



UNIVERSIDAD DE GRANADA

Facultad de Ciencias

GRADO EN FÍSICA

TRABAJO FIN DE GRADO

Recolección de agua con superficies parahidrófobas

Presentado por:
D./ Segio Parra Vicente

Curso Académico 2022/2023

Abstract

The lack of liquid water is a great challenge that humanity will face in the near future. In this way, numerous investigations are being carried out with the aim of developing techniques that favor the collection of water in nature. A solution, is related to the collection of atmospheric water with surfaces that present specific wettability properties.

Natural surfaces represent a wide field of study due to the large number of advantages they present, such as great replication capacity, low cost, easy handling and diversity of properties. The surfaces of some living organisms have special structures for the uptake of water under various conditions. In fact, some plants have adequate properties to collect water efficiently through complex surface structures. When a substrate cools naturally and passively due to the radiation deficit between the atmosphere and it, water condensation takes place. Many plants in dry or desert environments are good dew collectors, performing even better than animals. The topography and the chemical heterogeneity of the leaves and the vegetal surfaces of the plants that retain water explain their high adhesion capacities.

Superhydrophobic surfaces favor the nucleation of water droplets, although their growth is hindered by their high mobility on the natural surface (lotus effect). In the case of non-wetting surfaces characterized by the petal effect, the water droplets reach a more pearl-like shape at the roughness peaks, grow with fixed contact lines, and when they become large enough, they merge with neighboring droplets until that begin to slide towards.

In this research work, we will study petal-like surfaces, but it is important to know properties of lotus-like surfaces to understand phenomena that can appear in our surfaces. The objective of this TFG is to carry out an analysis, from the point of view of wetting and morphological properties, that characterize bio-inspired surfaces for the development of applications of technological interest. From original rose petals, a series of replicas (positive and negative) will be designed, in which the two mentioned wetting behaviors are intended to be observed. The positive replica is expected to behave similarly to the original surface. On the other hand, for the negative replica, the expected behavior should be a lotus-like surface.

Finally, in the study of functionalities of these surfaces, we will carry out an analysis of the ice adhesion under tensile stress drop and condensation under controlled saturation conditions. This aims to provide the work with functional applications of scientific interest. In this part, we will obtain the results with the greatest technological interest.

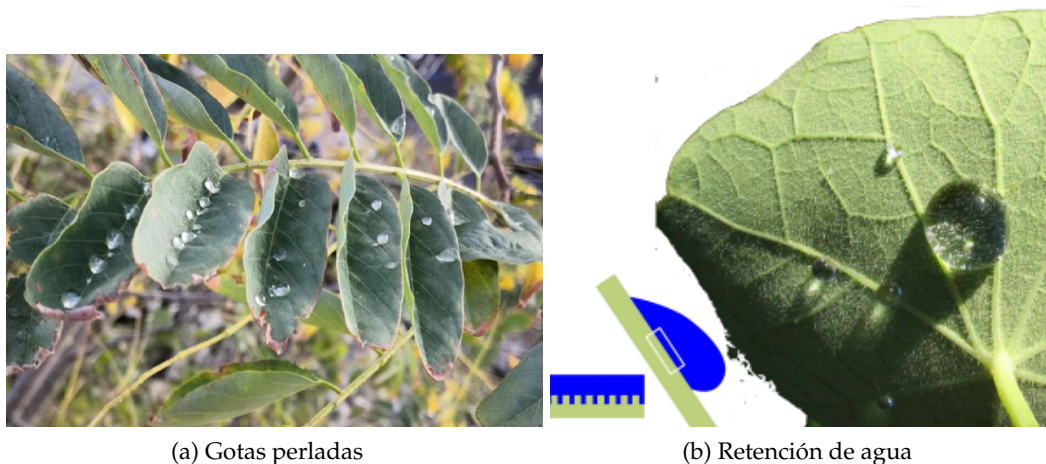
Índice

1	Introducción	4
2	Fundamento teórico	6
2.1	Mojado de superficies reales	6
2.1.1	Ángulo de contacto en una superficie ideal	7
2.1.2	Ángulo de contacto en una superficie real	8
2.2	Superficies naturales con propiedades singulares de mojabilidad	11
2.2.1	Regímenes de Cassie y Wenzel	12
2.2.2	Propiedades morfológicas y de mojado de superficies tipo pétalo y loto	13
2.3	Superficies funcionales: Recolección de agua en procesos de condensación	15
3	Materiales y metodología	16
3.1	Replicación de las superficies naturales mediante nanocasting	16
3.2	Topografía y morfología	18
3.3	Mojado	18
3.3.1	Gota inclinada	18
3.3.2	Gota botante	19
3.3.3	Gota sésil creciente-decreciente	19
3.4	Formación de agua por condensación en pétalos de rosa originales	20
4	Resultados	21
4.1	Mojado de los pétalos de rosa originales y sus réplicas	21
4.2	Análisis de la topografía, rugosidad y morfología de las muestras	27
4.3	Condensación en pétalos de rosa	30
5	Conclusiones	33
6	Agradecimientos	34
	Referencias	35
7	Apéndice	37
7.1	Superficies funcionales: Adhesión al hielo en réplicas de pétalos de rosa	37
7.1.1	Fundamento teórico	37
7.1.2	Materiales y metodología	39
7.1.3	Resultados	40

1 Introducción

El agua es uno de los elementos más importantes para el desarrollo de la actividad humana. La escasez de este recurso supone uno de los retos más complicados a los que se enfrenta el planeta en un futuro cercano, sobre todo en zonas donde el acceso al agua potable resulta más difícil, como pueden ser regiones desérticas, montañosas o costeras. Como consecuencia, el desarrollo de soluciones para incrementar la recolección de agua está creciendo en importancia, así como la evolución hacia nuevas fuentes sostenibles [1]. Una de las estrategias más eficientes, desarrollada hasta ahora, ha sido la desalinización de agua marina. No obstante, esta técnica presenta numerosos inconvenientes como la necesidad de estar cerca de una zona costera o la gran cantidad de residuos en forma de sal que genera, provocando modificaciones en el ecosistema local [2]. Por esta razón, se están investigando y desarrollando alternativas pasivas. Una de ellas está relacionada con la recolección de agua atmosférica con superficies que presentan propiedades específicas de mojabilidad. Este tipo de desarrollo experimental es de gran importancia debido a su sencillez, bajo coste, fácil manejo y capacidad de replicación.

Las superficies de algunos organismos vivos presentan estructuras especiales para la captación de agua en diversas condiciones. De hecho, algunas plantas cuentan con adecuadas propiedades para recolectar agua de manera eficiente mediante estructuras superficiales complejas [3]. El estudio de microestructuras biológicas es un área activa de trabajo debido a que éstas aportan propiedades únicas. Por ejemplo, muchas hojas de plantas o alas de insectos presentan la capacidad de auto-limpiarse. Las gotas de agua no se encuentran estables en estas superficies, ya que pueden desplazarse y rodar debido a leves movimientos.



(a) Gotas perladas

(b) Retención de agua

Figura 1: Gotas de agua en superficies naturales

Cuando un sustrato se enfría de forma natural y pasiva por el déficit de radiación entre la atmósfera y el sustrato, ocurre la condensación del agua. Muchas plantas en ambientes secos o desérticos son buenas colectoras del rocío, incluso con mejor rendimiento que los animales. La topografía, la heterogeneidad química de las hojas y las superficies vegetales de las plantas que retienen agua, explican

sus elevadas capacidades de adherencia (Figura 1b). Las gotas de lluvia/rocío se adhieren en ciertas superficies vegetales aéreas, aumentando el área de superficie mojada pero manteniendo su forma perlada (Figura 1a).

El rendimiento óptimo de las superficies recolectoras de agua tras la interacción con el medio requiere dos capacidades aparentemente opuestas: maximizar la retención y la recogida de agua. Dado que la pérdida de agua por evaporación es no deseable y que la nucleación de las gotas depende de una superficie no cubierta, se debe reducir el tiempo de permanencia de éstas en las superficies.

La nucleación de las gotas se ve favorecida en las superficies superhidrófobas (efecto loto, Figura 2a). Debido a su alta tensión superficial, las gotas de agua tienden a minimizar su superficie por tratar de lograr una forma esférica. No obstante, su crecimiento se ve dificultado por su propiedad de movilidad. Sobre estas superficies, el agua se comporta como un sólido elástico: rebota y rueda sobre la superficie. Se caracterizan por presentar baja fricción frente al agua y por tanto, el líquido goza de una alta movilidad sobre ellas. En las superficies parahidrófobas (efecto pétalo, Figura 2b), las gotas de agua alcanzan una forma perlada en los picos de rugosidad, crecen con líneas de contacto fijas y cuando llegan a ser lo suficientemente grandes, se fusionan con las gotas vecinas hasta que comienzan a deslizar. Esto se debe a que la gota queda adherida con un ángulo de contacto muy alto pero sin ninguna movilidad (máxima retención), incluso volteándola, lo que permite aumentar su tamaño hasta que el incremento de la fuerza de la gravedad provoque su caída.



(a) Hoja de loto [4]

(b) Pétalo de rosa [5]

Figura 2: Gotas de agua en pétalos de rosa y hojas de loto

Para el caso del pétalo de rosa (Figura 2b), se observa que las gotas se adhieren a las superficies. Esta situación es inesperada ya que lo normal sería que la poca afinidad al agua del pétalo de rosa provocara un comportamiento similar al de una hoja de loto, haciendo rodar fácilmente las gotas de agua. Sin embargo, se produce un efecto contrario. En un pétalo, la gota se adhiere al sustrato y no desliza. El origen del llamado efecto pétalo está en las microestructuras de la superficie de la rosa, que generan la suficiente rugosidad para producir una alta retención del agua en el pétalo, pero a su vez que la gota no se extienda [6].

En este trabajo fin de grado se tiene como objetivo realizar un análisis de su-

perfiles que aprovechen la funcionalidad de recogida de agua observada en la naturaleza, así como estudiar dos propiedades funcionales: adhesión al hielo y formación de agua por condensación sobre superficies naturales. Este TFG se trata de una continuación del trabajo realizado por E. Mosso [4], debido a sus resultados de gran interés tecnológico. Para nuestro caso de estudio, se van a utilizar rosas (efecto pétalo) y se pretende diseñar una serie de réplicas basadas en la topografía sin tener en cuenta la composición química. En estas réplicas se analiza, mediante diversas técnicas, si presentan un comportamiento característico de una superficie superhidrófoba o parahidrófoba.

Se miden ángulos de contacto de avance y retroceso, ángulos de deslizamiento y se estudia la morfología, topografía y rugosidad de las muestras. Por otro lado, también se va a realizar un estudio de la adhesión, que presentan estas réplicas, frente al hielo mediante la aplicación de una serie de esfuerzos en una cabina climatizada (baja temperatura). Por último, mediante un estudio de la formación de agua por condensación sobre los pétalos de rosa originales, se pueden observar las características principales de la nucleación y crecimiento de gotas en estas muestras naturales de forma cualitativa.

2 Fundamento teórico

En esta sección se describen los fundamentos teórico-conceptuales de los temas principales que se tratan en este TFG. Este desarrollo tiene como objetivo dar una interpretación teórica de los procesos observados en el laboratorio.

2.1 Mojado de superficies reales

El mojado se puede definir como la afinidad que describe la relación entre un líquido y una superficie sólida. La mojabilidad es la capacidad que tiene un líquido de extenderse sobre un sólido y depende de las interacciones intermoleculares entre las moléculas superficiales de ambas sustancias [7]. Un sistema de mojado consta de tres fases principalmente: un líquido en contacto con una superficie sólida y ambas rodeadas por un determinado fluido. Para nuestro caso de estudio se va a considerar el conjunto formado por la distribución sólido \rightarrow líquido (gota sécil) \rightarrow gas, por ser uno de los sistemas de mojado más comunes (Figura 3).

El parámetro experimental más importante en un sistema de mojado se trata del ángulo de contacto (θ) [7, 8] (Figura 3). Éste es el ángulo formado entre la tangente a la interfaz líquido-fluido y la tangente a la interfaz sólida en la línea de contacto entre las tres fases. Proporciona información importante sobre la hidrofobicidad de la superficie de estudio.

Para medir el ángulo de contacto se han desarrollado numerosas técnicas [9]. La más común es el método de la gota sécil, que consiste en depositar una gota de agua (u otro líquido de prueba) sobre la superficie de la muestra y medir el ángulo de contacto que se forma en la interfase trifásica (sólido-líquido-gas). El método de la gota sécil está muy extendido debido a su simplicidad y protocolo

de medición, junto con el pequeño volumen del líquido de prueba necesario para las mediciones. El método facilita la obtención de resultados reproducibles para materiales sólidos rígidos. La determinación correcta del ángulo de contacto es un tema intensamente discutido en la literatura. Las referencias [10, 11] proporcionan los protocolos para la medición de los ángulos de contacto, que permiten obtener datos fiables y reproducibles para superficies sólidas. Sin embargo, la medida y la interpretación física del ángulo de contacto no resulta una tarea simple. Existen ciertas limitaciones, tanto teóricas como experimentales.

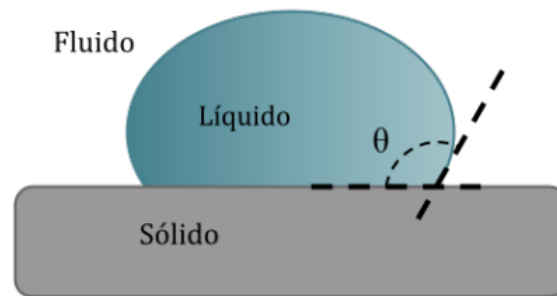


Figura 3: Esquema de mojado de una superficie [4]

2.1.1 Ángulo de contacto en una superficie ideal

Para definir el ángulo de contacto ideal (*ACI*), se parte de un sistema de mojado formado por tres fases (Figura 3) y caracterizado por presentar una tensión interfacial ($\sigma_{lf} \rightarrow$ líquido-fluido) y dos energías interfaciales ($\sigma_{sl} \rightarrow$ sólido-líquido y $\sigma_{sf} \rightarrow$ sólido-fluido). De esta forma, la primera ecuación que aporta información relacionada con el ángulo de contacto y estas tensiones/energías, se conoce como ecuación de Young [7]: .

$$\cos\theta_Y = \frac{\sigma_{sf} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lf}} \quad (2.1)$$

donde θ_Y es el ángulo de de Young (*ACY*) (Figura 4). La ecuación (2.1) fue propuesta para el caso de una superficie sólida ideal, definida como una superficie químicamente homogénea, rígida, insoluble, inerte y lisa. Es importante tener en cuenta que el *ACY* depende sólo de propiedades físico-químicas de la naturaleza de las tres fases y es independiente de la gravedad que afecta a la forma de la interfase líquido-fluido pero no al ángulo de contacto. Un sistema ideal se caracteriza por un valor de ángulo de contacto. Esto es debido a que el *ACY* representa un sistema sólido-fluido con la mínima energía de Gibbs.

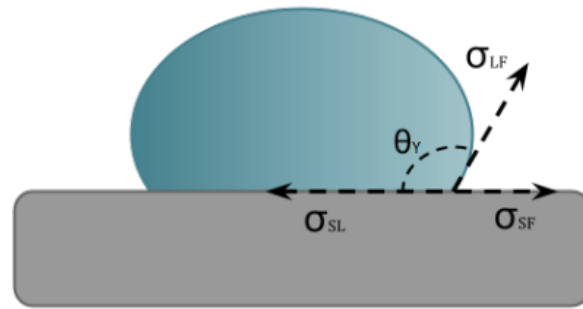


Figura 4: Diagrama de las tensiones interfaciales en una gota sésil y ángulo de Young [4]

2.1.2 Ángulo de contacto en una superficie real

El ángulo de Young (θ_Y) se ha definido para el caso de superficies ideales, algo que no ocurre en la realidad, debido a que las superficies suelen ser rugosas y químicamente heterogéneas. El ángulo de contacto real (*ACRE*) es aquél definido entre la tangente a la interfaz líquido-fluido y la superficie local real del sólido, inapreciable ópticamente. El ángulo de contacto aparente (*ACAP*) es el ángulo entre la tangente a la interfaz líquido-fluido y la línea que presenta la superficie sólida (nominal) desde el punto de vista macroscópico (Figura 5). La discrepancia entre los valores de ángulo de contacto aparente y real surgen con la problemática que se presenta al determinar el ángulo de contacto de Young realizando medidas en superficies reales.

