



Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física

Superficies hidrofóbicas orgánicas-inorgánicas.

Aplicaciones en el área de energía

Tesis presentada para optar por el título de Doctora de la Universidad de Buenos Aires, área Química Inorgánica, Química Analítica y Química-Física

Lic. Mariana Daniela Sosa

Director de Tesis: Dr. Martín Negri

Co-directora de Tesis: Dra. Norma B. D'Accorso

Consejera de Estudios: Dra. Sara Aldabe Bilmes

Lugar de Trabajo: Instituto de Química-Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía

Fecha de presentación: Buenos Aires, 03/03/2023

Superficies hidrofóbicas orgánicas–inorgánicas.

Aplicaciones en el área de energía

Las superficies hidrofóbicas constituidas por sistemas híbridos orgánicos–inorgánicos son de interés por sus aplicaciones en el área de energía. En la presente tesis se prepararon y caracterizaron superficies hidrofóbicas que fueron aplicadas en dos casos de relevancia tecnológica: membranas superhidrofóbicas para separación de petróleo–agua y generación de electricidad por contacto con soluciones.

En el caso de las membranas, su aplicación a escala industrial requiere que se satisfagan una serie de requisitos: es necesario que sean mecánicamente robustas para manipularlas sin afectar sus propiedades, deben ser resistentes a la alta dureza del agua y su fabricación debe ser simple, escalable y económicamente viable. Por lo tanto, el primer objetivo de la tesis fue la preparación y caracterización de membranas superhidrofóbicas para separación de petróleo–agua que puedan ser aplicadas a gran escala.

Por otra parte, las superficies hidrofóbicas se relacionan con la capacidad de adquirir carga eléctrica en contacto con agua. El origen atómico–molecular de este proceso no había sido esclarecido antes del comienzo de la tesis. Con esta motivación, el segundo objetivo fue abordar en forma amplia el fenómeno de electrificación por contacto solución–polímero. Para ello se generó carga en sistemas hidrofóbicos en contacto con soluciones, se implementó un sistema para su detección, se generó corriente eléctrica y se propuso un modelo fisicoquímico para su interpretación. La comprensión del fenómeno a nivel molecular permitió diseñar nuevos materiales que presentan el fenómeno de electrificación por contacto.

Palabras clave: hidrofobicidad, superficies, membranas, electrificación por contacto.

Organic–inorganic hydrophobic surfaces.

Applications in the energy area

Hydrophobic surfaces constituted by organic–inorganic hybrid systems are of interest for their applications in the energy area. In the present thesis, hydrophobic surfaces were prepared and characterized to be applied in two cases of technological relevance: superhydrophobic membranes for oil–water separation and power generation by contact with solutions.

In the case of membranes, their application on an industrial scale requires a series of requirements to be fulfilled: they must be mechanically robust to be handled without affecting their properties, they must be resistant to high water hardness, and their fabrication must be simple, scalable and economically viable. Therefore, the first objective of the thesis was the preparation and characterization of superhydrophobic membranes for oil–water separation that can be applied on a large scale.

On the other hand, hydrophobic surfaces are related to the ability to acquire electric charge in contact with water. The atomic–molecular origin of this process had not been elucidated before this thesis. With this motivation, the second objective was to broadly address the phenomenon of solution–polymer contact electrification. For this purpose, charge was generated in hydrophobic systems in contact with solutions, a system for its detection was implemented, electric current was generated and a physicochemical model was proposed for its interpretation. The understanding of the phenomenon at molecular level allowed the design of new materials that exhibit the contact electrification phenomenon.

Keywords: hydrophobicity, surfaces, membranes, contact electrification.

A la memoria de mi papá y de Nicolás Cabrera

Agradecimientos

Esta tesis es un producto colectivo que no hubiera sido posible sin el financiamiento de diversas instituciones y sin la colaboración, el trabajo y el interés de profesores/as, tesistas, estudiantes, personal técnico y de apoyo, entre otros. Por este motivo, se agradece a las siguientes instituciones y personas:

- Universidad de Buenos Aires (UBA). Por brindarme la formación para emprender la carrera científica y por proveer la infraestructura y financiamiento para investigar.
- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Por mi beca doctoral y por proveer financiamiento para desarrollar las tareas.
- YPF–Tecnología (Y–TEC). Por proponernos desafíos científicos interesantes e importantes, proporcionar los medios materiales para poder llevar a cabo las investigaciones y su infraestructura.
- Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación (MinCyT). Por financiar nuestro trabajo y por la posibilidad de viajar a Francia en el marco del Proyecto ECOS Sud.
- Dr. Martín Negri y Dra. Norma D'Accorso. Por dirigir mi tesis, enseñarme a investigar, darme muchas oportunidades para crecer y por su enorme trabajo durante estos años.
- Dra. Sara Aldabe, por ejercer su función de consejera de forma impecable.
- Dra. Luz Martínez Ricci y Lic. Leandro Missoni. Por su comprometida colaboración con el trabajo presentado en el capítulo 4. La discusión conjunta contribuyó de manera significativa al avance de esta tesis.
- Lic. Gabriel Lombardo. Por trabajar conmigo codo a codo en el desarrollo de membranas superhidrofóbicas.

- Dra. Antonela Canneva. Por su compromiso con las caracterizaciones superficiales y las discusiones de los resultados. Sus análisis detallados fueron cruciales para el desarrollo de toda la tesis.
- Dr. Leonardo Lizarraga. Por los estudios de las superficies por AFM y su dedicación para enseñarme el procesamiento de las imágenes.
- Lic. Martín Luong. Por haberme ayudado con los análisis por TGA y FTIR y por su compromiso con el trabajo.
- Dra. Mirtha Fascio. Por sus contribuciones en todo lo relativo a química orgánica y los análisis por FTIR y RMN.
- Dra. Andrea Kaplan. Por brindar su conocimiento y la infraestructura disponible en la Facultad de Odontología, UBA para la realización de los ensayos mecánicos.
- Ing. Leonardo Cantoni y Lucas Arauz (Personal de Apoyo CONICET). Por la ayuda para el armado del dispositivo experimental para medición de carga (capítulo 4) y por todo su trabajo para los desarrollos y puesta a punto del equipo Ar Drop.
- Ing. Aden Díaz Nocera. Por la colaboración brindada por parte de la compañía Life SI y la construcción de la etapa preliminar del prototipo Ar Drop.
- Dra. Rocío Semino y MSc. Cecilia Alvares. Por haberme abierto las puertas de su grupo en Francia y haberme enseñado a realizar las simulaciones de Monte Carlo.
- Gastón Zabala. Por su trabajo en la preparación de membranas superhidrofóbicas de PVDF/ZIF-8.
- Dr. Daniel Murgida. Por su compromiso para realizar la caracterización del PTFE por espectroscopía Raman y por sus valiosos aportes a la discusión de los resultados.
- Dra. Claudia Marchi. Por la caracterización de las superficies por SEM y por aplicar todo su conocimiento y destreza para la toma de imágenes de excelente calidad.

- Personal de Apoyo de INQUIMAE y CIHIDECAR. Por los análisis realizados.
- Personal no docente del DQIAQF e INQUIMAE. Por su trabajo cotidiano. Se agradece especialmente a Alejandra Salas por su enorme capacidad de resolución y permanente ayuda para las cuestiones de índole administrativa.
- A los/as colegas que participaron de las discusiones de mis resultados, aunque sea en una conversación de pasillo.

A lo largo de estos años me acompañaron muchas personas que fueron y seguirán siendo parte importantísima de mi vida. A cada uno/a de ellos/as les quiero agradecer por su amor y su apoyo.

- A Martín y Norma, por su enorme cariño y su paciencia. Por respetar mis ideas y dejarme ponerlas en práctica. Por creer en mi criterio. Por darme miles de oportunidades. Por borrar la frontera entre la química orgánica y la inorgánica. Por el apoyo y la confianza. Por tolerar mis malos momentos y por haber entendido cuando pasé por situaciones de crisis personal. Por su entusiasmo con los proyectos nuevos. Por haber dirigido esta tesis con pasión y compromiso. Por preocuparse por mi carrera. A Claudia por haber sido una gran asistente de campo del DT, por los almuerzos, los consejos y su buen humor.
- A Lei, Kary, Nico C., Mar, Yeral, Luján y Gastón, por ser un grupo de laboratorio hermoso, por trabajar colaborativamente, por apoyarnos unos a otros y festejar los triunfos de cada uno/a como propios. Por hacer más lindo el trabajo cotidiano. Por los juegos y los experimentos compartidos.
- A los chicos del grupo de Norma, por su ayuda permanente para los experimentos. Por compartir sus ideas y hacerme sentir bienvenida en su laboratorio. Por haberme dado mil veces una mano para hacer “cosas de orgánicos”.

- A mis compañeros/as de INQUIMAE, por los viernes de torta, los partidos de fútbol, por haberme dado un espacio donde socializar la angustia que a veces nos genera el doctorado. A los/as tesistas que estuvieron antes que yo por haberme transmitido su experiencia.
- A la Universidad Pública, a mis compañeros/as, mis docentes y a quienes les di clases, por enseñarme los contenidos curriculares, pero además por enseñarme el valor de la ciencia como patrimonio de todos/as y para todos/as. Por mostrarme desde el primer día que es mentira que en la UBA somos un número, por no darle importancia a las jerarquías y siempre estar cerca.
- A las mujeres que inspiran a otras más jóvenes a elegir carreras masculinizadas, como la nuestra. A las mujeres con las que compartimos estos años de lucha por nuestros derechos. A las que todos los días pelean por romper el techo de cristal en la ciencia.
- A mi familia por su amor. A mamá, por su contención en momentos de crisis, sus consejos, su abrazo reparador, por mostrarme con su ejemplo que siendo mujer puedo hacer todo y más, por haberme priorizado incluso sobre ella misma, por su amor incondicional y por hacerme hinchar del rojo. A papá, por haber impulsado mi vocación científica, por mostrarme con su experiencia personal que la historia nos atraviesa y por enseñarme a luchar sin importar el miedo y las consecuencias. Por enseñarme que la ciencia es una salida. Por mostrarme que nada es individual, que todo es colectivo. Por esperarme despierto a que volviera de la facultad y recordar, después de cuarenta años, dónde sale la señal del carbonilo en un IR, por enseñarme a vivir con valentía. A Paula, por ser mi segunda mamá, por dejarme la comida calentita cada día, por cuidarme y darme el mismo amor que a sus hijos, por su entrega a la familia y su fortaleza, por ser lo mejor que me dejó mi viejo. A Nico y Loki, por ser la familia que elegí, por ser mi apoyo cotidiano incondicional, por el amor, por el sacrificio diario para poder darme tiempo de terminar la

tesis, por haber estado a mi lado en los peores y los mejores momentos de mi vida, por creer en mí, por bancar mis caprichos y mi mal humor, por darme la posibilidad de conocer y ser parte de su familia, por construir una vida juntos y por ser lo más hermoso de mi vida. A mis hermanas/os Aye, Lu y Santi, por ser los mejores amigos que me dio la vida, por bancarnos en todas aunque seamos el agua y el aceite, por decirnos las cosas a la cara, pelear y abrazarnos un instante después, por jugar, confiar en mí, por saber que siempre vamos a estar uno para todos y todos para uno.

