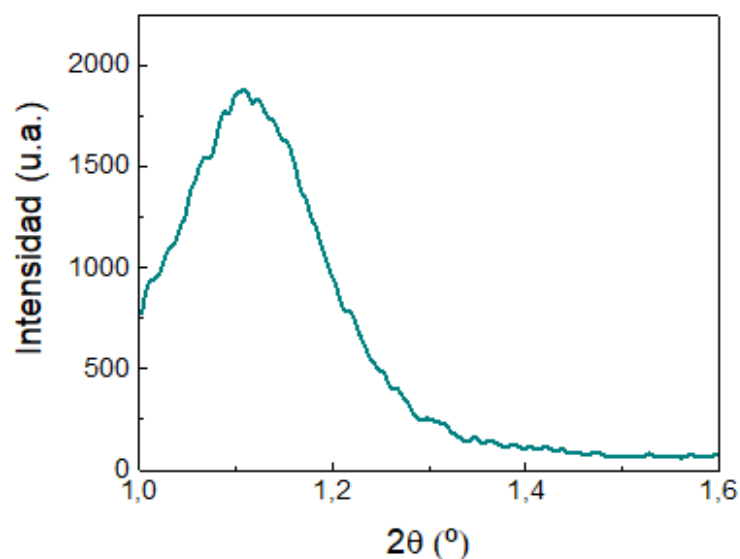


Figura 4.2.7. Difractogramas de Rayos X para la muestra SF-atemporal preparada sobre Ti Grado II por *spray coating* en la zona correspondiente a los picos de difracción debidos a la mesoporosidad del sistema.

Se observa la aparición del pico correspondiente al orden mesoporoso indicando que el film tiene un orden en la estructura de poros. La distancia interplanar para este sistema correspondiente al plano (110) es de 8,1 nm. La distancia se encuentra en el orden de las obtenidas para las muestras anteriores y en general, para los sistemas SF preparados por *spray coating*.^{16,20}

Luego, se observó la muestra en el microscopio óptico para evaluar macroscópicamente la superficie del mismo. En la Figura 4.2.8 se presentan las imágenes obtenidas.

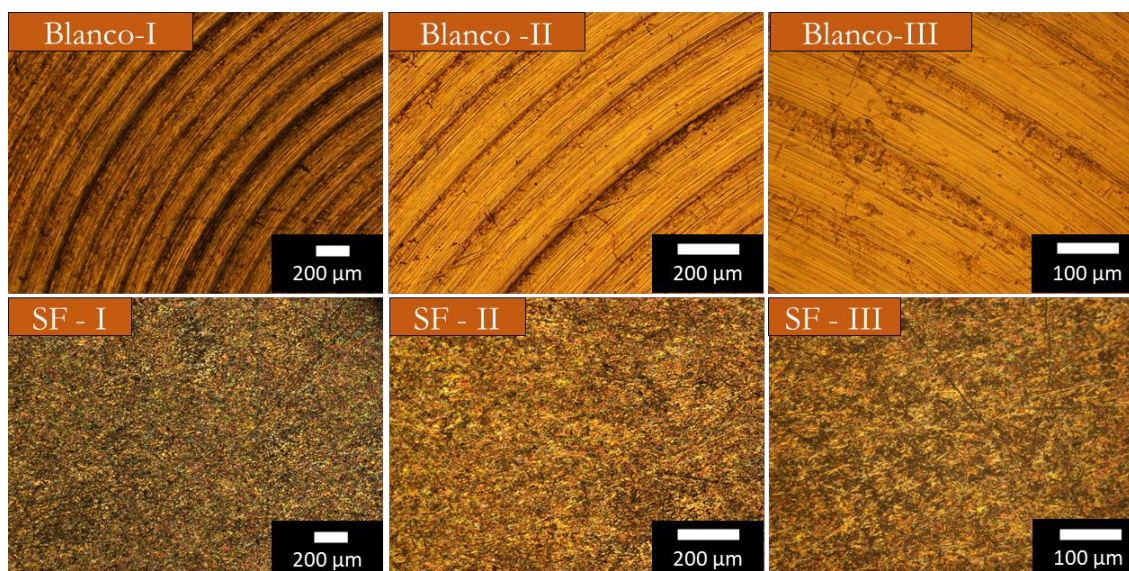


Figura 4.2.8. Imágenes de microscopio óptico del titanio grado II: Blanco (sin film) y con el film SF-atemporal donde (I), (II), (III) corresponden a los aumentos 5x, 10x y 20x respectivamente.

En primer lugar, se observa que el film cubre por completo el sustrato y no se detectan zonas donde el film se haya despegado como había ocurrido en trabajos anteriores al tratar de

realizarlos sobre aluminio AA5052 y acero inoxidable. Es decir, el film SF presenta una mejor adherencia ante el recubrimiento por pulverización sobre titanio que sobre los otros dos metales probados con anterioridad. Tampoco se encontraron grietas o fisuras en el film las cuales habían sido recurrentes en los films preparados por esta técnica sobre los otros dos metales.

A continuación, se observó la muestra en el SEM para confirmar los resultados obtenidos con el microscopio óptico y con XRR. En la Figura 4.2.9 se presentan las imágenes obtenidas.

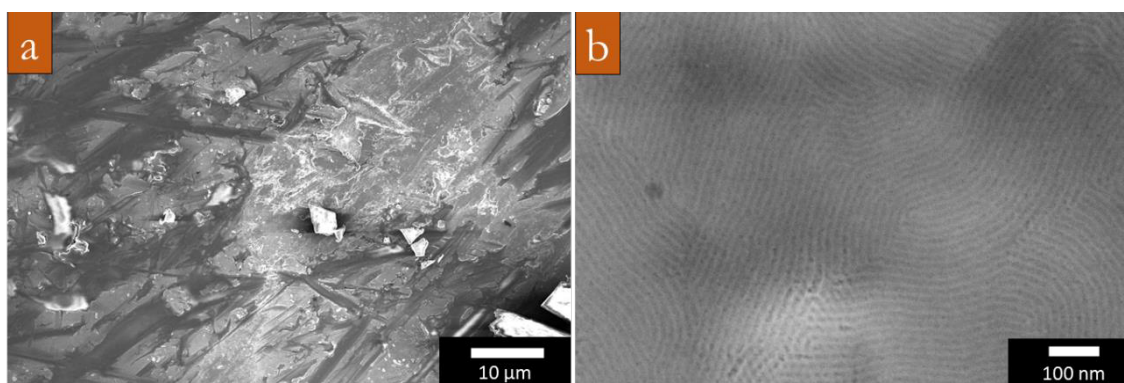


Figura 4.2.9. Micrografías SEM de la superficie de la muestra SF – atemporal, observada con distintas magnificaciones.

Se observa en la Figura 4.2.9-a que la superficie del sustrato se encuentra cubierta por completo de acuerdo con los resultados anteriores. En esta imagen se puede ver con más detalle la topografía del film. La superficie de la película es más rugosa que la obtenida para los sistemas realizados por *spin coating*. Esto era algo esperable debido a la forma de deposición de los films por pulverización. A su vez, la Figura 4.2.9-b respalda los resultados obtenidos por difracción de Rayos X, donde se observa el ordenamiento de los poros tipo “huella dactilar” característico de los óxidos moldeados con F127. Por lo tanto, usando este método de deposición se obtiene una película de SF con poros ordenados y sin grietas ni fisuras.

Además, se midió el valor del ángulo de contacto del film para determinar si ocurrieron cambios en la hidrofobicidad del sistema. En la Tabla 4.2.3 se muestran los valores medidos para la muestra y para el blanco de titanio. En la Figura 4.2.10 se presentan las fotos tomadas con el equipo al momento de la medición.

Tabla 4.2.3. Valores de ángulo de contacto del titanio con y sin film SF.

Muestra	Ángulo de contacto (°)
Ti sin marcas circulares*	71 ± 1
SF - Atemp	27 ± 2

*Solamente se informa el valor del ángulo de contacto de uno de los blancos debido a que es el que se asemeja a la superficie del sustrato utilizado depositar el film por pulverización.

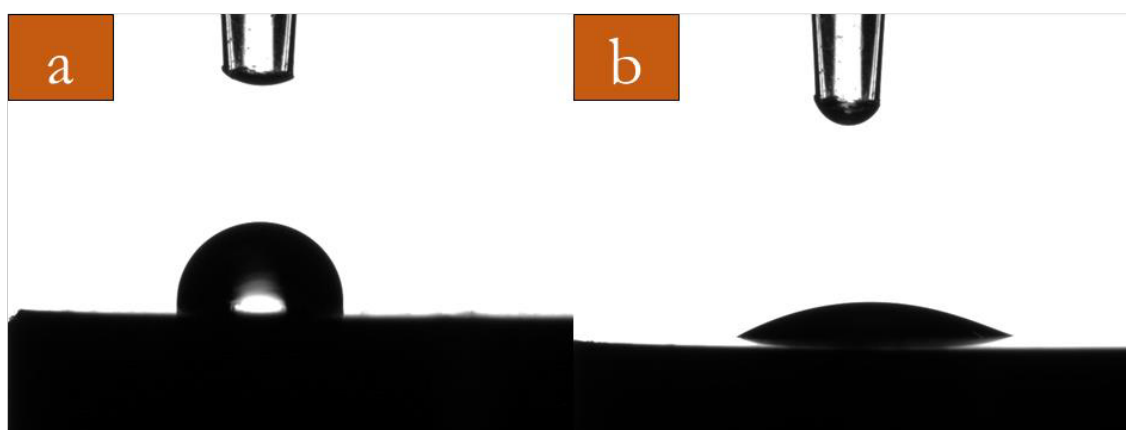


Figura 4.2.10. Fotografías de gotas de agua depositadas sobre (a) titanio sin film y (b) SF-atemporal a partir de las cuales se determinaron los ángulos de contacto.

Se observa una disminución del ángulo de contacto debido al recubrimiento, que genera una superficie más hidrofílica. Por otra parte, el valor del ángulo de contacto del film preparado por pulverización es mayor que los valores obtenidos en los films preparados por *spin coating*. Esta diferencia puede deberse a que el ángulo de contacto aumenta conforme aumenta la rugosidad de la superficie. Dado que se observó en las imágenes de SEM que los films preparados por *spin coating* son más homogéneos superficialmente que los preparados por *spray coating*, es esperable que estos últimos presenten un valor de ángulo de contacto mayor.

Finalmente, se evaluó la accesibilidad de los poros del sistema mediante la funcionalización con azul de metileno. En la Figura 4.2.11 se presentan las imágenes tomadas del film antes y después de la funcionalización.



Figura 4.2.11. Imágenes ópticas del FDM SF-atemporal antes (izquierda) y después (derecha) de su inmersión en azul de metileno.

Se observa que la coloración no es homogénea: hay zonas donde el azul es más intenso que en otras. Eso puede deberse a que la muestra presente zonas con distinto espesor que, por lo tanto, adsorben diferentes cantidades de colorante, o bien presente zonas donde la porosidad es más accesible que en otras.

4.3 TiO₂ MESOPOROSO

En esta sección se aborda el estudio de la preparación de FDMs de TiO₂ usando F127 como agente moldeante sobre titanio grado II por las técnicas de *spin coating* y *spray coating*. Las probetas utilizadas, la preparación del sol, el método de consolidación de los films y su tratamiento térmico se encuentran detallados en el Capítulo 2.

4.3.1 SPIN COATING

Los films de TF se depositaron a 3000, 4500 y 6000 rpm por 20 segundos con una aceleración igual en módulo a la velocidad utilizada respectivamente (rpm/s). A través de una inspección visual se comprobó que los films fueron depositados correctamente para luego proceder a las siguientes etapas de tratamiento.

Una vez finalizado el tratamiento térmico final, el sustrato presentó el mismo cambio de color que cuando se depositó el film SF, debido al crecimiento de la capa de óxido de titanio nativa.

Debido a la rugosidad del sustrato y de la película depositada no fue posible realizar la correcta alineación para obtener medias confiables de XRR que permitan obtener el valor del ángulo crítico; tampoco se dio la aparición de las oscilaciones para calcular el espesor del film por esta técnica. De todas formas, se pudieron medir las muestras por difracción de Rayos X a bajo ángulo para detectar el pico correspondiente al orden de poros, pero en ninguna de las tres muestras apareció el pico de difracción. Esto de todas maneras no indica que el sistema no tiene un orden en la estructura de poros, sino que no es posible detectarlo mediante esta técnica (ver más adelante).

Se observaron las muestras en el microscopio óptico para evaluar la superficie del film macroscópicamente y determinar si se produjo algún deterioro en la superficie del film. En la Figura 4.3.1 se presentan las imágenes obtenidas.

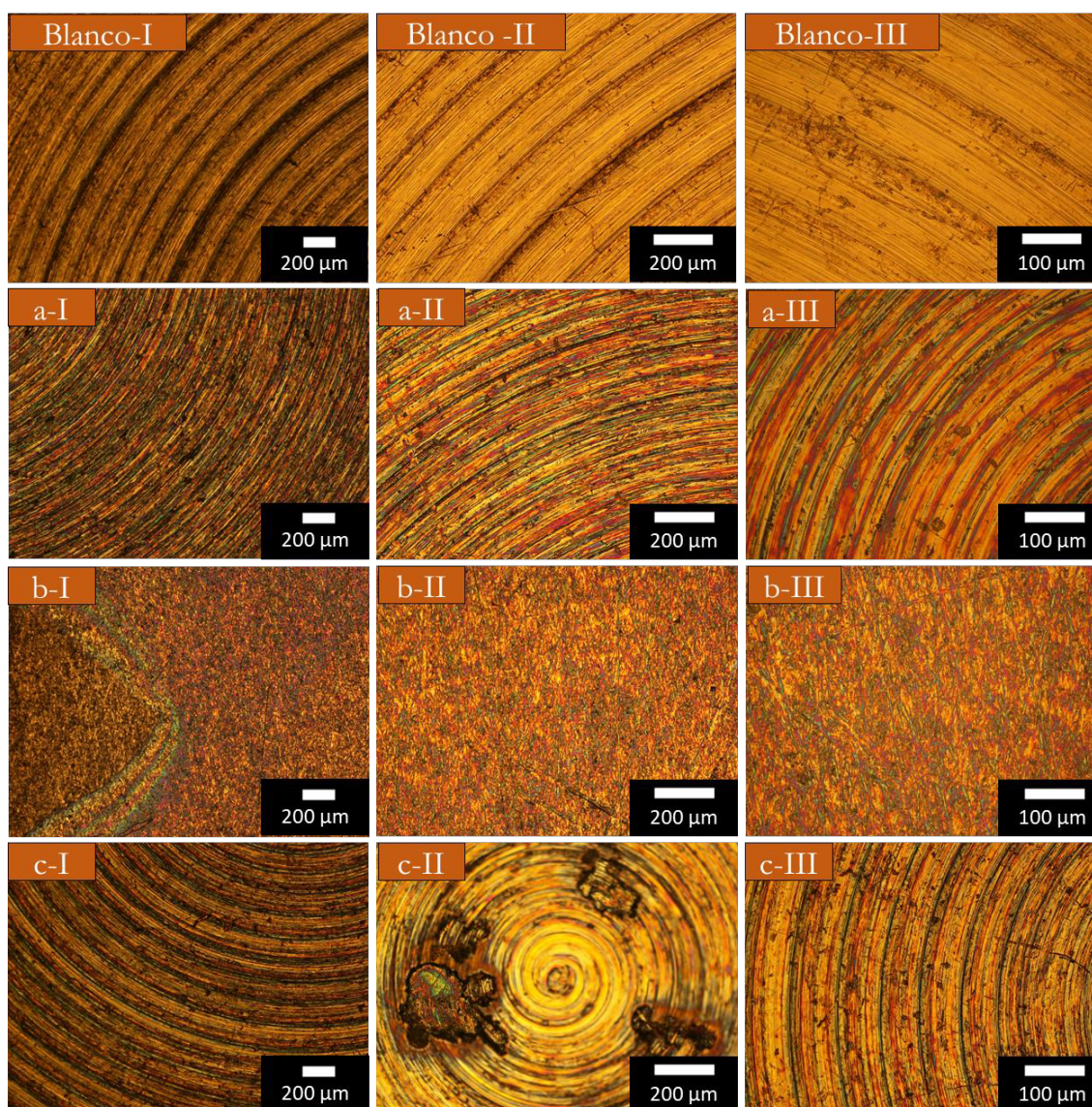


Figura 4.3.1. Imágenes de microscopio óptico del titanio grado II: Blanco (sin film) y con el film TF. (a), (b), (c) corresponden a 3000, 4500 y 6000 rpm, respectivamente. (I), (II), (III) corresponden a los aumentos 5x, 10x y 20x, respectivamente.

En las tres muestras se aprecia que los films fueron depositados correctamente y no se detecta un deterioro en la superficie del sustrato como había ocurrido cuando se depositó el mismo sol sobre aluminio AA5052. A su vez, los films cubrieron por completo el sustrato excepto en la muestra TF-4500 rpm donde una zona quedó sin cubrir (Figura 4.3.1-b-I). La razón por la cual quedó una zona sin cubrir fue el volumen depositado del sol, el cual no alcanzó a cubrir por completo el sustrato. Luego de preparar esta muestra se hicieron los ajustes correspondientes con el volumen de sol utilizado.

Además, no se observaron fisuras ni grietas en la superficie del film en ninguna de las tres muestras. Por otra parte, en la Figura 4.3.1 se pueden observar dos tipos de rugosidades distintas, las muestras TF-3000 rpm y 6000 rpm por un lado y la TF-4500 rpm por otro. Se destaca que el film depositado imitó la rugosidad del sustrato y se depositó en los relieves de éste.¹⁷

Luego se tomaron imágenes de SEM de la muestra TF-4500 rpm para observar con mayor detalle la superficie. En la Figura 4.3.2 se presentan las micrografías obtenidas.

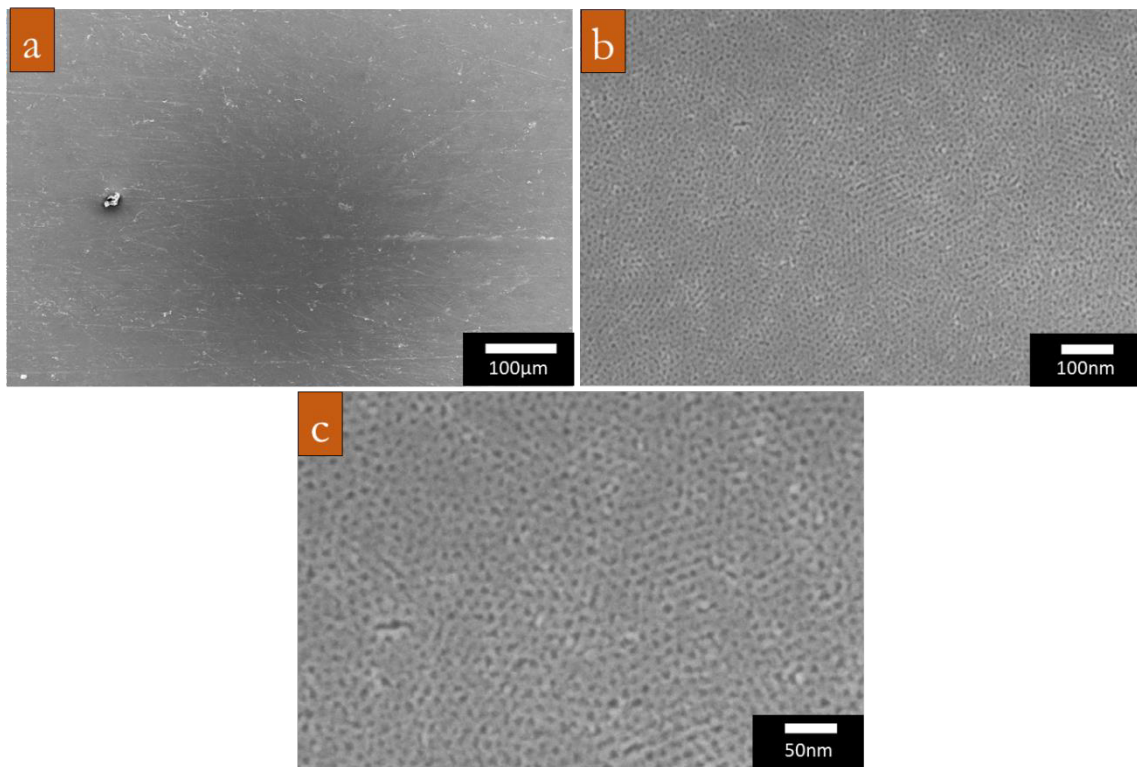


Figura 4.3.2. Micrografías SEM de la superficie de la muestra TF – 4500 rpm, observada a diferentes magnificaciones.

Se observa en la Figura 4.3.2-a que la superficie se encuentra cubierta por completo sin presentar grietas o fisuras, lo que está de acuerdo con lo observado en el microscopio óptico. En la Figura 4.3.2-b y c se observa el arreglo de poros característico de los óxidos moldeados con F127, confirmando que es posible obtener estos sistemas sobre el titanio.

A continuación, se muestran los valores del ángulo de contacto para las tres muestras con el fin de evaluar los cambios en la hidrofobicidad del sistema como resultado del recubrimiento. En la Tabla 4.3.1 se muestran los valores medidos para la muestra y para el blanco de titanio y en la Figura 4.3.3 se presentan las fotos tomadas con el equipo al momento de la medición.

Tabla 4.3.1. Valores de ángulo de contacto del titanio con y sin film TF.

Muestra	Ángulo de contacto (°)
Ti con marcas circulares	80 ± 2
Ti sin marcas circulares	71 ± 1
TF – 3000 rpm	60 ± 1
TF – 4500 rpm	38 ± 1
TF – 6000 rpm	58 ± 2

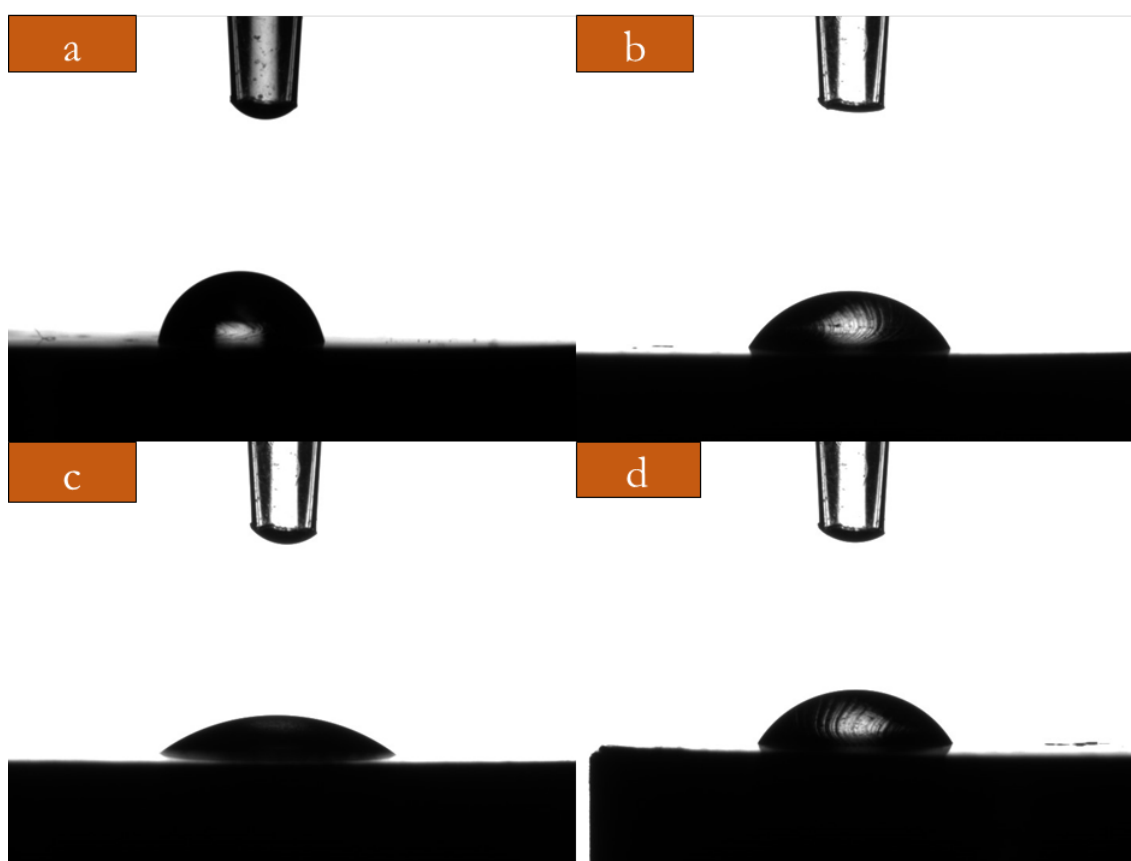


Figura 4.3.3. Fotografías de gotas de agua depositadas sobre (a) titanio sin film, (b) TF-3000 rpm, (c) TF-4500 rpm, (d) TF-6000 rpm a partir de las cuales se determinaron los ángulos de contacto.

Se observa una disminución en el valor del ángulo de contacto debido al recubrimiento de titanio haciendo que la superficie se vuelva más hidrofílica. La variación en el ángulo de contacto es menor que la obtenida cuando se depositaron films de SiO_2 .

Para finalizar con la caracterización de este sistema, se realizó la prueba con azul de metileno para evaluar de manera cualitativa la porosidad accesible del sistema. En la Figura 4.3.4 se presentan las imágenes obtenidas de las muestras antes y después de la funcionalización.