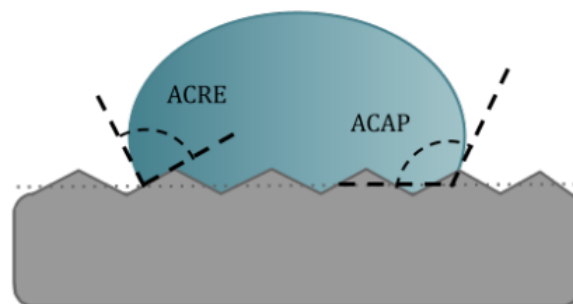


Figura 5: Ángulo de contacto real y ángulo de contacto aparente [4]

El *ACRE* no coincide con el *ACY* aunque debe estar relacionado. Sin embargo, el *ACRE* resulta complicado de medir experimentalmente y por ese motivo se busca relacionar el *ACY* con el *ACAP*, ya que éste sí se puede medir. Es importante identificar si el *ACAP* tiene un único valor para la superficie en cuestión. La principal dificultad que subyace en la interpretación del ángulo de contacto en superficies reales es que existen diferentes valores de *ACAP* prácticamente estables. Experimentalmente, cuando se aumenta el volumen de una gota, la línea de

contacto inicialmente parece fija, mientras que el *ACAP* aumenta. El *ACAP* finalmente alcanza un valor máximo, que se denomina ángulo de contacto de avance (*ACA*) (Figura 6). Si el volumen aumenta aún más, la línea de contacto avanza. De manera similar, cuando el volumen de la gota disminuye, la línea de contacto parece estar anclada, mientras que el *ACAP* disminuye hasta que alcanza un valor mínimo denominado ángulo de contacto de retroceso (*ACR*) (Figura 6). Una mayor reducción en el volumen de la gota obliga a que la línea de contacto retroceda, manteniéndose fijo el ángulo de contacto aparente.

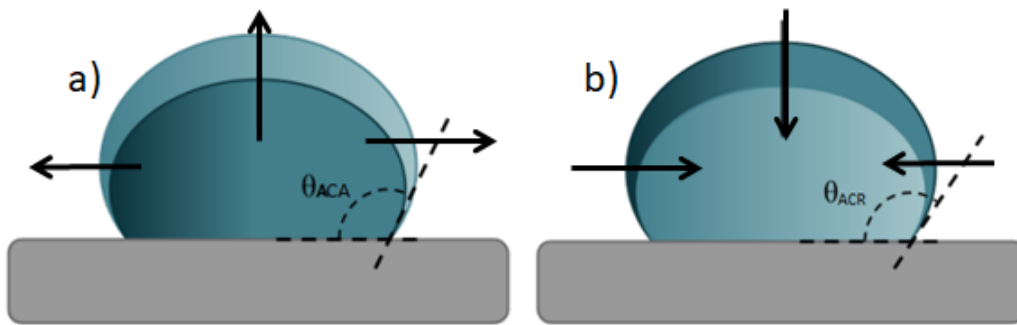


Figura 6: Ángulos de contacto de avance (a) y retroceso (b)

La diferencia entre los ángulos de contacto de avance y retroceso se denomina intervalo de histéresis (2.2). Esta debe su origen al hecho de que la curva de energía de Gibbs, para una gota sobre una superficie real, presenta múltiples puntos mínimos que definen estados metaestables. Existen muchos ángulos de contacto aparentes metaestables de un líquido para una superficie real. El sistema, en principio, debería evolucionar hacia un estado de mínima energía global, pero estos mínimos están muy cercanos los unos de los otros (Figura 7) y cualquier pequeña perturbación puede provocar que la gota de agua se encuentre en un estado estable que no se corresponde con el mínimo teórico. Para pasar de un mínimo local a otro, la gota debe vencer una barrera de energía (diferencia de energía entre un mínimo local y su máximo adyacente).

$$H = \theta_{ACA} - \theta_{ACR} \quad (2.2)$$

El ángulo de contacto de avance teórico (ACA_T) se define como el ángulo más alto para el cual existe un mínimo de energía local, mientras que el ángulo de contacto de retroceso teórico (ACR_T) se trata del menor ángulo para el cual existe un mínimo de energía local. En la práctica, el sistema siempre está sujeto a alguna perturbación de energía externa. Este aporte de energía puede ayudar a superar las barreras energéticas hasta cierto nivel. Por lo tanto, el *ACA* de forma experimental es menor que el ACA_T . Asimismo, el *ACR* experimental es superior al teórico. Para la determinación del *ACY*, se utiliza el ángulo de contacto más estable que corresponde con el mínimo global de energía de Gibbs (Figura 7).

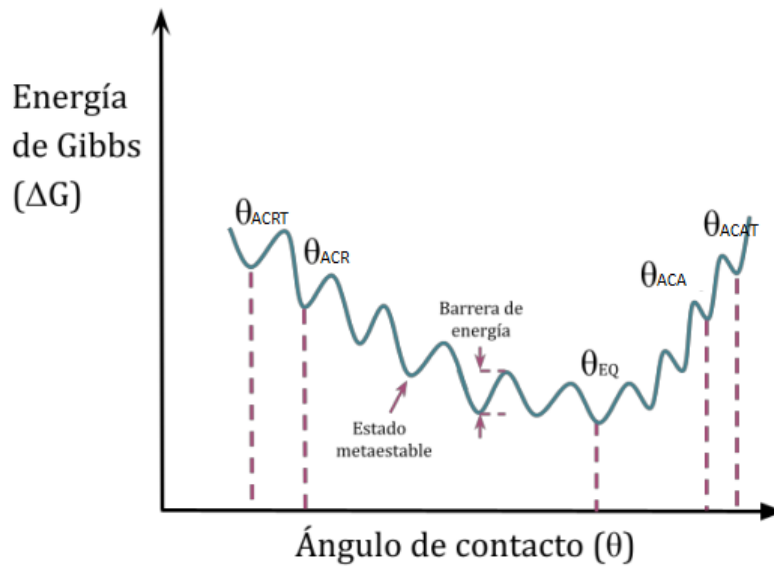


Figura 7: Energía de Gibbs y ángulos de contacto [4]

Otra método para determinar los ángulos de contacto de avance y retroceso, se trata del método de la gota inclinada (Figura 8). Éste cuenta con la ventaja que también aporta información acerca de lo que se conoce como ángulo de deslizamiento (AD). El AD se define como el ángulo que se encuentra inclinada la superficie sólida justo antes de que comience el movimiento de deslizamiento de la gota, provocando una modificación neta del área de mojado. Al contrario de los ángulos de contacto de avance y retroceso, que se tratan de parámetros intensivos de una superficie (no dependen del volumen de gota), el ángulo de deslizamiento es una función extensiva que va a variar en función del volumen de la gota de agua depositada sobre la superficie.

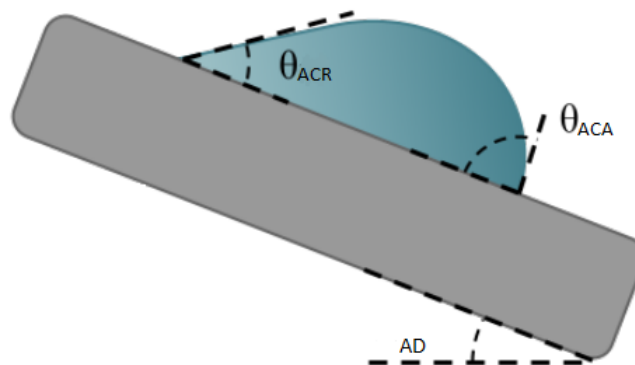


Figura 8: Método de la gota inclinada [4]

2.2 Superficies naturales con propiedades singulares de mojabilidad

Se ha realizado una descripción general del formalismo teórico relacionado con el mojado. No obstante, el foco de este trabajo se encuentra en el estudio de las propiedades de las superficies que presentan una interacción singular con líquidos (agua en diferentes estados para este trabajo de investigación).

La propiedad de mojado se estudia al observar cómo actúa una superficie sobre la cual se deposita una gota de líquido. A partir de ésta, se puede realizar una caracterización de superficies en función de si son más o menos afines al agua (Figura 9) [12]. En este trabajo, se van a utilizar pétalos de rosa (efecto pétalo¹). Estas muestras originales se tratan de superficies parahidrófobas en las que, de forma general, las gotas de agua quedan adheridas con un ángulo de deslizamiento elevado ($AD > 180^\circ$) pero mantienen su forma perlada sobre las superficies lo que provoca un ángulo de contacto aparente alto ($ACAP > 150^\circ$). Las superficies superhidrófobas (efecto loto²) se caracterizan por una nucleación de las gotas de agua sobre sus superficies junto con una alta movilidad de éstas, a diferencia de lo que ocurre en las superficies tipo pétalo. Este fenómeno se explica a partir de la cooperación de la superficie rugosa con micro y nanoestructuras especiales junto con materiales de baja energía superficial, que conducen a una propiedad superhidrofóbica con un ángulo de contacto aparente alto ($ACAP > 150^\circ$) y un ángulo de deslizamiento bajo ($AD < 5^\circ$).

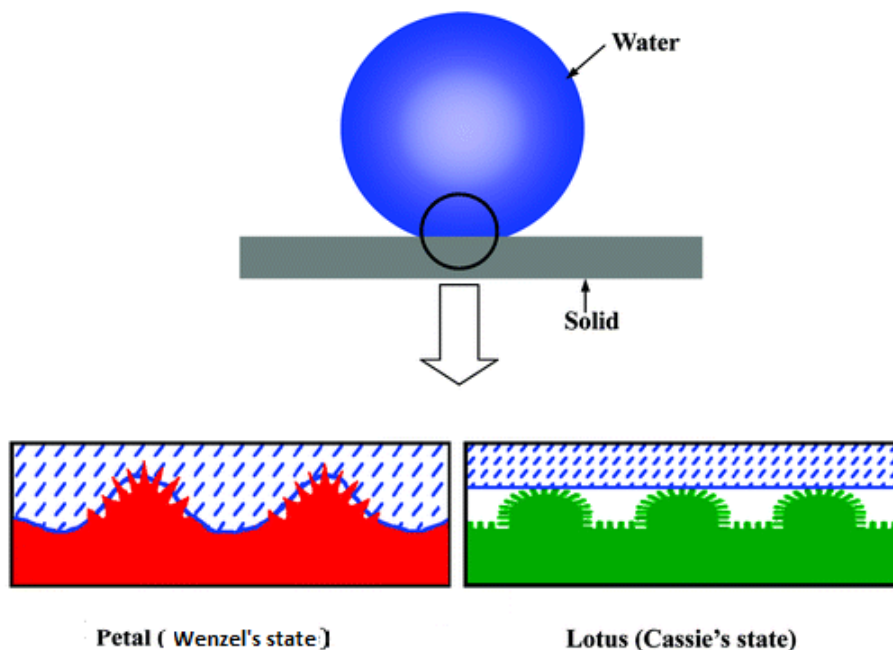


Figura 9: Comparación del mojado en una hoja de loto con el de un pétalo de rosa roja [12]

¹Petal effect en inglés.

²Lotus effect en inglés.

2.2.1 Regímenes de Cassie y Wenzel

Una gota de agua en contacto con una superficie hidrófoba (baja energía superficial) rugosa puede encontrarse en dos regímenes. Puede mojar completamente la superficie, con el agua penetrando en la rugosidad, o la humectación puede ser incompleta, debido a la aparición de aire atrapado entre las zonas de rugosidad elevadas [13]. El primero de ellos corresponde con el régimen de Wenzel³ y el segundo con el de Cassie⁴.

El mojado de Wenzel representa un modo de contacto pleno entre el agua y la superficie rugosa, donde las gotas pueden manifestar una alta histéresis de ángulo de contacto; efecto pétalo. El mojado de Cassie representa un modo de contacto incompleto y las gotas de agua pueden rodar fácilmente debido a la baja histéresis de ángulo de contacto; efecto loto. El mojado de Wenzel está descrito por la ecuación [14]:

$$\cos\theta_w = r\cos\theta_Y \quad (2.3)$$

donde θ_w es el ángulo de contacto de equilibrio (ACW), θ_Y es el ángulo de contacto de Young (ACY) y r es un parámetro que cuantifica la rugosidad; relación entre el área real mojada de la superficie y la proyectada (nominal) aparente. Por otro lado, el modelo de Cassie describe un mojado heterogéneo mediante la ecuación [9]:

$$\cos\theta_c = rf\cos\theta_Y + f - 1 \quad (2.4)$$

donde θ_c es el ángulo de contacto de equilibrio (ACC) y f es la fracción de área plana mojada. El resto de parámetros coinciden con la descripción para el modelo de Wenzel.

Se puede describir la evolución de los ángulos de contacto (ACA y ACR) de una gota de agua, en función de la rugosidad de una superficie hidrófoba para distinguir entre los dos regímenes de mojado, Wenzel y Cassie. Inicialmente, se parte de una situación teórica en la que se tiene una superficie con rugosidad nula (superficie ideal). Los ángulos de contacto de avance y retroceso coinciden y además presentan un valor igual al ángulo de contacto de Young. A medida que la rugosidad aumenta, se produce una evolución de los ángulos de contacto descrita en la Figura 10, primero bajo el régimen de Wenzel y posteriormente bajo el de Cassie. Para el primer caso, hay una evolución lineal (2.3) de los ángulos de contacto con respecto de la rugosidad. A continuación, los ángulos de contacto de retroceso alcanzan un valor mínimo para luego aumentar rápidamente hasta casi coincidir con los ángulos de contacto de avance. Los ángulos de Wenzel y Cassie evolucionan con la rugosidad según la línea roja de la Figura 10. De forma experimental, se obtiene, con aceptable exactitud, que el valor de estos ángulos de equilibrio corresponde con el promedio de los valores que toman los ángulos de contacto de avance y retroceso en cada uno de los regímenes.

³Wenzel's state en inglés.

⁴Cassie's state en inglés.

