



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
ESCUELA DE POSTGRADO Y EDUCACIÓN CONTINUA

## REDUCCIÓN DE ARRASTRE EN SUPERFICIES BIOMIMÉTICAS SUPERHIDROFÓBICAS VÍA IMPRESIÓN 3D

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MENCIÓN FLUIDODINÁMICA**

MARÍA BELÉN BARRAZA SANDOVAL

PROFESOR GUÍA

DR. HUMBERTO PALZA CORDERO

PROFESOR CO-GUÍA

DR. ALDO TAMBURRINO TAVANTZIS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

DRA. MARÍA LUISA CORDERO GARAYAR

DR. CLAUDIO FALCÓN BEAS

DR. PEDRO TOLEDO RAMÍREZ

DR. WERNHER BREVIS

SANTIAGO DE CHILE

2021



**RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE:** Doctora en Ciencias de la Ingeniería mención Fluidodinámica

**POR:** María Belén Barraza Sandoval

**FECHA:** 13 de diciembre 2021

**PROFESOR GUÍA:** Humberto Palza Cordero

## **REDUCCIÓN DE ARRASTRE EN SUPERFICIES BIOMIMÉTICAS SUPERHIDROFÓBICAS VÍA IMPRESIÓN 3D**

La reducción de las fuerzas de arrastre es un desafío permanente para el mundo de la ingeniería, dada la energía que se requiere para transportar fluidos a través de tuberías u objetos a través de fluidos, y dada la fricción que existe entre gotas de fluido y superficies en general. Las superficies superhidrofóbicas presentan una baja adhesión al agua gracias a la presencia de una estructura jerárquica a escala micro y nanométrica, que permite la existencia de espacios de aire en la interfase sólido/agua. Lo anterior genera una drástica reducción en las fuerzas de arrastre y una velocidad de deslizamiento en la capa límite del fluido, en comparación a una superficie hidrofílica. La hoja de arroz presenta excelentes propiedades superhidrofóbicas, debido a su estructura basada en microcanales y nanoestructuras que genera una mojabilidad anisotrópica, motivando su biomimesis.

En este trabajo se desarrolló una nueva superficie superhidrofóbica biomimética basada en la topografía de la hoja de arroz, que reduce drásticamente la fricción con gotas de agua gracias a la existencia de aire en la interfase sólido/agua (estado Cassie-Baxter). La nueva superficie se basa en una estructura jerárquica de tres niveles asociados a: los canales impresos en 3D mediante estereolitografía (100  $\mu\text{m}$  de ancho), la rugosidad intrínseca de los filamentos de impresión (10  $\mu\text{m}$ ), y un recubrimiento de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (22 y 100 nm). Esta estructura presenta superhidrofobicidad con un ángulo de contacto de avanzada máximo de  $165^\circ$  y nula adherencia y/o fricción en pruebas dinámicas con gotas de agua sobre superficies inclinadas. Lo anterior le otorga la propiedad auto-limpiante, que se puede modificar mediante irradiación UV-A. La superficie biomimética presenta una reducción del arrastre, lo que se evidencia por una mayor flotabilidad en objetos impresos en 3D, debido a la menor área de contacto agua/sólido. Se llevan a cabo simulaciones numéricas que muestran que espacios de aire de dimensiones biomiméticas a la hoja de arroz generan una velocidad de deslizamiento, lo que se traduce en una disminución de la fuerza de arrastre ejercida sobre un flujo de agua. Estos resultados muestran que la presencia de aire en la interfase sólido/líquido es fundamental para desarrollar superficies biomiméticas superhidrofóbicas con baja fricción. Lo anterior se puede obtener en una superficie jerárquica impresa en 3D mediante SLA, para futuras aplicaciones en dispositivos autolimpiantes y de reducción de arrastre, entre otras.

*A todas las niñas que sueñan con ser científicas.*

## **AGRADECIMIENTOS**

El trabajo necesario para desarrollar la presente tesis doctoral se llevó a cabo en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros, el cual se encuentra en el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales (DIQBM) de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (FCFM) de la Universidad de Chile.

Esta investigación contó con el financiamiento de la Beca ANID de Doctorado Nacional 21171013 y la Beca ANID de Gastos Operacionales. Además, forma parte de la iniciativa científica milenio 'Núcleo Milenio en Metamateriales Suaves e Inteligentes' de ANID (Código NCN17\_092). Las imágenes en microscopio FE-SEM fueron obtenidas gracias al financiamiento del proyecto FONDEQUIP EQM150101, en el Laboratorio de FE-SEM del CIEN-UC de la Pontificia Universidad Católica de Chile. Las mediciones del ángulo de contacto se llevaron a cabo gracias al financiamiento de los proyectos FONDECYT Regular 1191179 y FONDECYT Iniciación 11180121, y al apoyo del Dr. Andreas Rosenkranz, académico del DIQBM de la FCFM de la Universidad de Chile. Las simulaciones numéricas se realizaron con el apoyo del Dr. Gino Montecinos, académico del Departamento de Ingeniería Matemática de la Universidad de la Frontera. Los análisis químicos se realizaron con el apoyo indispensable durante todo el proyecto del Dr. Felipe Olate-Moya del Laboratorio de Polímeros, del DIQBM de la FCFM de la Universidad de Chile.

Por otra parte, quisiera agradecer el apoyo permanente e incondicional de Cecilia Sotomayor y Jorge Díaz, con quienes trabajé durante gran parte de mi doctorado en la Escuela de Postgrado y Educación continua de la FCFM.

Finalmente, agradecer a mi profesor guía el Dr. Humberto Palza, por permitirme desarrollar un proyecto de investigación original y sacar lo mejor de mí en el proceso. Así también a mi profesor co-guía, el Dr. Aldo Tamburrino, por inspirarme con su pasión por la fluidodinámica y la ciencia en general desde el primer día que ingresé al doctorado, además de compartir innumerables risas.

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1: Introducción .....	1
1.1. La resistencia al flujo como desafío para la ingeniería.....	2
1.2. Biomimetismo y reducción de arrastre .....	6
1.2.1 La hoja de arroz.....	9
1.3. Manufactura de superficies superhidrofóbicas biomiméticas .....	12
1.3.1 La impresión 3D.....	13
1.3.2 Topografía de la superficie .....	18
Capítulo 2: Marco teórico .....	20
2.1. Las fuerzas de arrastre y la capa límite.....	21
2.2. Bases teóricas de la disminución de la adhesión y el arrastre en superficies superhidrofóbicas .....	29
2.2.1. La tensión superficial .....	29
2.2.2. Mojabilidad de superficies .....	31
2.2.2 Mecanismos en regímenes laminares y turbulentos.....	36
2.2.3 Métodos de medición de la disminución de las fuerzas de arrastre.....	43
Capítulo 3: Hipótesis y objetivos .....	51
3.1 Hipótesis .....	52
3.2 Objetivo general .....	52
3.3 Objetivos específicos .....	52
Capítulo 4: Métodos experimentales .....	53
4.1 Esquema matemático y simulaciones numéricas.....	54
4.2 Impresión 3D de los microcanales .....	58
4.3 Modificación superficial con nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	59
4.4 Caracterización de la superficie .....	60
4.5 Medición del ángulo de contacto.....	60
4.6 Superhidrofobicidad en experimentos dinámicos y flotabilidad .....	62
Capítulo 5: Resultados y discusión .....	64
5.1 Simulaciones numéricas .....	65
5.3 Modificación superficial mediante nanopartículas de TiO <sub>2</sub> -HTMS.....	75
5.4 Topografía de la superficie.....	77
5.5 Mojabilidad de la superficie .....	81
5.3.1 Superficies no recubiertas .....	82
5.3.2 Superficies recubiertas .....	85

5.4	Experimentos dinámicos .....	89
5.3.1	Característica auto-limpiante .....	90
5.3.2	Efecto de la radiación UV-A.....	91
5.3.3	Experimentos de flotabilidad.....	92
Capítulo 6:	Conclusiones .....	95
Bibliografía	.....	98

# Capítulo 1: Introducción



## **1.1. La resistencia al flujo como desafío para la ingeniería**

La reducción de la fricción o fuerza de arrastre entre un fluido y una superficie sólida constituye un gran desafío para la ingeniería, ya que genera un gasto energético importante para la industria. Estas interacciones fluido-superficie son muy sensibles a las propiedades de la superficie sólida, y aumentan considerablemente (como en el caso de las fuerzas de arrastre) por la acumulación de suciedad en las superficies, mediante deposición de material inerte, corrosión y biofouling (adhesión de microorganismos o pequeños animales). El arrastre viscoso (o fricción viscosa) y la resistencia por presión son los dos principales mecanismos de resistencia al avance de flujos en fluidos, jugando un rol muy importante en la eficiencia del transporte de objetos hidro y aerodinámicos. Dentro del total de las fuerzas de arrastre, el arrastre viscoso domina y es el que requiere de una mayor cantidad de potencia para superar [1]. Se ha reportado que esta fuerza es responsable por entre el 30-50% de la resistencia al flujo en aeronaves militares, 70% en naves marítimas y 100% en tuberías [2]. Esta resistencia se traduce en la necesidad del uso de combustibles para lograr el transporte de fluidos (en el caso de tuberías), y de objetos a través de ellos (en el caso de flujos externos). Una disminución en el consumo energético necesario para este transporte implica un decremento en las emisiones de CO<sub>2</sub> (en el caso de combustibles fósiles), lo que tiene un impacto directo en el desafío que presenta el calentamiento global, además de los posibles beneficios económicos que esto significa.

Desde su descubrimiento accidental por Toms [3] en 1948 (quien agregó un polímero a un flujo en tuberías con régimen turbulento y observó una disminución en la caída de presión), la reducción de la fricción y de las fuerzas de arrastre está constantemente en el objetivo de las y los científicos, dada su potencialidad para reducir el gasto energético de distintos procesos. Existen dos categorías para las técnicas de disminución de las fuerzas de arrastre [1]:

- a) Métodos activos: se basan en la modificación de las propiedades del fluido (ej. tensión superficial) y/o del flujo (reología). Como ejemplos se encuentran la adición al fluido de microburbujas, polímeros, surfactantes y micro sólidos, entre otros.
- b) Métodos pasivos: se basan en la modificación de la estructura de la capa límite del fluido en la pared del objeto, a través de cambios estructurales y fisicoquímicos de la superficie. Entre ellos se encuentran el uso de microestructuras (riblets (estructuras en forma de crestas), postes, agujeros), paredes oscilantes, paredes flexibles y superficies que soporten una capa de aire que funciona como lubricante entre el fluido y la pared (tales como paredes con inyección de aire y superficies superhidrofóbicas).

Cada una de estas técnicas tiene ventajas y desventajas. En el caso de los métodos activos, se ha reportado que pueden lograr hasta un 80% de disminución en las fuerzas de arrastre [4]. Sin embargo, la modificación de las propiedades del fluido o del flujo pueden perjudicar el uso de este en posteriores etapas de los procesos, por ejemplo, en el caso de transporte en tuberías, debido a la contaminación del fluido por el uso de agentes externos. Además, estos distintos elementos se deben adicionar al flujo

constantemente. En el caso de los métodos pasivos, se han reportado disminuciones de las fuerzas de arrastre que difícilmente superan el 50%, pero las distintas técnicas no contaminan el fluido y pueden ser soluciones permanentes para las superficies. El gran desafío asociado a estos métodos es desarrollar nuevas tecnologías para lograr cambios estructurales a escala micro y nano-métrica en las superficies de los materiales que interactúan con el fluido.

Uno de los métodos pasivos mencionados es el uso de materiales superhidrofóbicos en las superficies que tienen contacto con agua. La superhidrofobicidad es un tipo de mojabilidad (en inglés *wettability*) de superficies. El estudio de la mojabilidad se centra principalmente en dos resultados: la ley de Young para mojabilidad de sustratos sólidos, y el triángulo de mojabilidad de Neumann para sustratos líquidos [5]. Los distintos tipos de mojabilidad en superficies sólidas (superhidrofílica, hidrofílica, hidrofóbica, superhidrofóbica, entre otras) son esenciales para numerosos procesos biológicos y técnicos [6]. El pionero en su estudio fue Thomas Young, quien propuso el término de ángulo de contacto de un líquido en 1805 para definir la noción de mojabilidad de una superficie. El ángulo de contacto (CA, por su sigla en inglés), se define como el ángulo interno de una gota de un fluido cuando está en contacto con una superficie sólida, e inmerso en otro fluido [7] (Figura 1). Esta tesis estudia el comportamiento de superficies superhidrofóbicas, por lo cual se estudia el ángulo de contacto de una gota de agua (fluido 1) inmersa en aire (fluido 2).

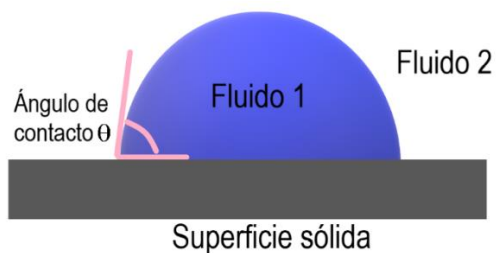


Figura 1: Esquema que muestra el ángulo de contacto  $\theta$  de un fluido 1 inmerso en un fluido 2, cuando se encuentra sobre una superficie sólida.

Langmuir reportó en 1920 que la absorción de una capa de un compuesto orgánico podía cambiar completamente las propiedades de fricción y mojabilidad de una superficie [8]. En 1936, Wenzel desarrolló una relación entre la rugosidad macroscópica de la superficie de un sólido y su ángulo de contacto, y explicó cómo la rugosidad puede incrementar la hidrofobicidad [9]. En 1944, Cassie y Baxter extendieron esta teoría para superficies porosas y rugosas que pueden atrapar aire entre el fluido y el sólido [10]. El término superhidrofobicidad fue introducido por primera vez en 1976 por Reick para describir un recubrimiento hidrofóbico de partículas hecho de dióxido de silicón. Sobre él, la forma de las gotas de agua depositadas se mantenía prácticamente esférica, con un ángulo de contacto  $\theta > 150^\circ$ , y una fuerza de adhesión a la superficie prácticamente nula. Estas son las características principales de una superficie superhidrofóbica. El descubrimiento del efecto loto (en inglés *lotus effect*), que permitió el estudio de las características superficiales de la hoja de la flor de loto, provocó avances acelerados en el estudio de este fenómeno en las últimas décadas [6].

Las superficies superhidrofóbicas se caracterizan por tener una estructura jerárquica que combina rugosidades micro y nanométricas, las cuales permiten al material almacenar espacios de aire en la interfase al momento de tener contacto con una gota de agua. Estas tienen aplicaciones en ámbitos como superficies anticongelamiento, autolimpiantes, antiniebla, resistentes al agua, antireflectivas, para la separación de aceite y agua, y superficies para catálisis eficientes, entre otras [11]. Se resalta el desarrollo de materiales biomiméticos, que son aquellos que buscan imitar las propiedades de superficies que se encuentran en la naturaleza, para el desarrollo de materiales superhidrofóbicos que disminuyan las fuerzas de arrastre y de adhesión en gotas de agua [12–15].

En una superficie común, un aumento en la rugosidad del material aumentará la superficie de contacto con un fluido viscoso, lo que conlleva a un incremento en la pérdida de potencia cuando el fluido se desplaza sobre la superficie, y por lo cual se deben diseñar específicamente rugosidades capaces de disminuir las fuerzas de arrastre. Numerosos estudios [12, 16–24] han demostrado que la estructura jerárquica de las superficies superhidrofóbicas es capaz de generar una velocidad de deslizamiento en la capa límite, a partir de una disminución en el esfuerzo de corte percibido por el fluido. Esto se debe a la permanencia de pequeños espacios de aire, requiriéndose menos fuerza para mover el fluido que está en contacto con el material [25]. Este fenómeno ha sido observado tanto en flujos laminares [26] como turbulentos [13]. En el caso de la capa límite laminar, las superficies superhidrofóbicas son de especial interés para la reducción de arrastre, ya que a escala milimétrica no existe otra metodología para lograr este efecto [27]. Sin embargo, la obtención de estructuras jerárquicas que logren generar una superficie superhidrofóbica es complejo y se basa en técnicas costosas de procesamiento [28].

Distintos autores han reportado que la disminución en las fuerzas de arrastre debido a superficies superhidrofóbicas aumentan con el número de Reynolds, tanto para montajes experimentales [17], como para simulaciones numéricas [27, 29]. Sin embargo, es difícil el uso de superficies superhidrofóbicas en flujos turbulentos por el desafío de mantener estables los espacios de aire entre las microestructuras, ya que los vórtices generados cerca de las paredes producirán variaciones de presión que pueden provocar un desequilibrio en la interfaz líquido-aire. Es en este punto donde las simulaciones numéricas son de gran ayuda, ya que es posible fijar la condición de borde en el material para que esto no ocurra, y así lograr comprender esta fenomenología.

Por ejemplo, Henocho et al. [30] obtuvieron disminuciones de arrastre mediante simulaciones numéricas de hasta un 50% en flujos laminares en una superficie con micro estructuras, sin embargo esto no se replicó para flujos turbulentos. Lo mismo fue observado por Aljalis et al. [31], quienes obtuvieron disminuciones del orden de un 30% para flujos laminares, sin embargo las fuerzas de arrastre mostraron un incremento para el caso turbulento. Esto se debe a que, cuando el fluido ingresa a los espacios de aire, el estado Cassie-Baxter (que se caracteriza por la permanencia de los espacios de aire en el material) pasa a ser un estado Wenzel, que se caracteriza por mostrar una importante adherencia al fluido y, por ende, una mayor resistencia al flujo. Martell et al. [27] desarrollaron simulaciones numéricas para flujos turbulentos, obteniendo una velocidad

de deslizamiento máxima correspondiente al 80% de la velocidad en el seno del flujo, y una reducción del esfuerzo de corte en la pared mayor al 50%.

Así también, existen casos experimentales donde se ha tenido éxito en la disminución del arrastre en ambos tipos de flujo. Por ejemplo, Ou et al. [32] lograron una reducción de la pérdida de carga de un 40 y 50% para flujos laminares y turbulentos, respectivamente, utilizando micro canales superhidrofóbicos en superficies de silicona modificadas químicamente. Daniello et al. [18] observaron una disminución de las fuerzas de arrastre para una topografía de micro canales, que aumentaba al incrementar el número de Reynolds ( $Re$ ). Utilizando superficies de PDMS (polidimetilsiloxano) con micro patrones, demostraron que las mismas superficies que se pueden utilizar para la disminución de arrastre en flujos laminares (microcanales) funcionan para flujos turbulentos, logrando bajas en los valores de caída de presión que corresponderían a una disminución de hasta un 50% en las fuerzas de arrastre.

Como se mencionó previamente, las superficies superhidrofóbicas tienen aplicaciones para el desarrollo de materiales anticongelamiento y autolimpiantes, fenómenos que en la naturaleza dependen de la interacción entre una gota que cae (ej. lluvia, chubascos, riego) y la superficie. La topografía del material que recibe el impacto de una gota que cae tiene un efecto sobre la dinámica de su esparcimiento y rebote, dada la adhesión entre el material y el fluido, lo cual ha sido observado de manera experimental y en simulaciones numéricas. Qu et al. [33] estudiaron el impacto de una gota de agua sobre una superficie superhidrofóbica formada por nanotubos de carbono (CNT, por su sigla en inglés), variando la velocidad de la gota según la altura de su liberación entre  $0.11$  y  $3.9 \text{ ms}^{-1}$  ( $0.3 < We < 421.4$ , donde el número de Weber ( $We$ ) cuantifica la proporción entre la energía cinética y la energía superficial del fluido). Sus resultados (Figura 2) muestran que las superficies superhidrofóbicas se caracterizan por ser no-adherentes a gotas de agua, permitiendo que estas reboten al ser impactadas manteniendo su forma esférica a bajos  $We$ , lo cual es reflejo de la baja interacción viscosa entre el fluido y la superficie sólida.

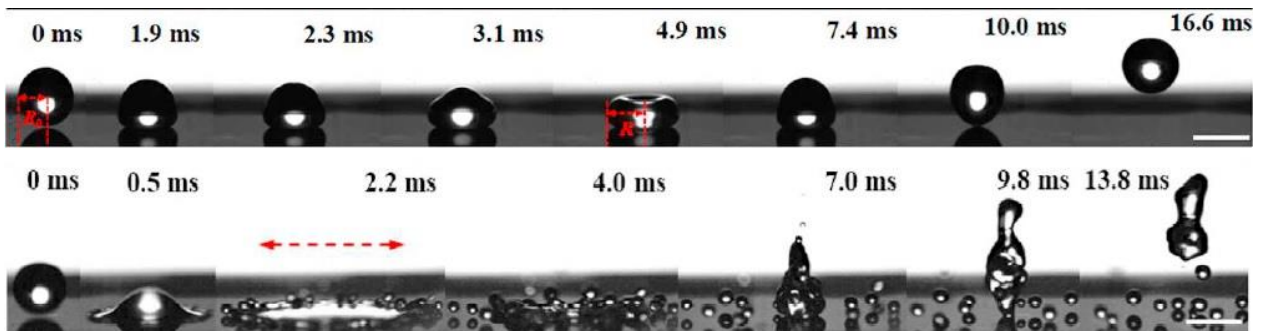


Figura 2: Secuencia de gotas de agua (diámetro 2 mm) que caen sobre una superficie superhidrofóbica de CNT, con diferentes números de Weber: (arriba)  $We = 1.5$ , asociado a un régimen laminar, y (abajo)  $We = 197.5$ , asociado a un régimen turbulento. La barra blanca de escala corresponde a 2 mm [33].

En régimen laminar para la dinámica de la gota, se aprecia el mínimo tiempo de contacto con la superficie, lo cual se atribuye a la existencia de un estado Cassie-Baxter en la interfase sólido/agua. Por otra parte, valores de velocidad asociados a un régimen

turbulento implican una gota que se rompe y libera varias gotas hijas, lo que se asocia con una penetración de los espacios de aire por parte del fluido, generando una mayor adherencia por parte del material. Los autores resaltan que el ángulo de contacto estático no es suficiente para conocer la adhesividad de una superficie con un fluido, y recomiendan el uso de experimentos dinámicos para su caracterización.

## 1.2. Biomimetismo y reducción de arrastre

“Biomimética” es una palabra derivada del término griego “biomimesis”: imitar a la biología, a la naturaleza viviente, o a los organismos vivos. El término “biomimetismo” fue acuñado por Otto Smith en 1957, quien en su investigación de doctorado desarrolló un dispositivo físico que imitaba la acción eléctrica de las neuronas [34]. La principal idea de esta rama de la investigación científica es que la naturaleza ya ha resuelto innumerables problemas que los seres humanos todavía intentan solucionar. Los animales, las plantas y los microorganismos generan diseños luego de millones de años de evolución: los fracasos se han convertido en fósiles, y los éxitos contienen la información para la supervivencia. Para el entendimiento y aplicación de estas soluciones, es necesaria una perspectiva interdisciplinaria.

Una de las áreas de estudio de la biomimética es el desarrollo de superficies inspiradas en la naturaleza, lo cual puede tener diversas aplicaciones, y reúne a distintas áreas de la investigación científica (Figura 3). La idea de modificar las superficies inspirándose en la naturaleza para lograr una reducción de las fuerzas de arrastre fue motivada inicialmente por las observaciones de Kramer [35]. Mientras cruzaba el océano Atlántico en 1946, el investigador se vio cautivado por el nado de los delfines, que mantenían una trayectoria bien definida a pesar de las condiciones de la marea. Desde esto, él adelantó la idea de que los delfines eran capaces de estabilizar la capa límite que los rodeaba, y planteó que el uso de recubrimientos que impidieran la transición a la turbulencia en este espacio disminuiría el arrastre percibido por el delfín. Posteriormente, reportó importantes reducciones en las fuerzas de arrastre gracias a recubrimientos inspirados en la superficie del delfín [36].

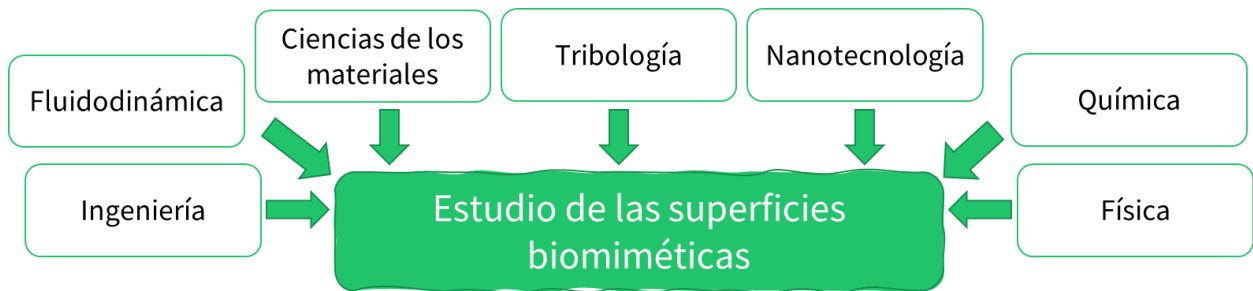


Figura 3: Esquema que muestra la característica multidisciplinaria del estudio de las superficies biomiméticas.

Lo anterior muestra que en la naturaleza es posible encontrar organismos que han resuelto los desafíos impuestos por las fuerzas de arrastre y adhesión. Por ejemplo, Bixler [23] compara el comportamiento de la superficie de la ballena jorobada (en inglés *Humpback*) y el tiburón Mako: la primera lleva comúnmente adheridos a su superficie organismos (lo que se debe a una superficie lisa), mientras que el segundo se caracteriza

por llevar una piel limpia (que se caracteriza por una microestructura de micro canales sobre dentículos) (Figura 4).

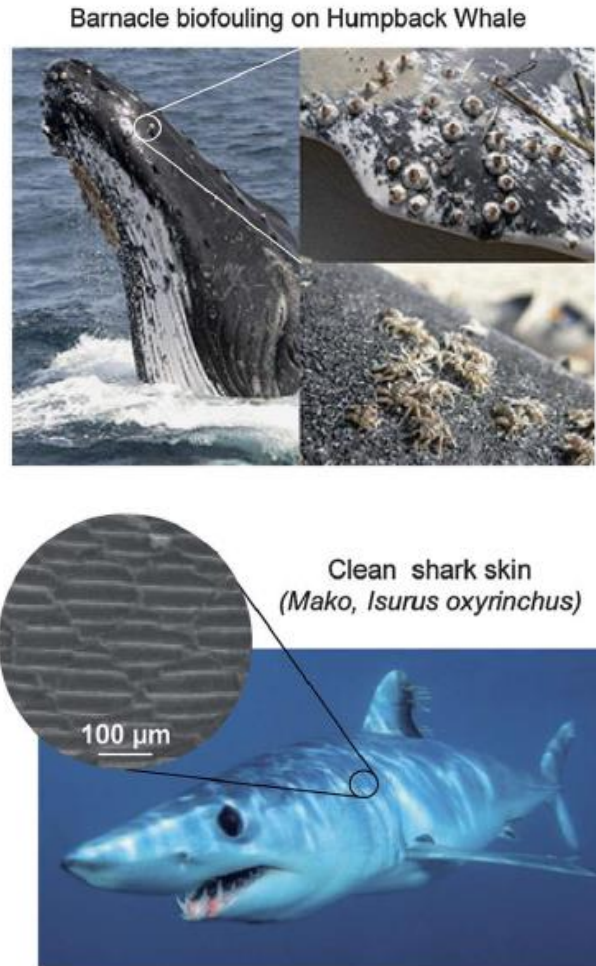


Figura 4: Fotografías que muestran crustáceos (cirrípedos) en la superficie de la ballena jorobada y la superficie libre de contaminación del tiburón Mako, donde se resalta la microestructura de su superficie [23].

Existen otros ejemplos en la naturaleza de superficies con características particularmente beneficiosas para la reducción de arrastre. Los autores Bixler y Bhushan [37] han trabajado en la caracterización superficial a través de imágenes (Figura 5) y de la medición del ángulo de contacto de la piel de tiburón, la hoja de la flor de loto, la hoja de la planta de arroz y las alas de mariposa, que destacan por la forma en que interactúan con el agua.

La piel del tiburón cuenta con micro canales ubicados sobre dentículos (escamas duras capaces de cambiar su inclinación), lo que permite que el animal alcance grandes velocidades por su capacidad de disminuir las fuerzas de arrastre y que nunca presente biofouling en su superficie, a diferencia de otras especies (Figura 4). Esta superficie ha sido ampliamente estudiada por su capacidad de disminuir las fuerzas de arrastre [38–42], sin embargo su mecanismo natural no es debido a la superhidrofobicidad. Por otra parte, la hoja de la flor de loto presenta características de no adherencia y por lo tanto

autolimpiantes, gracias a su estructura que contiene micropapilas con nanopartículas de cera en su superficie, lo que le provee características superhidrofóbicas [34].

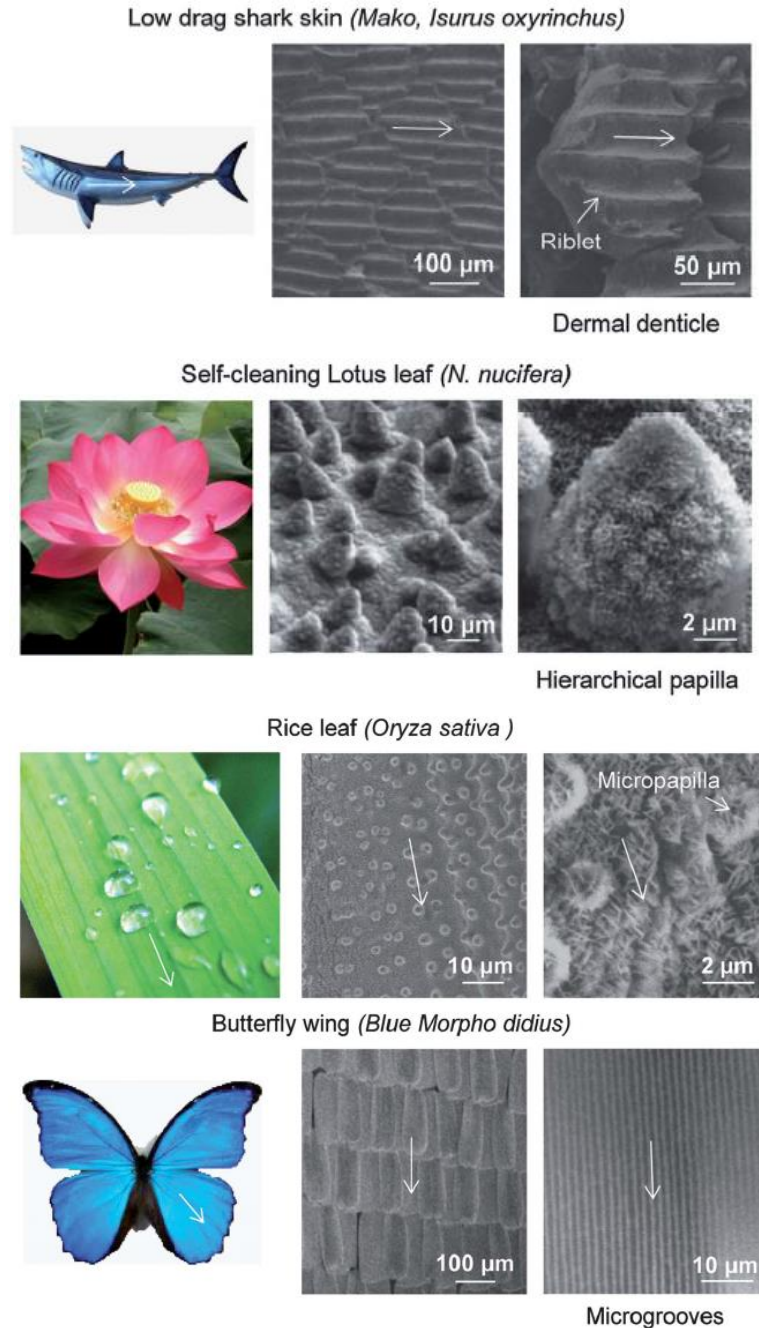


Figura 5: Imágenes SEM de las superficies del tiburón mako, la hoja de la flor de loto, la hoja de la planta de arroz y el ala de mariposa [23].

La hoja de arroz y las alas de mariposa son casos especiales que combinan los mecanismos de la piel de tiburón y de la hoja de flor de loto, y cuentan con una estructura anisotrópica (varía según el plano de observación) (Figura 6). La primera tiene micro canales en la dirección del flujo, donde sobre ellos se encuentran micro papilas con nanoplegues hidrofóbicos, que le otorgan una característica autolimpiante similar a la flor de loto. La segunda tiene un mecanismo similar, pero en vez de papilas cuenta con una

microestructura de escamas que impiden que el fluido se acumule en el cuerpo del insecto y solo pueda escurrir hacia afuera cuando aletea, similares a los denticulos de la piel de tiburón.

Dado el objetivo de esta tesis, que busca desarrollar una superficie superhidrofóbica que permita disminuir las fuerzas de arrastre y de adhesión, las características de la hoja de arroz constituyen una excelente inspiración dada su estructura anisotrópica, que como se explicará más adelante favorece la no adhesión de gotas de agua y permite aportar direccionalidad en la dinámica de un fluido que se desplaza sobre la superficie, donde para una gota es más fácil avanzar en la dirección paralela a los microcanales.

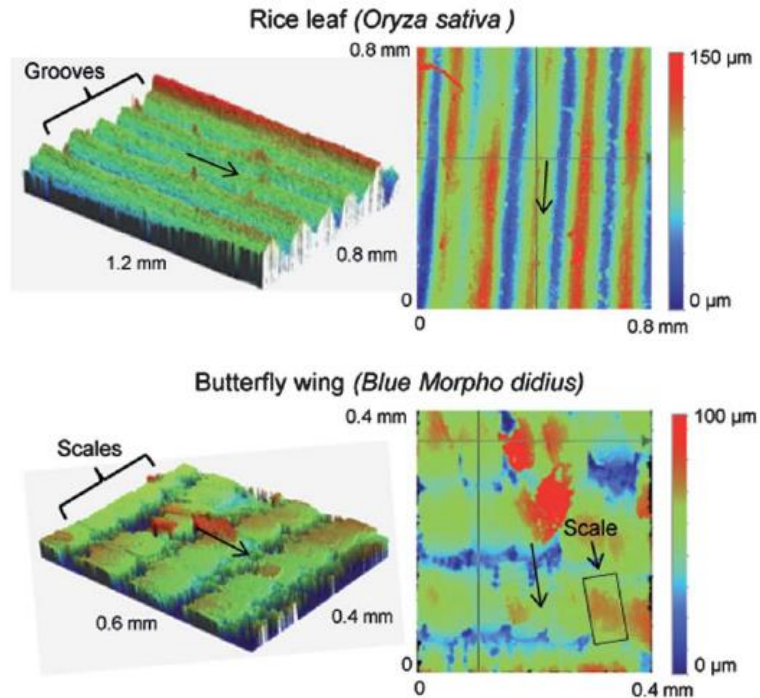


Figura 6: Mapas de altura obtenidos por un perfilador óptico de la hoja de arroz (*rice leaf*) y el ala de mariposa (*butterfly wing*), obtenidas de la referencia [23].

### 1.2.1 La topografía de la hoja de arroz

La hoja de arroz presenta una ventaja en términos de fabricación de la superficie, ya que como se puede observar en la Figura 7, esta consiste en simples riblets en la dirección del flujo, donde sobre ellos existen papilas con una nanoestructura que aporta hidrofobicidad, conformando así una estructura jerárquica de tres niveles. Esta superficie natural presenta un ángulo de contacto de  $164^\circ$ , y una anisotropía de  $6^\circ$  (diferencia entre el ángulo de contacto medido en dirección perpendicular y paralela a los microcanales), lo cual le provee propiedades autolimpiantes [43]. La biomimesis de la topografía de la hoja de arroz se puede lograr elaborando una microestructura de canales mediante diversas técnicas que se explicarán en los siguientes capítulos, donde luego se puede aplicar un recubrimiento de escala nanométrica. Al replicar la superficie de la hoja de arroz, Bixler y Bhushan [23] lograron disminuciones cercanas al 30% en las fuerzas de arrastre en experimentos con canales tanto para regímenes laminares como turbulentos,



comparado con un 2% en régimen laminar y 18% en régimen turbulento para la réplica del ala de mariposa.

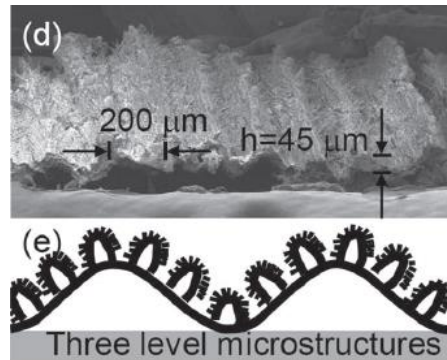


Figura 7: Imagen SEM de la superficie de la hoja de arroz [43], donde se observa una distancia entre picos de  $200\mu\text{m}$  y una profundidad de  $45\mu\text{m}$ . Se resalta la estructura jerárquica de 3 niveles (riblet – micropapila - nanorugosidades), que genera superhidrofobicidad.

En lo que se refiere a experimentos de adhesión de gotas que caen, se ha reportado que la presencia de una topografía jerárquica anisotrópica compuesta de microcanales con nano agujas (superficies de cobre, geometría similar a la hoja de arroz) (Figura 8a-f) permite una disminución en el tiempo de contacto de una gota que rebota de un 70% (en comparación con la superficie plana) (Figura 8g), lo que se atribuye a que el esparcimiento de la gota durante el impacto disminuye en la dirección perpendicular a los micro canales [15].

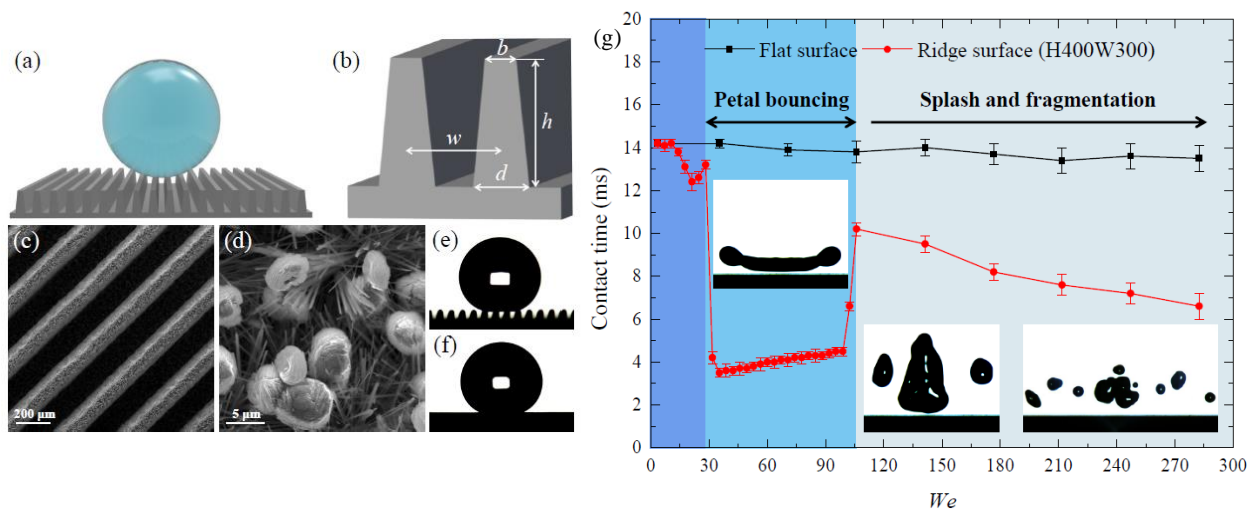


Figura 8: (a)Esquema de la estructura de microcanales, (b)parámetros geométricos, (c)imagen SEM de los microcanales, (d)microesferas y nano agujas en la superficie de los microcanales, (e)ángulo de contacto estático perpendicular a los microcanales, (f) ángulo de contacto estático paralelo a los microcanales, y (g)variaciones del tiempo de contacto de gotas de agua (radio 1.3 mm) que impactan sobre superficies superhidrofóbicas [15].

Se han utilizado diversos métodos para desarrollar superficies biomiméticas de la hoja de arroz, tales como micromoldeo, litografía de nano impresión y fotolitografía [44]. Como ejemplo, Bixler y Bhushan [23] utilizaron superficies de polidimetilsiloxano (PDMS) con el sistema de moldes (obtenidos de muestras naturales), hidrofobizadas a partir de un recubrimiento con nanopartículas de silica gel, obteniendo un ángulo de contacto de  $155^\circ$ .

La mayoría de las referencias estudiadas utilizan este material mediante el sistema de moldes, elaborados por distintas técnicas que permiten detalles nanométricos en la superficie [45]. Sin embargo, esta metodología experimental para controlar la topografía de la superficie (que requiere del uso de vacío), puede resultar engorrosa en el caso de querer producir grandes piezas o trabajar con producciones en serie [46]. El recubrimiento de nanopartículas ha sido reportado también en otras referencias [43, 44, 47], donde para distintos materiales, que aportan la microestructura pero no necesariamente son superhidrofóbicos, se utiliza un recubrimiento final para lograr esta característica mediante una estructura jerárquica. Es importante resaltar que la micro y nanoestructura tienen una relación sinérgica para lograr la superhidrofobicidad en un material. Las nanopartículas pueden ser incorporadas a la superficie mediante diferentes técnicas, permitiendo aumentar la interacción aire-agua. En la Figura 9 se muestra la superficie desarrollada por Lee et al.[44], donde mediante moldes se fabricó la microestructura de surcos similar a la hoja de arroz en una superficie de PDMS, y luego se agregaron nanopartículas de sílica para lograr una estructura jerárquica.

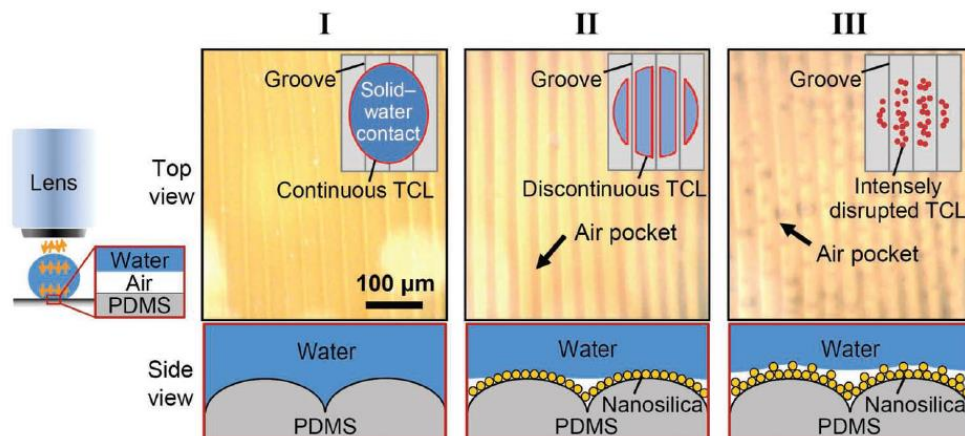


Figura 9: Imágenes de la interfaz de tres fases (TCL, por su sigla en inglés *three-phase contact line*) bajo una gota de agua presentes para distintas rugosidades superficiales, que permiten diferentes configuraciones para el asentamiento de las nanopartículas [44]. Se observa en la configuración III que una estructura jerárquica permite que la cantidad de aire retenido sea mayor.

Por otra parte, una de las principales propiedades de las superficies superhidrofóbicas que se encuentran en la naturaleza es la característica autolimpiante, la cual puede ser observada en las hojas de la planta de arroz que se mantienen libres de contaminación superficial (tipo polvo). Esta característica es una consecuencia de la nula adhesión entre la gota de agua y la superficie gracias a su capacidad de repeler el agua: cuando llueve, las gotas ruedan por la superficie arrastrando a la posible polución [48]. En las plantas, la autolimpieza superhidrofóbica puede tanto proteger de microorganismos dañinos (que tienen dificultades para proliferar en ambientes secos), como asegurar el intercambio de gases en la superficie al mantener una pequeña capa de aire aferrada cuando las hojas se encuentran sumergidas en agua [49]. En lo que respecta a ejemplos en el mundo animal, se ha reportado un mecanismo de auto-limpieza direccional en las plumas del cisne asiático doméstico (*Anser cygnoides domesticus*), que presentan una mojabilidad que puede variar entre la superhidrofilicidad y la superhidrofobicidad, removiendo así diferentes tipos de sustancias contaminantes [50]. Esta propiedad de nula adhesión ha

llamado la atención en los últimos años para diversas aplicaciones en las ciencias de los materiales, tales como telas, superficies de paneles fotovoltaicos, superficies anticorrosión y antiniebla, entre otras [51].

Entonces, es posible generar una superficie superhidrofóbica con una topografía biomimética de la hoja de arroz que evite la fricción y la adhesión con el agua, y así disminuya las fuerzas de arrastre debido a su propiedad intrínseca, y que tenga a su vez características autolimpiantes. Por otra parte, si bien existen trabajos que replican la microestructura de esta planta, la mayoría de ellos utilizan la técnica de manufactura por moldes, lo cual limita las futuras aplicaciones del material.

### **1.3. Manufactura de superficies superhidrofóbicas biomiméticas**

Las superficies superhidrofóbicas sintéticas se comenzaron a fabricar a fines de la época de los años 90's, y actualmente (2020) la cantidad de publicaciones en este ámbito ascienden a 13500 [52]. Sin embargo, la producción de estas superficies en una escala industrial enfrenta grandes desafíos, dada su complejidad de fabricación (costo) y la fragilidad de los fenómenos fisicoquímicos que sostienen los tan preciados espacios de aire.