- A Juli, por ser una amiga excepcional. Por confiar en mi palabra. Por responder todas mis consultas de inglés sin cobrarme un peso. Por haberme aguantado durante más de veinte años. Por ser la persona que más me conoce en el mundo. Por darme palabras de aliento y admiración. A Cami y Agus, por ser amigas de fierro. Por las risas y el llanto compartidos. Por su amor, su apoyo, su buen humor, por no juzgarme nunca cuando prioricé la tesis por sobre nuestros encuentros. A Dani, Mar, Lei, Kary, Onna, Sil, Julian, Fran, Maxi, Lean, Rama, Juan y Mati, por su invaluable amistad y cariño. A Nati y Javi por mostrarme que el arte y la ciencia no son tan distintos, por dejarme desplegar mi creatividad, por conectarme con el aspecto más espiritual de mi ser, por el apoyo y por ser seres luminosos. A Laura, por ser la persona que contuvo mi salud mental todo este tiempo.
- A la Scaloneta, por la tercera.
- A mi país, por todas las oportunidades y privilegios que me dio.

Índice

1. Introducción	1
------------------------	----------

1.1 Motivaciones y problemáticas	1
1.2 Objetivos	10

2. Materiales y Métodos	13
--------------------------------	-----------

2.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	13
2.2 Espectroscopía Raman	14
2.3 Difracción de rayos X (DRX)	14
2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	15
2.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	16
2.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	17
2.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	17
2.8 Termogravimetría (TGA)	18
2.9 Determinación de ángulo de contacto de agua (WCA)	18
2.10 Resonancia magnética nuclear (RMN)	22
2.11 Ensayos mecánicos	23
2.12 Separación de mezclas petróleo/agua	23
2.13 Reactivos, materiales y solventes	25

3. Membranas de Separación Petróleo–Agua	27
---	-----------

3.1 Membranas Preparadas por Vía Electroquímica	28
3.1.1 Método de preparación	30
3.1.2 Caracterización	32
3.1.3 Conclusiones parciales	48
3.2 Membranas basadas en recubrimientos con materiales compuestos	50
3.2.1 Método de preparación	52
3.2.2 Caracterización	56
3.2.3 Conclusiones parciales	68
3.3 Membranas basadas en la funcionalización de nanopartículas de sílica depositadas sobre mallas metálicas	69
3.3.1 Método de preparación	71
3.3.2 Caracterización	72
3.3.3 Conclusiones parciales	78
3.4 Membranas basadas en materiales compuestos entre PVDF y ZIF-8	79
3.4.1 Simulaciones de Monte Carlo	81
3.4.2 Método de preparación de las membranas	90
3.4.3 Caracterización	91
3.4.4 Conclusiones parciales	93
3.5 Conclusiones del capítulo	94

4. Electrificación por contacto líquido-sólido	99
--	----

4.1 Dispositivo experimental para la detección de la carga	103
4.2 Preparación del sensor	107

4.3 Caracterización de la superficie de PTFE	109
4.4 Señales medidas en la electrificación por contacto entre agua y PTFE	114
4.5 Efecto de la humedad relativa del ambiente en la carga observada	116
4.6 Efecto del pH de la gota	117
4.7 Efecto de la concentración de sal añadida en la carga observada	119
4.8 Un modelo para la interpretación de los resultados	120
4.9 Ajuste de curvas σ -pH y σ -Cs, empleando el modelo desarrollado	129
4.10 Aplicación del modelo para analizar potencial zeta: ajuste de curvas ξ -pH y σ_H -pH	133
4.11 Análisis del factor de actividad (γ)	137
4.12 Efecto de <i>quenching</i> a pH extremos	144
4.13 Origen de la electrificación por contacto en PTFE	148
4.14 Modificación de la electrificación del PTFE e inducción de la misma en un polímero inerte	156
4.15 Desarrollo de un prototipo para el estudio de la electrificación por contacto en interfases solución-polímeros	168
4.16 Conclusiones parciales	170
<hr/>	
5. Conclusiones y perspectivas	173
<hr/>	
Referencias	183

Acrónimos, abreviaturas y símbolos

a : actividad

A : área

AFM: microscopía de fuerza atómica

ATR: reflectancia total atenuada

BTX: benceno, tolueno y xileno

CP: polarización cruzada

Cs: concentración de sal añadida

DMF: dimetilformamida

DRX: difracción de rayos X

DTGS: sulfato de triglicina deuterada

DVB: divinilbenceno

EDX: espectroscopía de dispersión de rayos X

EtOH: etanol

FTIR: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

HAcO: ácido acético

HDTMS: hexadeciltrimetoxisilano

HR: humedad relativa

HSt: ácido esteárico

i : corriente eléctrica

K : constante de equilibrio

K_q : constante de *quenching*

MAS: rotación al ángulo mágico

MOF: redes metalorgánicas

N : número de sitios superficiales

NPs: nanopartículas

OCT: octanol

PB: peróxido de benzoílo

PDMS: polidimetilsiloxano

PFO: perfluorooctanol

pHzcp: pH de carga cero

PMMA: polimetacrilato de metilo

PSD: poli(estireno-co-divinilbenceno)

PTFE: politetrafluoroetileno

PVDF: fluoruro de polivinilideno

Q : carga eléctrica

r : distancia

R : rugosidad

R_L : resistencia de carga

RMN: resonancia magnética nuclear

SEM: microscopía electrónica de barrido

Sty: estireno

t : tiempo

TEM: microscopía electrónica de transmisión

TENG: nanogeneradores triboeléctricos

TFAA: ácido trifluoroacético

TGA: termogravimetría

V : potencial eléctrico

WCA: ángulo de contacto de agua

XPS: espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

ZIF: *zeolitic imidazolate framework*

ξ : potencial zeta

θ : cubrimiento superficial

σ : densidad de carga superficial

e : valor absoluto de la carga del electrón

σ_H : densidad de carga superficial determinada por titulación ácido-base

\tilde{q} : densidad de carga transferida

γ : factor de actividad.

1. Introducción

En este capítulo se dará una introducción a las temáticas tratadas en esta tesis, se describirá el estado del arte en el área y se plantearán los objetivos del trabajo.

1.1 Motivaciones y problemáticas

El estudio de superficies hidrofóbicas es un campo de gran interés y permanente desarrollo debido a sus numerosas aplicaciones: superficies resistentes a la corrosión, a la formación de hielo, materiales autolimpiantes, membranas de separación, filtros, entre otras [1–6]. La hidrofobicidad es una propiedad de una superficie que depende, por un lado, de la tensión interfacial entre los medios involucrados. El sistema a analizar tiene una superficie en contacto con una gota líquida en un medio donde están inmersos (aire, en el caso particular de esta tesis). Por otro lado, las características morfológicas de la superficie, como la rugosidad, tienen una gran influencia en la hidrofobicidad. Otros factores, como la composición de la fase líquida, la temperatura y la presión atmosférica también pueden influir [7].

La hidrofobicidad de una superficie en un medio dado se puede cuantificar midiendo el ángulo de contacto entre una gota del líquido y la superficie. Otros parámetros que se pueden analizar para evaluar la hidrofobicidad son el ángulo de deslizamiento, ángulo mínimo necesario para que la gota del líquido comience a deslizarse por la superficie, y los ángulos de avance y retroceso de la gota [8]. Para las aplicaciones mencionadas es necesario que las superficies involucradas sean superhidrofóbicas, es decir, que el ángulo de contacto entre el agua y la superficie sea mayor a 150° y que el ángulo de deslizamiento sea menor a 5° . El trabajo pionero de Cassie & Baxter analiza en profundidad los orígenes del efecto superhidrofóbico y proporciona un modelo cuantitativo para describirlo [9]. Estos autores mostraron que, para alcanzar ángulos de contacto tan altos, es necesario, no solo reducir la tensión interfacial con el agua, sino que también es imprescindible que la superficie tenga rugosidad en la escala nanométrica montada sobre una rugosidad micrométrica, lo que se conoce como rugosidad jerárquica. En este caso, se maximiza el contacto agua/aire y se minimiza el contacto agua/superficie, por lo tanto, el agua no puede penetrar en las cavidades de la superficie y, como resultado, los ángulos de contacto son mayores a 150° . En la **Figura 1.1** se muestra un esquema de esta característica, para su mejor comprensión.

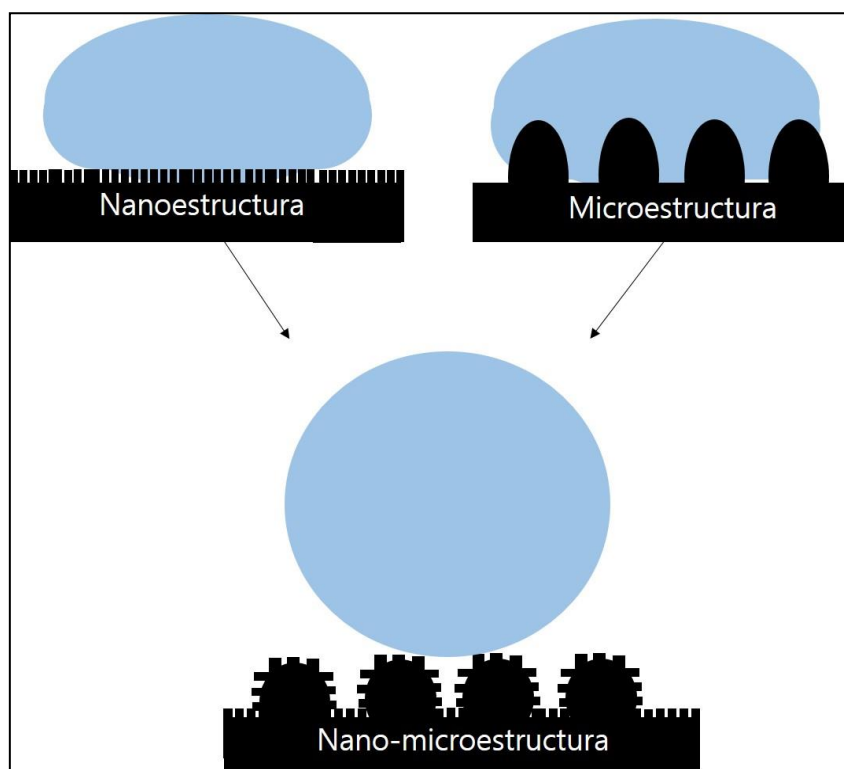


Figura 1.1. Esquema donde se muestra cómo debe ser la rugosidad de una superficie para tener comportamiento superhidrofóbico.

La preparación de sistemas que exhiben superhidrofobicidad está inspirada en el conocido efecto de las hojas de loto, en las cuales el agua se desliza libremente sobre la superficie de la planta gracias a la nano-microestructura jerárquica que forman las ceras que componen la parte externa de las hojas (**Figura 1.2**) [10]. La mayoría de los métodos para obtener estas superficies están basados en recubrimientos orgánicos preparados a través de técnicas como *electrospinning*, *spin-coating* o *grafting* [11–13]. Otras metodologías incluyen *dip-coating* [14–16], *spray-coating* [17,18], técnicas sol-gel [19,20], métodos de capa por capa [21], *chemical vapor deposition* [22–25]

y tratamientos con plasma [26–29]. En la **Figura 1.3**, se muestran las técnicas más extendidas para la fabricación de sistemas superhidrofóbicos informadas por Rasouli *et al.* [30].