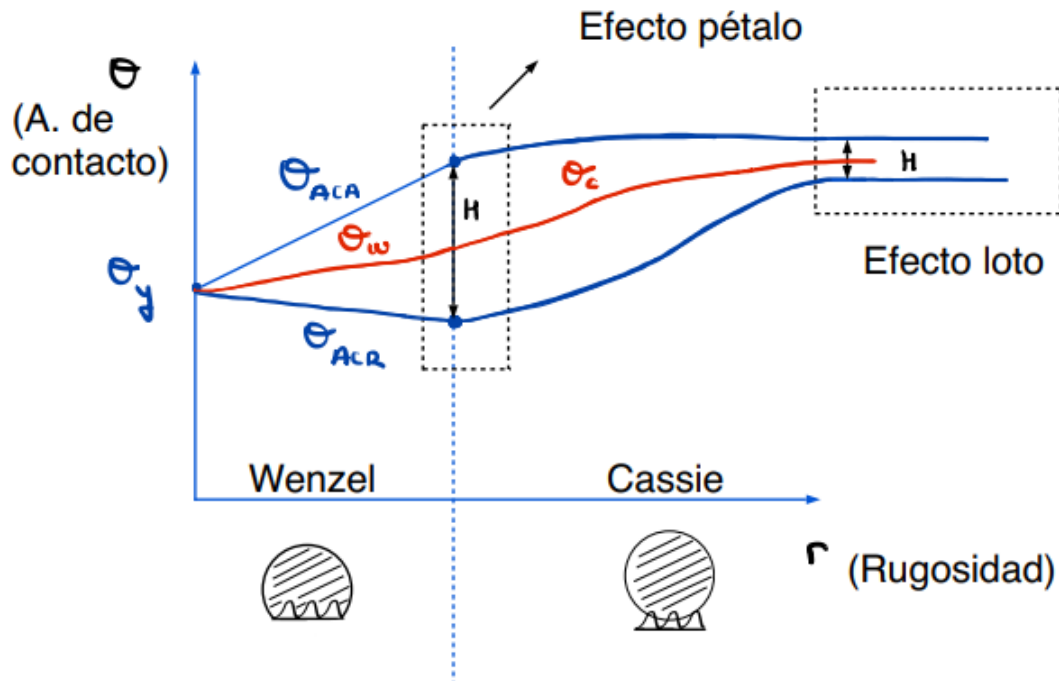


Figura 10: Evolución de los ángulos de contacto de avance y retroceso para los regímenes de Wenzel y Cassie para el caso de una superficie hidrófoba con un ángulo de Young mayor a 90° en función de la rugosidad

Según la histéresis de ángulo de contacto (2.2), como se ha mencionado, el mojado de Wenzel la maximiza y el mojado de Cassie la minimiza. En la Figura 10, se indica la histéresis característica, tanto del efecto pétalo como del efecto loto. Se puede observar cómo la diferencia entre los valores de ángulos de contacto de avance y retroceso es determinante para la identificación de estas superficies. Se han realizado numerosos trabajos de investigación sobre estos dos regímenes, especialmente del modelo de Cassie. Sin embargo, el caso adhesivo (Wenzel) no se ha explorado en términos del efecto pétalo. Para nuestro estudio experimental se puede considerar que el mojado de pétalos viene descrito por un régimen de Wenzel con un ángulo de contacto de Young mayor que 90° .

2.2.2 Propiedades morfológicas y de mojado de superficies tipo pétalo y loto

La hidrofobicidad de una superficie puede mejorarse texturizándola con estructuras a diferente escala. En la naturaleza, las propiedades de las hojas de loto se deben a la rugosidad en dos escalas de longitud que amplifican la hidrofobicidad intrínseca. De forma similar, los pétalos también tienen un ángulo de contacto de avance de aproximadamente de 150° (Figura 11a) debido a las microestructuras de su superficie. Sin embargo, gotas de agua con el mismo volumen pueden rodar por la superficie de una hoja de loto mientras permanecen fijas a la superficie de un pétalo de rosa roja, incluso invertidas (Figura 11b), mostrando una elevada histéresis de ángulo de contacto.

Un parámetro crucial para el estudio de las gotas de agua en estas superficies

es el volumen de la gota. Para una gota pequeña, el peso es pequeño en comparación con la fuerza de adhesión y, por tanto, se espera que la gota se adhiera a la superficie. Cuando el volumen de la gota de agua es crítico, se alcanza un equilibrio entre el peso y la adhesión, por encima del cual caerá la gota.



Figura 11: Gotas de agua sobre una superficie tipo pétalo [12]

Las micropapilas de los pétalos de rosa (Figura 12) explican su propiedades, proporcionando la rugosidad necesaria para aparezca la hidrofobicidad y la fuerza adhesiva necesaria para la retención del agua. La Figura 12a muestra la micrografía electrónica de barrido de un pétalo de rosa rojo habitual observado a bajo vacío. Está formada por una serie periódica de micropapilas con un diámetro medio de $16 \mu\text{m}$ y una altura de $7 \mu\text{m}$. La imagen ESEM⁵ ampliada en la Figura 12b revela claramente que estas micropapilas exhiben pliegues cuticulares en escala nanométrica, de aproximadamente 730 nm de ancho en cada parte superior [12].

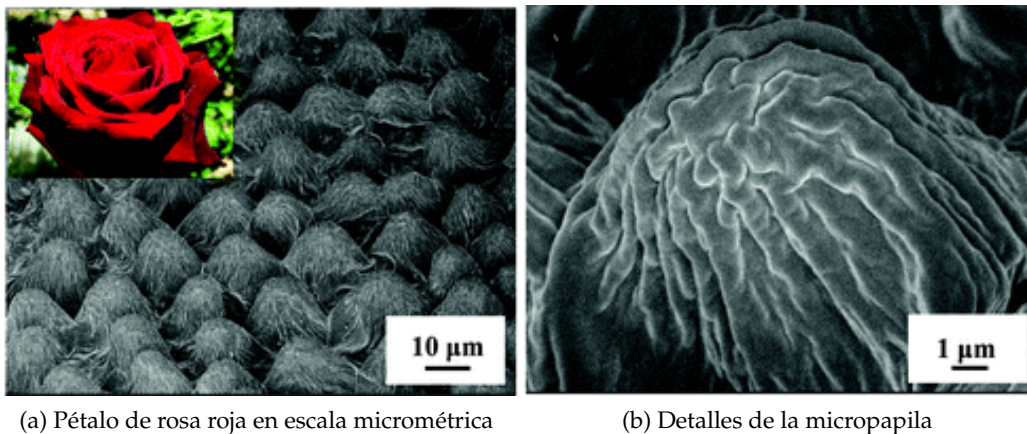


Figura 12: Imágenes de un pétalo de una rosa roja a escala micrométrica [12]

Los regímenes de mojado en la naturaleza se pueden explicar a partir de la diferencia de microestructuras y composición química entre pétalos y la hoja de loto. La hoja de loto está cubierta por ceras hidrofóbicas en una estructura jerárquicamente rugosa, evitando que el agua penetre en los huecos de la microestructura. En cuanto al pétalo, los tamaños de las micro y nanoestructuras jerárquicas son más grandes que los de la hoja de loto. Por tanto, el agua entra en los surcos de

⁵Microscopio electrónico de barrido.

mayor tamaño del pétalo pero además, los picos de esas estructuras son hidrófilos, favoreciendo el anclaje de la gota.

2.3 Superficies funcionales: Recolección de agua en procesos de condensación

La condensación es el proceso físico por el cual una determinada sustancia, agua en nuestro estudio, pasa de estado gaseoso a estado líquido. De forma general, un proceso de condensación está descrito por tres pasos: 1) nucleación, 2) crecimiento individual y 3) coalescencia de gotas [15].

En primer lugar, la nucleación de las gotas es el proceso a través del cual el vapor inicia el cambio de fase a estado líquido. Existen dos tipos de nucleación: 1) homogénea y 2) heterogénea. Para el primer caso, la nucleación ocurre en ausencia de un sustrato (aire), mientras que la nucleación heterogénea necesita un sustrato que se encuentre a una temperatura inferior a la de saturación del vapor. Éste último, es el mecanismo principal de condensación de agua líquida atmosférica. Se deben tener en cuenta en este proceso parámetros como la temperatura del sustrato, la presión, la temperatura de vapor, la cantidad de agua en el ambiente y la humectabilidad del sustrato [16]. Para que se produzca la nucleación homogénea de las gotas de agua es necesario la presencia de aerosoles atmosféricos que actúan como centro de formación de núcleos.

Seguidamente, tras el proceso de nucleación, el vapor de agua comienza a condensarse sobre las superficies y la masa de las gotas, de forma individual, va aumentando. Cuando presentan un tamaño suficientemente grande, las gotas se fusionan entre ellas minimizando la energía superficial total. Este proceso recibe el nombre de coalescencia. Tanto el crecimiento individual como la coalescencia dependen de factores aerodinámicos como la velocidad del aire, o de parámetros físico-químicos de las interacciones entre la superficie y el líquido.

Para el caso de una superficie natural, el agua de rocío es el resultado de la condensación del vapor de agua durante la noche bajo la influencia del enfriamiento radiativo. El vapor de agua se condensa cuando la temperatura del sustrato cae por debajo del punto de rocío. Como las superficies aéreas de las plantas emiten más energía (radiación) hacia el cielo de la que reciben de la atmósfera mediante radiaciones infrarrojas, pueden enfriarse con respecto al aire ambiente. La condensación heterogénea, como se ha explicado, es el caso más común que se encuentra con el rocío natural sobre sustratos artificiales superhidrofóbicos/parahidrofóbicos.

Si se quiere estudiar este proceso en el laboratorio, hay que tener en cuenta que todos los experimentos se realizan mediante enfriamiento conductivo por contacto. Este enfoque puede depender significativamente de la conductividad térmica del sustrato, sin efectos para materiales de alta conductividad. Por ejemplo, el PDMS⁶ se trata de un material aislante con una conductividad térmica muy baja, por lo que hay que tenerlo en cuenta a la hora de intentar producir formación de agua por condensación sobre este tipo de polímeros. En los procesos de radiación por enfriamiento, caso nocturno y alta humedad relativa, el sustrato condensa go-

⁶El polidimetilsiloxano es un polímero sintético del grupo de los polisiloxanos (siliconas).

ta a gota, las gotas presentan una emisividad radiativa similar y el enfriamiento se conserva durante todo el proceso. La temperatura final del proceso no dependerá de las características del sustrato.

El método más general y sencillo para recolectar agua es el uso de fuerzas de gravedad. El colector de rocío más simple se trata de un plano inclinado con respecto a la horizontal que permite recoger la lluvia, la niebla y la neblina. El rendimiento óptimo de las superficies colectoras de agua tras de la condensación requiere dos capacidades opuestas: maximizar tanto la retención, como la recolección de agua. Dado que la pérdida de agua por evaporación no es deseada y la nucleación de gotas depende del área de superficie sin recubrimiento, se debe reducir el tiempo de presencia de gotas en las superficies.

Por encima de un tamaño crítico de gota, se busca el movimiento de las gotas, guiadas por la gravedad, hacia el recipiente recolector. De esta manera, las superficies parahidrofóbicas podrían servir para promover simultáneamente el crecimiento de gota durante la condensación/coalescencia y el desprendimiento/deslizamiento de gotas que conducen a un goteo continuo. Las superficies parahidrofóbicas se identifican a partir de las gotas sésiles en forma de perla (baja energía superficial) y la fuerte fijación de pequeñas gotas ($1 - 5 \mu\text{L}$). Sin embargo, otras superficies parahidrofóbicas, con un contraste químico superficial en su rugosidad, también son adherentes para gotas más grandes ($> 50 \mu\text{L}$) y no son buenas candidatas como superficies colectoras de agua.

3 Materiales y metodología

En primer lugar, se seleccionan los tipos de hojas/pétalos a usar. Se decide tanto por sus propiedades parahidrofóbicas, como por la facilidad de replicación de su estructura micrométrica, la utilización de pétalos de rosa. Dentro de las rosas, se escogen pétalos de dos tonalidades diferentes, rojos y amarillos, debido a las propiedades que se observaron en su estudio inicial. Mediante una pipeta de plástico y agua comprobamos que los pétalos de estas rosas se acercan a las propiedades «ideales» y «teóricas» de adherencia y retención de agua. Cada pétalo dentro de una misma rosa puede presentar propiedades y microestructuras diferentes, como ocurre con rosas de diferente color.

Una vez establecido el punto de partida, se describen los procesos realizados para el análisis, tanto de los pétalos de rosa originales como de las réplicas fabricadas.

3.1 Replicación de las superficies naturales mediante nanocasting

Para imitar la superficie del pétalo de rosa de forma artificial, se puede realizar una réplica nanométrica de la estructura del pétalo sobre una superficie de interés, pero el método que presenta menor coste, así como una mayor capacidad de replicación se trata del nanocasting. Esta técnica está basada en la litografía blanda usando un polímero flexible (blando). El medio utilizado para el proceso de

réplica se trata de PDMS, ampliamente usado para replicar estructuras superficiales nanométricas. Se trata de un polímero transparente e ideal para el nanocasting debido a su resistencia química y térmica y a su deformación mecánica [17, 18].

El proceso realizado para el diseño de las réplicas de los pétalos de rosa se puede dividir en dos secciones: 1) replicación negativa del pétalo de rosa y 2) replicación positiva del pétalo de rosa. La construcción de la réplica negativa se realiza con el objetivo de diseñar un molde a partir del cuál se pueda realizar la réplica (positiva) que debe presentar una estructura micrométrica similar a la del pétalo de rosa original. Los procesos de replicación se basan en la copia de la topografía del pétalo de rosa sin tener en cuenta la composición química. El proceso de elaboración de la replicación se encuentra descrito de forma esquemática en la Figura 13.

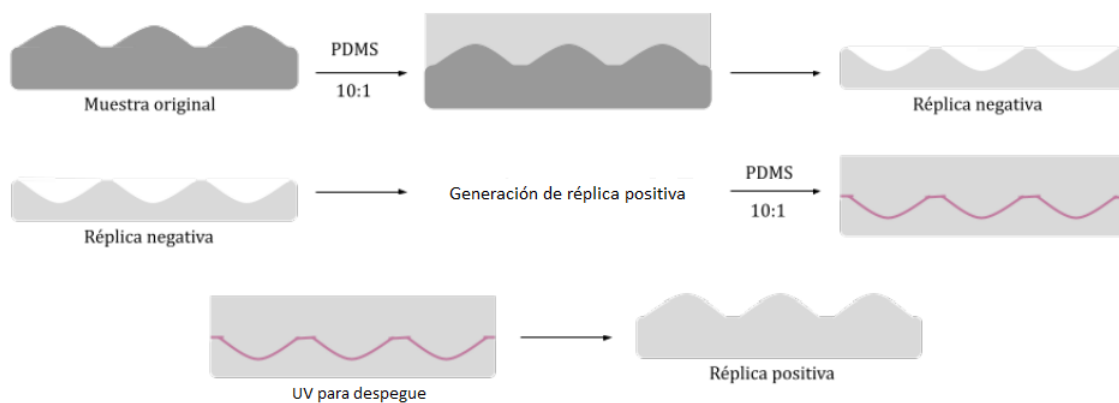


Figura 13: Diagrama de flujo de la replicación de los pétalos de rosa [4]

El PDMS y su agente de curado se encuentran en estado líquido viscoso transparente y para obtener un resultado óptimo en la solidificación, se debe llevar a cabo un control de la proporción de masa de ambos, de forma que sea 10:1. Posteriormente, se vierte esta mezcla sobre los pétalos de rosa originales frescos. Es importante que se realice el proceso rápidamente después de separar los pétalos del tallo, debido a que el paso del tiempo provoca que la superficie no presente propiedades óptimas para el estudio. Tras al menos 48 horas, para que se produzca la consolidación adecuada de la réplica de la topografía sobre el PDMS, se consigue obtener la réplica negativa.

A partir de aquí, para obtener la réplica positiva partiendo como base de la réplica negativa, se vierte de nuevo PDMS sobre esta última. Tras la consolidación adecuada de la topografía, se utiliza UV para separar ambas de forma eficiente. Tras esto, se consigue obtener la réplica positiva. En este proceso, se esperan obtener propiedades «similares» a la muestra original con respecto al comportamiento del agua en su superficie.

3.2 Topografía y morfología

Una vez realizada la replicación de los pétalos de rosa, se estudia la topografía/morfología, tanto de las superficies naturales originales como de los dos tipos de réplicas: positiva y negativa.

Mediante un microscopio confocal del LSIP⁷ del departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, se mide la rugosidad que presentan las muestras con un objetivo de 50x. Además, éste también aporta una visión de la topografía que presentan tanto el pétalo original como las réplicas de éstos. Para ello dispone de una escala de colores que permite identificar la profundidad en cada región de la muestra (topografía 2D y 3D). Para que el estudio de la topografía sea significativo, se establece una misma escala en todas las medidas realizadas imponiendo como parámetro el valor máximo de profundidad/altura obtenido.