Figura 4.3.4. Imágenes ópticas de muestras TF preparadas por *spin coating* antes (arriba) y después (abajo) de su inmersión en azul de metileno. A la izquierda, film preparado a 3000 rpm, en el centro a 4500 rpm y a la derecha a 6000 rpm.

Las tres muestras se encuentran coloreadas de azul lo cual indica la adsorción de azul metileno, confirmando que las películas presentan una porosidad accesible. A su vez, se observa que la muestra preparada a 3000 rpm tiene una coloración azul más intensa si se la compara con la muestra preparada a 6000 rpm (ambas tienen la misma terminación superficial del sustrato por lo cual se pueden comparar de manera directa). Esto es debido a que la muestra preparada a menor velocidad tiene un espesor mayor y por lo tanto, puede absorber más azul de metileno. La coloración es homogénea en el film lo cual es un indicio de que es parejo en cuanto al espesor.

Para finalizar, se midieron por difracción de Rayos X las muestras preparadas sobre titanio para evaluar si ocurrió la cristalización del film de óxido de titanio luego del tratamiento térmico a 350°C. En la Figura 4.3.5 se presentan los difractogramas obtenidos, comparados con resultados obtenidos con otros sustratos.

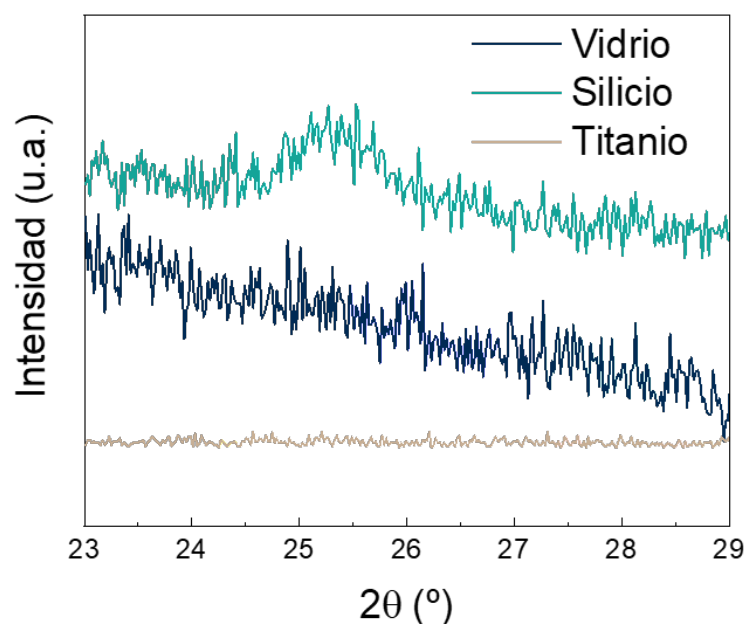


Figura 4.3.5. Difractograma de Rayos X de films de TiO_2 preparados sobre distintos sustratos, en la zona correspondiente al pico principal de la anatasa ((101), $2\theta = 25,4^\circ$).

Se observa en el difractograma que no ocurre la cristalización del óxido formando la fase anatasa. Esto mismo se observó en los films preparados sobre vidrio, en los cuales la cristalización del óxido no ocurre a esa temperatura debido a la migración los cationes Na^+ del vidrio hacia la matriz del óxido que inhiben la cristalización.²¹ Posiblemente, de manera análoga, en el titanio ocurra la migración de impurezas o aleantes e impidan la formación de anatasa. Para los films depositados sobre aluminio AA5052 y acero inoxidable AISI 304 tratados a la misma temperatura tampoco ocurrió la cristalización del óxido.

4.3.2 SPRAY COATING

Debido a los resultados alentadores obtenidos para el recubrimiento de titanio con films de TiO_2 , se decidió estudiar la preparación de estos sistemas mediante la técnica de *spray coating*. El método empleado para realizar las películas fue el atemporal y los sistemas ensayados fueron TF y TB. La preparación de los soles utilizados se encuentra descrita en el Capítulo 2. El tratamiento térmico empleado fue el mismo que en los casos anteriores. Una vez finalizado, mediante una inspección visual se observó el mismo cambio de color del sustrato y se comprobó que el film fue depositado correctamente.

Las medidas de espesor y porosidad no se pudieron realizar por Reflectometría de Rayos X debido a la ya mencionada rugosidad de las muestras. A su vez, en las medidas de difracción de Rayos X a bajos ángulos no se detectó el pico correspondiente al orden mesoporoso esperado para los óxidos moldeados con F127 o Brij58. Por lo tanto, se procedió a observar las muestras en el SEM para evaluar la porosidad del sistema, las imágenes obtenidas se presentan más adelante.

Las muestras se observaron en el microscopio óptico para evaluar la superficie del film, en especial, si llegó a recubrir por completo el sustrato y si se observan fisuras o grietas en el mismo. En la Figura 4.3.6 se presentan las imágenes obtenidas.

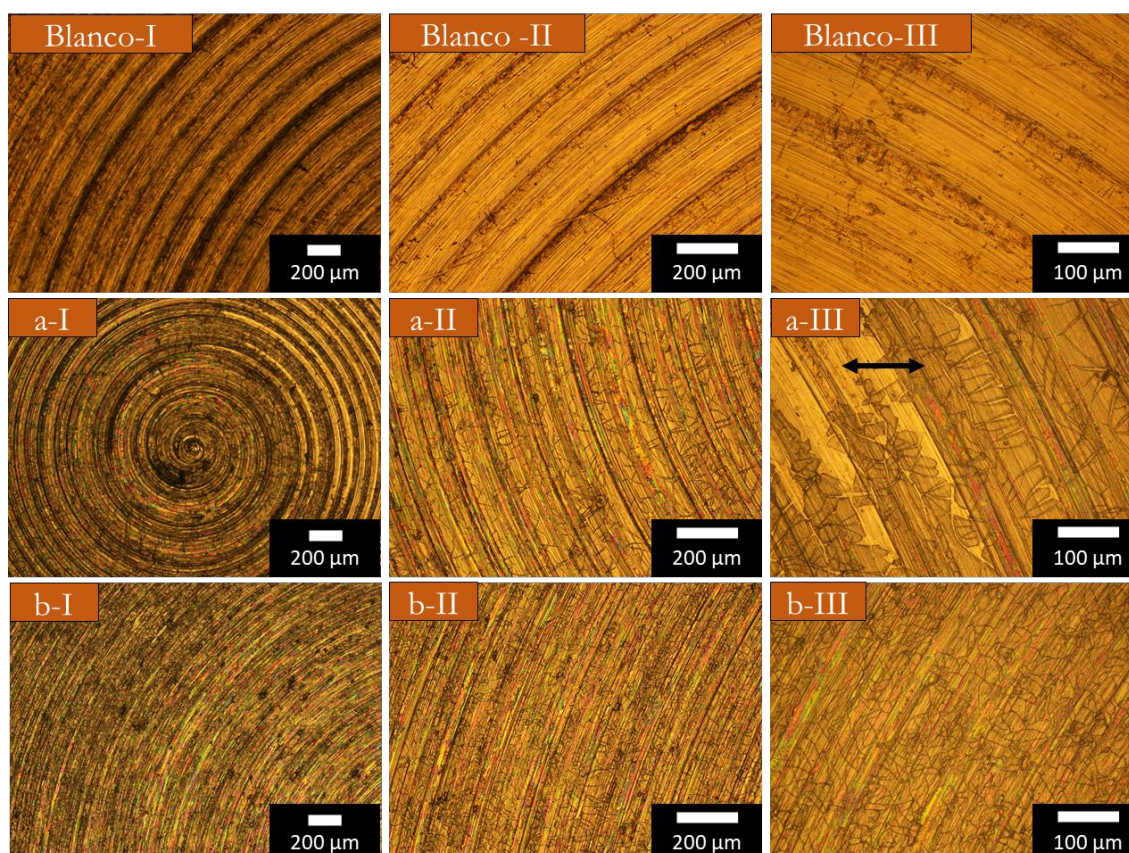


Figura 4.3.6. Imágenes de microscopio óptico del titanio grado II: Blanco (sin film) y con el film (a) TB-atemporal y (b) TF-atemporal, donde (I), (II), (III) corresponden a los aumentos 5x, 10x y 20x, respectivamente.

En ambas muestras se observa que el film cubrió por completo el sustrato, pero también se observa la presencia de fisuras y grietas en la película depositada. Además, en el caso del film TB se aprecian algunas zonas donde el film se levantó del sustrato y se despegó de éste dejando en evidencia la diferencia entre el sustrato con y sin film (ver flechas en la Figura 4.3.6-a-III). El film TF presenta una gran densidad de fisuras, sin embargo, no se encontraron zonas apreciables donde este se haya levantado y despegado del sustrato. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos anteriormente para la deposición de este sistema sobre aluminio AA5052 y acero inoxidable.

A continuación, se presenta en la Figura 4.3.7 las imágenes obtenidas por SEM de las muestras TB y TF.

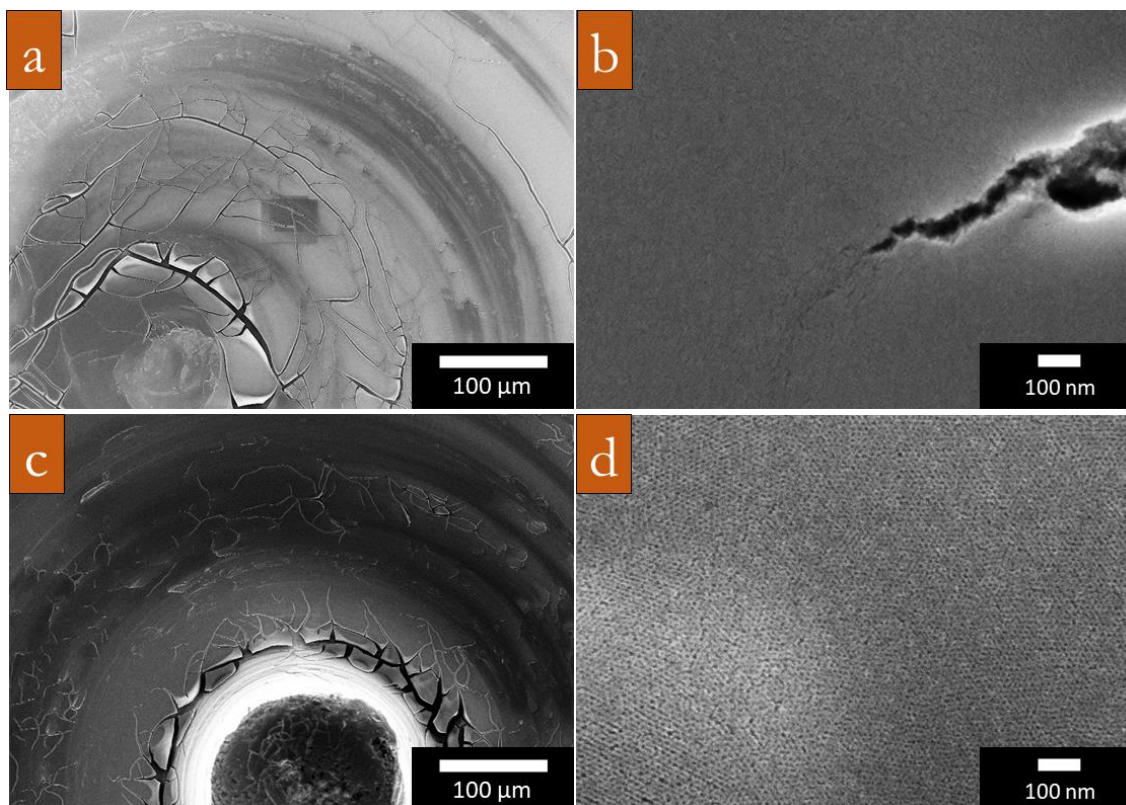


Figura 4.3.7. Micrografías SEM de la superficie de la muestra TB (a-b) y TF (c-d).

En la Figura 4.3.7-a y c se observan grietas y fisuras en los films confirmando lo observado con el microscopio óptico. Este comportamiento es similar a los films preparados por spray sobre aluminio AA5052 para los que se encontraron grietas y fisuras a lo largo de toda la superficie. Este inconveniente podría ser solucionado a través de la deposición de una segunda capa de film. Si bien, esta segunda capa también contará con grietas y fisuras ya que estas aparecen como consecuencia de la técnica de deposición, se espera que con la segunda capa se logre cubrir por completo el sustrato y no quede titanio expuesto al medio. En la Figura 4.3.7-b y d se observa el arreglo de poros del film característico de los óxidos moldeados con Brij58 y F127 respectivamente. En el film TB se observa una de las grietas y cabe destacar que el tamaño de los poros obtenidos con este molde es menor que el obtenido cuando se utiliza F127.

Posteriormente, se evaluaron cambios en las propiedades superficiales determinando el valor del ángulo de contacto de las muestras. En la

Tabla 4.3.2 se presentan los valores obtenidos y en la Figura 4.3.8, las fotos tomadas al momento de la medición.

Tabla 4.3.2. Valores de ángulo de contacto del titanio con y sin film.

Muestra	Ángulo de contacto (°)
Ti sin marcas circulares*	71 ± 1
TF - atemporal	34 ± 4
TB - atemporal	59 ± 6

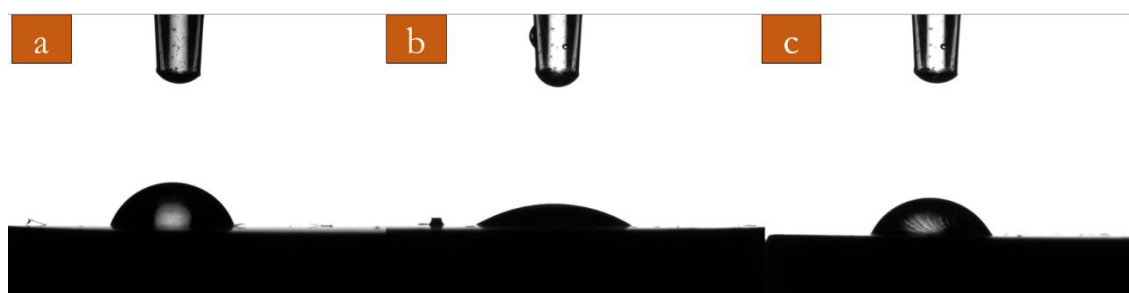


Figura 4.3.8. Fotografías de gotas de agua depositadas sobre (a) titanio sin film, (b) TF-atemporal, (c) TB-atemporal a partir de las cuales se determinaron los ángulos de contacto.

Se observa una disminución en el ángulo de contacto, por lo que la superficie se vuelve más hidrofílica. También se ve una diferencia entre los sistemas TF y TB por lo que se podría modificar las propiedades superficiales del titanio variando el surfactante y con él, el diámetro de poro. Los valores obtenidos están dentro del rango de los medidos para las muestras preparadas por *spin coating*.

Luego, se realizó la funcionalización con azul de metileno de los films TB y TF para evaluar la porosidad accesible de manera cualitativa. En la Figura 4.3.9 se presentan las imágenes de los films antes y después de la funcionalización.



Figura 4.3.9. Imágenes ópticas del FDM: TB-atemporal antes (arriba-izquierda) y después (abajo-izquierda); TF-atemporal antes (arriba-derecha) y después (abajo-derecha) de su inmersión en azul de metileno.

Se observa en la Figura 4.3.9 que ambas muestras tienen una coloración azul por lo que presentan una porosidad accesible. Además, el sistema TB presenta una zona donde no se aprecia coloración, que coincide con las imágenes tomadas con el microscopio óptico en donde una parte del film se levantó y se desprendió del sustrato. En términos generales, las muestras presentan una coloración más homogénea que la obtenida en el sistema SF-atemporal, lo que podría indicar que estos sistemas son más parejos en cuanto espesor.

Se midieron las muestras por difracción de Rayos X para determinar si ocurrió la cristalización del óxido de titanio. Los difractogramas medidos fueron similares a los obtenidos para los films preparados por *spin coating*. Por lo tanto, tampoco ocurrió la formación de la fase anatasa en estas muestras.

4.4 ZrO₂ MESOPOROSO

En esta sección se aborda el estudio de la preparación de FDMs de ZrO₂ usando F127 como agente moldeante sobre titanio grado II por la técnica de *spin coating*. Las probetas utilizadas, la preparación del sol, el método de consolidación de los films y su tratamiento térmico se encuentran detallados en el Capítulo 2.

Los films de ZF se depositaron a 3000, 4500 y 6000 rpm por 20 segundos con una aceleración igual en módulo a la velocidad utilizada respectivamente (rpm/s). A través de una inspección visual se comprobó que el film fue depositado correctamente para luego proceder a las siguientes etapas de tratamiento.

Luego del tratamiento térmico, los sustratos presentaron el mismo cambio de color observado en casos anteriores. Sin embargo, se presenta una diferencia con respecto a los otros sistemas ensayados debido a que estos se ven de un color azul, mientras que los anteriores eran incoloros. En la Figura 4.4.1 se presenta una imagen donde se observa la coloración mencionada.



Figura 4.4.1. Imágenes ópticas correspondientes a los films de ZF preparados por *spin coating* a 3000, 4500 y 6000 rpm (de izquierda a derecha, respectivamente).

Persistieron los inconvenientes para medir la porosidad y el espesor de los films por Reflectometría de Rayos X debido a la rugosidad de las muestras. Se realizaron medidas de difracción de Rayos X a bajos ángulos, pero en ninguna de las tres muestras se logró detectar el pico correspondiente al orden de los óxidos moldeados con F127.

Posteriormente, se observaron las muestras en el microscopio óptico para caracterizar la superficie. En la Figura 4.4.2 se presentan las imágenes obtenidas.

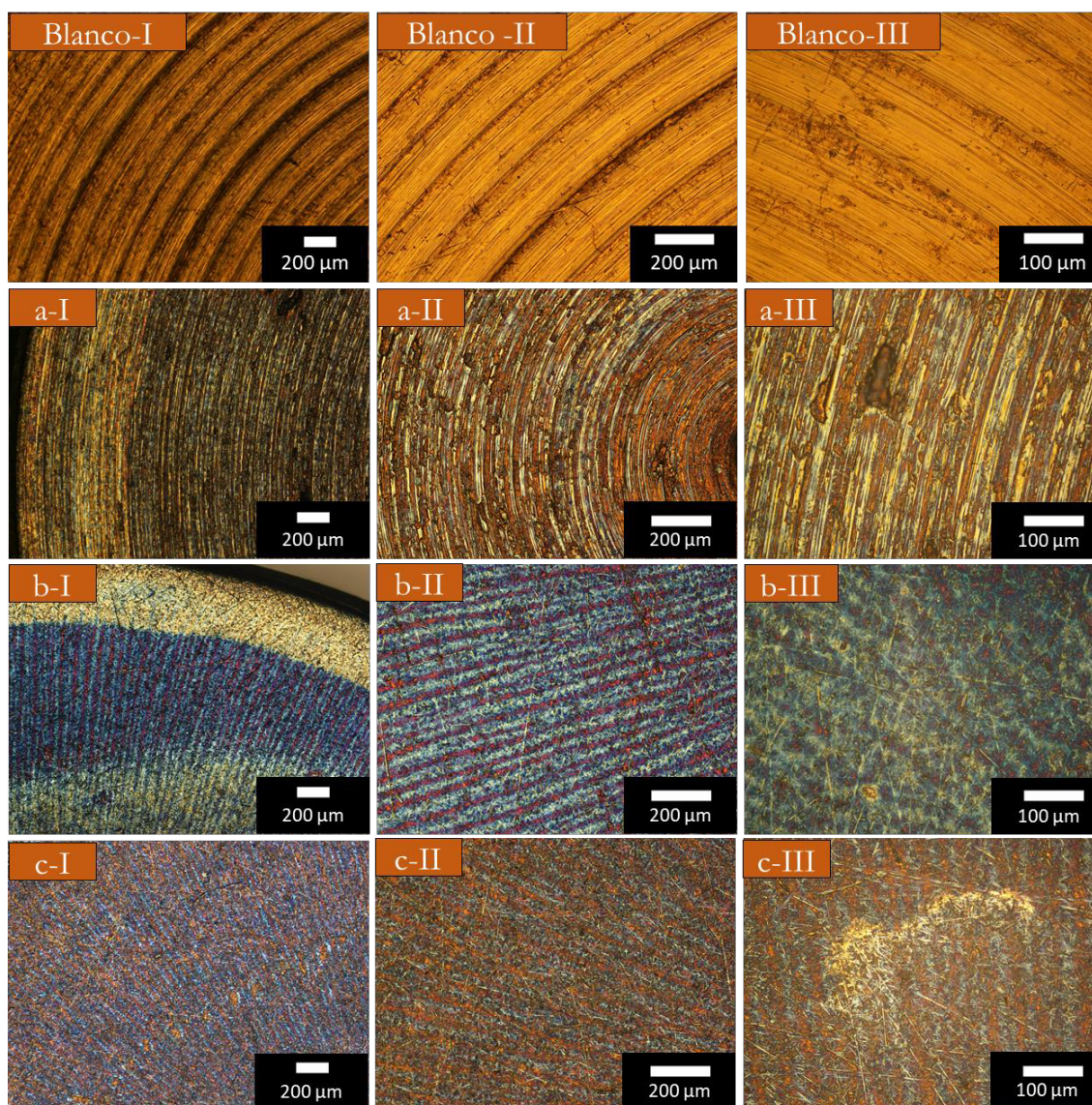


Figura 4.4.2. Imágenes de microscopio óptico del titanio grado II: Blanco (sin film) y con el film ZF. (a), (b), (c) corresponden a 3000, 4500 y 6000 rpm, respectivamente y (I), (II), (III) corresponden a los aumentos 5x, 10x y 20x, respectivamente.

Se observa en las tres muestras que el film cubre por completo el sustrato y no se aprecia deterioro de la superficie del mismo. Hay una marcada diferencia entre el color observado de los films de Zr y los de Ti y Si, dicha coloración azul se observa en las tres muestras, en algunas con mayor intensidad que en otras, pero dejando en evidencia que hay una diferencia entre los sistemas. En ninguno de los tres films se observan grietas o fisuras.

Luego se observó la muestra ZF-6000 rpm en el SEM para observar la superficie del film con mayor detalle. En la Figura 4.4.3 se presentan las micrografías obtenidas.

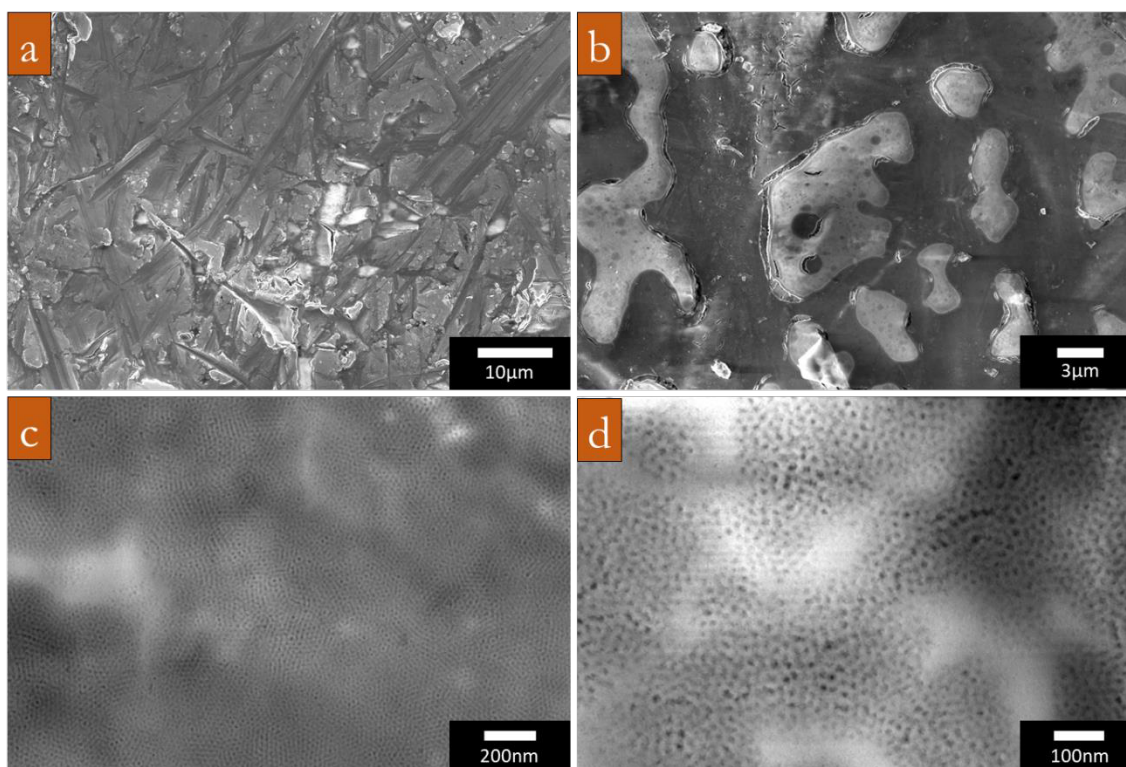


Figura 4.4.3. Micrografías SEM de la superficie de la muestra ZF – 6000 rpm.

Se observa en la Figura 4.4.3-a que el film cubre por completo la superficie, sin embargo, la rugosidad de ésta es mayor que la obtenida en los sistemas anteriores. Esto puede tener influencia en la coloración del film junto con lo observado en la Figura 4.4.3-b donde se observan ciertas inhomogeneidades en el film. En la Figura 4.4.3-c y d se observa el arreglo de poros característico de los óxidos moldeados con F127, aunque algunas zonas aisladas no presentan porosidad.