Para que una superficie sea superhidrofóbica, no solo es necesario modificar su composición química, sino que es esencial una modificación física de la topografía. Los ejemplos encontrados en la naturaleza, como la hoja de flor de loto, combinan tanto la rugosidad de la superficie (en este caso, micro papilas) como la composición química de esta (nano partículas de cera) [53]. Según esto, existen dos métodos de fabricación para estas superficies, que buscan generar una estructura jerárquica [6]:

- a. Modificar físicamente superficies hidrofóbicas.
- b. Aplicar un recubrimiento hidrofóbico a una superficie rugosa hidrofílica.

Para lograr estas modificaciones, existen procedimientos físicos, químicos, y una tercera categoría que contempla una combinación de ambos. A continuación, se presentan algunos ejemplos de las metodologías más utilizadas [6].

*Método de plantillas (a):* se basa en el uso de un molde que se posa sobre un polímero (ej. PMMA o PDMS), para imitar una microestructura ya existente en una muestra natural o elaborada mediante alguna otra técnica (ej. grabado con láser). Bixler et al. [23] utilizaron este método para poder reproducir la estructura de superficies como la piel de tiburón y la hoja de arroz, utilizando muestras obtenidas de la naturaleza como molde inicial. Los moldes confeccionados mediante esta técnica pueden ser sometidos posteriormente a otros métodos, que permitan obtener diferentes propiedades superficiales.

*Métodos en aerosol (b):* en este método se aplica un recubrimiento hidrofóbico en forma de aerosol a una superficie rugosa, cuya combinación otorgará características superhidrofóbicas gracias a la construcción de una estructura jerárquica. Ejemplo de esto es el recubrimiento comercial *Never-wet* [54], que se puede aplicar sobre cualquier tipo de superficie para otorgar propiedades anticongelantes, anticorrosivas, antihumedad, entre otras, utilizado por ejemplo en muebles que se encuentran en el exterior.

*Método de grabado (a):* este método es ampliamente usado en el desarrollo de superficies superhidrofóbicas. Dentro de esta categoría, se encuentran técnicas como la fotolitografía, el grabado químico y el grabado por plasma. La fotolitografía se encuentra recurrentemente en el desarrollo de superficies superhidrofóbicas [32, 42, 55, 56], y se trata de un proceso de grabado en el cual un polímero fotosensible es expuesto selectivamente a la luz a través de una máscara, dejando latente la imagen de este molde en el polímero [57]. En esta categoría se puede incluir también la impresión 3D por estereolitografía, ya que es un método de fotolitografía por capas.

### 1.3.1 La impresión 3D

La impresión 3D (también llamada manufactura por adición) es un conjunto de procesos que generan objetos a través de la adición de material por capas, las que corresponden a sucesivas secciones transversales de un modelo 3D. Los plásticos y las aleaciones de metal son los componentes más usados para la impresión 3D, existiendo una gran diversidad de opciones (desde hormigón hasta tejido vivo) [58]. La impresión 3D presenta grandes ventajas para la impresión de objetos en términos de precisión, posibilidades de variaciones en el diseño y de producción en serie, logrando diseños que no se pueden llevar a cabo mediante ninguna otra técnica de manufactura, y ha sido utilizada como base para el desarrollo de superficies superhidrofóbicas [47, 59–61]. Existen distintas técnicas de impresión 3D [62], las más utilizadas y sus respectivas características (resolución y tasa de deposición) se presentan a continuación (Figura 10 y Tabla 1).

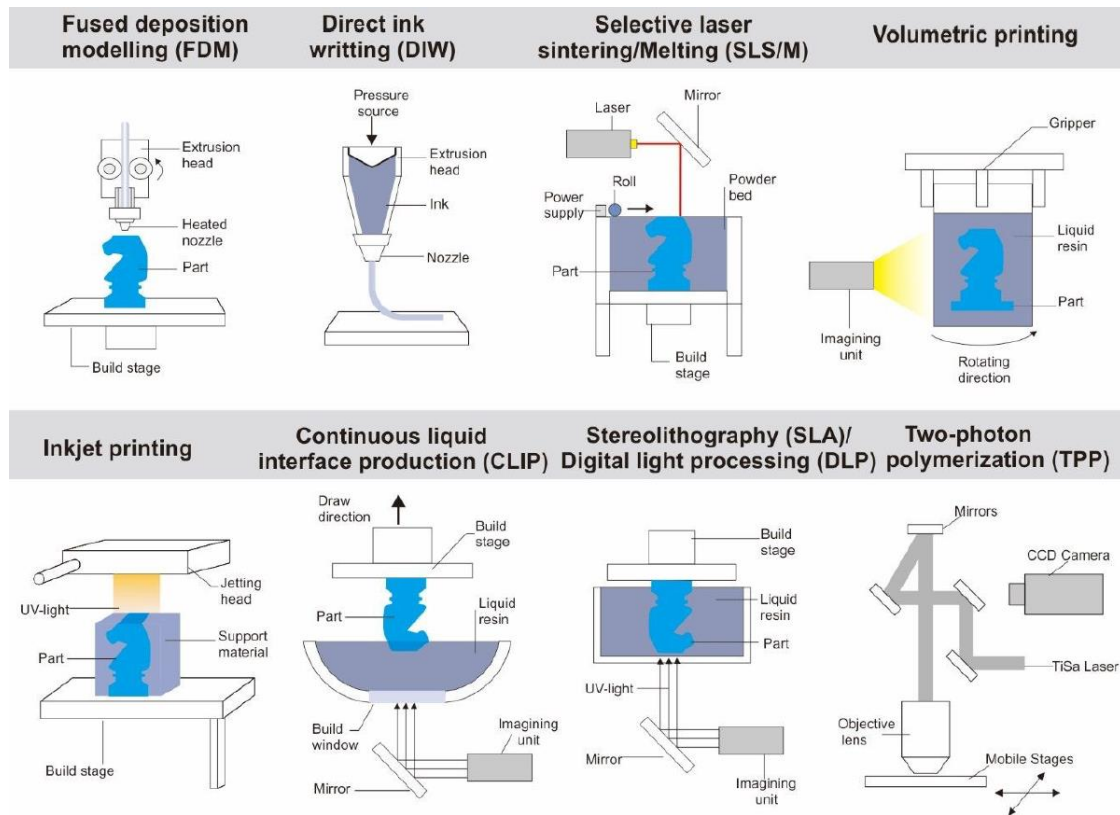


Figura 10: Resumen esquemático de las técnicas de impresión 3D más utilizadas [62]: Modelado por deposición fundida (FDM), escritura directa de tinta (DIW), sinterizado/fundido selectivo por láser (SLS/SLM), impresión volumétrica, impresión por chorro de tinta, producción continua de interfase líquida (CLIP), estereolitografía (SLA), procesamiento de luz digital (DLP) y polimerización de dos fotones (TPP).

Tabla 1: Características aproximadas de resolución y velocidad de impresión para los métodos de impresión 3D más comunes [62].

Técnica de impresión	FDM	DIW	SLS/SLM	SLA	TPP	Chorro de tinta	Volumétrica	CLIP
Resolución [ $\mu\text{m}$ ]	100	1-100	100	50	0.1	100	100	50
Tasa de deposición [ $\frac{\text{mm}^3}{\text{h}}$ ]	$10^5$	$10^5$	$10^6$	$10^5$	$10^{-6}$	$10^5$	$10^6$	-

El proceso de impresión 3D (para cualquiera de las técnicas mencionadas) se puede dividir en cuatro pasos (Figura 11) [63]:



Figura 11: Etapas del proceso de impresión 3D.

Como se observó previamente, la estructura de las superficies biomiméticas de interés para la disminución de las fuerzas de arrastre tienen una escala micro y nanométrica, así la impresión 3D de estructuras con estas dimensiones abre un nuevo escenario para las posibilidades de diseño de estas superficies. Este método de manufactura ha sido utilizado previamente para el desarrollo de superficies biomiméticas, que tienen aplicaciones en ámbitos como la modificación de la mojabilidad de materiales, la separación de aceite y agua y la reducción de las fuerzas de arrastre [8, 63]. Es importante considerar que la mayoría de las resinas poliméricas que se utilizan para la impresión 3D son hidrofílicas por naturaleza [63].

Los tres tipos de impresión 3D más utilizados para el desarrollo de superficies superhidrofóbicas son la fotopolimerización en tina (SLA y TPP) y el método de deposición fundida (FDM). La calidad de la impresión depende fuertemente de la calidad del material utilizado (generalmente resinas poliméricas), e incluso se pueden utilizar algunos que ya muestran características hidrofóbicas. Por otra parte, la estabilidad temporal de estos materiales sigue siendo un desafío, debido a las dimensiones micrométricas de las estructuras impresas [63]. A continuación, se describe el uso de estas tres técnicas y los desafíos que presentan para el desarrollo de superficies superhidrofóbicas:

#### 1.3.1.1 Fotopolimerización en tina:

*Estereolitografía (SLA):* De las diferentes técnicas de manufactura aditiva, se destaca la impresión 3D estereolitográfica por ser una técnica muy versátil y de alta resolución, además de ser la técnica de impresión 3D más antigua y, por ende, la más madura [64]. En ella, un haz de luz en el espectro UV se utiliza para endurecer una resina polimérica fotosensible, a partir de un modelo 3D computacional. Esta técnica permite variar las

dimensiones y la forma de un diseño micrométrico con mucha libertad, dependiendo de las características de precisión del láser de la impresora que se esté utilizando (que puede ser incluso menor a los 50  $\mu\text{m}$ ) y de las características fisicoquímicas del polímero con el que se trabaja [62]. Por esto, se trata de una herramienta muy útil para imitar las superficies que se encuentran presentes en la naturaleza, con la finalidad de optimizar las características que se buscan en los trabajos de investigación.

El método consiste en tres etapas: la resina fotocurable se solidifica bajo luz UV, luego la pieza curada se separa de la resina mediante el movimiento ascendente de la plataforma que la sostiene, y finalmente esta vuelve a sumergirse y solidificar una nueva capa. Este proceso es controlado por un computador, que define un espesor constante para cada capa. La precisión de este método está determinada por el tamaño del láser utilizado y las características reológicas de la resina. La micro estereolitografía ( $\mu\text{SLA}$ ) funciona de la misma manera que la técnica de SLA antes descrita, pero el uso de un láser de alta resolución permite la creación de estructuras con una resolución inferior a los 50  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, Li et al. [65] desarrollaron una microestructura biomimética de la hoja de la flor de loto (Figura 12a y b). Estos autores utilizaron la técnica de estereolitografía multiescala (que utiliza láseres de distinta longitud de onda) con la que construyeron micropilares de 300  $\mu\text{m}$  de distancia entre picos, y lograron un ángulo de contacto de  $139^\circ$ , valor menor pero cercano al de la hoja de flor de loto real ( $150^\circ$ ). También presentan el desarrollo de dentículos biomiméticos de la piel de tiburón (Figura 12c), mediante los cuales reportan una disminución en las fuerzas de arrastre para experimentos en tuberías del 10% para  $5000 < \text{Re} < 12000$ .

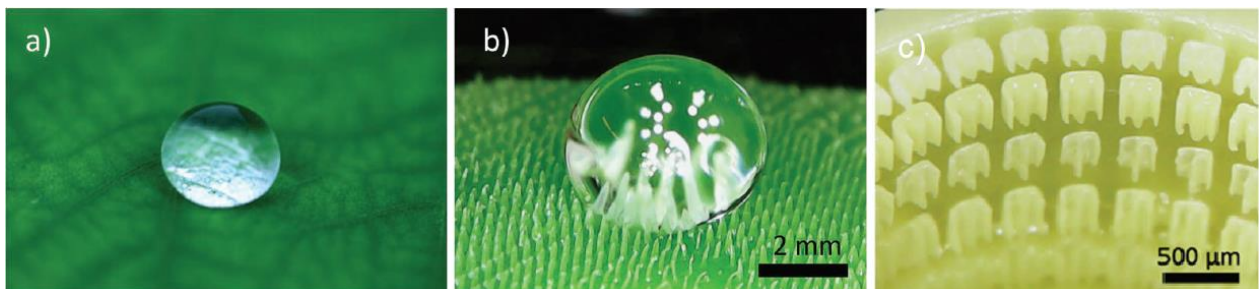


Figura 12: Comparación entre el comportamiento de una gota de agua sobre una hoja de flor de loto real (a) y una microestructura biomimética de la misma desarrollada por la técnica de impresión 3D SLA multiescala (b). (c) Dentículos impresos en el interior de una tubería mediante la técnica SLA multiescala [65].

Otra alternativa que se ha reportado por Wang et al. [66] plantea el uso de un iniciador vinílico en una formulación curable mediante luz UV, para crear un material funcional que permita modificaciones superficiales posteriores a la impresión. Usando este método, los autores lograron un material con detalles micrométricos y de baja energía superficial utilizando una impresora 3D SLA, que les permitió mantener una gota con una forma prácticamente esférica sobre una estructura de postes (Figura 13). En esta figura se puede apreciar la presencia de filamentos de impresión propios de esta técnica, que se observan como micro rugosidades en el manto de los postes impresos (Figura 13A).

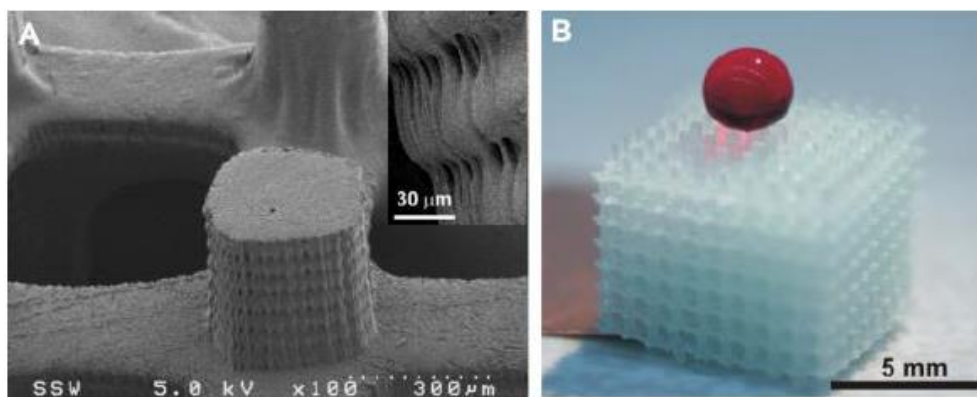


Figura 13: Imágenes de la malla de postes superhidrofóbicos desarrollada por Wang et al. mediante impresión 3D estereolitográfica (SLA), donde la imagen de la izquierda muestra un registro mediante SEM de uno de los postes y la imagen de la derecha muestra la interacción de estos con una gota de agua teñida de rojo [66].

*Polimerización de dos fotones (TPP):* en este método, la resolución espacial tridimensional característica del proceso de absorción simultánea de dos fotones se utiliza para lograr una impresión 3D por polimerización fotoiniciada. La técnica se restringe solo a resinas transparentes, debido a la dificultad de enfocar el láser. Se utiliza en ámbitos como microfluídica y biomedicina. Permite la mayor resolución en impresión 3D, logrando estructuras con dimensiones menores a los 100 nm. Inspirados por la planta salvinia gigante (*Salvinia molesta*), Tricinci et al. [67] desarrollaron una micro estructura de dimensiones cien veces menor que la planta real (Figura 14), con lo cual se modificó la mojabilidad del sustrato desde un ángulo de contacto de  $53^\circ$  a uno de  $122^\circ$ . Las principales desventajas de esta técnica son que es la más costosa y la más lenta (Tabla 1).

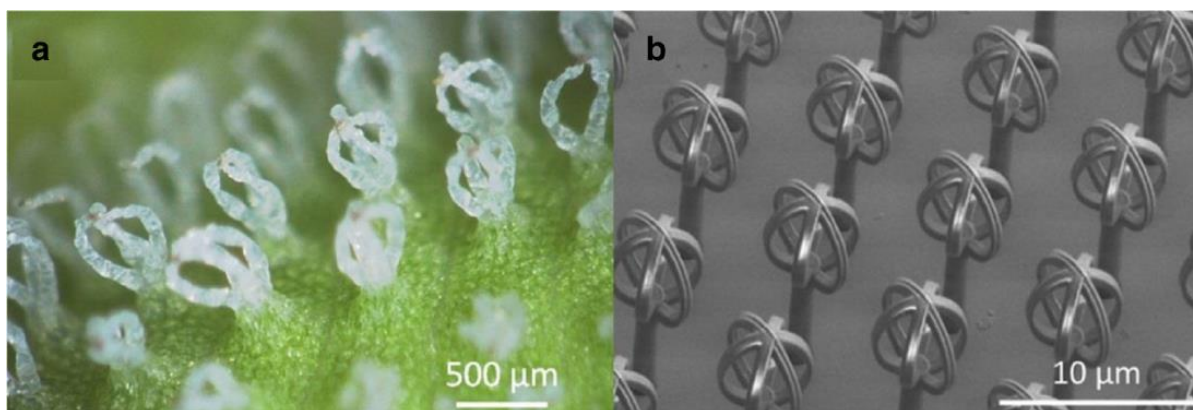


Figura 14: Imágenes de la superficie de la planta *Salvinia molesta* (a) y de la superficie biomimética (b) desarrollada mediante la técnica de impresión 3D por TPP [67].

### 1.3.1.2 Modelado por deposición / deposición fundida (FDM)

Es una de las técnicas más populares. En ella, un extrusor deposita material fundido con un movimiento en tres dimensiones en una plataforma de moldeo, donde el material termoplástico experimenta una transición de fases de sólido-líquido-sólido. La principal ventaja de este método recae en la variedad de materiales que se pueden utilizar. Su precisión radica en las dimensiones del cabezal del extrusor, y los materiales más utilizados por esta técnica son el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), el ácido poliláctico

(PLA) y el poliestireno de alto impacto (HIPS, por su sigla en inglés). Su principal limitación recae en las condiciones de presión y temperatura necesarias para lograr que el material utilizado fluya, y el efecto que esto tiene en las propiedades de la pieza final.

En lo que se refiere a la biomimesis de la estructura superficial de la hoja de arroz, en esta revisión bibliográfica se ha encontrado solo un trabajo que explora el uso de la impresión 3D, en este caso mediante la técnica moldeo por deposición fundida (FDM) de filamentos de ácido poliláctico (PLA) [47]. El procedimiento de impresión se basa en la obtención de microcanales que posteriormente fueron recubiertos con nanopartículas de sílica gel, mediante la técnica de *dip coating* (recubrimiento por inmersión) (Figura 15).

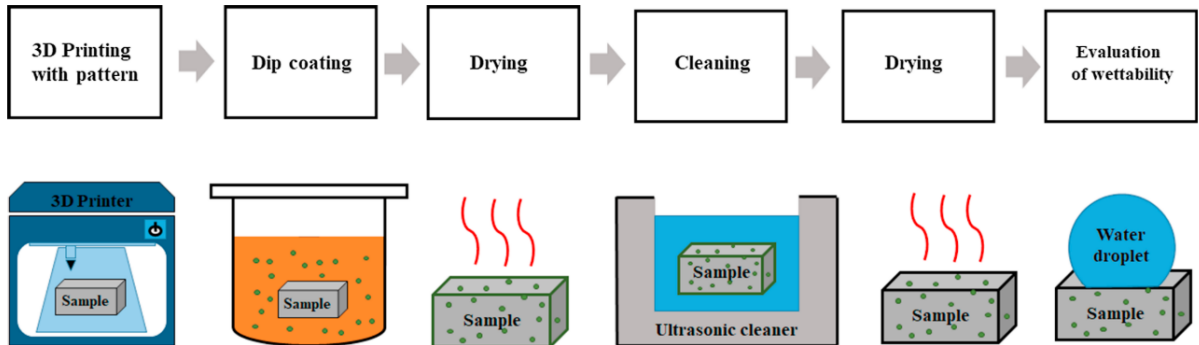


Figura 15: Proceso de elaboración de una superficie biomimética de la hoja de arroz mediante impresión 3D por FDM [47]. Las etapas son: impresión 3D, dip coating de nanopartículas de sílica gel, secado, limpieza ultrasónica, secado y caracterización.

Los autores destacan la relevancia de la microestructura impresa en la mojabilidad de la superficie, ya que el material liso tiene un ángulo de contacto de  $74^\circ$ , el cual solo mejora hasta  $114^\circ$  con el recubrimiento de nanopartículas, mientras que mediante la estructura jerárquica logran un ángulo de contacto que alcanza los  $157^\circ$ . La gráfica de la Figura 16 muestra la relevancia del espaciamiento entre micro canales y la anisotropía del ángulo de contacto, donde obtienen mejores resultados con el menor espaciamiento (0.8 mm).

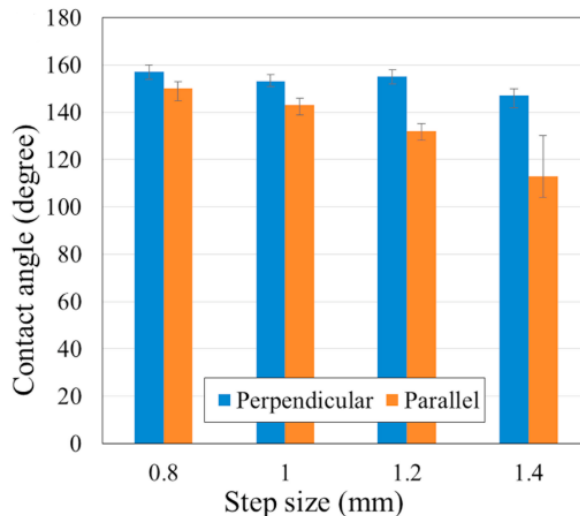


Figura 16: Mediciones del ángulo de contacto para la estructura biomimética de la hoja de arroz, para distintos espaciamientos de los micro canales [47]. Se destaca el comportamiento anisotrópico del material.



En resumen, la herramienta de impresión 3D permite generar las microestructuras necesarias para configurar la base de una topografía superficial esencial para constituir una superficie superhidrofóbica. En este sentido, se destaca la impresión 3D SLA por su precisión, tasa de deposición y accesibilidad. Sin embargo, se debe tener en consideración que debido a la naturaleza hidrofílica de los materiales utilizados, se requiere de un recubrimiento superficial final (comúnmente nanopartículas hidrofóbicas) que aporten una estructura jerárquica al material [31, 44, 68–70].

### 1.3.2 Topografía de la superficie

Los métodos de fabricación presentados se pueden dividir también en dos categorías, según el diseño de la topografía superficial: textura al azar (ej. aerosoles, método electroquímico), y microestructuras definidas (ej. método de plantillas, método de grabado, impresión 3D).

Como se mencionó anteriormente, los mecanismos que permiten la reducción de arrastre en las superficies superhidrofóbicas dependen de la existencia de espacios de aire formados entre el fluido y la superficie [26]. Si bien los métodos de textura al azar pueden resultar de fácil aplicación y económicos, se ha observado experimentalmente que los posibles espacios de aire formados soportan una menor presión hidrostática que las estructuras definidas como riblets o postes, los cuales se pueden diseñar con dimensiones optimizadas para este fin [71]. Sin embargo, las estructuras por sí solas no disminuyen necesariamente la adhesión del fluido al material. Un ejemplo de esto es el pétalo de rosa, que es superhidrofóbico mediante una microestructura de postes, pero que muestra una gran adhesión al fluido ya que genera un estado Wenzel (donde el fluido penetra la topografía y se adhiere a ella) en su superficie [45].

Es posible observar en los ejemplos de superficies superhidrofóbicas que se encuentran en la naturaleza, que las estructuras definidas que muestran un mejor comportamiento para la disminución de las fuerzas de arrastre son aquellas que presentan anisotropía, es decir tienen un ordenamiento direccional definido que contribuirá al desplazamiento del fluido en una dirección determinada. Ejemplos de esto son la hoja de arroz, el ala de mariposa y la piel de tiburón. En términos generales, se ha observado que las superficies con surcos muestran un comportamiento anisotrópico para el ángulo de contacto, mientras que estructuras ordenadas tipo pilares muestran el mismo valor de ángulo de contacto en todas las direcciones [47, 63]. Por otra parte, se ha observado ampliamente que los riblets, que son pequeñas micro o nano estructuras en forma de crestas orientadas en la dirección del flujo formando canales, tienen un muy buen comportamiento para la reducción de las fuerzas de arrastre [1, 72–75]. Si bien su efectividad se ve favorecida en regímenes turbulentos en el caso de materiales no superhidrofóbicos (gracias a su capacidad de modificar la estructura de los vórtices que interactúan con la pared), este diseño permite la existencia y permanencia del estado Cassie-Baxter para regímenes laminares.

Existen varios diseños para riblets, en lo que se refiere a la forma de las crestas. Las formas más comunes son: V (o diente de sierra), U (o festoneado) y L (vallas rectangulares) (Figura 17). Las diferencias entre distintos resultados experimentales principalmente se deben a variaciones en su altura, ancho, periodicidad y grado de

inclinación, además del material que forma la superficie, más allá que estudiar formas que se desvíen de estos tres diseños [4].

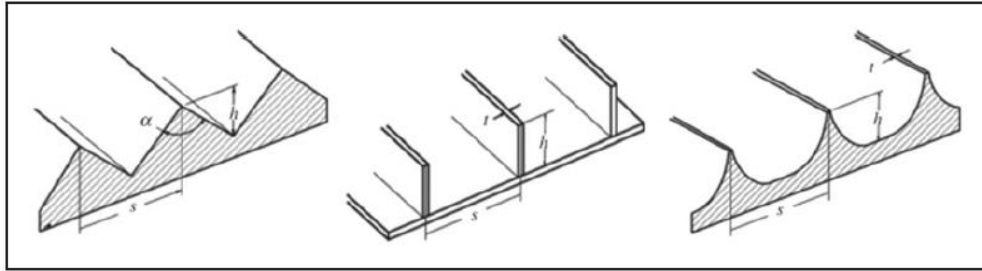


Figura 17: De izquierda a derecha, riblets con forma de V, L y U, y sus dimensiones características[1].

Un vasto número de trabajos muestran que los riblets pueden disminuir las fuerzas de arrastre entre un 7 y un 10% para las geometrías antes mencionadas, sin modificar la mojabilidad del material. Por otra parte, configuraciones incorrectas de este diseño pueden incrementar las fuerzas de arrastre, debido a un incremento en el área que se encuentra en contacto con el fluido [4]. Se ha demostrado experimentalmente y mediante simulaciones numéricas que los recubrimientos superhidrofóbicos en riblets mejoran considerablemente su capacidad de disminuir las fuerzas de arrastre, incluso triplicando su efectividad para el caso de los riblets de vallas rectangulares [1].

## **Capítulo 2: Marco teórico**

## 2.1. Las fuerzas de arrastre y la capa límite

Para entender el fundamento de la relevancia de la interacción entre la superficie superhidrofóbica y el fluido, es necesario analizar la dependencia entre la fricción y las características de la capa límite generada. Para esto, se deben considerar las características fundamentales de un fluido, en particular que se trata de un medio continuo que puede sufrir deformación indefinida y que por lo tanto no tiene una forma definida, como es el caso de los sólidos. Esto quiere decir que distintas partes del fluido pueden ser ordenadas de distintas formas, sin afectar sus propiedades macroscópicas. El hecho de que puede ocurrir movimiento relativo entre distintas porciones de un fluido, cuando sobre él actúan fuerzas, es lo que sienta las bases para el estudio de la fluidodinámica [76].

Las investigaciones en el campo de la fluidodinámica en el siglo antepasado se basaron en el fluido ideal, un fluido que es invíscido (no viscoso) e incompresible. En el flujo de este tipo de fluidos, no existen los esfuerzos tangenciales entre las distintas capas de fluido, y estas solo perciben esfuerzos normales en forma de presión. A pesar de que este enfoque ha resultado muy útil y ha sido ampliamente desarrollado de forma analítica, no permite considerar el arrastre que percibe un cuerpo sumergido, lo que se conoce como la paradoja D’Alambert. Este resultado es inaceptable en la realidad, ya que existen esfuerzos tangenciales que se inician en la capa de fluido que se encuentra adyacente a un objeto y se transmiten a través de la difusión de momentum, la cual se cuantifica mediante la constante de proporcionalidad  $\mu$  (viscosidad dinámica) que es una propiedad física del fluido. Entre la extensa literatura al respecto, Schlichting [77] explica el concepto de viscosidad mediante el problema del flujo de Couette (Figura 18).

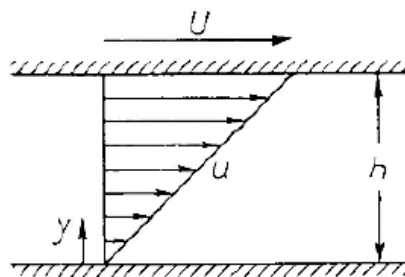


Figura 18: Distribución de velocidad para un fluido viscoso entre dos placas planas paralelas, en un flujo de Couette [77].

En este caso, un fluido se encuentra contenido entre dos placas planas separadas por una altura  $h$ . La placa superior se desplaza a una velocidad  $U$  constante y la placa inferior se encuentra en reposo. Suponiendo que no existe un gradiente de presión en la dirección del flujo ( $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$ ), se puede observar que el fluido se adhiere a ambas placas, y la capa de fluido adyacente a estas tiene su mismo valor de velocidad. Esto último se conoce como “condición de no deslizamiento”, y es una hipótesis utilizada ampliamente para resolver problemas de este tipo. Si se considera el caso más simple (fluido newtoniano y a temperatura constante), el perfil de velocidad que se observará será lineal [77]. Entonces, la velocidad es proporcional a la distancia y desde la placa, y se tiene:

$$u(y) = \frac{y}{h} U, \quad (1)$$

donde  $y$  corresponde al eje coordenado que mide la distancia vertical desde la placa inferior,  $h$  a la separación entre placas, y  $U$  es la velocidad de la placa superior. Para que se mantenga el movimiento del fluido, necesariamente actúa en la placa superior una fuerza tangencial en la dirección del movimiento. Esto mantiene a las fuerzas de fricción del sistema en equilibrio. De acuerdo con resultados experimentales, esta fuerza (fuerza por unidad de área de la superficie de la placa = esfuerzo de corte  $\tau$ ) es proporcional a  $U/h$ , por lo cual puede ser reemplazado generalmente por  $du/dy$  cuando las variaciones son pequeñas. La constante de proporcionalidad entre estos términos se denota como  $\mu$ , y corresponde a la viscosidad dinámica del fluido [77]. Entonces, la ley elemental para la fricción en fluidos (Ley de Newton para fricción, fluidos newtonianos) se escribe como:

$$\tau = \mu \frac{du}{dy}. \quad (2)$$

Las siguientes fuerzas actúan comúnmente en un volumen de fluido: fuerzas de fricción (proporcionales a la viscosidad), fuerzas inerciales (proporcionales a la densidad) y las fuerzas de presión y volumen (ej. fuerzas gravitacionales). Para un volumen de fluido que se encuentra inmerso en un flujo donde la principal dirección del movimiento se encuentra en el eje  $x$ , como el presentado en la Figura 19, la fuerza inercial por unidad de volumen es  $\rho \, du/dt$ , y en el caso de un flujo permanente se puede escribir como  $\rho u \frac{\partial u}{\partial x}$  [77]. La Figura 19 entrega la siguiente expresión para las fuerzas que actúan de manera tangencial sobre un volumen de fluido que se encuentra inmerso en un flujo donde la velocidad solo depende de la altura ( $u(y)$ ):

$$\left( \tau + \frac{\partial \tau}{\partial y} dy \right) dx \, dz - \tau \, dx \, dz = \frac{\partial \tau}{\partial y} dx \, dy \, dz. \quad (3)$$

De lo anterior se deduce que la fricción por unidad de volumen es  $\frac{\partial \tau}{\partial y}$ , la que (de acuerdo con la ecuación 2) corresponde a  $\mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$ .

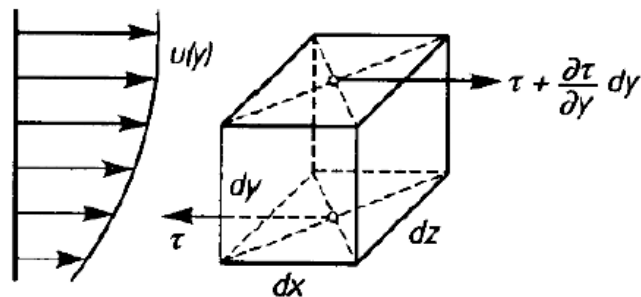


Figura 19: Fuerzas de fricción en un elemento de volumen inmerso en un flujo donde la velocidad es  $u(y)$ , y la fricción se ejerce en las caras del eje  $y$  en la dirección  $x$  [77].

Por otra parte, la condición de similitud mecánica indica que la razón entre las fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas debe tener el mismo valor ( $C$ ) en puntos que estén situados en posiciones similares:

$$\frac{\text{fuerzas inerciales}}{\text{fricción viscosa}} = \frac{\rho u \frac{\partial u}{\partial x}}{\mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}} = C. \quad (4)$$

Luego, es importante relacionar esta constante con las escalas características del flujo, las cuales son su velocidad máxima  $U$  y su longitud característica  $L$ :

$$\frac{\rho u \frac{\partial u}{\partial x}}{\mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}} = \frac{\rho U \frac{U}{L}}{\mu \frac{U}{L^2}} = \frac{\rho UL}{\mu} = Re. \quad (5)$$

Esta relación define al número adimensional de Reynolds ( $Re$ ). Para canales cerrados, donde es frecuente considerar  $L = 4R_H$  como escala característica del sistema ( $R_H =$  radio hidráulico),  $Re < 2300$  corresponde a un régimen laminar, y  $Re > 4000$  corresponde a un régimen turbulento. Existen muchas aplicaciones técnicas donde el número de Reynolds toma valores muy altos, que incluso se pueden considerar como  $Re = \infty$  (turbulencia isotrópica completamente desarrollada). Sin embargo, no es correcto obviar el efecto de la viscosidad del fluido al interactuar con las paredes que lo limitan. En el año 1904, Prandtl definió el concepto de capa límite, que se conoce como esa delgada capa de fluido donde ocurre la transición entre la velocidad de la primera capa de fluido que interactúa con la superficie y la de la región alejada de la pared donde el flujo es irrotacional (Figura 20).

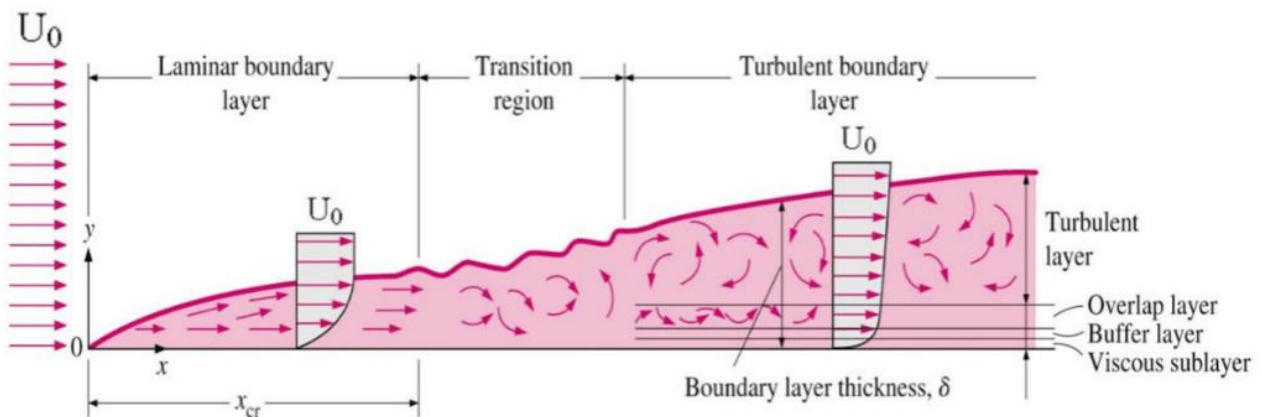


Figura 20: Diagrama que muestra las distintas secciones que componen la capa límite [78], donde  $U_0$  es la velocidad del flujo en la región irrotacional.

El concepto de capa límite implica entonces que los flujos a alto número de Reynolds pueden ser divididos en dos: una capa externa donde la viscosidad puede ser obviada respecto a los esfuerzos inerciales, la cual corresponde a una solución invíscida, y una región en contacto con la pared donde la viscosidad sí debe ser considerada. Para resolver el sistema completo, se busca que ambas soluciones coincidan cuando la capa límite alcanza su máximo espesor  $\delta$ , donde la velocidad en esta es igual a la del flujo

irrotacional. La Figura 20 también muestra esquemáticamente que dentro de la capa límite existe un gradiente de velocidades, que parte desde cero en la interfaz fluido-superficie sólida y luego aumenta hasta alcanzar la velocidad máxima del flujo  $U_0$ .

En teoría, el comportamiento de un flujo incompresible y viscoso puede ser estudiado utilizando la ecuación de Navier-Stokes, que corresponde a una ecuación de conservación de momentum y se define como:

$$\rho \left( \frac{d\mathbf{V}}{dt} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{V} + \rho \mathbf{g}, \quad (6)$$

donde  $\mathbf{V}$  representa el vector de velocidad,  $\nabla p$  es el gradiente de presión y  $\mathbf{g}$  cuantifica el efecto de las fuerzas gravitacionales.

Para el caso de una placa plana como la presentada en la Figura 20, en la presencia de un flujo permanente en un sistema bidimensional donde los efectos gravitacionales son despreciables, la ecuación 6 se reduce a las siguientes expresiones [79]:

$$\rho \left( u \frac{du}{dx} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right), \quad (7)$$

$$\rho \left( u \frac{dv}{dx} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right). \quad (8)$$

Por otra parte, la ecuación de continuidad de masa complementa a la de conservación de momentum, y se define como:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0. \quad (9)$$

Para el caso de un fluido incompresible, y considerando las componentes de la velocidad planteadas en las ecuaciones 7 y 8, corresponde a:

$$\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} = 0. \quad (10)$$

La resolución de las ecuaciones de Navier-Stokes de manera analítica es prácticamente imposible, por lo cual existen soluciones para casos simplificados. Para el caso de la capa límite laminar, existe la ecuación de Von Kármán [77] (ecuación 11), que en este caso será de utilidad para relacionar las propiedades del flujo con el esfuerzo de corte que ejerce la pared sobre el fluido.

$$\frac{\partial}{\partial t} (U\delta^*) + \frac{d}{dx} (U^2\theta) + \delta^* U \frac{dU}{dx} = \frac{\tau_w}{\rho}, \quad (11)$$

donde  $U$  es la velocidad del flujo irrotacional,  $\theta$  corresponde al espesor de cantidad de movimiento,  $\delta^*$  es el espesor de desplazamiento y  $\tau_w$  es el esfuerzo de corte ejercido por la pared en el fluido. A su vez, estos se definen como:

$$U^2\theta = \int_{y=0}^{\infty} u(U-u)dy, \quad (12)$$

$$U\delta^* = \int_{y=0}^{\infty} (U-u)dy, \quad (13)$$

$$\tau_w = \mu \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=0}. \quad (14)$$

Luego, considerando flujo permanente y que no existe gradiente de presiones en la dirección del flujo ( $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$ ), la ecuación de Von Kármán se reduce a:

$$\frac{d}{dx}(U^2\theta) = \frac{\tau_w}{\rho}. \quad (15)$$

El espesor de cantidad de movimiento cuantifica la distancia en que el fluido tendría que ser desplazado en dirección paralela en función del plano de referencia de la placa para un fluido invíscido con velocidad  $U$ , para generar la misma variación de momento que ocurre en la capa límite de un fluido ideal. Reemplazando la definición de espesor de cantidad de movimiento en la ecuación 15:

$$\frac{d}{dx} \left( \int_{y=0}^{\infty} u(U-u)dy \right) = \frac{\tau_w}{\rho}. \quad (16)$$

Por otra parte, el arrastre percibido por la placa que genera la capa límite en las condiciones antes mencionadas es netamente friccional. Este se denota con la letra  $\mathcal{D}$  (*drag* en inglés). Para una placa de largo  $l$  (eje  $x$  de la Figura 20) y ancho  $a$  (eje  $z$  de la Figura 20) este puede ser determinado mediante la ecuación 17.

$$\mathcal{D} = a \int_0^l \tau_w dx = \rho a l \int_{y=0}^{\delta} u(U-u)dy. \quad (17)$$

Esto explica que para un fluido invíscido no es posible calcular las fuerzas de arrastre, ya que no existe un gradiente de velocidad en el perfil de salida del flujo. Las ecuaciones 15 y 16 muestran que el arrastre en una placa plana es directamente proporcional al déficit de momentum, y sobre todo que este arrastre nace de la interacción pared-fluido que explica la capa límite. La relevancia de las ecuaciones anteriores es que permiten entender el efecto de una posible modificación en este perfil de velocidad, por ejemplo, mediante la incorporación de una superficie superhidrofóbica. En particular, si este nuevo perfil permite que la transición hacia la velocidad máxima ( $\delta(x)$ ) se logre en un menor espesor a través de una velocidad inicial en el fluido adyacente a la superficie mayor que cero, implicará un menor  $\mathcal{D}$  (ecuación 17, donde  $\mathcal{D}$  es directamente proporcional a la



integral del déficit de velocidad en la capa límite) y por lo tanto una disminución en el gasto energético necesario al momento de transportar el fluido por la superficie.

Como se observa en la Figura 20, la capa límite nace en el borde de la superficie que tiene contacto con el fluido, desde una velocidad nula. Esta condición, conocida como condición de no deslizamiento, es una aproximación que se utiliza por conveniencia para la mayoría de los casos en que se modela el movimiento de fluidos [76]. Sin embargo, en 1823 Navier propuso el concepto de “condición de borde de deslizamiento”, que reconoce la existencia de una velocidad de deslizamiento  $u_s$  en la pared para algunas superficies (Figura 21).

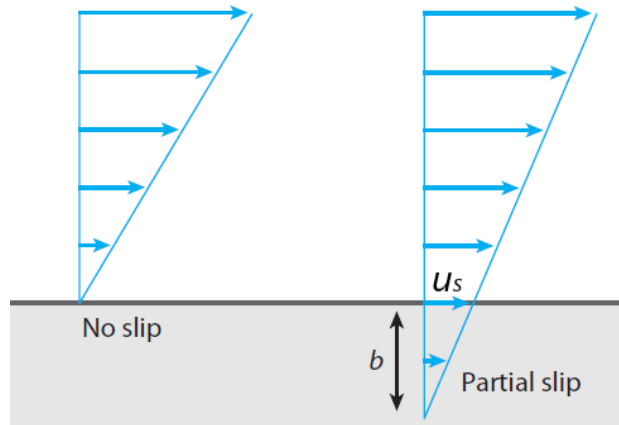


Figura 21: Esquema de la condición de borde de deslizamiento[80], donde  $u_s \neq 0$ . En este esquema,  $b$  representa el desplazamiento teórico de la capa límite hacia el interior del material.

Esto implica una modificación del concepto de capa límite definido previamente, sufriendo esta un desplazamiento teórico hacia adentro del material. La longitud de este desplazamiento ( $b$ ) dependerá de las características del material, y se define como la distancia a la cual se alcanzaría la velocidad cero en caso de que no existiera velocidad de deslizamiento (manteniendo el gradiente), como se observa en la Figura 22.

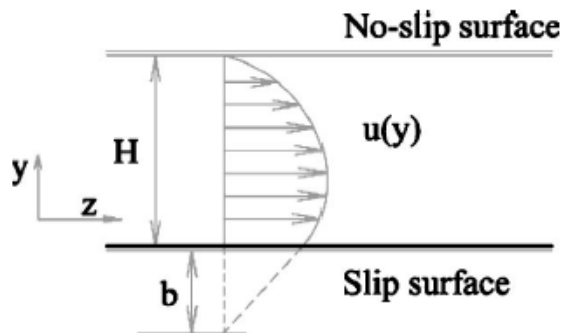


Figura 22: Comparación del perfil de velocidad para la condición de borde de no deslizamiento (pared superior) y la de deslizamiento (pared inferior)[32], donde se aprecia el desplazamiento de la capa límite hacia el interior de material.

Esta velocidad de deslizamiento existe cuando la fuerza ejercida por la superficie sólida no es suficiente para frenar del todo la capa de fluido adyacente a ella, lo cual puede

ocurrir gracias a las características fisicoquímicas del material y su interacción con el fluido. Debido a esto, el fluido percibirá una menor fuerza de arrastre (ecuación 17), lo cual se verá reflejado en una disminución en la pérdida de carga en el caso de flujos confinados en tuberías o canales. Para que la longitud de desplazamiento  $b$  sea suficiente y logre una disminución de las fuerzas de arrastre a una escala relevante en aplicaciones de ingeniería, esta debe ser de un orden comparable a la longitud característica del dispositivo. La disminución en la fuerza de arrastre ( $DR$ , por *drag reduction* en inglés) se define como:

$$DR = \frac{\tau_{no\ deslizamiento} - \tau_{deslizamiento}}{\tau_{no\ deslizamiento}}, \quad (18)$$

donde  $\tau_{no\ deslizamiento}$  cuantifica el esfuerzo de corte ejercido por la pared sobre el fluido cuando existe una condición de borde de no deslizamiento (Figura 21 izquierda), y  $\tau_{deslizamiento}$  el ejercido por la superficie que permite una velocidad de deslizamiento sobre el fluido (Figura 21 derecha).