Con el objetivo de estudiar la morfología superficial de una forma más precisa y menor escala de observación, se llevan las muestras al microscopio electrónico de barrido de alta resolución en el CIC⁸ de la Universidad de Granada. Para poder observar la muestra en un SEM, es necesario llevar a cabo un proceso previo de metalización para darle un carácter conductor. Este dispositivo permite estudiar la morfología de la muestra tanto en escala micrométrica, como en escala nanométrica.

3.3 Mojado

Para realizar un estudio de las propiedades de mojado de las réplicas y superficies originales se utilizaron diversas técnicas para la determinación de los parámetros característicos del mojado de una muestra (Sección 2.1).

3.3.1 Gota inclinada

Se pretende medir el ángulo de deslizamiento (AD) que presentan las superficies cuando se coloca una gota de agua sobre ellas. Este ángulo se trata de un parámetro extensivo, debido a que presenta una dependencia con el volumen de gota. Por tanto, se realizan medidas para cada superficie variando el tamaño de la gota de agua depositada sobre ella.

Este método se conoce como «tilting plate» y consiste en inclinar una plataforma sobre la que se encuentra el pétalo original o la réplica de estudio, junto con la gota de agua depositada sobre ésta. La inclinación se produce a un ritmo constante y cuando la fuerza de la gravedad provoca el deslizamiento de la gota, se mide el AD con un inclinómetro digital⁹ (Figura 14).

⁷Laboratorio de Física de Superficies e Interfases.

⁸Centro de Instrumentación Científica.

⁹Tilt box.

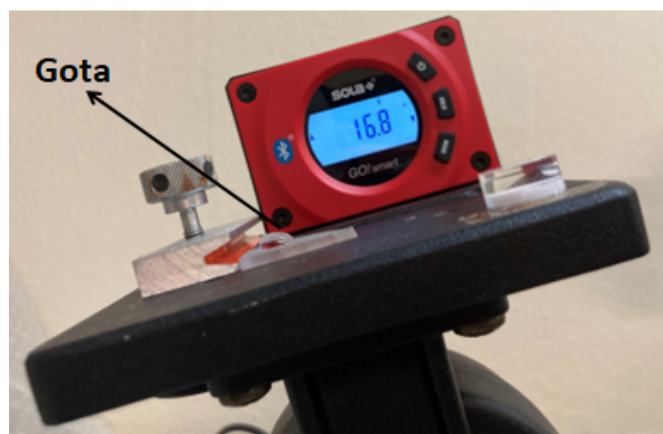


Figura 14: Medida del ángulo de deslizamiento

3.3.2 Gota botante

Este método consiste en medir el número de botes que realiza una gota de agua, de un determinado tamaño, sobre las superficies de estudio. Se conoce como «bouncing drop» (Figura 15). Para ello, se utiliza una gota de agua de un tamaño de $4.0 \pm 0.2 \mu\text{L}$ y con una cámara de alta velocidad se graban los botes que realiza sobre la superficie. Para que se produzca el rebote, la gota debe ser liberada (caída libre) contra la superficie bioinspirada desde una altura dada (1 cm). Posteriormente, se analiza el vídeo y se cuenta el número de rebotes que la gota de agua efectúa sobre la superficie. Para que el estudio sea significativo se establecen unas mismas condiciones para todas las superficies analizadas.

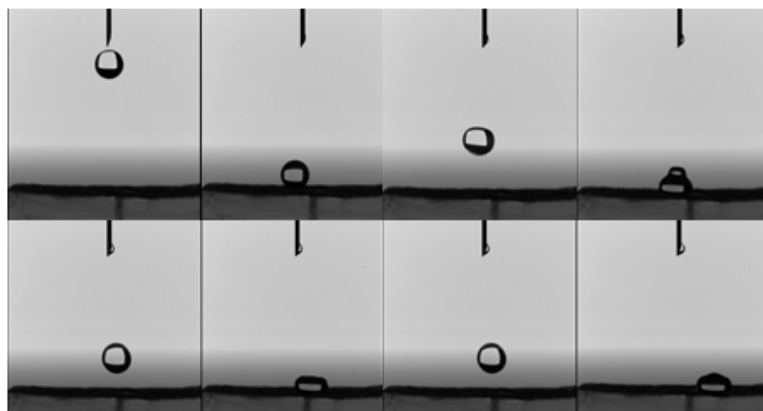


Figura 15: Gota botante para la réplica roja negativa. La gota realiza varios botes desplazándose sobre la superficie perdiendo altura debido a la interacción con ésta

3.3.3 Gota sésil creciente-decreciente

El método más común para determinar los ángulos ACA y ACR se basa en el avance y retroceso de una gota sésil sobre una superficie horizontal¹⁰ (Figura 16).

¹⁰Low rate dynamic contact angle en inglés.

En este experimento se inyecta líquido a través de la superficie de estudio mediante una jeringa mecanizada. Éste se suministra por la parte inferior al estar perforada la superficie. Es necesario realizar un pequeño orificio a la réplica de PDMS con el objetivo de la formación de la gota de agua desde abajo.

El volumen de gota se incrementa a velocidad constante. En este proceso, con el objetivo de medir el ángulo de avance, se toman imágenes del crecimiento de la gota de agua. Con este incremento del volumen de la gota, el radio de contacto debe aumentar mientras que el ángulo de contacto se mantiene constante. El avance de la gota se produce hasta que la jeringa aporta la cantidad seleccionada ($200 \mu\text{L}$). Seguidamente, se produce la succión del líquido, con el objetivo de realizar un proceso inverso y poder determinar el ángulo de contacto de retroceso. Para cada superficie de estudio, se realizan cuatro experiencias de laboratorio y mediante un programa llamado *Contacto* se analizan los resultados obtenidos.

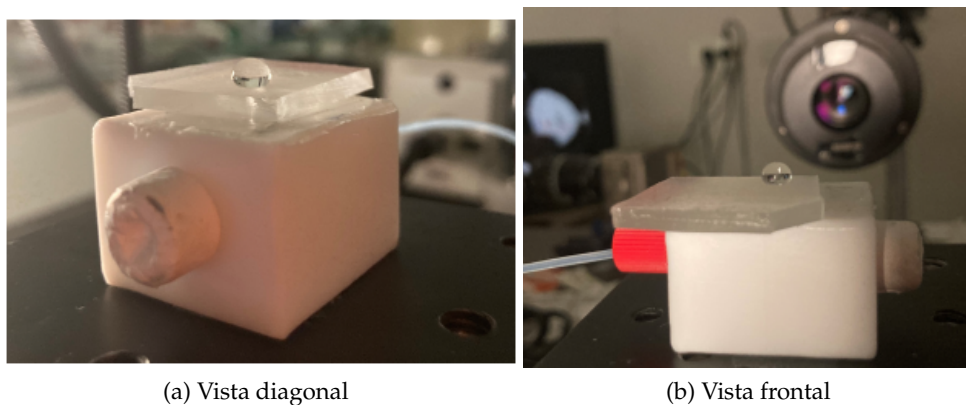


Figura 16: Método de la gota sésil

3.4 Formación de agua por condensación en pétalos de rosa originales

El análisis cualitativo del proceso de formación de agua en pétalos de rosa en condiciones saturadas para que se produzca la condensación se ha realizado en el CIC de la Universidad de Granada. Para ello, se utiliza un microscopio electrónico de barrido ambiental (FEI-ESEM Quanta 400), que opera a 20 kV , para analizar la respuesta de las muestras en condiciones húmedas. Para este propósito, las muestras se montan en una placa Peltier utilizada para fijar la temperatura de la muestra. La cámara ESEM es inicialmente purgada y deshidratada fijando la temperatura a 2°C y la presión de vapor a 2.3 Torr . En estas condiciones la humedad relativa es baja ($< 50\%$), lo que permite eliminar trazas residuales de agua de la muestra. Las imágenes se adquieren a $1000\times$ y $4000\times$, con áreas de escaneo de $(259\times 238) \mu\text{m}^2$ y $(64\times 59,5) \mu\text{m}^2$, respectivamente. Una vez deshidratada y estabilizada térmicamente la muestra, se cambian las condiciones ambientales para asegurar una humedad relativa del 100% . Para ello, se fija la temperatura en 2°C y la presión de vapor en $5,6 \text{ Torr}$. Una vez alcanzadas estas condiciones, se deja estabilizar el sistema durante 5 min y se toman nuevas imágenes.

El objetivo es determinar el número de pequeñas gotas (si las hubiera) formadas en la superficie debido a las condiciones de saturación después de un cierto tiempo. Este proceso se repite aumentando la presión de vapor usando pasos de $+0,1 \text{ Torr}$ para acelerar la tasa de condensación. La presión de vapor máxima explorada es de $5,8 \text{ Torr}$. Por encima de este valor, el agua condensa en otras partes de la cámara (la cinta utilizada para fijar la muestra, por ejemplo) llega a la muestra. Una vez que el número de gotas condensadas en la muestra es superior a 50, el proceso de adquisición se interrumpe y no se toma ninguna imagen a valores de presión superiores. En general, los experimentos de condensación duran típicamente 20 minutos.

4 Resultados

Durante todo el trabajo de laboratorio, se han analizado los pétalos de rosa roja y amarilla y las réplicas positivas y negativas de éstos. En las superficies originales se observa un comportamiento típico de una superficie tipo pétalo. Se espera obtener en la réplica negativa un comportamiento característico de una superficie que tiende al efecto loto desde el punto de vista de la topografía y de las propiedades de mojado. En la réplica positiva se espera encontrar un comportamiento similar al del pétalo original. Estos resultados se encuentran motivados por el trabajo realizado por E. Mosso [4]. No obstante, la replicación realizada se ha fundamentado en el estudio la topografía, sin tener en cuenta la composición química y ceras de estas superficies naturales, por lo que pueden aparecer modificaciones en los resultados esperados.

4.1 Mojado de los pétalos de rosa originales y sus réplicas

Uno de los principales objetivos de este trabajo de investigación es poder caracterizar las muestras bioinspiradas en función del comportamiento que presentan cuando se deposita una gota de agua en su superficie.

La medición del ángulo de contacto de avance (ACA) y retroceso (ACR), parámetros intensivos de la superficie, es un método efectivo para determinar si la superficie presenta una alta adherencia en la retención de gotas de agua (parahidrofobia \rightarrow efecto pétalo) o por el contrario, tiene una baja adherencia y presenta características de una superficie superhidrófoba (efecto loto).

Para conocer los valores de los ángulos de ACA y ACR hay que realizar un valor promedio de los resultados obtenidos en la zona de avance de la gota y en la de retroceso. Ambas coinciden con la parte en la que el ángulo de contacto adquiere valores aproximadamente constantes. El sentido en el que se realiza el experimento se encuentra descrito con una flecha en la Figura 17. En ésta se observa una primera zona de ángulo de contacto fijo (radio de contacto aumenta) que corresponde con los valores del ACA . Posteriormente, cuando se alcanza un valor de radio de contacto máximo, se produce una reducción del ángulo de contacto (radio se mantiene aproximadamente constante) hasta alcanzar valores de radio de contacto en los que el ángulo adquiere de nuevo un valor constante (radio de

contacto disminuye). Esta última zona es la que proporciona información para el cálculo del *ACR*. La zona del ángulo *ACR* se puede observar de forma adecuada para el caso de réplica negativa de la rosa roja.

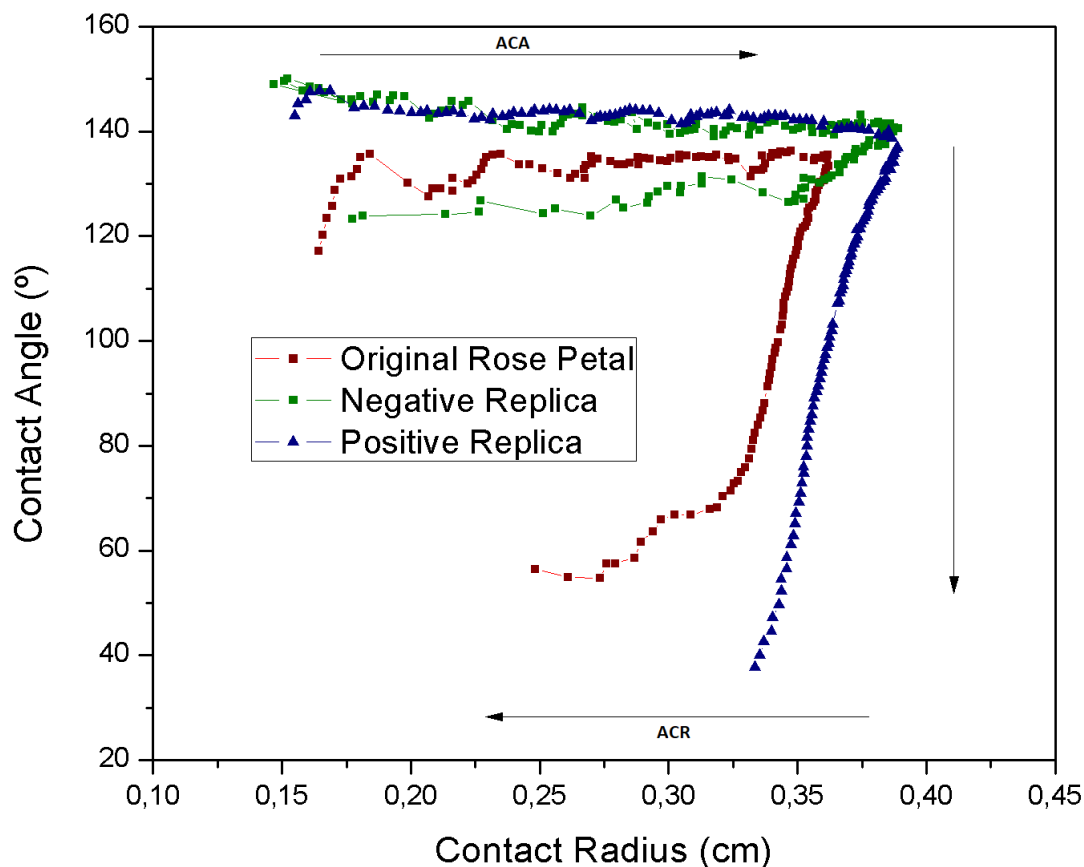


Figura 17: Ángulo de contacto frente al radio de avance/retroceso de la gota. Se han representado los valores obtenidos para el conjunto de la rosa roja (pétalo original, réplica negativa y réplica positiva)

En la Figura 17 se representan los parámetros de ángulo/radio de contacto para la rosa roja completa¹¹ debido a que aportan información precisa de lo que se pretende ilustrar mediante este experimento. No obstante, todas las gráficas obtenidas no presentan una forma tan ideal como la expuesta. Esto es debido, en principal medida, a que se está tratando con superficies naturales y pueden presentar pequeñas deformaciones que afectan a las líneas de contacto de avance y retroceso y por consiguiente, a los valores de ángulo y radio de contacto. Estas variaciones en la superficie de los pétalos originales se replican también junto con el resto de la topografía sobre las muestras negativas y positivas.

A partir de la información obtenida para todas las superficies mediante el análisis de gráficas como la de la Figura 17, se ha realizado otra representación en

¹¹Cuando se habla de rosa roja completa, se está refiriendo a que se ha realizado el estudio tanto del pétalo original, como de las réplicas positivas y negativas diseñadas. Se utiliza de igual forma para el caso de la rosa amarilla.

la que se muestran los valores de los ángulos *ACA* y *ACR* promediados (Figura 18). En ésta también se puede determinar, de forma muy visual, la histéresis de ángulo de contacto para cada superficie analizando la diferencia de altura entre columnas para una misma superficie (diferencia entre ángulo de avance y retroceso). Cuando se habla de histéresis elevada implica una gran diferencia entre el ángulo de contacto de avance y retroceso, mientras que para el caso de histéresis baja la diferencia entre ángulos es menor.