En la Tabla 4.4.1 se muestran los valores medidos del ángulo de contacto de las muestras y el blanco de titanio para evaluar los cambios en las propiedades superficiales. En la Figura 4.4.4 se presentan las imágenes tomadas con el equipo al momento de la medición.

Tabla 4.4.1. Valores de ángulo de contacto del titanio con y sin film ZF.

Muestra	Ángulo de contacto (°)
Ti con marcas circulares	80 ± 2
Ti sin marcas circulares	71 ± 1
ZF – 3000 rpm	82 ± 4
ZF – 4500 rpm	88 ± 7
ZF – 6000 rpm	84 ± 9

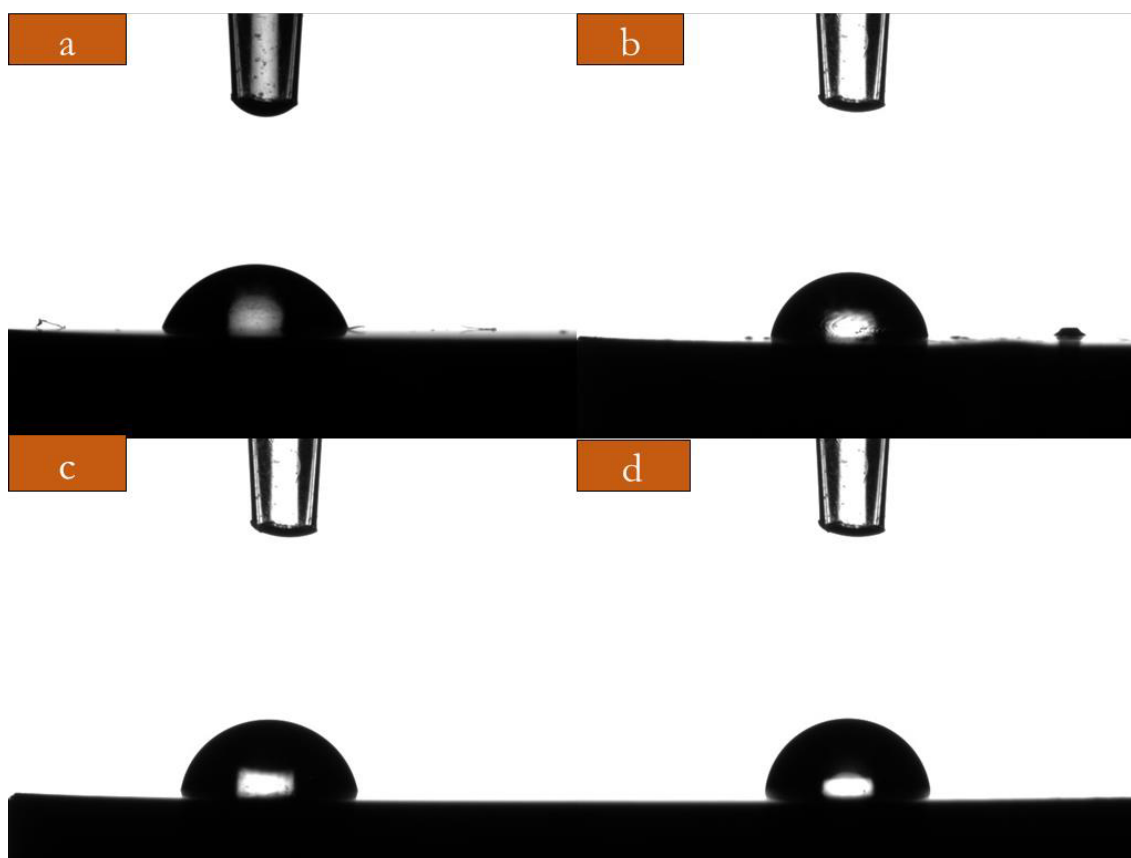


Figura 4.4.4. Fotografías de gotas de agua depositadas sobre (a) titanio sin film, (b) ZF-3000 rpm; (c) ZF-4500 rpm; (d) ZF-6000 rpm a partir de las cuales se determinaron los ángulos de contacto.

No se observa una variación significativa en el ángulo de contacto como consecuencia de la deposición de la película. Este valor puede verse afectado por la rugosidad del recubrimiento,¹⁸ la cual se vio en las imágenes SEM que es mayor que en los sistemas anteriores, lo que produce un aumento en el ángulo de contacto medido.

Debido a que los resultados obtenidos con este sistema no fueron muy alentadores y sumado a problemas para preparar estos mismos films sobre silicio y vidrio, se optó por no realizar de momento las pruebas por *spray*.

4.5 CONCLUSIONES

En este capítulo se abordó la preparación de FDMs por *spin coating* y *spray coating* sobre titanio grado II. Se probaron tres tipos de matrices de óxidos distintos para evaluar la posibilidad de recubrir homogéneamente este sustrato con ellos sin dañar el titanio. Se caracterizaron los films obtenidos mediante inspección visual e imágenes de microscopía óptica y electrónica de barrido, difracción de Rayos X, ángulo de contacto y funcionalización para evaluar la porosidad del sistema.

En primer lugar, se destaca que fue posible realizar la deposición de FDMs de óxidos de silicio, titanio y zirconio sobre titanio grado II, siguiendo los pasos tradicionales para la deposición sobre silicio y vidrio.

A través del SEM se confirmó que los sistemas presentan una porosidad en el orden de la mesoescala, y, además, los sistemas presentaron el arreglo de poros correspondiente al surfactante utilizado en los films de silicio y titanio. Mientras tanto, se observaron algunas diferencias en los films de zirconio. Principalmente en la rugosidad que presentaban y en el arreglo de poros, donde se hallaron zonas en el material en la cual no había poros.

Es importante destacar que no se observaron grietas ni fisuras en ninguno de los sistemas preparados por *spin coating*, y tampoco se detectó un deterioro en la superficie del sustrato. Estos resultados son alentadores ya que indican que será posible seguir utilizando la síntesis tradicional de estos films para depositarlos sobre titanio sin la necesidad de evaluar otras alternativas. Además, todos los FDMs obtenidos presentaron porosidad accesible, determinada a través de las pruebas realizadas con azul de metileno.

Por otro lado, la muestra preparada por *spray coating* del sistema SF no presentó grietas o fisuras, tal como había ocurrido a la hora de depositar este mismo sistema sobre aluminio o acero inoxidable, por lo que pasa a ser una alternativa interesante para recubrir piezas con geometrías complejas que serían difíciles de cubrir mediante *spin coating*.

Para finalizar, se destaca que se produjeron cambios en las propiedades superficiales de las muestras de silicio y titanio haciendo la superficie más hidrofílica. Esto puede resultar interesante para diversas aplicaciones.

Los resultados presentados en este capítulo son alentadores para seguir estudiando el uso de FDMs sobre superficies metálicas para protegerlas, pero también, como en el caso del titanio, para otras aplicaciones relacionadas con la osteointegración, siendo este un campo a explorar con más profundidad.

4.6 BIBLIOGRAFÍA

1. Peters, M., Kumpfert, J., Ward, C. H. & Leyens, C. Titanium alloys for aerospace applications. *Adv Eng Mater* **5**, 419–427 (2003).
2. Rack, H. J. & Qazi, J. I. Titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C* **26**, 1269–1277 (2006).
3. Veiga, C., Davim, J. P. & Loureiro, A. Properties and applications of titanium alloys: A brief review. *Reviews on Advanced Materials Science* **32**, 133–148 (2012).
4. Balazic, M., Kopac, J., Jackson, M. J. & Ahmed, W. Review: *Titanium and Titanium Alloy Applications in Medicine*. *Int. J. Nano and Biomaterials* vol. 1 (2007).
5. Liu, X., Chu, P. K. & Ding, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R: Reports* **47**, 49–121 (2004).

6. Karlsson, J., Atefyekta, S. & Andersson, M. Controlling drug delivery kinetics from mesoporous titania thin films by pore size and surface energy. *Int J Nanomedicine* **10**, 4425–4436 (2015).
7. Galli, S. *et al.* Local release of magnesium from mesoporous TiO₂ coatings stimulates the peri-implant expression of osteogenic markers and improves osteoconductivity in vivo. *Acta Biomater* **10**, 5193–5201 (2014).
8. Karlsson, J. *et al.* In vivo biomechanical stability of osseointegrating mesoporous TiO₂ implants. *Acta Biomater* **8**, 4438–4446 (2012).
9. Cecchinato, F. *et al.* Modulation of the nanometer pore size improves magnesium adsorption into mesoporous titania coatings and promotes bone morphogenic protein 4 expression in adhering osteoblasts. *Dental Materials* **32**, e148–e158 (2016).
10. Galli, S. *et al.* Osteoconductive Potential of Mesoporous Titania Implant Surfaces Loaded with Magnesium: An Experimental Study in the Rabbit. *Clin Implant Dent Relat Res* **17**, 1048–1059 (2015).
11. Galli, S. *et al.* Magnesium release from mesoporous carriers on endosseous implants does not influence bone maturation at 6 weeks in rabbit bone. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* **105**, 2118–2125 (2017).
12. Escobar, A. *et al.* Strontium Titanate (SrTiO₃) Mesoporous Coatings for Enhanced Strontium Delivery and Osseointegration on Bone Implants. *Adv Eng Mater* **21**, (2019).
13. Escobar, A. *et al.* Antibacterial Mesoporous Titania Films with Embedded Gentamicin and Surface Modified with Bone Morphogenetic Protein 2 to Promote Osseointegration in Bone Implants. *Adv Mater Interfaces* **6**, (2019).
14. Escobar, A. *et al.* Mesoporous titania coatings with carboxylated pores for complexation and slow delivery of strontium for osteogenic induction. *Appl Surf Sci* **510**, (2020).
15. López-Álvarez, M. *et al.* Osteogenic effects of simvastatin-loaded mesoporous titania thin films. *Biomedical Materials (Bristol)* **13**, (2018).
16. Ruiz Coman, F. Recubrimientos multifuncionales para la protección de superficies metálicas. (Instituto Sabato UNSAM CNEA, 2023).
17. Zhao, H. *et al.* Effect of Surface Roughness on Corrosion Resistance of Sol-Gel Coatings on AA2024-T3 Alloy. *J Electrochem Soc* **162**, C718–C724 (2015).
18. Butt, H. J. *et al.* Contact angle hysteresis. *Curr Opin Colloid Interface Sci* **59**, (2022).
19. Quéré, D. Wetting and roughness. *Annu Rev Mater Res* **38**, 71–99 (2008).
20. Torresan, M. F. *et al.* Emissive Platforms Employing NaYF₄-based Upconverting Nanoparticles and Mesoporous Metal Oxide Thin Films. *Eur J Inorg Chem* **2021**, 2343–2352 (2021).
21. Angelomé, P. C. *et al.* Mesoporous anatase TiO₂ films: Use of Ti K XANES for the quantification of the nanocrystalline character and substrate effects in the photocatalysis behavior. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 10886–10893 (2007).

DESARROLLO DEL SISTEMA NANOPARTÍCULAS - FILMS DELGADOS MESOPOROSOS SOBRE METALES

5.1 INTRODUCCIÓN

En los Capítulos 3 y 4 se ha presentado el avance en la síntesis de FDMs sobre superficies metálicas con el objetivo de lograr recubrimientos protectores. Los FDMs ofrecen una protección barrera ya que aíslan al sustrato del medio y tienen la capacidad de incorporar moléculas en los poros. Estas propiedades pueden ampliarse incorporando nanopartículas al sistema, que sean las encargadas de brindar una protección activa, mientras el film se encarga de la protección pasiva. Estas nanopartículas pueden conferirle al film nuevas propiedades y pueden ser de distintos materiales.

Existen reportadas en bibliografía dos tipos de nanopartículas para incorporar a los FDMs. El primer tipo son nanopartículas de algún material que actúe como inhibidor de corrosión, como por ejemplo, nanopartículas de óxido de cerio. El segundo tipo consiste en nanopartículas mesoporosas que permitan incorporar moléculas que se liberen y actúen cuando ocurra algún defecto en el film. Este último tipo de nanopartículas ha despertado un gran interés en los últimos años para incorporarlas a estos sistemas, ya que, no solamente pueden incorporarse moléculas inhibidoras de corrosión, sino que pueden incorporarse moléculas que reaccionen ante un cambio de pH localizado sobre el sustrato indicando el lugar donde está ocurriendo la corrosión. También es posible incorporar nanopartículas cuya liberación del inhibidor de corrosión pueda controlarse mediante estímulos externos.¹⁻⁸ Para este uso no es necesario que las nanopartículas cubran por completo el sustrato, pero si es necesario que el FDM cubra por completo el sustrato y no presente grietas o fisuras.

Aprovechando el amplio conocimiento sobre síntesis y caracterización de nanopartículas (NPs) que posee el grupo de trabajo, en particular acerca de SiO₂ mesoporosa,⁹ sumado al conocimiento sobre la modificación de las propiedades de la superficie o el interior poroso de las partículas mediante funcionalización, se decidió explorar su uso combinado con FDMs.¹⁰⁻¹³ Así, en este capítulo se presenta el estudio de la síntesis de nanopartículas de SiO₂ mesoporosas. Luego, se muestra una alternativa para cargar las NPs con una molécula modelo, y finalmente se presenta la deposición de FDMs con las NPs sobre sustratos modelos y sustratos metálicos.

5.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SiO₂ MESOPOROSA

Se prepararon NPs de SiO₂ mesoporosas moldeadas con CTACl, con una estructura de poros esperada equivalente a la de la sílice mesoporosa MCM41 y morfología esférica utilizando dos

métodos de síntesis descritos en el Capítulo 2. Las NPs obtenidas se denominan NP T donde T corresponde a la temperatura a la cual se realizó la síntesis: 60 y 25°C.

En la Figura 5.2.1 se muestran las micrografías TEM de las NPs sintetizadas por ambos métodos, donde se puede apreciar la morfología y tamaño de las mismas.

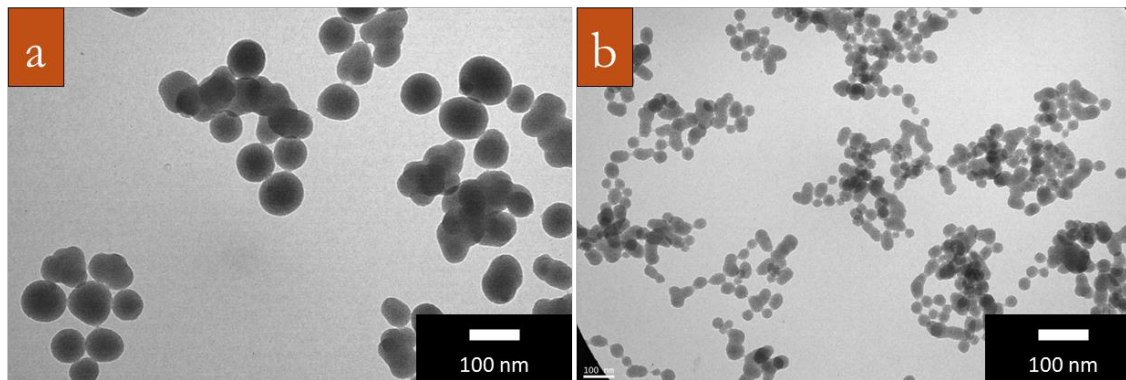


Figura 5.2.1. Micrografías TEM de las muestras (a) NP 60, (b) NP 25.

En la Figura 5.2.1 se observa la diferencia de tamaño de las partículas obtenidas por las dos rutas de síntesis. En la Figura 5.2.1-a se observan partículas de morfología esférica con una distribución de tamaño aceptable, la mayoría de las partículas rondan entre los 120 y 150 nm. En la Figura 5.2.1-b se observa que para el segundo método de síntesis las partículas son ostensiblemente más pequeñas, con diámetros de entre 30 y 50 nm. Además, se encuentran algunas partículas con morfología cilíndrica. Esto puede deberse a que la síntesis se lleva a cabo bajo agitación y esto conduce a que las partículas se deformen.

En principio, ambos tipos de partículas son aptas para utilizarlas junto con los FDMs para recubrir superficies metálicas, ya que los espesores de los films con los cuales se va a trabajar serán superiores a 150 nm y por ende se espera que las partículas queden cubiertas por completo con la película depositada. Sin embargo, en este trabajo, se optó por utilizar las NPs que dieron una morfología esférica, es decir, las NPs 60. Esto se debe a que su síntesis es más sencilla y rápida, ya que no es necesario calentar los precursores a 90°C previo a mezclarlos y dejar que ocurra la síntesis a temperatura ambiente. Además, el tiempo de reacción de las NPs 25 fue de 16 horas, mientras que las NPs 60 se dejaron reaccionando durante dos horas. A partir de acá, se hará mención a las partículas seleccionadas como NPs solamente.

Dado que en ninguna de las imágenes obtenidas por TEM se pudo observar la presencia de los poros en las NPs, debido a la resolución del instrumento utilizado, se decidió evaluar la porosidad de las partículas por un método alternativo. En la Figura 5.2.2 se presenta el reflectograma de Rayos X obtenido para un film de NPs preparado por *spin coating* tal como se describe más adelante.

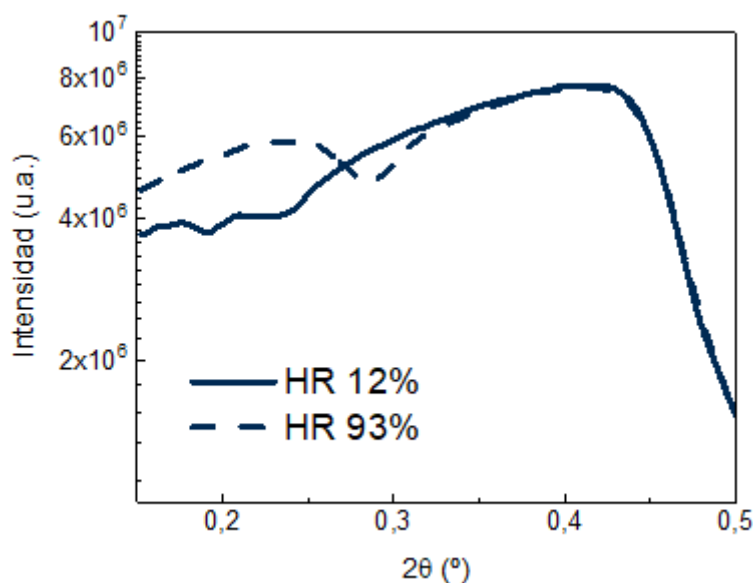


Figura 5.2.2. Reflectograma de Rayos X de un film de NPs por *spin coating* sobre silicio medido a baja y alta humedad.

Se observa un corrimiento del ángulo crítico de la muestra cuando es medida a alta humedad. Esto demuestra que las partículas sintetizadas son mesoporosas, ya que ocurre la condensación capilar dentro de los poros, provocando un cambio en la densidad electrónica de la muestra que se ve reflejado en el corrimiento del ángulo crítico.

5.3 CARGA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SiO_2

Las NPs sintetizadas se cargaron con azul de metileno, una molécula orgánica modelo, para evaluar la factibilidad de la incorporación de un inhibidor molecular de corrosión. Se seleccionó esta molécula debido al color que presenta, lo que permite comprobar fácilmente si se produjo la carga de las NPs. El procedimiento de carga de las NPs se realizó tal como se describe en el Capítulo 2. En la Figura 5.3.1 se presentan las imágenes de las NPs antes y después de la carga.



Figura 5.3.1. Fotografías de las nanopartículas antes (a) y después (b) de la incorporación de azul de metileno.

En la Figura 5.3.1-b se observa que las partículas presentan una coloración azulada lo cual indica que el azul de metileno ha sido incorporado dentro de estas. Luego de la carga, se centrifugaron las partículas para eliminar el excedente de azul de metileno que no fue incorporado y las partículas se dejaron con el menor volumen de líquido posible para evitar que vayan liberando al medio las moléculas incorporadas. Estas partículas luego se resuspendieron en etanol y fueron usadas para realizar las muestras posteriores. En la siguiente sección se especifican las concentraciones usadas según la técnica de depósito.

5.4 FILMS DE NANOPARTÍCULAS

Luego de la carga de las NPs con azul de metileno se procedió a realizar la deposición de estas sobre vidrio y silicio por *spin coating* y *spray coating*. Para realizar los films de partículas se prepararon dos soluciones con distintas concentraciones, una para cada una de las técnicas de depósito. De aquí en adelante se llamará film o película de partículas al recubrimiento obtenido luego de realizar el proceso de deposición por cualquiera de los dos métodos a utilizar e independientemente del grado de recubrimiento o capas de partículas que pudieran quedar sobre el sustrato.

5.4.1 SPIN COATING

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para realizar films de partículas por la técnica de *spin coating*.

La concentración usada para realizar los films fue del 4 %m/m, seleccionada en base al trabajo realizado por Calvo *et al.*¹⁴ en el que se depositaron partículas similares. En este caso, se tomó como concentración el máximo propuesto dentro del rango recomendado. Los sustratos se lavaron primero con acetona y luego con etanol. Las velocidades usadas para realizar las películas fueron 2000, 4000, 6000 y 8000 rpm, con una aceleración igual en módulo que la velocidad (rpm/s). El volumen utilizado de suspensión fue de 50 μ L. En la Figura 5.4.1 se presenta, como ejemplo, la imagen de un sustrato luego de la deposición de las partículas.

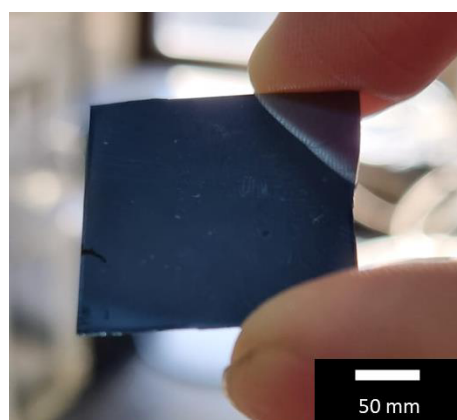


Figura 5.4.1 Fotografía de film de partículas preparado por *spin coating* a 4000 rpm.

Se observa la coloración azul sobre el sustrato característico de estas partículas cargadas con azul de metileno, el cual es un indicador de que las partículas quedaron depositadas sobre el mismo. Por lo tanto, esta estrategia de deposición de partículas sobre este tipo de sustratos es posible sin la necesidad de realizar algún tratamiento de activación. Debido a que es un método sencillo y efectivo se lo siguió usando a lo largo del trabajo para realizar este tipo de depósitos.

Luego de la inspección visual que confirmó que las partículas se encontraban depositadas sobre el sustrato, estos se observaron en el SEM para obtener más detalle de la superficie y evaluar la homogeneidad del recubrimiento. En la Figura 5.4.2 se presentan las micrografías obtenidas y se compara entre los dos extremos de velocidades empleadas.

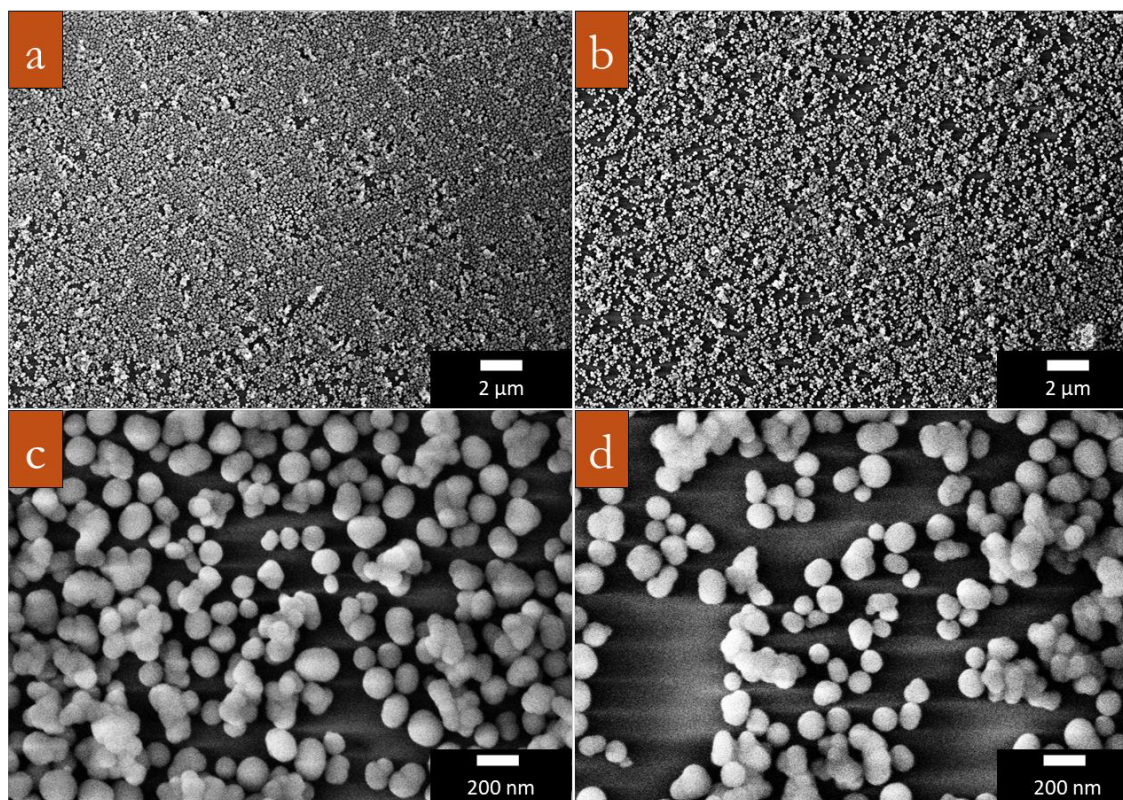


Figura 5.4.2. Micrografías SEM de la superficie de los films de partículas preparadas por *spin coating* a (a y c) 2000 rpm y (b y d) 8000 rpm, observados a diferentes magnificaciones.