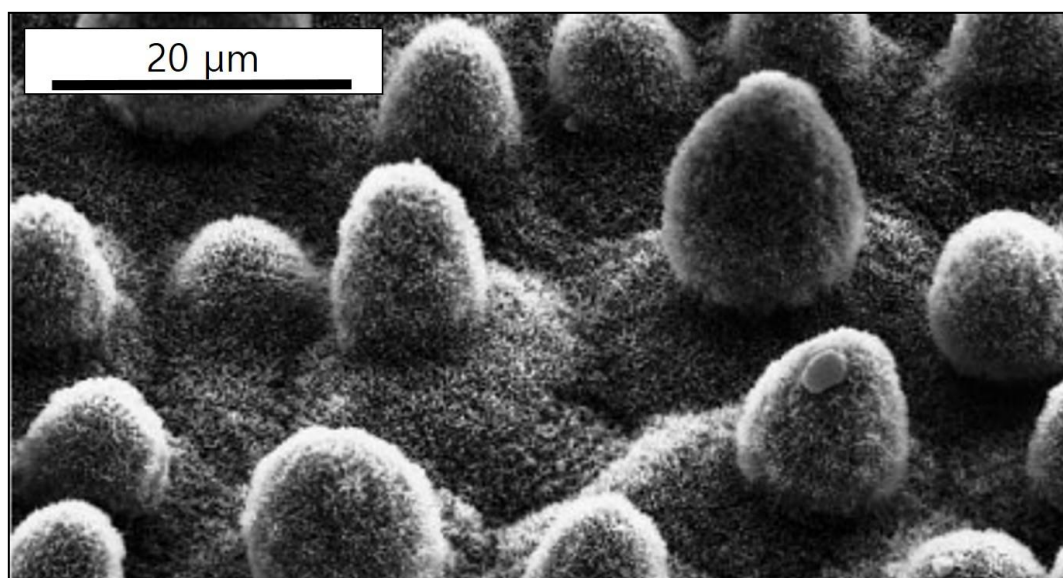


Figura 1.2. Micrografía SEM extraída de Barthlott *et al.* [10], donde se describió por primera vez el origen de la superhidrofobicidad en la hoja de la flor de loto.

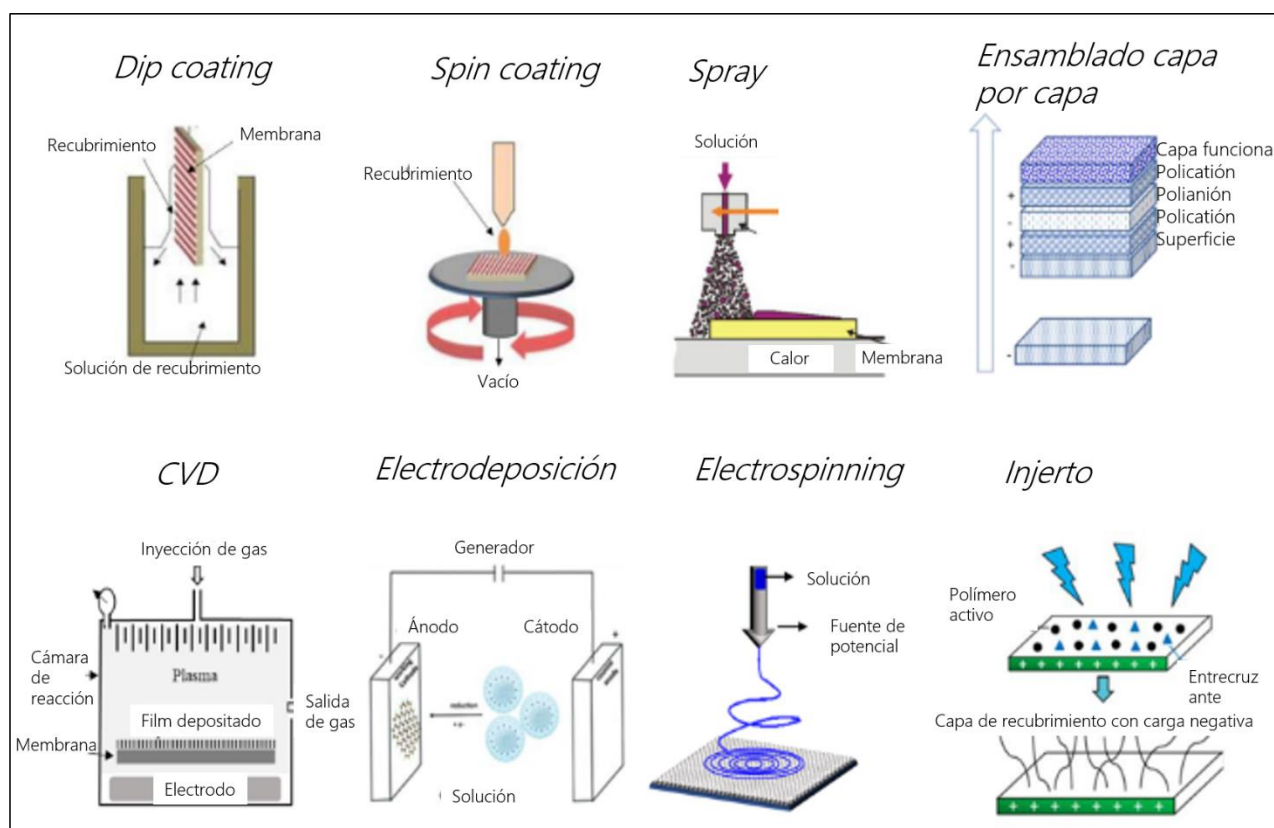


Figura 1.3. Esquema adaptado del trabajo de Rasouli *et al.* [30] que resume las principales metodologías utilizadas para la fabricación de sistemas superhidrofóbicos.

Por otro lado, la separación de agua e hidrocarburos es una problemática no solo desde el punto de vista ambiental, sino también una necesidad del sector productivo de encontrar metodologías novedosas que permitan actualizar el proceso de extracción de forma no contaminante del medio ambiente. Las mezclas genéricamente denominadas aceite/agua (en inglés *oil/water*) están presentes durante el proceso de extracción de petróleo por inyección de agua y durante las etapas posteriores de transporte, refinamiento, etc. [31–35]. La tecnología actual para la separación se basa en grandes tanques de decantación que insumen un enorme costo económico y mucho tiempo. En

ese contexto, la implementación de membranas de separación aparece como una alternativa de menor costo y más simple.

Existe una gran variedad de membranas, por ejemplo, las que requieren la aplicación de una presión diferencial constante, o un flujo constante. Para su aplicación a gran escala las membranas deben ser mecánicamente fuertes en las condiciones utilizadas en campo, químicamente resistentes para tolerar las condiciones de alta dureza del agua involucrada en los procesos mencionados, deben mantener la superhidrofobicidad tras múltiples ciclos de separación y su fabricación tiene que ser un proceso escalable y de bajo costo. Por otro lado, es imprescindible que la superficie tenga poros que permitan el paso de la fase orgánica a la vez que evitan el paso de la fase acuosa. Estos requisitos imponen serias restricciones para el uso de los materiales superhidrofóbicos conocidos hasta el momento. Con esta motivación, uno de los dos objetivos centrales de esta tesis fue desarrollar y caracterizar membranas superhidrofóbicas para la separación de petróleo y agua que cumplan con algunos de los requisitos mencionados.

Por otro lado, la necesidad de explorar fuentes de energía más allá de la explotación de combustibles fósiles exige constantes esfuerzos de la comunidad científica. Dentro del amplio espectro de abordajes, el desarrollo de dispositivos generadores de energía basados en la electrificación de dos fases

en contacto continúa ganando relevancia en los últimos años [36–44]. Estos dispositivos, conocidos como nanogeneradores triboeléctricos (TENG, por sus siglas en inglés), involucran la interfase entre dos medios, típicamente dieléctricos (sólidos, líquidos o, más raramente, gases [45]). La fisicoquímica subyacente a su funcionamiento presenta importantes interrogantes, sin cuya respuesta se dificultan la reproducibilidad y el mejoramiento de la eficiencia. Las preguntas centrales son: ¿cuáles son las especies que portan la carga cuando se electrifican ambas fases?, ¿cuál es la fuerza impulsora del proceso?, ¿qué factores limitan la transferencia de carga de una fase a la otra? [46–48].

Particularmente, la electrificación sólido–líquido parece no tener la misma base química y física que la electrificación sólido–sólido. De hecho, los modelos conocidos para interfases entre conductores o semiconductores, no proporcionan una buena descripción de los procesos involucrados [49]. Por esta razón, la enorme mayoría de las aplicaciones desarrolladas hasta el momento se basan en la electrificación entre dos sólidos. Los distintos materiales se clasifican de acuerdo a la cantidad de carga que adquieren al entrar en contacto con algún material sólido de referencia (generalmente luego de inducir fricción mecánica entre sus superficies). A partir de esos experimentos se han elaborado las denominadas series triboeléctricas, donde se pueden identificar a los polímeros fluorados como los materiales que mayor carga adquieren en su

superficie al friccionarse con sólidos [50–56]. Esta característica de los polímeros fluorados se ha observado también en estudios de electrificación por contacto de la interfase polímero–agua. El caso emblemático es el de la electrificación de politetrafluoroetileno (PTFE) con agua. Este polímero es conocido por adquirir carga negativa en contacto con agua desionizada [57–60].

El experimento típico a describir e interpretar consiste en hacer deslizar gotas de una solución acuosa sobre la superficie de un polímero hidrofóbico. La gota adquiere carga eléctrica luego de estar en contacto con el polímero, la cual se determina experimentalmente. Wong *et al.* informaron estudios de electrificación por contacto en varias superficies hidrofóbicas, los cuales sugieren que lo que está ocurriendo es un intercambio de iones entre las fases en contacto [61]. Por otro lado, otros autores propusieron que en las interfases aire/agua se pueden acumular especies iónicas que dan lugar a una carga neta en la superficie de las gotas [62]. Kallay *et al.* propusieron que la constante de autoionización del agua se modifica en la superficie de las gotas de agua y que existe una mayor acumulación de iones hidroxilo que de protones en las interfases [63]. Además, la idea de que ocurren procesos ácido–base en la superficie de materiales inertes fue esbozada en los trabajos pioneros de Labib & Williams, R. Williams y McCarty *et al.* [48,64,65]. Estos autores mencionan de forma explícita el concepto de intercambio ácido–base en la superficie de los

polímeros para interpretar la electrificación por contacto. Más aún, Williams utiliza el término *donocity* para describir el intercambio de protones e hidroxilos entre la gota y la superficie sólida.