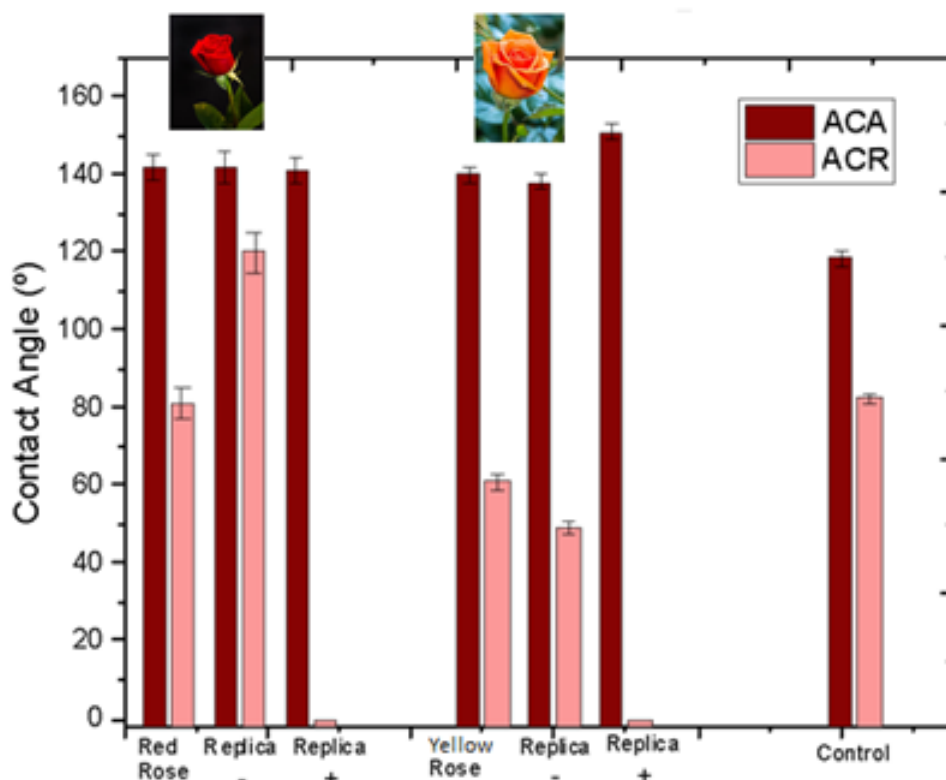


Figura 18: Ángulos de contacto de avance/retroceso para las rosas roja y amarilla, junto con sus respectivas réplicas negativas y positivas

Los resultados esperados para el caso de los pétalos de rosa originales deben presentar valores de ángulos *ACA* elevados y de ángulos *ACR* bajos. Estamos analizando una superficie parahidrófoba y se debe obtener una alta histéresis de ángulo de contacto. En la Figura 18, se puede observar que los valores del *ACA* se encuentran, para ambos tipos de pétalos, entre $(140 - 150)^\circ$. Por tanto, si se compara este resultado con los valores de la bibliografía¹², se puede determinar que nuestras superficies originales presentan un comportamiento correcto. El *ACR* presenta un valor de unos 80° para el pétalo rojo y de unos 60° para el pétalo amarillo. En ambos casos se obtiene una alta histéresis de ángulo de contacto aun-

¹²Una superficie tipo pétalo presenta un ángulo de contacto de avance en torno a 150° .

que el comportamiento de retención de agua es mejor para la superficie de la rosa amarilla por presentar una histéresis mayor.

En la réplicas negativas, debido al proceso de replicación (Sección 3.1), se espera observar un comportamiento cercano el efecto loto, fenómeno que motiva la realización de este trabajo de investigación debido a los resultados encontrados en [4]. Esto implica un *ACA* elevado y un *ACR* mayor que para los pétalos originales, por tanto, una histéresis de ángulo de contacto más baja. En la Figura 18, las réplicas negativas de la rosas amarilla y roja presentan un valor de *ACA* cercano a los 140° . En cambio, éstas difieren en el valor de *ACR*. Para la réplica negativa roja se obtiene un resultado en torno a los 120° (elevado \rightarrow histéresis de ángulo de contacto baja), mientras que la réplica negativa amarilla presenta un valor del *ACR* más pequeño que para el caso de la superficie original. Esto implica que el comportamiento de esta superficie sigue siendo pétalo (histéresis de ángulo de contacto elevada), al contrario de lo que se obtiene para el caso de la réplica negativa de la rosa roja (efecto loto).

La replicación positiva de las muestras pretende realizar una superficie que presente propiedades similares a las del pétalo original. Por tanto, se espera que las réplicas positivas presenten un *ACA* elevado y un *ACR* bajo. Mediante los resultados de la Figura 18, se determina que, para ambas réplicas positivas, el *ACA* es elevado y presenta un valor similar al que se obtiene para la superficie original. No obstante, para ambos casos el *ACR* no se ha podido medir, es decir, el comportamiento de retención de agua de la superficie ha aumentado con respecto a la muestra original. Para las réplicas positivas se espera obtener una histéresis de alto ángulo de contacto pero se debe conseguir un valor del *ACR* distinto cero. Ésto indica algún problema en la replicación positiva (pérdida de información) que ha provocado que se obtenga un valor de *ACR* nulo.

También se han analizado los ángulos *ACA* y *ACR* para una superficie lisa (PDMS control) (Figura 18). El objetivo es disponer de una muestra con la que comparar y observar los efectos que tiene el material elástico en el mojado de una superficie cuando no se replica ninguna topografía en él. Se analiza la histéresis de ángulo de contacto por encima de los resultados de *ACA* y *ACR* obtenidos. En la Figura 10, se expone gráficamente que, para una superficie ideal con rugosidad nula, el *ACA* y *ACR* coinciden y además, presentan el valor del ángulo de contacto de Young. Esto implicaría que en los resultados experimentales se debe obtener una histéresis nula. No obstante, los resultados no muestran este fenómeno para la superficie lisa. La experiencia pudo ser realizada sobre alguna pequeña deformación aunque el resultado encontrado es un fenómeno reportado por la bibliografía. Para superficies muy lisas, preparadas de forma específica, se obtiene una histéresis de ángulo de contacto distinta de cero [19].

El método de la gota botante también aporta información directa para distinguir entre una superficie superhidrófoba y parahidrófoba. Para una superficie caracterizada por el efecto pétalo se espera que el número de botes sea bajo o prácticamente nulo, mientras que para una superficie tipo loto se puede esperar obtener un número elevado de botes. Este comportamiento se debe principalmente a la diferencia en las microestructuras jerárquicas que dominan cada una de estas

superficies (Sección 2.2.2).

Analizando el comportamiento obtenido en el laboratorio para las superficies bioinspiradas, la rosa roja completa presenta un comportamiento más ideal que la rosa amarilla completa. Este hecho refuerza los resultados obtenidos en el estudio de los ángulos de contacto de avance y retroceso. Tanto el pétalo rojo original como el amarillo reportan un número bajo o nulo de botes y algo similar ocurre con la réplica positiva de ambos. Para el caso de la réplica negativa, se observa que la rosa roja presenta un número elevado de botes (4 ± 1)¹³, mientras que el resultado de la réplica amarilla es similar al de su pétalo original o réplica positiva. Esto puede ser debido a que las muestras no sean perfectamente planas y que justo donde se deja caer la gota haya una pequeña perturbación en la superficie. No obstante, el efecto pétalo para la réplica negativa de la rosa amarilla también se observa en los resultados de los ángulos *ACA* y *ACR*.

Mediante el método de la gota inclinada se ha determinado el ángulo de deslizamiento (*AD*). Este parámetro se trata de una magnitud extensiva debido a que depende del volumen de gota depositada sobre la superficie, efecto que se ilustra de forma muy representativa en la Figura 19. En ésta se representa el *AD* en función del volumen de gota para los pétalos originales y la superficie de control.

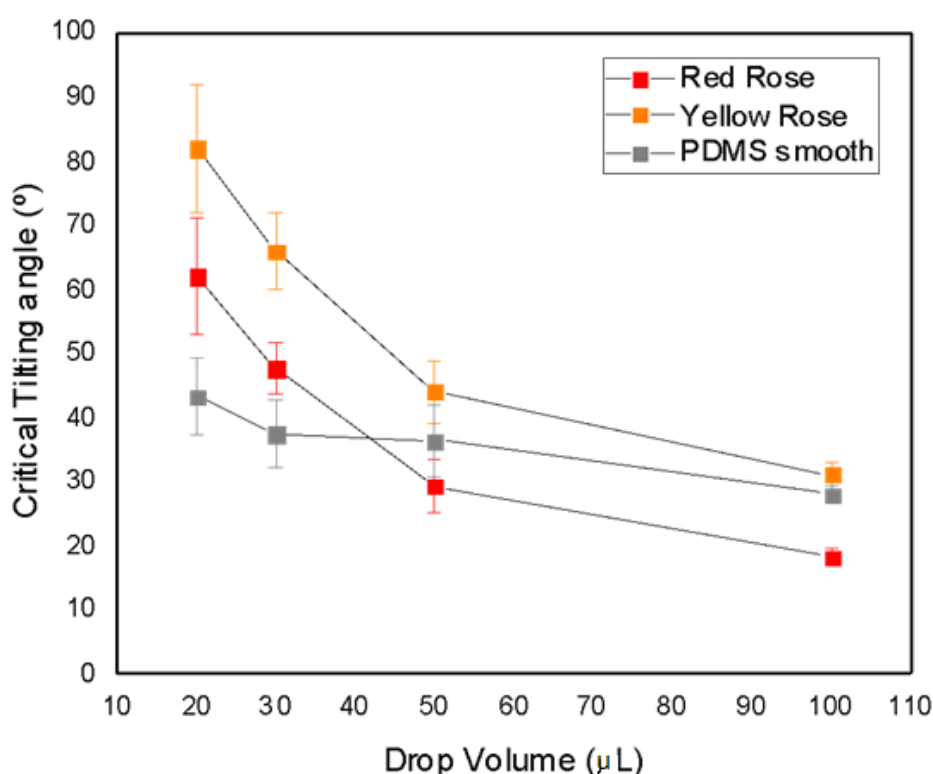


Figura 19: Ángulo de deslizamiento en función del volumen de gota para los pétalos originales y el PDMS liso

La superficie de PDMS liso control «ideal» presenta una tendencia aproxima-

¹³De forma ideal, para caracterizar una superficie tipo loto, esta debe realizar un número de botes > 2 .

damente lineal en el valor del AD para el rango de tamaños de gota explorados. Si comparamos con los pétalos de rosa originales, se observa que en éstos la dependencia entre el volumen de gota y el AD es considerable (sobretudo para gotas pequeñas). Esto se debe a las micro/nanoestructuras jerárquicas que dominan la superficie del pétalo de rosa original (Figura 21b). Ambos pétalos (rojo y amarillo) tienen una tendencia general similar pero los valores de AD son mayores para la rosa amarilla (mejor adhesión de las gotas de agua en esta superficie). Este fenómeno también se ha observado en resultados anteriores.

En general, las superficies tipo pétalo presentan un carácter altamente adhesivo con las gotas de agua. En la Figura 19 debido a la dependencia del AD con el volumen de gota no se puede observar, de forma precisa, el comportamiento retenedor de cada una de las superficies bioinspiradas. Para ello, se fija un volumen de gota ($100 \mu\text{L}$) y se analizan los resultados obtenidos para las rosas roja y amarilla completas. No se ha utilizado un tamaño de gota más pequeño ya que la rosa amarilla presenta un comportamiento muy adherente en cualquiera de sus tres formas y para volúmenes menores se obtienen valores de AD que nuestro dispositivo experimental no es capaz de medir.

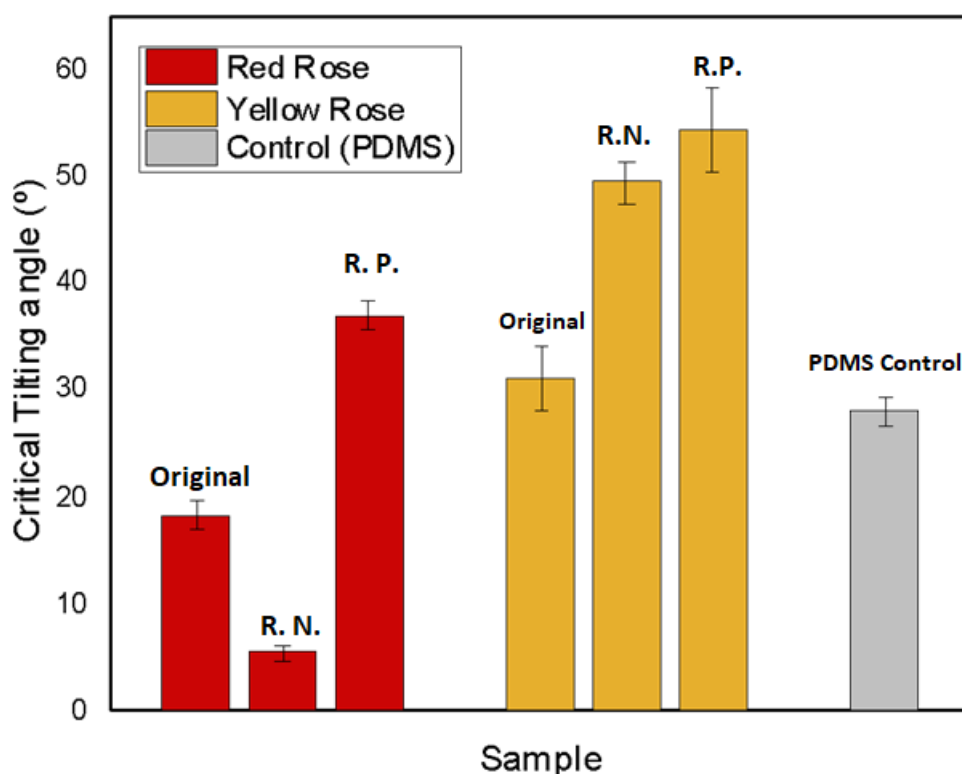


Figura 20: Ángulo de deslizamiento con un volumen fijo de gota ($100 \mu\text{L}$) para la rosa roja y amarilla completa y el PDMS liso

La Figura 20 representa ángulos AD promedio para cada superficie fijando un tamaño de gota. Si comparamos estos resultados con los obtenidos para los ángulos ACA y ACR (Figura 18), se obtiene un comportamiento esperado para cada tipo de muestra bioinspirada. El pétalo rojo original y su réplica positiva

presentan altos AD , especialmente elevados para el caso de la réplica positiva. Este fenómeno está asociado a la obtención de ángulos ACR nulos para la réplica positiva (Figura 18), lo que implica una mejora en la retención de gotas. La réplica negativa de la rosa roja presenta un AD característico de una superficie tipo loto (Sección 2.2). Este resultado también se ha obtenido en el análisis de los ángulos de contacto. En cambio, este fenómeno no se observa en la rosa amarilla ya que en todas las superficies estudiadas, la capacidad de retención de gotas es mayor que en la rosa roja. La réplica negativa de la rosa amarilla tiene AD mayores que la propia superficie original, se mantiene el efecto pétalo en esta superficie (resultados observados en la Figura 18).

También se ha aplicado este método para la superficie de PDMS de control obteniendo que los ángulos AD de esta muestra son del orden de los obtenidos para las superficies originales. Esto implica que para el volumen de gota de $100 \mu L$ nuestra superficie lisa presenta un comportamiento similar a una superficie rugosa caracterizada por el efecto pétalo. Este resultado se debe a la dependencia del volumen en el AD y al elevado tamaño de gota empleado ya que en la Figura 19 se observa una mayor adhesión para gotas de menor volumen.

4.2 Análisis de la topografía, rugosidad y morfología de las muestras

La hoja de flor de loto y el pétalo de rosa tienen una estructura jerárquica en dos niveles a micro y nanoescala que se repite periódicamente, pero se diferencian entre sí por la dimensión que adquiere esa distribución en cada caso. En las rosas, las dimensiones son mayores para la estructura jerarquizada y por tanto su rugosidad está más esparcida espacialmente (es menor). Al realizar la réplica negativa del pétalo de rosa la rugosidad aumenta, implicando que los valles de la rosa tengan una distribución más rugosa que los picos (dimensión disminuye). Este fenómeno se puede apreciar en los resultados obtenidos para la rugosidad (Tabla 1).