En la Figura 5.4.2-a y b, se puede comparar la cobertura del sustrato entre la velocidad más baja y más alta empleadas. Se observa que el film realizado a 2000 rpm tiene una mayor cantidad de partículas que el film preparado a 8000 rpm. Esto es análogo a lo que ocurre cuando se depositan FDMs que a medida que se emplea una velocidad más alta, el film es más delgado. En este caso, llevado a las partículas, a velocidades más altas la cantidad de partículas que quedan depositadas es menor. En la Figura 5.4.2-c y d se observa que hay más de una capa de partículas para ambas velocidades, y también se sigue viendo lo observado a menores aumentos: a velocidades más bajas hay mayor cantidad de partículas. Es importante destacar que ambos casos las NPs cubren por completo el sustrato y por exceso de lo necesario para la aplicación deseada. No es necesario tener tanta cantidad de partículas sobre el sustrato o que lo cubran por completo, por lo que se deberá ajustar la concentración de la solución de las

partículas hasta encontrar la óptima para tener un buen recubrimiento sin desperdicio de partículas.

5.4.2 SPRAY COATING

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para depositar films de partículas sobre vidrio y silicio por la técnica de *spray coating*.

Se partió de 10 mg de NPs cargadas con azul de metileno a las cuales se les agregó 6 g de etanol obteniéndose así una concentración de 1,6 %m/m. Se decidió usar una concentración menor que en el caso anterior debido a que el *spray coating* utiliza un volumen de solución mayor para depositar una película que el *spin coating*. Por este motivo, se eligió esta concentración ya que no está tan alejada del rango sugerido para *spin coating* mencionado anteriormente y, además, se tiene un volumen de solución adecuado para lograr cubrir varios sustratos con esa cantidad de partículas. Los sustratos (vidrio y silicio) fueron lavados primero con acetona y luego con etanol.

Se realizaron hasta 3 pasadas de deposición de partículas por el método atemporal, es decir, se pulverizaron varios sustratos y luego de que se evaporara el solvente se realizaba otra deposición. En total, se obtuvieron muestras con una, dos y tres pasadas. Mediante inspección visual, gracias a la coloración azul de las partículas, se corroboró que estas fueron depositadas correctamente sobre el sustrato.

Teniendo la confirmación de que las partículas quedaron depositadas a través de la inspección visual, se procedió a observar las muestras en el SEM para evaluar el grado de cobertura del sustrato. En la Figura 5.4.3 se presentan las imágenes obtenidas.

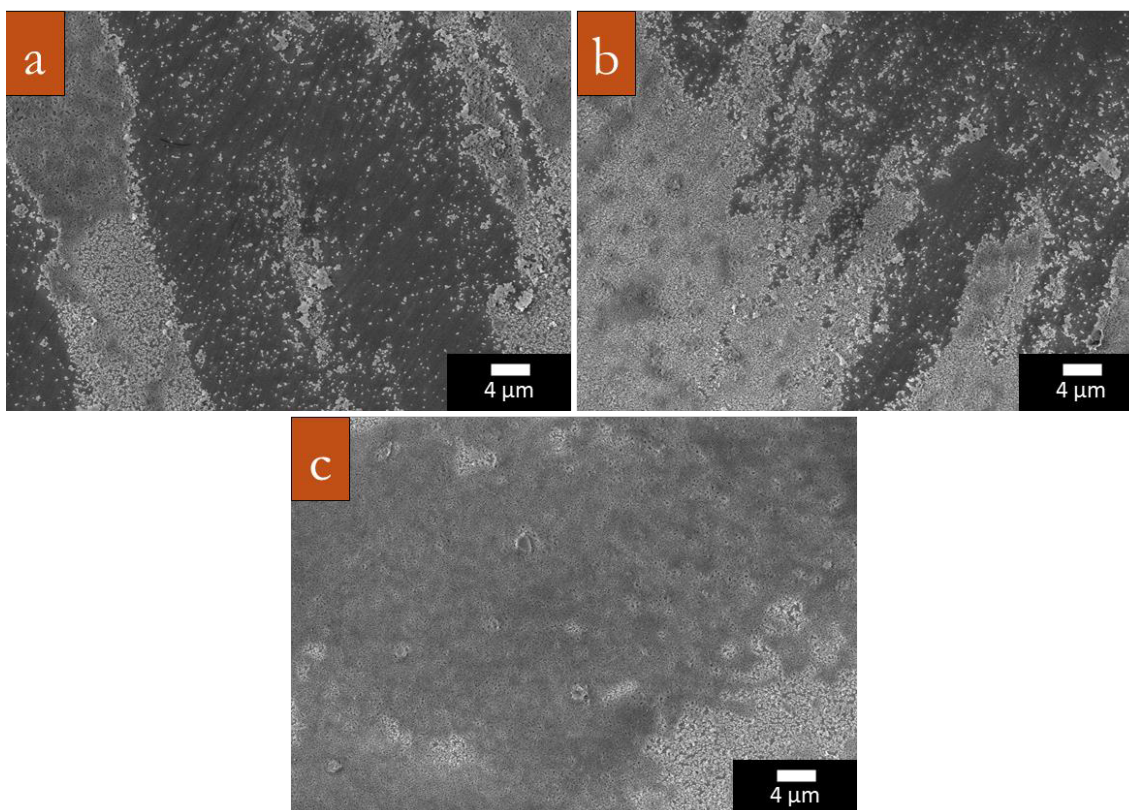


Figura 5.4.3. Micrografía SEM de la superficie de los films de partículas preparados por *spray coating* con: (a) una pasada, (b) dos pasadas, (c) tres pasadas, observadas a la misma magnificación.

A partir de las imágenes se puede comprobar que cuando se realizaron tres pasadas se logró una cobertura total del sustrato, mientras que para las muestras con una y dos pasadas se encuentran zonas donde el sustrato no tiene partículas. Por lo tanto, a medida que se aumenta el número de pasadas se logra una mayor cobertura del sustrato.

En la Figura 5.4.4 se presentan las imágenes SEM de las mismas muestras a mayor magnificación, para evaluar el estado de las partículas.

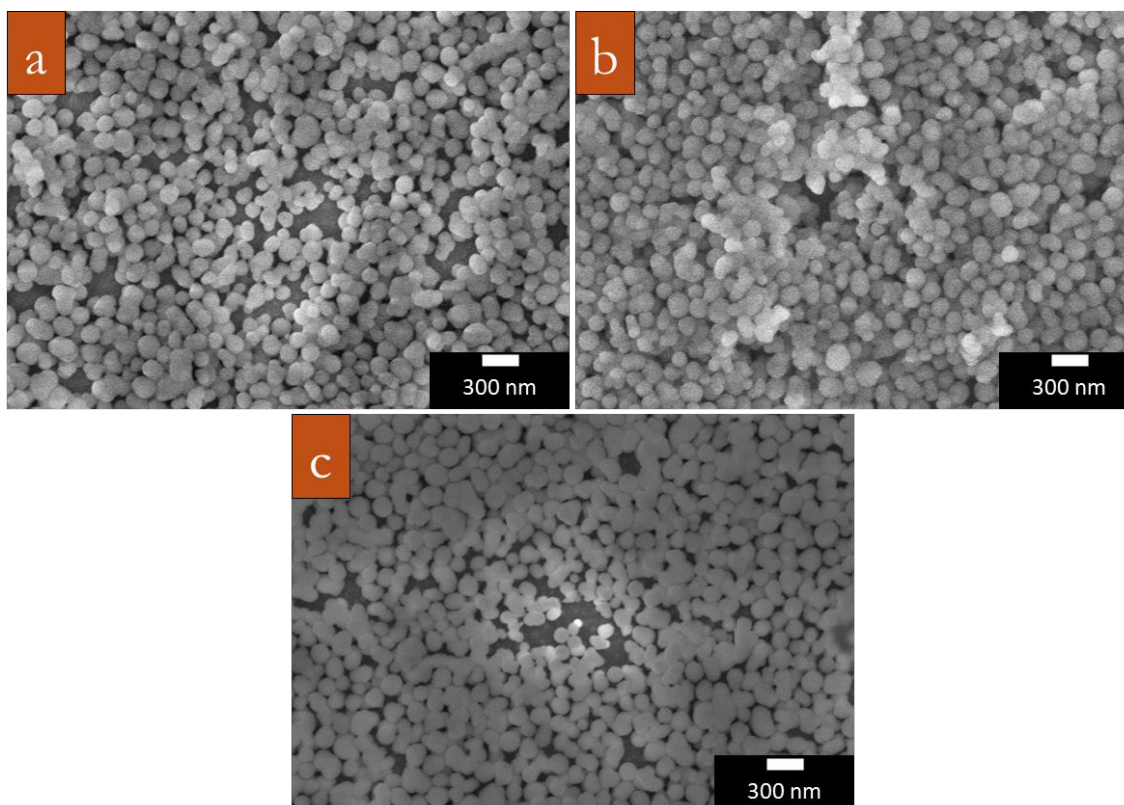


Figura 5.4.4. Micrografía SEM de la superficie de los films de partículas preparados por *spray coating* con: (a) una pasada, (b) dos pasadas, (c) tres pasadas, observadas a la misma magnificación.

Principalmente, se observa que hay varias capas de partículas, es decir, se logra observar que hay partículas que están sobre otras y no sobre el sustrato. También hay algunas regiones donde se ve el sustrato. A medida que aumenta el número de pasadas disminuye la cantidad de sitios vacíos. Esto ocurre como consecuencia del método de deposición: al estar formado el spray por gotas, la distribución de las partículas puede no resultar homogénea.

De todas maneras, para el uso que se les dará a estos sistemas, no es necesario lograr una cobertura total del sustrato, con la cantidad de partículas que se encuentran solamente con una pasada es suficiente para su aplicación. Por lo tanto, si bien con una única pasada el recubrimiento no es homogéneo ni total, es satisfactorio para el uso planificado. Posteriormente, se deberán llevar a cabo más ensayos realizando solamente una pasada, pero diluyendo más la solución de partida para lograr depositar una cantidad de partículas menor. De esta manera, sería posible alcanzar un espesor total de partículas acorde a los espesores de los films mesoporosos.

5.5 FILMS MESOPOROSOS Y NANOPARTÍCULAS

Una vez demostrado que es posible depositar estas partículas cargadas sobre vidrio y silicio, se realizaron las pruebas del sistema deseado sobre estos mismos sustratos y como prueba final sobre aluminio y titanio. El sistema final debe estar compuesto por las NPs y por el FDM. Por lo tanto, los sistemas que se estudiaron y se presentan a continuación implican la deposición de partículas por alguno de los dos métodos detallados anteriormente y luego la deposición del

FDM por *spin coating* o *spray coating*. También se ensayó la deposición mediante ambas técnicas, en un único paso, de una mezcla del sol precursor del FDM con las NPs.

5.5.1 NANOPARTÍCULAS DEPOSITADAS POR SPIN COATING

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para los sistemas en los cuales se depositaron las NPs por *spin coating* y los FDMs por *spin* o *spray coating*.

La solución empleada para depositar las NPs fue la misma que la utilizada en las pruebas presentadas en la sección anterior, por lo que la concentración de partículas es la misma. Las NPs fueron depositadas sobre el silicio a una velocidad de 4000 rpm y una aceleración igual en módulo a la velocidad (rpm/s). La suspensión de las partículas fue sonicada previo a la deposición durante cinco minutos aproximadamente para desarmar agregados de partículas si los hubiera y obtener una suspensión más homogénea.

Mediante una inspección visual se comprobó que las partículas estaban depositadas sobre el sustrato debido a la ligera coloración azul, propia del azul de metileno. Luego, se procedió a realizar la deposición del film sobre estas muestras.

El sol utilizado fue de TiO_2 con F127 como surfactante (TF), cuya preparación se encuentra detallada en el Capítulo 2. La velocidad usada en el *spin coating* para depositar el film fue de 4000 rpm con una aceleración en módulo igual a la velocidad (rpm/s) y el sol se dejó caer mientras el sustrato estaba girando. Mientras que para el film preparado por *spray coating* se usó el método atemporal. Una vez depositados los films, se realizó el tratamiento térmico detallado en el Capítulo 2.

En la Figura 5.5.1 se presentan las imágenes SEM de la vista superior de las muestras preparadas.

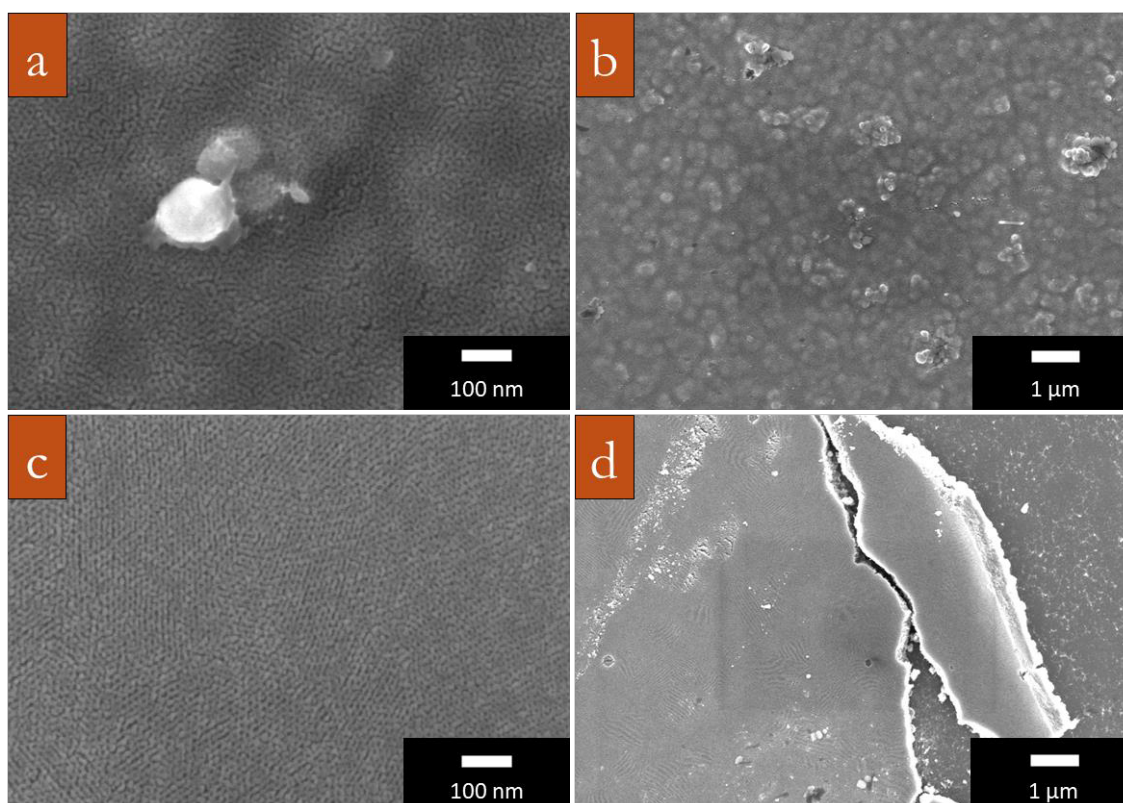


Figura 5.5.1. Micrografía SEM de la superficie de las muestras de partículas depositada por spin coating a 4000 rpm recubiertas con films TF preparados por (a-b) *spin coating* a 4000 rpm, (c-d) *spray coating* por el método atemporal.

En la Figura 5.5.1-a y c se observa la estructura de poros característica de los films de TiO_2 moldeados con F127 independientemente de la técnica usada para depositar el film. Es positivo que el film siga teniendo un arreglo de poros pese a tener una capa de partículas debajo, este resultado está acorde a resultados previos obtenidos en el grupo para otros sistemas similares.^{15,16} Por otra parte, en la Figura 5.5.1-a se observa en algunas zonas un gris más claro y en otras más oscuro, esto indica que debajo de las zonas donde se observa el gris claro se encuentren algunas partículas de SiO_2 . La superficie del film preparado por *spin coating* no presenta grietas o fisuras, mientras que la muestra preparada por *spray coating* presenta algunas grietas y zonas donde se levantó el film.

En la siguiente figura se presenta con más detalle algunas zonas del film TF depositado por *spray coating* donde parte del mismo se despegó.

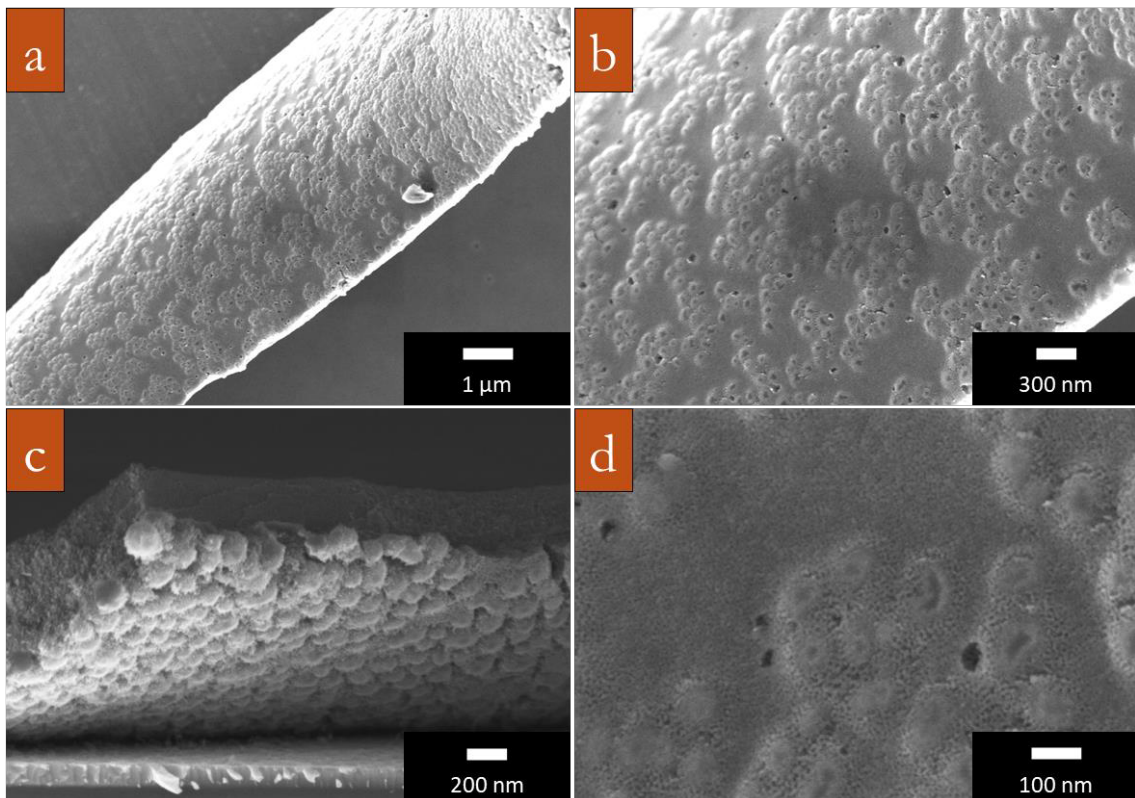


Figura 5.5.2. Micrografías SEM de la muestra con FDM depositado por *spray coating* en zonas donde se separó la película del sustrato.

Se puede observar en la Figura 5.5.2 que las partículas quedaron adheridas al film en las zonas donde éste se despegó del sustrato. Por otra parte, es posible observar cómo estaban distribuidas las NPs debajo del film: en la Figura 5.5.2-c se ve una sola capa de partículas y el film con un espesor mucho mayor que la capa de partículas. En la Figura 5.5.2-b y d se observan algunos puntos negros o huecos indicando que antes había una partícula y la misma quedó adherida al sustrato o se despegó del film. Podemos concluir que se obtiene una buena distribución y cobertura de las NPs sobre el sustrato depositándolas por *spin coating*.

En la siguiente figura se presentan las micrografías SEM vistas de perfil de las muestras presentadas anteriormente.

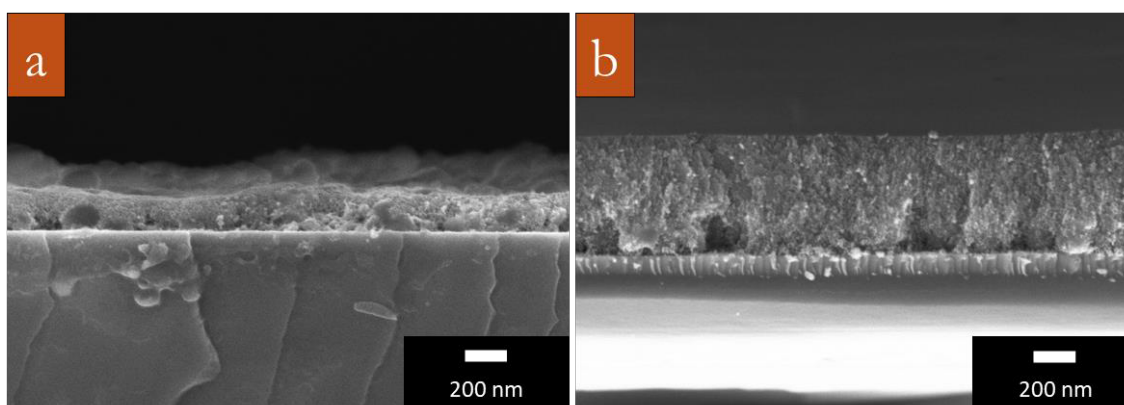


Figura 5.5.3. Micrografías SEM de perfil de la muestra cuyo film fue preparado por (a) *spin coating* y (b) *spray coating*.

En primer lugar, se puede observar en la Figura 5.5.3-b que no se ven NPs sobre el sustrato. Esto puede deberse al método de deposición del film, ya que la cantidad de sol depositado es mayor que para *spin coating* y tarda más tiempo en evaporarse el solvente, dando lugar a que las partículas puedan moverse. Sumado a lo anterior, la posición vertical del sustrato ayudaría al movimiento de las partículas cuando tengan el sol depositado. Por este motivo, pueden llegar a encontrarse algunas zonas sin partículas sobre el sustrato. En cuanto a los espesores de los films se puede observar que son muy distintos. El film preparado por *spin coating* tiene un espesor de 180 ± 10 nm mientras que el film preparado por *spray coating* tiene un espesor de 590 ± 30 nm. Por otra parte, el film preparado por *spin coating* presenta mayor rugosidad y variación de espesor dependiendo de la zona en que se mida, esto posiblemente sea efecto de las NPs que están por debajo, ya que el film tratará de imitar la topografía de la superficie debido a que el espesor del film no es mucho mayor que el tamaño de las partículas.^{15,16} Esto no ocurre con el film cuyo espesor es mayor, casi tres veces el anterior, en el que no se aprecia este efecto.

Otro aspecto importante a destacar en estas muestras es que luego del tratamiento térmico no se observó la coloración azul del sistema. Este cambio se debe a la temperatura final usada del tratamiento térmico (350°C) a la cual el azul de metileno no es estable ya que se empieza a descomponer a temperaturas por encima de los 190°C . Por lo tanto, este sería un punto a tener en cuenta cuando se realicen las pruebas con un inhibidor de corrosión.

Teniendo en cuenta los resultados presentados en esta sección, la técnica con la que se obtuvieron mejores resultados para depositar los films fue *spin coating*.

5.5.2 NANOPARTÍCULAS DEPOSITADAS POR SPRAY COATING

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para los sistemas en los cuales se depositó las NPs por *spray coating* y los FDMs por *spin* o *spray coating*.

La solución empleada para depositar las NPs fue la misma que la utilizada en las pruebas para los films de partículas. Las NPs se depositaron haciendo solo una pasada. Por otro lado, se utilizó el sol SF con una dilución 2:1 de etanol para la preparación de los FDMs. Los films se depositaron

bajo las mismas condiciones detalladas en la sección anterior, tanto para *spray coating* como *spin coating*.

Luego de corroborar que las NPs habían sido depositadas sobre el sustrato y que el film no arrastró las partículas en la deposición, se procedió a realizar el tratamiento térmico cuya temperatura final fue de 350°C.

Luego del tratamiento térmico se realizó la inspección visual de las muestras, las cuales no tenían la coloración azul característica de la molécula cargada en las NPs tal como se observó en las muestras discutidas en las secciones anteriores. Sin embargo, se pudo observar que las partículas seguían depositadas ya que el film presentaba un leve tono blanquecino. En la Figura 5.5.4 se presentan las micrografías SEM para observar la superficie de las muestras.