Un hecho interesante es que la superficie de materiales como el PTFE puede presentar grupos moleculares que no están presentes en las unidades repetitivas del polímero, pero que podrían estar involucrados en los procesos de intercambio de iones entre el polímero y la fase acuosa. Como consecuencia, se pueden obtener superficies con propiedades diferentes, aunque estén hechas del mismo polímero, debido a la presencia de grupos terminales específicos. En concordancia con lo anterior, Nauruzbayeva *et al.* y Li *et al.* han sugerido, analizando datos de XPS y RMN en polímeros, la posibilidad de procesos ácido-base en la superficie de polímeros fluorados [57,66]. Esta hipótesis se sustenta, además, por el ya conocido fenómeno por el cual protones e hidroxilos pueden adsorberse sobre la superficie de diversos materiales. Por ejemplo, Gouveia *et al.* mostraron que los iones hidroxilo y protón se adsorben en la superficie de óxidos metálicos o de celulosa [67]. Además, los trabajos de Gouveia *et al.* y Kudin & Car [68] sugieren que los iones hidroxilos podrían presentar mayor afinidad que los protones para su adsorción en superficies hidrofóbicas. Para sumar a esta idea, en el trabajo de Björneholm *et al.* se puntualizó que la presencia de grupos hidroxilo, los cuales podrían

pensarse como “pendiendo” de la superficie del agua en contacto con un polímero, tienen mayor propensión que los protones a ser transferidos hacia la fase sólida [69].

Si bien los estudios mencionados sugieren la posibilidad de procesos ácido–base en la superficie de polímeros fluorados, que comúnmente se consideran químicamente inertes, no existían, previamente a esta tesis, estudios donde dichos conceptos se aplicaran para analizar en forma cuantitativa los resultados de la electrificación por contacto entre agua y superficies hidrofóbicas. Por lo tanto, usando el sistema PTFE–agua como interfase modelo, el segundo objetivo central de esta tesis fue investigar el proceso de electrificación por contacto en el sistema PTFE–agua desde un punto de vista fundamental y proporcionar un modelo fisicoquímico que describa y prediga la adquisición de carga de ambas fases cuando se ponen en contacto.

1.2 Objetivos

Ambos objetivos, la preparación de membranas de separación de petróleo–agua y el estudio del proceso de electrificación por contacto PTFE–agua, tienen muchos puntos en común. En ambos casos el sistema de estudio es la interfase entre una superficie hidrofóbica y una gota de agua. La misma

superficie que, por un lado, rechaza al agua en el efecto hidrofóbico, también establece interacciones con la fase acuosa que dan lugar al proceso de electrificación por contacto. En consecuencia, un aspecto central de la presente tesis es que la condición de hidrofobicidad superficial es requerida tanto para el desarrollo de membranas de separación aceite-agua (capítulo 3), como para la generación de electrificación por contacto (capítulo 4). Ambos estudios son de relevancia en el área de energía, para aplicaciones en la industria del petróleo (membranas) como en sistemas colectores de energía (electrificación). La tesis está atravesada por este hecho y constituye el hilo conductor de todo el trabajo. Por ejemplo, como se muestra en el capítulo 4, en algunos materiales estudiados, se observó un aumento de la electrificación con el ángulo de contacto. No obstante, el origen de dicha correlación, así como su generalización a otros sistemas, no es claro aún. Es importante remarcar que, en el caso de las membranas, el trabajo apunta a obtenerlas para una separación eficiente de agua y compuestos no polares, mientras que en el proceso de electrificación se buscó estudiar el fenómeno desde el punto de vista de su fisicoquímica.

Es posible definir como objetivos generales de esta tesis el aprovechamiento de la hidrofobicidad y de la electrificación por contacto agua-polímeros para aplicaciones en energía. Los objetivos particulares son: 1) la

preparación, caracterización y evaluación de distintos parámetros de aplicación de membranas superhidrofóbicas para separación de mezclas de petróleo y agua. Para lograr esto se abordó la problemática de la separación usando diferentes estrategias sintéticas que dieron lugar a la obtención de un abanico de membranas, las cuales pueden ser utilizadas según las características del sistema que se requiere separar. 2) Fabricación de un sistema de medición de electrificación por contacto líquido-sólido y el estudio de la influencia de la humedad relativa del ambiente, el pH y la fuerza iónica. Además, profundizar en la fisicoquímica subyacente al fenómeno y dar respuesta a los interrogantes más importantes en esta área a través de la propuesta de un modelo cuantitativo. Por otro lado, se buscó sintetizar nuevos materiales que exhiban esta propiedad.

Dadas las motivaciones y los objetivos planteados, la tesis se divide en dos grandes partes: en la primera se muestran los resultados de la preparación y caracterización de membranas de separación petróleo-agua y en la segunda parte los resultados de los estudios que permiten la comprensión del fenómeno de electrificación por contacto PTFE-agua.

2. Materiales y métodos

En este capítulo se describen los equipamientos y metodologías de caracterización convencionales que se utilizaron en el transcurso de la tesis. La descripción de aquellos que se desarrollaron específicamente durante el transcurso de la misma, se presentan en los capítulos correspondientes. Asimismo, se describen, en la sección final, reactivos, solventes y materiales más comunes empleados en todos los estudios.

2.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se tomaron los espectros de FTIR en pastilla de KBr para las muestras en polvo y por ATR para las superficies. Para esto se usó un equipo Nicolet 8700 con y un Nicolet IS50 FT-IR con 10 *scans*, detector DTGS y un rango espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . En el caso de las muestras analizadas por ATR se utilizó un accesorio Smart Orbit de única reflexión horizontal con cristal de diamante. Esta técnica fue utilizada para la caracterización de grupos funcionales en las muestras de polvos y para la determinación de grupos funcionales superficiales.

2.2 Espectroscopía Raman

Esta técnica se utilizó para el análisis de superficies de politetrafluoroetileno (PTFE). Se empleó un microscopio Raman confocal LabRAM HR Evolution de Horiba con una fuente de excitación de 532 nm. Los estudios por espectroscopía Raman se realizaron en colaboración con el Dr. Daniel Murgida (INQUIMAE). En todos los casos se enfocó el láser sobre la superficie de la muestra utilizando el microscopio. Además se midieron muestras secas con nitrógeno y expuestas a vapor de agua.

2.3 Difracción de rayos X (DRX)

Se tomaron los difractogramas de las muestras en polvo con un equipo Siemens D5000. Se usó una fuente de radiación de Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) y un barrido angular entre 5° y 90° . El análisis de los difractogramas que se obtuvieron se realizó por comparación con fuentes bibliográficas.

2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio de la morfología superficial de las muestras se realizó con un microscopio electrónico de barrido FESEM Zeiss Supra 40 Gemini con detector de electrones secundarios. En las muestras de baja conductividad eléctrica, como por ejemplo, los polímeros dieléctricos, se realizó un metalizado con oro superficial para evitar efectos de acumulación de carga en las imágenes. Para las muestras donde se buscó determinar tamaños de estructuras o grados de cubrimiento de superficies, se utilizó el programa *ImageJ*. Para el análisis del grado de cubrimiento de las membranas se graficó un histograma de intensidad en escala de grises en una zona de la membrana sin cubrimiento y se determinó el valor medio de dicha magnitud. Un proceso idéntico se realizó en una región donde se hallaron estructuras depositadas y se calculó el porcentaje de píxeles que presentan una intensidad de gris menor al valor medio determinado para la superficie sin recubrimiento. En todos los casos el procedimiento se repitió para varias zonas de la membrana.

2.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La rugosidad superficial en la escala micro y nanométrica fue analizada con un microscopio de fuerza atómica Bruker Multimode 8 SPM y un controlador NanoScope V. Se llevó a cabo el análisis en modo intermitente con puntas de silicio con una constante elástica entre 1 y 5 Nm⁻¹ y una frecuencia de resonancia en el rango de 60 a 100 kHz. Las imágenes se analizaron con el programa *Gwyddion 2.46*. Se tomaron imágenes de tamaño en el orden de los 50 µm por 50 µm.

Para el tratamiento de las imágenes se definió un plano de referencia (plano de alturas promedio) y se consideró el eje Z perpendicular a su superficie con Z=0 en el plano. Los valores de Z se calcularon de forma discreta tal que Z_j es la altura del pixel j medida desde el plano de referencia. Los valores positivos de Z se asocian a partes sobresalientes del plano y valores negativos se asocian a depresiones por debajo del plano de referencia. La rugosidad superficial promedio se determinó como la desviación promedio de alturas medidas desde el plano de referencia. En una imagen de N píxeles, la rugosidad se calculó como: $R = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |Z_j|$. Los análisis por microscopía de fuerza atómica se realizaron en colaboración con el Dr. Leonardo Lizarraga (CIBION – CONICET).

2.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de TEM se tomaron con un equipo Philips EM 301 para el análisis de materiales compuestos entre polímeros y nanopartículas. En los casos en los que se determinaron tamaños de estructuras se usó el programa *ImageJ*.

2.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La composición química de las superficies se analizó utilizando un equipo SPECS con una fuente de rayos X monocromática de Al K α de 1486,6 eV. Se operó a 100 W y 10 keV con un *spot size* de 3,5 mm². Fue necesaria la neutralización de carga de las muestras poliméricas, debido a su baja conductividad (FG 15/40). La presión de la cámara de vacío se mantuvo por debajo de 5·10⁻⁹ mbar. Los valores de *Binding energy* fueron referidos a la emisión de C1s adventicio a 285 eV. Los análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se llevaron a cabo en colaboración con la Dra. Antonela Canneva (YTEC – YPF, CONICET).

2.8 Termogravimetría (TGA)

Los termogramas fueron registrados usando un equipo Shimadzu TGA-51 con flujo de nitrógeno de 20 mLmin⁻¹. Se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹ desde temperatura ambiente hasta temperaturas entre 400°C y 600°C, dependiendo de la muestra analizada. Todos los termogramas se graficaron como masa relativa (masa/masa_{inicial}) en función de la temperatura.

2.9 Determinación de ángulos de contacto en aire (WCA)

El ángulo de contacto, conocido con sus siglas en inglés “WCA”, es una propiedad de la interfase entre una superficie y un líquido, medido en una atmósfera que puede ser aire u otro medio. Se define como el ángulo formado entre el plano horizontal de la muestra analizada y la recta tangente a una gota en el punto de contacto entre la gota y la superficie, como se muestra en la Figura 2.1.

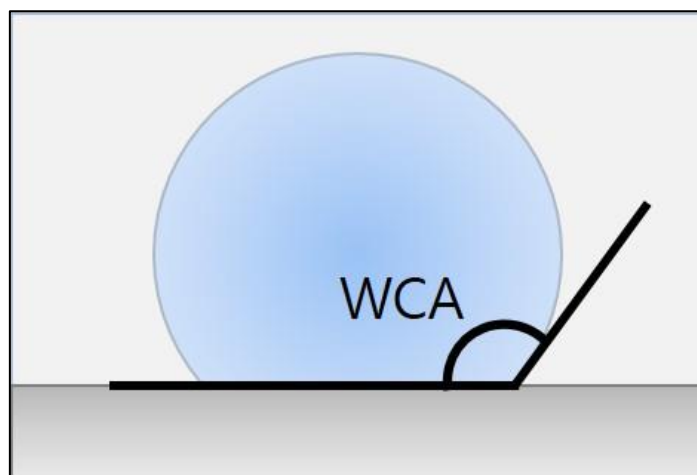


Figura 2.1. Esquema de una gota sobre una superficie donde se marca el ángulo de contacto (WCA).

