

Material compuesto con propiedades superhidrofóbicas resistente a la corrosión a partir de partículas de caolín y polímeros reciclados

Composite material with superhydrophobic corrosion-resistant properties from kaolin particles and recycled polymers.

José Guillermo González-Palacios ^{a,1}, Marco Antonio Valadez-Martínez ^a, Esteban Cantú-Ortiz ^a

^a Universidad Tecnológica de Tecámac, División de Procesos Industriales, Área Nanotecnología, Carretera Federal México-Pachuca Km 37.5, Col. Sierra Hermosa, Tecámac, Estado de México, C.P. 55740, México.

Resumen

En el presente artículo, se investiga un compuesto superhidrofóbico a base de partículas de caolín – polímeros reciclados, con aplicación innovadora como un recubrimiento, presentando propiedades anticorrosivas y de no-mojabilidad; para aceros de bajo carbono, se obtuvo a partir de la disolución del polímero reciclado y la dispersión de las partículas de caolín superhidrofóbicas, se depositó a partir de la aplicación de un robot cartesiano con deposición por spray. La espectroscopia infrarroja (FTIR), indica la presencia de los grupos funcionales carboxilos (COOH) 2920 y 2853 cm^{-1} seguido de enlaces $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}$, característico de materiales superhidrofóbicos, La microscopía electrónica de barrido (MEB) revela estructuras en forma de placas u hojuelas de las partículas de caolín, se observa partículas dentro del rango de los nanómetros y los micrómetros. Se aplicaron métodos para la medición del ángulo de contacto (Reflexión y Aumento de imagen), obteniendo ángulos superiores a 150°. Se procedió a hacer ensayos de corrosión, con resultados favorables demostrando su resistencia a la corrosión.

Palabras Clave:

Compuesto, Superhidrofóbico, Mojabilidad, Ángulo de contacto, Corrosión.

Abstract

In the present article, we investigate a superhydrophobic composite based on kaolin particles - recycled polymers, with innovative application as a coating, presenting anti-corrosive and not wettability properties; for low carbon steels, it was obtained from the dissolution of the recycled polymer and the dispersion of superhydrophobic kaolin particles, it was deposited from the application of a Cartesian robot with spray deposition. Infrared spectroscopy (FTIR) indicates the presence of carboxyl functional groups (COOH) 2920 and 2853 cm^{-1} followed by $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}$ bonds, characteristic of superhydrophobic materials. Scanning electron microscopy (SEM) reveals plate or flake-shaped structures of kaolin particles, particles within the range of nanometers and micrometers are observed. Methods were applied to measure the contact angle (Reflection and Image Magnification), obtaining angles greater than 150°. Corrosion tests were carried out, with favourable.

Keywords:

Composite, Superhydrophobic, Wettability, Contact angle, Corrosion

1. Introducción

En los últimos años, el fenómeno denominado como efecto de loto (Lafuma & Quere, 2003), ha sido base para grandes avances y aplicaciones, se caracterizan por tener un ángulo de contacto superior a 150° (Wang & Jiang, 2010).

Con ello vino el estudio de los materiales superhidrofóbicos que ha tenido un gran enfoque en la actualidad, esto debido a sus grandes propiedades que presentan como lo son la repelencia al agua, la no mojabilidad y la anticorrosión (Landolt, 2013). Con la aplicación de nanotecnología se han

surgido avances significativos con el desarrollo de métodos y técnicas, con el objetivo de obtener materiales con propiedades superhidrofóbicas, sin embargo algunos de ellos requieren un procesamiento complejo y representan un elevado precio (Simo & Shaojun, 2017).

El enfoque de la ciencia ha sido el desarrollo de nuevas alternativas para la obtención de materiales con mejores propiedades, con el uso de métodos más accesibles que no generen daños secundarios (Kang et al., 2011). Una de las alternativas que sea utilizado es la aplicación de materiales compuestos con propiedades superhidrofóbicas, debido a que

*Autor para la correspondencia: gonzalezpalaciosjoseguillermo@gmail.com

Correo electrónico: gonzalezpalaciosjoseguillermo@gmail.com (José Guillermo González-Palacios), m.antonio.valadez@hotmail.com (Marco Antonio Valadez-Martínez)

ofrecen una serie de ventajas en los materiales que sean depositados, mencionando su accesibilidad y su reproducción no representa peligro hacia el medio ambiente.