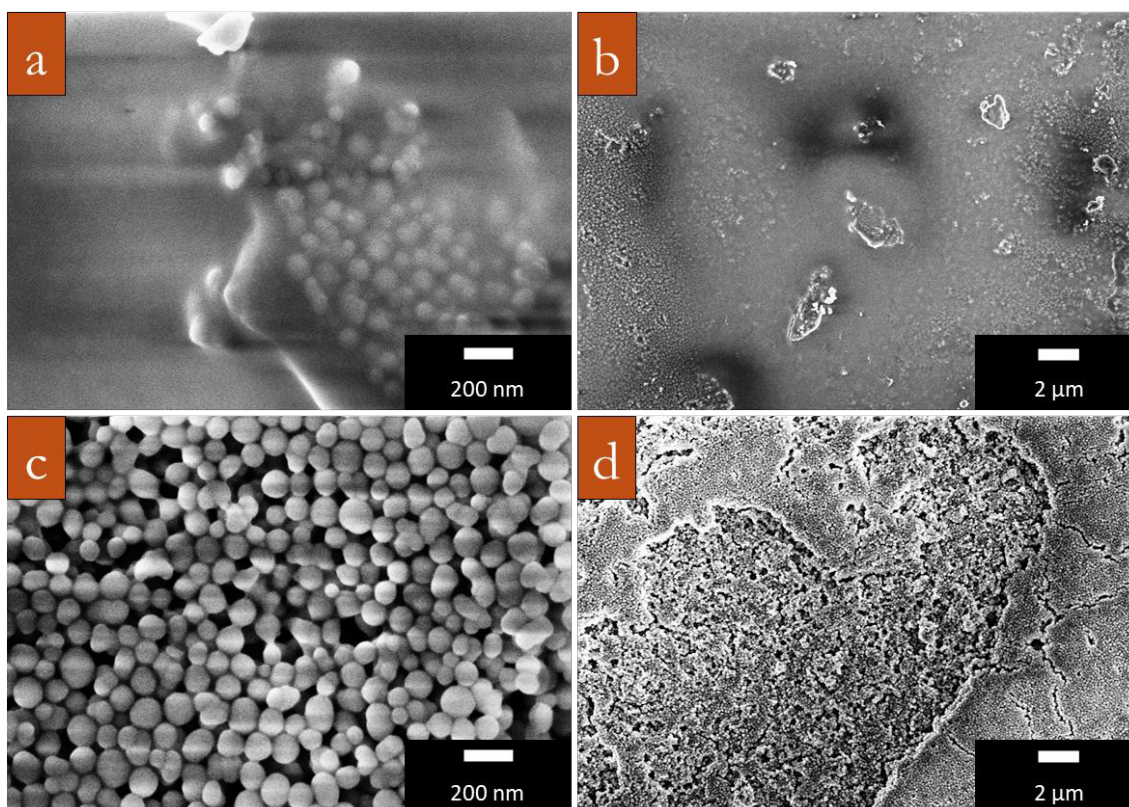


Figura 5.5.4. Micrografías SEM de la superficie de las muestras de partículas depositadas por *spray coating* cubiertas con films SF preparados por (a-b) *spin coating* a 4000 rpm, (c-d) *spray coating* por el método atemporal.

En la Figura 5.5.4-a se observa el arreglo de poros correspondientes a los óxidos moldeados con F127 y se aprecia debajo del film un cúmulo de partículas. En la Figura 5.5.4-b se observa la superficie de la muestra donde se puede ver que el film logró cubrir en su totalidad a las partículas depositadas. En la Figura 5.5.4-c y d se observan las partículas depositadas, lo cual indica que la deposición del film por *spray coating* no fue exitosa. Estas observaciones muestran que el sol no alcanzó a cubrir por completo el sustrato, por lo que habría que aumentar el tiempo de pulverización o diluir las NPs para que haya una menor cantidad de ellas. Por lo tanto, bajo las condiciones ante las cuales se realizaron estas muestras, la mejor opción para realizar el film es el *spin coating*.

En la siguiente figura se muestran las micrografías SEM de la vista de perfil de las muestras vistas anteriormente.

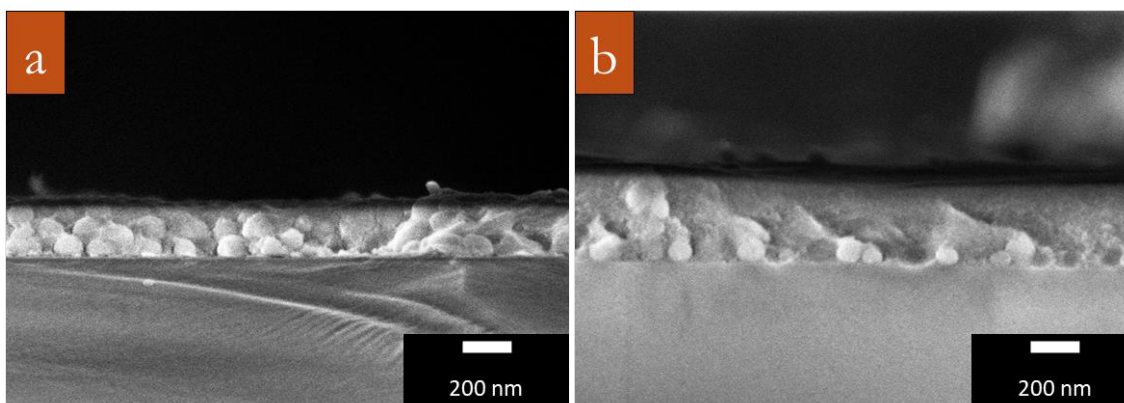


Figura 5.5.5. Micrografías SEM de perfil de la muestra cuyo film fue preparado por (a) *spin coating* y (b) *spray coating*.

Se observa en ambas imágenes la capa de partículas depositada sobre el sustrato y el film por encima de ella. El espesor del film preparado por *spray coating* es mayor, 400 ± 30 nm, mientras que el depositado por *spin coating* tiene un espesor de 250 ± 5 nm. En la Figura 5.5.5-b se observa que las partículas se encuentran cubiertas por el film, mientras que en la Figura 5.5.4-c se observan las partículas sin film. Esta diferencia indica que combinando la deposición de NPs y el film por *spray coating* se obtienen muestras inhomogéneas, ya que dependiendo de la parte de la muestra que se sembró para ver en el SEM de la superficie y del perfil se observan situaciones muy distintas.

5.5.3 DEPÓSITO EN UN SOLO PASO

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para los sistemas en los cuales se preparó previamente una mezcla del sol y las NPs para luego realizar el FDM por *spin* o *spray coating* en un solo paso.

En la Tabla 5.5.1 se detallan las masas usadas para preparar la suspensión a partir de la cual se realizó el film posteriormente.

Tabla 5.5.1. Soles y masas usadas para preparar la suspensión para depositar el film.

Método de deposición	Sol	Masa (g)	Suspensión de NPs (g)
<i>Spin coating</i>	SF 1:1	0,9644	0,0701*
<i>Spray coating</i>	SF 1:3	2,0102	0,5234**

La concentración de la solución original era de: * 4% m/m y **1,6% m/m.

Las mezclas se resuspendieron por ultrasonido durante 10 minutos aproximadamente antes de realizar el recubrimiento. Para el *spin coating* se utilizó una velocidad de 4000 rpm y una aceleración igual en módulo a la velocidad (rpm/s). Para el *spray coating* se usó el método atemporal.

Luego de realizar los recubrimientos se inspeccionó visualmente para verificar el estado de la muestra y se procedió a realizar las etapas del tratamiento térmico usando una temperatura final de 350°C.

En la Figura 5.5.6 se presentan las micrografías SEM de la superficie de ambas muestras.

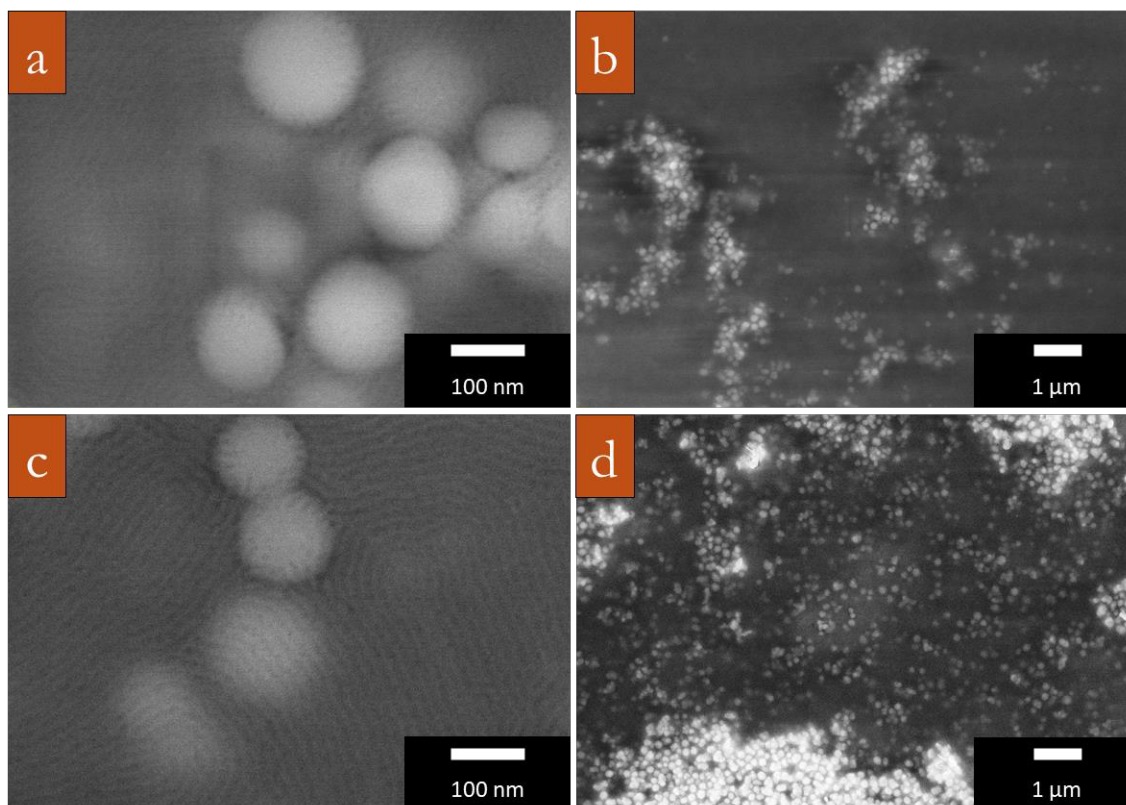


Figura 5.5.6. Micrografías SEM de la superficie a distintas magnificaciones de las muestras preparadas por (a-b) *spin coating* y (c-d) *spray coating*.

En la Figura 5.5.6-a y c se observa el arreglo de poros característico de los óxidos moldeados con F127 independientemente del método de deposición usado. Es importante que se haya obtenido un sistema ordenado a pesar de que se modificaron las condiciones del sol original al incorporarle las NPs. En ambas micrografías se observa una tonalidad de gris más claro correspondiente a las NPs que quedaron por debajo de la superficie del film. En las Figura 5.5.6-b y d se observa que el film cubrió por completo el sustrato y no se aprecian grietas ni fisuras. También se observa una diferencia en cuanto al número de partículas depositadas, hay una mayor cantidad de partículas en el film depositado por *spray coating* y en ambos casos se aprecia que la distribución de las partículas no es homogénea, ya que en algunas zonas se encuentran cúmulos de partículas.

En la Figura 5.5.7 se presentan las micrografías de la vista de perfil de las muestras.

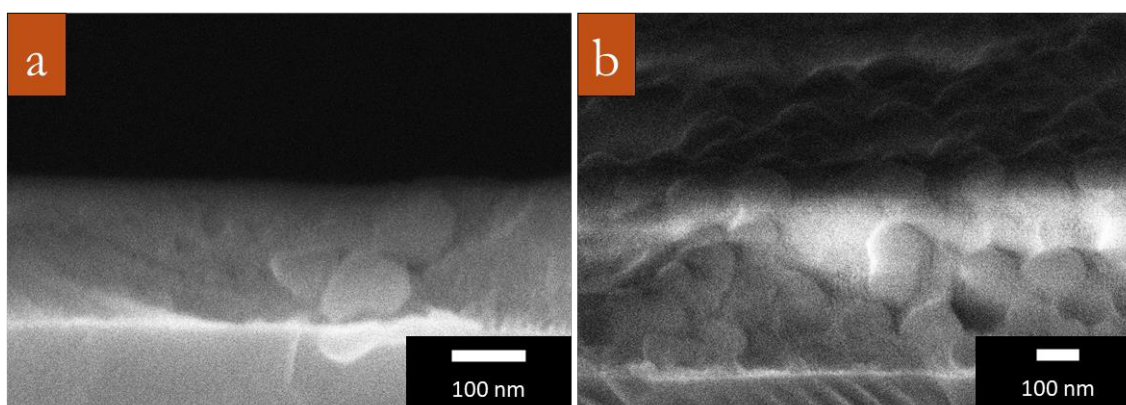


Figura 5.5.7. Micrografía SEM de perfil de la muestra preparada por (a) *spin coating* y (b) *spray coating*.

Se observa en la Figura 5.5.7-b una gran cantidad de NPs distribuidas en el espesor del film, tal como se vio en las micrografías SEM de la superficie para este método. En esta vista de perfil se observa a lo largo del espesor del recubrimiento partículas apiladas una encima de la otra y en el medio de estas el FDM. En el caso de la Figura 5.5.7-a no se logra apreciar una gran cantidad de partículas y el film es más homogéneo y menos rugoso. A partir de estos resultados, se puede concluir que es necesario realizar ajustes en la concentración de partículas utilizadas para este tipo de recubrimiento. En el caso del *spin coating* se debe usar una mayor concentración de partículas, mientras que para el *spray coating* a la inversa, se debe usar una menor concentración de partículas.

5.5.4 MUESTRAS PREPARADAS SOBRE METALES

En esta sección se presentan los resultados obtenidos usando titanio grado 2 y aluminio AA5052 como sustratos.

Para realizar estas muestras se seleccionaron los métodos y condiciones bajo los cuales se obtuvieron los mejores resultados al utilizar silicio o vidrio como sustratos, con el mero fin de evaluar la posibilidad de trasladar lo estudiado a metales.

La película de NPs y los films se depositaron por *spin coating* empleando una velocidad de 4000 rpm y una aceleración igual en módulo a la velocidad (rpm/s) para todos los casos.

Debido a resultados previos obtenidos para preparar films sobre aluminio AA5052 se optó por usar el sistema SF. Para depositar sobre titanio grado 2, en tanto, teniendo en cuenta los resultados mostrados en el Capítulo 4, se eligió TF como sol.

Mediante inspección visual se corroboró que las partículas fueron depositadas con éxito sobre ambos metales debido a la coloración azul. Luego, se procedió a depositar el film correspondiente en cada sustrato y posteriormente se llevaron las muestras a las etapas de tratamiento térmico donde la temperatura final fue de 300°C.

En la Figura 5.5.8 se presentan las micrografías SEM obtenidas para evaluar la superficie de la muestra de aluminio AA5052 con el film SF.

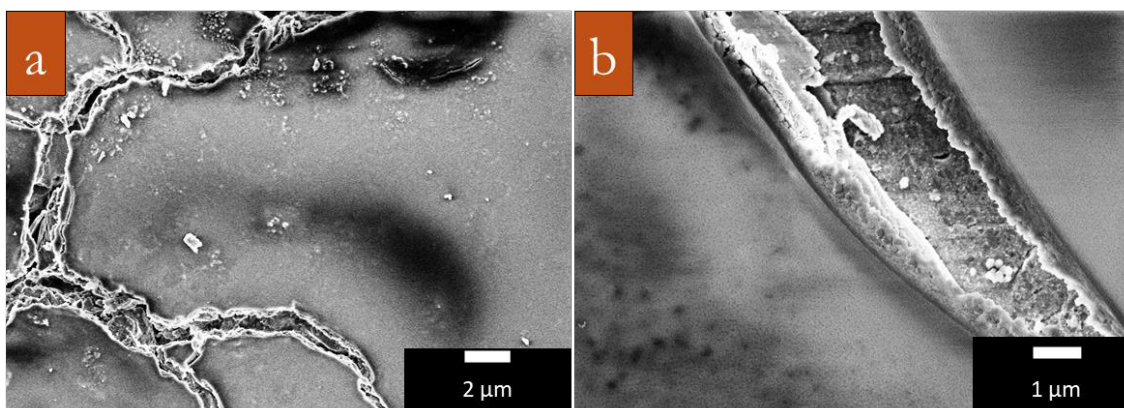


Figura 5.5.8. Micrografía SEM del film SF sobre aluminio AA5052 con la capa de partículas y el film depositados por *spin coating*.

Se observa a lo largo de todo el film grietas y fisuras las cuales no aparecían cuando se depositaba solamente el film sobre el aluminio AA5052. En la Figura 5.5.8-b se observa una fisura del film y debajo de este se ve el sustrato, el cual pareciera tener muy pocas partículas sobre él, mientras que en la parte inferior del film que se despegó se logran observar las NPs que estaban sobre el sustrato inicialmente. Las fisuras posiblemente se deban a la interacción del metal con las partículas. Si estas presentan una baja adherencia a la superficie metálica es esperable que durante el tratamiento térmico tiendan a desprenderse y provocar fisuras o delaminación. También la diferencia de expansión y contracción entre NPs, film y sustrato puede jugar un rol importante. Naturalmente, deberán realizarse más pruebas teniendo esto en cuenta. Algunas alternativas a ensayar son distintos tratamientos térmicos modificando la rampa de calentamiento y haciendo un enfriamiento más controlado. También es posible realizar algún tratamiento al sustrato para mejorar la adhesión de las partículas.

En la Figura 5.5.9 se presentan las micrografías SEM obtenidas para evaluar la superficie de la muestra de titanio grado 2 con el film TF.

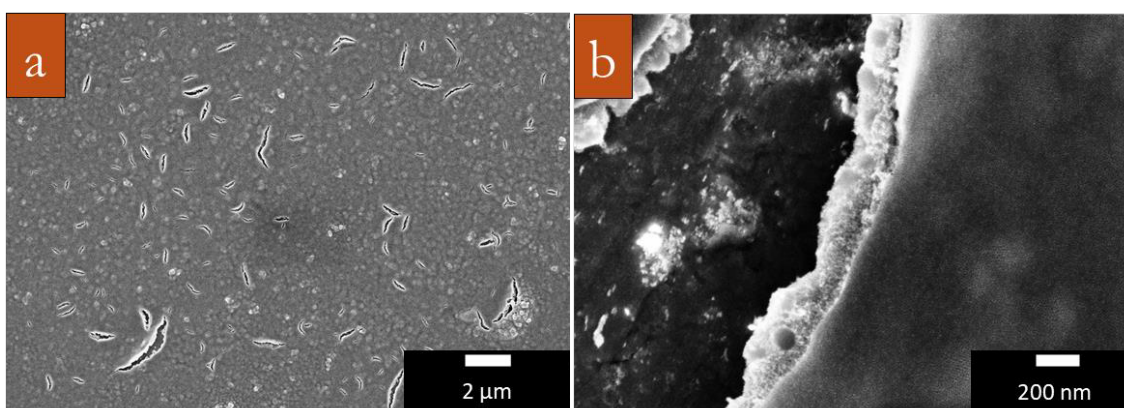


Figura 5.5.9. Micrografía SEM del film TF sobre titanio grado II con la capa de partículas y el film depositados por *spin coating*.

Se observa una gran cantidad de grietas en el film las cuales no se habían observado para este sistema sin nanopartículas, tal como se mostró en el Capítulo 4. En la Figura 5.5.9-b se aprecia una grieta y se logra ver el sustrato, el cual no tiene partículas depositadas sobre él,

probablemente porque quedaron adheridas al film. Posiblemente, de manera similar a lo que ocurrió con el aluminio, la adherencia de las NPs es menor para con el titanio que con el vidrio y silicio y el tratamiento térmico provoca que estas se levanten y tensionen ciertas zonas del film, provocando la formación de grietas.

En la Figura 5.5.10 se presentan las micrografías SEM de ambos sistemas para evaluar la estructura y el arreglo de poros del FDM.

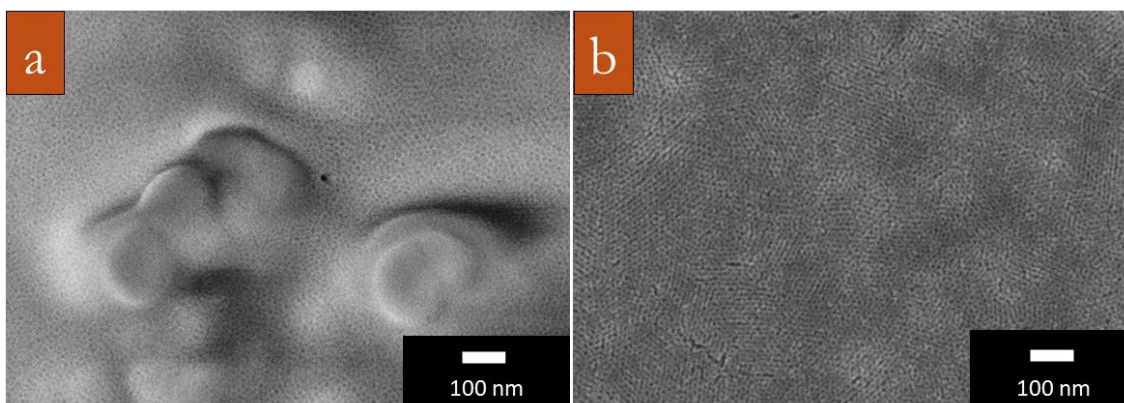


Figura 5.5.10. Micrografía SEM de la superficie de las muestras preparadas sobre (a) aluminio AA5052 y (b) titanio grado II.

Se observa en ambos sistemas el ordenamiento de poros característico de los óxidos moldeados con F127 donde los puntos más oscuros corresponden a los poros y las zonas más claras a la matriz del óxido de silicio (Figura 5.5.10-a) o titanio (Figura 5.5.10-b). Estas micrografías confirman que es posible obtener un FDM sobre estos metales los cuales tenían previamente depositada una capa de NPs. Por lo tanto, habrá que realizar más pruebas para obtener un sistema más uniforme y que no presente grietas o fisuras, pero partiendo de la base que es posible obtener un FDM cargado con NPs sobre este tipo de sustratos metálicos.

5.6 CONCLUSIONES

En primer lugar, fue posible sintetizar NPs mesoporosas de SiO_2 de 120 nm de diámetro, compatibles para ser combinadas con FDMs. Luego, se demostró la posibilidad de cargarlas con azul de metileno, confirmando que es posible incorporarles a esas partículas un inhibidor molecular de corrosión.

Se confirmó que es posible depositar un film de estas partículas sobre silicio, vidrio y sobre metales por las técnicas de *spin* y *spray coating*. A su vez, todavía es necesario realizar ajustes en la concentración de partículas usada para obtener las películas por ambos métodos, ya que se obtuvo un nivel de recubrimiento mayor a la monocapa requerida, lo que en algunos casos llegó a obstaculizar la posterior formación del FDM. Dentro de las variables ensayadas, los mejores resultados se obtuvieron preparando los films de NPs mediante *spin coating*.

Luego, las películas de nanopartículas fueron cubiertas con FDMs mediante *spin* y *spray coating*. En ambos casos se logró obtener FDMs con el arreglo de poros característico de acuerdo con el agente moldeante utilizado. En las primeras pruebas usando silicio como sustrato no se

observaron grietas ni fisuras en el film. En los casos donde las NPs fueron depositadas por *spray coating* el FDM no alcanzó a cubrir por completo las partículas debido a la alta cantidad de estas sobre el sustrato. Un punto importante para destacar y para tener en cuenta en las siguientes pruebas es la temperatura final del tratamiento del film ya que en estos casos al usar una temperatura de 350 °C se descompuso la molécula orgánica cargada. Por lo tanto, se deberá compatibilizar la temperatura final del tratamiento térmico y el inhibidor de corrosión molecular que se vaya a utilizar.

Para culminar, se realizaron recubrimientos mezclando el sol precursor del FDM y las NPs y se depositaron por *spin* y *spray coating*. Los resultados obtenidos en la muestra preparada por *spin coating* son alentadores ya que se logró un FDM ordenado, sin grietas ni fisuras y con una proporción adecuada de NPs en el sistema final. Por otro lado, para el *spray coating* será necesario ajustar las proporciones de sol y NPs debido a que la cantidad de estas fue mayor a la deseada, pero, de todas maneras, se obtuvo un FDM ordenado y sin grietas.

En cuanto a los sustratos metálicos, a través de microscopia SEM se observaron algunas fisuras y grietas en los films, algo que no ocurrió sobre los otros sustratos bajo las mismas condiciones. Por lo que deberá trabajarse en ajustar las condiciones de tratamiento térmico o mejorar la adherencia de las NPs a las superficies metálicas para evitar estos defectos ya que interfieren de manera directa con el uso de estos sistemas como recubrimientos protectores.

En forma general, los resultados presentados en este capítulo abren nuevos caminos para seguir trabajando en estos sistemas con el fin de obtener recubrimientos protectores de superficies metálicas usando FDMs y NPs.

5.7 BIBLIOGRAFÍA

1. Borisova, D., Möhwald, H. & Shchukin, D. G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection. *ACS Nano* **5**, 1939–1946 (2011).
2. Zhang, Y., Yu, M., Chen, C., Li, S. M. & Liu, J. H. Self-Healing Coatings Based on Stimuli-Responsive Release of Corrosion Inhibitors: A Review. *Front Mater* **8**, (2022).
3. Zheludkevich, M. L., Salvado, I. M. & Ferreira, M. G. S. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. *J Mater Chem* **15**, 5099–5111 (2005).
4. Yasakau, K. A., Carneiro, J., Zheludkevich, M. L. & Ferreira, M. G. S. Influence of sol-gel process parameters on the protection properties of sol-gel coatings applied on AA2024. *Surf Coat Technol* **246**, 6–16 (2014).
5. Akhtar, S., Matin, A., Madhan Kumar, A., Ibrahim, A. & Laoui, T. Enhancement of anticorrosion property of 304 stainless steel using silane coatings. *Appl Surf Sci* **440**, 1286–1297 (2018).
6. Adelkhani, H., Nasoodi, S. & Jafari, A. H. Corrosion protection properties of silica coatings formed by sol-gel method on Al: The effects of acidity, withdrawal speed, and annealing temperature. *Prog Org Coat* **77**, 142–145 (2014).