El ángulo de contacto se utiliza generalmente para evaluar la hidrofobicidad de una superficie, junto con otras variables experimentales como el ángulo de deslizamiento, el ángulo de avance de la gota o el ángulo de retroceso. En la **Figura 2.2** se muestra una fotografía del equipo utilizado para tomar fotos de las gotas depositadas sobre la superficie, las cuales son analizadas con un programa de procesamiento de imágenes para determinar el WCA. El equipo consta de una cámara alineada con una plataforma, donde se apoya la superficie a analizar. En la misma línea hay una fuente de luz potente que apunta hacia la cámara. Al colocar una gota de agua sobre la muestra desde arriba con una jeringa, la luz atraviesa la gota generando contraste entre esta y el fondo. Finalmente, con la cámara se toma una foto donde se observa la gota, generalmente en negro, y el fondo blanco. Si la superficie de la muestra refleja suficientemente, se puede ver con claridad la línea de contacto entre la

gota y la superficie. En casos donde la superficie refleja menos, esa línea de contacto, que usualmente es considerada la línea de base para la medición del WCA, es más difícil de identificar. Las muestras ideales para el análisis por este método son superficies reflectantes y planas, como, por ejemplo, obleas de silicio, ya que cualquier rugosidad o deformación observable a simple vista puede introducir errores en la determinación del WCA. Sin embargo, a pesar de que en la mayoría de los casos es difícil obtener muestras ideales para la técnica, como se discutió en la introducción de esta tesis, este es el método más utilizado para diagnosticar y cuantificar las propiedades de mojado de una superficie en contacto con agua u otro líquido.

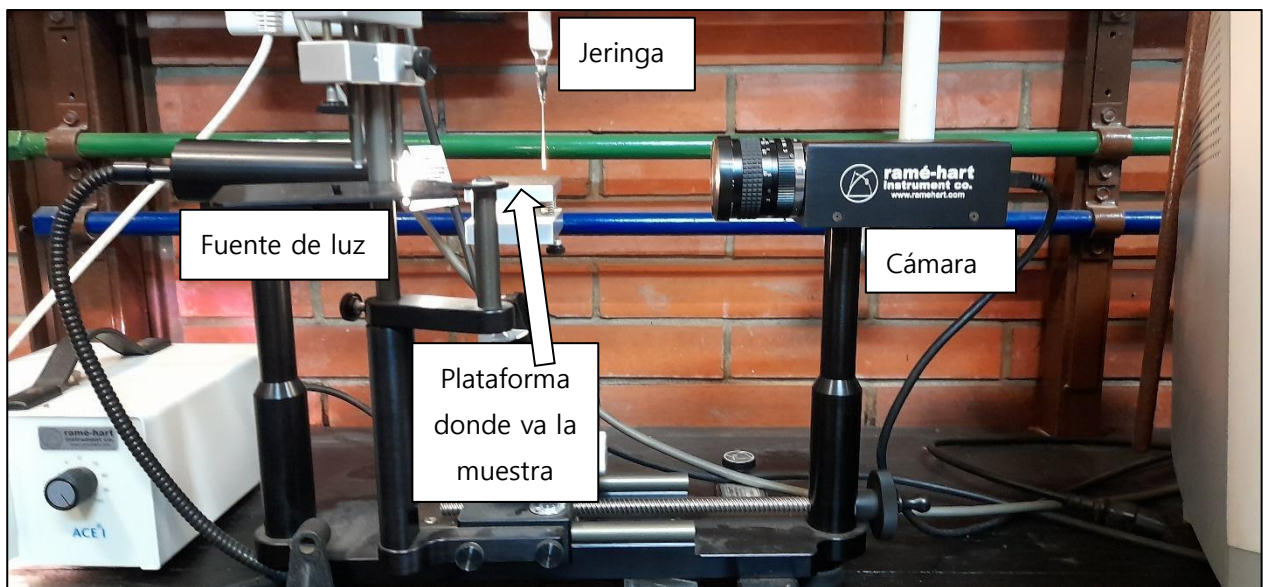


Figura 2.2. Fotografía del goniómetro utilizado, donde se indica cada componente del equipo.

Los ángulos de contacto se determinaron con un goniómetro Ramé–hart 200 y con un equipo KSV CAM 200 Optical Contact Angle Meter. El análisis de las imágenes se realizó con el *software ImageJ*. Se llevó a cabo una calibración con una esfera de acero inoxidable de 4 mm de diámetro. Para todas las mediciones se utilizó agua desionizada (*Milli Q*) a temperatura y presión ambiente. El volumen de las gotas de agua utilizadas fue del orden de los 10-20 μL , rango en el cual no se observaron variaciones significativas en los ángulos de contacto medidos. Este intervalo de volúmenes es el sugerido por el proveedor del instrumento de medición para evitar errores en el WCA por gravedad o por tensión superficial observados, con frecuencia, a mayores y menores volúmenes respectivamente.

Para una muestra dada, el WCA fue medido en diez sitios distintos de la superficie, a la izquierda y a la derecha de la gota. La desviación estándar para el conjunto de las veinte determinaciones fue alrededor del 3% (valor mayor al error de una determinación única que es aproximadamente del 1%).

Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron en el laboratorio de la Dra. Sara Aldabe, en colaboración con la Dra. Luz Martínez Ricci.

2.10 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Se llevaron a cabo experimentos de RMN para el análisis estructural de algunos de los materiales estudiados en esta tesis. En los casos donde la muestra se logró solubilizar, se utilizó la resonancia magnética nuclear de líquidos. Para nanomateriales modificados superficialmente, el análisis estructural se realizó mediante resonancia magnética nuclear de sólidos.

Los espectros de RMN de líquidos se registraron con un equipo Bruker AC-200 (^1H 200 MHz, ^{13}C 50 MHz). Los desplazamientos químicos se informaron en ppm y se utilizó, como estándar interno, la señal de tetrametilsilano. Se empleó cloroformo deuterado como solvente.

Los espectros de ^1H RMN MAS se midieron con un equipo Bruker Avance 500 III de 500 MHz. Las muestras en polvo se colocaron en rotores de zirconio de 4 mm. Los espectros de ^{13}C RMN CP/MAS fueron obtenidos utilizando una frecuencia de 125 MHz utilizando polarización cruzada (CP) con rotación al ángulo mágico (MAS) y desacoplamiento de ^1H . Se utilizó glicina como referencia.

2.11 Ensayos mecánicos

Las curvas de tensión–estiramiento de las membranas preparadas en esta tesis se determinaron utilizando un equipo Instron Corporation 1011. Las muestras se recortaron, para formar probetas, según lo estipulado en la norma ASTM D638 (*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*). Cada probeta se estiró, desde su longitud inicial, a una velocidad de 1 mm/min hasta su ruptura. Se calculó el porcentaje de elongación respecto de la longitud inicial del material y se informaron los resultados como tensión en función del porcentaje de estiramiento. Se midieron entre una y cinco muestras de cada membrana. Los estudios mecánicos se realizaron en colaboración con la Dra. Andrea Kaplan (Cátedra de Materiales Dentales, Facultad de Odontología, UBA).

2.12 Separación de mezclas petróleo/agua

Se evaluó el flujo de fase orgánica a través de membranas superhidrofóbicas desarrolladas en esta tesis. Asimismo, se determinó la altura de agua máxima tolerada por las membranas, antes de permear a través de las mismas. Con este fin, se construyó un dispositivo que consiste en dos tubos

abiertos por ambos extremos, unidos a través de la membrana. La **Figura 2.3** es una fotografía del arreglo experimental, donde se indica cada parte que lo constituye. Los instrumentos diseñados para medir el flujo de petróleo y la presión máxima de agua están basados en los métodos que usualmente se encuentran en bibliografía para el análisis de dichos parámetros. Las mediciones se realizaron en las mismas condiciones para todas las membranas estudiadas y, por lo tanto, los resultados obtenidos son comparables entre sí (con excepción de un caso donde se utilizó un soporte de la membrana con distinto tamaño de poro que el resto de los sistemas, en cuyo caso se indica).

El flujo de fase orgánica se determinó midiendo el tiempo requerido por cierto volumen de líquido para atravesar la sección de membrana de 4 cm de diámetro, desde el tubo 1 al tubo 2. En este caso, se utilizó una disposición horizontal, dado que los procesos para los cuales estas membranas fueron desarrolladas ocurren a presión atmosférica. Para todas las determinaciones se utilizaron mezclas 1:1 entre petróleo crudo liviano (densidad: 0,75 g/mL y viscosidad: 0,9 cP a 25°C) y agua.

Para la medición de la máxima altura de agua, se utilizó una disposición vertical del sistema. Se agregó agua en el tubo 1 (arriba) y se midió la longitud máxima de altura alcanzada. La presión hidrostática correspondiente se puede

calcular a partir de este dato usando la relación $P = \rho gh$ (ρ : densidad, g : gravedad, h : altura de la columna de agua).

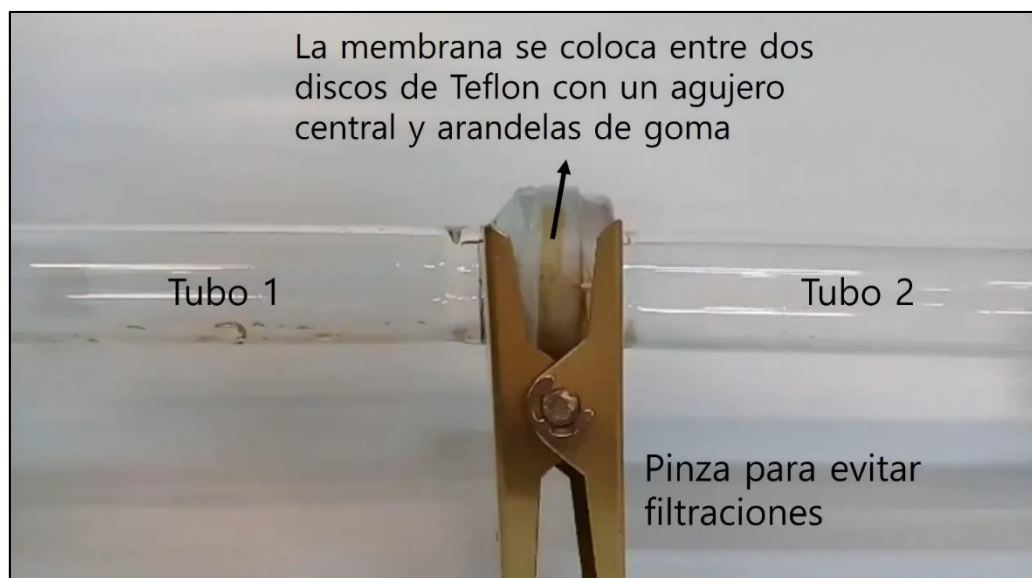


Figura 2.3. Arreglo experimental para separación de mezclas *oil/water*. La mezcla se añade por el tubo 1 y la fase orgánica se recoge por el tubo 2. Los extremos están abiertos a presión atmosférica. El mismo dispositivo, pero colocado verticalmente, se utiliza para determinar la altura de agua máxima tolerada por la membrana.