Existen expresiones particulares que incluyen el valor de  $b$  para la determinación de la reducción de la fuerza de arrastre. Por ejemplo, en un flujo de Couette se puede calcular como [81]:

$$DR = \frac{1}{(1 + H/b)}, \quad (19)$$

donde  $H$  es la distancia entre placas. Una expresión similar ha sido derivada para el flujo de Poiseuille [82]:

$$DR = \frac{3}{(3 + H/b)}. \quad (20)$$

Como ejemplo, una reducción del arrastre del orden del 10% es esperada en un flujo de Couette cuando la longitud de desplazamiento es del orden del 10% de la longitud característica del sistema (en el caso de canales, su altura o distancia entre placas). Por otra parte, para aplicaciones de gran escala (ej. barcos), cuyo espesor de la capa límite es del orden de 1 mm, se requeriría una longitud de desplazamiento del orden de los 100  $\mu\text{m}$  para lograr una disminución de las fuerzas de arrastre del 10%. Esto no es posible usando superficies superhidrofóbicas sin estructuras jerárquicas, donde se obtienen longitudes de deslizamiento del orden de los 100 nm, por lo cual estos recubrimientos no han tenido mayor éxito a escala industrial [26]. Sin embargo, a esta escala una velocidad de deslizamiento distinta de cero podría disminuir la ocurrencia de fouling (ej. corrosión, biofouling) o de acumulación de suciedad en el material que conforma la superficie (interior de tuberías, superficies de barcos), ya que se evita el estancamiento de una pequeña película de fluido con velocidad nula.

Es posible calcular la longitud de desplazamiento a través de la medición experimental de la caída de presión en un canal rectangular, donde sus paredes están conformadas por el material en cuestión. Usando la condición de deslizamiento de Navier, la longitud de desplazamiento  $b$  en dos placas paralelas infinitas y suaves puede ser expresada como la ecuación 21 [83]:

$$b = \frac{4\mu QL}{\Delta p W H^2} - \frac{H}{3}, \quad (21)$$

donde  $\mu$  corresponde a la viscosidad dinámica,  $Q$  al caudal,  $L$  a la longitud de las placas,  $\Delta p$  a la caída de presión,  $W$  al ancho y  $H$  a la altura de separación de las placas. Luego, para el caso de un canal rectangular, es posible calcular  $b$  como la ecuación 22:

$$b = \frac{c\mu QL}{\Delta p W H^2} - \frac{H}{3}, \quad (22)$$

donde  $c$  es una constante que debe ser obtenida empíricamente, a partir de mediciones en un canal hidrofílico (donde se supone  $b = 0$ ).

Una superficie capaz de disminuir las pérdidas por fricción permitirá que un mayor caudal fluya por un espacio confinado. Para el caso de un flujo por diferencias de presión entre dos placas infinitas separadas por una distancia  $H$ , donde una de las placas permite una velocidad de deslizamiento debida a un desplazamiento de la capa límite  $b$  (ecuación 21), el caudal por unidad de profundidad está dado por [80]:

$$q = \frac{H^3}{4\mu} (-\Delta p) \left[ \frac{1}{3} + \frac{b}{b + H} \right], \quad (23)$$

por lo tanto, el caudal solo aumenta si la longitud de desplazamiento es del orden del alto del sistema estudiado.

Se ha demostrado previamente que las superficies superhidrofóbicas generan una velocidad de deslizamiento en fluidos que interactúan con ellas [80, 83]. En el estado Cassie-Baxter, la hidrofobicidad de la escala microscópica previene que el agua ingrese al espacio de aire que se encuentra entre las estructuras sólidas (Figura 23), resultando en un incremento en la superficie agua-aire. Esta interacción permite una disminución en el esfuerzo de corte percibido por el agua, especialmente en flujos laminares, cuando la presión del flujo es lo suficientemente reducida como para que el fluido no pueda penetrar las zonas de aire [24, 25, 56]. Esto último se produce porque los espacios de aire ejercen un esfuerzo de corte mínimo en el agua comparado con las secciones sólidas de material, por lo cual la pérdida de momentum en el fluido (ecuación 16) es menor, la velocidad en la primera capa de fluido adyacente es mayor y el arrastre total de la superficie disminuye.

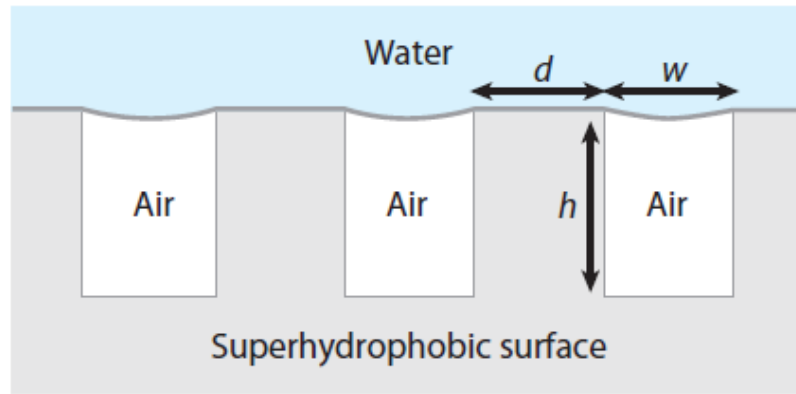


Figura 23: Esquema de una superficie superhidrofóbica en el estado Cassie-Baxter [80].

Si esto se plantea en términos simples, el esfuerzo de corte que ejercerá la superficie sobre el flujo de agua será una suma entre el roce ejercido por los espacios de sólido y la resistencia que oponen los espacios de aire:

$$\tau_{sh} = f_s \tau_s + f_a \tau_a = -\tau_w, \quad (24)$$

donde  $\tau_{sh}$  representa al esfuerzo de corte ejercido por la pared de material superhidrofóbico,  $f_s$  y  $f_a$  representan la fracción de sólido y agua respectivamente,  $\tau_s$  al esfuerzo de corte ejercido por el sólido,  $\tau_a$  al ejercido por el aire y  $\tau_w$  es el esfuerzo de corte percibido por el agua. El esfuerzo ejercido por el aire se define como  $\tau_a = \mu_a \frac{\partial u}{\partial y}$ , y debido a la gran diferencia en orden de magnitud de la viscosidad del agua comparada con la del aire ( $\sim 10^2$ ), se podría considerar incluso como una resistencia al flujo despreciable. Por esto, en las superficies superhidrofóbicas se busca almacenar la mayor fracción de aire posible, mediante la formación de estructuras jerárquicas capaces de contenerlo de manera estable.

## 2.2. Bases teóricas de la disminución de la adhesión y el arrastre en superficies superhidrofóbicas

### 2.2.1. La tensión superficial

El hecho de que pequeñas gotas de agua en aire o pequeñas burbujas de aire en agua tengan una forma esférica, puede ser cuantificado considerando que en el límite entre dos medios en equilibrio toma lugar una forma de energía especial, que es proporcional al área de la interfase [76]. Esta se conoce como tensión superficial, y se encuentra presente en fenómenos tan relevantes como la formación de burbujas, flujos capilares, osmosis, y la determinación de la mojabilidad de superficies.

Dentro de las relaciones termodinámicas que se utilizan comúnmente para definir el estado de un fluido, se encuentra la ecuación de energía libre de Helmholtz (por unidad de masa) ( $\hat{F}$ , ecuación 25).

$$\hat{F} = \hat{E} - T\hat{S}, \quad (25)$$

donde  $E$  corresponde a la energía interna del sistema,  $T$  a su temperatura y  $S$  a la entropía.

La hipótesis que define el concepto de tensión superficial, indica que una interfase de área  $A$  en un sistema en equilibrio contribuye una cantidad  $\gamma A$  a la energía libre de Helmholtz, donde  $\gamma$  solo depende de la temperatura y la composición química de los medios que se encuentran en cada cara de la interfase [84]. La energía libre total de un sistema que consiste en dos medios uniformes de densidades  $\rho_1$  y  $\rho_2$ , y de volúmenes  $v_1$  y  $v_2$ , con un área interfacial  $A$ , corresponde a:

$$F = \rho_1 v_1 \hat{F}_1 + \rho_2 v_2 \hat{F}_2 + \gamma A. \quad (26)$$

Si se genera un cambio en el sistema tal que las densidades y la temperatura de ambos medios se mantiene constante, el cambio en la energía libre corresponderá a  $\delta F = \gamma \delta A$ . Esta expresión representa el trabajo que debe ejercer en el sistema para cambiar solo el área de la interfase. La constante de proporcionalidad  $\gamma$  puede ser interpretada tanto como una energía libre por unidad de área en la interfase, o como una tensión superficial, siendo esta la energía que debe ser aplicada al sistema para incrementar el área superficial en una unidad [7, 76]. Sus unidades son  $[N m^{-1}]$ .

La tensión superficial, denotada por las letras  $\gamma$  o  $\sigma$ , es una fuerza por unidad de longitud que resulta de la cohesión de las moléculas de cada uno de los medios que se encuentra en esta interfase, como por ejemplo agua y aire [84]. Esto se debe a que las moléculas de un medio están sujetas a una fuerza de atracción entre ellas. Sin embargo, las moléculas que se encuentran en la superficie del medio (cercanas a la interfase) perciben una fuerza de cohesión desbalanceada, ya que no tienen moléculas hermanas vecinas en uno de sus lados, provocando una fuerza de cohesión distorsionada hacia el centro del medio con la finalidad de minimizar la superficie expuesta (Figura 24) [7]. La tensión superficial entre dos medios (1 y 2) se denota como  $\gamma_{12}$ . En el caso de líquidos,  $\gamma > 0$  implica que estos son inmiscibles, mientras que para  $\gamma < 0$  son miscibles.

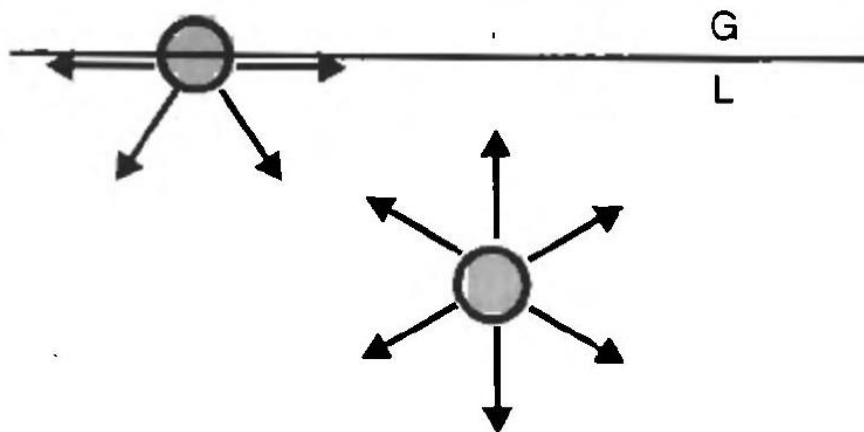


Figura 24: Esquema que muestra la dirección de la fuerza de atracción molecular para moléculas de líquido (L) en una interfase con un gas (G) [7].

### 2.2.2. Mojabilidad de superficies

La mojabilidad se refiere al estudio de cómo se esparce un líquido depositado en un sólido (u otro líquido). Este fenómeno es relevante para diversas áreas industriales, tales como la industria química, automotriz, de alimentos, entre otras, además de procesos biológicos tales como el transporte de insectos sobre el agua, la adhesión de parásitos en superficies, y la mojabilidad del ojo [7].

En general, existen dos tipos de comportamiento para una gota que se deposita sobre un sustrato: esta puede mojar parcialmente, manteniendo una forma definida, o puede mojar totalmente, esparciéndose completamente sobre la superficie (Figura 25).

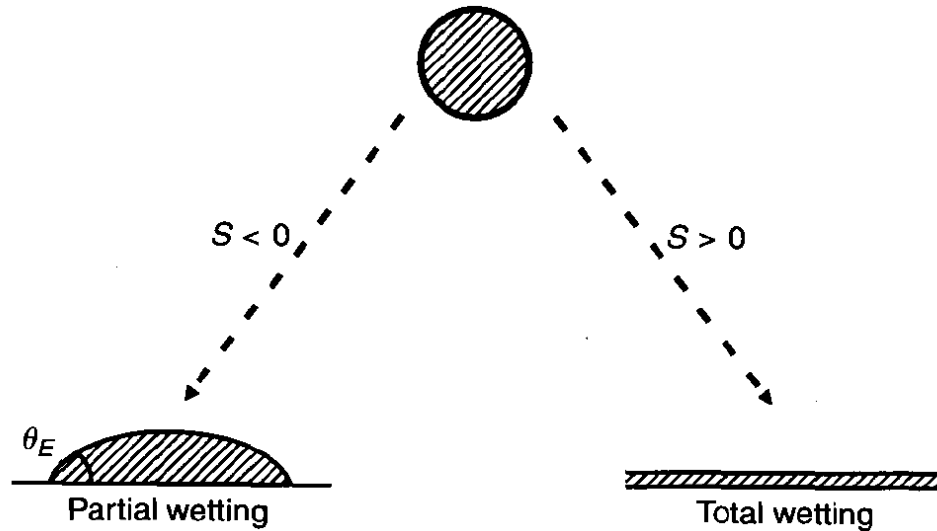


Figura 25: Regímenes de mojabilidad para gotas sobre sustratos: parcial (*partial wetting*) y total (*total wetting*) [7].

El parámetro que distingue este comportamiento se conoce como “parámetro de esparcimiento” ( $S$ ), que cuantifica la diferencia entre la energía superficial (por unidad de área) del sustrato cuando está seco y cuando está húmedo:

$$S = [E_{sustrato}]_{seco} - [E_{sustrato}]_{húmedo}. \quad (27)$$

En términos de la tensión superficial,

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{LS} - \gamma_{LV}), \quad (28)$$

donde  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$  y  $\gamma_{LS}$  son las tensiones interfaciales sólido-vapor, líquido-vapor y líquido-sólido del sistema, respectivamente. Si  $S < 0$ , el sustrato se encuentra parcialmente mojado, y si  $S > 0$ , el sistema se encuentra totalmente mojado.

Generalmente, la mojabilidad es cuantificada mediante un ángulo de equilibrio ( $\theta_E$ ) definido por Young en 1805 realizando un balance de fuerzas en la dirección paralela a la superficie (ecuación 29, Figura 26) [80]:

$$\gamma_{LV} \cos \theta_E = \gamma_{SV} - \gamma_{LS}. \quad (29)$$

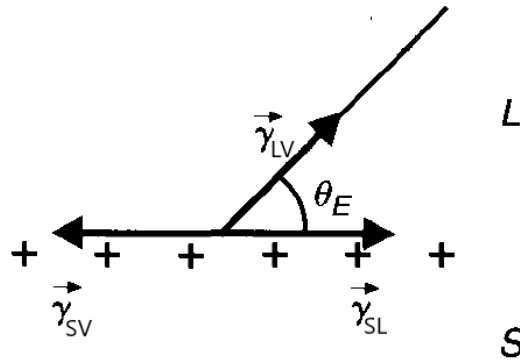


Figura 26: Balance de fuerzas interfaciales en el borde de una gota de agua depositada en un sólido e inmersa en aire [7].

La tensión superficial es tal que ejerce una fuerza de magnitud  $\gamma$  por unidad de longitud a través de cualquier línea dibujada en la interfase entre dos fluidos, en dirección normal a la línea, y tangencial a la interfase (Figura 27).

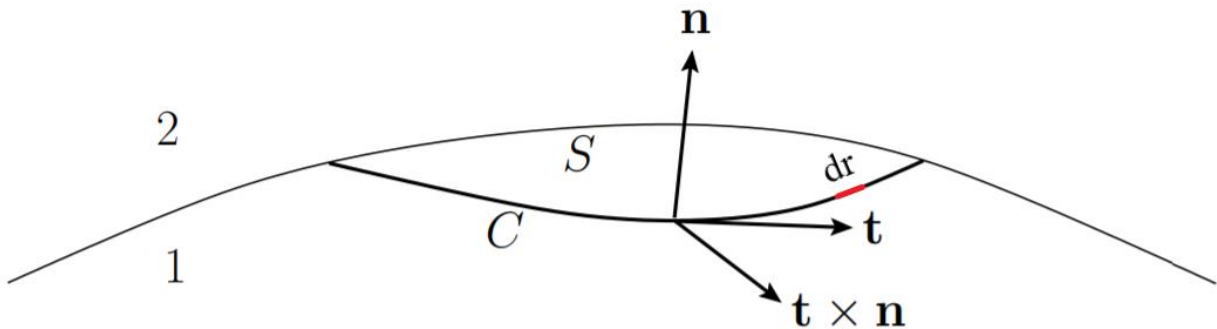


Figura 27: Esquema que muestra la interfase de dos medios (1 y 2) [84], donde la superficie S es cortada por una curva C. Sobre ella, se muestra la normal a la superficie  $\mathbf{n}$ , un vector unitario tangencial a la curva  $\mathbf{t}$ , una sección de la curva  $dr$ , y  $\gamma \oint_C \mathbf{t} \times \mathbf{n} dr$  representa la fuerza ejercida por la tensión superficial (ver ecuación 30).

En el año 1806 Pierre-Simon Laplace complementó los resultados planteados por Young en 1805 en lo que se refiere a la forma que tomará la interfase para minimizar su energía libre [84]. Debido a la existencia de la tensión superficial en la superficie de una gota o una burbuja, existe una diferencia de presión entre el interior de estas y el fluido que las rodea. Este gradiente de presión tiene consecuencias tales como la adhesión capilar de dos placas cuando están separadas por una película delgada de agua, o el hecho de que las burbujas de jabón se revientan. La fuerza neta que actúa sobre superficie S de la Figura 27 corresponde a [84]:

$$\mathbf{f} = \int_S (p_1 - p_2) \mathbf{n} dS + \gamma \oint_C \mathbf{t} \times \mathbf{n} dr, \quad (30)$$

donde el primer término corresponde a la diferencia de presiones entre ambos medios, y el segundo a la fuerza neta ejercida por la tensión superficial. El Teorema de Laplace

indica que un incremento en la tensión hidrostática ( $\Delta p$ ) que ocurre al cruzar la interfase entre dos fluidos que forman una gota o una burbuja esférica, es igual a el producto de la tensión superficial y la curvatura de la superficie ( $C = \frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$ ) [7]:

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right). \quad (31)$$

En el caso del sistema que concierne a este trabajo de tesis, donde una gota de agua interactúa con una superficie sólida inmersa en aire, un ángulo de contacto estático  $\theta_E < 90^\circ$  implica una superficie hidrofílica, y para  $\theta_E \geq 90^\circ$ , se considera hidrofóbica (Figura 28). Una superficie se puede calificar como superhidrofóbica en general cuando posee un ángulo de contacto estático  $\theta_E > 150^\circ$ , donde la gota toma una forma prácticamente esférica sobre el sustrato.

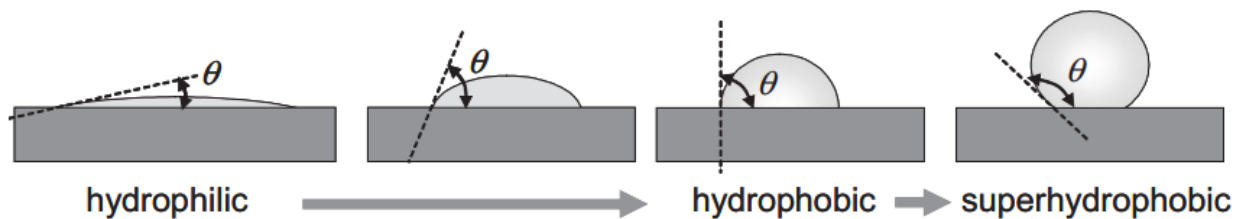


Figura 28: Distintos tipos de mojabilidad para superficies que interactúan con agua de acuerdo a su ángulo de equilibrio  $\theta$  [85].

La mojabilidad en interfaces sólidas y líquidas es gobernada tanto por las propiedades químicas de la superficie como por su topografía [6]. La topografía de una superficie afecta la mojabilidad de un material dada por sus características químicas, como se observa en la Figura 29. Una superficie lisa hidrofílica se volverá superhidrofílica con la presencia de rugosidad, y una superficie hidrofóbica se puede volver superhidrofóbica en las mismas condiciones.

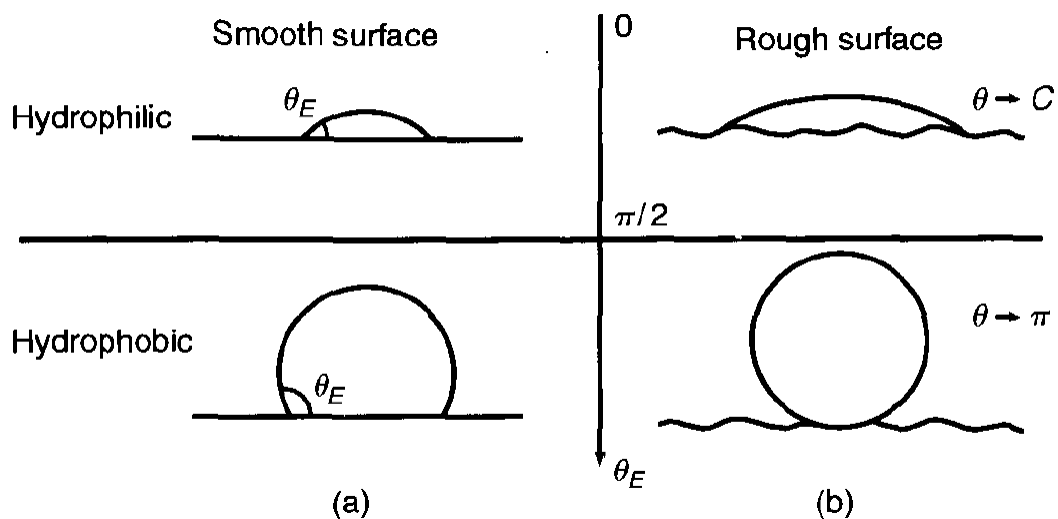


Figura 29: Efecto de la rugosidad en la mojabilidad de superficies hidrofílicas e hidrofóbicas [7]. En la imagen,  $\theta_E$  representa el ángulo de contacto. Para superficies lisas hidrofílicas (arriba), la presencia de rugosidad genera una



mojabilidad superhidrofílica ( $\theta_E \rightarrow 0$ ). Para superficies lisas hidrofóbicas (abajo), la presencia de rugosidad genera una mojabilidad superhidrofóbica ( $\theta_E \rightarrow \pi$ ).

La ecuación de Young (ecuación 29) solo es aplicable para superficies lisas, y, como se mencionó anteriormente, las superficies superhidrofóbicas necesitan de una estructura jerárquica rugosa capaz de almacenar espacios de aire. Wenzel [86] modificó en el año 1949 la expresión planteada por Young, introduciendo un factor de rugosidad  $r_s$ , que corresponde a la fracción entre la superficie real del material rugoso y la superficie geométrica (de un material liso pero con las mismas dimensiones geométricas):

$$\cos \theta^* = r_s \cos \theta_E, \quad (32)$$

donde  $\theta^*$  corresponde al ángulo de contacto aparente de la superficie rugosa. La ecuación de Wenzel permite relacionar la mojabilidad de una superficie con su rugosidad. Por otra parte, esta expresión también se adapta al caso de una superficie lisa, ya que si  $r_s = 1$  se obtiene la ecuación de Young nuevamente. Según Wenzel, el ángulo de contacto aparente se obtiene debido a que cuando aumenta el área superficial por la rugosidad, la tensión superficial interfacial sólido-líquido y sólido-vapor aumentan levemente, mientras que la tensión superficial líquido-aire permanece constante. Entonces, un mayor ángulo de contacto aparece como respuesta a un incremento en la tensión superficial [11]. En el año 1936, Wenzel [9] planteó que la rugosidad exagera la mojabilidad intrínseca de un material: si la superficie lisa es hidrofílica, su versión rugosa será superhidrofílica, y al contrario si es hidrofóbica, su versión rugosa será superhidrofóbica (Figura 29). El trabajo de Wenzel fue continuado por Cassie y Baxter para superficies porosas heterogéneas, en las cuales el fluido no necesariamente penetra la topografía rugosa. En 1944 [10], derivaron una ecuación para definir el ángulo de contacto para materiales heterogéneos que no utiliza el término de rugosidad  $r_s$ , sino que plantea un promedio ponderado según la fracción de cada material  $i$ :

$$\cos \theta^* = \sum f_i \cos \theta_i. \quad (33)$$

Esta ecuación también se puede aplicar para una superficie sólida que atrapa regiones de aire. En este caso,  $f_1$  representa la fracción de sólido, y  $f_2$  representa la fracción de aire atrapado ( $f_1 = 1 - f_2$ ). Como el ángulo de contacto para una gota que se mantiene sobre una capa de aire corresponde a  $\theta_E = 180^\circ$ , la ecuación 33 puede escribirse como:

$$\cos \theta^* = (1 - f_2) \cos \theta_1 - f_2, \quad (34)$$

obteniendo así una ecuación que permite estimar el ángulo de contacto a partir del valor de la gota de agua sobre el material sólido ( $\theta_1$ ) y la fracción de aire ( $f_2$ ). Esto indica que la presencia de poros con aire en una superficie sólida siempre incrementará el ángulo de contacto aparente. Sin embargo, el solo uso del ángulo de contacto de equilibrio no es suficiente para caracterizar superficies rugosas. Debido a la presencia de una topografía irregular, una gota de agua puede existir dentro de un rango de ángulos de contacto entre el ángulo de avanzada ( $\theta_A$ ) y el de retroceso ( $\theta_R$ ), los que corresponden al incremento y reducción del volumen de la gota, respectivamente. La diferencia entre

estos dos valores se define como histéresis del ángulo de contacto ( $CAH = \theta_R - \theta_A$ , por su nombre en inglés *contact angle hysteresis*), valor que refleja la capacidad de un material de adherirse al fluido. Solo una combinación de un gran ángulo de contacto ( $\theta > 150^\circ$ ) y una baja histéresis ( $CAH < 10^\circ$ ) definen a una superficie superhidrofóbica no adherente [80].

Actualmente se han descrito cinco estados superhidrofóbicos (Figura 30): en el estado Wenzel (a), el fluido ingresa a los espacios de aire, generando mayor área de contacto con el material y mayor resistencia al flujo por roce viscoso. El estado Cassie-Baxter (b) se caracteriza por la presencia de espacios de aire entre la gota y el material sólido, teniendo baja adhesión y resistencia al flujo. La flor de loto (c), que es la principal inspiración para el desarrollo de superficies superhidrofóbicas biomiméticas, se caracteriza por mostrar un estado Cassie-Baxter a partir de una estructura jerárquica de micropapilas con nanopartículas de cera. El estado pétalo de rosa (d) es un punto intermedio entre el estado Cassie y el Wenzel, y se caracteriza porque las gotas se adhieren a la superficie y no fluyen, incluso al rotarla en  $180^\circ$ . Finalmente, el estado gecko (e) existe en las patas de dicho animal, las cuales cuentan con una estructura jerárquica de cilios que llegan a tamaños lo suficientemente pequeños para que las fuerzas de Van der Waals actúen, permitiendo una adherencia a distintas superficies suficiente para permitirles trepar paredes. Las superficies superhidrofóbicas que presentan una baja adherencia a las gotas de agua se caracterizan por tener una baja histéresis de ángulo de contacto ( $< 10^\circ$ ), un bajo ángulo de deslizamiento ( $< 5^\circ$ , ángulo con el cual se debe inclinar una superficie para que una gota comience a deslizarse) y una alta estabilidad en el estado Cassie-Baxter donde la gota de agua interactúa con la superficie sólida y con espacios de aire atrapado entre ellas [11].

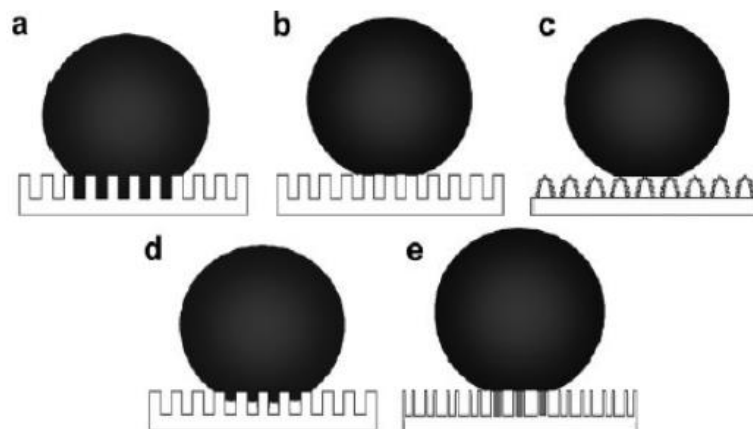


Figura 30: Diferentes estados de las superficies superhidrofóbicas [6]: (a)Wenzel, (b)Cassie-Baxter, (c)hoja de flor de loto, (d)pétalo de rosa y (e)gecko. El área sombreada gris representa el aire sellado entre el fluido y el material.

Según lo anterior, el ángulo de contacto aparente no es suficiente para caracterizar la mojabilidad de una superficie superhidrofóbica, y resulta esencial estudiar su adhesión a una gota de agua mediante la histéresis del ángulo de contacto y mediciones dinámicas de los ángulos de avanzada y retroceso [11].

### 2.2.2 Mecanismos en regímenes laminares y turbulentos

Las simulaciones numéricas muestran que existe una directa relación entre la mojabilidad de una superficie y la longitud de desplazamiento de la capa límite ( $b$ ) en flujos laminares, lo cual se traduce en una modificación del perfil de velocidad del flujo. Zhang et al. [21] investigaron el efecto de distintas mojabilidades de una superficie en la longitud de desplazamiento utilizando el método de Lattice - Boltzmann en flujos de Poiseuille 2-D (laminar). A diferencia del método tradicional de Computer Fluid Dynamics (CFD), el método de Lattice Boltzmann (LBM) se basa en modelos microscópicos y en ecuaciones cinéticas mesoscópicas, recuperando las ecuaciones de Navier - Stokes en el límite incompresible [22]. En este modelo utilizan el parámetro  $G_{abs}$  para cuantificar la interacción entre el fluido y la superficie sólida, y  $G$  para la fuerza de interacción entre las partículas de fluido. Con estos parámetros es posible definir los ángulos de contacto de la superficie (Figura 31).

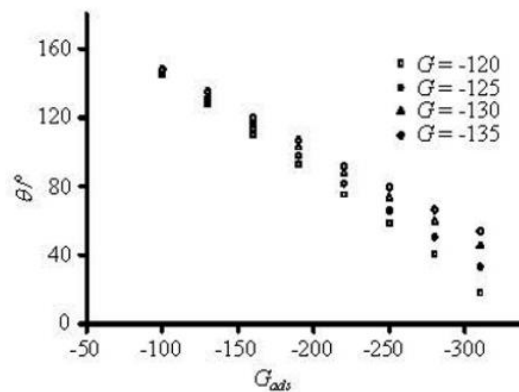


Figura 31: Relación entre los parámetros de interacción entre el fluido y la superficie sólida ( $G_{abs}$ ), el de la fuerza de interacción entre las partículas de fluido ( $G$ ) y el ángulo de contacto de la superficie  $\theta$  [21].

Los autores muestran el efecto de la mojabilidad de la superficie en los perfiles de velocidad obtenidos (Figura 32a), donde se puede observar una directa relación entre la velocidad máxima y el incremento en el ángulo de contacto de la superficie. Esto se condice con el incremento en la longitud de desplazamiento a medida que incrementa el ángulo de contacto de la superficie (Figura 32b), donde el mayor valor se obtiene para el caso superhidrofóbico.

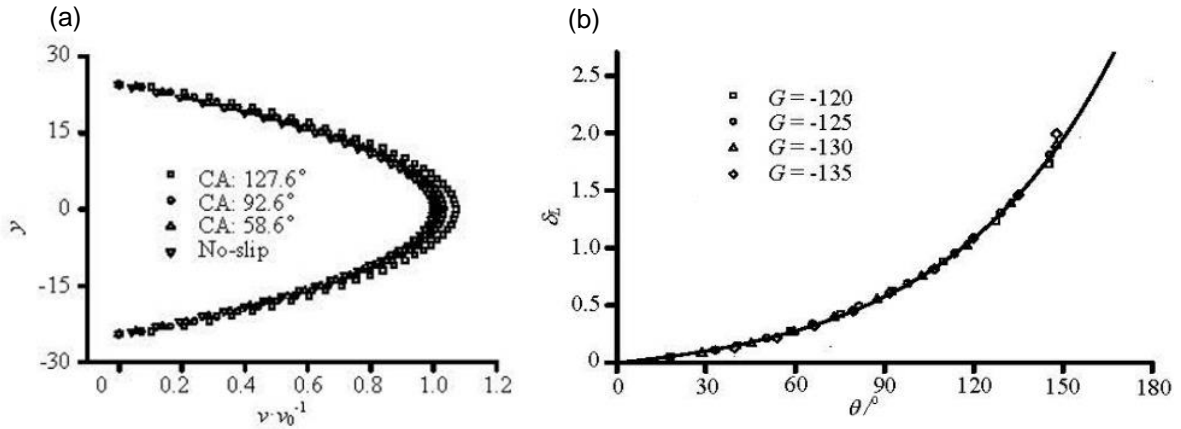


Figura 32: (a) El gráfico muestra un cambio en los perfiles de velocidad según el ángulo de contacto, donde  $v_0$  corresponde a la máxima velocidad medida en el centro del canal con  $H = 30$  (no indican unidades) en el caso sin deslizamiento, y (b) muestra un incremento en la longitud de desplazamiento con un aumento del ángulo de contacto, alcanzando su valor máximo para el caso superhidrofóbico [21].

Finalmente, a partir de la simulación de los perfiles de velocidad que se obtendrían con las diferentes mojabilidades de las superficies, los autores muestran de manera gráfica que las superficies hidrofóbicas generan una velocidad de deslizamiento  $u_s > 0$ , lo cual refleja un desplazamiento teórico de la capa límite ( $\delta_L$ ) (Figura 33) y se puede observar al comparar los datos obtenidos con el perfil parabólico teórico que se obtendría en el caso de existir la condición de no deslizamiento.

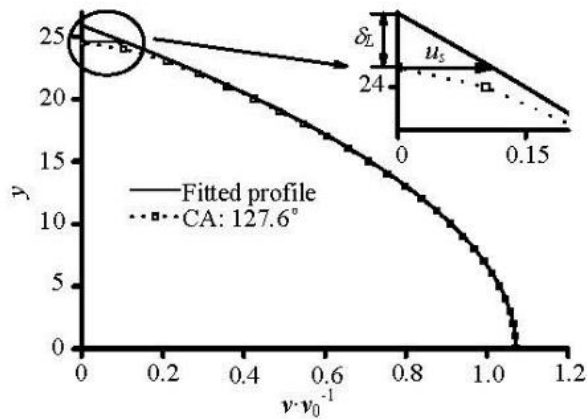


Figura 33: Perfiles de velocidad simulados y ajustados para una superficie con ángulo de contacto de  $127.6^\circ$ , donde se observa una velocidad de deslizamiento  $u_s$  provocada por un desplazamiento de la capa límite  $\delta_L$  [21].

Los mismos autores mostraron en un trabajo anterior [22] que la micro topografía por sí misma no es suficiente para lograr una disminución en las fuerzas de arrastre, ya que esta puede tener distintos efectos sobre el perfil de velocidad del fluido dependiendo de la mojabilidad del material. En esta simulación (que también utiliza el método de Lattice - Boltzmann), es una gota de agua la que avanza sobre la superficie. En la Figura 34a se muestra la comparación de la velocidad de una gota en función del tiempo para una superficie hidrofóbica lisa (*smoothed*) y una con rugosidades (*grooved*).

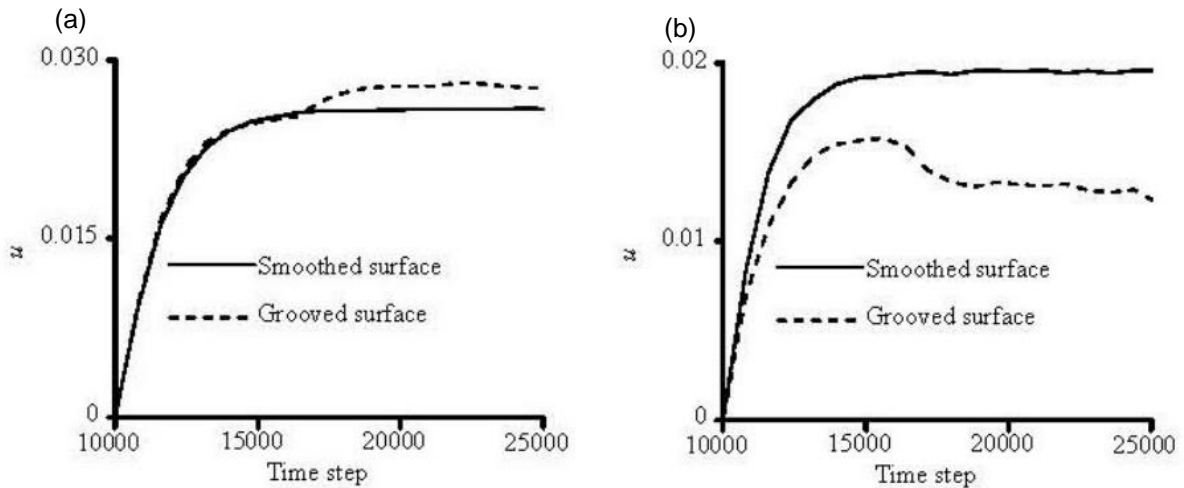


Figura 34: (a) Velocidad promedio de la gota para una superficie hidrofóbica lisa (smoothed) y rugosa (grooved), mostrando que se alcanza un valor mayor de velocidad para el caso rugoso con el paso del tiempo. (b) Caso hidrofílico, donde se observa el efecto contrario[22].

Como planteó Wenzel, la mojabilidad de un material se ve exacerbada por la presencia de rugosidades, lo cual se ve reflejado en la velocidad máxima que puede alcanzar la gota en cada caso, siendo mayor para el caso con rugosidades. El mismo efecto se obtiene para una superficie hidrofílica (Figura 34b), donde la presencia de rugosidades disminuye drásticamente la velocidad máxima que la gota puede alcanzar sobre la superficie, exacerbando el efecto de una superficie de este tipo. Esto coincide con los estados de mojabilidad superhidrofóbica definidos previamente (Figura 30), donde el estado Wenzel (que permite el ingreso de agua a las rugosidades) genera una gran adherencia del fluido a la superficie, en comparación a la baja adherencia del estado Cassie-Baxter.

Cui et al. [87] estudiaron mediante el método de Lattice – Boltzmann el comportamiento de un flujo de agua generado por un gradiente de presión en una tubería con régimen laminar ( $Re = 100$  en todos los experimentos), para observar la longitud que se desplazaba el frente de fluido en un mismo tiempo, para diferentes superficies. Se estudiaron cinco casos con topografías de riblets perpendiculares al flujo, donde se varía la fuerza de la interacción entre los fluidos agua y aire, generando diferentes tipos de superficie. Si bien estas estructuras no son las óptimas para la disminución de las fuerzas de arrastre, ya que al ser perpendiculares al flujo dificultan el avance del fluido, estas esquematizan de muy buena manera el efecto de los espacios de aire en el material. La Figura 35 muestra imágenes para un mismo intervalo de tiempo, en distintas superficies, y se observan las distintas distancias recorridas por el frente de fluido (agua) para distintas mojabilidades del material. Para los distintos casos, se varía el valor de  $G_t$ , que se define como el parámetro de mojabilidad de la superficie y que cuantifica la fuerza de interacción agua/sólido. En el caso de  $G_t < 0.16$ , el material es superhidrofóbico, para  $0.16 < G_t < 0.32$  es hidrofóbico, y  $G_t > 0.32$  corresponde a un material hidrofílico. Cuando el valor de  $G_t$  disminuye, la capacidad de penetración a los espacios entre los riblets del agua también disminuye, por lo cual el comportamiento de la superficie se vuelve más

hidrofóbico. Un aumento en la hidrofobicidad se traduce en un incremento de los espacios de aire en las paredes, oponiendo una menor resistencia al flujo y permitiendo una mayor velocidad para el frente de agua. Se observa que la mayor longitud de avance del frente es lograda por el caso donde el fluido no interactúa con el material, para  $G_t = 0.02$ , donde los autores indican que el ángulo de contacto puede ser considerado como  $\theta = 180^\circ$ . También se indica que el caso más cercano que se podría hacer efectivo en la realidad es  $G_t = 0.1$  (no se indica la equivalencia en ángulo de contacto), donde el sistema se encuentra en estado Cassie-Baxter y el frente interactúa con espacios de sólido y de aire.

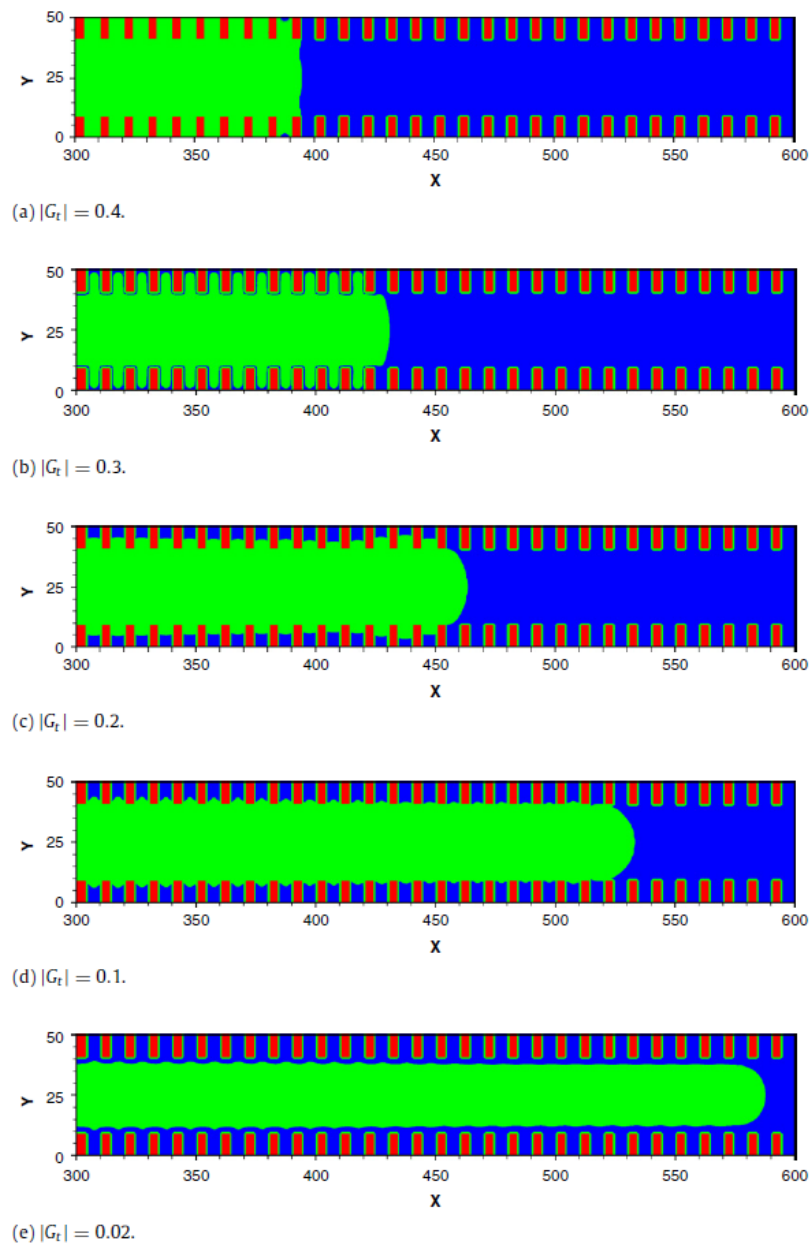


Figura 35: Esquema que representa la longitud de entrada del flujo de agua (verde) en un canal con distintas superficies[87], donde la fuerza de interacción entre el agua y el aire (azul) se ve representado por el parámetro  $G_t$ . El primer caso (a) correspondería a una superficie hidrofílica, mientras que los casos (b) y (c) pueden corresponder a una superficie hidrofóbica en estado Wenzel. El caso (d) correspondería a un estado Cassie-Baxter en una superficie superhidrofóbica, mientras que el caso (e) correspondería a un frente de fluido que “flota” y no interactúa con el material.

Los autores cuantifican la caída de presión utilizando el factor de resistencia friccional para los distintos casos, utilizando la ecuación de Darcy-Weisbach:

$$f = \frac{2\Delta p d}{(|\mathbf{u}|^2 \rho l)}, \quad (35)$$

donde  $d$  representa el tamaño (alto) del canal,  $l$  es la distancia del flujo recorrida en la dirección  $x$ ,  $|\mathbf{u}|$  es la magnitud promedio de la velocidad,  $\rho$  es la densidad y  $\Delta p$  es la caída de presión entre entrada y la salida. Se utiliza la misma velocidad  $u = u_{in}$  en todos los experimentos, la cual implica un  $Re=100$ .

Por otra parte, muestran que existiría circulación en los bolsillos de aire formados en el caso  $G_t = 0.02$  (Figura 36). Finalmente, los autores indican como conclusión teórica que una menor interacción del fluido con la superficie sólida refleja una disminución en la resistencia friccional, lo cual produce una velocidad de deslizamiento del agua y por ende un desplazamiento de la capa límite.