7. Siva, T., Mayavan, S., Sreejakumari, S. S. & Sathiyarayanan, S. Mesoporous silica based reservoir for the active protection of mild steel in an aggressive chloride ion environment. *RSC Adv* **5**, 39278–39284 (2015).
8. Olivieri, F., Castaldo, R., Cocca, M., Gentile, G. & Lavorgna, M. Mesoporous silica nanoparticles as carriers of active agents for smart anticorrosive organic coatings: A critical review. *Nanoscale* **13**, 9091–9111 (2021).
9. Abbas, J. Nanosondas fluorescentes: estrategias sintéticas y fotofísica en la interfase (in)orgánica. (UBA, 2022).
10. Marchena, M. H. *et al.* Organized thiol functional groups in mesoporous core shell colloids. *J Solid State Chem* **187**, 97–102 (2012).
11. Lombardo, M. V., Mirenda, M., Bordoni, A. V., Wolosiuk, A. & Regazzoni, A. E. Chemisorption of lanthanide ions on succinate-functionalized mesoporous silica: An in situ characterization by fluorescence. *J Colloid Interface Sci* **507**, 139–144 (2017).
12. Bordoni, A. V., Lombardo, M. V., Regazzoni, A. E., Soler-Illia, G. J. A. A. & Wolosiuk, A. Simple thiol-ene click chemistry modification of SBA-15 silica pores with carboxylic acids. *J Colloid Interface Sci* **450**, 316–324 (2015).
13. Toum Terrones, Y. *et al.* A silica supported tricyanocyanine based pH nanosensor with a large Stokes shift and a near infrared fluorescence response: Performance in vitro and in live cells. *J Mater Chem B* **5**, 4031–4034 (2017).
14. Calvo, M. E. & Míguez, H. Flexible, adhesive, and biocompatible Bragg mirrors based on polydimethylsiloxane infiltrated nanoparticle multilayers. *Chemistry of Materials* **22**, 3909–3915 (2010).
15. Angelomé, P. C. *et al.* Growth and branching of gold nanoparticles through mesoporous silica thin films. *Nanoscale* **4**, 931–939 (2012).
16. Rodríguez-Fernández, D., Angelomé, P. C., Soler-Illia, G. J. A. A. & Liz-Marzán, L. M. Multilayered Materials Comprising Mesoporous Thin Films and Metal Nanoparticles. *Particle and Particle Systems Characterization* **34**, (2017).

FILMS MESOPOROSOS DEPOSITADOS POR SPRAY COATING

6.1 INTRODUCCIÓN

Tal como se mencionó en la introducción general, las películas delgadas mesoporosas preparadas por *spray coating* presentan una gran versatilidad y diversas ventajas comparadas con las obtenidas técnicas de deposición tradicionales.¹⁻⁵ Previamente, trabajando en esta técnica, se realizaron ensayos ajustando las condiciones de deposición y desarrollando dos métodos para lograr obtener FDMs sin la necesidad de calentar el sustrato tal como lo hacen en la mayoría de los trabajos reportados. Por otro lado, se trabajó usando sustratos modelos como vidrio y silicio y luego se realizaron pruebas sobre superficies metálicas.⁶ Todas estas superficies eran planas, y una de las grandes ventajas que presenta este método es depositar sobre grandes superficies y sobre superficies no planas. Esta ventaja se encuentra reportada en bibliografía, pero no demostrada, es decir, no se muestran películas mesoporosas depositadas sobre superficies curvas.⁷⁻⁹ Por tal motivo, se decidió estudiar la deposición de FDMs sobre distintos tipos de sustratos curvos como vidrio, titanio grado 2 e hilo Kevlar para comprobar empíricamente la factibilidad de este método sintético.

Por otro lado, en el trabajo realizado previamente, la caracterización de las películas preparadas por *spray coating* sobre vidrio y silicio no había podido ser completada. Algunos aspectos ya explorados están relacionados con la porosidad de las películas y el arreglo de poros mediante difracción de rayos X a bajos ángulos.⁶ También se observó la superficie de las películas mediante SEM para terminar de corroborar la presencia de los poros y el arreglo de los mismos. Un aspecto importante que no se había determinado es el espesor de las películas. Otro aspecto es el arreglo de poros en la dirección paralela al sustrato. Es por ello que se encaró el estudio tanto del espesor de los films mediante microscopía electrónica como de la estructura del arreglo de poros mediante experimentos de difracción de Rayos X a bajo ángulo (SAXS) realizados por transmisión.

6.2 CARACTERIZACIÓN DETALLADA DE LOS FDMs

En esta sección se presenta una caracterización más detallada de los FDMs preparados por *spray coating* en trabajos previos realizados en el grupo.⁶

6.2.1 ESPESOR DE LOS FDMs

En esta sección se presenta la caracterización de los FDMs para conocer su espesor. Para ello se observaron las muestras de perfil en un microscopio SEM de alta resolución. De esta manera, es posible medir el espesor de la película con programas de análisis de imagen.

En la Figura 6.2.1 se presentan algunas de las imágenes obtenidas para los films SF y TB preparados por el método atemporal sobre silicio. A estas muestras se les realizó el tratamiento térmico rápido con una temperatura final de 350°C.

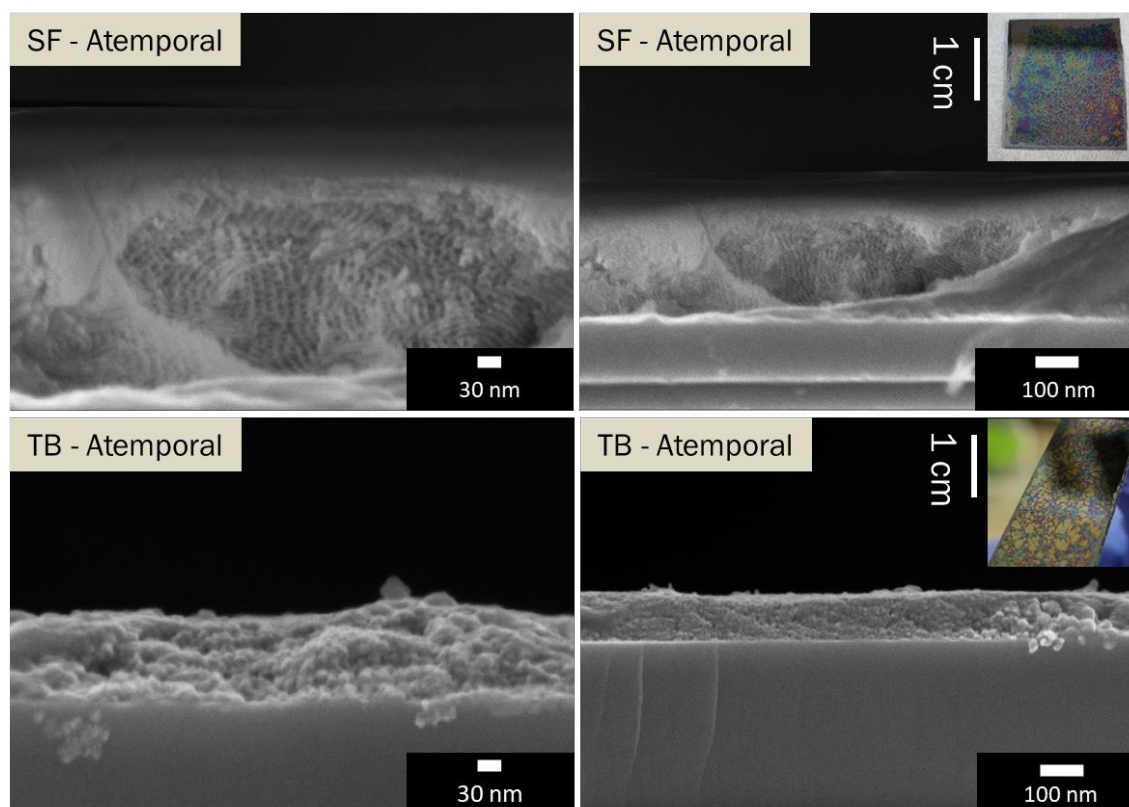


Figura 6.2.1. Micrografías SEM de perfil de las muestras preparadas por *spray coating* por el método atemporal, según lo indicado en las leyendas. *Insets*: fotografías de las mismas muestras.

En la Figura 6.2.1 se observa que el film TB presenta zonas irregulares respecto a su espesor. Por otro lado, el film SF es más parejo en ese sentido y se puede apreciar el arreglo de poros a lo largo del espesor del film. Es importante tener en cuenta que por SEM solamente se observa una pequeña sección de la muestra, por lo que, en principio, las micrografías dan la impresión de que las muestras son parejas de espesor, mientras que las imágenes ópticas (*insets* en la Figura 6.2.1) indican lo contrario. En la Tabla 6.2.1 se presentan los espesores medidos para estos films a partir de las imágenes de SEM.

Tabla 6.2.1. Espesores de los films preparados por *spray coating* determinados a partir de micrografías SEM.

Muestra	Espesor (nm)
SF – Atemporal	225 ± 10
TB – Atemporal	127 ± 5

Los espesores medidos, tanto para SF como para TB, están dentro del rango de espesores logrados al depositar FDMs por *spin* o *dip coating*.^{10,11} Si bien, con el *spray coating* no se logra un alto control sobre el espesor como con las otras técnicas, es posible lograr un recubrimiento con un espesor similar. Además, variando la cantidad de etanol presente en el sol se pueden obtener películas de distinto espesor.

También se midieron los espesores de monocapas y multicapas de films SF preparados por el método tiempo controlado, utilizando un tiempo de deposición de 8 segundos para cada capa. En la Figura 6.2.2 se presentan las micrografías obtenidas para los films con una y tres capas. Estos films fueron tratados con el tratamiento térmico rápido con una temperatura final de 350°C y una temperatura intermedia entre capas de 200°C.

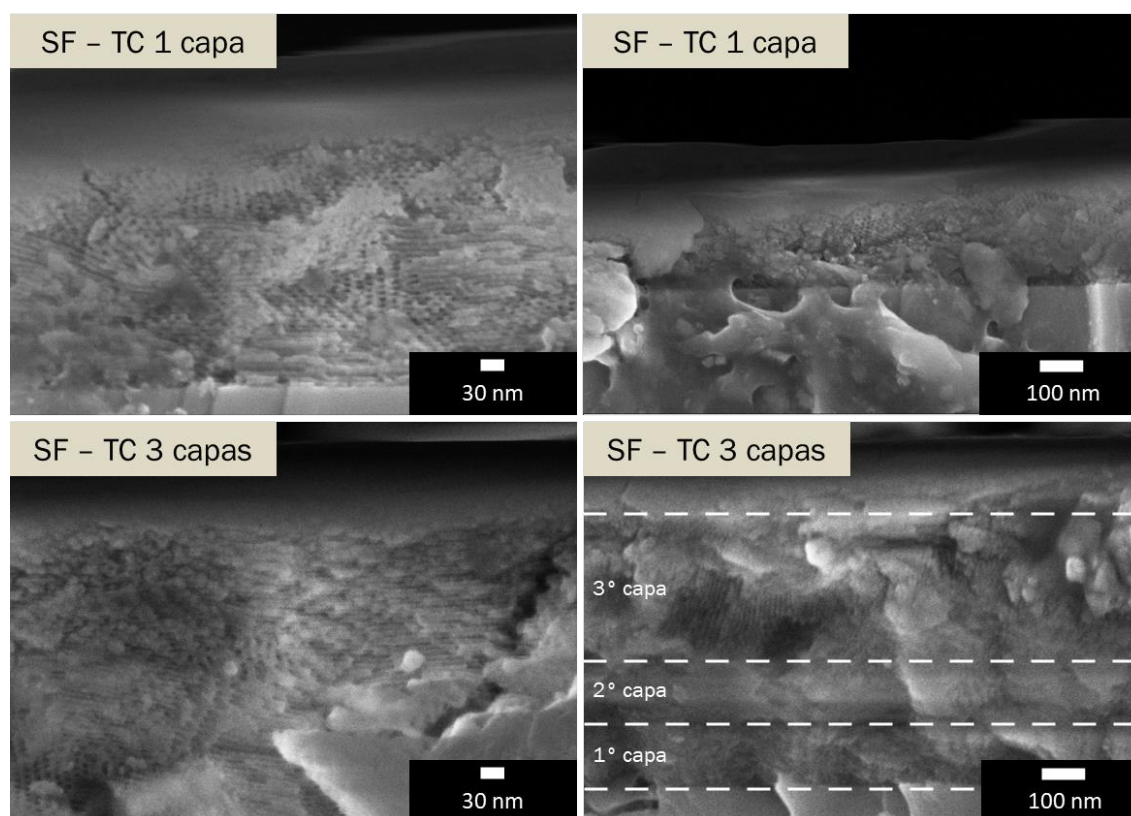


Figura 6.2.2. Micrografías SEM de perfil de las muestras SF de 1 y 3 capas preparadas por *spray coating* por el método tiempo controlado.

Se observa claramente la diferencia de espesores entre el film que tiene una capa y el que tiene tres capas. Por otro lado, en ambos sistemas es posible observar las diferentes orientaciones del arreglo de poros en la dirección perpendicular al sustrato. En la Tabla 6.2.2 se presentan los espesores medidos para estas muestras.

Tabla 6.2.2. Espesores de los films preparados por *spray coating* determinados a partir de micrografías SEM.

Muestra	Espesor (nm)
SF – TC 1 capa	290 ± 20
SF – TC 3 capas	780 ± 20
SF – TC 1 ^{ra} capa	150 ± 10
SF – TC 2 ^{da} capa	190 ± 30
SF – TC 3 ^{ra} capa	440 ± 30

En la Tabla 6.2.2 se muestran los valores de los espesores de cada capa y total en el sistema tricapa indicadas con líneas punteadas en la Figura 6.2.2. Se observa una gran diferencia en el espesor de la última capa y las dos anteriores, siendo la primera depositada la de menor espesor. Esta diferencia puede deberse a que las primeras capas sufren un tratamiento térmico intermedio, son llevadas hasta 200°C durante media hora, mientras que la última capa es llevada desde 130°C hasta 350°C correspondiente a la última etapa del tratamiento térmico tradicional. Esto provoca que al sufrir una mayor cantidad de tratamientos previos las primeras capas sufran mayor contracción, y por lo tanto, terminen teniendo un menor espesor. Estas diferencias de espesor también han sido observadas en el caso de multicapas preparadas por *dip coating*.¹²

6.2.2 SAXS

Las medidas de SAXS realizadas por transmisión permiten obtener información acerca del tipo de arreglo poroso y el nivel de orden que tenga la muestra. Si ésta tiene un solo dominio en la dirección de incidencia, el patrón se verá como una distribución de puntos muy intensos, y a medida que el orden disminuya, la señal serán anillos o elipses concéntricas. Esto se debe a que los dominios están ordenados en diferentes direcciones, pero con distancias interplanares similares y por ello la distancia al centro no se ve afectada sustancialmente. Además, esta técnica permite también obtener la distancia interplanar entre los planos de poros.^{13–15}

En la siguiente figura se presentan las posibles estructuras obtenidas para los FDMs según el agente moldeante utilizado, junto con el patrón de SAXS teórico obtenido a 3° y 90° para este tipo de muestras.

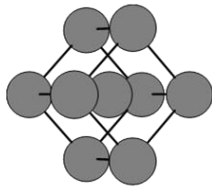
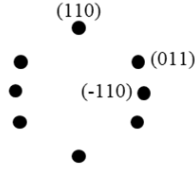
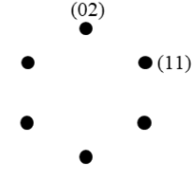
Agente moldeante	Estructura		Patrón SAXS a 3º	Patrón SAXS a 90º
F127; Brij58	Cúbica BCC			
F127	2D-hex			
F127; Brij58	Orden local			

Figura 6.2.3. Patrones teóricos de SAXS para cada una de las estructuras posibles obtenidas para los agentes moldeantes utilizados.

Como se explicó en el Capítulo 2, cuando las películas son tratadas térmicamente ocurre una contracción solamente en la dirección perpendicular al sustrato lo que genera que, en lugar de obtener un círculo, se obtenga una elipse. En la Figura 6.2.4 se presenta el efecto de la contracción del film en el patrón de SAXS para una muestra cúbica BCC.

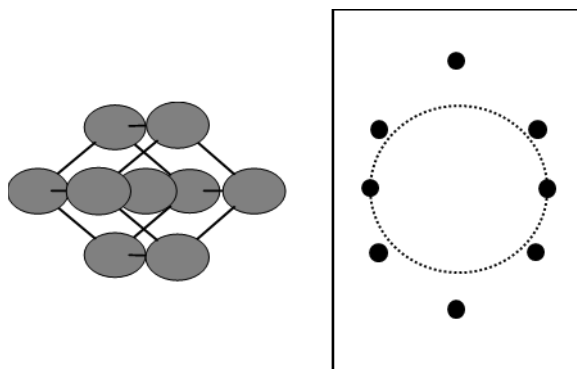


Figura 6.2.4. Patrón de difracción para la estructura BCC (izquierda) luego de ser tratada térmicamente y sufrir contracción en el eje perpendicular al sustrato (derecha).

Estos patrones de SAXS modelo de la Figura 6.2.3 y de la Figura 6.2.4 se usarán a modo de comparación para determinar las estructuras obtenidas en las muestras analizadas.

En la Figura 6.2.5 se presenta el patrón de difracción de SAXS por transmisión de un film de SiO_2 mesoporoso con F127 como agente moldeante preparado por *spin coating* tratado en las condiciones estándar descritas en el Capítulo 2, junto con una micrografía SEM de perfil del mismo sistema.

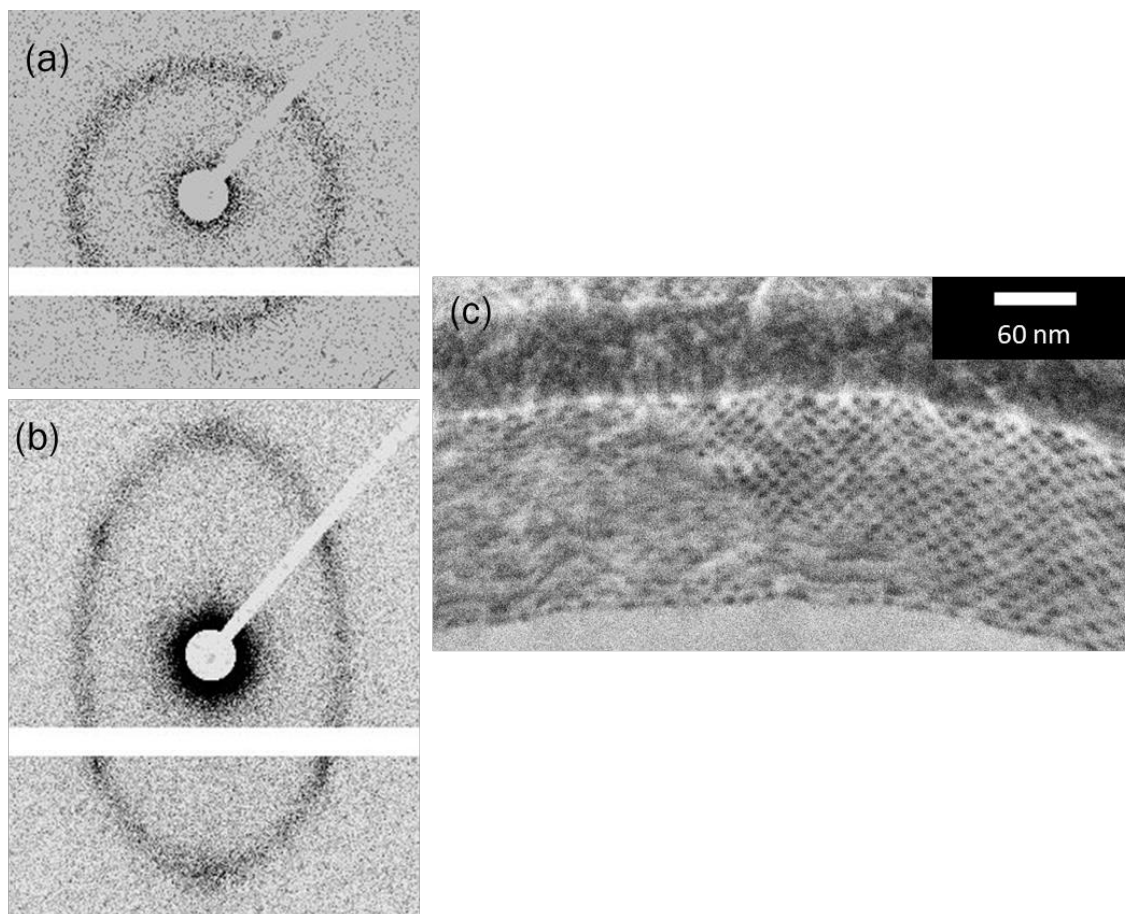


Figura 6.2.5. Patrón de SAXS de un film SF preparado por *spin coating* tratado a 200°C con: (a) incidencia a 90°, (b) incidencia a 3°. (c) Micrografía SEM de perfil de un film SF equivalente.

La Figura 6.2.5-a y b corresponden a los diagramas de difracción del film con el haz incidiendo a 90° y 3° respectivamente, cuyos patrones de SAXS son los característicos de una estructura cúbica BCC combinada con una estructura de orden local. La distancia interplanar correspondiente al plano (110) es de 7,5 nm. Tanto la estructura como la distancia obtenida están de acuerdo con lo reportado en bibliografía para sistemas equivalentes.¹¹ En la Figura 6.2.5-c se observa mayoritariamente una orientación de poros, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos por SAXS.

En la Figura 6.2.6 se presenta el patrón de difracción de SAXS por transmisión de un film de SiO₂ mesoporoso moldeado con F127 preparado por *spray coating* tratado en las condiciones estándar descritas en el Capítulo 2 y una micrografía SEM de perfil del mismo sistema.

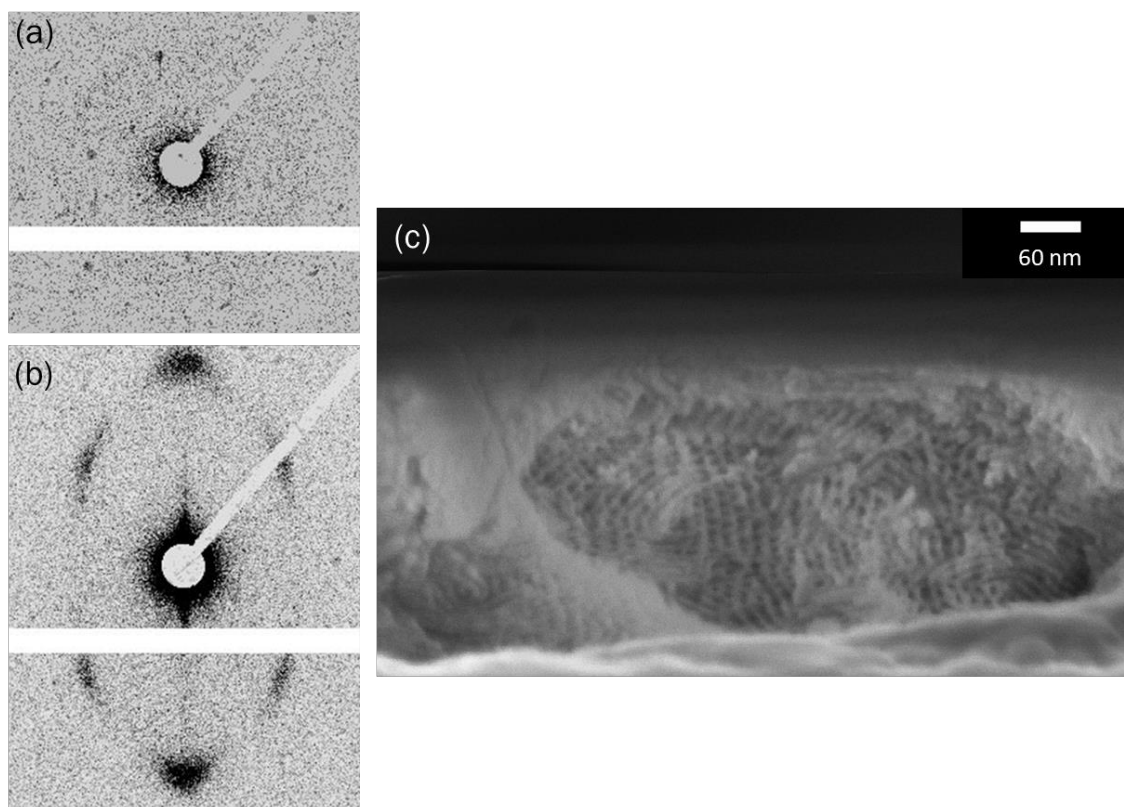


Figura 6.2.6. Patrón de SAXS de un film SF preparado por *spray coating* tratado a 200°C con: (a) incidencia a 90°, (b) incidencia a 3°. (c) Micrografía SEM de perfil de un film SF equivalente.