Con la aplicación de la nanotecnología se ha logrado modificar químicamente la estructura de materiales con la aplicación de aditivos, con el fin de otórgale mayores propiedades contra los materiales ya existentes.

En la actualidad, el desarrollo y la aplicación de los recubrimientos superhidrofóbicos se han enfocado en que se obtengan estructuras más robustas con mayor duración (Mingqian, 2016). Con la nanotecnología, se ha podido introducir la superhidrofobicidad a las áreas como: de la construcción, la industria automotriz, la metalúrgica, etc.

Para la aplicación del recubrimiento se utilizó un robot cartesiano con deposición por spray. La aplicación de los mismos es hacer tareas dentro de la industria como lo son: el posicionamiento de recubrimientos homogéneos; La aplicación de la tecnología es muy relevante, puesto que ha desarrollado nuevas técnicas aplicadas en las diferentes áreas, con la finalidad de adaptar nueva tecnología a las nuevas necesidades que vayan surgiendo en la actualidad. No cambie el tamaño de las fuentes o espaciado de línea para introducir más texto en un número limitado de páginas. Utilice cursiva para enfatizar; no subraye.

Se presenta una aplicación novedosa de composito como un recubrimiento superhidrofóbico, se logra mediante partículas caolín $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ – polímeros reciclados, cabe mencionar que el caolín es un mineral natural, frecuentemente utilizado para reforzar recubrimientos (Feng et al.; 2002), estudios actuales han desarrollado estrategias para mejorar las propiedades de anticorrosión esto mediante la experimentación de la introducción de materiales compositos, con el fin de reducir el daño que sufre de la superficie externa.

2. Importancia de la Superhidrofobicidad

La tecnología en la actualidad busca aplicar las bondades que ofrece la naturaleza a partir de sus diferentes fenómenos; no hace mucho ya se discutía sobre un efecto que caracterizaba a la superficie de las flores de loto que tiene que ver con dos conceptos clásicos, capilaridad y mojabilidad (Sharfrin, 2000).

La propiedad denominada mojabilidad se describe como la capacidad que tiene un líquido de extenderse o dejar una traza mínima en el sólido. La cuidadosa observación e investigación de esta propiedad inusual de la naturaleza que se encuentra en la hoja de loto, partiendo de ello se han convertido en un tema con un elevado interés en las últimas dos décadas. Debido al alto ángulo de contacto ($> 150^\circ$), las gotas de agua se desprenden fácilmente de la superficie de la hoja de loto por ende al acumulan partículas de suciedad en la superficie estas se desprenden fácilmente.

A partir de ello, se han desarrollado grandes enfoques para la fabricación recubrimientos superhidrofóbicos a base de materiales compositos, generando superficies superhidrofóbicas con resistencia a la corrosión, debido a la composición del composito.

Los materiales superhidrofóbicos actualmente están teniendo un mayor impacto, con ello se está abriendo nuevas vías para aplicaciones interesantes. Además que los métodos deben ser de gran importancia para guiar la fabricación de superficies súper hidrófobas para aplicaciones prácticas tales como anti-hielo, autolimpieza y anti-incrustante (Tianyi & Lei, 2018).

3. Experimentación

3.1 Reactivos y Materiales

Se utilizó el mineral caolín $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ pureza 98.6% exportada por Xinxiang Dongzhenpara, con el fin de reforzar el composito. El ácido esteárico $[CH_3(CH_2)_{16}COOH]$ pureza 99.9% Croda, se utilizó para la modificación superficial del caolín. El etanol absoluto $[C_2H_6O]$ pureza 100% FERMONT, implementado para modificar al ácido esteárico. El Tetrahidrofurano $[C_4H_8O]$ (THF) pureza 98.8% SIGMA- ALDRICH, utilizado para disolver al PVC. Por último se recicló el policloruro de vinilo $[(C_2H_3Cl)_n]$ (PVC) por medio de trituración, el cual primero se sometió a un proceso de depuración con el fin de eliminar las impurezas en la superficie y utilizarlo para recubrimiento.