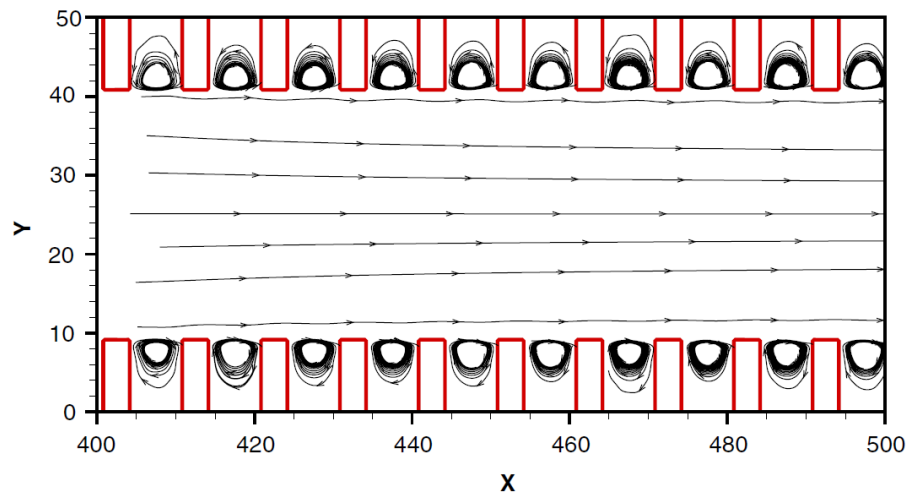


Figura 36: Gráfica que muestra las líneas de corriente para el agua (centro) y el aire (pared) para el caso superhidrofóbico en estado Cassie-Baxter [87], donde  $G_t = 0.02$ .

Si bien se ha observado que la superhidrofobicidad de una superficie contribuye a la disminución del arrastre en flujos turbulentos debido a la estructura jerárquica asociada a su mojabilidad [88], el mecanismo de reducción de arrastre en estos flujos es diferente al caso laminar que se basa en los espacios de aire atrapados entre el fluido y el material. En el caso de los regímenes turbulentos, se ha observado que el fluido ingresa a los espacios de aire debido a las variaciones de presión, por lo cual el mecanismo de disminución de las fuerzas de arrastre cambia. En el caso de superficies con micro canales en un régimen turbulento, es posible lograr una estabilización de los vórtices en la superficie del objeto debido a la microestructura, como se puede observar en el fluido que interactúa con la piel de tiburón (Figura 37). La idea de que las estructuras turbulentas cercanas a la pared, específicamente los vórtices, juegan un rol crítico en la disminución de las pérdidas de carga en un régimen turbulento, es ampliamente aceptada [29].

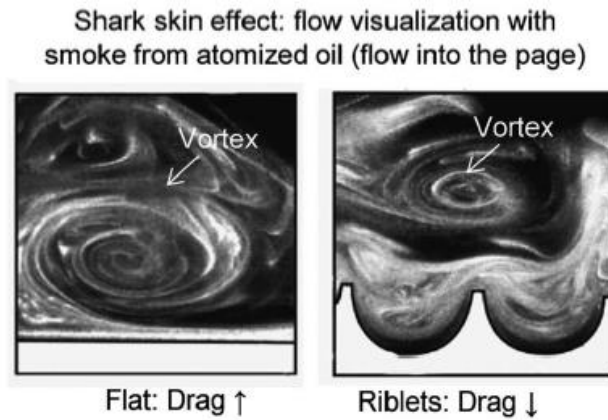


Figura 37: Visualización de las estructuras vorticosas formadas en la piel de tiburón mediante humo de aceite, donde se produce una fijación de los vórtices gracias a la microestructura en forma de canales, disminuyendo la pérdida de carga[23].

La estabilización de los vórtices permite una disminución de la transferencia de momentum en el fluido, lo cual genera una disminución en el espesor de la capa límite (ecuación 16). El fenómeno tiene directa relación con la geometría de la superficie (en el caso de micro canales o riblets, sus dimensiones y espaciamiento). Además de lo anterior, las simulaciones numéricas permiten también establecer una condición de borde donde no se pierdan los espacios de aire contenidos por el material superhidrofóbico. Este efecto se puede observar en las simulaciones numéricas realizadas por Park et al. [29], que muestran la diferencia entre la estructura vorticosa de una pared (inferior) lisa y una superhidrofóbica con espacios de aire (Figura 38), donde para la pared lisa se observa una intensidad de vorticidad mayor (zonas más oscuras) que en el caso superhidrofóbico.

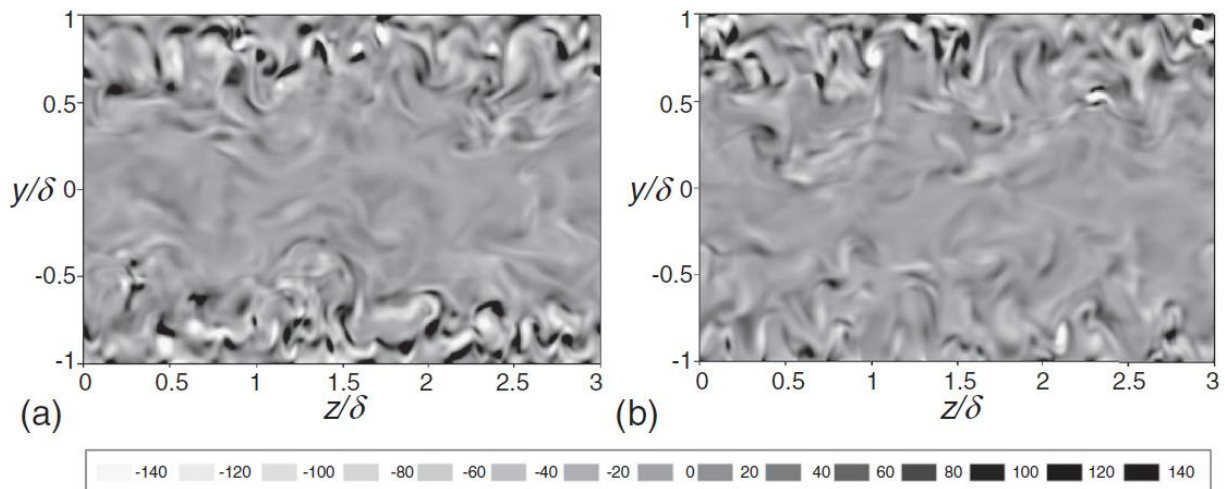


Figura 38: Contornos de vorticidad en la dirección del flujo para (a) un canal con paredes regulares y (b) un canal con una fracción de gas en la superficie inferior de 0.5, debido a la existencia de un recubrimiento superhidrofóbico. Se observa una clara disminución en la intensidad de vórtices para la pared superhidrofóbica[29].

Por otra parte, Jung et al. [25] estudiaron mediante DNS (simulaciones numéricas directas, por su sigla en inglés) el comportamiento de un flujo turbulento sobre una



superficie superhidrofóbica ideal, donde una capa de aire se mantiene a pesar del régimen de flujo (Figura 39). Ellos muestran que, al aumentar el espesor de la capa de aire, la longitud de desplazamiento de la capa límite, la velocidad de deslizamiento y el porcentaje de reducción de las fuerzas de arrastre aumentan. En este caso, los espesores de la capa de aire ( $D$ ) considerados van desde  $0.0002H \leq D \leq 0.05H$ , donde  $H$  es el espesor de la capa de agua que fluye por el canal. Por otra parte, se plantea que en caso de que la capa de aire no muestre recirculación (caso 1, perfil de velocidad lineal) la longitud de desplazamiento se puede calcular como  $\bar{b} = \mu_R D$ , donde  $\mu_R$  corresponde a la razón de viscosidad del líquido y del gas ( $\mu_R = \frac{\mu_l}{\mu_g}$ ), mientras que en caso de que exista recirculación (caso 2, perfil de velocidad cuadrático) esta se puede calcular como  $\bar{b} = \mu_R D/4$ .

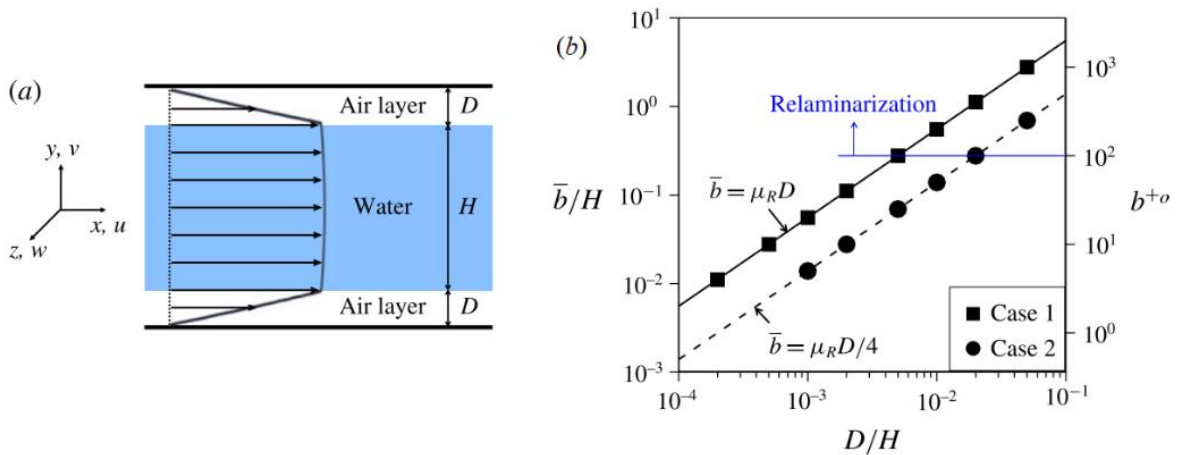


Figura 39: (a) Canal con paredes constituidas por superficies superhidrofóbicas ideales, donde se observa una capa de aire de espesor  $D$  que se mantiene a pesar de que el flujo tiene un régimen turbulento. (b) Relación directamente proporcional para la longitud de desplazamiento de la capa límite  $\bar{b} = \frac{\bar{u}_s}{\left(\frac{\partial \bar{u}_l}{\partial y}\right)_s}$  (donde  $\bar{u}_s$  es la velocidad de deslizamiento promedio y  $\left(\frac{\partial \bar{u}_l}{\partial y}\right)_s$  es el gradiente de velocidad promedio en la interfase),  $b^{+o} = \bar{b}u_{\tau_o}/\nu_l$  (con  $u_{\tau_o}$  la velocidad de corte de la pared sin deslizamiento y  $\nu_l$  la viscosidad del agua), y el espesor de la capa de aire  $D$ . El régimen inicialmente turbulento se vuelve laminar para  $D \geq 0.005H$  que corresponde a  $Re = 132.7$  en el caso 1, y para  $D \geq 0.02H$  que corresponde a  $Re = 136.3$  en el caso 2 [25].

Respecto al efecto de la longitud de desplazamiento ( $b^+$ ) sobre la reducción de las fuerzas de arrastre ( $DR$ ), sus resultados muestran un claro efecto positivo que se debe a un incremento en el espesor de la capa de aire (Figura 40).

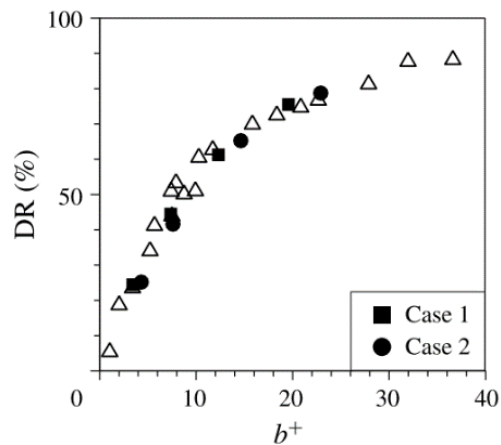


Figura 40: Variaciones de la reducción de las fuerzas de arrastre ( $DR$ ) en relación con la longitud de desplazamiento normalizada  $b^+$  [25]. Los símbolos sin relleno representan resultados de otras publicaciones.

En resumen, la reducción de arrastre y de fricción/adhesión en superficies superhidrofóbicas tiene diferentes mecanismos dependiendo del régimen de flujo: para flujos laminares se basa en la interacción del fluido con una superficie compuesta de espacios de sólido y espacios de aire, mientras que para flujos turbulentos se basa en una estabilización de los vórtices en los espacios donde para el caso laminar se retiene aire, lo que ocurre en superficies con topografías específicas. De lo anterior se deduce que el desarrollo de superficies con estructuras jerárquicas superhidrofóbicas que logren disminuir las fuerzas de arrastre en fluidos permitiría un gran aporte en el transporte de fluidos a diversas escalas, haciéndolo más eficiente y sustentable. Un enfoque interdisciplinario permitirá aprovechar al máximo las infinitas posibilidades que entregan este tipo de superficies.

### 2.2.3 Métodos de medición de la disminución de las fuerzas de arrastre

En esta revisión bibliográfica se encuentran comúnmente tres métodos experimentales para la medición de la disminución de la fuerza de arrastre que ejerce una superficie sobre un fluido (o viceversa):

2.2.3.1 *Medición de la pérdida de carga (caída de presión):* mediante la implementación de montajes experimentales de tipo canal, es posible medir la pérdida de carga en dos puntos del sistema, tanto para flujos laminares como para turbulentos. Como se mencionó anteriormente (ecuaciones 20-22), los valores de caída de presión pueden relacionarse directamente con valores de longitud de desplazamiento, pero no es una medición directa de la variación de la fuerza ejercida por la superficie. Distintos autores han utilizado esta técnica [12, 19, 53, 89], sin embargo su implementación puede presentar importantes dificultades. En el manual “Experimental Fluid Mechanics Handbook” [90] se indica que detalles muy finos, tales como el punto de unión de una tubería de medición de presión (ej. altura de columna de agua) con la superficie, pueden afectar fuertemente las mediciones. Por otra parte, se debe considerar la longitud de entrada del flujo para poder obtener mediciones de presión reproducibles [91], lo cual no siempre se ha considerado en los trabajos revisados, donde se mide la diferencia de presión entre la entrada y la salida de los canales [89].

2.2.3.2 *Obtención y análisis del perfil de velocidad:* la técnica experimental Particle Image Velocimetry (PIV, por su sigla en inglés) es ampliamente utilizada para observar perfiles de velocidad en general, y se ha reportado también en flujos sobre superficies superhidrofóbicas [56, 92, 93]. En ella, pequeños trazadores no boyantes (comúnmente fluorescentes e iluminados con una hoja láser), se adicionan al fluido para determinar las líneas de flujo de este, a través del estudio de imágenes obtenidas a una rapidez suficiente para poder detectar la variación en la posición y por ende la velocidad de una partícula con el paso del tiempo. Este análisis se lleva a cabo mediante herramientas computacionales, que permiten obtener el perfil de velocidad del flujo. La herramienta da a conocer directamente la velocidad de deslizamiento en la pared donde interacciona el fluido con la superficie. Debido a las dimensiones de la capa límite, para detectar su desplazamiento es necesario utilizar la técnica de micro-PIV [26], que se sabe es capaz de medir una longitud de deslizamiento tan pequeña como 100 nm.

2.2.3.3 *Medición de fuerza:*

- **Reómetros:** a pesar de su baja resolución para la obtención de la longitud de desplazamiento ( $< 1 \mu\text{m}$ ) [26], los reómetros comerciales entregan valores del esfuerzo de corte que debe ejercer el equipo para alcanzar una misma velocidad de flujo en distintas superficies. Equipos más sofisticados permitirán el control de la temperatura del sistema y otros parámetros que contribuyen enormemente a la reproducibilidad de los experimentos. Además, como los flujos reométricos generados no son inducidos por diferencias de presión, resulta más factible conservar los espacios de aire formados en las superficies superhidrofóbicas. Sin embargo, los reómetros utilizan soluciones a flujos conocidos para el cálculo de los parámetros experimentales (ej. Taylor-Couette), las cuales no se podrían aplicar de manera directa para materiales rugosos. Para el caso de recubrimientos en aerosol, existen trabajos donde este se ha aplicado directamente en el rotor de un reómetro de Taylor-Couette [17]. Otros autores han utilizado el reómetro de cono y plato [81], donde se ha incorporado en el plato del equipo una placa de la superficie a estudiar.
- **Túneles de agua:** han sido utilizados en diversos trabajos [30, 40, 94], con la finalidad de cuantificar el efecto de recubrir un objeto con la superficie desarrollada e introducirlo al túnel para observar su comportamiento. Esta técnica es útil para los casos laminares y turbulentos. Por ejemplo, Krupenkin et al. [30] realizaron mediciones para regímenes laminares y turbulentos estudiando la desviación de una placa con una superficie superhidrofóbica. Los túneles de agua, así como los de viento, permiten también suspender un objeto en el fluido y observar su inclinación al enfrentarse a diferentes flujos con distintas superficies. Esto facilita una instancia visual que entregaría de manera simple una primera noción del efecto de un recubrimiento superhidrofóbico.
- **Medición de la velocidad:** se realiza una comparación de la velocidad de un objeto variando las características de su superficie. McHale et al. [95] desarrollaron un montaje experimental donde dejaron caer esferas con distintas superficies y determinaron visualmente la velocidad terminal de cada una (Figura 41).

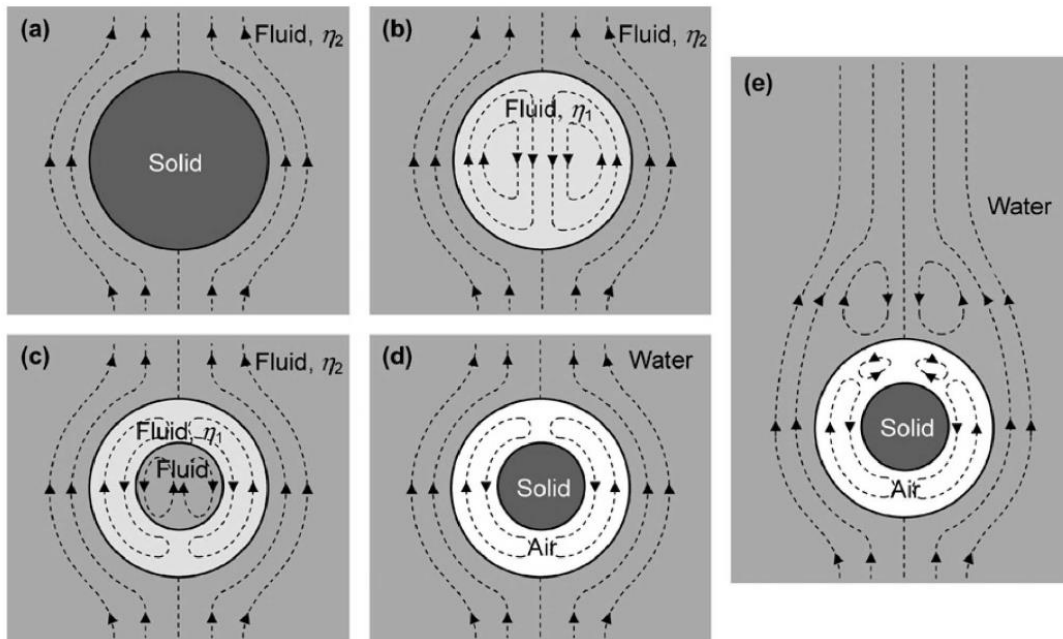


Figura 41: Posibles patrones para las líneas de corriente en esferas que caen en un fluido de viscosidad  $\eta_2$ : (a) esfera sólida que presenta arrastre de Stokes, (b) esfera compuesta por un fluido de viscosidad  $\eta_1$  que presenta arrastre de Hadamard-Rybczynski, (c) esfera fluida encapsulada en un fluido de viscosidad  $\eta_1$ , (d) esfera sólida encapsulada en aire fluyendo en agua y (e) el mismo caso anterior a un mayor número de Reynolds [96].

Gracias a la circulación de aire generada en los espacios de las superficies superhidrofóbicas, el balance de fuerzas en una esfera que cae será diferente al caso de una superficie lisa, por lo cual su velocidad terminal deberá ser teóricamente mayor. Los autores observaron incrementos en la velocidad terminal que corresponden con reducciones en las fuerzas de arrastre de entre un 5 y un 10%.

Otros autores han reportado el uso de pequeños modelos de barcos construidos con superficies superhidrofóbicas, para comprobar su efecto en la velocidad que puede alcanzar un vehículo en el agua dada cierta inyección de potencia, a través de un motor [97–99] (Figura 42), comprobando una mayor eficiencia del desplazamiento para los casos superhidrofóbicos.

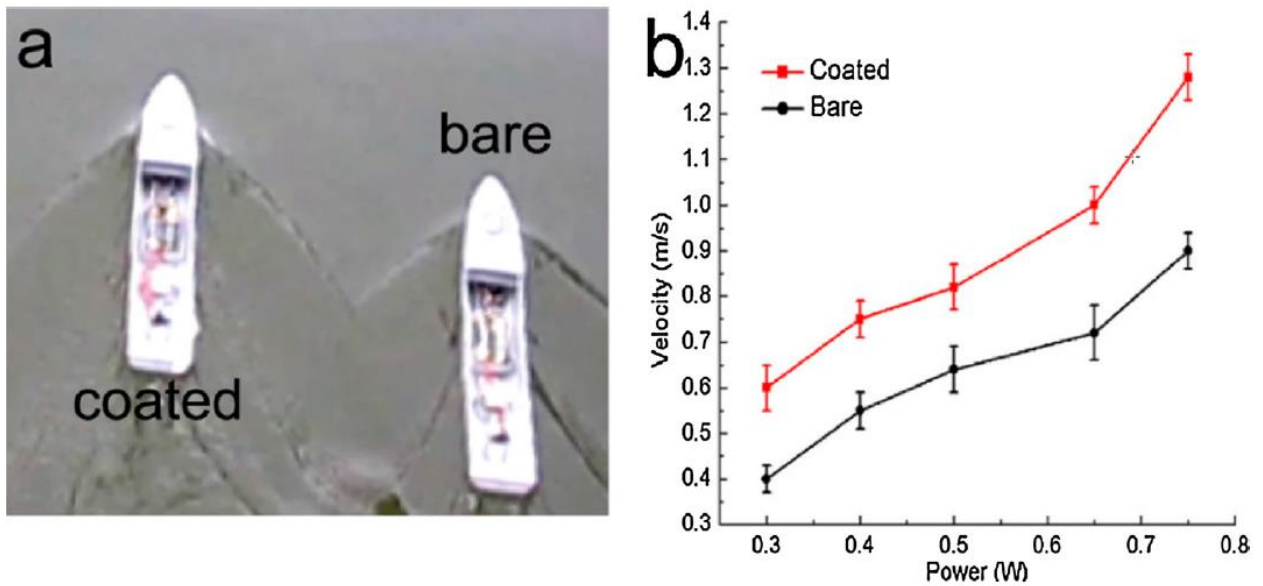


Figura 42: (a) Prueba con las naves recubierta (coated) y lisa (bare) para una potencia de 5 W, (b) comparación de la velocidad alcanzada por ambas naves aplicando diferentes potencias [97].

- Fuerza de adhesión** de una superficie al agua: por ejemplo, Gogte et al. [100] llevaron a cabo experimentos en superficies inclinadas ( $1-3^\circ$ ), con la finalidad de observar la velocidad de gotas ( $1.5 \text{ mm}$  de radio) que caen sobre tres superficies superhidrofóbicas diferentes. Para esto, recubrieron placas de acrílico (superficie lisa) y papel lija de dos profundidades diferentes ( $8$  y  $15 \mu\text{m}$ ) con una película de silica mediante aerogel. Sus resultados muestran que las superficies de estructura jerárquica (papel lija) permiten una mayor velocidad de desplazamiento de las gotas sobre las superficies inclinadas, en comparación a la superficie lisa recubierta (Figura 43). Los autores atribuyen este comportamiento al aire atrapado en la microestructura del papel lija.

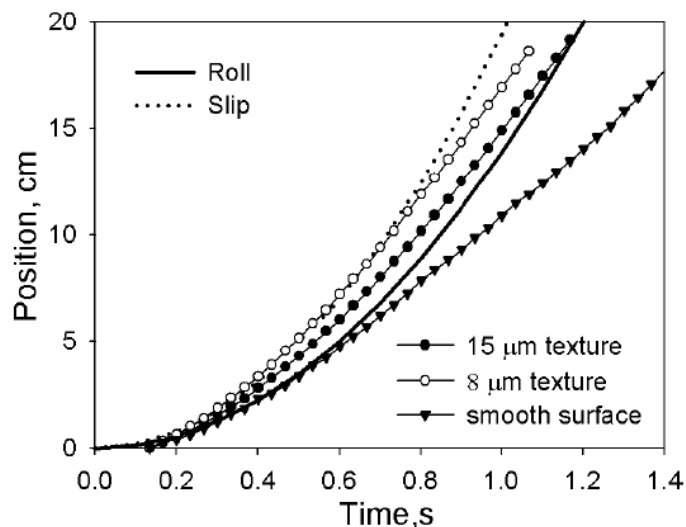


Figura 43: Gráfica que muestra la posición de una gota de agua en función del tiempo, para tres superficies superhidrofóbicas inclinadas ( $2^\circ$ ): lisa (smooth), papel lija de  $8 \mu\text{m}$ , y papel lija de  $15 \mu\text{m}$  [100].

Nilsson et al. [101] también estudiaron el movimiento de gotas sobre superficies inclinadas ( $5-13^\circ$ ), esta vez de teflón lijado (con papel lija de variadas dimensiones para

obtener la mojabilidad deseada). En este caso, todas las superficies mostraban un ángulo de contacto de avanzada de  $150^\circ$ , sin embargo, su histéresis variaba entre  $3$  y  $30^\circ$ . Las gotas se ubicaron en placas que contenían superficies con distinta porosidad, para observar su comportamiento al cambiar de medio. Los autores indican que cuando una gota pasa de una superficie de baja histéresis a una de alta histéresis, parte de la energía cinética de la gota se transforma a energía interfacial, y se observa que la línea de contacto posterior de la gota se deforma. Por el contrario, cuando la gota pasa de una superficie que produce alta histéresis a una de baja histéresis, esta aumenta su velocidad y recupera esfericidad. Esta transición también afecta la trayectoria de la gota, como se puede observar en la Figura 44.

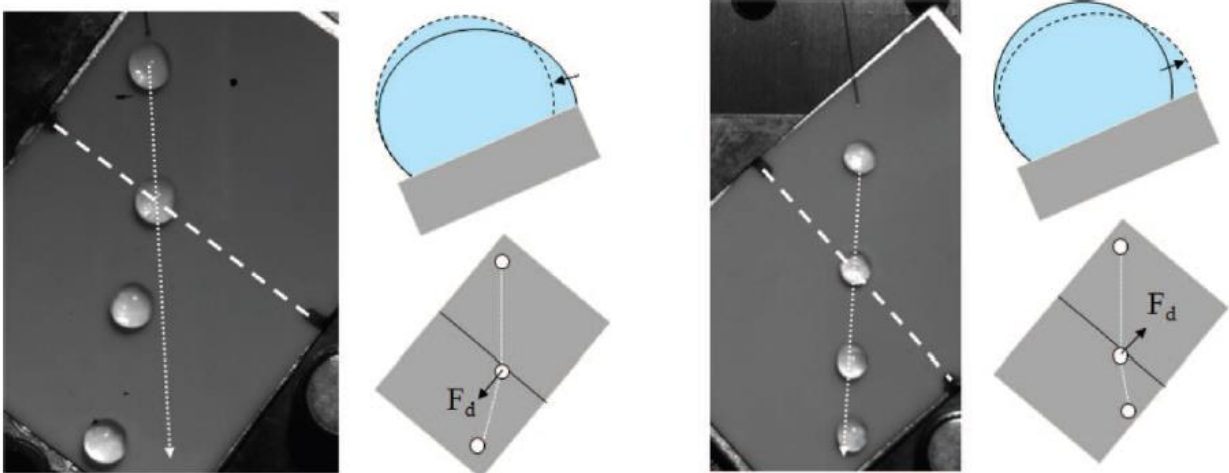


Figura 44: Muestra de la trayectoria de gotas de agua y sus transiciones [101]: (izquierda) desde una superficie de alta histéresis a una de baja histéresis, donde se observa que la trayectoria de la gota se curva, (derecha) desde una superficie de baja histéresis a una de alta histéresis, donde la trayectoria de la gota se mantiene recta. Lo anterior se debe a la variación en la forma de la gota respecto al ángulo de retroceso, para los distintos valores de histéresis.

Zhao et al. [102] desarrollaron una superficie biomimética de la hoja de la flor de loto utilizando una nanoestructura de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , que se caracteriza por tener la cara superior superhidrofóbica y la inferior superhidrofílica, lo cual le permite flotar manteniendo su posición en un volumen de agua, aferrándose a la superficie incluso bajo la presencia de corrientes de aire. Mediante experimentos en una cascada de agua (Figura 45), los autores muestran cómo la superficie superhidrofílica genera adhesión entre el agua y un pequeño bote que mantiene una trayectoria estable, mientras que la superficie superhidrofóbica solo percibe la fuerza boyante de la interacción con el fluido y no impide el desprendimiento del bote.

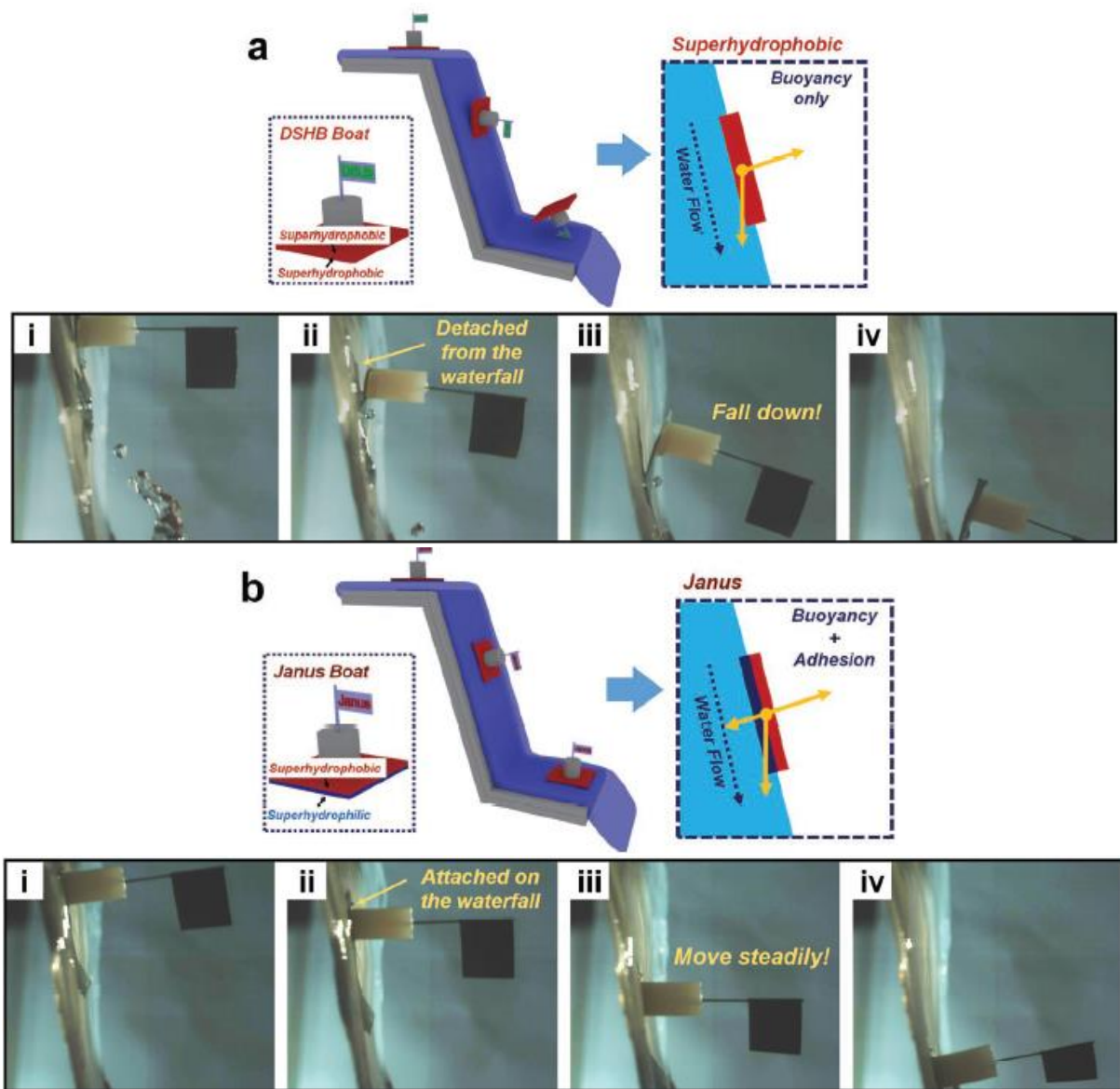


Figura 45: Experimentos con botes de cobre (ancho 0.5 cm y largo 3 cm) fabricados con la superficie biomimética de la flor de loto [102]. El caso (a), donde la cara inferior del bote es superhidrofóbica, no presenta adhesión al agua y el bote se desprende de su superficie en la caída de la cascada. En el caso (b), donde la cara inferior es superhidrofílica, el bote se adhiere al fluido y desciende la cascada sin voltearse.

Por otra parte, distintos autores [15, 33] han reportado que la adhesión de una superficie superhidrofóbica con una gota de agua que cae sobre ella también depende de su velocidad, ya que si esta permite el ingreso del fluido a la topografía al caer y no permite la existencia de los espacios de aire, existirá adhesión a pesar de la característica intrínseca del material.

- **Flotabilidad:** se han reportado variaciones en la flotabilidad de objetos con superficies superhidrofóbicas, ya que es sabido que estas superficies tienden a flotar en la interfase agua/aire [102]. En estos casos, se compara la posición de objetos idénticos con superficies de control (no superhidrofóbicas) y otros con superficies

superhidrofóbicas, recordando que el arrastre que percibe un objeto en contacto con agua dependerá del área que se encuentre en contacto con el fluido (ecuación 17). Zhan et al. desarrollaron una superficie superhidrofóbica hecha de placas de aluminio procesadas con pulsos electromagnéticos y sumergidas en ácido esteárico (0.01 M). Esta se caracteriza por mostrar alta flotabilidad para aplicaciones acuáticas, inspirándose por el comportamiento de la araña *A. aquatica* que tiene la capacidad de atrapar aire en su superficie superhidrofóbica y sobrevivir bajo el agua. Los autores crearon un dispositivo compuesto por dos placas superhidrofóbicas unidas por un poste plástico, donde las caras interiores del objeto son superhidrofóbicas y por ende capaces de almacenar aire (Figura 46). Al sumergir esta estructura y una de control (hidrofílica) utilizando un peso, el dispositivo con paredes superhidrofóbicas es capaz de atrapar aire y posteriormente emerger en la superficie, mientras que el dispositivo de control se mantiene en el fondo del recipiente.

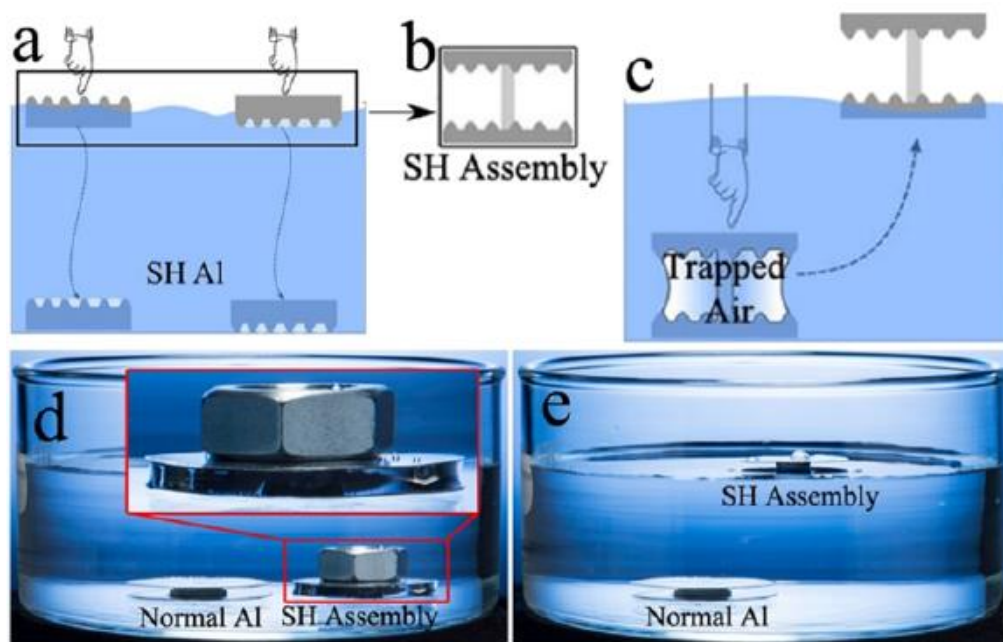


Figura 46: Principio de diseño del dispositivo superhidrofóbico (SH) con alta flotabilidad, confeccionado con placas de aluminio [103]. (a) La superficie SH atrapa aire al sumergirse con la topografía hacia arriba o hacia abajo. (b) Se unen ambas orientaciones con un poste plástico. (c) Se sumerge la estructura y flota en la superficie del agua. (d-e) Al sumergir un dispositivo de control, este se deposita en el fondo, mientras que el SH flota al remover el peso.

Los autores Hwang et al. [99] desarrollaron un recubrimiento superhidrofóbico utilizando H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilano (PFOTES), nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y etanol. En este trabajo, reportan que el recubrimiento es capaz de lograr que placas de vidrio floten en la superficie del agua (a diferencia del control que se deposita en el fondo del recipiente), tanto si se tratan los bordes de la placa como su superficie completa, soportando incluso peso sobre la placa (Figura 47).



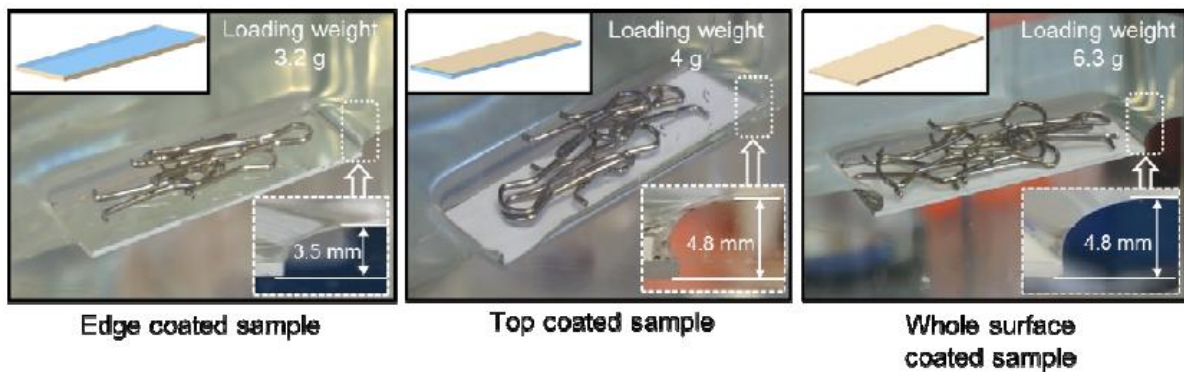
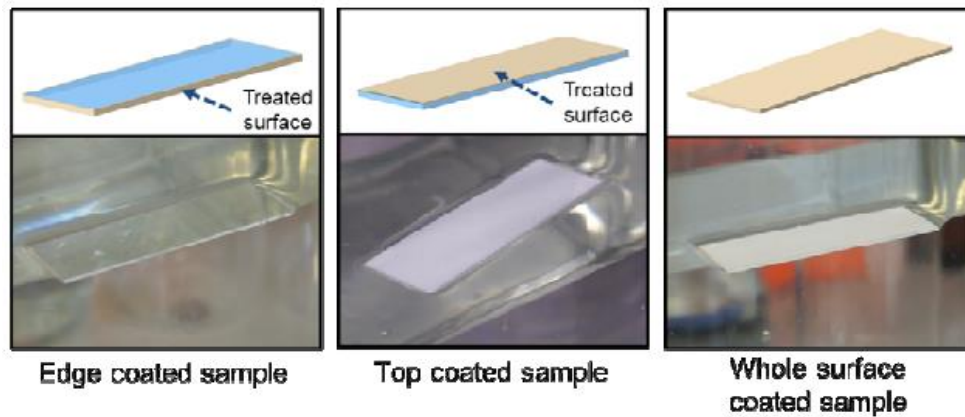


Figura 47: Experimentos de flotabilidad para una placa de vidrio tratada con un recubrimiento superhidrofóbico de PFOTES,  $\text{npTiO}_2$  y etanol [99]. Las tratadas pueden soportar distinto peso según el área recubierta, desde solo los bordes hasta la superficie completa, donde se puede observar una curvatura en la superficie del agua.

Dada la facilidad de la impresión 3D para lograr las más diversas formas y objetos, su uso para la observación de la flotabilidad de un objeto presenta una posibilidad factible para un estudio experimental de los distintos casos a estudiar.

## **Capítulo 3: Hipótesis y objetivos**

### **3.1 Hipótesis**

Es posible disminuir la adhesión y la fuerza de arrastre ejercida por una superficie superhidrofóbica biomimética basada en la topografía jerárquica de hoja de arroz sobre un fluido (agua) debido a la formación de un estado Cassie-Baxter.

La impresión 3D por estereolitografía permitirá generar una superficie con microestructura de canales o riblets, la que luego de ser recubierta con nanopartículas aportará una estructura jerárquica y logrará un cambio en la mojabilidad del material desde hidrofílica a superhidrofóbica, que permitirá reducir la fuerza de arrastre.

### **3.2 Objetivo general**

Disminuir la adhesión y la fuerza de arrastre ejercida por una superficie sobre un fluido (agua) en régimen de flujo laminar, a través del desarrollo de una nueva superficie biomimética superhidrofóbica basada en la topografía de la hoja de arroz mediante impresión 3D.

### **3.3 Objetivos específicos**

*Objetivo 1:* Validar el mecanismo de reducción de las fuerzas de arrastre en superficies biomiméticas de la hoja de arroz mediante simulaciones numéricas, relacionando la existencia de espacios de aire atrapado con la generación de una velocidad de deslizamiento en la capa límite.

*Objetivo 2:* Producir una superficie con topografía basada en la hoja de arroz mediante la impresión 3D por estereolitografía de una superficie polimérica, con una posterior modificación superficial con nanopartículas, que presente características superhidrofóbicas.

*Objetivo 3:* Relacionar la topografía y la estructura química de la nueva superficie con su mojabilidad, mediante la medición del ángulo de contacto estático y dinámico.

*Objetivo 4:* Relacionar experimentalmente la mojabilidad del material con la disminución de las fuerzas de arrastre en el fluido.

# **Capítulo 4: Métodos experimentales**

#### 4.1 Esquema matemático y simulaciones numéricas

Se llevan a cabo simulaciones numéricas para analizar el efecto de los espacios de aire que se espera estén presentes en la superficie biomimética al interactuar con agua. Con este propósito, se utiliza el software FreeFem++ (v. 4.6) para resolver las ecuaciones de Navier-Stokes dentro de un canal rectangular. Este es un software gratis y de fuente abierta, diseñado para resolver ecuaciones diferenciales parciales (EDP) utilizando el método de los elementos finitos (MEF). El esquema matemático modelará un flujo de agua dentro de un canal rectangular sin paredes laterales, dada la naturaleza periódica del sistema. En el caso de control (Figura 48a, izquierda), las paredes superior e inferior del canal estarán constituidas por el polímero plano sin recubrir, lo cual implica una condición de borde de no deslizamiento. En el caso biomimético (Figura 48a, derecha), la pared inferior contará con un microcanal de dimensiones biomiméticas, que contendrá aire atrapado. La geometría del material biomimético y el eje de coordenadas utilizado para la definición del esquema matemático se muestra en la Figura 48b. A diferencia de los resultados presentados por Cui et al. en la Figura 35, en estas simulaciones el flujo avanza en dirección paralela a los microcanales (eje  $x$  de la Figura 48b), y no en dirección perpendicular a ellos.

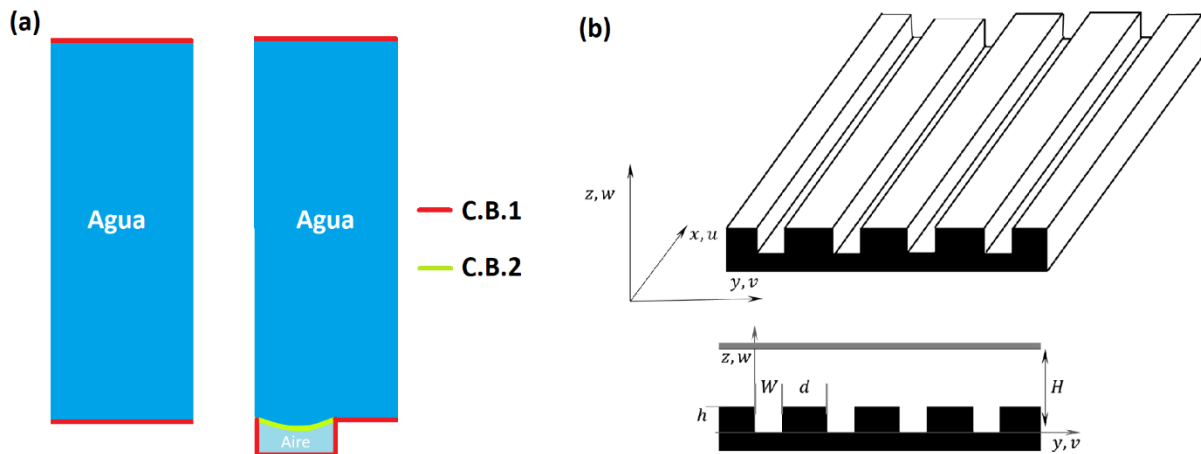


Figura 48: (a) Esquema del canal rectangular a simular, donde la imagen de la izquierda muestra el caso de control (material plano sin recubrimiento) y la de la derecha muestra el caso con un microcanal de dimensiones biomiméticas en la pared inferior. Las distintas condiciones de borde se indican en cada esquema, donde C.B.1 indica no deslizamiento y C.B.2 continuidad de esfuerzo de corte y velocidad. Las paredes laterales se encuentran libres. (b) Esquema geométrico de la superficie biomimética, incluyendo el eje coordenado. Aquí,  $h$  corresponde a la altura del riblet,  $W$  al ancho del microcanal,  $d$  al ancho del riblet y  $H$  a la distancia entre el fondo del microcanal y la pared superior del canal. Por otra parte,  $(u, v, w)$  corresponden a las componentes de la velocidad en  $(x, y, z)$ .