La réplica negativa de la rosa roja (RNR) tiende hacia el efecto loto y por tanto la rugosidad aumenta. En cambio, para la réplica negativa de la rosa amarilla (RNA), la rugosidad es menor que en la superficie original (A), es decir, mantiene el efecto pétalo con una mejora la capacidad de retención de agua. La réplica positiva roja (RPR) aporta un valor de rugosidad cercano al de la superficie original (R), mientras que esto no ocurre para la réplica positiva amarilla (RPA) (diferencia con el pétalo original). Por último, se obtiene una rugosidad prácticamente despreciable para la superficie de PDMS de control (C) (lisa).

	R	A	RNR	RPR	RNA	RPA	C
$Ra (\mu m)$	6.3 ± 0.2	5.2 ± 0.6	8.3 ± 0.3	5.9 ± 0.6	3.9 ± 0.5	3.15 ± 0.14	0.04 ± 0.01

Tabla 1: Coeficiente de rugosidad de las superficies naturales medido mediante un análisis de la topografía con el microscopio confocal.

Para analizar el comportamiento de mojado de las superficies desde un punto de vista de las micro/nanoestructuras que dominan las muestras, se realiza un

estudio de su topografía y morfología. Para ello, se van a comparar las imágenes obtenidas mediante el microscopio confocal (aportan información acerca de la topografía (distancias) y rugosidad a escala micrométrica) y aquellas obtenidas en el SEM (aportan información de la morfología y estructura de la superficie tanto a escala micrométrica como a escala nanométrica).

Para los pétalos originales de ambos tipos de rosas el comportamiento de mojado es similar. En general, se obtiene que la rosa amarilla presenta una mejor capacidad de adherencia que la rosa roja. En las Figuras 21 y 22 se puede determinar que la topografía y morfología, para la rosa roja y amarilla original, son similares¹⁴. Comparando las Figuras 21b y 22b se observa que el espaciado entre papilas es mayor para el pétalo amarillo, es decir, las gotas de agua tienen mayor facilidad para anclarse en esta superficie. Este hecho explica la mejor capacidad de adhesión de gotas en comparación con el pétalo rojo original.

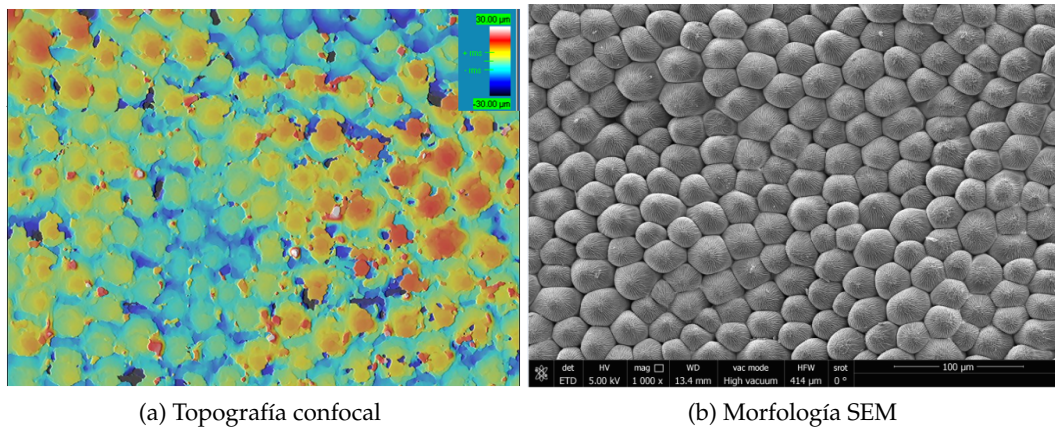


Figura 21: Topografía 3D y morfología del pétalo de rosa roja original

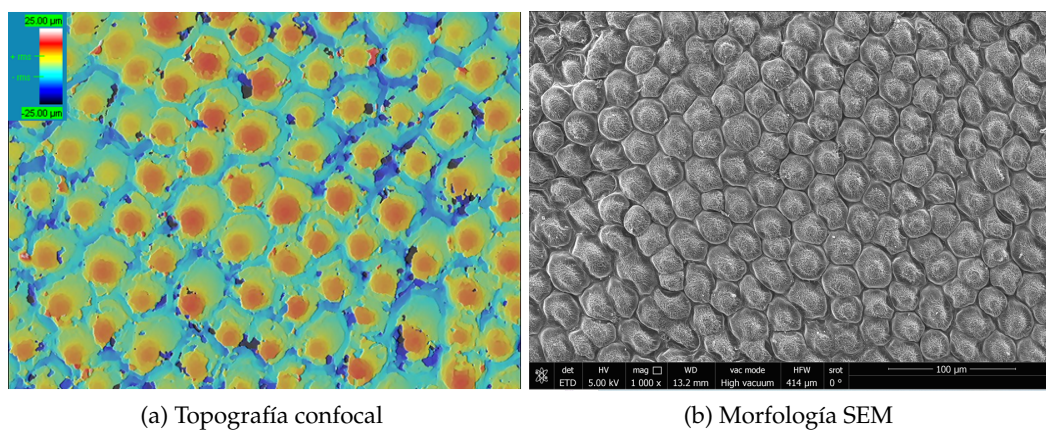


Figura 22: Topografía 3D y morfología del pétalo de rosa amarilla original

En nuestro proceso de réplica se está grabando la rugosidad y topografía de las superficies sin tener en cuenta los aspectos químicos y ceras que presentan las

¹⁴Para estos estudios tanto los pétalos escogidos (dentro de un mismo tipo de rosa), como las zonas analizadas son diferentes.

superficies naturales. Las réplicas positivas se realizan con el objetivo de obtener superficies similares a las originales. En las Figuras 23 y 24 la topografía obtenida presenta similitudes con la de los pétalos originales. La disposición de las papilas y su tamaño se ha conseguido replicar de forma correcta¹⁵. En cambio, se si analizan las imágenes del SEM para las réplicas positivas (Figuras 24b y 23b) y se comparan con las superficies originales (Figuras 22b y 21b), se observa que no se ha conseguido replicar la topografía a escala micro/nanométrica que aparece en las papilas de los pétalos de rosa. Éste es el principal motivo de que en los resultados obtenidos para el mojado de superficies (réplicas positivas), haya aumentado la capacidad de adherencia de las gotas hasta incluso alcanzar un ACR nulo, comportamiento que no se observa en los pétalos originales.

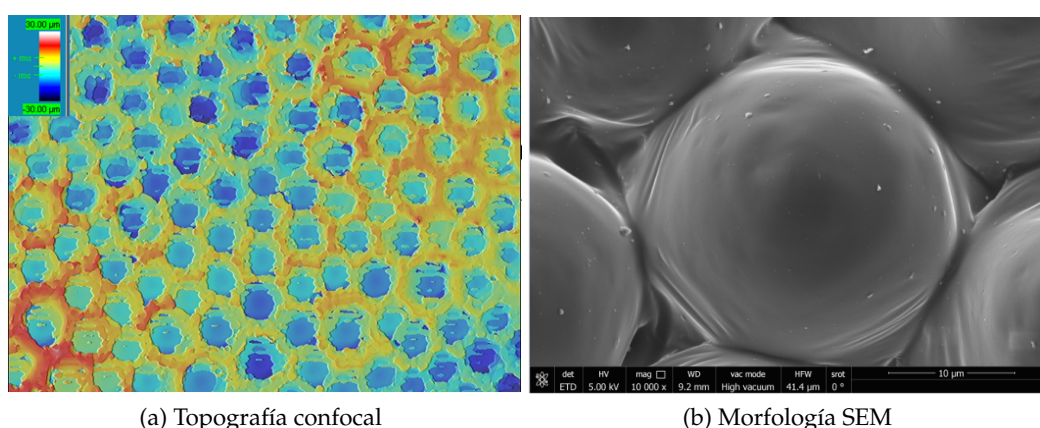


Figura 23: Topografía 3D y morfología de la réplica positiva del pétalo de rosa roja

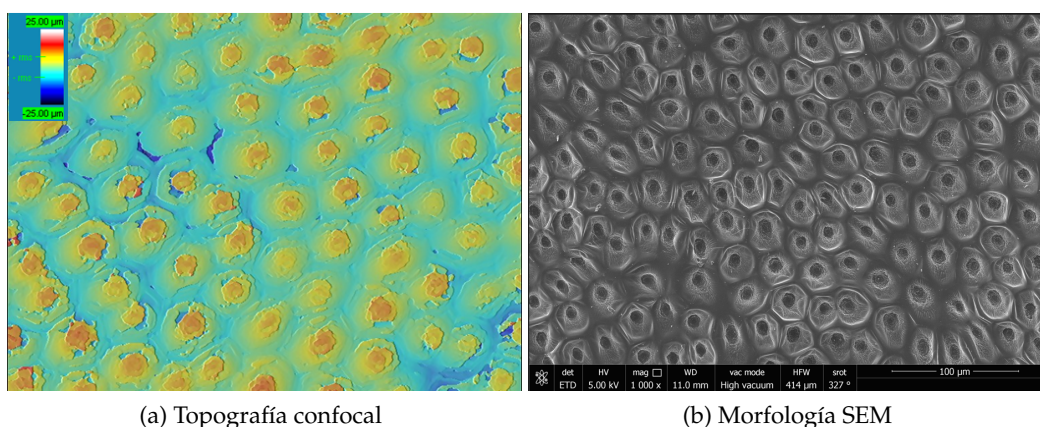


Figura 24: Topografía 3D y morfología de la réplica positiva del pétalo de rosa amarilla

Para las réplicas negativas, en las Figuras 25 y 26 se puede observar que, a diferencia de las réplicas positivas, si se ha conseguido replicar al menos una parte de las estructuras micro/nanométricas que dominan en las papilas de los pétalos de rosa originales. El error cometido en la replicación se encuentra en el paso de

¹⁵Se ha obtenido una estructura jerárquica similar teniendo en cuenta que las diferencias que aparecen se deben a que es complicado analizar una misma zona de ambas superficies.

la réplica negativa a la positiva. No obstante, a pesar de que no se ha conseguido obtener una réplica positiva morfológicamente similar a la superficie original, los resultados propios de la topografía de una superficie tipo pétalo sí se han logrado (a gran escala la superficie se comporta como el pétalo de rosa original).

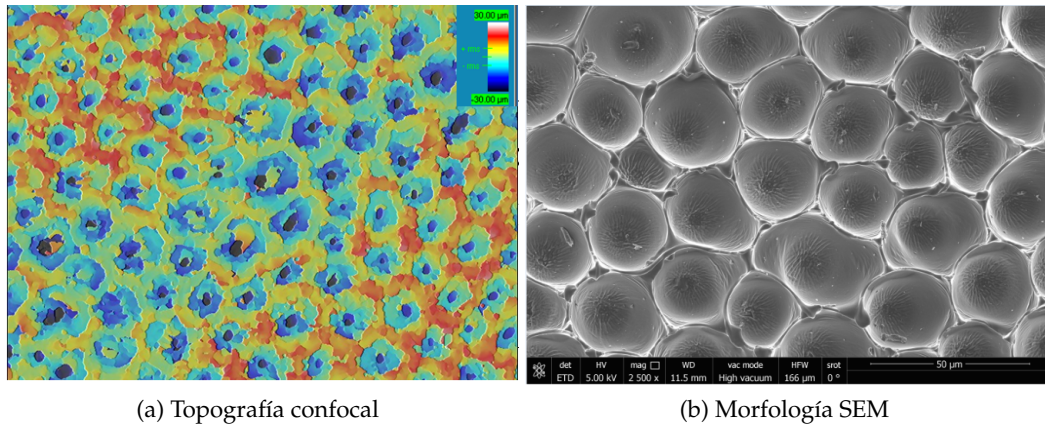


Figura 25: Topografía 3D y morfología de la réplica negativa del pétalo de rosa roja

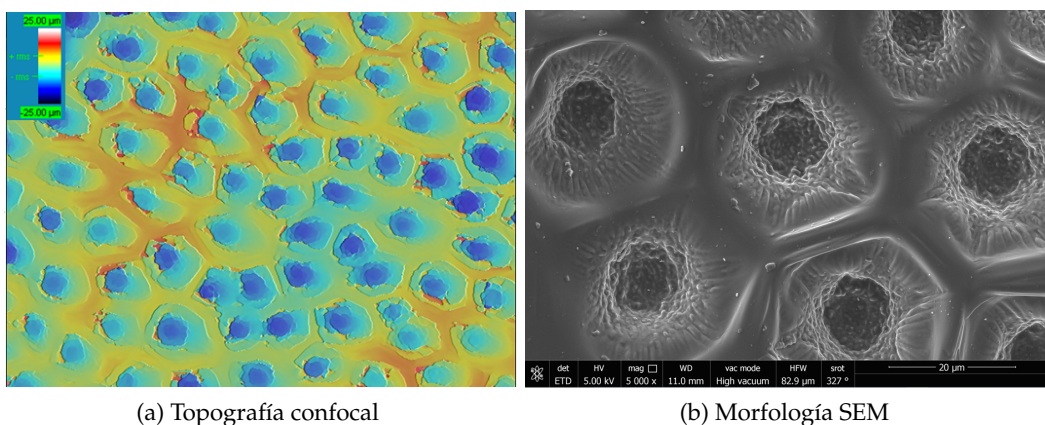


Figura 26: Topografía 3D y morfología de la réplica negativa del pétalo de rosa amarilla

4.3 Condensación en pétalos de rosa

Se pretende analizar el proceso de formación de agua por condensación en los pétalos de rosa roja. Tras el estudio del mojado, la topografía y morfología de las superficies bioinspiradas, se ha podido determinar que la rosa roja presenta un comportamiento más cercano al esperado que el pétalo de rosa amarilla. Por esto motivo, los estudios de condensación se realizan de forma única mediante la rosa roja.

Uno de los propósitos iniciales de este trabajo de investigación era el estudio de la formación y recolección de agua por condensación en las superficies originales y sus réplicas. Sin embargo, no se ha podido analizar el proceso de condensación de gotas en las réplicas diseñadas ya que, como se ha explicado, para la

replicación se ha empleado PDMS, un polímero elástico (silicona) con una conductividad muy baja que incluso en condiciones muy saturadas no forma gotas sobre su superficie.

La cuantificación de la cantidad de agua formada por condensación en las superficies naturales es un proceso complicado en el que hay tener en cuenta diversos factores como la formación de agua en diferentes zonas que no corresponden con la muestra. Además, se observa también un efecto que aparece en los sistemas de recolección de agua por condensación conocido como efecto borde (Figura 27). Se basa en una condensación del agua más rápida con gotas de mayor tamaño en la región de la superficie del sustrato cercana a los bordes, en comparación con el resto de la superficie. Se debe, de forma principal, a efectos aerodinámicos locales en los bordes ya que aquí la velocidad del aire es mayor. Ésto provoca que haya una mayor cantidad de moléculas de agua, lo que permite mayor crecimiento de las gotas y coalescencia. Como consecuencia, los recolectores de agua se han diseñado maximizando el contacto con el aire (forma de malla).

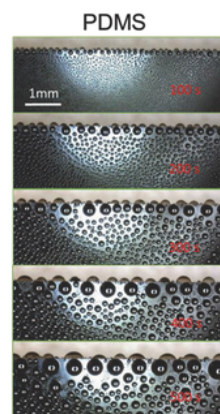


Figura 27: Efecto borde [16]

Teniendo en cuenta esta serie de factores, se ha estudiado únicamente el proceso de formación de agua por condensación en la superficie original (pétalo de rosa roja). Esta experiencia se ha realizado en los laboratorios del CIC y las imágenes se han obtenido mediante el SEM. El proceso llevado a cabo para conseguir condensación de las gotas sobre estas superficies se encuentra descrito en la Sección 3.4.