3.2 Modificación de caolín

Se disolvió ácido esteárico en etanol anhidro, en una proporción de 1:5, respectivamente; esto a una temperatura de $40^\circ C$ durante 20 minutos, después se adicionaron 5.0 g de partículas de caolín que van 100-1153 nm, se procedió a su dispersión por medio de un baño ultrasónico durante 20 minutos, lo obtenido se sometió a una agitación magnética a $106^\circ C$ durante 2 horas con esta síntesis obtenemos una funcionalización.

Procedimos a realizar una filtración con el motivo de obtener las partículas funcionalizadas. Finalmente, se llevó a un secado a $120^\circ C$ durante 2 horas para obtener las partículas de caolín superhidrofóbicas.

3.2 Obtención del recubrimiento

Se disolvió 0.5g de (PVC) en 11ml de (THF) a $30^\circ C$ en agitación magnética durante 20 minutos, sin relación molar, pasado el tiempo se adicionaron 0.5g de partículas de caolín funcionalizadas en la disolución resultante, se procedió a dispersar las partículas en la disolución mediante un baño ultrasónico con un tiempo de 20 minutos. Finalmente se obtuvo una solución homogénea la cual es el composito resultante, el cual se procedió a depositar en el Robot Cartesiano con deposición por spray (Técnica novedosa).

3.3 Caracterización y métodos

Las medidas del ángulo de contacto del recubrimiento se determinaron con métodos de aproximación, los empleados fueron aumento de imagen y reflexión (recordar que son métodos empíricos).

La presencia de grupos funcionales del composito; estos se presentan a ciertas longitudes de onda, por ende se analizó con un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) para determinar si están presentes.

Para identificar el tamaño de caolín funcionalizado y sin funcionalizar se utilizó la microscopia MEB.

4. Análisis de resultados

Los resultados obtenidos demuestran que la funcionalización de las partículas caolín es una excelente vía para obtener la propiedad superhidrofóbica, esto se comprobó al agregar la disolución en un sustrato de vidrio.

Lo acontecido está sustentado en estudios previos sobre aplicaciones de recubrimientos (Mengnan, 2017). Se procedió a colaborar que obtuvimos la propiedad de superhidrofobicidad mediante la adición de gotas de agua en su superficie, el cual se repelieron al contacto con la superficie. Para demostrar su veracidad, se recurrieron los estudios de Young (Mengnan et al, 2017); presentando los intervalos que determino para su clasificación (Tabla 1) incluyendo los rangos a considerar.

Tabla 1: Intervalos del ángulo de contacto de acuerdo a los estudios de Young sobre las superficies sólidas (Tomado de Mengnan, 2017).

Ángulo	Superficie
Menor $\theta = 15^\circ$	Súper hidrofílico
Menor $\theta < 90^\circ$	Hidrofílico
Mayor $> 90^\circ$, Menor $< 150^\circ$	Hidrofóbico
Mayor $> 150^\circ$	Súper hidrofóbico

A continuación se presenta el análisis realizado a las partículas de caolín superhidrofóbicas, después de su secado, la solución resultante se depositó con la aplicación de la técnica de deposición por spray (robot cartesiano) sobre un sustrato metálico (Figura 1), demostrando exitosamente que tiene la propiedad de no-mojabilidad; se puede observar que la gota de agua es repelida al momento del contacto con la superficie.



Figura 1: Caolín funcionalizado con ácido esteárico, teniendo un ángulo de contacto entre los 150° a 157° aproximados (Elaboración propia, 2019)

Las partículas de caolín antes y después de la modificación química se analizaron por medio de Espectroscopia Infrarroja FTIR, con el objetivo de comprobar la aparición de los grupos funcionales del Ácido Esteárico.