El fluido principal será agua destilada a condiciones ambiente, y el flujo será generado por un gradiente de presión entre la entrada y la salida del canal. Estas simulaciones buscan comparar los perfiles de velocidad obtenidos para cada configuración de canal teniendo igualdad de gradiente de presión, utilizando este parámetro para inducir el flujo permitiendo un régimen laminar, para asegurar la existencia de los espacios de aire en la superficie biomimética. Ambos canales tienen iguales: altura  $H = 9,5 \cdot 10^{-4}$  m (sin incluir el microcanal) considerada desde la interfase aire-agua en el caso del canal biomimético, y ancho de  $2 \cdot 10^{-4}$  m, y además el ancho del microcanal es de  $1 \cdot 10^{-4}$  m y su altura es

de  $5 \cdot 10^{-5}$  m (dimensiones biomiméticas de la hoja de arroz). La velocidad promedio para cada sistema se calcula considerando el área del canal por donde fluye el agua, que es equivalente para ambas configuraciones. Dada la periodicidad del sistema, no existen paredes laterales. Según las dimensiones del canal, los gradientes de presión utilizados son de 100, 500, 1000, 5000 y 10000 Pa m<sup>-1</sup>.

Tanto el aire que se encuentra en los espacios entre los microcanales como el agua serán considerados incompresibles, ya que el gradiente de presiones aplicado alcanza a un máximo de 10000 Pa/m (lo cual genera velocidades considerablemente menores a la del sonido, con un número de Mach máximo de  $3 \cdot 10^{-3}$ ), y el sistema es isotérmico.

Las condiciones de borde a considerar serán las siguientes:

C.B.1: Condición de no deslizamiento en la interfaz material sólido-fluido.

C.B.2: Continuidad del esfuerzo de corte y las velocidades en la interfaz aire-agua.

Considerando un flujo plenamente desarrollado, donde el fluido avanza en dirección paralela a los microcanales (canal infinitamente largo en la dirección  $x$ ), se tiene una velocidad  $u = f(y, z)$ . Por esto,

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial w}{\partial x} = 0. \quad (36)$$

Para fluidos incompresibles, la ecuación de continuidad de masa se reduce a:

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0, \quad (37)$$

donde  $\mathbf{V}$  corresponde al vector de velocidades del flujo. Como este último es laminar, paralelo a los microcanales, no se inducen corrientes secundarias. Luego,  $v = w = 0$ . Las ecuaciones de conservación de momentum para cada eje coordenado son las siguientes:

$$\rho \left( u \frac{du}{dx} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right), \quad (38)$$

$$\rho \left( u \frac{dv}{dx} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right), \quad (39)$$

$$\rho \left( u \frac{dw}{dx} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right). \quad (40)$$

Las condiciones del problema reducen estas ecuaciones a:

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right), \quad (41)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial y}, \quad (42)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial z}. \quad (43)$$

Las ecuaciones anteriores son válidas para las dos fases (o sea:  $u \rightarrow u_{aire}$  y también  $u \rightarrow u_{agua}$ ). Lo mismo ocurre para la presión. Respecto a las condiciones de borde, estas se reducen a:

- CB1: Condición de no deslizamiento en la interfase sólido/fluido.

Para la pared superior:

$$z = H, \forall x, y \rightarrow u = v = w = 0. \quad (44)$$

En caso de que se consideren paredes verticales en  $y = 0$  e  $y = A$ , con  $A$  siendo el ancho del ducto, las condiciones de borde de no deslizamiento serán:

$$y = 0, 0 \leq z \leq H, \forall x \rightarrow u = v = w = 0, \quad (45)$$

$$y = A, 0 \leq z \leq H, \forall x \rightarrow u = v = w = 0. \quad (46)$$

Si no hay presencia de paredes laterales, basta modelar un microcanal, o sea:  $0 \leq y \leq W + d$ , con las condiciones de borde:

$$y = 0; y = W + d; h \leq z \leq H \rightarrow \frac{\partial u}{\partial y} = 0. \quad (47)$$

Las condiciones de borde de las Eqs. 44-47 se aplican para el agua. Por otra parte, para el aire:

$$y = 0, \quad 0 \leq z \leq h; \quad y = W, \quad 0 \leq z \leq h; \quad z = 0, \quad 0 \leq y \leq W \rightarrow u = 0. \quad (48)$$

- CB2: Continuidad de velocidad y esfuerzo de corte en la interfaz aire-agua de la pared inferior.

$$z = h; \quad 0 \leq y \leq W \rightarrow u_{aire} = u_{agua}, \quad (49)$$

$$z = h; \quad 0 \leq y \leq W \rightarrow \mu_{aire} \frac{\partial u_{aire}}{\partial z} = \mu_{agua} \frac{\partial u_{agua}}{\partial z}. \quad (50)$$

Por otra parte, para plantear la forma de la interfase aire-agua en el microcanal, es necesario considerar el efecto de la tensión superficial en la curvatura. Para esto, se utilizará la expresión planteada por Rothstein et al. [80] para superficies superhidrofóbicas con topografía de riblets de sección rectangular (Figura 23, ecuación 51):

$$\Delta p_{max} = p_{water} - p_{air} = -\frac{2\gamma \cos \theta_A}{w}, \quad (51)$$

donde  $\Delta p_{max}$  corresponde al gradiente máximo de presión en la interfase agua-aire antes de que el agua ingrese al microcanal,  $\gamma$  corresponde a la tensión interfacial agua-aire,  $\theta_A$  corresponde al ángulo de avanzada perpendicular a los microcanales, y  $w$  a la separación

entre riblets o ancho del microcanal. Esta expresión se iguala al Teorema de Laplace (ecuación 31), que relaciona la diferencia de presiones con la curvatura de la superficie.

$$-\frac{2\gamma \cos \theta_A}{w} = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

Donde  $R_1$  corresponde al radio de curvatura en el plano  $(y, z)$  de la Figura 48b, y  $R_2$  es el radio de curvatura en el plano  $(x, z)$ . Como el largo de los microcanales es mucho mayor que su ancho, se considera que  $R_2 \rightarrow \infty$ , y el radio de curvatura de la interfase se puede definir como:

$$R_1 = -\frac{w}{2 \cos \theta_A}. \quad (52)$$

Para estimar este valor, se considerará  $\theta_A = 150^\circ$ , valor mínimo del ángulo de contacto de avanzada en superficies superhidrofóbicas. Reemplazando el ancho del microcanal ( $1 \cdot 10^{-4}$  m) y el ángulo de contacto en la ecuación 52, se obtiene:

$$R_1 = 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Esta curvatura corresponde al escenario donde el gradiente de presión es máximo, es decir, es inminente que el agua ingrese a los espacios de aire. Ya que la simulación numérica no busca representar este escenario de presión crítica, se utilizará una interfase con un radio de curvatura  $R = 2R_1$ . La Figura 49 muestra la forma de la interfase según los valores de radio de curvatura  $R_1$  y  $R$ .

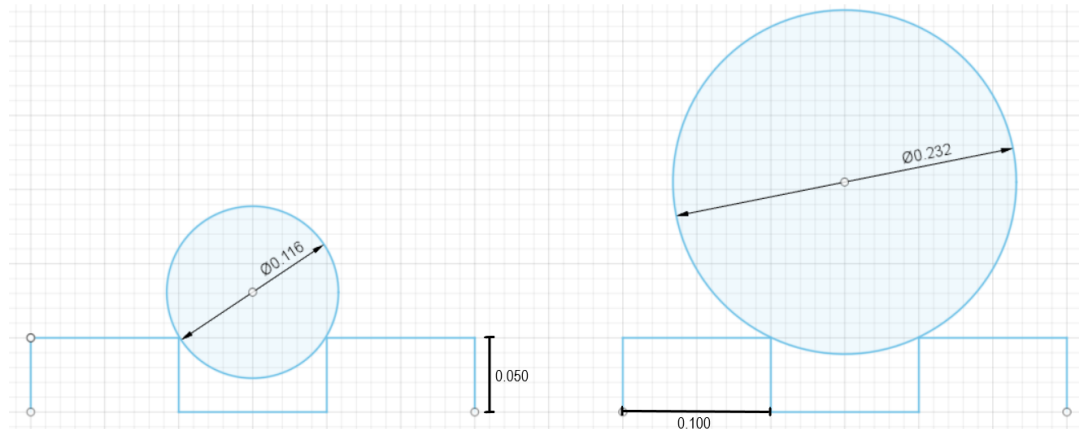


Figura 49: Esquema que muestra la curvatura de la interfase aire-agua con el radio crítico  $R_1 = 0.58$  mm (izquierda) y  $R = 2R_1 = 0.116$  mm (derecha). Las medidas se encuentran en mm.

Con lo anterior, se espera poder evaluar el efecto de la presencia de los espacios de aire en el perfil de velocidad, la velocidad máxima, la velocidad de deslizamiento, el esfuerzo de corte ejercido por la pared y el factor de fricción, en comparación con una superficie lisa.



## 4.2 Impresión 3D de los microcanales

Los microcanales fueron diseñados utilizando el software Autocad (v. 2021), considerando las dimensiones características de la hoja de arroz [43]. Estas corresponden a riblets con una altura de 50  $\mu\text{m}$ , un ancho de 100  $\mu\text{m}$  y una distancia entre picos de 200  $\mu\text{m}$ , como se muestra en la Figura 50. También se diseñaron superficies lisas (sin microcanales) como control, con el objetivo de estudiar el efecto de los distintos niveles de la estructura jerárquica. Se determina que la separación de 100  $\mu\text{m}$  entre microcanales será el valor único y máximo a caracterizar, ya que más allá de ser este el valor biomimético, Wu et al. [43] reportan que sobre este valor la adhesión del material a una gota de agua aumenta significativamente, ya que la gota ingresa a los espacios de aire para riblets entre 10 y 60  $\mu\text{m}$  de altura.

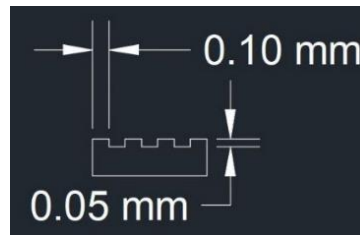


Figura 50: Diseño de la topografía micrométrica para la superficie biomimética de la hoja de arroz, realizado en Autocad.

Para la fabricación del material biomimético, los diseños fueron impresos utilizando una impresora 3D por estereolitografía de la marca Formlab (USA), modelo Form 2 (Figura 51). Esta impresora utiliza un láser de 405 nm para solidificar una resina fotocurable capa por capa. La resina corresponde al tipo Clear de la marca Formlab, que permite la máxima resolución de la impresora (25  $\mu\text{m}$ ). Según el fabricante, la resina está compuesta de (%p/p): dimetacrilato de uretano (55-70), monómeros de metacrilato (15-25) y un fotoiniciador (< 0.9) [104].

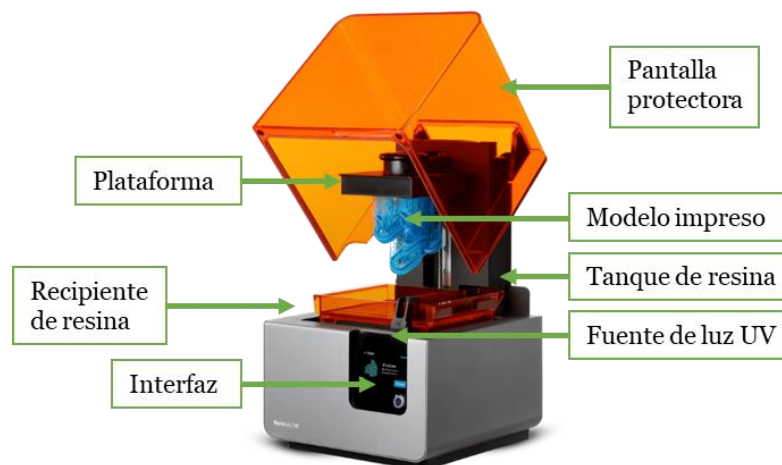


Figura 51: Impresora 3D por estereolitografía de la marca Formlabs modelo Form 2 [105]. Se observa en color azul un modelo impreso, sostenido por una plataforma que se sumerge en un estanque de resina líquida cada vez que el sistema de luz UV genera una nueva capa de material rígido.

### 4.3 Modificación superficial con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

El recubrimiento hidrofóbico se prepara según Zhang et al. [106], y consiste de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (22 y 100 nm, Sigma-Aldrich, China y Alemania) modificadas con HTMS (hexadeciltrimetilsiloxano, por su sigla en inglés) (grado técnico, Sigma-Aldrich, Alemania) en etanol absoluto (grado p.a., Merck, Alemania) como solvente. Los autores recomiendan el uso de nanopartículas de dos tamaños para incrementar la rugosidad de la superficie. La síntesis del recubrimiento tiene las siguientes etapas: (i) mezclar 1.58 ml de HTMS con 201.6 ml de etanol absoluto; (ii) a la mezcla anterior, se agregan 8.4 g de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de 22 nm, y se mezclan mediante agitación magnética por 2 h; (iii) luego, se agregan 8.4 g de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de 100 nm, y se mezclan mediante agitación magnética por 0.5 h, y (iv) finalmente, la mezcla se somete a agitación en baño ultrasónico por 2.5 h, hasta que se observa una suspensión uniforme. La reacción química que acontece en este proceso se esquematiza en la Figura 52.

Se utilizó la técnica de recubrimiento por inmersión (*dip coating*, por su nombre en inglés) para aplicar la suspensión de nanopartículas modificadas sobre las superficies impresas, donde el material es sumergido una vez por capa absorbida. Luego, las muestras son secadas en una estufa a 60 °C durante 1 h. Después, la muestra es lavada mediante agitación en baño ultrasónico con etanol (grado técnico, Avalco, Chile) como solvente por 2 minutos para remover el exceso de recubrimiento. Finalmente, las superficies recubiertas se secan durante 15 minutos en la estufa a 60 °C, para luego repetir el procedimiento, y así obtener las dos capas finales (todas las muestras recubiertas cuentan con dos capas de recubrimiento). Una de las ventajas de esta técnica es que el recubrimiento puede ser retocado las veces que sea necesario en caso de existir pérdidas de material por abrasión o imperfecciones en el proceso de recubrimiento. Dado que se han reportado reacciones fotocatalíticas para las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> [107], las muestras deben almacenarse protegidas de la luz.

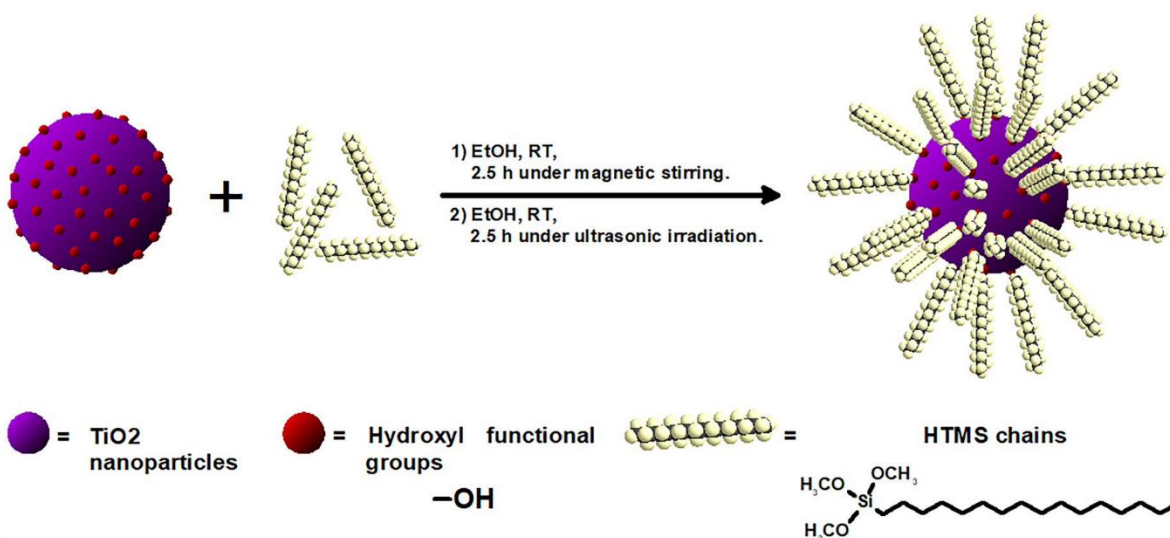


Figura 52: Ilustración que muestra la reacción de modificación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mediante HTMS.

#### 4.4 Caracterización de la superficie

La topografía de la superficie fue observada mediante un microscopio óptico Leica DMLS equipado con una cámara Leica MC170 HD, y un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM, por su sigla en inglés) FEI Quanta™ 250 FEG SEM equipado con un detector para análisis elemental (EDAX Octane SDD EDS). La modificación fisicoquímica de la resina y las nanopartículas fue estudiada mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por su sigla en inglés). Los espectros ATR-FTIR fueron adquiridos desde un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iS 10, equipado con un accesorio de cristal de diamante monolítico ATR Smart iTX.

#### 4.5 Medición del ángulo de contacto

Como se mencionó anteriormente, una superficie superhidrofóbica no adherente será aquella que muestre un ángulo de contacto estático  $\theta > 150^\circ$ , una baja histéresis de ángulo de contacto (diferencia entre el ángulo de escurrimiento de avance y el de retroceso) ( $< 10^\circ$ ), un bajo ángulo de deslizamiento ( $< 5^\circ$ ) y una alta estabilidad en el estado Cassie-Baxter. Para medir estos parámetros, se utiliza una herramienta llamada goniómetro, un equipo que deposita mediante control computacional una gota de volumen definido sobre la superficie, a través de una jeringa. El volumen utilizado varía entre los 3 – 5  $\mu\text{L}$ , con la finalidad de que la curvatura de la gota no se vea afectada por su peso (número de Bond  $Bo = \frac{\rho g d^2}{\gamma} < 1$ , donde  $d$  corresponde al diámetro de la gota) [85]. Este tipo de equipo cuenta con un sistema óptico que recopila imágenes y permiten conocer el valor del ángulo de contacto dinámico y estático. Para el caso del ángulo de contacto estático, basta con depositar la gota en la superficie y captar una imagen. Sin embargo, para el ángulo de contacto dinámico, existen diferentes formas de medirlo (Figura 53):

- a. Modificación dinámica del volumen de la gota (Figura 53a): el ángulo de contacto es medido agregando lentamente volumen a la gota con la jeringa, y al mayor valor posible obtenido se conoce como ángulo de avanzada  $\theta_A$ . Luego, el volumen es removido de la misma manera hasta lograr el menor ángulo posible, el que se conoce como ángulo de retroceso  $\theta_R$ . La diferencia entre estos dos valores se conoce como histéresis del ángulo de contacto.
- b. Inclinación de la superficie que sostiene a la gota (Figura 53b): se mide utilizando el ángulo de avanzada y retroceso cuando esta fluye sobre la superficie. En el caso de las superficies superhidrofóbicas, esta técnica es difícil de utilizar, ya que resulta muy complejo mantener la gota en reposo en la superficie para luego comenzar la inclinación de la placa.

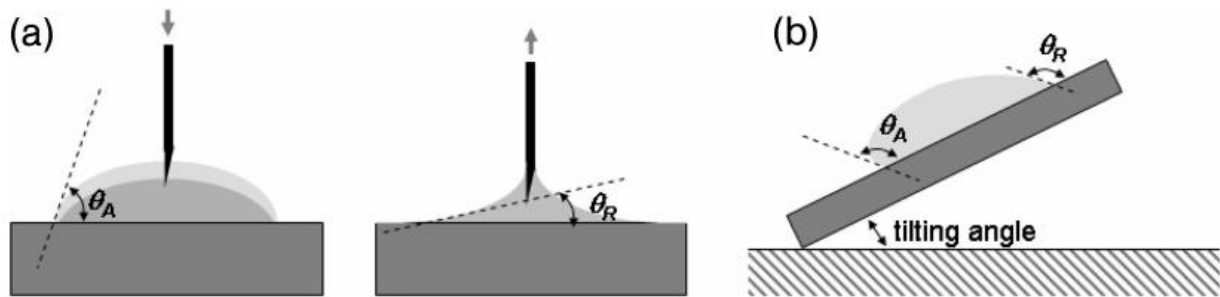


Figura 53: Metodologías para medir el ángulo de contacto dinámico (avanzada y retroceso): (a) medición mediante variación del volumen de la gota, y (b) medición mediante la inclinación de la superficie [85].

La mayoría de los trabajos estudiados en la revisión bibliográfica recomiendan el uso del método (a) para la medición del ángulo de contacto y su histéresis en el caso de las superficies superhidrofóbicas [31]. Pequeñas imperfecciones en el material pueden generar la adhesión de la gota a la superficie en el proceso de inclinación del método (b), lo cual entrega resultados erróneos de la caracterización de la superficie.

Las mediciones de ángulo de contacto se llevaron a cabo utilizando agua destilada (destilación simple, producida en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros), y se realizaron en el goniómetro Drop Shape Analyzer DSA25 (Krüss, Alemania). Ya que resulta prácticamente imposible depositar una gota de agua quieta sobre superficies superhidrofóbicas, se realizaron mediciones dinámicas de ángulo de contacto de avanzada y de retroceso (donde la jeringa sostiene la posición de la gota (Figura 53)) [85]. Las gotas fueron llenadas hasta alcanzar un volumen de 10  $\mu\text{L}$ . Por cada ensayo, se realizaron dos mediciones, una en cada dirección (vistas paralelas o perpendiculares a los microcanales, Figura 54), y tres muestras fueron analizadas por cada tipo de superficie. Con esto, el error presentado en los gráficos de resultados corresponde a la desviación estándar. La existencia del estado Cassie-Baxter en cada medición se observó a través de las imágenes que entrega el goniómetro.

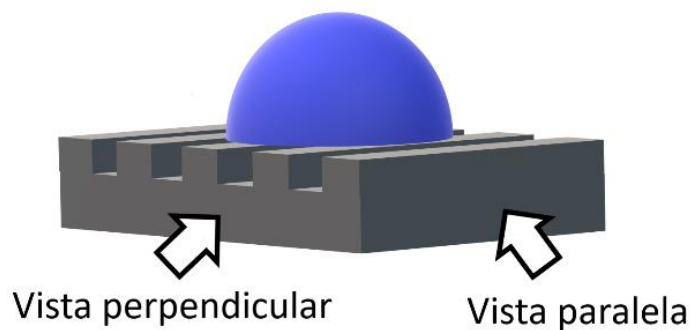


Figura 54: Vistas perpendiculares y paralelas para las mediciones del ángulo de contacto, respecto a la orientación de los filamentos de impresión (equivalente a la de los microcanales impresos).

Según la revisión bibliográfica, solo una combinación de micro y nanoestructura es capaz de generar una superficie superhidrofóbica. Por esto, se estudiarán cuatro casos (Figura 55):

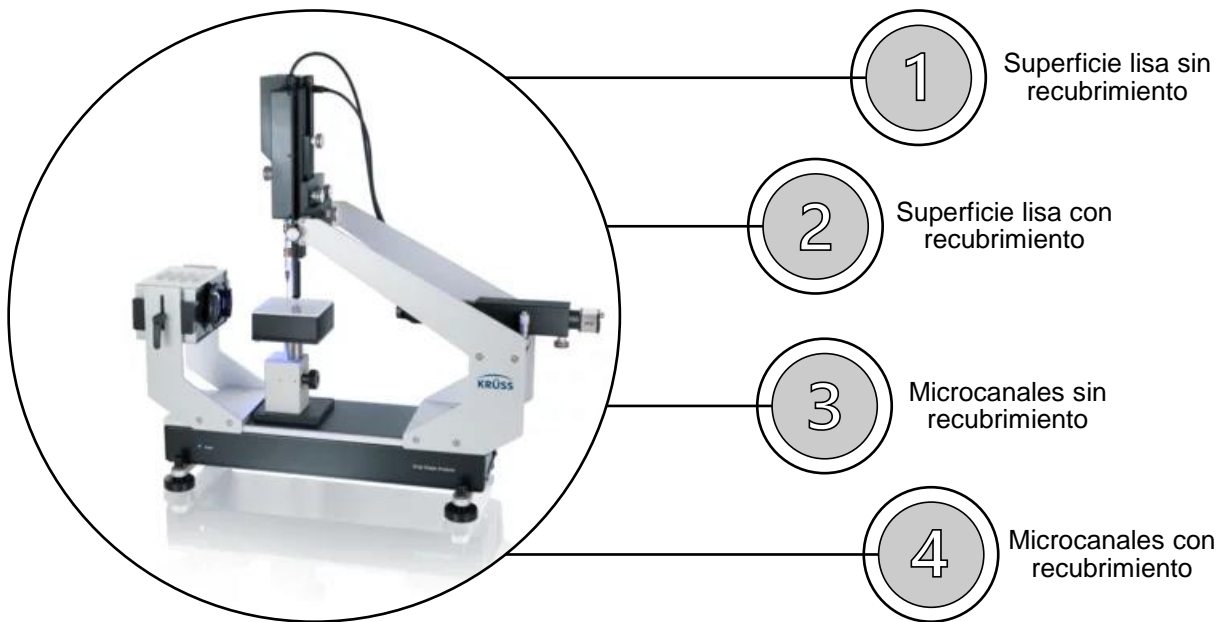


Figura 55: Imagen del goniómetro Krüss Drop Shape Analyzer DSA25 [108], junto a los cuatro casos de superficies que se caracterizarán mediante la medición del ángulo de contacto dinámico.

Dada la direccionalidad inherente de los filamentos de impresión, la superficie es anisotrópica independiente del diseño utilizado (lisa o con microcanales). Este efecto se caracterizará mediante mediciones de ángulos de avanzada y retroceso utilizando vistas perpendiculares y paralelas (Figura 54), calculando las diferencias de los valores obtenidos en cada dirección. Los valores de histéresis de ángulo de contacto se determinarán comparando los valores de avanzada y retroceso, para cada una de las vistas.

#### **4.6 Superhidrofobicidad en experimentos dinámicos y flotabilidad**

Se realizan experimentos dinámicos en superficies inclinadas ( $25^\circ$ ) para observar el comportamiento de gotas de agua que son depositadas en la superficie. Para ello, se confeccionaron placas de  $20 \times 40$  mm con las configuraciones lisa sin recubrimiento (control) y microcanales con recubrimiento (biomimética). Se agregó colorante azul de metileno a las gotas para favorecer su visibilidad en las fotografías y videos obtenidos.

Las superficies de este tipo también se caracterizan por tener propiedades auto limpiantes, como es el caso de la hoja de arroz y la hoja de la flor de loto [53]. Para caracterizar esta propiedad, distintos autores han utilizado diferentes técnicas donde se puede observar a simple vista esta propiedad. Por ejemplo, Fürstner et al. [48] utilizó una niebla de gotas de agua de entre  $8 - 20 \mu\text{m}$  de diámetro para imitar el efecto de la lluvia en sus superficies superhidrofóbicas hechas de silicona, y observó que estas se desplazaban sin resistencia por parte del material y arrastraban la suciedad presente. Por otra parte, Zhang et al. [109] depositó polvo de grafito sobre superficies recubiertas de dióxido de titanio, y mostró cómo el movimiento de agua sobre la superficie producía la limpieza de la misma (Figura 56). Este método también fue utilizado por Luy et al. [110] en superficies metálicas, y por Hwang et al. [99] en placas de vidrio recubiertas con

PFOTES (H, 1H, 2H, 2H- perfluorooctiltrietoxisilano), nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y etanol. En el presente trabajo de investigación, la característica auto limpiante del material se estudió depositando carbón activado (para imitar a un contaminante orgánico) sobre las superficies inclinadas, para luego depositar gotas de agua sobre ellas [109].



Figura 56: Proceso auto limpiante de una superficie superhidrofóbica cubierta de polvo de grafito, donde una gota de agua de 10  $\mu\text{L}$  adsorbe el carbón activado depositado sobre el material [109].

Por otra parte, ha sido ampliamente reportado que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tienen actividad fotocatalítica [107, 111, 112]. Para estudiar el efecto de este fenómeno en la mojabilidad del material desarrollado, las muestras biomiméticas se someten a radiación UV-A mediante una lámpara de 365 nm y 48 W durante 30 minutos.

La flotabilidad de los distintos materiales se estudió mediante la impresión de un pequeño bote tanto con configuraciones de superficie lisa no recubierta, microcanales no recubiertos y microcanales recubiertos. Estos fueron depositados cuidadosamente sobre la superficie de un volumen arbitrario de agua con colorante azul de metileno, para luego obtener una fotografía cuando el objeto detiene su movimiento y registrar su posición en relación con la interfase agua/aire.

# **Capítulo 5: Resultados y discusión**

## 5.1 Simulaciones numéricas

Como se discutió previamente, las superficies superhidrofóbicas permiten la existencia de espacios de aire entre una gota de agua y el material sólido, gracias a su estructura jerárquica [12, 25]. Para validar el mecanismo de reducción de arrastre en una superficie con las dimensiones biomiméticas de la hoja de arroz, se llevan a cabo simulaciones numéricas de un sistema simplificado, el cual consiste en agua fluyendo dentro de un canal rectangular bajo condiciones de flujo laminar (Figura 48), lo cual favorece la permanencia de los espacios de aire [13]. Esto permitirá observar y cuantificar el efecto de la modificación del perfil de velocidad en un flujo, cuando existe una velocidad de deslizamiento en la primera capa que interactúa con el material.

Se llevaron a cabo simulaciones con un canal de control, que cuenta con paredes superior e inferior hidrofílicas (C.B.1), y un canal con la pared superior hidrofílica y la inferior biomimética (C.B.2), que se caracteriza por la presencia de un riblet sólido y un microcanal que contiene aire atrapado (Figura 48). La Figura 57 muestra un ejemplo de los perfiles de velocidad obtenidos para cada configuración de canal, en este caso para  $5000 \text{ Pa m}^{-1}$ .

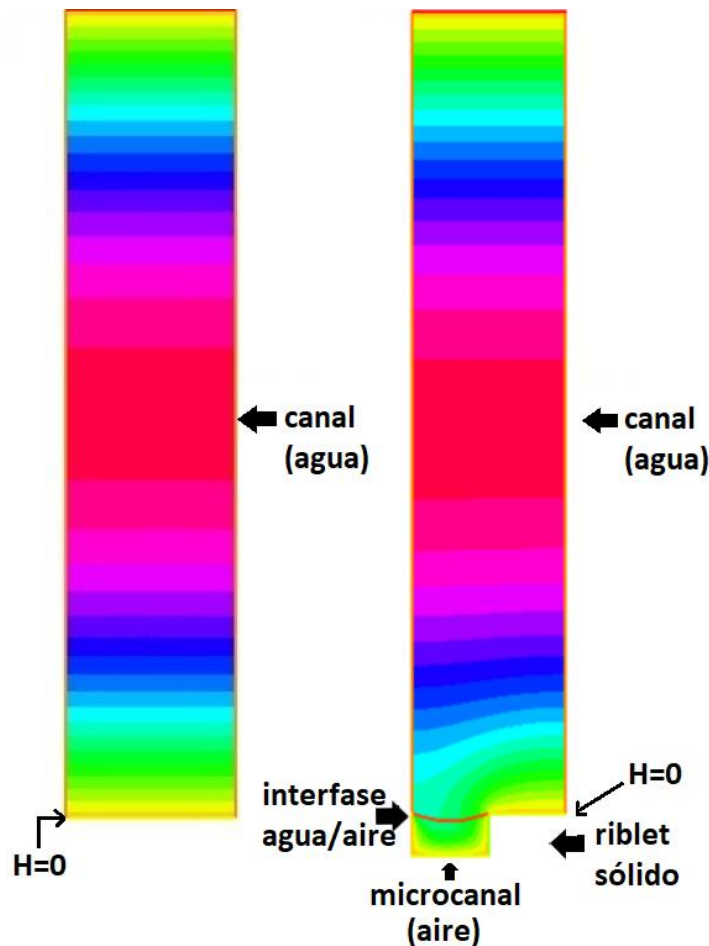


Figura 57: Perfiles de velocidad obtenidos mediante simulaciones numéricas para un gradiente de presión de  $5000 \text{ Pa m}^{-1}$  en un canal liso (izquierda) y un canal con un microcanal en la pared inferior (derecha). Las velocidades máximas están en el centro del canal (rojo):  $0,58 \text{ [m s}^{-1}\text{]}$  y  $0,63 \text{ [m s}^{-1}\text{]}$ , respectivamente. La condición de borde de no deslizamiento se puede observar en la interfaz sólido-fluido (amarillo) y la continuidad de la velocidad (velocidad de deslizamiento) se puede observar en la interfaz aire-agua (microcanal, línea roja).



En esta imagen, el efecto de la presencia del microcanal en la pared inferior se observa como un cambio en la forma del perfil de velocidad, con un valor distinto de cero en la interfase aire/agua ( $H = 0$ ), lo cual produce un aumento en la velocidad máxima en el centro del canal. Este fenómeno de velocidad distinta de cero en la interfase, se conoce como velocidad de deslizamiento [56], y ocurre cuando la fuerza de corte ejercida por la superficie sobre el fluido no es suficiente para detener la capa que avanza en la interface (capa límite), lo cual puede modelarse teóricamente como una penetración de la capa límite en el material [32].

Desde la Figura 58 a la Figura 62 se muestran los resultados obtenidos para las simulaciones numéricas del canal liso, incluyendo los perfiles de velocidad. Se observa que estos últimos son parabólicos y simétricos para los canales donde la superficie superior e inferior son lisas, y en la interfase sólido/agua existe la condición de borde de no deslizamiento. La velocidad máxima incrementa a medida que aumenta el gradiente de presión, que es la fuerza que genera el desplazamiento del fluido. Para comparar el comportamiento de la superficie lisa y aquella con un microcanal biomimético en su base, es necesario cuantificar el número de Reynolds y la velocidad promedio del canal, mientras que para la pared inferior se debe determinar la velocidad de deslizamiento, el esfuerzo de corte y el factor de fricción. Los resultados obtenidos para el canal con superficie lisa se muestran en la Tabla 2.

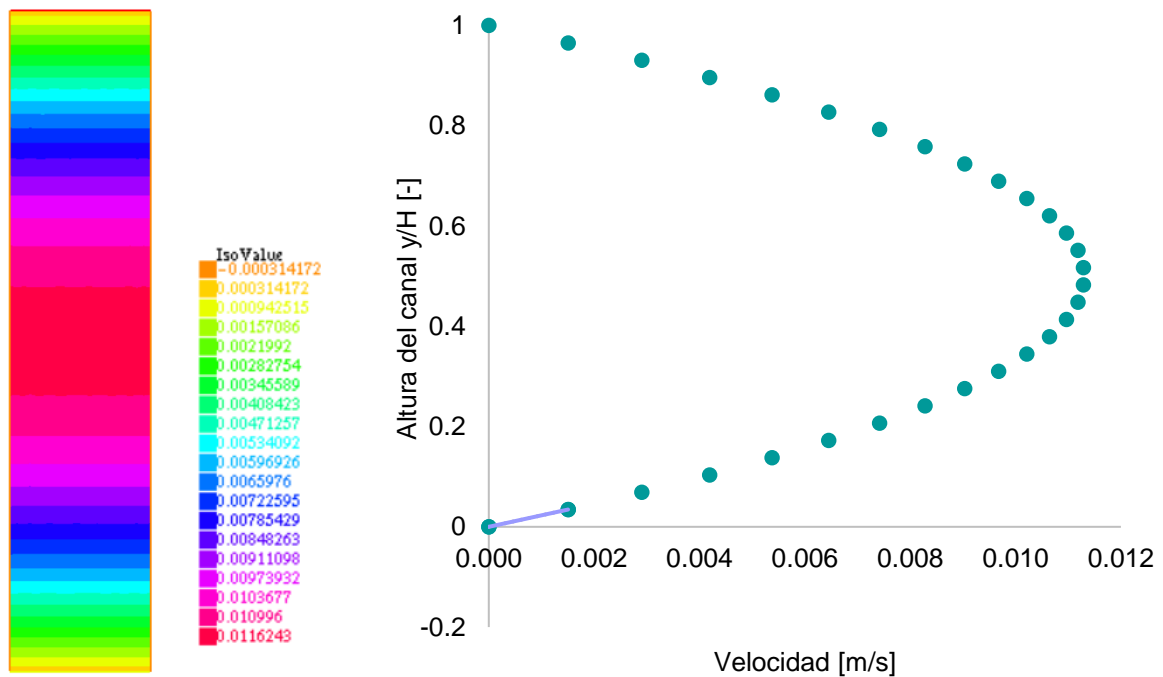


Figura 58: Resultados de las simulaciones numéricas para un canal liso, incluyendo el perfil de velocidad que indica la pendiente asociada con el esfuerzo de corte  $\tau$ , para un gradiente de presión de  $100 \text{ [Pa m}^{-1}\text{]}$ .

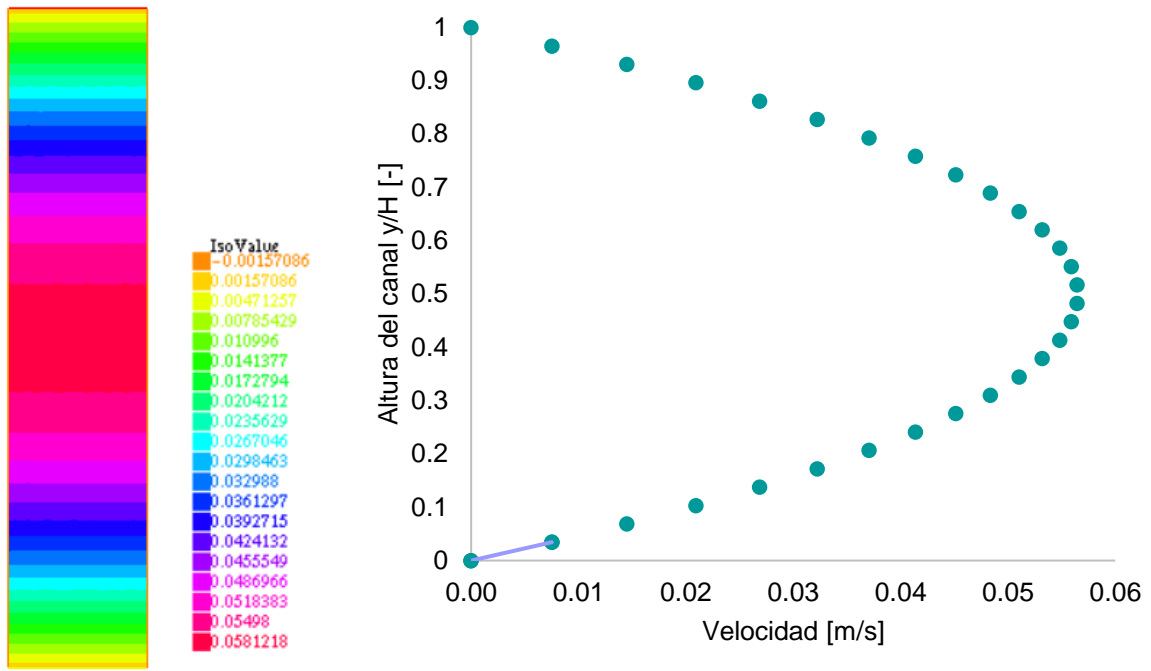


Figura 59: Resultados de las simulaciones numéricas para un canal liso, incluyendo el perfil de velocidad que indica la pendiente asociada con el esfuerzo de corte  $\tau$ , para un gradiente de presión de  $500 \text{ [Pa m}^{-1}\text{]}$ .

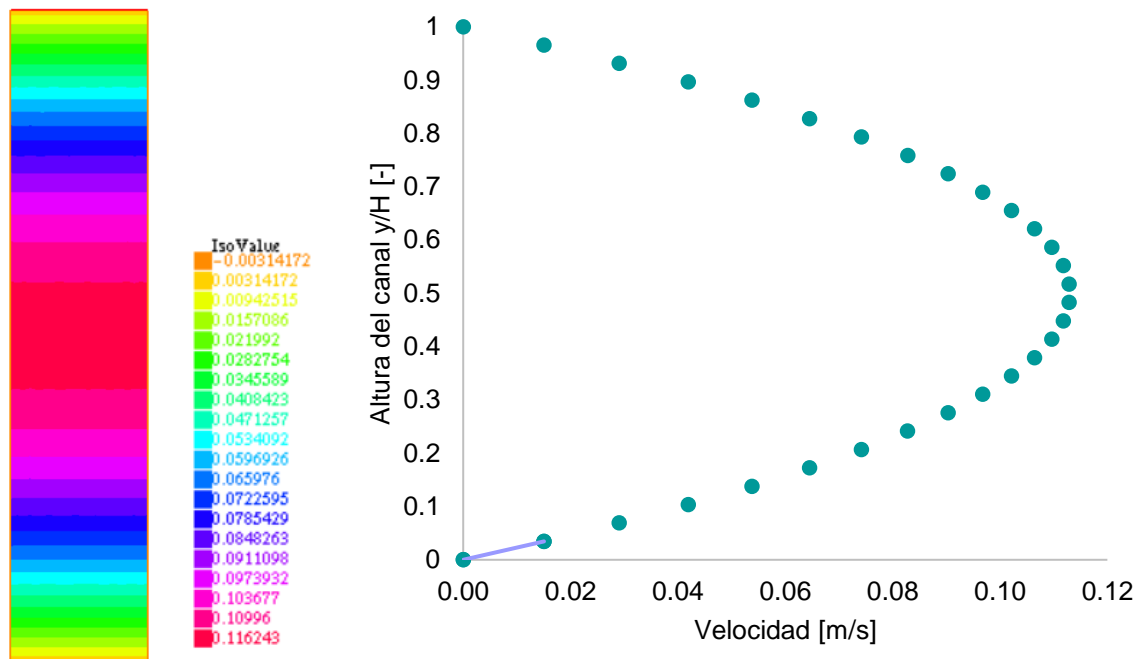


Figura 60: Resultados de las simulaciones numéricas para un canal liso, incluyendo el perfil de velocidad que indica la pendiente asociada con el esfuerzo de corte  $\tau$ , para un gradiente de presión de  $1000 \text{ [Pa m}^{-1}\text{]}$ .

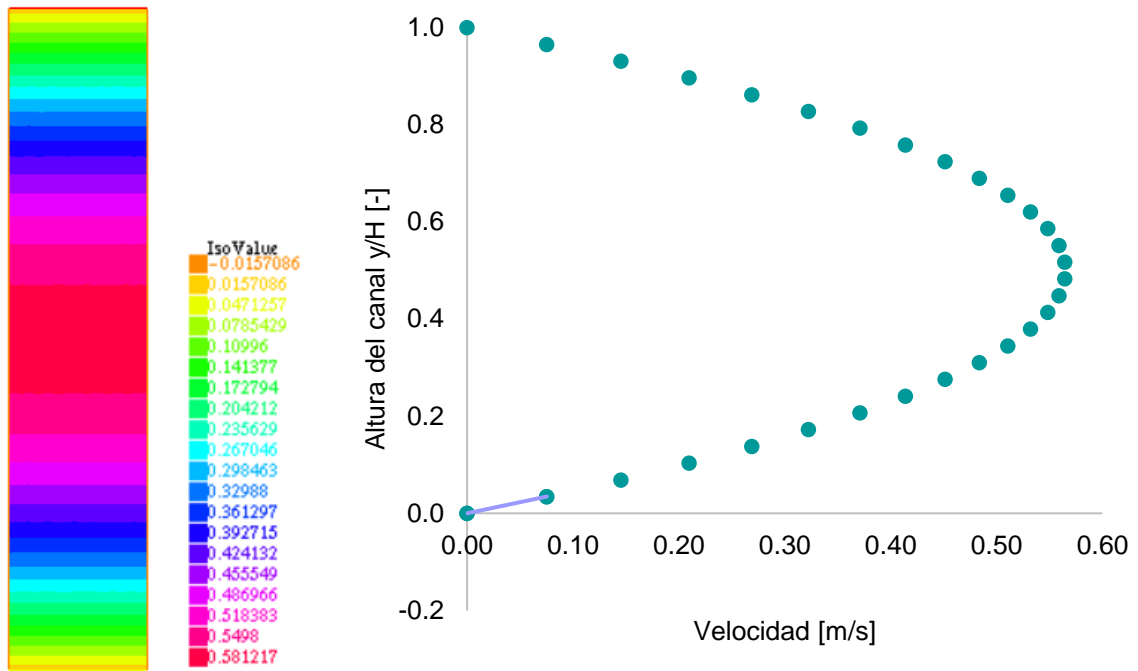


Figura 61: Resultados de las simulaciones numéricas para un canal liso, incluyendo el perfil de velocidad que indica la pendiente asociada con el esfuerzo de corte  $\tau$ , para un gradiente de presión de 5000 [Pa m<sup>-1</sup>].