2.13 Reactivos, materiales y solventes

El ácido esteárico y el petróleo crudo –densidad: 0,75 g/mL y viscosidad: 0,9 cP a 25 °C (crudo liviano)– fueron provistos por YPF Tecnología (Y-TEC). El perclorato de litio anhidro es comercializado por Baker Analyzed (J. T. Baker, USA). Las siguientes sustancias fueron proporcionadas por Merck – Sigma

Aldrich TM (Alemania): hexadeciltrimetoxisilano g.a. (HDTMS), CaCl_2 g.a., MgCl_2 g.a., nanopartículas de SiO_2 (99.5%, 20 nm), perfluorooctanol (PFO), ácido trifluoroacético (TFAA), peróxido de benzoilo (PB) g.a., estireno (Sty), divinilbenceno (DVB) y fluoruro de polivinilideno (PVDF) en polvo (M_w 534.000 g/mol). Los solventes son de Sintorgan (Argentina). El polidimetilsiloxano (PDMS) es de Sylgard 184 de Dow Corning (se comercializa como el polímero base y un agente entrecruzante con un catalizador de platino). El politetrafluoroetileno (PTFE) es de marca Teflon – DuPont y fue provisto por J&Q Industrias (Argentina). Las mallas metálicas son de Sueiro & Hijos (Argentina). El agua fue purificada en filtros Milli Q – Millipore (Merck TM, Alemania).

3. Membranas de separación petróleo–agua

En este capítulo se presentan los resultados del desarrollo y caracterización de membranas de separación petróleo–agua. En primer lugar, se generaron sistemas de separación por un método electroquímico. Tras evaluar las ventajas y limitaciones de las mismas, se propuso otra metodología para obtener membranas por recubrimientos con materiales compuestos. Como tercera alternativa, se estudiaron membranas generadas por modificación química superficial de un nanomaterial. Finalmente, se prepararon membranas utilizando redes metalorgánicas y se llevó a cabo un estudio computacional para evaluar la capacidad de adsorción del material que conforma la membrana.

Cada uno de los sistemas posee distintas ventajas y desventajas comparativas que se analizan en el cierre del capítulo. En función de ellas, y de las limitaciones de cada sistema, es posible proponer la aplicación más adecuada para cada membrana.

Los desarrollos presentados en este capítulo son el resultado de una estrecha colaboración entre los grupos del Dr. Martín Negri (INQUIMAE) y de la Dra. Norma D'Accorso (CIHIDECAR) con YPF–Tecnología. Cabe resaltar que el estudio de membranas superhidrofóbicas para separación de mezclas

petróleo/agua constituye un ejemplo exitoso de transferencia entre el sector científico y el sector tecnológico. Se destacan las colaboraciones con la Lic. Graciela Rojas y la Dra. Antonela Canneva (Y-TEC), quienes estuvieron a cargo de la coordinación del desarrollo entre las distintas áreas y de los estudios de las superficies por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, respectivamente, además de su gran dedicación y compromiso con la discusión de los resultados.

A continuación, se exponen, en distintas secciones, los métodos de preparación y caracterización de cada membrana. Cada sección se acompaña de una breve introducción donde se discuten los antecedentes y los objetivos para la elección de cada metodología.

3.1 Membranas preparadas por vía electroquímica

Se implementó un método electroquímico basado en el protocolo reportado por Huang *et al.* [4,70]. Las membranas consisten en mallas de latón (aleación de Cu y Zn) que, luego del tratamiento electroquímico, adquieren superhidrofobicidad. Las mallas no solamente actúan como el soporte de la membrana sino también como la superficie activa para obtener la propiedad buscada.

La hipótesis de trabajo y las estrategias se describen a continuación. Con el fin de modificar las mallas metálicas, se planificó una electrólisis en presencia de una solución de ácido esteárico en etanol absoluto. La malla se coloca como ánodo (se oxida durante el proceso). Se espera que el estearato en solución se coordine a los centros metálicos oxidados en el ánodo y forme una deposición hidrofóbica en la malla. Cabe destacar que el uso de ácido esteárico para la preparación de superficies superhidrofóbicas fue reportado previamente por Feng *et al.* [13], quienes prepararon estos materiales por injerto (*grafting*) de ácido esteárico en superficies de aluminio, y por Sobhana *et al.* [71], para preparar celulosa hidrofóbica. En la presente tesis se combinaron la estrategia electroquímica con el uso de ácido esteárico como molécula hidrofóbica. Las ventajas que tiene este método de preparación son que el tratamiento ocurre en un único paso experimental y que el proceso electroquímico es de fácil implementación a mayor escala. En este sentido, como se mencionó en la introducción de esta tesis, la metodología no solo tiene que dar origen a un producto resistente y estable para ser usado en campo, sino que además debe ser un método simple, económico y con posibilidades de ser escalable. Teniendo esto en consideración, la técnica de preparación desarrollada cumple todos esos requisitos.

Por otro lado, la metodología se propuso sobre la base de la siguiente hipótesis: la rugosidad en la escala micrométrica está dada por la estructura de la malla metálica (que posee poros micrométricos) y se espera que la rugosidad en la escala nanométrica sea aportada por el depósito superficial generado en el proceso electroquímico. Estas hipótesis se corroboraron por medio del análisis estructural del material.

3.1.1 Método de preparación

La electrólisis fue llevada a cabo en solución de ácido esteárico en etanol (EtOH). La concentración de ácido esteárico (HSt) fue variada entre 10^{-2} M y 10^{-1} M. Se utilizó LiClO_4 como electrolito inerte para incrementar la corriente y reducir los tiempos de electrólisis. Un electrodo de cobre fue usado como cátodo y la malla metálica como ánodo. Esta tiene un tamaño de poro de 77 μm y las hebras son de un espesor de 33 μm . La relación atómica entre Cu y Zn, estimada por análisis de EDX, es de Cu: Zn = 4. El área macroscópica geométrica (A) de las mallas usadas es de 3 cm x 2 cm, mientras que el área real de metal expuesto es aproximadamente 0,7 A . La distancia entre electrodos fue fijada en 3 cm. La electrólisis se realizó usando una fuente Zurich DF1730SB5A. La diferencia de potencial aplicada entre ánodo y cátodo fue de 30 V, que es el

valor informado en los trabajos de Huang *et al.* para un sistema similar [4,70]. La corriente (i) que circula por el circuito fue medida con un *tester* UNI-T UT60E y se varió entre 10 mA y 100 mA al cambiar la concentración de perclorato de litio. El tiempo de electrólisis fue de 10 minutos, aunque se hicieron algunas pruebas variando el tiempo hasta los 180 minutos, a concentración de LiClO_4 fija, para analizar los efectos en el material final. La densidad de carga transferida durante la electrólisis, \tilde{q} , fue estimada como: $\tilde{q} = \frac{i\Delta t}{0,7A}$, donde i es la corriente medida durante el proceso, Δt es el tiempo empleado y A es el área geométrica de membrana sumergida en la celda. La **Figura 3.1** muestra un esquema del proceso de modificación de las mallas y una foto de dos mallas resultantes.

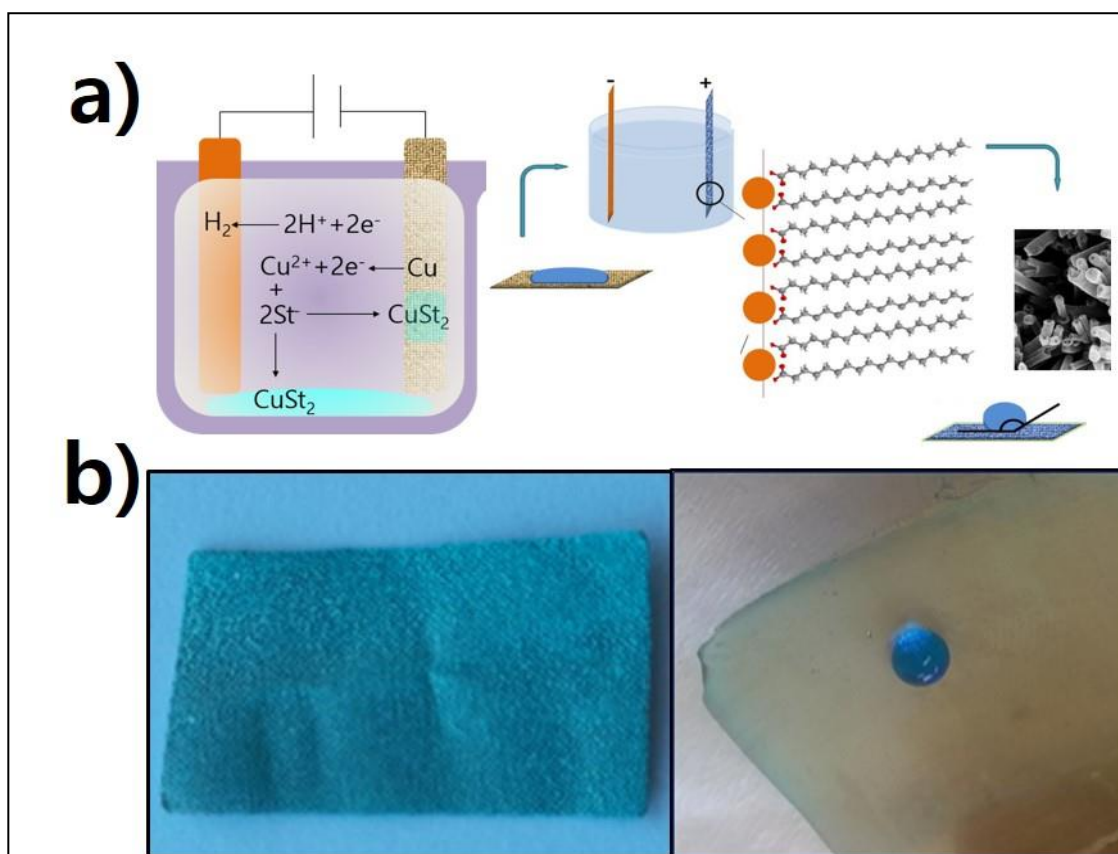


Figura 3.1. a) Celda de electrólisis donde se lleva a cabo la modificación de la superficie de las mallas de latón. También se presenta un esquema del proceso molecular propuesto. **b)** Membranas obtenidas. Se muestra una gota de agua teñida con colorante celeste, para apreciar el comportamiento superhidrofóbico de la membrana obtenida.

3.1.2 Caracterización

Las **Figuras 3.2 a)** y **b)** muestran las micrográficas SEM de las mallas antes del tratamiento electroquímico a distintas magnificaciones. Las **Figuras 3.2 c)** y **d)** muestran las imágenes después del proceso de modificación. Se aprecia que el tratamiento electroquímico induce modificaciones en la morfología superficial,

por la formación de distintas estructuras depositadas sobre las hebras de la malla metálica. El grado de cubrimiento de la superficie fue determinado a través del análisis de las imágenes de SEM. A partir de dichas mediciones se obtuvieron valores entre 35 y 40% de porcentaje de cubrimiento. La forma y tamaño de dichas estructuras dependen de las condiciones experimentales. El parámetro que determina sus características es la densidad de carga transferida, \tilde{q} (definida en la sección anterior). Por ejemplo, en la **Figura 3.3 a)** se observa que, a concentración de $\text{LiClO}_4 = 0,001 \text{ M}$ ($\tilde{q} < 0,43 \text{ C/cm}^2$), se forman nanotubos. Por otra parte, en la **Figura 3.3 b)** se ve que se forman estructuras tipo cintas de $2,6 \mu\text{m}$ de largo en las membranas preparadas con concentración de $\text{LiClO}_4 = 0,01 \text{ M}$ ($\tilde{q} = 14,3 \text{ C/cm}^2$). El valor de \tilde{q} se puede variar modificando el tiempo de electrólisis o la corriente, que depende de la concentración de electrolito usada. El efecto sobre \tilde{q} de la concentración de ácido esteárico es mucho menor, dado que su disociación en etanol es despreciable (constante de acidez del orden de 10^{-9} [72]) .