En la (Figura 2) se aprecia el espectro obtenido por la caracterización FT-IR; En (Figura 2a) las bandas características de 3690 y 3624 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo (OH) del caolín. La banda en 1032 cm^{-1} son de los enlaces Si-O (Bich, 2005). Además, la banda ubicada a 915 cm^{-1} atribuida a la vibración del estiramiento del Al-OH, y las bandas de 791 , 755 , 683 y 534 cm^{-1} surgen de las vibraciones del estiramiento de Al-O-Si (Farmer, 2007) Después de la modificación con ácido esteárico (Figura 2b) se apreciaron nuevas bandas de absorción a 2920 y 2850 cm^{-1} (estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}$); además que las 1586 y 1548 cm^{-1} pertenecientes al enlace C-O (grupos carboxilos) indica que el caolín se funcionalizo adecuadamente con ácido esteárico.

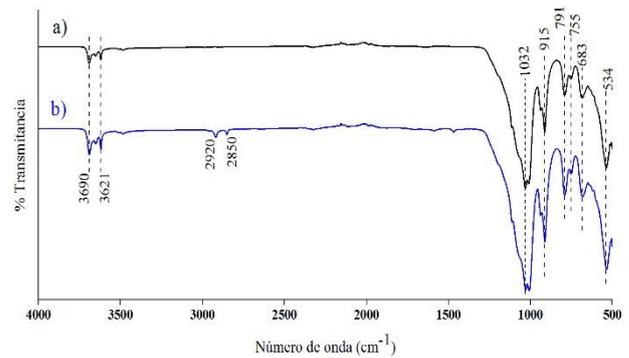


Figura 2: FTIR de los correspondientes a las partículas, a) Caolín y b) Caolín / ácido esteárico (Elaboración propia, 2019).

Para identificar el tamaño de partícula, así como su morfología se realizó MEB a las partículas de caolín funcionalizadas y sin funcionalizar. Primero se obtuvieron imágenes (micrografías) de los polvos de caolín puro, como se muestra en la (Figura 3). Se observa que el tamaño de partícula del caolín puro es muy heterogéneo, se observa partículas dentro del rango de nanómetros y otras superiores a 1 micrómetro , también se observa una morfología que comprende partículas en forma de placas u hojuelas, así como de algunas columnas. La morfología se presenta de esa forma debido a que el caolín se compró en una fase diferente a la que se le realizó el tratamiento, y fue sometida a tratamientos térmicos.

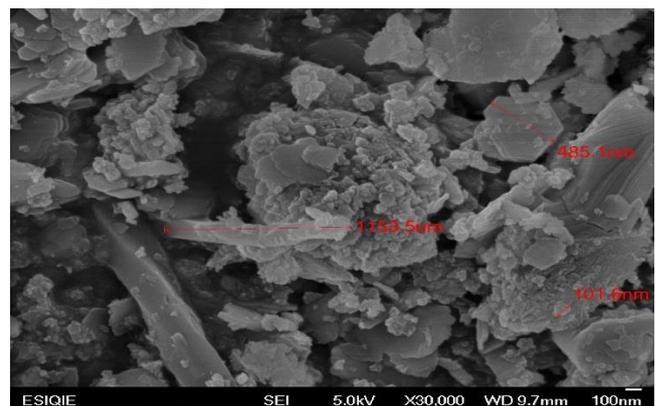


Figura 3: Micrografía de caolín puro (antes de la funcionalización). (Elaboración propia, 2019).