En las Figuras 28 y 29 se pueden observar dos procesos de formación de agua sobre superficies tipo pétalo. De forma general, se produce un mecanismo de condensación a partir del cual el agua comienza a crecer desde la parte más profunda de la estructura jerárquica (valles) hacia arriba (Figura 29). Este proceso es habitual en superficies porosas o con una estructura dominante como la que presenta el pétalo de rosa. Se debe a que el proceso de formación de agua en una región porosa es energéticamente favorable con respecto a una lisa. La condensación capilar se produce antes de la saturación y proporciona una contribución hidrofílica¹⁶

¹⁶Una superficie hidrofílica es aquella que presenta una tensión superficial mayor que la del agua. Este líquido se puede desplazar por la superficie dejando un aspecto de mojado en su avance, sin observar la forma de gota como en las superficies superhidrofóbas

ideal a la superficie sólida que se va a humedecer [20].

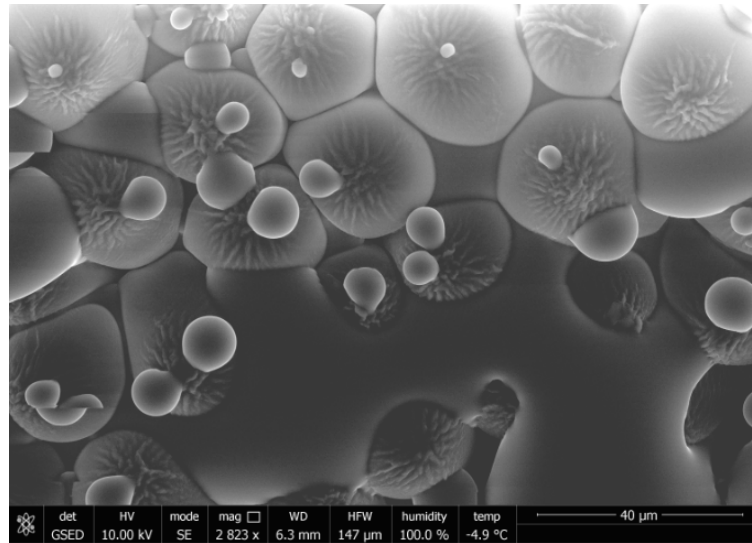


Figura 28: Proceso de formación de agua por condensación sobre la superficie de los pétalos de rosa roja a escala micrométrica

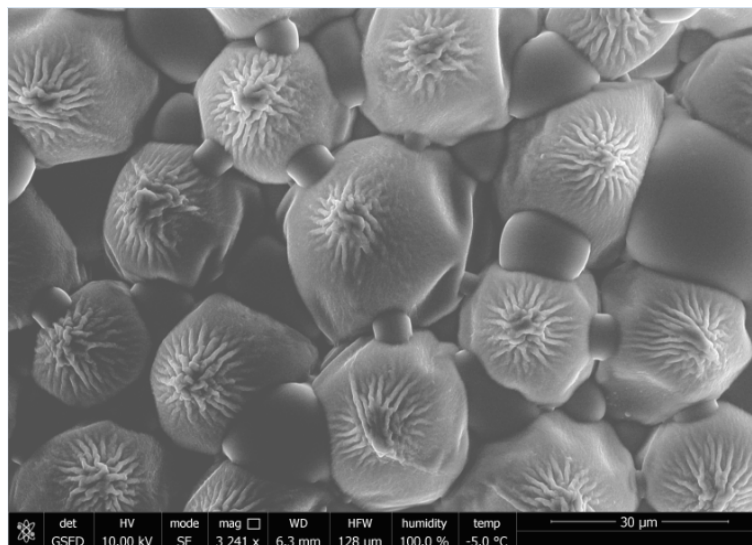


Figura 29: Proceso de formación de agua por condensación sobre la superficie de los pétalos de rosa roja a escala micrométrica

Por otro lado, en la Figura 28 se destaca otro fenómeno de gran interés que también caracteriza el proceso de formación de agua por condensación en las superficies tipo pétalo. Al igual que en la Figura 29, de forma mayoritaria, el agua comienza a crecer desde abajo hacia arriba (superficie porosa), pero también se observa la formación de gotas en la superficie de las papilas del pétalo. Es decir, hay una combinación de dos tipos de comportamientos de mojado sobre la superficie del pétalo de rosa (hidrofilia y nucleación de las gotas).

5 Conclusiones

Inicialmente, este trabajo de investigación se planteó con el objetivo de intentar analizar y cuantificar la recolección de agua en superficies parahidrófobas (efecto pétalo) a partir de la formación de este líquido por condensación sobre estas superficies bioinspiradas. No obstante, en este proceso surgieron varios problemas. En primer lugar, no se consiguió la puesta a punto de la cámara climática con la que se pretendía conseguir la saturación. Por otro lado, como impedimento más importante, las réplicas de los pétalos de rosa se habían realizado utilizando la técnica de nanocasting mediante PDMS. Este material es un polímero elástico que presenta una conductividad muy baja, por lo que era una tarea muy complicada la formación de agua por condensación sobre una superficie de este tipo. Por tanto, el proceso de condensación de agua se llevó a cabo, de forma única, con pétalos de rosa originales y en el CIC de la Universidad de Granada con el objetivo de estudiar cualitativamente los fenómenos observados en éste.

Se decide analizar ampliamente las propiedades de mojado de las superficies de las rosas roja y amarilla, estudiar sus topografías y morfologías para explicar los fenómenos observados en los distintos estudios y dotar al trabajo con aplicaciones de interés tecnológico como la formación de agua por condensación en los pétalos de rosa roja originales y la adhesión de las réplicas al desprendimiento mecánico de hielo. Este último estudio se realiza con el objetivo de ampliar las posibles aplicaciones de las superficies bioinspiradas replicadas a partir de los pétalos de rosa.

Durante el trabajo de investigación se han estudiado dos tipos de rosas: rosa roja completa y rosa amarilla completa. Tras los resultados obtenidos en el TFG de E. Mosso [4], uno de los objetivos principales es conseguir una réplica negativa que presente una superficie caracterizada por el efecto loto y una réplica positiva que sea lo más parecida al pétalo original. Los resultados obtenidos tanto en el estudio del mojado, como en el estudio de la rugosidad, topografía y morfología muestran que la rosa roja completa presenta un comportamiento más apropiado que la rosa amarilla completa. La histéresis de ángulo de contacto, el ángulo de deslizamiento para un volumen fijo, el número de botes de una gota de agua sobre su superficie y la rugosidad forman un conjunto de resultados que presenta la réplica negativa de la rosa roja características de una superficie en la que domina el efecto loto. Por el contrario, la réplica negativa de la rosa amarilla presenta un comportamiento incluso más pétalo que la propia rosa original.

Otro resultado importante es que la rosa amarilla completa tiene mayor capacidad de retención de la gotas de agua sobre su superficie que la rosa roja completa. En general, en todos los estudios realizados el comportamiento adhesivo de la rosa amarilla es superior al de la rosa roja. Esta diferencia se observa en la estructura jerárquica que domina la superficie en cada una de estas. A pesar de presentar una forma general similar, el espaciado entre papilas es mayor en la rosa amarilla original, lo que provoca que las gotas de agua se anclen con mayor facilidad en esta superficie. También se observa que en ambas réplicas positivas el comportamiento pétalo se ha incrementado hasta alcanzar valores de ángulos ACR nulos. Se debe

esperar una elevada histéresis de ángulo de contacto por tratarse de superficies tipo pétalo pero el *ACR* en las superficies originales no es nulo. En el estudio de la topografía/morfología se puede determinar que no se han grabado en el proceso de replicación las micro/nanoestructuras que dominan la superficie de las papilas en las réplicas positivas, provocando esta diferencia en el comportamiento de las muestras diseñadas.

A pesar de que el proceso de formación y recolección de agua por condensación no se ha podido analizar de forma completa, se han encontrado resultados importantes en el estudio realizado sobre los pétalos originales. La formación de agua en el pétalo combina dos tipos de comportamientos de mojado completamente distintos: hidrofilia y hidrofobia. El comportamiento general que presenta la formación de agua por condensación sobre un pétalo de rosa es hidrófilo, creciendo desde los valles (parte de abajo) hacia arriba. Pero también se observa como en las papilas se produce la nucleación de las gotas dando lugar a un comportamiento hidrófobo. Este fenómeno observado en el laboratorio supone un resultado de gran interés tecnológico para la posible replicación de las propiedades en superficies industriales.

Por último, en el estudio de adhesión al hielo se observa como la réplica negativa de la rosa roja requiere de un esfuerzo muy elevado en comparación con el resto de réplicas analizadas. Éste se trata de un resultado no intuitivo debido a que esta superficie es loto y el agua en estado líquido presenta gran capacidad de movilidad sobre esta superficie. Por tanto, el proceso de solidificación de agua provoca una transición del régimen de mojado Cassie al régimen Wenzel en el que la muestra presenta un comportamiento adherente pero para el hielo, consecuencia de la estructura morfológica de la superficie. Por otro lado, comparando los esfuerzos obtenidos para la superficie lisa con los del resto de réplicas (superficies caracterizadas por el efecto pétalo), se puede determinar que presentan un orden de magnitud similar. Esto implica que la adhesión al hielo presenta una dependencia más elevada con la elasticidad del material que con la rugosidad de la superficie.

6 Agradecimientos

Quisiera agradecer a mis padres y familia por sus consejos y apoyo dados a lo largo de toda mi vida. También quiero dar las gracias a mis tutores de TFG: Miguel Ángel Rodríguez Valverde y Francisco Javier Montes Ruiz-Cabello por su confianza en mí y ayuda, a Pablo Francisco Ibáñez Ibáñez por las buenas horas de laboratorio, además de los miembros del laboratorio de Física de Superficies e Interfaces y a Isabel por el gran trabajo realizado en el SEM. A todos ellos, muchas gracias.

Referencias

- [1] J. Q. Campos, C. R. Szczepanski, M. G. Medici, and G. Godeau, "Inspired by the nature: A post-printed strategy to efficiently elaborate parahydrophobic surfaces," *Biomimetics*, vol. 7, no. 3, 2022.
- [2] L. Ciffréo, C. Marchand, C. R. Szczepanski, M.-G. Medici, and G. Godeau, "Bioinspired and post-functionalized 3d-printed surfaces with parahydrophobic properties," *Biomimetics*, vol. 6, no. 4, 2021.
- [3] W. Barthlott, M. Mail, B. Bhushan, and K. Koch, "Plant surfaces: structures and functions for biomimetic innovations," *Nano-Micro Letters*, vol. 9, pp. 1–40, 2017.
- [4] E. M. Peinado, "Fabricación de superficies superhidrófobas artificiales bionspiradas," *Trabajo Fin de Grado, Universidad de Granada*, 2022.
- [5] Pétalos, "<https://quo.eldiario.es/naturaleza/q2201928335/efecto-petalode-rosa-desvelado-uno-de-los-mayores-enigmas-de-las-superficies-biologicas/>,"
- [6] L. Almonte, C. Pimentel, E. Rodríguez-Cañas, J. Abad, V. Fernández, and J. Colchero, "Rose petal effect: A subtle combination of nano-scale roughness and chemical variability," *Nano Select*, vol. 3, no. 5, pp. 977–989, 2022.
- [7] A. Marmur, "Soft contact: measurement and interpretation of contact angles," *Royal society of chemistry*, 2006.
- [8] M. Ponomar, E. Krasnyuk, D. Butylskii, V. Nikonenko, Y. Wang, C. Jiang, T. Xu, and N. Pismenskaya, "Sessile drop method: Critical analysis and optimization for measuring the contact angle of an ion-exchange membrane surface," *Membranes*, vol. 12, no. 8, 2022.
- [9] A. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Transactions of the Faraday society*, vol. 40, pp. 546–551, 1944.
- [10] T. Huhtamäki, X. Tian, J. T. Korhonen, and R. H. Ras, "Surface-wetting characterization using contact-angle measurements," *Nature protocols*, vol. 13, no. 7, pp. 1521–1538, 2018.
- [11] J. Drelich, "Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique," *Surface innovations*, vol. 1, no. 4, pp. 248–254, 2013.
- [12] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, and L. Jiang, "Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force," *Langmuir*, vol. 24, no. 8, pp. 4114–4119, 2008.
- [13] P. Forsberg, F. Nikolajeff, and M. Karlsson, "Cassie–wenzel and wenzel–cassie transitions on immersed superhydrophobic surfaces under hydrostatic pressure," *Soft Matter*, vol. 7, no. 1, pp. 104–109, 2011.

- [14] R. Wenzel, "Ind eng chem 1936, 28, 988;(g)," *J Phys Colloid Chem*, vol. 53, p. 1466, 1949.
- [15] R. Pérez, "Superficies acumuladoras de agua," *Trabajo Fin de Grado, Universidad de Granada*, 2020.
- [16] Y. Jin, L. Zhang, and P. Wang, "Atmospheric water harvesting: role of surface wettability and edge effect," *Global Challenges*, vol. 1, no. 4, p. 1700019, 2017.
- [17] S. Dai, Y. Zhu, Y. Gu, and Z. Du, "Biomimetic fabrication and photoelectric properties of superhydrophobic zinc oxide nanostructures on flexible pdms substrates replicated from rose petal," *Applied Physics A*, vol. 125, pp. 1–11, 2019.
- [18] Y. Cao, S. Jana, L. Bowen, X. Tan, H. Liu, N. Rostami, J. Brown, N. S. Jakubovics, and J. Chen, "Hierarchical rose petal surfaces delay the early-stage bacterial biofilm growth," *Langmuir*, vol. 35, no. 45, pp. 14670–14680, 2019.
- [19] M. A. Rodríguez-Valverde, F. J. Montes Ruiz-Cabello, P. M. Gea-Jódar, H. Kamusewitz, and M. A. Cabrerizo-Vílchez, "A new model to estimate the young contact angle from contact angle hysteresis measurements," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 365, no. 1, pp. 21–27, 2010.
- [20] M. Yarom and A. Marmur, "Condensation enhancement by surface porosity: Three-stage mechanism," *Langmuir*, vol. 31, no. 32, pp. 8852–8855, 2015.
- [21] R. Carriveau, A. Edrisy, P. Cadieux, and R. Mailloux, "Ice adhesion issues in renewable energy infrastructure," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 26, no. 4-5, pp. 447–461, 2012.
- [22] B. P. Jelle, "The challenge of removing snow downfall on photovoltaic solar cell roofs in order to maximize solar energy efficiency—research opportunities for the future," *Energy and Buildings*, vol. 67, pp. 334–351, 2013.
- [23] F. J. Montes Ruiz-Cabello, S. Fusco, P. Ibáñez-Ibáñez, G. Guerrero-Vacas, M. Cabrerizo-Vílchez, and M. Rodríguez-Valverde, "Water-repellent galvanized steel surfaces obtained by sintering of zinc nanopowder," *Langmuir*, vol. 39, no. 15, pp. 5469–5476, 2023.
- [24] R. Zhang, P. Hao, X. Zhang, and F. He, "Supercooled water droplet impact on superhydrophobic surfaces with various roughness and temperature," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 122, pp. 395–402, 2018.
- [25] P. Ibáñez, "Design and preparation of icephobic metal-based surfaces," *Tesis doctoral, Universidad de Granada*, 2021.
- [26] P. F. Ibáñez-Ibáñez, F. J. Montes Ruiz-Cabello, M. A. Cabrerizo-Vílchez, and M. A. Rodríguez-Valverde, "Ice adhesion of pdms surfaces with balanced elastic and water-repellent properties," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 608, pp. 792–799, 2022.