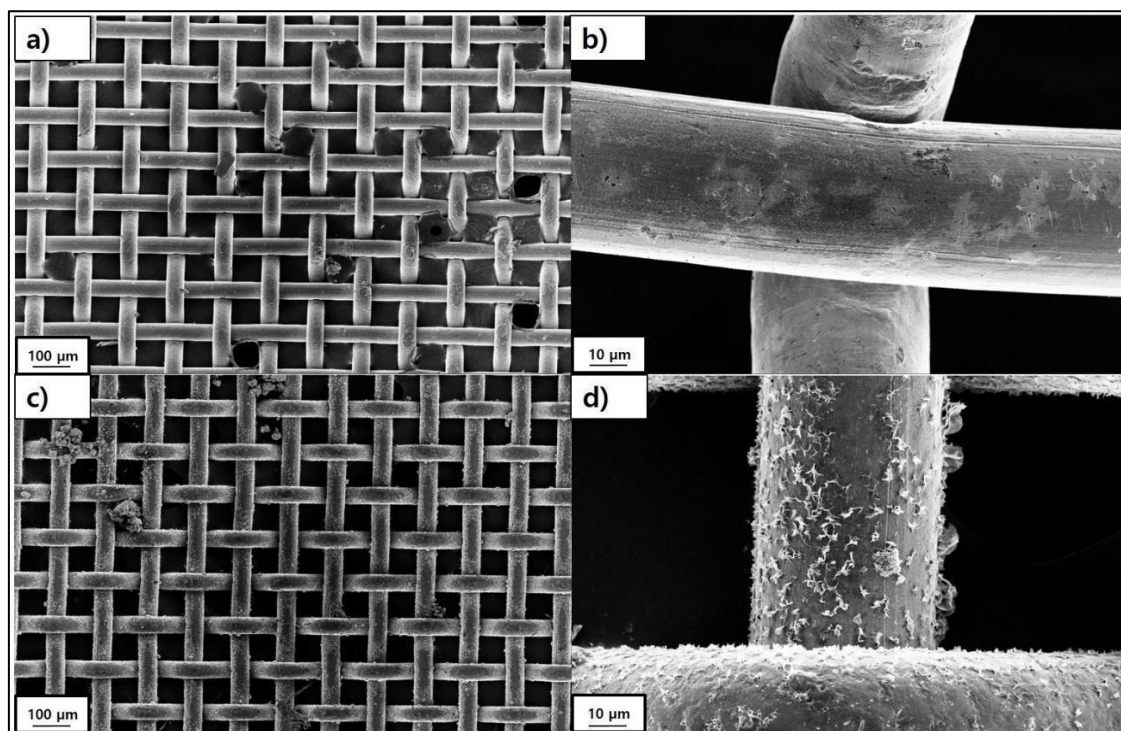


Figura 3.2. Micrograffías SEM de una malla metálica. **a)** Antes del tratamiento. **b)** Antes del tratamiento, con mayor magnificación, donde se puede ver una única hebra del mallado. **c)** Luego del tratamiento. **d)** Luego del tratamiento con mayor magnificación, donde se observa el depósito de estructuras nanométricas sobre una única hebra de la malla.

Las dimensiones promedio de los nanotubos de la **Figura 3.3 a)**, calculadas por análisis de las imágenes de SEM, son (67 ± 8) nm de diámetro externo, (29 ± 8) nm de diámetro interno y (395 ± 123) nm de longitud, considerando un volumen estadístico de $N=120$.

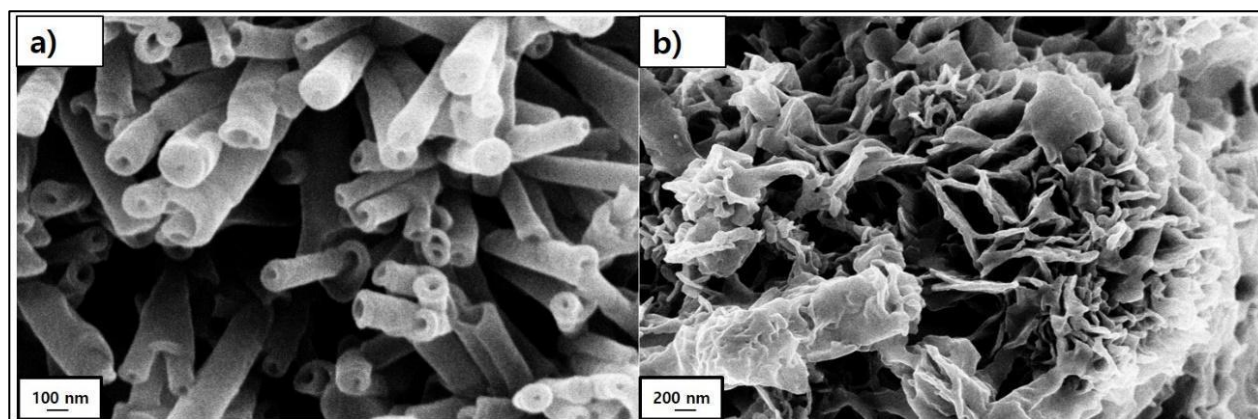


Figura 3.3. Estructuras formadas sobre las mallas luego del procedimiento de modificación de las superficies. **a)** Concentración de $\text{LiClO}_4 = 0,001\text{M}$. **b)** Concentración de $\text{LiClO}_4 = 0,01\text{ M}$.

Las estructuras de tipo cinta, observadas a los valores de \tilde{q} más altos, son similares a las reportadas por Huang *et al.*, quienes las asignaron a depósitos de estearato de cobre [4,70]. Para clarificar la naturaleza química de las estructuras superficiales, se llevaron a cabo distintos experimentos, cuyos resultados son consistentes con la hipótesis de que los depósitos están formados por estearato coordinado a cationes metálicos provenientes de la malla anodizada. Los experimentos mencionados se describen a continuación. En primer lugar, el análisis por EDX de las superficies, mostrado en la **Figura 3.4**, reveló una mayor composición de carbono en las regiones donde se formaron las estructuras, que en las regiones donde la malla no presenta estructuras observables por SEM.

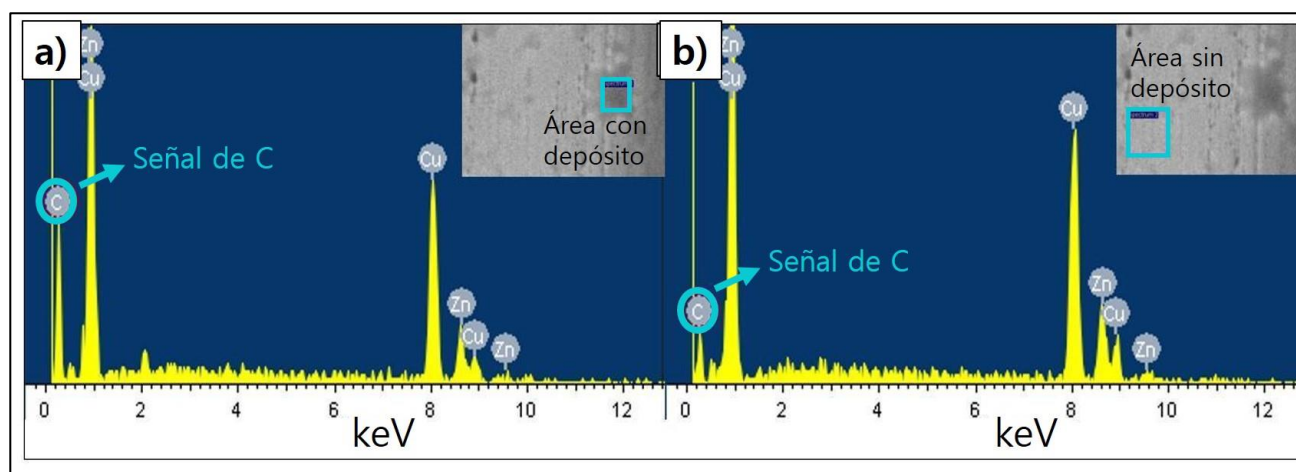


Figura 3.4. a) Espectro de EDX en una región de la superficie donde hay depósito superficial. b) Espectro de EDX en una región de la superficie donde no hay depósito. Se ve que la señal de carbono, circulada en celeste, aumenta en la región donde hay material depositado.

Asimismo, por experimentos de microscopía electrónica de barrido (SEM), se puede observar que el depósito superficial aumenta con la concentración de ácido esteárico (**Figura 3.5**).

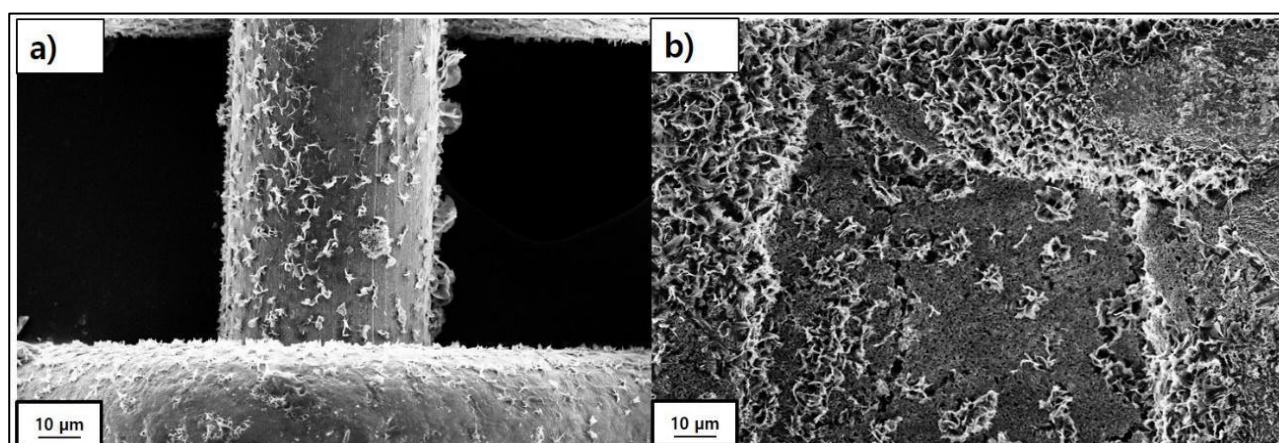


Figura 3.5. Membranas preparadas con diferente concentración de ácido esteárico. a) 0,01 M. b) 0,1 M.

Por otra parte, para analizar la naturaleza de los depósitos, se procedió a calcinar las superficies a 600°C en mufla. Se observó, por SEM (Figura 3.6), la desaparición de las estructuras, confirmando su naturaleza orgánica. Éstas se descomponen a la temperatura de calcinación.