Se disolvió la primera matriz polimérica el Policloruro de vinilo (PVC) con la finalidad de demostrar que se puede emplear con recubrimiento, con ello se depositó con el robot cartesiano con deposición por spray, obteniendo el recubrimiento se llevó a cabo el análisis FT-IR. Con el fin de corroborar la presencia del grupo funcional del monómero C-Cl, se muestra el espectro obtenido (Figura 4) donde se aprecia el espectro con bandas de absorción en 612 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1422 cm^{-1} , 2323 cm^{-1} y 2977 cm^{-1} pertenecientes a la vibración de C-H; y la banda 612 cm^{-1} pertenece a la vibración de estiramiento de C-Cl (Cloruros de ácidos), que muestra la naturaleza del monómero $[\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}]$ en el polímero, demostrando que el polímero no sufre modificaciones.

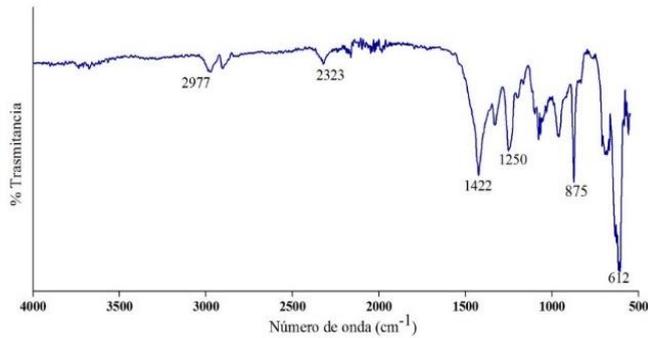


Figura 4: FT-IR del recubrimiento [PVC-THF] (Elaboración propia, 2019).

La solución se depositó sobre sustrato de acero (AISI 304) con técnica novedosa (Robot Cartesiano con deposición por spray), se comprobó que el compuesto tuviera la propiedad de superhidrofobicidad, esto se llevó a cabo mediante la adición aplicaron de diferentes líquidos como se muestra en la (Figura 5), exitosamente se muestra su gran repelencia al contacto con el líquido.



Figura 5: Recubrimiento de (PVC – Caolín superhidrofóbico) (Elaboración propia, 2019).

Se realizó un FT-IR al compuesto, se demostró que los grupos funcionales de los materiales siguen presentes en el compuesto como se muestra en la (Figura 6), se aprecia el espectro correspondiente al [PVC–Caolín] y [Caolín]. Se observa que la banda característica del polímero 612 cm^{-1} el cual no se sufre modificación además la aparición de los grupos carboxilos (COOH), cabe resaltar que las bandas características del Caolín siguen intactas solo habiendo pequeños desplazamientos.

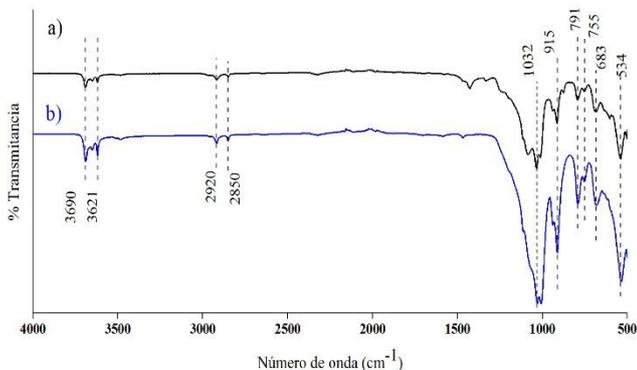


Figura 6: FT-IR del recubrimiento a) [PVC-Caolín] y b) Caolín superhidrofóbico (Elaboración propia, 2019).

Se aplicaron los métodos de medición del ángulo de contacto tales como se muestran en la (Figura 7). Obteniendo ángulos superiores

a 150° obteniendo la propiedad superhidrofobicidad en nuestro material compuesto.

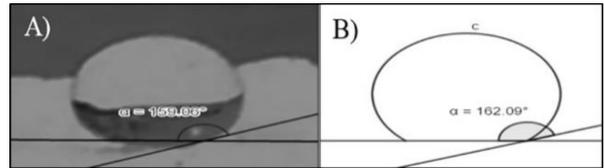


Figura 7: Métodos de aproximación para los ángulos de contacto A) Ampliación A.C. Aumento = 159.06° , B) Reflexión A.C. Reflexión = 162.09° (Elaboración propia, 2019).