Los patrones de difracción obtenidos para esta muestra coinciden con una estructura 2D-hexagonal. Aunque, en la Figura 6.2.6-a se logra apreciar una circunferencia de muy poca intensidad, indicando que podría haber una mezcla de estructuras 2D-hexagonal y cúbica BCC. En la Figura 6.2.6-b los puntos correspondientes a la estructura cúbica pueden estar tapados por la sombra del sustrato teniendo en cuenta que estos tienen muy poca intensidad. La distancia interplanar correspondiente al plano (110) es de 7,1 nm. Esta distancia está de acuerdo con las medidas por DRX a bajos ángulos y tampoco se encuentra diferencia con los films preparados por *spin coating*. En la Figura 6.2.6-c se observa una muestra de perfil depositada por *spray coating* donde se pueden ver distintas orientaciones de los poros, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos por SAXS. Para evaluar con mayor detalle se podrían depositar films de mayor espesor para tener más cantidad de muestra que interactúa con el haz, o bien, usar un equipo con un haz más potente como lo de los sincrotrones, en este caso, las medidas están hechas con un equipo de laboratorio cuya potencia es mucho menor. Este resultado es preliminar pero sumamente interesante ya que podría implicar que la modificación del método de deposición implica la obtención de nueva estructura para el sistema SF, la cual trae aparejados cambios en la accesibilidad de poros del sistema.

En la Figura 6.2.7 se presenta el patrón de difracción de SAXS por transmisión obtenido a 90° para films mesoporosos de SiO₂ y TiO₂ preparados con Brij58 como agente moldeante tratados en las condiciones estándar descritas en el Capítulo 2.

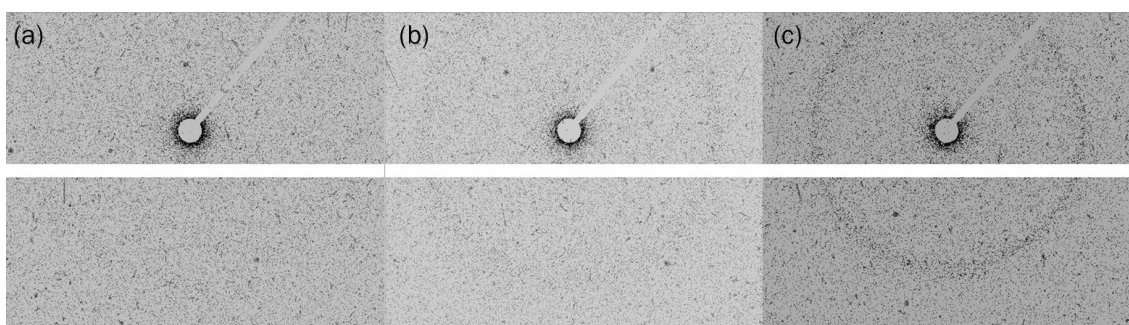


Figura 6.2.7. Patrón de SAXS con incidencia a 90° de un film: (a) SB preparado por *spin coating*, (b) SB preparado por *spray coating*, (c) TB preparado por *spray coating*.

Este set de muestras presentó cierto tipo de dificultades en las mediciones debido a que se obtuvo una baja intensidad de la señal tanto en las medidas de 90° mostradas como en las medidas realizadas a 3° . Esto puede deberse a la baja cantidad de muestra depositada sobre el sustrato y la baja potencia del haz del equipo. Las tres muestras presentaron un leve patrón en las medidas a 90° , mientras que a 3° no se obtuvo señal. En la siguiente tabla se presentan las distancias interplanares correspondientes a los planos (-110).

Tabla 6.2.3. Distancias interplanares calculadas a partir de los patrones de SAXS con incidencia a 90° .

Muestra	d_{-110} (nm)
SB – <i>Spin coating</i>	5,2
SB – <i>Spray coating</i>	5,3
TB – <i>Spray coating</i>	5,9

Estas distancias están de acuerdo con las reportadas en bibliografía para estos sistemas depositados por las técnicas tradicionales. A su vez, no se observan diferencias en la distancia interplanar entre los films SB depositados por *spin* o *spray coating*, lo que indica que para este sistema no existen diferencias significativas en la estructura de poros de los films obtenidos por ambas técnicas.

6.3 SUSTRATOS CURVOS

En esta sección se aborda el estudio de la deposición de FDMs sobre superficies curvas. Tal como se comentó en la introducción, esta es una de las ventajas que tiene la técnica *spray coating* por sobre las técnicas tradicionales. Se presentan los resultados obtenidos para distintas superficies curvas como vidrio, titanio grado 2 y Kevlar. Los films se prepararon por el método atemporal y se utilizaron los sistemas SF y TB.

6.3.1 VIDRIO

Como ejemplo de vidrio curvo, se utilizaron frascos de vidrio descartables. Antes de realizar la deposición del film se activó la superficie utilizando potasa alcohólica. Se sumergieron los frascos a recubrir durante 30 minutos en dicha solución y luego se enjuagó con abundante agua

para eliminar cualquier resto de la solución. Luego se procedió a depositar la película sobre los frascos.

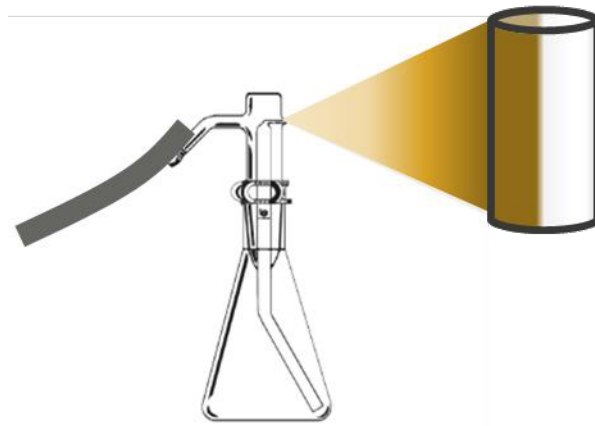


Figura 6.3.1. Esquema de la superficie cubierta del sustrato curvo de vidrio (zona amarilla) mediante *spray coating*.

En la Figura 6.3.1 se observa la zona del frasco que es recubierta por el sol. De esta manera, se logra recubrir la mitad del sustrato. En caso de ser necesario cubrirlo por completo se puede rotar el sustrato para lograr una cobertura de toda la superficie.

Una vez depositada la película se realizó el tratamiento térmico rápido con una temperatura final de 350°C. En la Figura 6.3.2 se presentan imágenes ópticas de las muestras luego del tratamiento térmico.

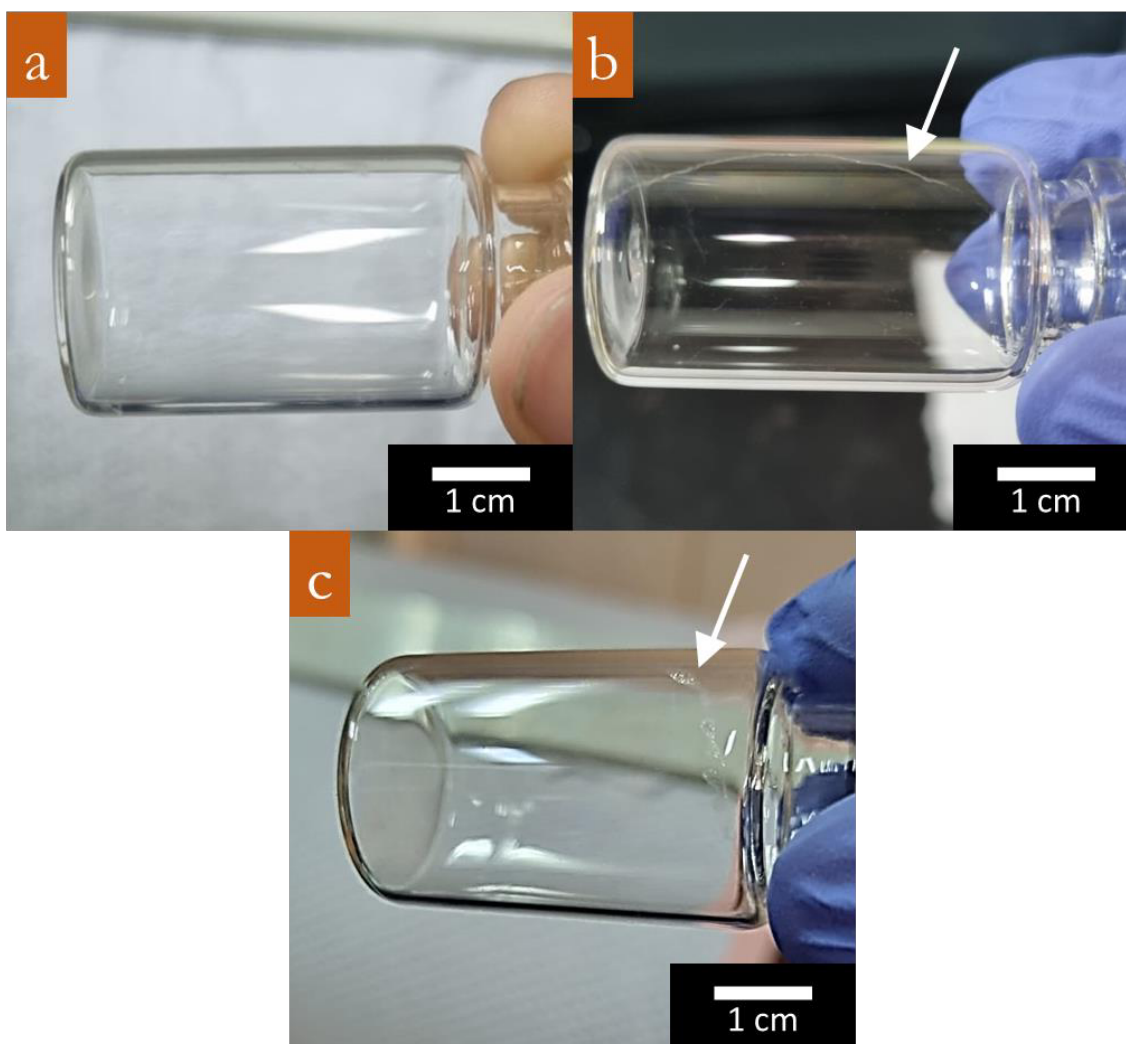


Figura 6.3.2. Imágenes ópticas de los films luego del tratamiento térmico. (a) Blanco, (b) SF, (c) TB.

En la Figura 6.3.2-b y c se observa la interfase entre la parte del sustrato cubierta por el film y la sección sin recubrir. Gracias a ello es posible determinar mediante una inspección visual que el film fue depositado correctamente y que tuvo buena adherencia al sustrato ya que no se observan zonas donde éste se haya despegado. En la Figura 6.3.2-a se presenta un sustrato curvo sin film para comparar con las otras dos imágenes. Se puede destacar que es difícil detectar visualmente la presencia del film debido a la curvatura que presenta el sustrato, pero también debido a la calidad de la película. Efectivamente, a pesar de que las películas obtenidas por *spray coating* no son tan parejas en espesor, no se nota la presencia de las mismas en el sustrato curvo. Por lo tanto, se abre la posibilidad a diversas aplicaciones donde se requiera modificar la superficie de superficies curvas sin variar sus propiedades ópticas.

Luego, estas muestras fueron sumergidas en una solución de azul de metileno durante una hora para determinar si los films presentaban una porosidad accesible. En la Figura 6.3.3 se presentan las imágenes de los films luego del tratamiento.

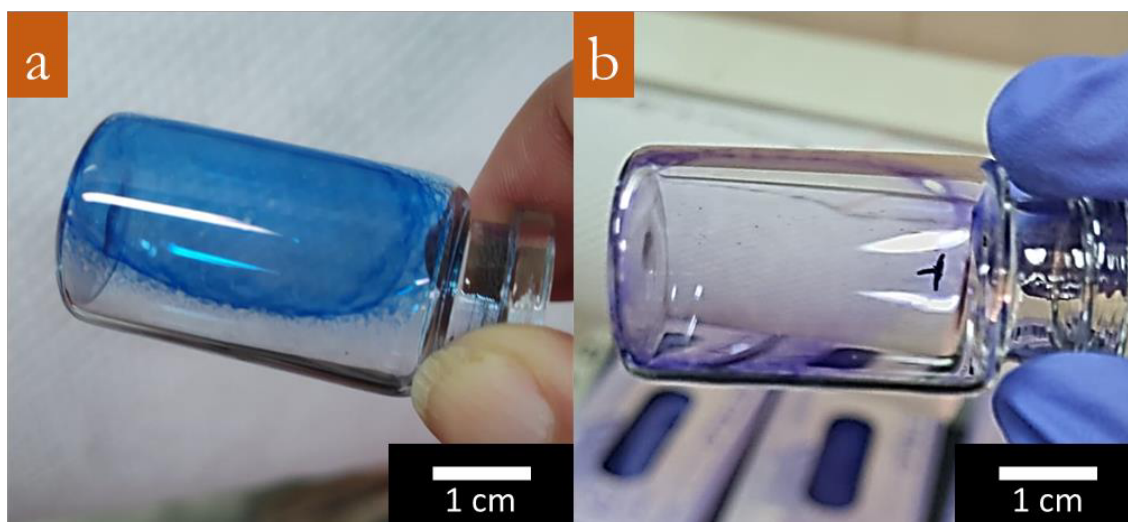


Figura 6.3.3. Imágenes ópticas de los films (a) SF y (b) TB luego de la funcionalización con azul de metileno.

Se observa ostensiblemente la coloración azul en ambas películas. Esto indica que ambos sistemas, SF y TB, presentan una porosidad accesible. Además, la coloración azul es bastante pareja por lo que se puede deducir que el recubrimiento es parejo. Este tratamiento también ayuda a que sea más fácil determinar la zona del sustrato que fue recubierta.

Para finalizar con una primera etapa de la caracterización de estos sistemas, se observaron las muestras en el SEM. Para preparar la muestra se debió romper el frasco y colocar sobre el taco de SEM dos partes pequeñas del sustrato cubiertas por el film. En la Figura 6.3.4 se presentan las micrografías obtenidas.

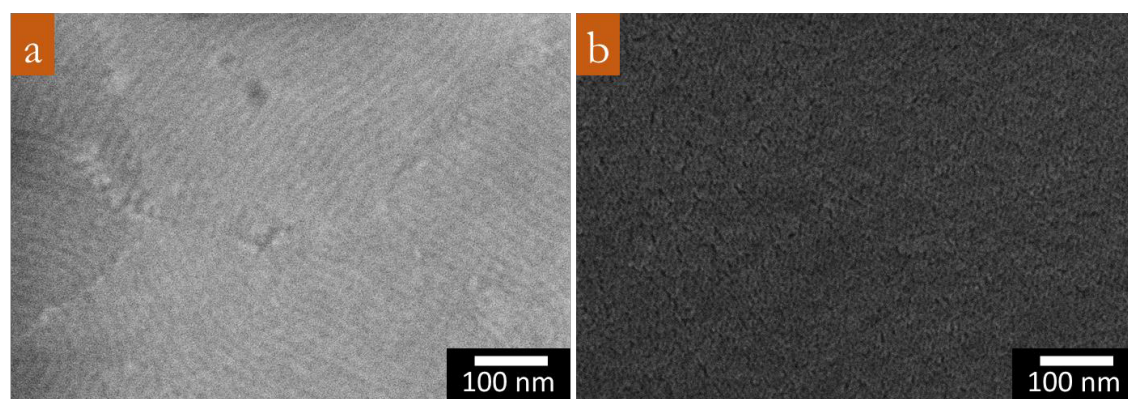


Figura 6.3.4. Micrografías SEM de la superficie de los films (a) SF y (b) TB depositados sobre frascos de vidrio.

En la Figura 6.3.4-a se observa el ordenamiento de poros característico de los óxidos moldeados con F127. Mientras que en la Figura 6.3.4-b se observa el ordenamiento de poros característico de los óxidos moldeados con Brij58.

De esta manera, queda comprobado que es posible recubrir superficies curvas con FDMs mediante *spray coating* pudiendo obtener una cobertura total o parcial del sustrato y con el arreglo de poros esperado para cada sistema.

6.3.2 TITANIO GRADO 2

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al depositar un FDM sobre la superficie curva de discos de titanio grado II. En la Figura 6.3.5 se presenta un esquema de la superficie cubierta de los discos de titanio. Cabe destacar que para los films preparados en el Capítulo 4 sobre titanio se usó la superficie plana del disco.

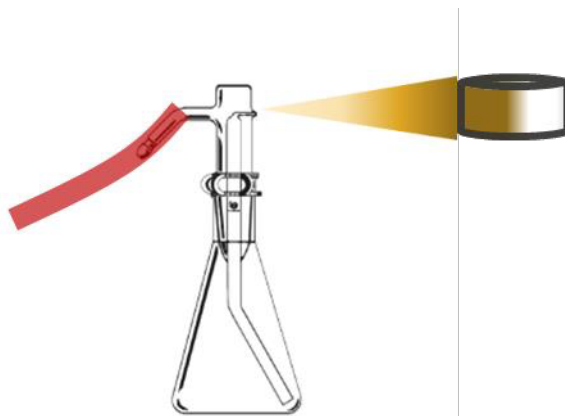


Figura 6.3.5. Esquema de la superficie cubierta del disco de titanio grado II (zona amarilla) mediante *spray coating*.

Luego de depositar la película se realizó el tratamiento térmico rápido con una temperatura final de 300°C.

Debido a la curvatura que presentan mediante inspección visual no es posible determinar si el film fue depositado correctamente. Lo mismo ocurrió cuando se observó la muestra en el microscopio óptico, la curvatura genera una diferencia de alturas con la lente, lo cual imposibilita hacer foco en la muestra y por ende obtener imágenes claras. Por eso, se procedió directamente a observar las muestras en el SEM; en la Figura 6.3.6 se presentan las micrografías obtenidas.

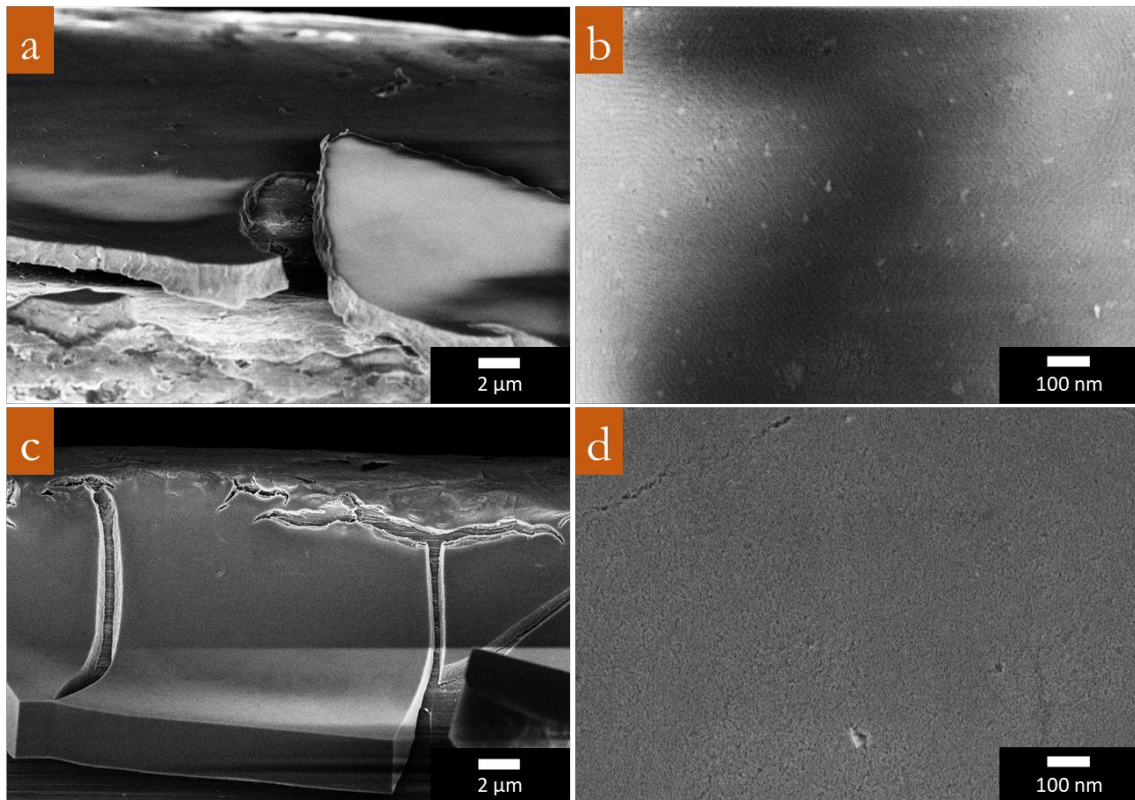


Figura 6.3.6. Micrografías SEM de la superficie de films (a-b) SF y (c-d) TB preparados sobre discos de titanio, a diferentes magnificaciones.

En la Figura 6.3.6-a y c se observa la superficie de las muestras SF y TB respectivamente, donde se encuentran grietas y fisuras a lo largo del film. Algo similar ocurrió con las muestras depositadas por *spray coating* sobre la superficie plana del titanio, por lo que no serían una consecuencia exclusivamente de realizar el recubrimiento sobre una superficie curva. Por otra parte, en la Figura 6.3.6-b y d se observa el arreglo de poros característico para los óxidos moldeados con F127 y Brij58. De esta manera, se logró obtener un FDM sobre una superficie metálica curva. Sin embargo, se deberían ajustar algunas condiciones para evitar la formación de grietas y fisuras.

En la Figura 6.3.7 se presentan las micrografías SEM de las muestras vistas de perfil.

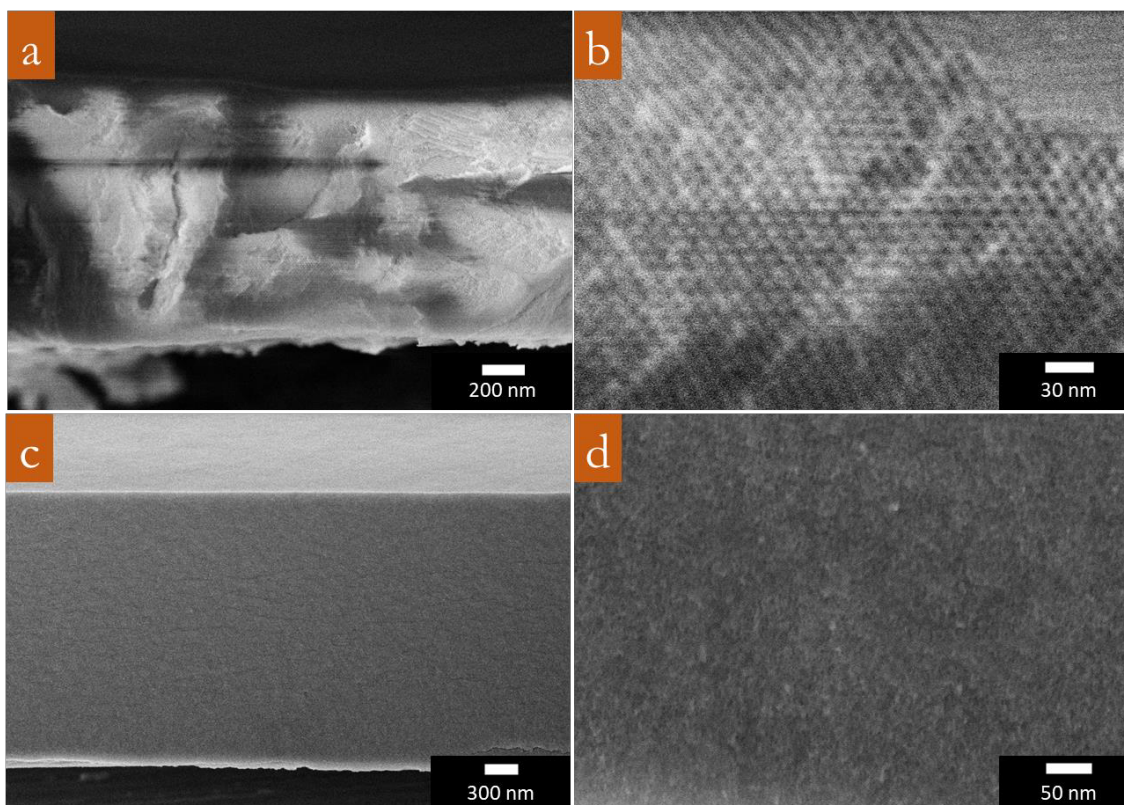


Figura 6.3.7. Micrografías SEM del perfil de las muestras: (a-b) SF y (c-d) TB preparadas sobre los cantos del disco de titanio, a diferentes magnificaciones.

En la Figura 6.3.7-a y c se observa el FDM de perfil donde se destaca el gran espesor de estos, cerca de $1\text{ }\mu\text{m}$ aproximadamente. En la Figura 6.3.7-b se observa nuevamente el arreglo de poros característico de los óxidos moldeados con F127. En esta micrografía se logran apreciar varias orientaciones posibles de los poros. La diferencia de espesor de estos films comparado con los mostrados anteriormente se debe a que se usaron tiempos de deposición levemente mayores (entre uno y dos segundos).