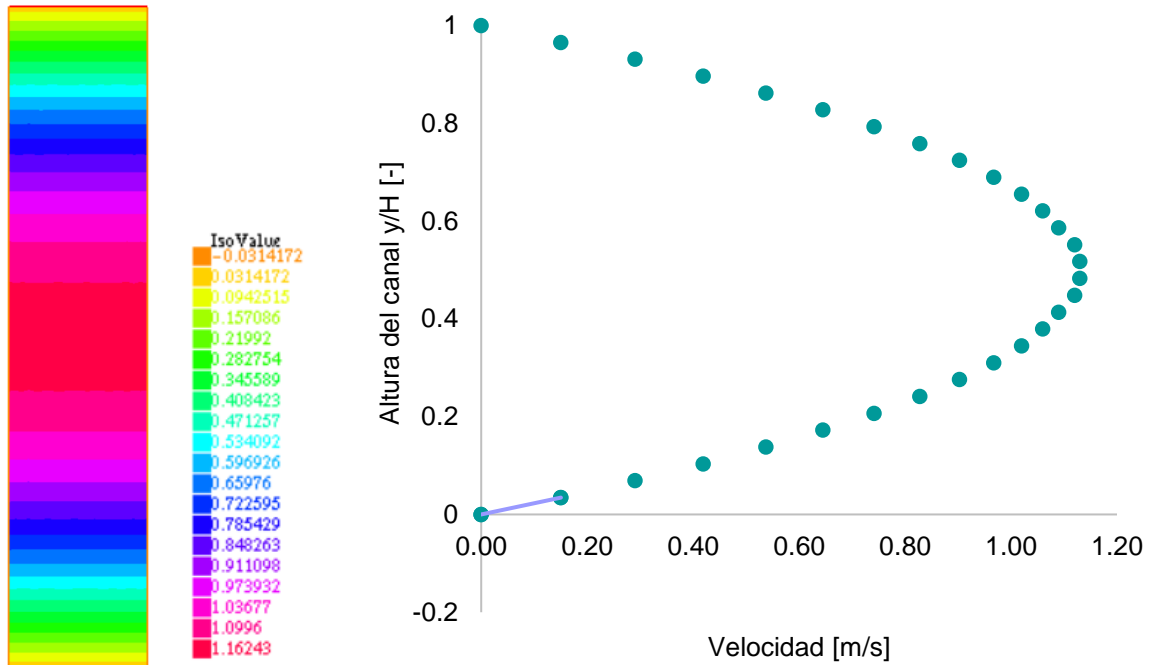


Figura 62: Resultados de las simulaciones numéricas para un canal liso, incluyendo el perfil de velocidad que indica la pendiente asociada con el esfuerzo de corte  $\tau$ , para un gradiente de presión de 10000 [Pa m<sup>-1</sup>].

Tabla 2: Resumen de los valores obtenidos para las simulaciones numéricas de un canal liso: número de Reynolds (Re), velocidad promedio, velocidad de deslizamiento, esfuerzo de corte  $\tau$ , y factor de fricción  $f$ .

Pared inferior lisa					
Gradiente de presión [Pa/m]	Re	Velocidad promedio [m/s]	Velocidad deslizamiento [m/s]	$\tau$ pared inferior [N/m <sup>2</sup> ]	Factor de fricción $f$ [-]
100	14	7.53.E-03	0	4.36.E-05	6.16.E-03
500	72	3.77.E-02	0	2.18.E-04	1.23.E-03
1000	143	7.53.E-02	0	4.36.E-04	6.16.E-04
5000	715	3.77.E-01	0	2.18.E-03	1.23.E-04
10000	1431	7.53.E-01	0	4.36.E-03	6.16.E-05

Para calcular el esfuerzo de corte, se utilizó la definición presentada en la ecuación 14, calculando la pendiente del perfil de velocidad en los primeros dos puntos del perfil de velocidad (desde  $H=0$ ), lo cual se indica como una línea sólida en las figuras. Luego, para calcular el factor de fricción en la pared inferior, se utiliza la definición del factor de fricción de Darcy [91]:

$$f_{pared} = \frac{8 \tau_{pared}}{\rho U^2}$$

Donde  $U$  corresponde a la velocidad promedio del flujo.

Los resultados obtenidos para el caso con la pared inferior lisa indican que el esfuerzo de corte incrementa y el factor de fricción disminuye con un incremento en el gradiente de presión.

Los perfiles de velocidad simulados para el caso con una pared biomimética se presentan desde la Figura 63 a la Figura 67, y la Tabla 3 presenta un resumen de los datos obtenidos para los gradientes de presión estudiados.

De los resultados obtenidos se puede apreciar un claro incremento en el número de Reynolds para cada escenario, dado un mismo gradiente de presión. Esto indica en primera instancia un incremento de la velocidad del flujo en el canal con una pared biomimética en comparación con el caso en que ambas paredes son lisas. Lo anterior se debe a la presencia de una velocidad de deslizamiento en la pared biomimética, que para los gradientes de presión simulados toma valores entre 0.002 – 0.200 m/s, y que para todos los casos corresponde a un 23% de la velocidad promedio del flujo. Luego, se realiza una comparación para conocer la reducción en la fuerza de arrastre (asociada a la reducción del esfuerzo de corte en la pared inferior) y el factor de fricción, así como también el incremento en la velocidad promedio y máxima. Todas estas variaciones (parámetro “ $x$ ”) se calculan como:

$$\% \Delta x = \frac{|x_{liso} - x_{biomimético}|}{x_{liso}} \cdot 100$$

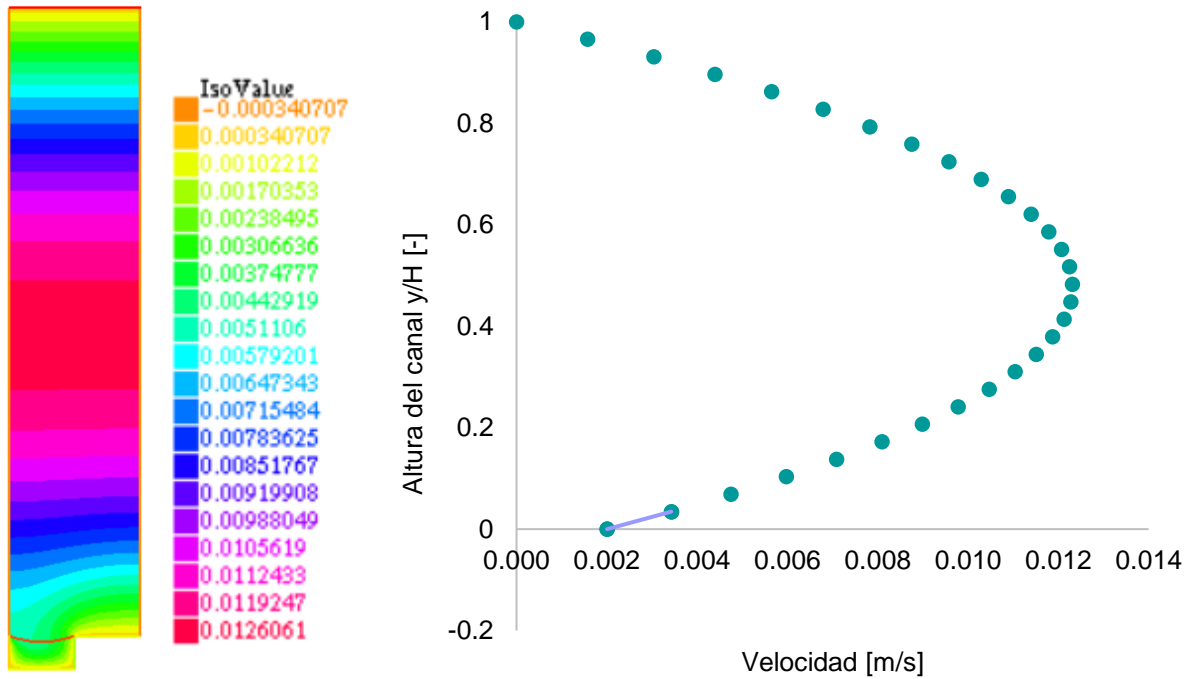


Figura 63: Resultados de las simulaciones numéricas para un canal con pared inferior biomimética (microcanal), incluyendo el perfil de velocidad que indica la pendiente asociada con el esfuerzo de corte  $\tau$ , para el gradiente de presión de 100 [Pa m<sup>-1</sup>].

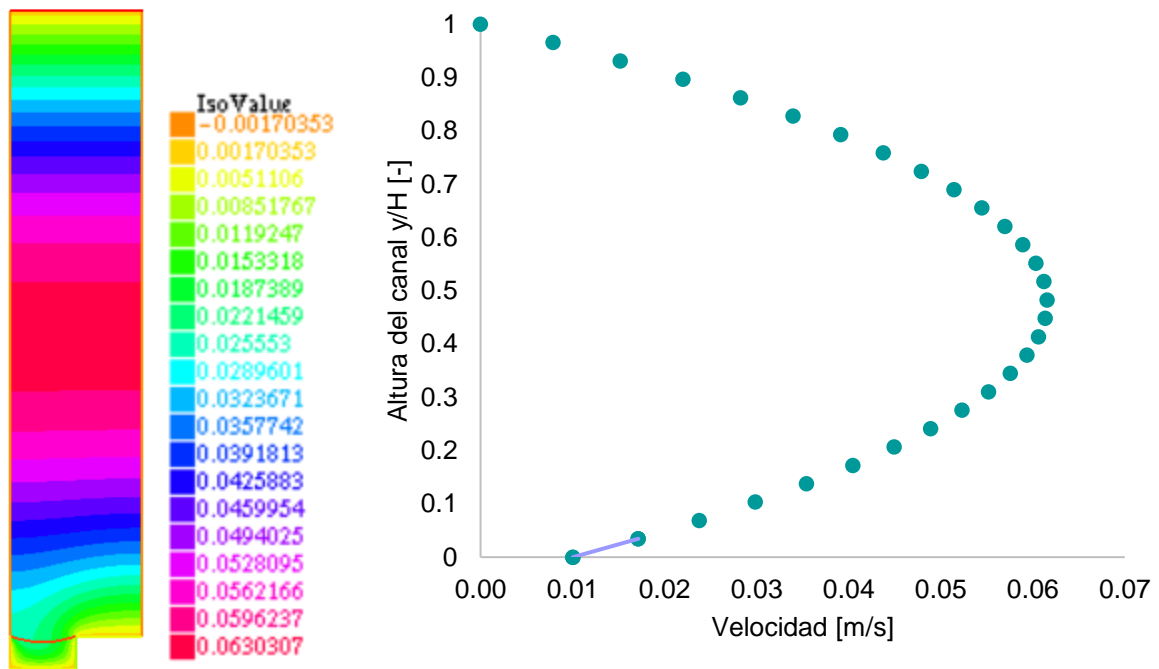


Figura 64: Resultados de las simulaciones numéricas para un canal con pared inferior biomimética (microcanal), incluyendo el perfil de velocidad que indica la pendiente asociada con el esfuerzo de corte  $\tau$ , para el gradiente de presión de 500 [Pa m<sup>-1</sup>].

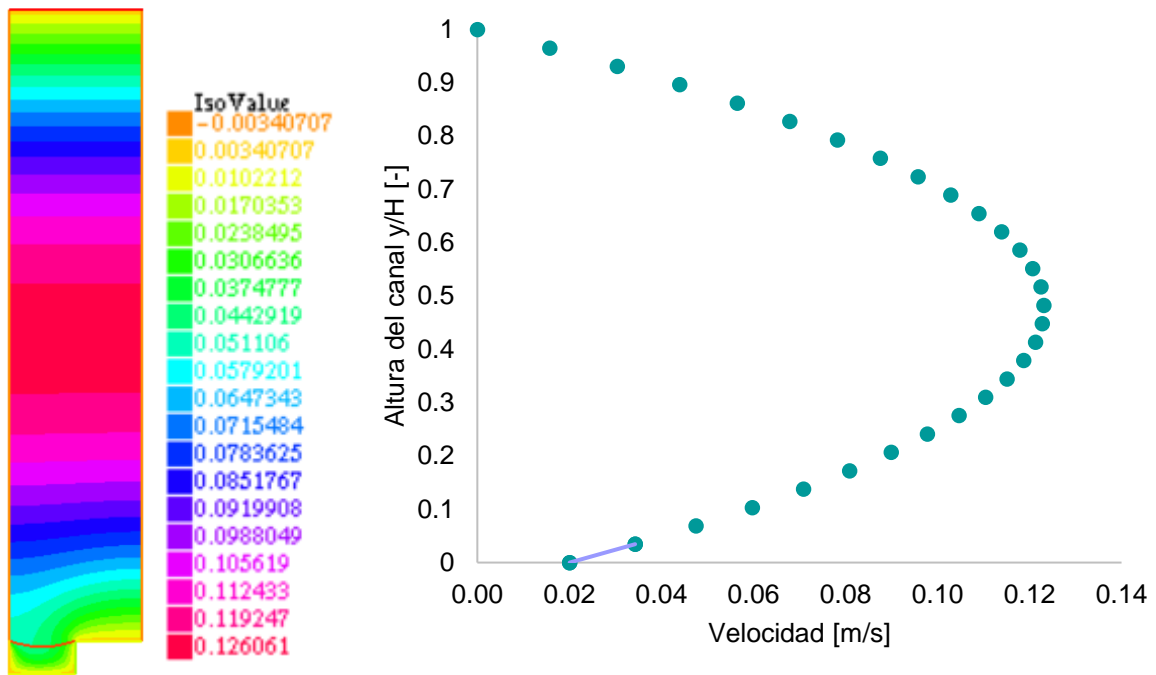


Figura 65: Resultados de las simulaciones numéricas para un canal con pared inferior biomimética (microcanal), incluyendo el perfil de velocidad que indica la pendiente asociada con el esfuerzo de corte  $\tau$ , para el gradiente de presión de 1000 [Pa m<sup>-1</sup>].

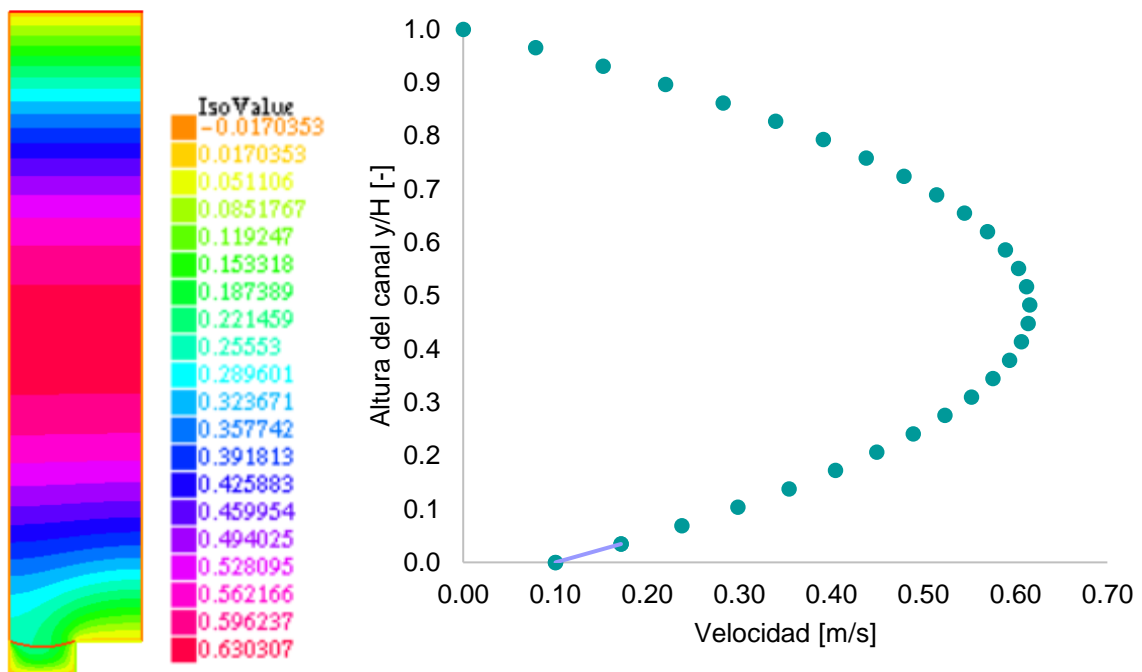


Figura 66: Resultados de las simulaciones numéricas para un canal con pared inferior biomimética (microcanal), incluyendo el perfil de velocidad que indica la pendiente asociada con el esfuerzo de corte  $\tau$ , para el gradiente de presión de 5000 [Pa m<sup>-1</sup>].

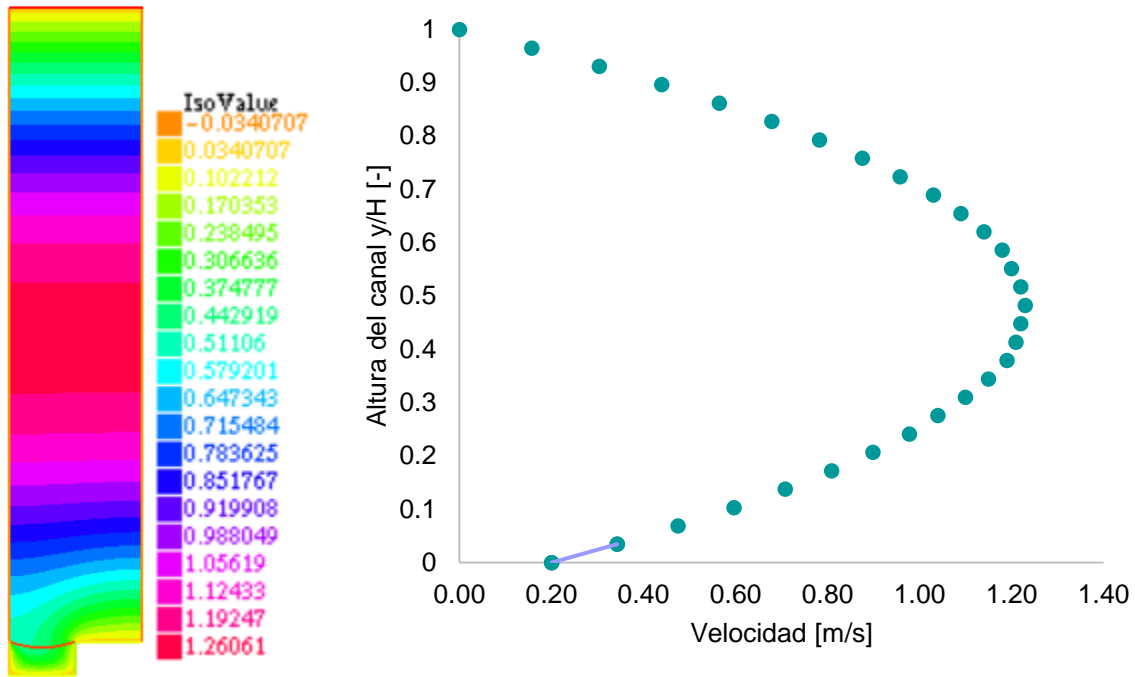


Figura 67: Resultados de las simulaciones numéricas para un canal con pared inferior biomimética (microcanal), incluyendo el perfil de velocidad que indica la pendiente asociada con el esfuerzo de corte  $\tau$ , para el gradiente de presión de 10000 [Pa m<sup>-1</sup>].

Tabla 3: Resumen de los valores obtenidos para las simulaciones numéricas de un canal con pared inferior biomimética: número de Reynolds (Re), velocidad promedio, velocidad de deslizamiento, esfuerzo de corte  $\tau$ , y factor de fricción  $f$ .

Pared inferior biomimética					
Gradiente de presión [Pa/m]	Re	Velocidad promedio [m/s]	Velocidad deslizamiento [m/s]	$\tau$ pared inferior [N/m <sup>2</sup> ]	Factor de fricción $f$ [-]
100	22	8.53.E-03	2.01.E-03	4.12.E-05	4.54.E-03
500	108	4.26.E-02	1.00.E-02	2.06.E-04	9.09.E-04
1000	216	8.53.E-02	2.01.E-02	4.12.E-04	4.54.E-04
5000	1080	4.26.E-01	1.00.E-01	2.06.E-03	9.09.E-05
10000	2160	8.53.E-01	2.01.E-01	4.12.E-03	4.54.E-05

La comparación indica una reducción de las fuerzas de arrastre en ~6%, asociada a una disminución del factor de fricción de 26%. Lo anterior se debe a que la disminución en el esfuerzo de corte ejercido por la pared biomimética, dada la presencia de los espacios de aire, permite una velocidad de deslizamiento que incrementa tanto la velocidad promedio (13%) como la velocidad máxima del frente de fluido (9%). Estos resultados coinciden con trabajos anteriores [21], que muestran que un incremento en el ángulo de contacto de una superficie genera una velocidad de deslizamiento proporcional a la hidrofobicidad del material. En el rango de gradientes de presión simulados, la mayor velocidad de deslizamiento se observa con el mayor gradiente de presión. Para mayores valores de este (flujo en transición o turbulento), los espacios de aire que provee la superficie biomimética probablemente no están presentes [13].

En lo que se refiere a la longitud de desplazamiento  $b$ , es posible conocer su valor extendiendo la parábola que se ajusta a los perfiles de velocidad en las simulaciones con microcanales, para encontrar su primera intersección con el eje x. En este punto se encontraría la velocidad cero (inicio de la capa límite) considerando que esta penetra teóricamente el material, como se mostró previamente en la Figura 21. Según esto, es posible graficar la velocidad promedio del flujo en función de la altura del canal (entre  $y = 0$  e  $y = H$ ) para todos los diferenciales de presión estudiados, como se muestra en la Figura 68 para el caso de  $5000 \text{ Pa m}^{-1}$ . Como se indicó anteriormente, la velocidad de deslizamiento es proporcional a la caída de presión, lo cual se ve reflejado en un valor de longitud de desplazamiento igual para todos los experimentos:  $b = y/H = 0.044[-]$ . Considerando las dimensiones del sistema,  $b = 8.96 \times 10^{-5} \text{ m}$ . Este valor corresponde a un 10% de la altura del canal, lo cual según la ecuación 20 equivale a un 23% de reducción de las fuerzas de arrastre para un flujo de Poiseuille. Esta diferencia con el valor obtenido en las simulaciones numéricas (~6%) se debe a que la relación planteada por los autores Choi et al. [82] (ecuación 20) se define para un canal donde tanto la pared inferior como la superior permiten una velocidad de deslizamiento distinta de cero mediante la presencia de rugosidades aleatorias nanométricas, a diferencia de la estructura micrométrica utilizada solo en la pared inferior para las simulaciones del presente trabajo. Sin embargo, ambos valores obtenidos reflejan la relevancia de la longitud de desplazamiento generada por la presencia de los microcanales biomiméticos en el nuevo material desarrollado para la reducción de las fuerzas de arrastre.

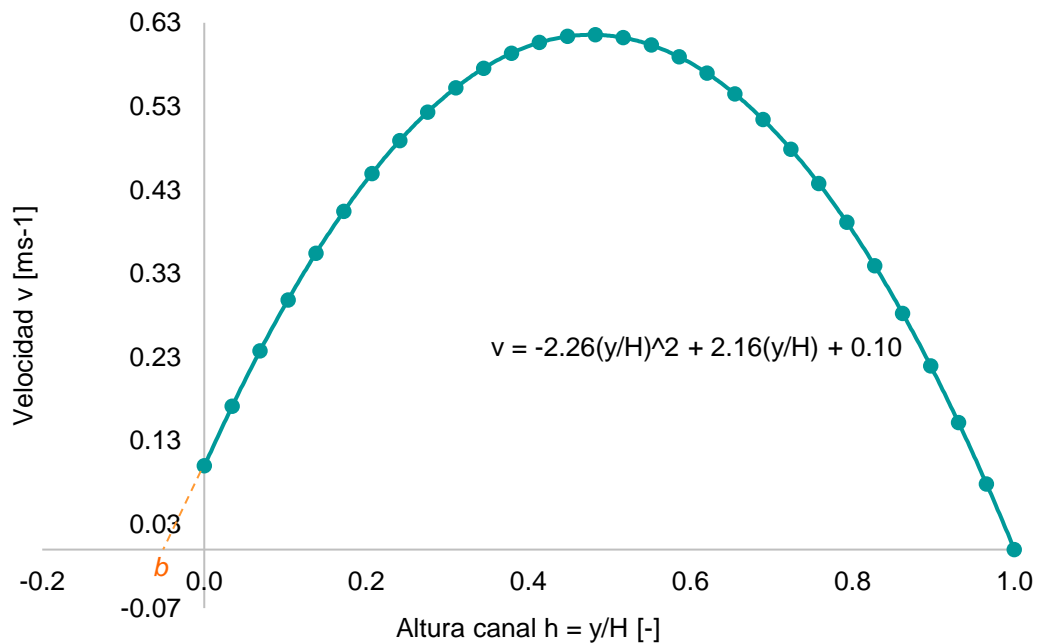


Figura 68: Gráfica que muestra los valores de velocidad en función de la altura del canal para el experimento con un microcanal y  $dP = 5000 \text{ [Pa m}^{-1}\text{]}$ . Se incluye una línea de tendencia polinómica de grado 2 (parabólica), que permite encontrar el primer intercepto con el eje x de la gráfica y que corresponde a la longitud de desplazamiento de la capa límite  $b$ .

Estos resultados coinciden con los presentados por Zhang et al. [21], donde la velocidad máxima en el seno de los perfiles simulados incrementa con el ángulo de contacto (Figura



32), y desde los cuales se obtiene también la longitud de desplazamiento (Figura 33) que toma su valor máximo en el caso de la superficie superhidrofóbica. En relación al estudio realizado por los autores Cui et al. [87], donde indican que la mojabilidad de las paredes de una tubería tiene directa relación con la velocidad del frente de fluido, los resultados del presente trabajo también muestran un incremento en la velocidad promedio del flujo al comparar la superficie biomimética con la de control, reflejando el beneficio de la existencia de los espacios de aire para reducir la resistencia al flujo de agua dentro de un canal.

Las simulaciones numéricas se llevaron a cabo utilizando dimensiones que imitan la escala real de la hoja de arroz, considerando la presencia de los espacios de aire, lo cual permite la presencia de una velocidad de deslizamiento que se traduce en una disminución del factor de fricción. Esto genera un aumento en la velocidad promedio y del número de Reynolds dentro del canal, en comparación con la superficie de control. Este efecto se vuelve más relevante a medida que aumenta el gradiente de presión. La prevalencia de los espacios de aire es esencial para lograr una disminución en las fuerzas de arrastre, como se ha confirmado en estudios experimentales previos con tuberías cerradas [31].

Considerando el efecto de una pared biomimética en las simulaciones realizadas, se espera que los resultados experimentales muestren un cambio relevante en la interacción de gotas de agua con las distintas superficies dada la presencia de espacios de aire, disminuyendo la adhesión del material con el fluido a ejercer un menor esfuerzo de corte. Este efecto se verá reflejado en las mediciones de ángulo de contacto de avanzada y retroceso, donde una menor fricción del material con el agua deformará menos las gotas que interactúan con la superficie, así como también en la velocidad de estas cuando se depositen sobre superficies inclinadas.

### 5.3 Modificación superficial mediante nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-HTMS

La modificación química de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (Figura 52) y el recubrimiento de las superficies impresas en 3D se estudiaron mediante espectroscopía ATR-FTIR. La Figura 69 muestra el espectro FTIR de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> antes y después de la modificación química con HTMS, así como también de la resina impresa en 3D antes y después de la aplicación del recubrimiento hidrofóbico. El espectro de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (línea azul, Figura 69-a) muestra una banda ancha en 3350 cm<sup>-1</sup> que corresponde al modo vibracional de estiramiento de los enlaces O-H de los grupos hidroxilo, una banda débil a 1630 cm<sup>-1</sup> que corresponde al modo vibracional de flexión de los enlaces O-H pertenecientes a las moléculas de agua presentes por la humedad de la muestra, y una banda intensa a 600 cm<sup>-1</sup> asociada al modo vibracional de estiramiento de los enlaces Ti-O-Ti [113, 114].

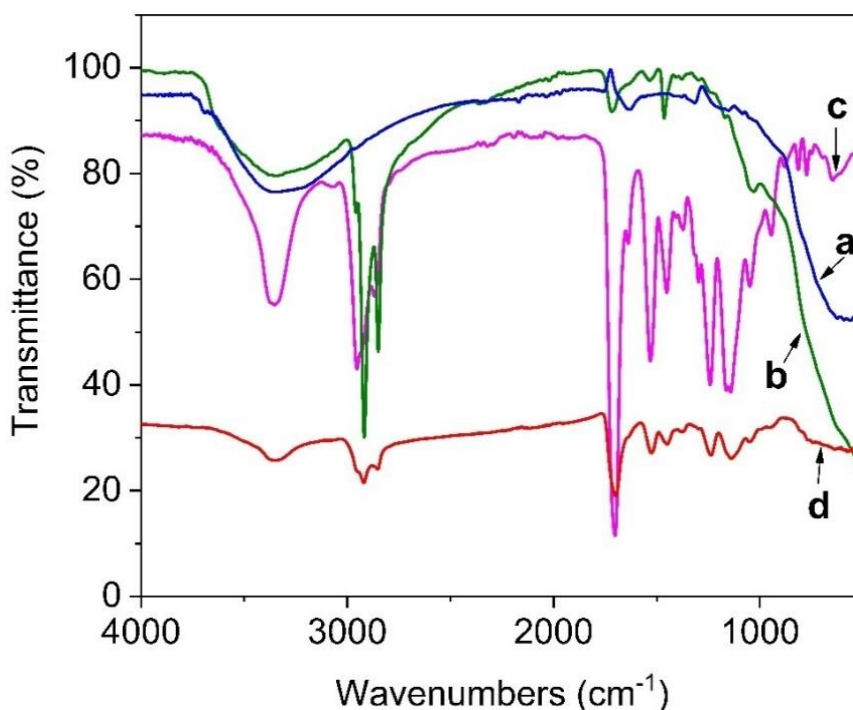


Figura 69: Espectro ATR-FTIR de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (línea azul, a), de las nanopartículas modificadas con HTMS (línea verde, b), de la resina Clear impresa en 3D (línea magenta, c) y de la resina recubierta con nanopartículas modificadas (línea roja, d).

El espectro de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-HTMS (línea verde, Figura 69-b) muestra dos nuevos picos agudos de mediana intensidad en 2920 cm<sup>-1</sup> y 2850 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a estiramientos asimétricos y simétricos de los enlaces C<sub>sp3</sub>-H de las cadenas de alquilo [115]. También aparecen bandas alrededor de 1465 cm<sup>-1</sup>, 1170 cm<sup>-1</sup> y 1030 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a la escisión de los enlaces C<sub>sp3</sub>-H y al estiramiento tanto simétrico como asimétrico de los enlaces Si-O-Si (formados por condensación), respectivamente [116]. Por otra parte, el hombro que se observa en 950 cm<sup>-1</sup> corresponde a los modos

vibracionales de los enlaces Ti-O-Si [117], lo cual implica que las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fueron modificadas exitosamente con HTMS.

Como se mencionó en la sección de métodos experimentales, la resina comercial utilizada para la impresión 3D está conformada por dimetacrilato de uretano y otros monómeros de metacrilato [104]. La estructura química del componente principal se muestra en la Figura 70. Su espectro (línea magenta, Figura 69-c) presenta bandas en 3350 cm<sup>-1</sup>, 2950 cm<sup>-1</sup>, 2860 cm<sup>-1</sup>, 1700 cm<sup>-1</sup>, 1530 cm<sup>-1</sup>, 1452 cm<sup>-1</sup>, 1240 cm<sup>-1</sup> y 1150 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a los respectivos modos vibracionales de los enlaces N-H (estiramiento), C<sub>sp3</sub>-H (estiramiento asimétrico), C<sub>sp3</sub>-H (estiramiento simétrico), C=O (estiramiento), C-N (estiramiento) combinado con N-H (flexión), C<sub>sp3</sub>-H (flexión), C-O (éster, estiramiento) y C-O-C (estiramiento), respectivamente [118].

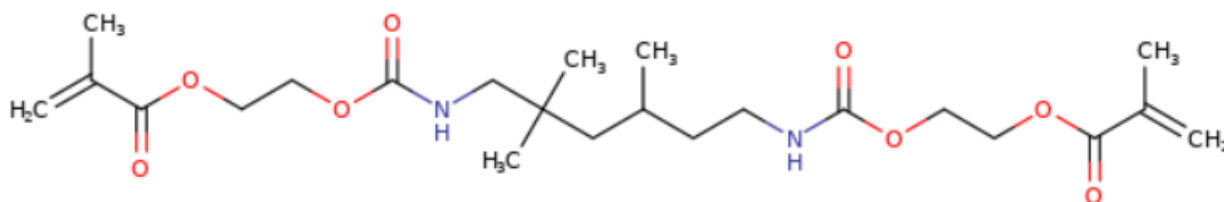


Figura 70: Estructura química del dimetacrilato de uretano, componente principal de la resina polimérica utilizada (número CAS 72869-86-4) [119]. Las zonas apolares de la molécula se indican con color negro, y las polares con los colores rojo y azul.

Luego de recubrir el polímero impreso, el espectro del material biomimético (línea roja, Figura 69-d) muestra las bandas características de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-HTMS (línea verde) y las de la resina (línea magenta), lo cual confirma la unión física de las nanopartículas y el polímero. Los resultados del mapeo elemental (Figura 71) a la vez confirman el recubrimiento efectivo mediante inmersión de las estructuras impresas.

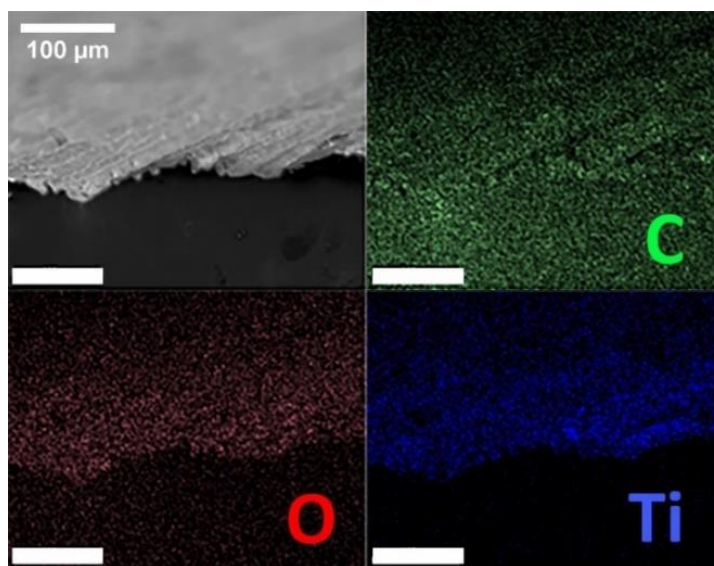


Figura 71: Análisis elemental para la superficie impresa en 3D y recubierta con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-HTMS, donde arriba a la izquierda se presenta la imagen FE-SEM. Se muestra la presencia de carbono (C, verde), oxígeno (O, rojo) y titanio (Ti, azul).

#### 5.4 Topografía de la superficie

Para la impresión del material base se utiliza la máxima resolución de la impresora Formlab 2, que corresponde a 25  $\mu\text{m}$  por capa. Teniendo esto en consideración, se selecciona la resina Clear de la marca Formlab, que permite esta resolución y genera un material rígido y transparente. Para imprimir el modelo diseñado en Autocad, se utiliza el software PreForm. En él, es posible ubicar la pieza a imprimir en distintas posiciones en relación con la plataforma de impresión. Luego de varias pruebas, se observa que se obtienen distintas topografías sobre las superficies al imprimir la pieza con una orientación horizontal o vertical en relación con la plataforma (Figura 72).

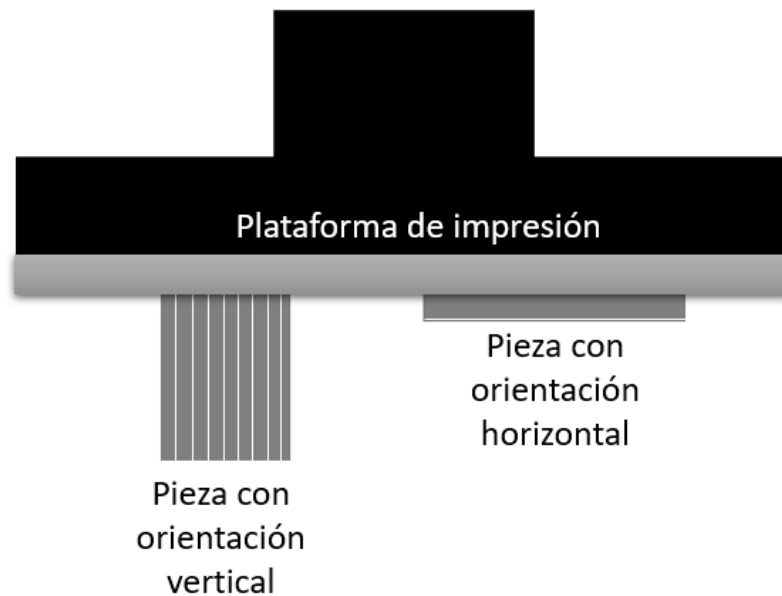


Figura 72: Orientaciones vertical y horizontal de las piezas a imprimir en relación con la plataforma de impresión de la impresora 3D Formlab 2. Los microcanales impresos y su orientación se encuentran representados por líneas blancas.

En el caso de la orientación vertical de la pieza (Figura 73a), se tienen superficies rugosas no porosas que se caracterizan por la presencia de filamentos de impresión, y en el caso horizontal se observan superficies rugosas porosas que dificultan el control de la altura de los riblets (o profundidad de los microcanales) (Figura 73b). Esto último se debe a que el láser cura la resina desde la parte inferior del recipiente de resina (Figura 51), lo cual se ve reflejado en la última capa de impresión. Como se busca que los micro canales no opongan resistencia al flujo que es paralelo a ellos, mediante una estructura claramente anisotrópica con riblets de altura regular, se decide trabajar con la orientación vertical para utilizar la anisotropía otorgada por los filamentos de impresión. Además, en términos operacionales la mayor superficie de contacto de la pieza con la plataforma en el caso horizontal genera mayores dificultades para extraerla de la plataforma de impresión, provocando fracturas y pérdida de material.

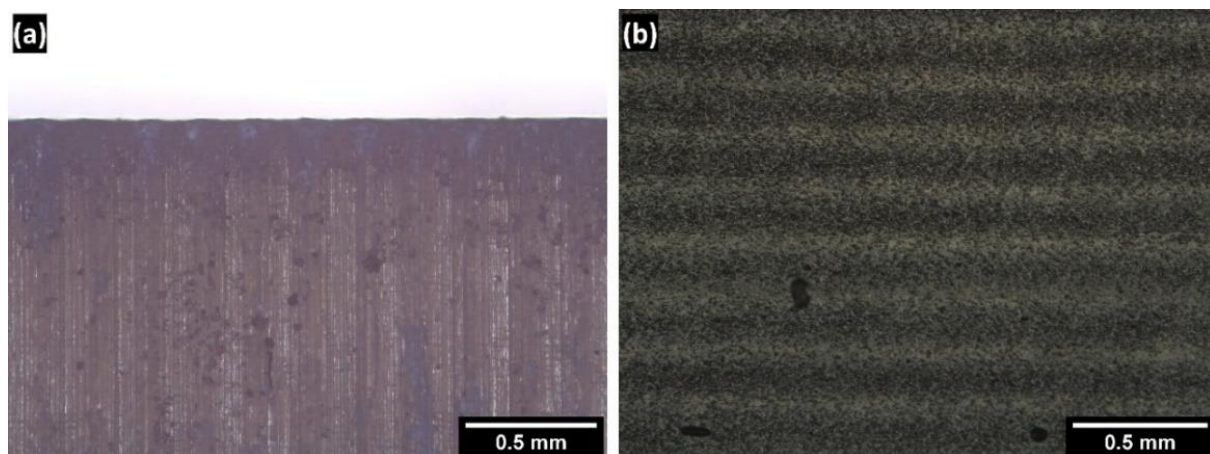


Figura 73: Imágenes obtenidas por microscopio óptico de la microestructura de los canales impresos en 3D mediante estereolitografía, para la orientación vertical de la pieza (a) y la horizontal (b). Las líneas que se observan a simple vista (zonas con líneas blancas en la orientación vertical, franjas más claras en la horizontal) en ambas imágenes corresponden a los canales impresos. Se observa que la orientación vertical produce una superficie rugosa no porosa, conformada solo por los filamentos de impresión y los microcanales diseñados, mientras que la orientación horizontal produce superficies rugosas porosas.

Se estudia la superficie lisa impresa con orientación vertical utilizando FE-SEM, donde se observa una estructura de rugosidades propia de los filamentos de impresión, como se muestra en la Figura 74. Esta rugosidad está caracterizada por filamentos de 10  $\mu\text{m}$  de espesor, que se generan con dirección perpendicular a la plataforma de impresión (misma dirección de los microcanales esquematizados en la Figura 72).

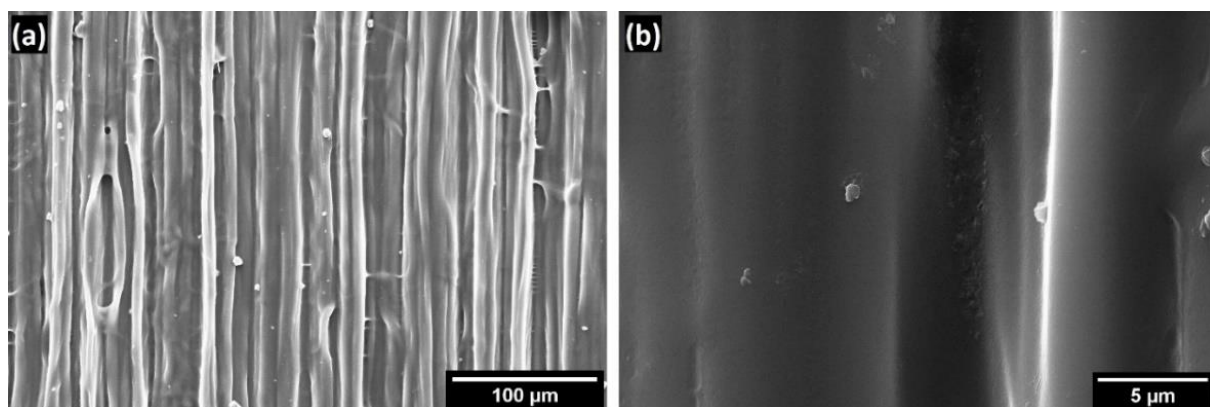


Figura 74: Imágenes FE-SEM de la vista superior de la superficie lisa (sin canales) y sin recubrimiento impresa con orientación vertical respecto a la plataforma. En la imagen (a) se observan los filamentos propios de la técnica de impresión 3D SLA. La imagen (b) muestra un acercamiento a un filamento de impresión, donde se observa una superficie no porosa.

La Figura 75a muestra una vista perpendicular de la superficie lisa, donde se aprecian los filamentos de impresión mencionados anteriormente. La topografía de las superficies con microcanales (Figura 75b) muestra bordes redondeados en vez de los bordes rectos diseñados (Figura 50), lo cual se debe al tamaño del punto láser de la impresora utilizada (alrededor de 140  $\mu\text{m}$  [120]), dado que los microcanales son impresos en dirección perpendicular a la plataforma. Esta diferencia entre la geometría diseñada y la impresa incrementa el aspecto biomimético de la superficie, ya que los riblets que se observan en la superficie de las hojas de arroz naturales tienen bordes curvos (Figura 7) [43].

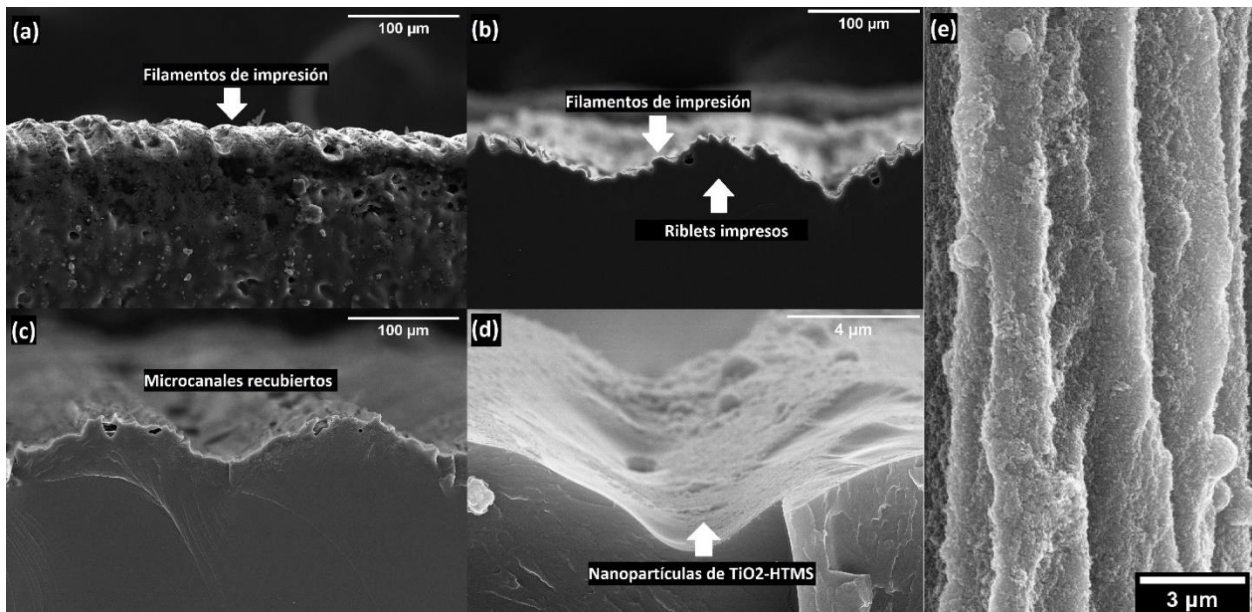


Figura 75: Imágenes FE-SEM de (a) vista perpendicular de la superficie plana, donde se aprecian los filamentos de impresión, (b) vista perpendicular de los riblets (altura diseñada de 100 [µm]) impresos con filamentos de impresión en sus superficies, (c) vista perpendicular de los microcanales recubiertos con nanopartículas, (d) acercamiento a las nanopartículas depositadas en la superficie de los filamentos de impresión, y (e) vista superior de las nanopartículas depositadas en la superficie de los filamentos de impresión.