El compuesto se depositó sobre los sustratos de aceros (AISI 1018) como fueron sometidos a la prueba de corrosión (H_2SO_4). (Figura 8), con una duración de 240 horas en una solución altamente corrosiva con el fin de demostrar la eficacia del recubrimiento. Después se procedió a hacer un análisis de corrosión para determinar la eficacia del recubrimiento.



Figura 8: Sustratos de aceros sumergidos en la prueba de corrosión (Elaboración propia, 2019).

Se demostró su resistencia mediante una comparación de recubrimientos, nos referimos que se recubrió un sustrato con solo el polímero y el otro con nuestro material compuesto.

Se analizaron dos sustratos (Figura 9) (AK01) con el recubrimiento polimérico y (AK02) con nuestro material compuesto; Se muestra que muestran (AK01) tuvo resistencia a la prueba pero la desventaja es que empezó a carcomer al recubrimiento, el cual en su defecto empezó a corroer al sustrato metálico debido a ese ataque empezó a decolorar al recubrimiento; a comparación (AK02) nuestro material compuesto que demostró una elevada resistencia a dicho ataque, se muestra (Figura 9B) que sufrió un mínimo daño en su superficie el cual seguiremos mejorando además se observa que el acero no recibió daño alguno sin todo lo contrario se demostró su propiedad de anticorrosión puesto que lo protegiéndolo de dicho ataque.

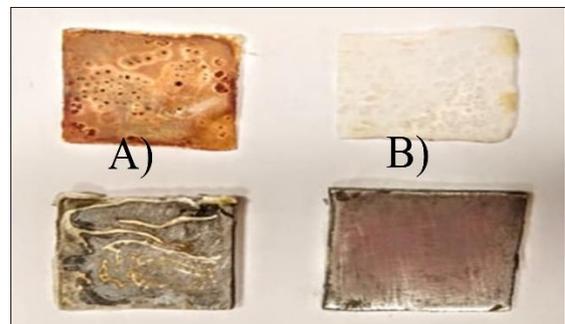


Figura 9: A) (AK01) con el recubrimiento polimérico y B) (AK02) con nuestro material compuesto después de la prueba de corrosión. (Elaboración propia, 2019).

5. Conclusión

Se ha obtenido un material compuesto a base de partículas de caolín – PVC reciclado mediante una síntesis de accesible reproducción, se ha podido depositar con la aplicación de un

Robot Cartesiano con deposición por spray (Técnica novedosa) el mismo no representa un precio elevado, el compuesto presenta propiedades superhidrofóbicas de acuerdo los resultados obtenidos de los métodos empleados para medir el ángulo de contacto siendo superiores a los 150°.

Con esta propiedad se puede retrasar o mitigar el proceso de corrosión, sustentado con las pruebas de corrosión, cabe resaltar que el compuesto no sufre un gran deterioro en su superficie indicando que es una excelente alternativa para la aplicación que se está empleando, demostrando que los polímeros comerciales pueden tener una segunda vida útil, con ello ser utilizados para sustituir materiales o crear nuevos materiales.

Esto abre las puertas para nuevas alternativas para la obtención de recubrimientos con mayores propiedades como lo son anticorrosión, de repelencia a hacia líquidos e incluso a la abrasión y lo más importante que no generan gran daño al medio ambiente que se ve afectado cada vez más.

Agradecimientos

La investigación ha sido posible gracias a la participación de: Ingeniero en Nanotecnología Marco Antonio Valadez Martínez, quien me otorgó conocimiento, experiencia y el apoyo; se agradece su participación y asesoría en la investigación.

Maestra en Nanotecnología Mónica Araceli Camacho González se agradece incondicional apoyo para llevar a cabo el proyecto.

Ingeniero en Comunicaciones y Electrónica María del Consuelo Márquez Rueda, por su participación como asesora de apoyo para el análisis y evaluación de la investigación.