6.3.3 KEVLAR

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al depositar un FDM de SF sobre un hilo de Kevlar de $0,03\text{ mm}$ de diámetro. Para poder depositar el FDM sobre el hilo, este fue previamente apoyado sobre un vidrio plano. De esta manera, el hilo tenía una base para facilitar la manipulación y las etapas del tratamiento térmico. En la Figura 6.3.8 se presenta un esquema de la superficie cubierta del hilo sobre el soporte de vidrio. Cabe destacar que, debido a esta configuración, también se depositó el FDM sobre el vidrio, lo que ayudó a que el Kevlar permaneciera bien adherido al soporte.

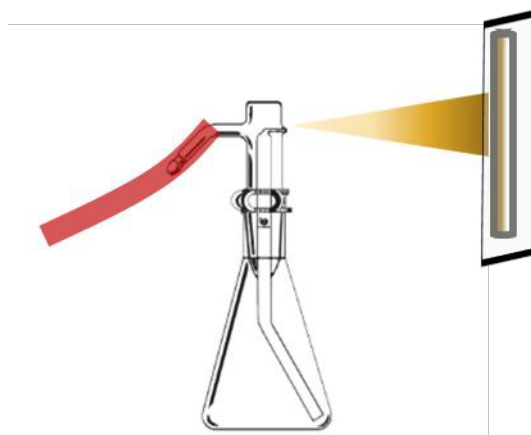


Figura 6.3.8. Esquema de la superficie cubierta mediante *spray coating* del hilo de Kevlar sobre el vidrio (zona amarilla).

Luego de depositar el film se realizó el tratamiento térmico rápido con una temperatura final de 300°C para evitar degradar demasiado al Kevlar, que es un polímero orgánico, con mayor temperatura.

En primer lugar, se realizó una inspección visual de la muestra para verificar que el film estaba depositado sobre el hilo y luego se observó la muestra en el microscopio óptico. En la Figura 6.3.9 se presentan las imágenes obtenidas.

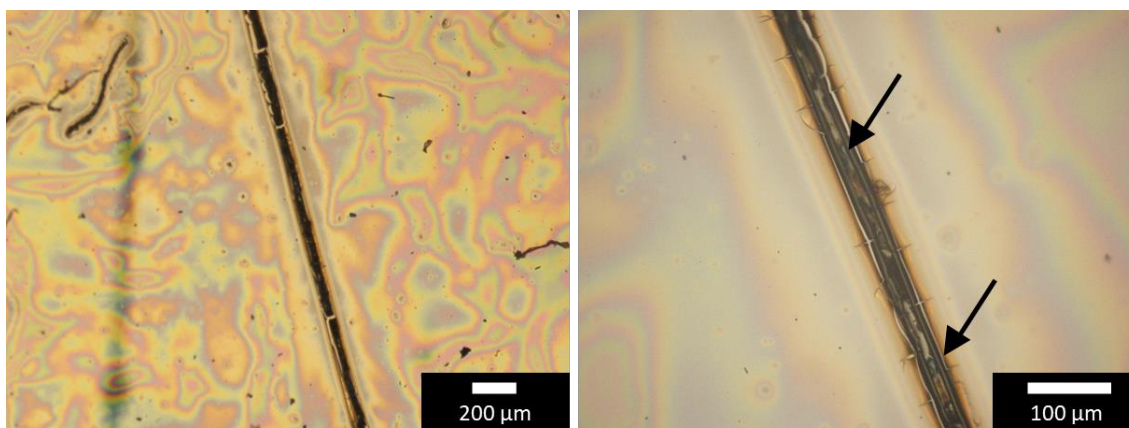


Figura 6.3.9. Imágenes de microscopio óptico de la muestra SF depositada sobre Kevlar y vidrio, observada a diferentes aumentos.

Se observa que el film fue depositado correctamente debido a los colores que se aprecian sobre el vidrio, indicando que este no es parejo en espesor. A su vez, en la imagen de la derecha (donde indican las flechas) se logra observar estos colores característicos de la presencia del film sobre el Kevlar. Además, se nota una diferencia en la interfase entre el vidrio y el Kevlar. En ciertas zonas debido al tratamiento térmico empleado se generaron tensiones en el hilo que produjeron la rotura de éste. Las tensiones se generaron debido a que a altas temperaturas el hilo se debería dilatar y al enfriarse contraerse, sin embargo, ambos procesos no eran posibles ya que el hilo se encontraba adherido sobre el sustrato. Por lo tanto, usar el vidrio como soporte es una buena alternativa para el estudio en laboratorio del sistema, pero no es útil si se quiere recubrir un hilo para usarlo después.

Para observar con más detalle la superficie del Kevlar se observó la muestra en el SEM. En la Figura 6.3.10 se presentan las micrografías obtenidas.

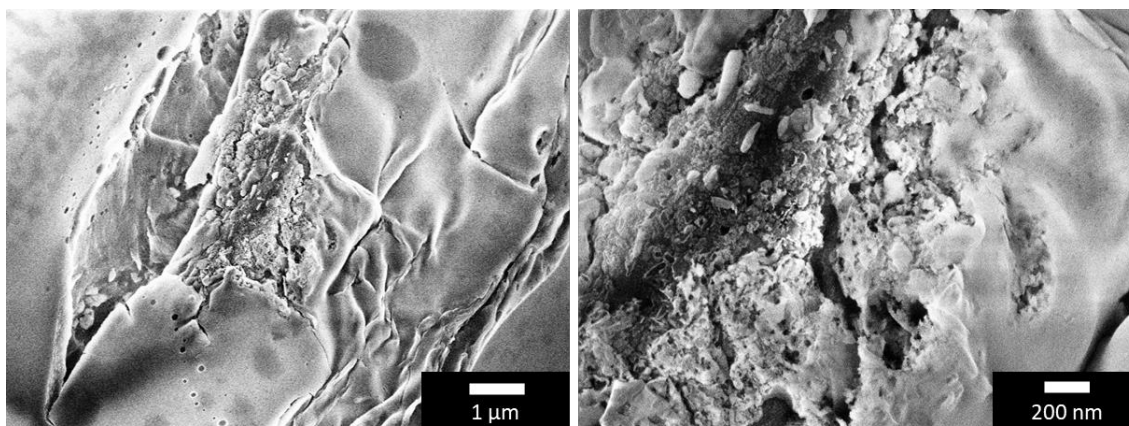


Figura 6.3.10. Micrografías SEM de la superficie del hilo de Kevlar recubierto con el film SF observada a diferentes magnificaciones.

Se observa el recubrimiento sobre el Kevlar, aunque en ciertas zonas el óxido se despegó del hilo. No se logró observar en detalle el arreglo de poros característico de los óxidos moldeados con F127. Posiblemente la baja adherencia del recubrimiento sobre el Kevlar provocó que se levante el film. Por lo tanto, habría que mejorar esta adherencia para pruebas posteriores. A su vez, para ver con mayor aumento la muestra debería cambiarse el soporte y utilizar silicio en lugar de vidrio ya que la carga concentrada durante la medición imposibilitaba alcanzar mayores magnificaciones.

6.4 CONCLUSIONES

Se caracterizaron en más detalle los FDMs preparados por *spray coating* y a su vez, se realizaron los primeros ensayos sobre sustratos curvos.

Los espesores medidos para los films preparados por cualquiera de los dos métodos de deposición, tiempo controlado o atemporal, están dentro del rango de espesores que se puede obtener al preparar FDMs mediante las técnicas tradicionales.¹³ También, se observó una diferencia en los espesores de las capas para los sistemas multicapas debido a que las primeras películas depositadas sufren una mayor cantidad de tratamientos térmicos.

En cuanto a los resultados obtenidos por SAXS, se destaca la obtención de una estructura 2D-hexagonal para los sistemas SF preparados por *spray coating*. Esta estructura parece estar en coexistencia con una proporción mucho menor de la estructura BCC, que se obtiene en el caso de las películas preparadas por *spin coating*. Esta diferencia en la estructura podría estar relacionada con el método de depósito y, dado que provoca un cambio en la porosidad accesible del sistema, deberá ser estudiada con mayor detalle en el futuro.

Por otro lado, quedan varios aspectos para mejorar en la realización de medidas de SAXS en sistemas preparados por *spray coating*. En primer lugar, preparando recubrimientos con mayor cantidad de material para obtener mayor señal. En segundo lugar, se pueden realizar

experimentos en equipos con un haz más potente como en algún sincrotrón para obtener una información completa incluso en las muestras que presentan una baja proporción de una dada estructura.

Además, y tomando como base a los resultados mostrados anteriormente, se lograron recubrir sustratos curvos mediante la técnica *spray coating*. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se utilizó vidrio como sustrato, ya que con la activación del mismo se logró una buena adherencia. Así, la calidad óptica de las películas obtenidas fue muy buena. Además, las películas presentaron el orden mesoporoso esperado y una alta accesibilidad para incorporar azul de metileno. Como perspectiva, todavía quedan varios aspectos para mejorar como por ejemplo modificar el arreglo experimental para permitir que el sustrato rote pudiendo así cubrir la totalidad de la superficie.

Por otro lado, los resultados obtenidos para superficies metálicas curvas no son buenos, pero sí son alentadores. Fue posible recubrir la superficie curva de un disco de titanio obteniendo un FDM con el arreglo de poros característico según el agente moldeante empleado. Algunos aspectos para mejorar son la adherencia de la película y la formación de grietas y fisuras. Lo primero se puede mejorar cambiando la preparación del sustrato, mientras que lo segundo es más complejo e implicará realizar cambios en el tratamiento térmico y la preparación del sol para favorecer la adherencia al sustrato.

En cuanto al recubrimiento de hilo de Kevlar los resultados son alentadores debido a que se pudo observar ópticamente la formación del film sobre el hilo y en las zonas cercanas. Sin embargo, es necesario encontrar un soporte compatible con la formación y caracterización del film en el hilo.

En forma más general, los resultados presentados en este capítulo amplían el alcance de la técnica *spray coating* a diferentes tipos de sustratos como así también a un mayor entendimiento de los FDMs preparados por dicha técnica.

6.5 BIBLIOGRAFÍA

1. Aziz, F. & Ismail, A. F. Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review. *Mater Sci Semicond Process* **39**, 416–425 (2015).
2. Abu Jarad, N., Imran, H., Imani, S. M., Didar, T. F. & Soleymani, L. Fabrication of Superamphiphobic Surfaces via Spray Coating; a Review. *Adv Mater Technol* **7**, (2022).
3. Nakaruk, A. & Sorrell, C. C. Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: Fabrication and annealing of titania thin films. *J Coat Technol Res* **7**, 665–676 (2010).
4. Simonarson, G., Lotsari, A. & Palmqvist, A. E. C. Spray Deposition Synthesis of Locally Ordered Mesoporous Polycrystalline Titania Films at Low Temperature. *Molecules* **27**, (2022).
5. Solis, J. L., Rodriguez, J. & Estrada, W. Highly porous thin films obtained by spray-gel technique. in *Physica Status Solidi (A) Applied Research* vol. 201 2370–2374 (2004).

6. Ruiz Coman, F. Recubrimientos multifuncionales para la protección de superficies metálicas. (Instituto Sabato UNSAM CNEA, 2023).
7. Bertus, L. M., Enesca, A. & Duta, A. Influence of spray pyrolysis deposition parameters on the optoelectronic properties of WO₃ thin films. *Thin Solid Films* **520**, 4282–4290 (2012).
8. Guild, C. *et al.* Perspectives of spray pyrolysis for facile synthesis of catalysts and thin films: An introduction and summary of recent directions. *Catal Today* **238**, 87–94 (2014).
9. Boissiere, C., Grosso, D., Chaumonnot, A., Nicole, L. & Sanchez, C. Aerosol route to functional nanostructured inorganic and hybrid porous materials. *Advanced Materials* **23**, 599–623 (2011).
10. Lionello, D. F. *et al.* Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania. *Journal of Physical Chemistry C* **121**, 22576–22586 (2017).
11. Morrone, J., Ramallo, J. I., Boissière, C., Angelomé, P. C. & Fuertes, M. C. Effect of Aqueous Media over Stability and Optical Performance of Mesoporous 1D Photonic Crystals. *Chemistry of Materials* **35**, 8897–8908 (2023).
12. Fuertes, M. C. Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos. (Instituto Sabato, 2009).
13. Angelomé, P. C. Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales. (UBA, 2008).
14. Carretero-Genevri, A., Drisko, G. L., Grosso, D., Boissiere, C. & Sanchez, C. Mesoscopically structured nanocrystalline metal oxide thin films. *Nanoscale* **6**, 14025–14043 (2014).
15. Crepaldi, E. L. *et al.* Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: From mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂. *J Am Chem Soc* **125**, 9770–9786 (2003).

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

7.1 CONCLUSIONES GENERALES

Este trabajo de tesis avanzó hacia el desarrollo de recubrimientos funcionales para la modificación superficial de metales a partir del método sol gel desde varios aspectos. Estos incluyen la optimización de las soluciones precursoras, el desarrollo de nuevas condiciones de depósito, la incorporación de nuevas funcionalidades a las superficies y el estudio de diferentes sustratos metálicos.

En primer lugar, se optimizó la síntesis de FDMs por *spin coating* sobre aluminio AA5052 y acero inoxidable austenítico. Se realizaron cambios en los tratamientos térmicos para determinar la influencia de cada etapa (tiempo y temperatura) en la formación de grietas y fisuras como así también en posibles daños al sustrato. De esta manera, se encontró que el tratamiento térmico rápido junto con una temperatura final de 300°C es la mejor opción para la consolidación de estos materiales. A su vez, se confirmó que no es posible depositar, al menos con los soles utilizados, TiO_2 sobre aluminio AA5052, ya que se obtiene un film con una gran cantidad de grietas desde la primera etapa del tratamiento térmico y se observaron daños en el sustrato. Por otro lado, se pudo comprobar que es posible depositar FDMs de SiO_2 y de TiO_2 a partir de soles libres de cloruros con el arreglo de poros característico de acuerdo con el surfactante utilizado en cada caso. Este cambio es altamente positivo para este tipo de metales ya que son susceptibles a distintos tipos de corrosión localizada en presencia de cloruros en el medio. Sin embargo, no se logró obtener películas de TiO_2 libres de grietas y fisuras.

Por otra parte, se estudió la deposición de FDMs por *spray* y *spin coating* sobre titanio grado II. Se pudo comprobar que, siguiendo los protocolos tradicionales empleados por el grupo de trabajo y teniendo en cuenta los resultados obtenidos sobre otros sustratos metálicos, es posible depositar FDMs sobre este material.¹⁻³ A diferencia de lo ocurrido para el aluminio AA5052, fue posible obtener films libres de grietas tanto en el caso SiO_2 como en el de TiO_2 depositados por *spin coating*. Se obtuvo el arreglo de poros esperado para el agente moldeante utilizado y se comprobó mediante la funcionalización con azul de metileno que presentaban una porosidad accesible. Los resultados obtenidos por *spray coating* fueron equivalentes para el caso de SiO_2 , pero aparecieron grietas en el caso de TiO_2 , lo implica que se deben realizar mejoras en el proceso de síntesis para obtener recubrimientos homogéneos.

Luego, se sintetizaron con éxito nanopartículas de SiO_2 mesoporosas con un tamaño acorde al espesor de los films que se utilizarán. Estas partículas fueron cargadas con azul de metileno con un método similar al reportado en bibliografía para la carga inhibidores de corrosión moleculares.⁴ Estas partículas se depositaron con éxito tanto sobre los sustratos modelos (silicio y vidrio) como sobre metales. Luego fue posible recubrirlas con FDMs, que mantuvieron el orden de poros característico. Además, se ensayó con éxito el recubrimiento de ambos materiales en un único paso. Se confirmó, entonces, que es posible recubrir superficies metálicas

con nanopartículas mesoporosas cargadas y FDM, pudiendo aprovechar la propiedad barrera de este último y la protección activa de las partículas.

Por último, se logró medir el espesor de los FDMs preparados por *spray coating* los cuales tienen un espesor similar al obtenido por *spin coating*, lo cual resulta alentador para el desarrollo de esta técnica de depósito. Otro resultado para destacar en los films obtenidos por este método de deposición es que las medidas de SAXS por transmisión del sistema SF indican que hay un cambio en la estructura de poros con respecto a la obtenida por las técnicas tradicionales.⁵ Este cambio en la estructura de poros trae aparejados cambios principalmente en accesibilidad del sistema. Finalmente, los ensayos realizados sobre sustratos curvos fueron satisfactorios. Se logró depositar FDMs con el arreglo de poros esperado y porosidad accesible sobre superficies curvas de vidrio. Y se realizaron avances en el depósito sobre superficies curvas de titanio grado II y Kevlar, que deberán estudiarse con más detalle en el futuro.

De forma general, el presente trabajo aportó, desde distintos enfoques, al desarrollo de recubrimientos funcionales de superficies metálicas que podrían ser aprovechados en el desarrollo de sistemas protectores contra la corrosión y en el área biomédica.

7.2 PERSPECTIVAS A FUTURO

A partir de los resultados obtenidos, se pueden vislumbrar las siguientes perspectivas para continuar con los experimentos presentados:

- Caracterizar mecánicamente los FDMs preparados por *spray coating*, sobre todos los sustratos ensayados⁶. En el caso de FDMs depositados sobre las superficies metálicas, caracterizar también los obtenidos por *spin coating*, así como el sustrato antes y después del depósito para evaluar si se ve afectado por los tratamientos de consolidación.⁶
- Buscar alternativas para determinar los espesores de los films preparados sobre metales. Entre las posibles opciones se encuentran medidas de Microscopía de Fuerza Atómica y/o profilometría.⁷
- Optimizar la síntesis de los sistemas que contienen FDM y NPs para evitar la formación de grietas y fisuras. A su vez, usando los resultados obtenidos en este trabajo ajustar las concentraciones de la suspensión de NPs para lograr un recubrimiento total de la superficie del sustrato.
- Cargar las NPs de SiO₂ con un inhibidor de corrosión modelo. En base a los métodos optimizados, preparar los recubrimientos protectores contra la corrosión y realizar ensayos de corrosión para determinar su funcionamiento.^{4,8,9}
- Sintetizar distintos sistemas por *spray coating* sobre distintos tipos de sustratos (material y geometría) y realizar medidas de SAXS y GI-SAXS para evaluar la estructura de poros y comparar con las obtenidas por las técnicas tradicionales.^{10,11}
- Sintetizar nanopartículas que ayuden a mejorar la osteointegración e incorporarlas en los FDMs depositados sobre titanio. Alternativamente, funcionalizar con moléculas de relevancia biomédica los FDMs depositados sobre titanio.¹²⁻¹⁵ Caracterizar los sistemas obtenidos y evaluar su performance frente a la osteointegración.

7.3 BIBLIOGRAFÍA

1. Ruiz Coman, F. Recubrimientos multifuncionales para la protección de superficies metálicas. (Instituto Sabato UNSAM CNEA, 2023).
2. Angelomé, P. C., Fuertes, M. C. & Soler-Illia, G. J. A. A. Multifunctional, multilayer, multiscale: Integrative synthesis of complex macroporous and mesoporous thin films with spatial separation of porosity and function. *Advanced Materials* **18**, 2397–2402 (2006).
3. Soler-Illia, G. J. A. A. *et al.* Mesoporous hybrid and nanocomposite thin films. A sol-gel toolbox to create nanoconfined systems with localized chemical properties. in *Journal of Sol-Gel Science and Technology* vol. 57 299–312 (2011).
4. Borisova, D., Möhwald, H. & Shchukin, D. G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection. *ACS Nano* **5**, 1939–1946 (2011).
5. Angelomé, P. C. Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales. (UBA, 2008).
6. Lionello, D. F., Ramallo, J. I., Soler-Illia, G. J. A. A. & Fuertes, M. C. Mechanical properties of ordered mesoporous oxides thin films. *J Solgel Sci Technol* **101**, 114–139 (2022).
7. Zhao, H. *et al.* Effect of Surface Roughness on Corrosion Resistance of Sol-Gel Coatings on AA2024-T3 Alloy. *J Electrochem Soc* **162**, C718–C724 (2015).
8. Zheludkevich, M. L., Salvado, I. M. & Ferreira, M. G. S. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. *J Mater Chem* **15**, 5099–5111 (2005).
9. Olivieri, F., Castaldo, R., Cocca, M., Gentile, G. & Lavorgna, M. Mesoporous silica nanoparticles as carriers of active agents for smart anticorrosive organic coatings: A critical review. *Nanoscale* vol. 13 9091–9111 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d1nr01899j> (2021).
10. Grosso, D. *et al.* Two-dimensional hexagonal mesoporous silica thin films prepared from block copolymers: Detailed characterization and formation mechanism. *Chemistry of Materials* **13**, 1848–1856 (2001).
11. Grosso, D. *et al.* An in situ study of mesostructured CTAB-silica film formation during dip coating using time-resolved SAXS and interferometry measurements. *Chemistry of Materials* **14**, 931–939 (2002).
12. Liu, X., Chu, P. K. & Ding, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R: Reports* vol. 47 49–121 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001> (2004).
13. Balazic, M., Kopac, J., Jackson, M. J. & Ahmed, W. Review: Titanium and Titanium Alloy Applications in Medicine. *Int. J. Nano and Biomaterials* vol. 1 (2007).
14. Escobar, A. *et al.* Strontium Titanate (SrTiO₃) Mesoporous Coatings for Enhanced Strontium Delivery and Osseointegration on Bone Implants. *Adv Eng Mater* **21**, (2019).

15. Escobar, A. *et al.* Antibacterial Mesoporous Titania Films with Embedded Gentamicin and Surface Modified with Bone Morphogenetic Protein 2 to Promote Osseointegration in Bone Implants. *Adv Mater Interfaces* **6**, (2019).

AGRADECIMIENTOS

Es difícil volver a escribir unos agradecimientos un año y medio después, pero voy a tratar de hacerlo de la mejor manera y centrándome especialmente en este lapso, aunque este proceso de formación comenzó desde que tengo 45 días en el jardín maternal hasta hoy con 26 años y seguramente continuará por varios años más, así que gracias a la educación pública.

Primero quiero agradecerle a mi mamá (Claudia) y a mi hermano (Augusto) por su apoyo incondicional, por bancarme en todas y por siempre alentarme a ir por más. También a mi Tío (Felipe) por ayudarme siempre y por sus charlas donde siempre aprendo algo.

Gracias también al Instituto Sabato y a la CNEA por brindarme la posibilidad de seguir formándome en un ambiente espectacular. Gracias a las personas del Taller del Centro Atómico Constituyentes por cortar los metales siempre con buena predisposición. A Brenda de la Facultad de Medicina y a Claudia de la FCEyN por las magníficas micrografías TEM y SEM. A Ricardo, Ramón y Guillermo por dejarme usar el microscopio óptico. A Mica y Diego por las medidas SAXS en UNSAM.

Para que quede como un clásico ya, dicen que en los detalles está el demonio...y llevar adelante una tesis tiene muchísimos demonios, y hay que estar alerta para no caer en sus garras. Por suerte, tuve dos ángeles como directoras de tesis que estuvieron presente en todos los detalles. Gracias a ambas por las tantísimas correcciones y por seguir guiándome en este proceso y especialmente por haber movido cielo y tierra y hablar con quién sea necesario cuando desaprobé inglés. Hasta acá llega el agradecimiento a las dos juntas como equipo, ahora voy a hacer algo más jugado que es agradecerles por separado.

Gracias Andre por las charlas junto con el mate a la mañana y a la tarde, ya tenes un sensor para venir a la oficina justo cuando lo estoy arrancando, por sumarte a muchas de las pocas jodas y chistes que hago.

Gracias Pau por las charlas sobre fútbol y los partidos compartidos (Champions, Euro, JJOO, etc.) muchas veces entre charlas científicas, por acompañarme al SEM, es como que Messi se ofrezca a jugar en tu equipo, nunca le vas a decir que no.

Quiero agradecerles a mis amigos Luki, Cris, Alan, Coco, Maquina, Emi, El Maestro, Lucca y Cora. A Mai, Emi y Elu por el cariño y cada vez que nos juntamos sacarme una sonrisa.

A Pala por ser una excelente amiga, por estar siempre ahí para todo, por cocinarme casi todos los jueves, por sumarse siempre a cualquier plan que le diga y por escucharme y darme algún consejo. A Zoe no tanto por la parte de escuchar, pero siempre tiene la palabra justa haciendo grandes aportes, también por cocinar los jueves, aunque algún que otro jueves me dejaron sin comer, por ser tan divertida. A Nahu por estar siempre ahí con buena onda, por ser un gran gran amigo. Los tres hicieron que los jueves sean mis días favoritos de la semana.

A todo QNano por la buena onda de todos los días. Ale, Andre, Ceci, Vero, Pau, Jose, Bruno, Juani, Majo, Pau B., Cami, Santi, Tama, Alex, Flavio.

Un agradecimiento para Santi por haberme bancado siempre, la buena onda, los mates y charlas, por las salidas y tantas cosas más, sos un gran amigo.

A Ayita por ser un gran amigo, siempre estar atento con algún mensaje, y por la GRAN dupla de BOLUDOS que hacemos. Somos un gran dúo y nos entendemos sin hablar.

A Aye en primer lugar por bancarme un febrero completo y después por ayudarme a hacer algunos de los experimentos que están en esta tesis.

A Jose por ser la mejor, aunque a veces te pones la gorra, por tu buena onda y por caer siempre en mis chistes aunque no haya un porque.

A Tama por su buena onda y decir lo primero que piensa. A Alex por los mejores mates en la oficina, por siempre acercarse a charlar y preocuparse por los demás.

A Vivi y Luis por abrirme las puertas a la docencia y ahora a Ale y Marce por seguir acompañándome.

A la Agencia I+D+i por el subsidio PICT 2019-01615 gracias al cual fue posible realizar esta tesis.