Por otra parte, la diferencia en la forma de los riblets afecta la altura de los microcanales impresos (de 50 a 30 µm). Por esto, se diseñan estructuras con tres alturas nominales diferentes (50, 75 y 100 µm), lo cual permite un posterior análisis en términos de su efecto sobre la mojabilidad. Es importante notar que la rugosidad aportada por los filamentos de impresión también se encuentra presente sobre los riblets, proveyendo de un nuevo elemento para la estructura jerárquica del material biomimético, e incrementando la similitud con las micro papilas presentes en la hoja de arroz natural. Luego de recubrir los microcanales impresos con las nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-HTMS}$  (de 22 y 100 nm) (Figura 75c), las nanopartículas se distribuyen sobre los filamentos de impresión (Figura 75d). La Figura 75e muestra un acercamiento a las nanopartículas desde una vista superior, donde se puede observar que se conserva la rugosidad aportada por los filamentos de impresión.

Estos resultados muestran que el recubrimiento superficial de un material impreso en 3D mediante SLA permite la generación de una estructura jerárquica de tres niveles, en comparación a la estructura de dos niveles diseñada (Figura 76). Los tres niveles están asociados con: microcanales impresos en 3D (100 µm), filamentos de impresión (10 µm), y nanopartículas (22 y 100 nm).

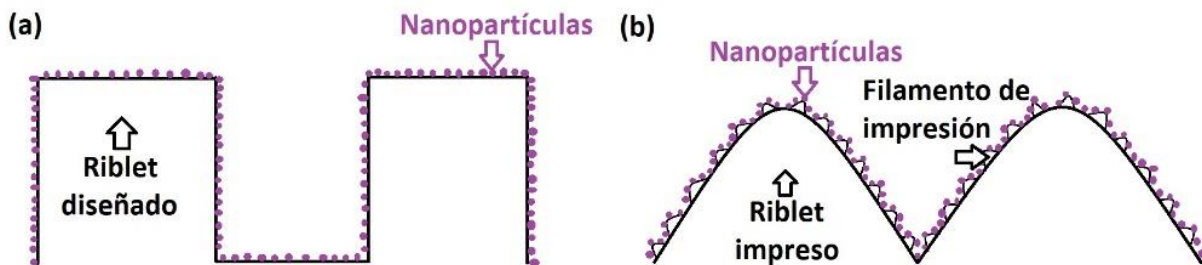


Figura 76: Esquema de los microcanales diseñados (a) con una estructura jerárquica de dos niveles (riblet - nanopartícula), y los microcanales manufacturados (b) que muestran un perfil redondeado con filamentos de impresión en su superficie, lo cual genera una estructura jerárquica de tres niveles (riblet – filamento de impresión – nanopartícula).

La rugosidad propia de la técnica de impresión 3D SLA se encuentra también reportada en el trabajo de Wang et al. [66], como se observa en la Figura 13, donde se manufacturan estructuras de postes micrométricos (diámetro 300  $\mu\text{m}$ ) y se obtienen sobre su manto rugosidades del orden de los 30  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, de esta manera las rugosidades no interactúan con una gota de agua, ya que no se encuentran en la cara superior de los postes y no aportan necesariamente a la mojabilidad de la superficie, a menos que la gota penetre los espacios de aire (donde incluso las rugosidades podrían aumentar la adhesión al fluido). Por otra parte, Li et al. [65] utilizan la técnica SLA multiescala para producir una estructura de flor de loto y dentículos de tiburón, pero no reportan una rugosidad propia de los filamentos de impresión.

La impresión 3D por TPP es otra de las técnicas que han sido utilizadas para producir microestructuras biomiméticas, en el caso de Tricinci et al. [67] inspiradas en la superficie de la planta *Salvinia molesta*. Si bien ellos lograron imprimir estructuras tipo batidora de huevos (*egg beater* en inglés) del orden de los 10  $\mu\text{m}$ , sus superficies se observan lisas y sin rugosidades a menor escala, las cuales sí se observan en la muestra natural de la planta (Figura 14). Así también, la impresión 3D por FDM ha sido utilizada para generar estructuras biomiméticas de la flor de loto [121] y otra similar a la hoja de arroz [47], sin embargo ninguno de estos trabajos reporta una rugosidad jerárquica atribuible a la técnica de impresión.

Respecto a la modificación superficial con nanopartículas que es necesaria para lograr la superhidrofobicidad de una estructura polimérica biomimética de la hoja de arroz, los trabajos previos han reportado el uso de nanopartículas de silica [43, 44, 47, 89] sobre estructuras de microcanales manufacturadas mediante FDM y moldes. En lo que concierne a la aplicación de estas nanopartículas, Lee et al. [47] y Bixler et al. [89] reportan el uso de la técnica de recubrimiento por inmersión, mientras que los demás trabajos utilizan deposición por vapor [44] y adhesión de nanopartículas por presión [43]. Las nanopartículas de silica no cuentan con propiedades fotocatalíticas [122] o antibacterianas, en comparación con el  $\text{TiO}_2$  [123], lo cual otorga una ventaja comparativa al nuevo material desarrollado.

## 5.5 Mojabilidad de la superficie

La Figura 77 muestra ejemplos del comportamiento de la forma de la gota en la superficie de control (lisa sin recubrimiento: Figura 77a-d) y en la superficie biomimética (Figura 77e-h), donde se pueden observar los ángulos de contacto de avanzada (Figura 77 a, c y e, f) y retroceso (Figura 77 b, d y f, h) en las orientaciones perpendicular y paralela a los filamentos de impresión y los microcanales (Figura 54). Por otra parte, la imagen ampliada de la Figura 77e muestra el estado Cassie-Baxter en la superficie biomimética. Al medir el ángulo de contacto dinámico, dos parámetros relevantes podrán ser calculados: histéresis y anisotropía. Estas imágenes muestran cualitativamente el gran efecto de la topografía sobre la mojabilidad de las muestras, dado que el esparcimiento de la gota y la fuerza de adhesión es diferente para cada orientación, lo cual se observa claramente en la forma de la gota. La conservación de la esfericidad de la gota indica que interacción con la superficie no implica una fuerza de adhesión capaz de retenerla y distorsionar su curvatura, con lo cual el fluido podrá desplazarse con mayor facilidad sobre el material.

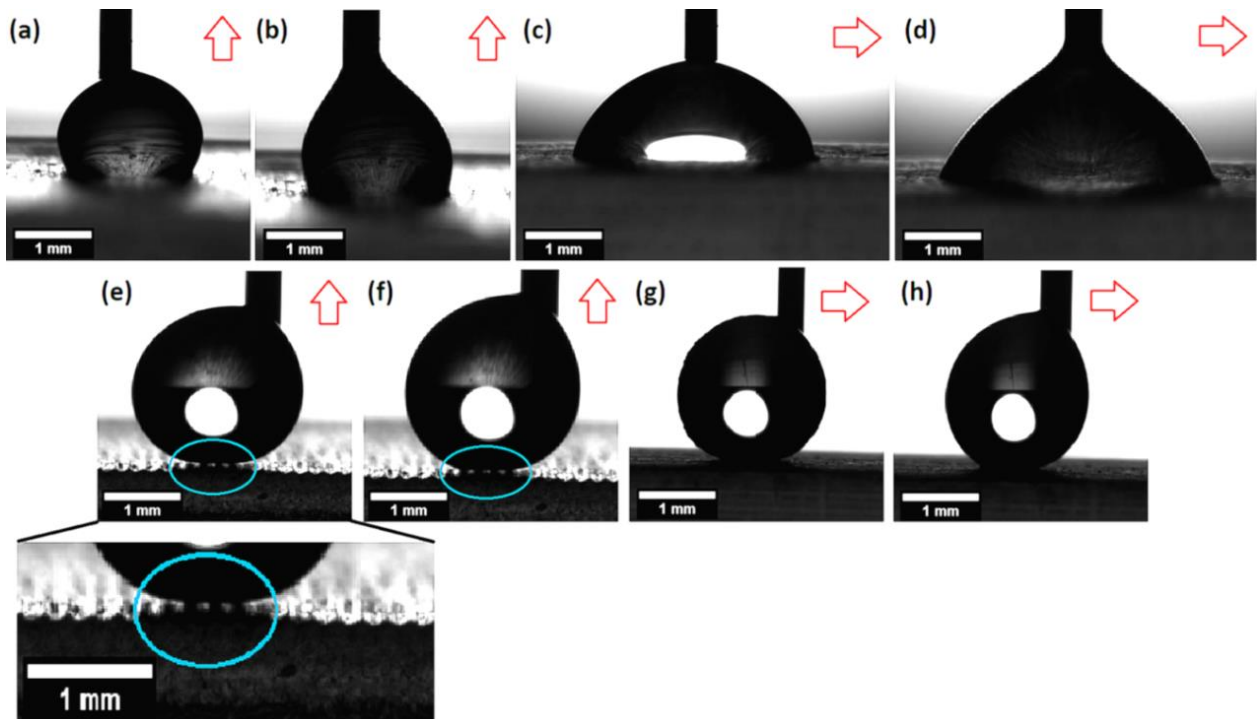


Figura 77: Imágenes ópticas de la mojabilidad de la superficie lisa no recubierta: (a) ángulo de avanzada perpendicular, (b) ángulo de retroceso perpendicular, (c) ángulo de avanzada paralelo, y (d) ángulo de retroceso paralelo; y de la superficie biomimética (microcanales de 100 [μm] recubiertos): (e) ángulo de avanzada perpendicular (con aumento en los espacios de aire), (f) ángulo de retroceso perpendicular, (g) ángulo de avanzada paralelo, y (h) ángulo de retroceso paralelo. Se puede observar aire atrapado en las imágenes (e) y (f), indicados por un círculo del color azul. La orientación de los microcanales (vista) es indicada por una flecha roja (↑ perpendicular y → paralelo).



### 5.3.1 Superficies no recubiertas

Las mediciones de ángulo de contacto obtenidas para la orientación perpendicular se encuentran resumidas en la Figura 78.

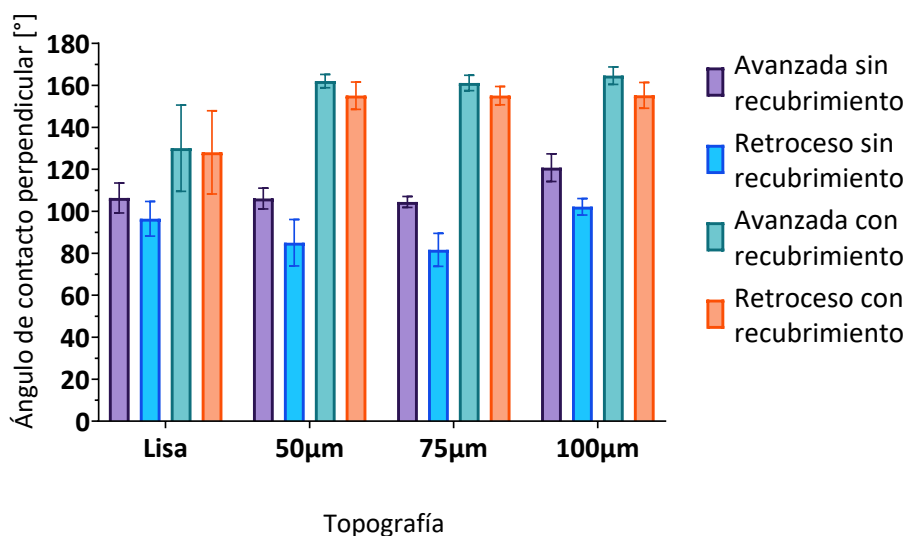


Figura 78: Mediciones del ángulo de contacto (avanzada y retroceso) en la orientación perpendicular a los microcanales, para las superficies lisa y con microcanales, con y sin recubrimiento de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-HTMS.

Las superficies lisas muestran valores de  $106 \pm 7^\circ$  y  $96 \pm 8^\circ$  para el ángulo de contacto de avanzada y retroceso, respectivamente, con un valor promedio de histéresis de  $10^\circ$  (Figura 79). Las superficies con microcanales impresos de una profundidad de 50 y 75 µm mantienen un ángulo de avanzada de  $106 \pm 5^\circ$ , pero las muestras disminuyen el ángulo de retroceso a  $85 \pm 11^\circ$  y  $82 \pm 8^\circ$ , respectivamente, aumentando el valor de la histéresis a alrededor de  $21^\circ$ . Las superficies con microcanales de 100 µm exhiben un incremento en los ángulos de avanzada y retroceso a  $121 \pm 7^\circ$  y  $102 \pm 4^\circ$ , respectivamente, lo cual implica un valor de histéresis que alcanza los  $18^\circ$ . Las observaciones realizadas con relación a la histéresis del ángulo de contacto en la superficie lisa muestran que las gotas cambian considerablemente su forma durante la reducción de volumen (ángulo de retroceso) (Figura 77b y d). Para el caso de las superficies con microcanales no recubiertas, el valor de histéresis aumenta al doble en comparación con las superficies lisas ( $20$  vs  $10^\circ$ ), debido al efecto de la penetración de la gota de agua a los espacios de los microcanales.

Todas las superficies no recubiertas (incluyendo la lisa) muestran ángulos de contacto de avanzada que indican una mojabilidad hidrofóbica en la dirección perpendicular ( $> 90^\circ$ ), donde los microcanales de 100 µm presentan la mayor hidrofobicidad ( $15^\circ$  mayor a la superficie lisa), confirmando la relevancia de la topografía impresa. Este resultado es muy interesante ya que, como se mencionó anteriormente, la gran mayoría de las resinas poliméricas tienen una mojabilidad hidrofílica. Al examinar la composición química de la resina utilizada (Figura 70), considerando el componente principal informado por el fabricante (dimetacrilato de uretano), se observa que esta molécula cuenta con una fracción predominante con comportamiento apolar, lo que significa que estas regiones repelen a las moléculas de agua. Los ángulos de contacto de retroceso se comportan de

manera hidrofóbica para la superficie lisa y los microcanales de 100  $\mu\text{m}$  (96 y 102°, respectivamente), mientras que las superficies con microcanales de 50 y 75  $\mu\text{m}$  presentan valores asociados con hidrofiliicidad ( $< 90^\circ$ ).

Los valores de histéresis obtenidos para todas las topografías reflejan el cambio en el comportamiento de la gota al avanzar sobre el material en comparación al retroceso. Esto se debe a que cuando la gota avanza se adhiere a la superficie penetrando su topografía (Figura 77a y b), lo cual se ve exacerbado en el caso del material con microcanales, donde el fluido va penetrando los espacios entre riblets (a diferencia de la superficie lisa donde no hay cambios significativos en la topografía), por lo cual la gota en retroceso está en contacto con una mayor área y percibe un mayor esfuerzo de corte. Con esto, el objetivo de un recubrimiento con nanopartículas es evitar que el fluido penetre la topografía de riblets, logrando así una disminución en la adhesión entre la superficie y la gota de agua.

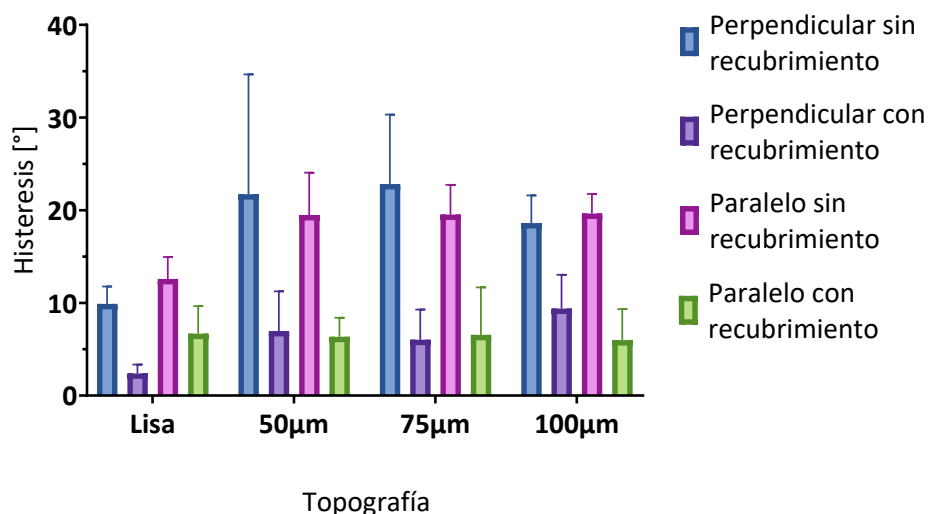


Figura 79: Mediciones de la histéresis del ángulo de contacto en las orientaciones perpendiculares y paralelas a los microcanales, para las superficies lisa y con microcanales, con y sin recubrimiento de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ -HTMS.

Los ángulos de contacto para la orientación paralela a los filamentos de impresión se presentan en la Figura 80, mostrando una disminución en los valores medidos (menos hidrofóbico) comparado con la orientación perpendicular, para todas las superficies no recubiertas. En este caso, la gota de agua no debe desplazarse a través de una topografía cambiante durante las pruebas dinámicas, mientras que para el caso perpendicular la gota debe moverse entre los picos y los valles de los filamentos de impresión y los microcanales impresos. Para todas las superficies no recubiertas, los ángulos de contacto de avanzada tienen valores menores a  $74 \pm 7^\circ$ , mientras que en el caso del ángulo de retroceso los valores disminuyen a menos de  $60 \pm 5^\circ$ . A pesar de estos cambios, los valores de histéresis (Figura 79) se mantienen sin mayores diferencias a las mediciones perpendiculares, siendo el doble para el caso de superficies con microcanales en comparación a la superficie plana. Esto implica que la fuerza de adhesión de las superficies a la gota de agua no depende del plano de observación del material.

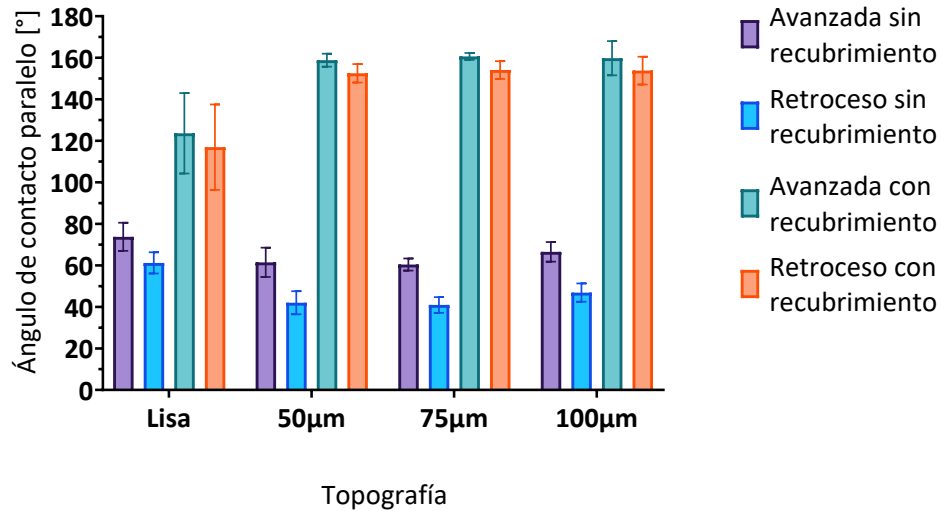


Figura 80: Mediciones del ángulo de contacto en la orientación paralela a los microcanales, para las superficies lisa y con microcanales, con y sin recubrimiento de nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-HTMS}$ .

Los resultados para las mediciones de anisotropía se presentan en la Figura 81. La superficie plana muestra una diferencia de  $32 \pm 4^\circ$  y  $35 \pm 4^\circ$  entre las mediciones perpendiculares y paralelas del ángulo de contacto de avanzada y retroceso, respectivamente. Esto confirma que los filamentos de impresión crean una superficie anisotrópica, lo cual se puede observar en la Figura 77a-d. Este comportamiento se incrementa con la presencia de microcanales impresos, los cuales aumentan los valores de anisotropía a alrededor de  $45 \pm 4^\circ$  para los ángulos de avanzada y retroceso (microcanales de 50 y 75 µm), y a  $55 \pm 4^\circ$  (microcanales de 100 µm), respectivamente. Este comportamiento se debe al incremento en los valores medidos para los ángulos de contacto perpendiculares en los casos con mayor profundidad estructural de la topografía, mientras que los valores paralelos se mantienen constantes para todas las topografías fabricadas.

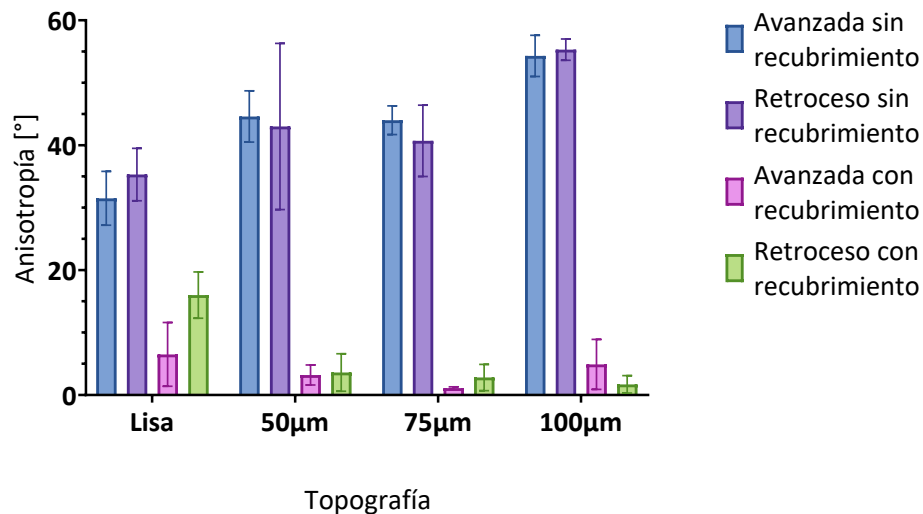


Figura 81: Mediciones de anisotropía del ángulo de contacto, para las superficies lisas y con microcanales con y sin recubrimiento de nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-HTMS}$ .

Al comparar con trabajos previos, Bixler et al. [23] reportan un ángulo de contacto de  $118^\circ$  (no especifican orientación, se asume perpendicular) para una superficie polimérica de uretano moldeada con una muestra natural de la hoja de arroz (en comparación con los  $121^\circ$  obtenidos en este trabajo para la superficie de microcanales de  $100\ \mu\text{m}$ ), que muestra una histéresis de ángulo de contacto de alrededor de  $11^\circ$ . Este valor de histéresis es menor a los resultados obtenidos para las topografías con microcanales presentadas en esta investigación, que superan los  $18^\circ$  en todos los casos y en ambas direcciones. Esto indica que básicamente el polímero utilizado por Bixler et al. presenta menor adhesión a una gota de agua en comparación a la resina Clear utilizada en este trabajo, a pesar de mostrar un menor ángulo de contacto, lo cual ratifica la relevancia de realizar experimentos dinámicos para la caracterización de superficies que buscan ser repelentes al agua [11]. Los autores no reportan una caracterización de la anisotropía del material.

Lee et al. [47] reportan una estructura similar a la hoja de arroz, con microcanales (PLA impreso en 3D por FDM) de una distancia entre picos de  $200\ \mu\text{m}$  de ancho, mostrando un ángulo de contacto perpendicular de aproximadamente  $115^\circ$  y paralelo de aproximadamente  $70^\circ$  para la estructura no recubierta. Esto implica una anisotropía de  $45^\circ$ , similar a los resultados obtenidos en este trabajo para los microcanales de  $50$  y  $75\ \mu\text{m}$ . Como se mencionó anteriormente, los autores no reportan una rugosidad propia de la técnica de impresión, y para el caso de la superficie lisa solo se indica un ángulo de contacto (no especifica dirección) de  $74^\circ$ , lo cual refleja una mojabilidad hidrofílica de la resina en comparación con los valores  $> 96^\circ$  en ambas orientaciones para la resina utilizada en este trabajo. Esto indica que la resina seleccionada (Clear, Formlab) constituye un mejor sustrato para el desarrollo de superficies que repelan el agua en comparación al PLA, ya que según las ecuaciones 24 y 25, un mayor ángulo de contacto implica una mayor tensión interfacial sólido-líquido. Respecto a los valores de histéresis, que refleja la tendencia de la superficie a adherirse a una gota de agua, los autores no reportan este valor (ya que solo indican ángulos de avanzada), sino que presentan el ángulo de deslizamiento de la gota (ver Figura 53b), donde tanto la superficie lisa como la con microcanales (no recubiertas) muestran adhesión a la gota (no existe deslizamiento). Estos resultados coinciden con los del presente trabajo, ya que los valores de histéresis obtenidos para superficies no recubiertas ( $> 10^\circ$ ) no cumplen el requisito ( $< 10^\circ$ ) para superficies no adherentes al agua.

### 5.3.2 Superficies recubiertas

Las mediciones perpendiculares (Figura 78) muestran que todas las superficies recubiertas se vuelven más hidrofóbicas, en comparación a las superficies no recubiertas. Al recubrir la superficie lisa, esta incrementa su ángulo de contacto de avanzada a  $130 \pm 21^\circ$  ( $25^\circ$  más que en el caso no recubierto). Por otra parte, todas las superficies con microcanales presentaron ángulos mayores a  $161 \pm 4^\circ$ , lo cual implica una mojabilidad superhidrofóbica y supera los valores obtenidos por estudios previos [23, 43, 47]. En el caso de los microcanales de  $100\ \mu\text{m}$ , se obtuvo un valor promedio para el ángulo de avanzada perpendicular de  $165 \pm 4^\circ$ , el cual coincide con el valor característico de la hoja de arroz de  $164^\circ$ . El ángulo de retroceso presenta un comportamiento similar, aumentando a  $128 \pm 20^\circ$  para la superficie plana recubierta y a valores que superan los  $155 \pm 7^\circ$  para todas las superficies con microcanales. El recubrimiento hidrofóbico causó

una disminución en el valor de la histéresis (Figura 79) a valores de  $2^\circ$  y menores que  $9^\circ$  para la superficie lisa y las superficies con microcanales, respectivamente, lo cual es un requerimiento para definir una superficie como superhidrofóbica ( $< 10^\circ$ ) [11]. Las fotografías obtenidas para estas pruebas (Figura 77e y f) muestran que existen espacios de aire en la interfaz de la superficie y la gota de agua, lo cual explica el comportamiento superhidrofóbico obtenido mediante un estado Cassie-Baxter.

Las mediciones del ángulo de avanzada en la dirección paralela (Figura 80) también muestran un incremento significativo, llegando a los  $124 \pm 20^\circ$  para la superficie lisa ( $50^\circ$  mayor que el caso sin recubrimiento) y a  $160 \pm 8^\circ$  para todos los microcanales impresos ( $100^\circ$  mayor que el caso sin recubrimiento). El ángulo de retroceso aumentó a  $117 \pm 21^\circ$  para la superficie lisa ( $57^\circ$  mayor) y a  $> 153 \pm 4^\circ$  para todos los microcanales (desde  $113^\circ$  mayor). Estas mayores diferencias en comparación al comportamiento perpendicular muestran que el recubrimiento disminuye significativamente la adhesión del fluido a la superficie en la dirección paralela. Los valores de histéresis (Figura 79) son menores a  $7^\circ$  para todas las superficies recubiertas, y no muestran diferencias significativas comparados con las mediciones perpendiculares.

Las mediciones de anisotropía (Figura 81) muestran que el recubrimiento tiene un efecto relevante en todas las topografías impresas. Las superficies lisas reducen su anisotropía a valores de  $7 \pm 5^\circ$  y  $16 \pm 4^\circ$  para el ángulo de avanzada y retroceso, respectivamente (más de  $20^\circ$  de diferencia comparado con el caso sin recubrimiento). Los microcanales de 50 y 75  $\mu\text{m}$  disminuyen su anisotropía a valores  $< 4 \pm 2^\circ$  (comparado con  $45^\circ$  para el caso sin recubrimiento), mientras que los microcanales de 100  $\mu\text{m}$  muestran valores de  $5 \pm 4^\circ$  y  $2 \pm 1^\circ$  para los ángulos de avanzada y retroceso, respectivamente (comparado con  $55^\circ$  para el caso sin recubrimiento). Esto coincide con el comportamiento tanto de la hoja de arroz natural (anisotropía del ángulo de avanzada de  $6^\circ$ ) como con el de otras superficies biomiméticas de la hoja de arroz cubiertas con nanopartículas de sílica ( $5^\circ$ ) [43]. La disminución de la anisotropía posterior al recubrimiento confirma la presencia de espacios de aire en la interfase, los cuales evitan la interacción directa entre el fluido y los elementos sólidos de la superficie.

En lo que se refiere a estudios anteriores, la Figura 82 muestra una comparación entre los ángulos de contacto perpendiculares obtenidos para otros trabajos biomiméticos de la hoja de arroz y este trabajo. Bixler et al. [23] reportan un ángulo de contacto de  $155^\circ$  para una superficie polimérica de uretano moldeada con una muestra natural de la hoja de arroz y recubierta con nanopartículas de sílica, lo cual implica un incremento de  $37^\circ$  en comparación con la muestra sin recubrir. Este incremento es menor que el obtenido para el material desarrollado en este trabajo, que corresponde a  $44^\circ$  para la superficie con microcanales de 100  $\mu\text{m}$ . Respecto a la histéresis del ángulo de contacto, los autores reportan alrededor de  $8^\circ$  para la superficie biomimética recubierta, valor muy similar a los  $9^\circ$  obtenidos para la orientación perpendicular del nuevo material desarrollado. Esto indica que ambos materiales presentan una adhesión a una gota de agua muy similar, reflejando el gran aspecto biomimético del material desarrollado en la presente investigación en comparación a una superficie desarrollada con un molde de una hoja de

arroz natural. Sin embargo, el ángulo de contacto perpendicular obtenido en este trabajo supera a la referencia en  $10^\circ$ .

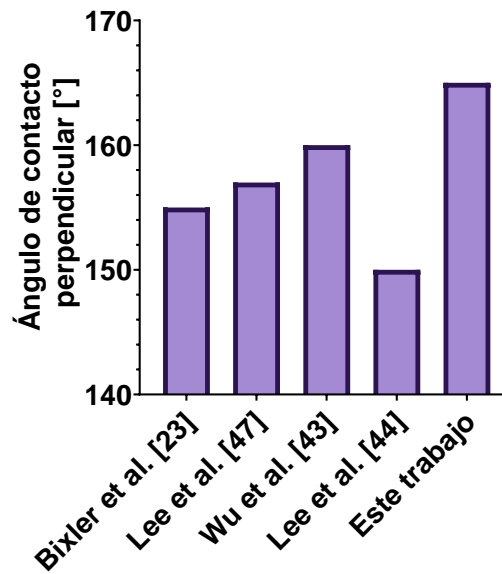


Figura 82: Comparación entre el ángulo de contacto perpendicular obtenido para este trabajo y otras referencias de superficies biomiméticas de la hoja de arroz.

Lee et al. [47] reportaron un ángulo de contacto de  $114^\circ$  para un material liso de PLA impreso en 3D mediante FDM y recubierto con nanopartículas de silica, lo cual es menor que el ángulo de contacto de avanzada medido en la superficie lisa recubierta desarrollada en este trabajo tanto en la dirección perpendicular como en la paralela ( $130^\circ$  y  $124^\circ$ , respectivamente). En el caso de las superficies presentadas por los autores con microcanales de  $100\ \mu\text{m}$ , ellos reportan un ángulo de contacto perpendicular de  $157^\circ$  y paralelo de  $150^\circ$ , valores menores que los reportados en este trabajo ( $165^\circ$  y  $160^\circ$ , respectivamente). Si bien los autores no reportan valores de histéresis del ángulo de contacto, sí reportan el ángulo de deslizamiento, que corresponden a  $12^\circ$  para la orientación perpendicular y  $10^\circ$  para la orientación paralela a los microcanales. Esto no coincide con el límite  $< 5^\circ$  requerido en el ángulo de deslizamiento para superficies superhidrofóbicas no adherentes al agua, por lo cual este material no cumple con los requisitos para ser no adherente y eventual reductor de las fuerzas de arrastre.

Wu et al. [43] desarrollaron estructuras biomiméticas de la hoja de arroz mediante moldes de PDMS y nanopartículas de silica, utilizando distintas dimensiones ( $10 - 60\ \mu\text{m}$  de profundidad y  $20 - 200\ \mu\text{m}$  de ancho). Ellos reportan un ángulo de contacto de  $160^\circ$  ( $5^\circ$  menos que en este trabajo), y miden la adhesión de la superficie a una gota de agua mediante el ángulo de deslizamiento. Estas superficies al no ser impresas no presentan rugosidad por la presencia de filamentos, y solo muestran una estructura jerárquica de dos niveles (microcanal – nanopartícula). Los autores indican que la anisotropía del ángulo de deslizamiento se ve incrementada con la profundidad de los microcanales y el espaciado entre ellos, siendo este último el parámetro más relevante. Todos los valores de ángulo de deslizamiento reportados son  $< 8^\circ$ , lo cual implica que todas las configuraciones muestran una baja adhesión a una gota de agua.

Lee et al. [44] reportan micro surcos de 40  $\mu\text{m}$  de ancho (PDMS) recubiertos con nanosilica, que dependiendo de la cantidad de capas de recubrimiento pueden llegar a tener un ángulo de contacto de  $170^\circ$  (rugosidad RMS 80 nm), valor que incluso se puede ser superado cuando el recubrimiento vuelve a la superficie isotrópica (cubre por completo a los microcanales). Para el mejor caso anisotrópico (rugosidad RMS 80 nm, 9 capas de recubrimiento), la histéresis del ángulo de contacto toma un valor cercano a los  $10^\circ$ , por lo cual cumple el requerimiento para un material superhidrofóbico que no se adhiere a una gota de agua. Sin embargo, para el caso con 2 capas de recubrimiento (comparable con el presente trabajo), lo cual corresponde a un RMS entre 20 – 40 nm según lo indicado por los autores, el ángulo de contacto estático alcanza apenas los  $150^\circ$  para la orientación perpendicular ( $< 150^\circ$  para la orientación paralela, por lo menos  $15^\circ$  menos que en este trabajo), y los autores indican que las gotas se adhieren a la superficie. Según esto, el material presentado en este trabajo no supera las propiedades de mojabilidad otorgadas por la estructura jerárquica desarrollada en la presente investigación.

Finalmente, Guo et al. [15] desarrollaron una superficie de microcanales de cobre de características similares a la hoja de arroz (Figura 8) pero de mayores dimensiones, sometidas a un tratamiento químico para producir nanofilamentos en su superficie, generando una estructura jerárquica que logra un ángulo de contacto de avanzada de  $160^\circ$ . Si bien este trabajo no corresponde a impresión 3D, es importante notar que es posible generar superficies biomiméticas de la hoja de arroz con otros sustratos. Como el cobre nanométrico es conocido por sus propiedades antibacterianas, resulta interesante desarrollar superficies poliméricas que también cuenten con esta propiedad aunque el mecanismo sea diferente (anti adhesión y propiedades antibacterianas del  $\text{TiO}_2$  en el caso del presente trabajo [112]), ya que aportan a la diversificación de las aplicaciones de las superficies biomiméticas de este tipo.

Todo lo anterior indica que, en el caso del material desarrollado en esta investigación, tanto la rugosidad micrométrica aportada por los filamentos de impresión de la técnica de impresión en 3D por SLA y el recubrimiento de nanopartículas utilizado ( $\text{TiO}_2$ -HTMS), pueden incrementar el ángulo de contacto de avanzada en  $10^\circ$  en comparación con la técnica de impresión 3D FDM con recubrimiento de nanopartículas de silica (técnica de mayor similitud con el presente trabajo), superando así el estado del arte por lo menos en  $5^\circ$  (Figura 82). Según esto, es posible diseñar materiales biomiméticos de la hoja de arroz con mojabilidad superhidrofóbica mediante la técnica de impresión 3D SLA y un nano recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ -HTMS, la cual es diferente a los trabajos previos que imitan a la hoja de arroz utilizando nanopartículas de silica [23, 43, 47].

Los resultados de las mediciones de ángulo de contacto confirman que los filamentos de impresión, la microestructura de canales o las nanopartículas por sí solas (o combinando solo dos de ellas) no logran una mojabilidad superhidrofóbica, sino que esta se logra solo combinando los tres elementos. Por esto, la estructura jerárquica de tres niveles debe constituirse para obtener el comportamiento superhidrofóbico. Debido a que los microcanales recubiertos de  $100 \mu\text{m}$  lograron el comportamiento más similar a la hoja de

arroz, de aquí en adelante se utilizará esta superficie como “superficie biomimética” para el desarrollo de los experimentos dinámicos.

#### 5.4 Experimentos dinámicos

Se realizan experimentos dinámicos sobre superficies inclinadas ( $25^\circ$ ) (Figura 83), con la finalidad de observar el movimiento de una gota de agua (con azul de metileno para poder visualizar mejor el fluido) con una velocidad paralela al largo de los microcanales y los filamentos de impresión (eje x de la Figura 48b), tanto para la superficie lisa impresa en 3D como para la superficie biomimética de la hoja de arroz. En el caso de la superficie lisa no recubierta, el 100% las gotas de agua se esparcen y se aferran a la superficie (Figura 84a), mientras que en la superficie biomimética las gotas no perciben una resistencia al movimiento por parte del material (0% de las gotas se adhieren), y estas ruedan sobre la superficie sin adherirse a ella (Figura 84b).

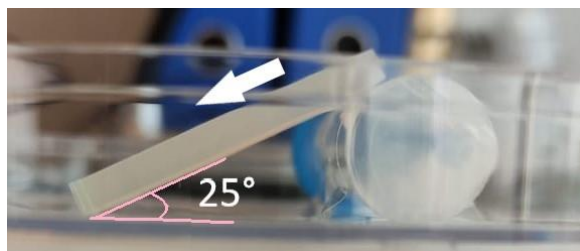


Figura 83: Placa de material impreso en 3D inclinada en  $25^\circ$  dentro de una placa Petri de vidrio, con la finalidad de depositar gotas de agua en su superficie. Estas escurren en la dirección de la flecha, paralelas a los microcanales.

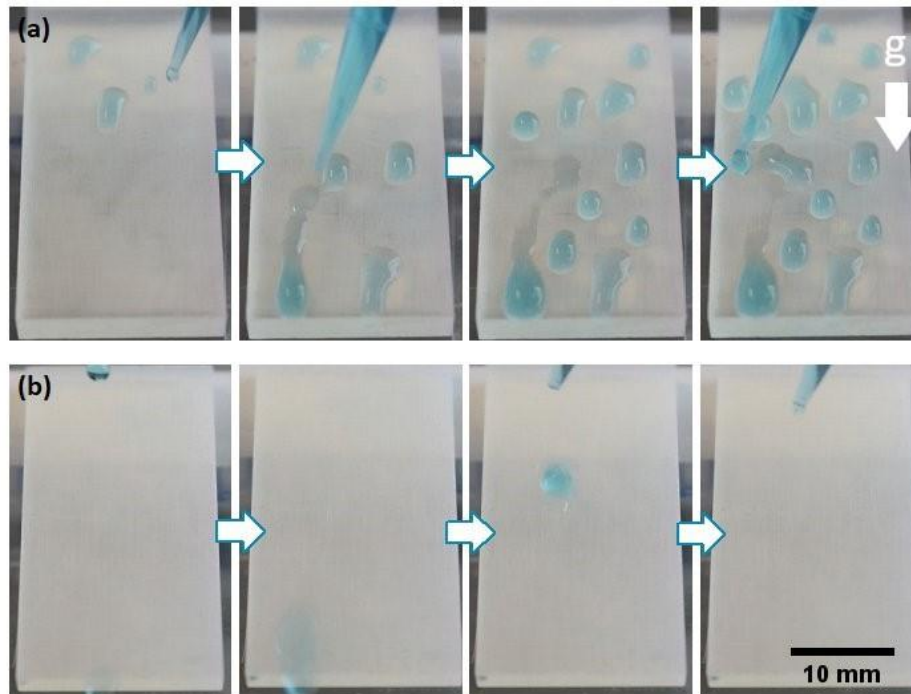


Figura 84: Experimentos dinámicos de adhesión donde se agregan gotas de agua (azul) con una pipeta (azul) sobre el material: (a) superficie lisa con inclinación que permite que las gotas se adhieran, y (b) superficie biomimética con inclinación (microcanales diseñados con  $100\ \mu\text{m}$  recubiertos) en la que las gotas de agua ruedan sobre la superficie sin ninguna resistencia al movimiento impuesta por el material.



Este comportamiento coincide con los resultados para las mediciones del ángulo de contacto (Figura 81), donde la estructura jerárquica de tres niveles provee de una mojabilidad superhidrofóbica al material dada la presencia de espacios de aire en la interfase del sólido y el fluido.

Estas observaciones confirman que la superficie superhidrofóbica desarrollada tiene una nula adhesión y fricción a las gotas de agua, que era uno de los objetivos de este trabajo de investigación. Esta falta de adhesión se debe a que, en este tipo de superficies, el esfuerzo de corte o arrastre percibido por una gota de agua es menor en comparación a una superficie sólida sin estructura jerárquica hidrofóbica, según lo obtenido en las simulaciones numéricas. Lo anterior ocurre porque la gota interactúa con espacios de sólido y aire (Figura 77e), teniendo condiciones de borde distintas en cada caso. En el caso de interacción con un sólido, se debe cumplir la condición de no deslizamiento, es decir la velocidad del fluido es cero en la interfase. Por otro lado, debido a la baja viscosidad del aire comparada a la del agua, que genera un esfuerzo de corte despreciable en la interfase comparado con una superficie sólida [87] (Figura 48), se modifica la condición de no deslizamiento en el inicio de la capa límite que ocurre cuando interactúa solo con sólido y permite una penetración teórica de esta en el material (*b*, Figura 21). Esto último hace que la condición de borde en este caso sea continuidad de velocidad y esfuerzo de corte, lo que permite una velocidad de deslizamiento en la capa de agua adyacente a la superficie, lo cual se observa experimentalmente como un incremento de la velocidad e implica una menor fuerza de adhesión por parte del material (como se plantea en la ecuación 17).

### 5.3.1 Característica auto-limpiante

Con la finalidad de evaluar la capacidad auto-limpiante de la superficie biomimética desarrollada en este trabajo de investigación, se espolvoreó carbón activado sobre las superficies inclinadas 25° (lisa y biomimética) para imitar una contaminación orgánica [109], y luego se agregaron gotas de agua destilada para limpiar la superficie (Figura 85a y b).

En el caso de la superficie lisa de control (Figura 85a), las gotas se adhieren a la superficie. A pesar de que el agua adsorbe las partículas de carbón activado, el contaminante se mantiene en la superficie, incluso luego de agregar 30 gotas. Por otra parte, cuando se agregan gotas de agua sobre la superficie biomimética contaminada (Figura 85b), estas ruedan por la superficie y arrastran al elemento contaminante. La superficie biomimética termina con una mínima cantidad de polvo en su superficie luego de 30 gotas, imitando la característica auto-limpiante de la hoja de arroz. Esto se debe a que las gotas de agua perciben una menor fuerza de arrastre por parte de la superficie superhidrofóbica, donde los espacios de aire atrapado (Figura 77e) permiten que las gotas de agua rueden libremente sobre el material inclinado. Este comportamiento ha sido reportado previamente en placas planas cubiertas con nano cables de TiO<sub>2</sub> [109], superficies biomiméticas de PDMS recubiertas con nanopartículas de sílica [23], aerosoles de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> cubiertas con perfluorosilano [124], aerosoles de PDMS con sílica modificada con perfluorodeciltrietoxisilano [125] (todas sin involucrar impresión 3D), y en plumas biomiméticas del cisne asiático vía impresión 3D multijet [50].