Referencias

- Agrawal G. (2017). Wettability and contact angle of polymeric biomaterials. *Characterization of Polymeric Biomaterials*. El Sevier, p. 57-81
- Bich, C. (2005). kaolin, Contribution, *Nature Materials*, Applied Surface Science, p. 657-667.
- Farmer, V. C. (2007). The layer silicates, in *The Infrared Spectra of Minerals*. En *The Mineralogical Society*. London: V. C. Farmer. p. 331-363
- Feng L., Jiang S, Zhu D. (2002). Superhydrophobic surfaces: from natural to artificial, *Adv. Mater.* 14, p. 1857–1860.
- Kang Y., J. Wang, G. Yang, X. Xiong, X. Chen, L. Yu, P. Zhang, (2011). Rapid fabrication of large-area, corrosion-resistant superhydrophobic Mg alloy surfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, p. 4404–4014.
- Kosmas, E., & Angeliki Tserepi: Evangelos, G. (2017). Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review. En *Advances in Colloid and Interface Science*, p. 132-157
- Lafuma A., Quere D., (2003). Superhydrophobic states. *Nature Materials*, Applied Surface Science, p. 457-460.
- Landolt D. (2013) *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Quinta edición.
- Mengnan Qu, S. L. (2017). Fabrication of recyclable and durable superhydrophobic materials with wear/corrosion resistance properties from kaolin and polyvinylchloride. *Applied Surface Science* (410), p. 299-307.
- Mengnan Q. *, Shanshan L., Jinmei H*, Juan Feng, Yali Yao, Xuerui Ma, Lingang Hou, Xiangrong Liu. (2017). Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability, *Chem. Eng. J. Applied Surface Science*, p. 415–424.
- Morán-López, J. L., (1994). “Theoretical Studies and Modelling of Nanostructured Materials: A Challenge for the 1990s”, *Comput. Mater. Sci.*, p. 72-80.
- Otero E. (2012) *Corrosión y degradación de materiales*, Cuarta edición, Madrid.
- Ponzio, F.; Barthes, J.; Bour, J.; Michel, M.; B d 'Ischia, M.; Ball, V. (2016). Oxidant Control of Polydopamine Surface Chemistry in Acids: A Mechanism-Based Entry to Superhydrophilic-Superoleophobic Coatings. *Chem. Mater.* 28, p. 4697 – 4705
- Romero E. & Universidad Complutense (2011), *Las Arcillas: Propiedades y Usos*. Madrid.
- Sharfrin. (2000). Constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing monolayers. *The Journal of Physical Chemistry*, p. 519-524.
- Shang, S. M.; Li, Z.; Xing, Y.; Xin, J. H.; Tao, X. M. (2010). Preparation of Durable Hydrophobic Cellulose Fabric from Water Glass and Mixed Organosilanes. *Appl. Surf. Sci.*, 257, p. 1495 –1499
- Simo, O. P., & Shaojun, Y. (2017). Superhydrophobic film coatings for the inhibition of corrosion. En *Interface Science and Technology*, p. 133-184
- Woodward I.; Schofield, W. C. E. Durable (2015) superhydrophobic wool fabrics coating with nanoscale Al₂O₃ layer by atomic layer deposition, *Appl. Surf. Sci.* 349, p 876–879.
- Yamashita, H.; Nakao, H.; Takeuchi, M.; Nakatani, Y.; Anpo, M. (2003). Coating of TiO₂, Photocatalysts on Super-Hydrophobic Porous Teflon Membrane by an Ion Assisted Deposition Method and their Self-Cleaning Performance. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect.*
- Yang N., Jicheng Li, Ningning Bai, Lan Xu, Qing Li (2017). One step phase separation process to fabricate superhydrophobic PVC films and its corrosion prevention for AZ91D magnesium alloy. *El Sevier*, p. 1-9
- Young T. (2002). *An essay on the cohesion of fluids*, Tercera edición.
- Wang S., & Jiang F. (2010). Definition of superhydrophobic states, *El Sevier*, p. 52-55