7 Apéndice

7.1 Superficies funcionales: Adhesión al hielo en réplicas de pétalos de rosa

La retención o repelencia al hielo en superficies es un tema de gran importancia en la ciencia de materiales y tiene aplicaciones en la industria, la aviación y la energía eólica [21, 22, 23]. Si se estudian los avances en superficies con propiedades de adhesión al hielo, aún es necesario concretar una solución duradera y de bajo consumo energético. Actualmente, la mayoría de los sistemas anti-hielo utilizados en aplicaciones efectivas son sistemas activos que requieren un alto consumo de energía o el empleo de productos químicos no sostenibles.

La «hielo-fobia»¹⁷ es la capacidad de una superficie sólida para repeler o prevenir la formación de hielo dependiendo de la topografía superficial. Las superficies¹⁸ repelentes al hielo se caracterizan por presentar tres propiedades principales. Éstas se encuentran agrupadas en dos tipos: 1) la prevención de la formación de hielo y 2) la descripción de los efectos de eliminación de hielo formado. Sin embargo, es complicado encontrar una superficie que presente todas las propiedades de forma simultánea.

Existe un interés manifiesto por superficies que presenten propiedades adecuadas para evitar la formación de hielo sobre ellas. Una solución innovadora supone el empleo de superficies basadas en el medio natural. Se trata de un proceso complejo que depende de varios factores como la temperatura, la humedad relativa, la composición química de la superficie y la velocidad del viento. Algunas plantas y pétalos de flores tienen una capa cerosa que impide que el hielo se adhiera. Otras superficies tienen características microscópicas que hacen que el hielo se adhiera con menos fuerza, lo que facilita su eliminación. El resto es evolucionar hacia sistemas con propiedades anti-hielo fácilmente replicables, de bajo coste y bioinspirados.

7.1.1 Fundamento teórico

Las superficies superhidrófobas presentan propiedades adecuadas para repeler las gotas de agua y para retrasar el congelamiento de la superficie. Además, las superficies deslizantes¹⁹, revelan un alto desempeño de anti-hielo. Sin embargo, el principal problema que presentan estas superficies es su durabilidad. Como solución, las superficies deformables/elásticas presentan baja adherencia al hielo y gran durabilidad en ciclos de hielo-deshielo [24], a diferencia del resto. Como se ha mencionado, este trabajo de investigación se centra en el estudio de la replicación mediante PDMS de la topografía de las superficies de pétalos de rosa. De esta forma, se plantea la realización de pruebas de adhesión al hielo con un material elástico.

En este TFG, la capacidad de adhesión al hielo de una superficie se va a estu-

¹⁷Icephobicity en inglés.

¹⁸Icephobic surfaces en inglés.

¹⁹SLIPS.

diar mediante la colocación de una serie de réplicas de pétalos de rosa en PDMS (material elástico) en una cámara climática para que se produzca la congelación de agua sobre éstas. Si la adhesión al hielo es baja, el desprendimiento mecánico se puede llevar a cabo con una fuerza externa aplicada, pero idealmente también podría producirse con fuerzas naturales, como el viento o la gravedad. Típicamente, se considera que una superficie presenta baja adherencia al hielo cuando la resistencia está por debajo de 100 kPa [25]. El estudio de adhesión al hielo se caracteriza a partir de dos esfuerzos de desprendimiento: 1) fuerza de cizallamiento²⁰ y 2) fuerza de tensión²¹. En primer lugar, el esfuerzo de cizalla/cortante (Figura 30a), se trata de una fuerza que actúa en dirección paralela al área de la sección transversal y provoca deformación por cizallamiento en el cuerpo. La fuerza cortante juega un papel importante en distintas situaciones, por ejemplo, se trata de la fuerza que aparece, en gran medida, en las paredes laterales de los edificios debido al viento, o la fuerza que surge debido a la fricción de dos cuerpos colocados el uno sobre el otro. La ecuación que caracteriza un esfuerzo (fuerza por unidad de superficie) de este tipo viene descrita por:

$$E_{Shear} = \frac{F_{Shear}}{A} \quad (7.1)$$

Es importante que este fuerza se produzca de forma paralela a la superficie (A) de la muestra. Para el caso del esfuerzo de tensión/tracción (Figura 30b), las fuerzas de tracción actúan sobre el material y presentan dos componentes: la tensión de tracción y la deformación por tracción. Esto implica que el material que experimenta la fuerza está bajo tensión y además, las fuerzas están tratando de estirarlo. Cuando se aplica una fuerza de tracción a un material, se desarrolla un esfuerzo correspondiente a la fuerza aplicada, contrayendo la sección transversal y alargando la longitud. La deformación por tracción (ϵ) se expresa como $\epsilon = \frac{\Delta L}{L}$. Si se aplica una fuerza de compresión, la deformación por compresión se expresa como $\epsilon = \frac{-\Delta L}{L}$. Según la ley de Hooke, la relación entre tensión y deformación se expresa a partir de la ecuación:

$$\sigma = E\epsilon \quad (7.2)$$

donde σ es la tensión, ϵ la deformación y E el módulo de Young. La ecuación que caracteriza un esfuerzo (fuerza por unidad de superficie) tipo tensile viene descrita por:

$$E_{Tensile} = \frac{F_{Tensile}}{A} \quad (7.3)$$

En este caso, es importante tener en cuenta que la fuerza de estiramiento se debe producir en dirección normal a la superficie (A) de la muestra.

²⁰Shear force en inglés.

²¹Tensile force en inglés.

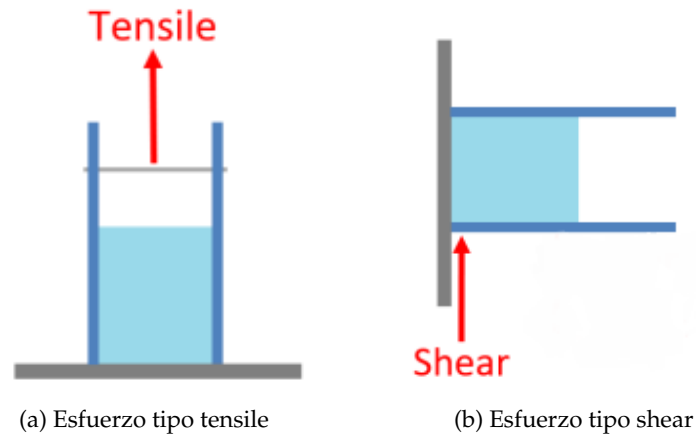


Figura 30: Esfuerzos realizados para determinar la capacidad de adhesión al hielo [26]

7.1.2 Materiales y metodología

Para completar el trabajo de investigación, se ha sometido sólo a las réplicas positivas y negativas de los pétalos de rosa a un estudio de la adhesión al hielo (Figura 31). En primer lugar, se colocan cada una de las muestras de PDMS sobre un porta de vidrio con una base de este mismo material elástico como adherente (Figura 31a). Se realizan una serie de esfuerzos sobre estas muestras, por lo hay que fijar las superficies para que se mantengan lo más estables posibles. En nuestro estudio se pretende permitir que se produzca la congelación de agua sobre estas superficies. Para ello, se colocan una serie de cilindros encima de las muestras en los que se vierte una cantidad de agua de 0.6 mL . Posteriormente con la ayuda de una cámara climática se deja enfriar el sistema réplica-cilindro (Figura 31b) hasta a una temperatura de unos $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Es importante mantener la temperatura sobre este rango. Además, las muestras deben dejarse alrededor de una hora en el interior para que se produzca una adecuada solidificación del agua sobre la superficie.

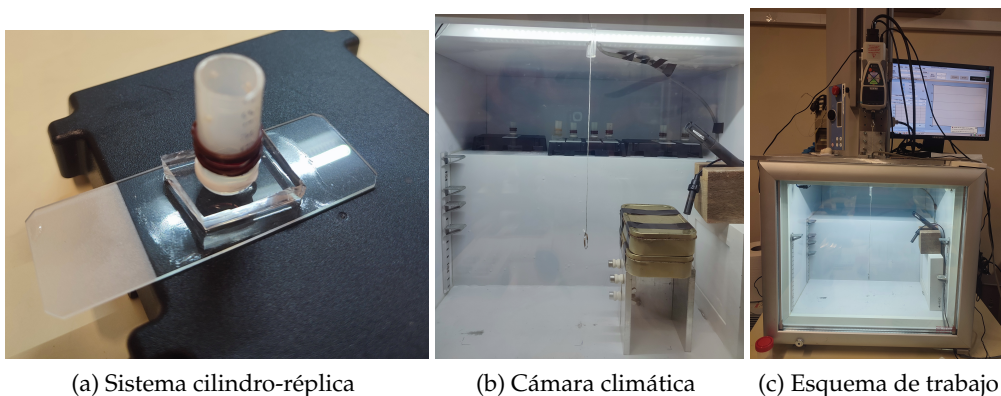


Figura 31: Estudio de la adhesión al hielo

Una vez realizado este proceso, teniendo en cuenta el tipo de esfuerzo a analizar (shear o tensile → colocación de la plataforma de sujeción de una forma diferente) y con tensiómetro que produce el esfuerzo sobre el cilindro para el des-

pegue, se realiza el estudio del pico máximo de fuerza que presentan las superficies en la adhesión al hielo. Todo este proceso se realiza en el interior de la cámara climática y a la temperatura mencionada. Cada vez que se abre la cabina climatizada para colocar la muestra, hay que esperar a que se alcance la temperatura óptima de nuevo. Para que el estudio de adhesión al hielo sea lo más preciso posible se establece una velocidad de subida en el tensiómetro de 10 mm/s , la más baja posible para evitar otros efectos de no interés.

7.1.3 Resultados

A partir de las réplicas se analiza la adhesión al hielo que las superficies bioinspiradas presentan bajo los dos tipos de esfuerzos explicados. La experiencia no se realiza con los pétalos de rosa originales debido a que hay que someter a las muestras a un proceso de enfriamiento severo y éstos pueden resultar dañados. Este estudio se ha realizado con el objetivo de ampliar las posibles aplicaciones de interés tecnológico para las muestras analizadas.

En la Figura 33 destaca la elevada adhesión al hielo que presenta la réplica negativa de la rosa roja en comparación con el resto de muestras. En el trabajo realizado se ha determinado que esta superficie presenta un comportamiento loto. Por tanto, el resultado obtenido para la adhesión al hielo no es esperado ya que esta réplica negativa tiene un comportamiento menos adherente al agua líquida que la réplica positiva roja o que las réplicas de la rosa amarilla (Figura 18). En el proceso de formación de hielo aparece este fenómeno interesante que pone de manifiesto que una superficie tipo loto no siempre garantiza la hielo-fobia. Para una superficie loto, el agua líquida se encuentra en estado Cassie (Figura 9) pero según los resultados obtenidos para la adhesión al hielo, el estado de mojado no se conserva cuando se produce la congelación del líquido sobre la superficie. La causa se encuentra en la estructura morfológica de la superficie loto. En la Figura 32 se puede observar como los poros de la réplica negativa presentan un tamaño superior en la parte de abajo que en la superior, lo que provoca que el agua penetre en estos y el esfuerzo realizado en el desprendimiento mecánico del hielo sea mayor cuando se produzca la congelación en el interior de estas superficies. Este fenómeno no ocurre para la réplica negativa de la rosa amarilla pero, según los resultados anteriores, no es esperable ya que ésta mantiene su efecto pétalo. La réplica positiva amarilla aporta unos resultados muy similares tanto a la réplica positiva roja, como a la réplica negativa amarilla (tres superficies caracterizadas por el efecto pétalo).

Por otro lado, se observa que para una misma superficie los esfuerzos tipo shear y tensile son del mismo orden de magnitud. En todos los casos de estudio, excepto para la réplica negativa de la rosa roja, se obtiene que la fuerza shear es superior a la tensile (resultado esperando según [26]). Por último, también se ha realizado un estudio de adhesión al hielo para la superficie de PDMS lisa (control). Los resultados obtenidos muestran una adhesión al hielo menor que para las réplicas de los pétalos de rosa, lo que supone un resultado previsible debido a que la superficie de control presenta una rugosidad muy pequeña comparada con la de

las otras muestras. No obstante, los esfuerzos realizados son comparables con los de las réplicas positivas y la réplica negativa amarilla, es decir, con superficies caracterizadas por el efecto pétalo (rugosas). Cuando se deposita una gota de agua sobre una superficie tipo pétalo aparece un régimen de mojado Wenzel (Figura 9). Por tanto, cuando se produce la congelación del agua sobre esta superficie debido a los resultados encontrados, bien ésta tiende a una superficie en estado Cassie²², o bien cuando el agua se congela en los valles de las microestructuras jerárquicas éstos oponen menor resistencia ante esfuerzos. La adhesión al hielo se encuentra más influenciada por la elasticidad de la superficie que por su rugosidad.

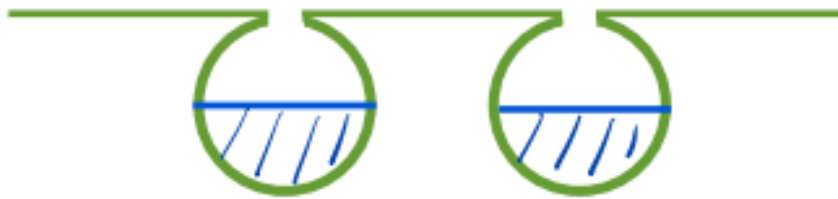


Figura 32: Perfil de una superficie tipo loto

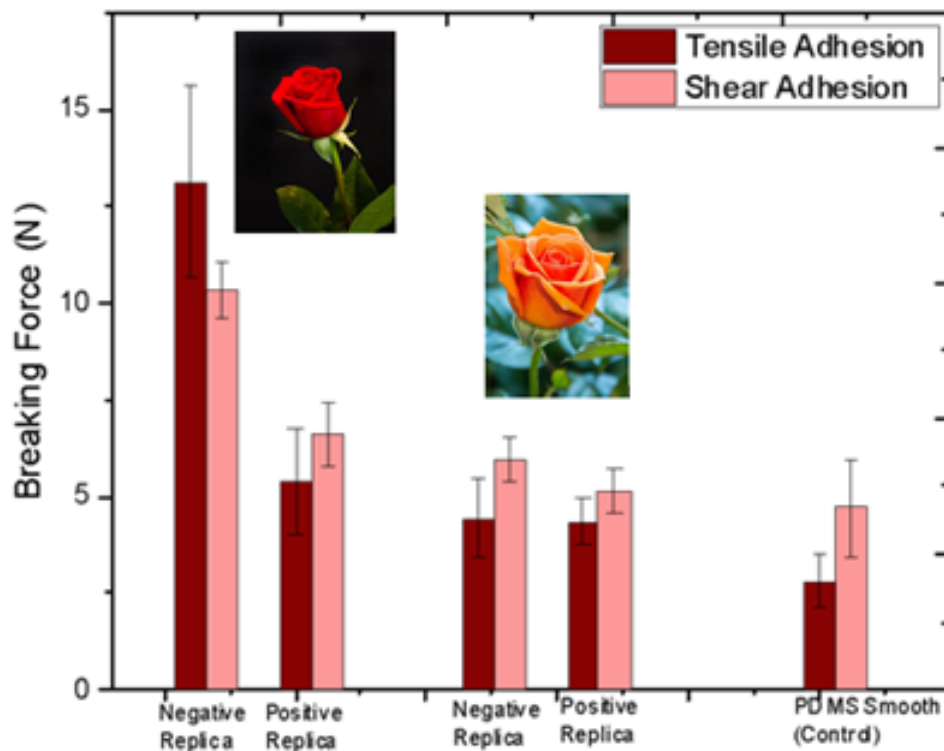


Figura 33: Adhesión al hielo de las réplicas de los pétalos de rosas roja y amarilla y PDMS de control mediante un esfuerzo tipo tensile y shear

²²Aparece una situación menos adherente en la que el hielo puede provocar que se tienda hacia una superficie lisa