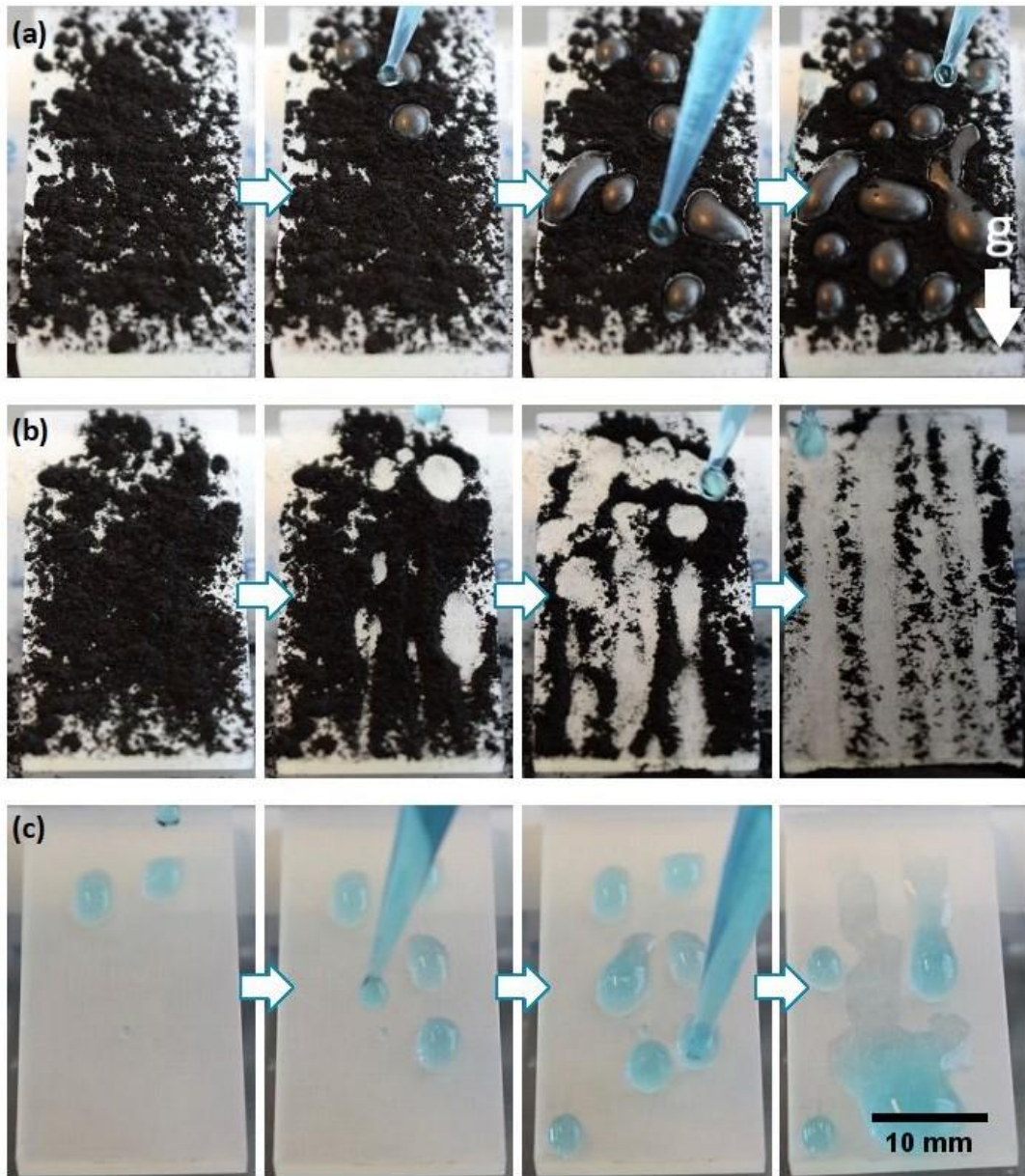


Figura 85: (a) Experimento de auto-limpieza para la superficie plana impresa en 3D inclinada y cubierta con carbón activado, lavada con 30 gotas de agua destilada que se adhieren a la superficie. (b) Experimento de auto-limpieza para la superficie biomimética en las mismas condiciones, donde las gotas de agua ruedan sobre el material y arrastran la suciedad superficial. (c) Experimento de adhesión dinámica para la superficie biomimética luego de estar expuesta durante 30 minutos a radiación UV-A, donde se observa que las gotas se adhieren al material.

### 5.3.2 Efecto de la radiación UV-A

Investigaciones previas han mostrado que las superficies recubiertas con  $\text{TiO}_2$  pueden cambiar su mojabilidad cuando se exponen a radiación UV-A, pasando desde la superhidrofobicidad a la hidrofiliidad, debido a las propiedades foto catalíticas de este compuesto [109]. La superficie biomimética de la hoja de arroz desarrollada en este trabajo de investigación se sometió a radiación UV-A durante 30 minutos (365 nm y 48 W), y luego se repitió el experimento de adhesión dinámica. La superficie mostró un claro

cambio de mojabilidad, donde las gotas pasaron de rodar libremente sobre la superficie (Figura 84b) a adherirse sobre esta (Figura 85c). Este comportamiento se puede comparar con el mecanismo auto-limpiante del cisne asiático, que cambia la mojabilidad de sus alas de superhidrofílicas a superhidrofóbicas mediante la presencia del aceite auto secretada que usan para acicalarse. Este mecanismo (reversible) permite remover tanto los contaminantes que se encuentran en la superficie de las alas al repeler gotas de agua, como aquellos que quedan atrapados entre su topografía cuando el agua impregna la superficie [50].

El cambio de mojabilidad producido al exponer el material biomimético desarrollado a la radiación UV-A se debe a las propiedades foto catalíticas de las moléculas de  $\text{TiO}_2$ , que incrementan los grupos OH presentes en su superficie luego de ser irradiadas con luz UV-A [126]. Estos grupos son muy reactivos y se pueden adherir fácilmente a moléculas de agua, lo cual explica esta afinidad superficial con las gotas depositadas sobre el material inclinado. Este efecto provee al material de una mojabilidad ajustable, lo cual puede incrementar las posibles aplicaciones para la nueva superficie biomimética. Un ejemplo de ello son las superficies recolectoras de niebla, que se caracterizan por combinar sectores superhidrofóbicos e hidrofílicos para dirigir las gotas de rocío que se depositan en la superficie, por lo cual se destacan como un mecanismo de bajo costo, accesible y de ahorro energético que provee de una alternativa factible para la obtención de agua dulce [127, 128]. La literatura reporta que este efecto es reversible mediante aplicación de calor o dejando la muestra en la oscuridad [129], sin embargo, esto no se logró en las muestras biomiméticas tratadas. La gran diferencia entre las superficies que presentan reversibilidad y la nueva superficie biomimética es la estructura micrométrica que sostiene las nanopartículas, en comparación a las superficies lisas reportadas.

### 5.3.3 Experimentos de flotabilidad

El fenómeno de flotabilidad se observa en la naturaleza en el insecto conocido como zancudo de agua (*Gerris remigis*), que tiene la habilidad de caminar sobre esta debido a un efecto sinérgico entre la tensión superficial del fluido, el peso del insecto y la estructura jerárquica de sus patas superhidrofóbicas, que permiten atrapar espacios de aire en su superficie [34, 130]. El aire atrapado que permite la mojabilidad superhidrofóbica también tiene un efecto en la dinámica de un objeto sumergido. Esto fue verificado en los estudios presentados por McHale et al. [95] y Dong et al. [98], presentados en el marco teórico.

Para observar este fenómeno en la superficie biomimética desarrollada, se imprime un pequeño bote en 3D (Figura 86a) para confirmar la reducción de arrastre en la superficie biomimética (microcanales de 100  $\mu\text{m}$  recubiertos, solo la base del bote), comparándola con una superficie de control lisa y otra con microcanales de 100  $\mu\text{m}$ , ambas sin recubrimiento. Los botes, con un peso de 0.8 g y dimensiones de 10 mm de largo, 4 mm de ancho máximo y 2 mm de espesor fueron delicadamente ubicados en la superficie de un volumen arbitrario de agua con azul de metileno (para facilitar el análisis visual), y se tomó una fotografía cuando los botes estabilizaron su movimiento (Figura 86b-d).

Ambos botes no recubiertos alcanzaron un equilibrio entre el empuje ejercido por el fluido y el peso del bote, caracterizado por un estado parcialmente sumergido donde el bote flota por debajo de la interfase agua/aire, y tanto los lados como el fondo del bote se

encuentran en contacto con agua (100% del volumen del bote sumergido). Por otra parte, el bote con superficie biomimética flota sobre la superficie del agua y solo la cara inferior del bote se encuentra en contacto con ella, donde además existe aire atrapado bajo la quilla del bote y no se sumerge por completo (aproximadamente un 15% del volumen del bote), curvando la superficie de agua. Esta curvatura de la interfase aire-agua también se puede observar en la Figura 47 para placas de vidrio recubiertas con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [99]. El comportamiento observado significa que la superficie biomimética disminuye el área de contacto entre la estructura del bote y el agua, pasando de los bordes y la base en los casos no superhidrofóbicos a solo la base en el caso superhidrofóbico, lo cual implica una disminución de la fuerza de empuje ejercida por el agua proporcional a la disminución del volumen sumergido (85%). Esto significa que el bote biomimético podría transportar en su superficie una masa de agua equivalente al 85% de su volumen antes de sumergirse en una posición equivalente al bote liso. Por otro lado, esta menor área de contacto fluido/bote implica una disminución en la fuerza de arrastre que este fluido puede ejercer sobre la estructura cuando este en movimiento, ya que esta es proporcional al área de contacto (ecuación 17) [79].

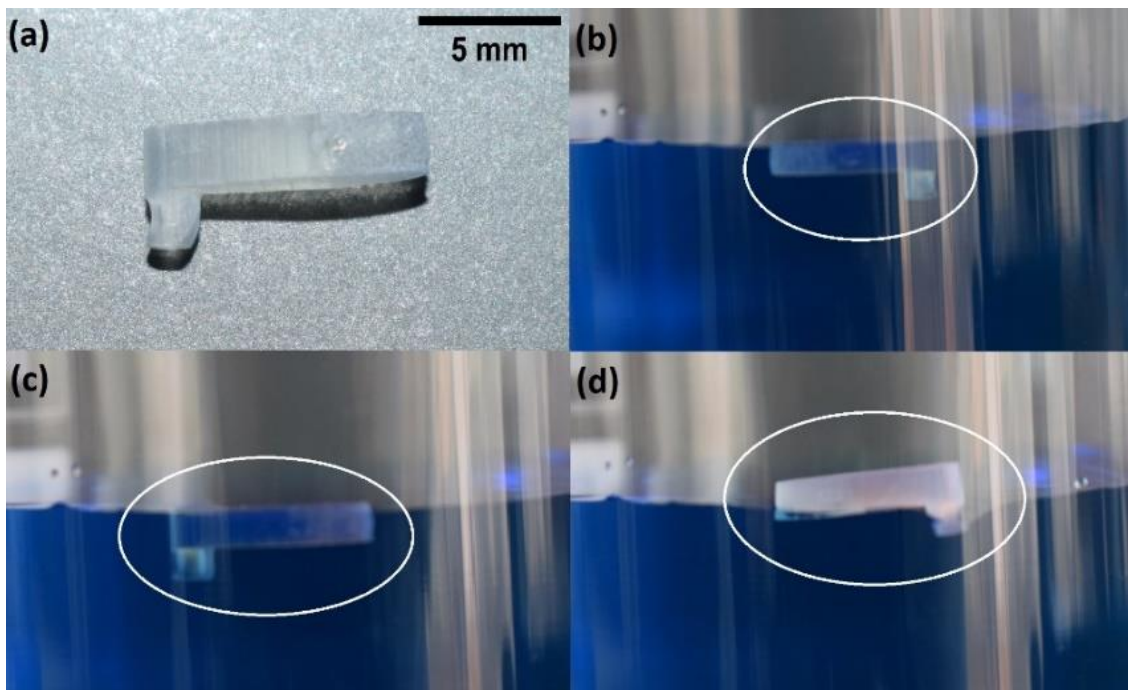


Figura 86: Experimentos de flotabilidad para un bote pequeño (a) en agua (teñida con azul de metileno) para el caso de la superficie de control (lisa sin recubrimiento) (b), la superficie con microcanales de 100  $\mu\text{m}$ ] (sin recubrimiento) (c), y la superficie biomimética de la hoja de arroz (d). La posición del bote es indicada mediante un círculo blanco. Se puede observar aire atrapado en la quilla del bote biomimético (d).

La superficie biomimética desarrollada en este trabajo de investigación permite la presencia de un estado Cassie-Baxter, donde existen espacios de aire atrapados en los microcanales (Figura 77e). Los experimentos dinámicos (Figura 84b) muestran que el material no opone resistencia al movimiento de una gota sobre la superficie inclinada, lo cual implica una reducción en las fuerzas de arrastre relevante en comparación con la

superficie de control. Esto permite la obtención de un nuevo material autolimpiante. Por otra parte, los experimentos de flotabilidad demuestran que dispositivos biomiméticos podrían transportar una mayor masa en comparación con aquellos hidrofílicos, exponiendo una misma área superficial, disminuyendo así la cantidad de energía necesaria para desplazar una carga.

Respecto a los resultados numéricos, estos coinciden tanto con trabajos previos como con las observaciones experimentales de esta investigación, donde las gotas de agua se adhieren a la superficie de control (Figura 84a) y se deslizan libremente sobre la superficie biomimética (Figura 84b), lo cual implica una reducción en la fuerza de arrastre ejercida por la superficie sobre las gotas de agua. Esto también se relaciona con las mediciones dinámicas del ángulo de contacto (Figura 81) tanto para las superficies no recubiertas como para las recubiertas: como la superficie superhidrofóbica permite el deslizamiento libre de la gota de agua, donde no existe una condición de no deslizamiento, la forma de la gota se mantiene esférica.

# Capítulo 6: Conclusiones

Es posible manufacturar una nueva superficie biomimética basada en la topografía de la hoja de arroz, mediante la combinación de impresión 3D SLA y un recubrimiento de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ -HTMS. El material permite la presencia de aire en la interfase entre una gota de agua y la superficie producto de un estado Cassie-Baxter, el cual modifica la dinámica de interacción entre la gota y la superficie.

Las simulaciones numéricas desarrolladas demuestran que la presencia de espacios de aire de dimensiones biomiméticas en una superficie permiten una velocidad de deslizamiento en la dirección del flujo, disminuyendo el arrastre percibido por el agua, lo cual se ve reflejado en las mediciones experimentales. En ellas, se observa un cambio en la mojabilidad del material, incrementando los valores de ángulo de contacto dinámico, modificando la dinámica de la adhesión de gotas de agua, e incrementando la flotabilidad de objetos sumergidos.

Los resultados experimentales muestran que, además de los canales diseñados y la presencia de nanopartículas, la rugosidad generada por los filamentos de impresión es relevante para agregar una estructura jerárquica al material. Es importante destacar que en la extensa revisión bibliográfica realizada no se encontró otro trabajo que reporte el uso de esta rugosidad intrínseca de la técnica para la creación de una superficie superhidrofóbica, o que imitara la superficie de la hoja de arroz mediante la combinación de impresión 3D por SLA con un recubrimiento de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

La rugosidad superficial creada mediante la técnica de impresión 3D permite generar  $35^\circ$  de anisotropía en las superficies lisas, las cuales muestran una mojabilidad hidrofóbica (ángulos de contacto medidos  $> 95^\circ$ ) en la dirección perpendicular, y un comportamiento hidrofílico en la dirección paralela (ángulos de contacto medidos  $< 74^\circ$ ). Al utilizar el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ -HTMS, se logra alcanzar estados superhidrofóbicos para todas las superficies con microcanales, mostrando ángulos de contacto dinámicos  $> 160^\circ$  en ambas direcciones. La mejor biomimetización se obtiene con microcanales recubiertos de  $100 \mu\text{m}$ , mostrando un valor de ángulo de contacto de avanzada de  $165^\circ$ , una histéresis de ángulo de contacto  $< 9^\circ$  y una anisotropía de ángulo de contacto de  $5^\circ$ , que supera al estado del arte en términos de similitud de las propiedades de la hoja de arroz natural, y donde el máximo ángulo de contacto reportado para un material equivalente llega solo a los  $160^\circ$ . Esta mojabilidad se alcanzó mediante una estructura jerárquica de tres niveles: microcanales (escala alrededor de  $100 \mu\text{m}$ ), filamentos de impresión (escala alrededor de  $10 \mu\text{m}$ ) y recubrimiento nanométrico (escala  $22 - 100 \text{nm}$ ).

Los espacios de aire observados debajo de las gotas depositadas sobre la superficie biomimética confirman el estado Cassie-Baxter del material. Las pruebas dinámicas muestran la nula resistencia que presentan gotas de agua sobre la superficie biomimética, lo que hace que tenga una propiedad de autolimpieza. Por otro lado, la superhidrofobicidad es ajustable bajo irradiación UV-A, lo cual amplía las posibles aplicaciones del material. Los experimentos de flotabilidad muestran que la superficie biomimética puede modificar el área de contacto de un objeto colocado sobre el agua, lo cual implica una reducción de las fuerzas de arrastre percibidas por el objeto, debido a la menor área expuesta al interactuar con el fluido y a la presencia de espacios de aire. Por otra parte, el menor volumen sumergido implica que las estructuras biomiméticas podrían

aumentar la eficiencia del transporte de cargas, ya que para alcanzar la misma posición de equilibrio de un bote hidrofílico requerirán un incremento de masa de agua en su superficie equivalente a un 85% de su volumen. Estos hallazgos muestran que la impresión 3D SLA es una excelente estrategia para desarrollar superficies biomiméticas superhidrofóbicas.

A través de la revisión bibliográfica realizada en este trabajo de tesis, se percibe la necesidad de unificar los conocimientos reportados en relación con superficies biomiméticas superhidrofóbicas. Si bien existen numerosos trabajos desde la perspectiva de la física y la ciencia de los materiales, la mayoría de las caracterizaciones fluidodinámicas de estas superficies se encuentran en el campo de las simulaciones numéricas, lo cual dificulta que estos materiales puedan tener aplicaciones en situaciones cotidianas. La perspectiva fluidodinámica, que integra conocimientos tanto micro como macroscópicos, tiene la capacidad de impulsar el desarrollo tecnológico en esta área del conocimiento.

Los desafíos futuros para este nuevo material se pueden plantear desde la caracterización de otras propiedades, tales como su capacidad antibiofouling (específicamente adhesión de bacterias, debido a las propiedades del  $\text{TiO}_2$ ), como en su aplicación en superficies antiniebla (o para dirigir la humedad a recolectores de agua), auto-limpiantes, antiincrustantes o de reducción de arrastre. El uso de impresión 3D para el desarrollo de estos materiales permitirá facilitar la transferencia tecnológica de los conocimientos reportados hasta el momento por la academia a aplicaciones en la vida cotidiana de las personas.



## Bibliografía

1. West, N., Sammut, K., and Tang, Y. 2018. Material selection and manufacturing of riblets for drag reduction: An updated review. *Proce. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mat. Des. Appl.* 232 (7): 610–622.
2. Bushnell, D., and Hefner, J. 1990. *Viscous Drag Reduction in Boundary Layers*. American Institute of Aeronautics and Astronautics: Washington, DC.
3. Toms, B. A. 1948. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers. *Proc. 1st Int. Congr. Rheol.* 135.
4. Abdulbari, H. A., Yunus, R. M., Abdurahman, N. H., and Charles, A. 2013. Going against the flow-A review of non-additive means of drag reduction. *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (1): 27–36.
5. Style, R. W., and Dufresne, E. R. 2012. Static wetting on deformable substrates, from liquids to soft solids. *Soft Condens. Matter* 8 (3177).
6. Wang, S., Liu, K., Yao, X., and Jiang, L. 2015. Bioinspired surfaces with superwettability: New insight on theory, design, and applications. *Chem. Rev.* 115 (16): 8230–8293.
7. de Gennes, P.-G., Brochard-Wyart, F., and Quéré, D. 2004. *Capillarity and Wetting Phenomena*. Springer: New York.
8. Liu, M., Wang, S., and Jiang, L. 2017. Nature-inspired superwettability systems. *Nat. Rev. Mater.* 2: 17306.
9. Wenzel, R. N. 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.* 28 (8): 988–994.
10. Cassie, A. B. D., and Baxter, S. 1944. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 40: 546–551.
11. Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Britto Joseph, G., Durairaj, R. B., and Mageshwaran, G. 2018. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. *J. Coatings Technol. Res.* 15 (2): 231–250.
12. Jung, Y. C., and Bhushan, B. 2010. Biomimetic structures for fluid drag reduction in laminar and turbulent flows. *J. Phys. Condens. Matter* 22 (3): 035104.
13. Golovin, K. B., Gose, J., Perlin, M., Ceccio, S. L., and Tuteja, A. 2016. Bioinspired surfaces for turbulent drag reduction. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 374: 2073.
14. Guo, Y., Zhang, Z., and Zhang, S. 2019. Advances in the application of biomimetic surface engineering in the oil and gas industry. *Friction* 7 (4): 289–306.
15. Guo, C., Zhao, D., Sun, Y., Wang, M., and Liu, Y. 2018. Droplet Impact on Anisotropic Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* 34 (11): 3533–3540.
16. Schnell, E. 1956. Slippage of water over nonwetable surfaces. *J. Appl. Phys.* 27 (10): 1149–1152.

17. Srinivasan, S., Kleingartner, J. A., Gilbert, J. B., Cohen, R. E., Milne, A. J. B., and McKinley, G. H. 2015. Sustainable drag reduction in turbulent Taylor-Couette flows by depositing sprayable superhydrophobic surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 114 (1): 1–5.
18. Daniello, R. J., Waterhouse, N. E., and Rothstein, J. P. 2009. Drag reduction in turbulent flows over superhydrophobic surfaces. *Phys. Fluids* 21 (8): 1–9.
19. Song, D., Daniello, R. J., and Rothstein, J. P. 2014. Drag reduction using superhydrophobic sanded Teflon surfaces. *Exp. Fluids* 55 (8): 1783.
20. Yunqing, G., Tao, L., Jiegang, M., Zhengzan, S., and Peijian, Z. 2017. Analysis of Drag Reduction Methods and Mechanisms of Turbulent. *Appl. Bionics Biomech.* 2017: 1–8.
21. Zhang, R. L., Di, Q. F., Wang, X. L., Ding, W. P., and Gong, W. 2012. Numerical study of the relationship between apparent slip length and contact angle by Lattice Boltzmann Method. *J. Hydrodyn.* 24 (4): 535–540.
22. Zhang, R. L., Di, Q. F., Wang, X. L., and Gu, C. Y. 2010. Numerical study of wall wettabilities and topography on drag reduction effect in micro-channel flow by Lattice Boltzmann Method. *J. Hydrodyn.* 22 (3): 366–372.
23. Bixler, G. D., and Bhushan, B. 2013. Fluid drag reduction and efficient self-cleaning with rice leaf and butterfly wing bioinspired surfaces. *Nanoscale* 5 (17): 7685–7710.
24. Gad-El-Hak, M. 2002. Compliant coatings for drag reduction. *Prog. Aerosp. Sci.* 38 (1): 77–99.
25. Jung, T., Choi, H., and Kim, J. 2016. Effects of the air layer of an idealized superhydrophobic surface on the slip length and skin-friction drag. *J. Fluid Mech.* 790: R11–R112.
26. Lee, C., Choi, C. H., and Kim, C. J. 2016. Superhydrophobic drag reduction in laminar flows: a critical review. *Exp. Fluids* 57 (12): 1–20.
27. Martell, M. B., Rothstein, J. P., and Perot, J. B. 2010. An analysis of superhydrophobic turbulent drag reduction mechanisms using direct numerical simulation. *Phys. Fluids* 22 (6): 1–13.
28. Liravi, M., Pakzad, H., Moosavi, A., and Nouri-Borujerdi, A. 2020. A comprehensive review on recent advances in superhydrophobic surfaces and their applications for drag reduction. *Prog. Org. Coatings* 140 (2020): 105537.
29. Park, H., Park, H., and Kim, J. 2013. A numerical study of the effects of superhydrophobic surface on skin-friction drag in turbulent channel flow. *Phys. Fluids* 25 (11).
30. Henoche, C., Krupenkin, T. N., Kolodner, P., Taylor, J. A., Hodes, M. S., Lyons, A. M., Peguero, C., and Breuer, K. 2006. Turbulent drag reduction using superhydrophobic surfaces. *Collect. Tech. Pap. - 3rd AIAA Flow Control Conf. 2* (June): 840–844.
31. Aljallis, E., Sarshar, M. A., Datla, R., Sikka, V., Jones, A., and Choi, C. H. 2013. Experimental study of skin friction drag reduction on superhydrophobic flat plates in

- high Reynolds number boundary layer flow. *Phys. Fluids* 25 (2): 025103.
32. Ou, J., Perot, B., and Rothstein, J. P. 2004. Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces. *Phys. Fluids* 16 (12): 4635–4643.
  33. Qu, J., Yang, Y., Yang, S., Hu, D., and Qiu, H. 2019. Droplet impingement on nano-textured superhydrophobic surface: Experimental and numerical study. *Appl. Surf. Sci.* 491 (June): 160–170.
  34. Bhushan, B. 2018. *Biomimetics*. Third edit. Springer US: Columbus, OH.
  35. Kramer, M. O. 1960. Boundary Layer Stabilization By Distributed Damping. *J. Am. Soc. Nav. Eng.* 72 (1): 25–34.
  36. Kramer, M. O. 1961. The dolphin's secret. *J. Am. Soc. Nav. Eng.* 73 (1): 103–108.
  37. Bixler, G. D., and Bhushan, B. 2012. Bioinspired rice leaf and butterfly wing surface structures combining shark skin and lotus effects. *Soft Matter* 8 (44): 11271–11284.
  38. Fu, Y. F., Yuan, C. Q., and Bai, X. Q. 2017. Marine drag reduction of shark skin inspired riblet surfaces. *Biosurface and Biotribology* 3 (1): 11–24.
  39. Liu, Y., Gu, H., Jia, Y., Liu, J., Zhang, H., Wang, R., Zhang, B., Zhang, H., and Zhang, Q. 2019. Design and preparation of biomimetic polydimethylsiloxane (PDMS) films with superhydrophobic, self-healing and drag reduction properties via replication of shark skin and SI-ATRP. *Chem. Eng. J.* 356 (September 2018): 318–328.
  40. Wen, L., Weaver, J. C., and Lauder, G. V. 2014. Biomimetic shark skin: Design, fabrication and hydrodynamic function. *J. Exp. Biol.* 217 (10): 1656–1666.
  41. Martin, S., and Bhushan, B. 2016. Modeling and optimization of shark-inspired riblet geometries for low drag applications. *J. Colloid Interface Sci.* 474: 206–215.
  42. Büttner, C. C., and Schulz, U. 2011. Shark skin inspired riblet structures as aerodynamically optimized high temperature coatings for blades of aeroengines. *Smart Mater. Struct.* 20 (9): 094016.
  43. Wu, D., Wang, J. N., Wu, S. Z., Chen, Q. D., Zhao, S., Zhang, H., Sun, H. B., and Jiang, L. 2011. Three-level biomimetic rice-leaf surfaces with controllable anisotropic sliding. *Adv. Funct. Mater.* 21 (15): 2927–2932.
  44. Lee, S. G., Lim, H. S., Lee, D. Y., Kwak, D., and Cho, K. 2013. Tunable anisotropic wettability of rice leaf-like wavy surfaces. *Adv. Funct. Mater.* 23 (5): 547–553.
  45. Cao, Y., Jana, S., Bowen, L., Tan, X., Liu, H., Rostami, N., Brown, J., Jakubovics, N. S., and Chen, J. 2019. Hierarchical Rose Petal Surfaces Delay the Early-Stage Bacterial Biofilm Growth. *Langmuir* 35 (45): 14670–14680.
  46. Ye, X., Liu, H., Ding, Y., Li, H., and Lu, B. 2009. Research on the cast molding process for high quality PDMS molds. *Microelectron. Eng.* 86 (3): 310–313.
  47. Lee, K. M., Park, H., Kim, J., and Chun, D. M. 2019. Fabrication of a superhydrophobic surface using a fused deposition modeling (FDM) 3D printer with poly lactic acid (PLA) filament and dip coating with silica nanoparticles. *Appl. Surf.*

- Sci.* 467–468 (September 2018): 979–991.
48. Füstner, R., Barthlott, W., Neinhuis, C., and Walzel, P. 2005. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces. *Langmuir* 21 (3): 956–961.
  49. Riedel, J., Vucko, M. J., Blomberg, S. P., and Schwarzkopf, L. 2020. Skin hydrophobicity as an adaptation for self-cleaning in geckos. *Ecol. Evol.* 10 (11): 4640–4651.
  50. Luan, K., He, M., Xu, B., Wang, P., Zhou, J., Hu, B., Jiang, L., and Liu, H. 2021. Spontaneous Directional Self-Cleaning on the Feathers of the Aquatic Bird *Anser cygnoides domesticus* Induced by a Transient Superhydrophilicity. *Adv. Funct. Mater.* 2010634: 1–9.
  51. Dalawai, S. P., Saad Aly, M. A., Latthe, S. S., Xing, R., Sutar, R. S., Nagappan, S., Ha, C. S., Kumar Sadasivuni, K., and Liu, S. 2020. Recent Advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: A critical review. *Prog. Org. Coatings* 138 (September 2019): 105381.
  52. Erbil, H. Y. 2020. Practical Applications of Superhydrophobic Materials and Coatings: Problems and Perspectives. *Langmuir* 36 (10): 2493–2509.
  53. Bhushan, B., and Jung, Y. C. 2011. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Prog. Mater. Sci.* 56 (1): 1–108.
  54. NeverWet, L. NeverWet Superhydrophobic Coating Products | Hydrophobic Coating & Water Repellent Spray. Available at: <https://www.neverwet.com/> (accessed 29 April 2020).
  55. Ding, Y., Leng, Y., Huang, N., Yang, P., Lu, X., Ge, X., Ren, F., Wang, K., Lei, L., and Guo, X. 2013. Effects of microtopographic patterns on platelet adhesion and activation on titanium oxide surfaces. *J. Biomed. Mater. Res. - Part A* 101 A (3): 622–632.
  56. Ou, J., and Rothstein, J. P. 2005. Direct velocity measurements of the flow past drag-reducing ultrahydrophobic surfaces. *Phys. Fluids* 17 (10): 103606.
  57. Cirelli, R. A., Watson, G. P., and Nalamasu, O. 2001. *Optical Lithography*. Elsevier.
  58. ¿Qué es la impresión 3D? | Tecnología de impresión 3D | Autodesk. Available at: <https://latinoamerica.autodesk.com/solutions/3d-printing> (accessed 13 June 2020).
  59. Milionis, A., Noyes, C., Loth, E., and Bayer, I. S. 2014. Superhydrophobic 3D printed surfaces by dip-coating. *Tech. Proc. 2014 NSTI Nanotechnol. Conf. Expo, NSTI-Nanotech 2014* 2: 157–160.
  60. Milionis, A., Noyes, C., Loth, E., Bayer, I. S., Lichtenberger, A. W., Stathopoulos, V. N., and Vourdas, N. 2016. Water-Repellent Approaches for 3-D Printed Internal Passages. *Mater. Manuf. Process.* 31 (9): 1162–1170.
  61. He, Z., Chen, Y., Yang, J., Tang, C., Lv, J., Liu, Y., Mei, J., Lau, W. ming, and Hui, D. 2017. Fabrication of Polydimethylsiloxane films with special surface wettability

- by 3D printing. *Compos. Part B Eng.* 129: 58–65.
62. Yan, C., Jiang, P., Jia, X., and Wang, X. 2020. 3D printing of bioinspired textured surfaces with superamphiphobicity. *Nanoscale* 12 (5): 2924–2938.
  63. Jafari, R., Cloutier, C., Allahdini, A., and Momen, G. 2019. Recent progress and challenges with 3D printing of patterned hydrophobic and superhydrophobic surfaces. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 103 (1–4): 1225–1238.
  64. Quan, H., Zhang, T., Xu, H., Luo, S., Nie, J., and Zhu, X. 2020. Photo-curing 3D printing technique and its challenges. *Bioact. Mater.* 5 (1): 110–115.
  65. Li, Y., Mao, H., Hu, P., Hermes, M., Lim, H., Yoon, J., Luhar, M., Chen, Y., and Wu, W. 2019. Bioinspired Functional Surfaces Enabled by Multiscale Stereolithography. *Adv. Mater. Technol.* 4 (5): 1–7.
  66. Wang, X., Cai, X., Guo, Q., Zhang, T., Kobe, B., and Yang, J. 2013. I3DP, a robust 3D printing approach enabling genetic post-printing surface modification. *Chem. Commun.* 49: 10064–10066.
  67. Tricinci, O., Terencio, T., Mazzolai, B., Pugno, N. M., Greco, F., and Mattoli, V. 2015. 3D Micropatterned Surface Inspired by *Salvinia molesta* via Direct Laser Lithography. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (46): 25560–25567.
  68. Wang, J., Chen, X., Kang, Y., Yang, G., Yu, L., and Zhang, P. 2010. Preparation of superhydrophobic poly(methyl methacrylate)-silicon dioxide nanocomposite films. *Appl. Surf. Sci.* 257 (5): 1473–1477.
  69. Xu, X., Zhang, Z., Guo, F., Yang, J., and Zhu, X. 2011. Fabrication of superhydrophobic binary nanoparticles/PMMA composite coating with reversible switching of adhesion and anticorrosive property. *Appl. Surf. Sci.* 257 (16): 7054–7060.
  70. Qi, C., Chen, H., Sun, Y., Shen, L., Li, X., Fu, Q., and Liu, Y. 2020. Facile preparation of robust superhydrophobic surface based on multi-scales nanoparticle. *Polym. Eng. Sci.* (April): 1–10.
  71. Liravi, M., Pakzad, H., Moosavi, A., and Nouri-Borujerdi, A. 2020. A comprehensive review on recent advances in superhydrophobic surfaces and their applications for drag reduction. *Prog. Org. Coatings* 140 (December 2019): 105537.
  72. Walsh, M. J. 1983. Riblets as a viscous drag reduction technique. *AIAA J.* 21 (4): 485–486.
  73. García-Mayoral, R., and Jiménez, J. 2011. Drag reduction by riblets. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 369 (1940): 1412–1427.
  74. Saravi, S. S., and Cheng, K. 2013. A Review of Drag Reduction by Riblets and Micro-Textures in the Turbulent Boundary Layers. *Eur. Sci. J.* 9 (33): 62–81.
  75. Moore, A. R., and Lawson, M. V. 1995. Drag reduction in a rectangular duct using riblets. *Aeronaut. J.* 99 (985): 187–193.
  76. Batchelor, G. 2000. *An Introduction to Fluid Dynamics*. First. Cambridge University

Press: New York.

77. Schlichting, H., and Gersten, K. 2017. *Boundary-Layer Theory*. Ninth. Springer-Verlag: Berlin.
78. Nuclear Power for Everybody. Boundary Layer. Available at: <https://www.nuclear-power.net/nuclear-engineering/fluid-dynamics/boundary-layer/> (accessed 20 April 2020).
79. Munson, B., Young, D., Okiishi, T., and Huebsch, W. 2009. *Fundamentals of fluid mechanics*. Welter, J., Dumas, S., Eds. Sixth. Wiley: USA.
80. Rothstein, J. P. 2010. Slip on Superhydrophobic Surfaces. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 42 (1): 89–109.
81. Choi, C. H., and Kim, C. J. 2006. Large slip of aqueous liquid flow over a nanoengineered superhydrophobic surface. *Phys. Rev. Lett.* 96 (6): 066001.
82. Choi, C. H., Ulmanella, U., Kim, J., Ho, C. M., and Kim, C. J. 2006. Effective slip and friction reduction in nanograted superhydrophobic microchannels. *Phys. Fluids* 18 (8).
83. Bhushan, B. 2011. Biomimetics inspired surfaces for drag reduction and oleophobicity/philicity. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2 (1): 66–84.
84. Fitzpatrick, R. 2017. *Theoretical Fluid Mechanics*. IOP Publishing: Bristol.
85. Förch, R., Schönherr, H., and Jenkins, A. T. 2009. Appendix C: Contact Angle Goniometry. In *Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology*, Renate Fçrch, Holger Schçnherr, and A.T.A.J., Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, pp 471–473.
86. Wenzel, R. N. 1949. Surface roughness and contact angle. *J. Phys. Colloid Chem.* 53 (9).
87. Cui, J., Li, W., and Lam, W. H. 2011. Numerical investigation on drag reduction with superhydrophobic surfaces by lattice-Boltzmann method. *Comput. Math. with Appl.* 61 (12): 3678–3689.
88. Bidkar, R. A., Leblanc, L., Kulkarni, A. J., Bahadur, V., Ceccio, S. L., and Perlin, M. 2014. Skin-friction drag reduction in the turbulent regime using random-textured hydrophobic surfaces. *Phys. Fluids* 26 (8): 085108.
89. Bixler, G. D., and Bhushan, B. 2013. Bioinspired micro/nanostructured surfaces for oil drag reduction in closed channel flow. *Soft Matter* 9 (5): 1620–1635.
90. Tropea, C., Yarin, A., and Foss, J. eds. 2007. *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. Springer.
91. White, F. M. 2011. *Fluid mechanics*. McGraw Hill.
92. Gogte, S., Vorobieff, P., Truesdell, R., Mammoli, A., van Swol, F., Shah, P., and Brinker, C. J. 2005. Effective slip on textured superhydrophobic surfaces. *Phys. Fluids* 17 (5): 051701.

93. Joseph, P., Cottin-Bizonne, C., Benoît, J. M., Ybert, C., Journet, C., Tabeling, P., and Bocquet, L. 2006. Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels. *Phys. Rev. Lett.* 97 (15): 156104.
94. Jia-peng, Z., Xiang-dang, D., and Xiu-hua, S. 2007. Experimental research on friction-reduction with super-hydrophobic surfaces. *J. Mar. Sci. Appl.* 6 (32): 58–61.
95. McHale, G., Shirtcliffe, N. J., Evans, C. R., and Newton, M. I. 2009. Terminal velocity and drag reduction measurements on superhydrophobic spheres. *Appl. Phys. Lett.* 94 (6): 1–6.
96. McHale, G., Newton, M. I., and Shirtcliffe, N. J. 2010. Immersed superhydrophobic surfaces: Gas exchange, slip and drag reduction properties. *Soft Matter* 6 (4): 714–719.
97. Wang, N., Tang, L., Cai, Y., Tong, W., and Xiong, D. 2018. Scalable superhydrophobic coating with controllable wettability and investigations of its drag reduction. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 555 (July): 290–295.
98. Dong, H., Cheng, M., Zhang, Y., Wei, H., and Shi, F. 2013. Extraordinary drag-reducing effect of a superhydrophobic coating on a macroscopic model ship at high speed. *J. Mater. Chem. A* 1 (19): 5886–5891.
99. Hwang, G. B., Patir, A., Page, K., Lu, Y., Allan, E., and Parkin, I. P. 2017. Buoyancy increase and drag-reduction through a simple superhydrophobic coating. *Nanoscale* 9 (22): 7588–7594.
100. Gogte, S., Vorobieff, P., Truesdell, R., Mammoli, A., van Swol, F., Shah, P., and Brinker, C. J. 2005. Effective slip on textured superhydrophobic surfaces. *Phys. Fluids* 17 (5): 1–4.
101. Nilsson, M. A., and Rothstein, J. P. 2012. Using sharp transitions in contact angle hysteresis to move, deflect, and sort droplets on a superhydrophobic surface. *Phys. Fluids* 24 (6).
102. Zhao, Y., Yu, C., Lan, H., Cao, M., and Jiang, L. 2017. Improved Interfacial Floatability of Superhydrophobic/Superhydrophilic Janus Sheet Inspired by Lotus Leaf. *Adv. Funct. Mater.* 27 (27): 1–7.
103. Zhan, Z., Elkabbash, M., Cheng, J., Zhang, J., Singh, S., and Guo, C. 2019. Highly Floatable Superhydrophobic Metallic Assembly for Aquatic Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11: 33.
104. Formlabs. 2019. Safety data sheet Clear Resin. 2.
105. Formlabs. Form 2: Affordable Desktop SLA 3D Printer | Formlabs. Available at: <https://formlabs.com/3d-printers/form-2/> (accessed 13 June 2020).
106. Zhang, H., Li, Y., Lu, Z., Chen, L., Huang, L., and Fan, M. 2017. A robust superhydrophobic TiO<sub>2</sub> NPs coated cellulose sponge for highly efficient oil-water separation. *Sci. Rep.* 7 (1): 3–10.
107. Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., Takai, K., Yamauchi, G., and Fujishima, A. 2000. Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties.

*Langmuir* 16 (17): 7044–7047.

108. Drop Shape Analyzer-DSA25E | KRÜSS Scientific. Available at: <https://www.kruss-scientific.com/en/products-services/products/dsa25e> (accessed 22 November 2021).
109. Zhang, X., Guo, Y., Zhang, Z., and Zhang, P. 2013. Self-cleaning superhydrophobic surface based on titanium dioxide nanowires combined with polydimethylsiloxane. *Appl. Surf. Sci.* 284: 319–323.
110. Liu, E., Lee, H. J., and Lu, X. 2020. Superhydrophobic Surfaces Enabled by Femtosecond Fiber Laser-Written Nanostructures. *Appl. Sci.* 10 (8): 2678.
111. Kameya, Y., and Yabe, H. 2019. Optical and superhydrophilic characteristics of TiO<sub>2</sub> coating with subwavelength surface structure consisting of spherical nanoparticle aggregates. *Coatings* 9 (9).
112. Achudhan, D., Vijayakumar, S., Malaikozhundan, B., Divya, M., Jothirajan, M., Subbian, K., González-Sánchez, Z. I., Mahboob, S., Al-Ghanim, K. A., and Vaseeharan, B. 2020. The antibacterial, antibiofilm, antifogging and mosquitocidal activities of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles green-synthesized using multiple plants extracts. *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (6): 104521.
113. León, A., Reuquen, P., Garín, C., Segura, R., Vargas, P., Zapata, P., and Orihuela, P. A. 2017. FTIR and raman characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol. *Appl. Sci.* 7 (1): 49.
114. Mugundan, S., Rajamannan, B., Viruthagiri, G., Shanmugam, N., Gobi, R., and Praveen, P. 2014. Synthesis and characterization of undoped and cobalt-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles via sol–gel technique. *Appl. Nanosci.* 5 (4): 449–456.
115. Wanag, A., Sienkiewicz, A., Rokicka-Konieczna, P., Kusiak-Nejman, E., and Morawski, A. W. 2020. Influence of modification of titanium dioxide by silane coupling agents on the photocatalytic activity and stability. *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (4): 103917.
116. Xu, L., Wang, L., Shen, Y., Ding, Y., and Cai, Z. 2015. Preparation of hexadecyltrimethoxysilane-modified silica nanocomposite hydrosol and superhydrophobic cotton coating. *Fibers Polym.* 16: 1082–1091.
117. Razmjou, A., Mansouri, J., and Chen, V. 2011. The effects of mechanical and chemical modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes. *J. Memb. Sci.* 378 (1–2): 73–84.
118. Bachmann, J., Gleis, E., Fruhmann, G., Riedelbauch, J., Schmölder, S., and Hinrichsen, O. 2021. Investigation of the temperature influence on the dual curing urethane-methacrylate resin Rigid Polyurethane 70 (RPU 70) in digital light synthesis (DLS). *Addit. Manuf.* 37: 101677.
119. Urethane dimethacrylate 3D-FU32484 | CymitQuimica. Available at: <https://cymitquimica.com/products/3D-FU32484/72869-86-4/urethane-dimethacrylate/> (accessed 25 November 2021).



120. What Does Resolution Mean in 3D Printing? Available at: <https://formlabs.com/blog/horizontal-resolution-meaning-3d-printing/> (accessed 31 May 2021).
121. Barahman, M., and Lyons, A. M. 2011. Ratchetlike slip angle anisotropy on printed superhydrophobic surfaces. *Langmuir* 27 (16): 9902–9909.
122. Kim, S., Kim, E., Kim, S., and Kim, W. 2005. Surface modification of silica nanoparticles by UV-induced graft polymerization of methyl methacrylate. *J. Colloid Interface Sci.* 292 (1): 93–98.
123. Liu, J., Ye, L., Sun, Y., Hu, M., Chen, F., Wegner, S., Mailänder, V., Steffen, W., Kappl, M., and Butt, H. J. 2020. Elastic Superhydrophobic and Photocatalytic Active Films Used as Blood Repellent Dressing. *Adv. Mater.* 32 (11): 1908008.
124. Lu, Y., Sathasivam, S., Song, J., Crick, C. R., Carmalt, C. J., and Parkin, I. P. 2015. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil. *Science (80-. )*. 347 (6226): 1132–1134.
125. Wu, Y., Shen, Y., Tao, J., He, Z., Xie, Y., Chen, H., Jin, M., and Hou, W. 2018. Facile spraying fabrication of highly flexible and mechanically robust superhydrophobic F-SiO<sub>2</sub>@PDMS coatings for self-cleaning and drag-reduction applications. *New J. Chem.* 42 (22): 18208–18216.
126. Panchanathan, D., Kwon, G., Qahtan, T. F., Gondal, M. A., Varanasi, K. K., and McKinley, G. H. 2017. Kinetics of Photoinduced Wettability Switching on Nanoporous Titania Surfaces under Oil. *Adv. Mater. Interfaces* 4 (21): 1–10.
127. Feng, R., Song, F., Xu, C., Wang, X. L., and Wang, Y. Z. 2021. A Quadruple-Biomimetic surface for spontaneous and efficient fog harvesting. *Chem. Eng. J.* 422: 130119.
128. Shi, R., Tian, Y., and Wang, L. 2021. Bioinspired Fibers with Controlled Wettability: From Spinning to Application. *ACS Nano* 15 (5): 7907–7930.
129. Miyauchi, M., Kieda, N., Hishita, S., Mitsuhashi, T., Nakajima, A., Watanabe, T., and Hashimoto, K. 2002. Reversible wettability control of TiO<sub>2</sub> surface by light irradiation. *Surf. Sci.* 511 (1–3): 401–407.
130. Chang, F. M., Sheng, Y. J., and Tsao, H. K. 2009. Superhydrophobic floatability of a hydrophilic object driven by edge effect. *Appl. Phys. Lett.* 95 (20): 1–4.