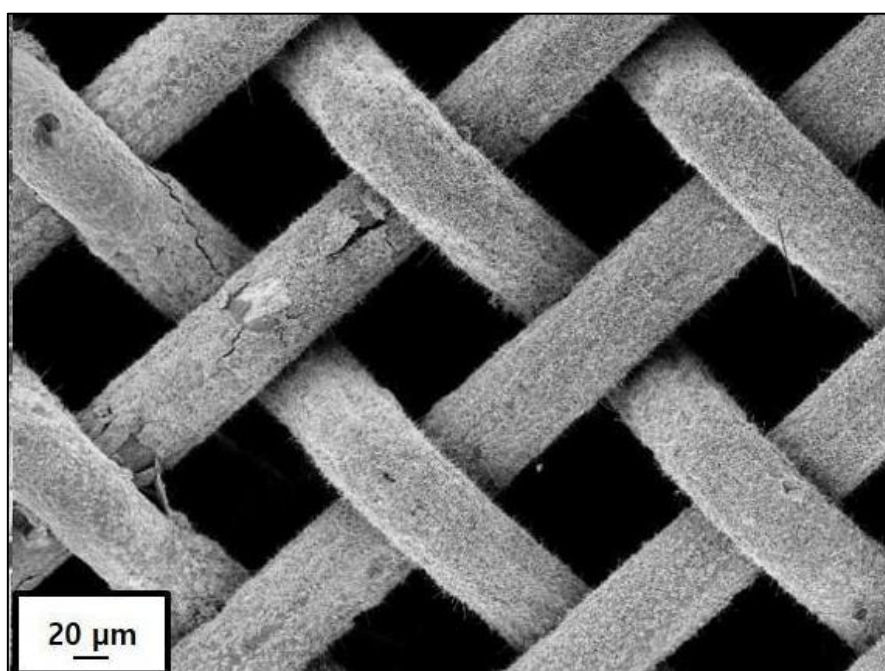


Figura 3.6. Membrana luego de ser calcinada a 600°C. Se observa que las estructuras depositadas en la superficie desaparecen luego de aplicar temperatura.

Durante el proceso de electrólisis se observó que, parte del material depositado en la superficie, precipitaba en la celda de trabajo. Este material fue aislado, lavado con etanol y analizado, por tratarse del mismo material que constituye el recubrimiento de las mallas. Se trata de un producto sólido de aspecto oleoso y color celeste intenso, lo cual sugiere nuevamente que puede

tratarse de estearato de cobre. El estearato de zinc, que precipita como sólido blanco, no fue observado a simple vista, aunque su presencia no se descartó *a priori*.

Los espectros de FTIR-ATR de las superficies y del material superficial, luego de removido de las mallas (**Figura 3.7**) coinciden con los espectros informados en literatura para estearatos metálicos [73].

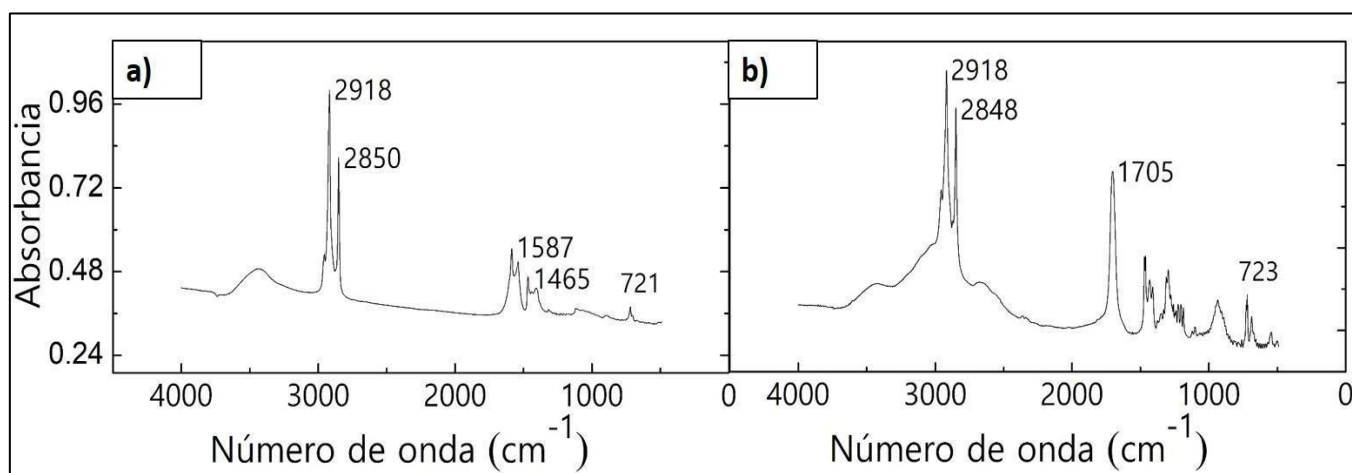


Figura 3.7. Espectros de FTIR. **a)** Material removido de la membrana. **b)** Ácido esteárico.

El análisis por FTIR-ATR de las superficies, mostrado en la **Figura 3.7**, indica resultados coincidentes con la existencia de estearato metálico. Las señales alrededor de 721–723 cm^{-1} (*rocking* H–C–H), 2848–2850 cm^{-1} y 2918 cm^{-1} (*stretching* C–H) están presentes en el espectro del ácido esteárico y del material removido de la superficie, siendo asignadas a modos normales de la cadena carbonada. La señal a 1705 cm^{-1} en el espectro del ácido esteárico

corresponde al estiramiento C=O en el grupo carboxilo. Esta señal desaparece y da lugar a dos señales a 1587 cm^{-1} y 1465 cm^{-1} en el espectro del material removido de la superficie de la malla. Ambas señales son características del grupo carboxilato coordinado a metales [73]. Estos resultados evidencian la coordinación del estearato a un centro metálico.

En la introducción de esta tesis se mencionó que la rugosidad superficial es un factor importante que afecta la hidrofobicidad. Por lo tanto, se llevó a cabo el análisis de las superficies por AFM, con el fin de medir la rugosidad. Los resultados se muestran en la **Figura 3.8**. La rugosidad (R) aumenta luego de la anodización. Por ejemplo, se incrementa de 4 nm, para la malla sin tratamiento, hasta 29 nm, después del proceso electroquímico, cuando $\tilde{q} = 1,43\text{ C/cm}^2$. Un mayor incremento a 107 nm se observó cuando se aumenta la densidad de carga en un factor 10 ($\tilde{q} = 14,3\text{ C/cm}^2$). Estos valores crecientes de rugosidad al aumentar \tilde{q} son coherentes con la formación de estructuras micro- y nanométricas cada vez más densas.

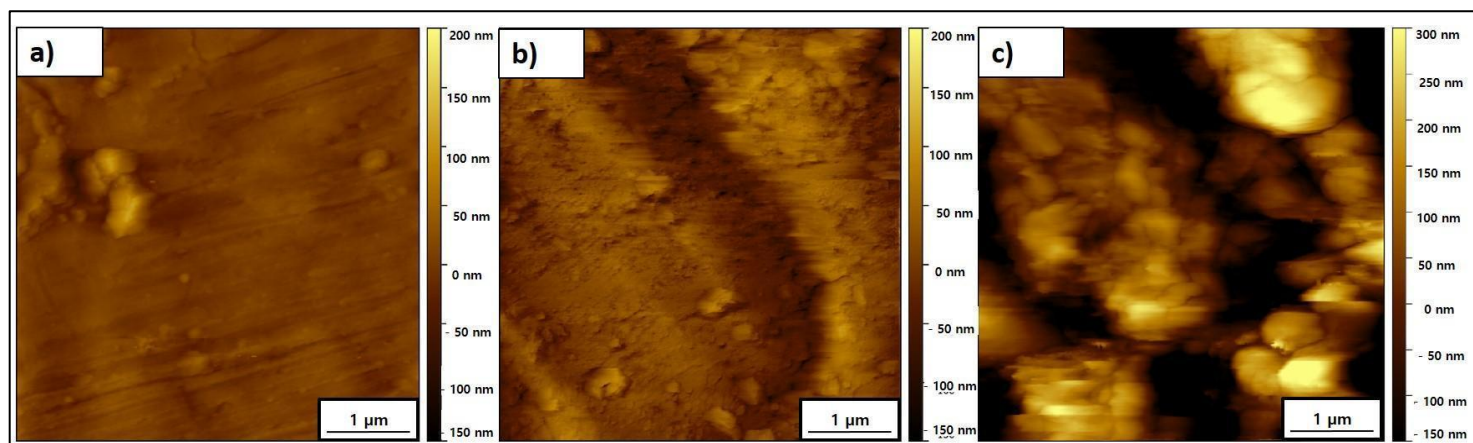


Figura 3.8. Imágenes de AFM de las membranas en distintas condiciones de electrólisis. **a)** Malla sin tratar. **b)** $\tilde{q} = 1,43 \text{ C/cm}^2$. **c)** $\tilde{q} = 14,3 \text{ C/cm}^2$.

La **Figura 3.9** muestra los patrones de difracción de rayos X de polvos del material precipitado durante la electrólisis y del material que recubre las mallas, luego de ser removido mecánicamente. Si bien se trata de un material de baja cristalinidad, evidenciado por el ancho de los picos, la posición de los mismos muestra que, tanto el recubrimiento como el material que precipita, tienen la misma estructura cristalina y, en ambos casos, el resultado es coherente con el difractograma publicado para estearato de cobre [74]. Por otro lado, estos difractogramas son significativamente diferentes al del ácido esteárico de partida.

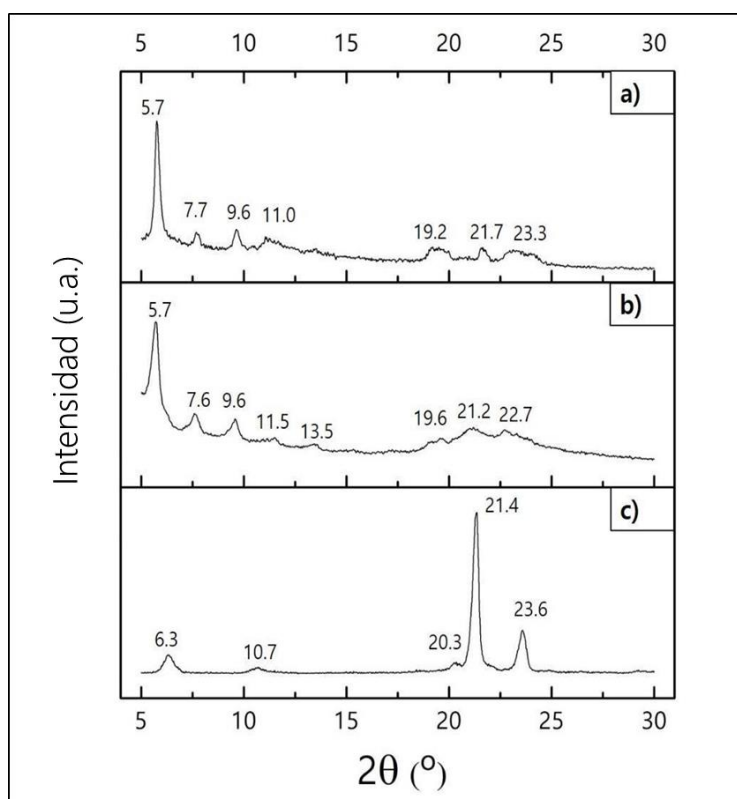


Figura 3.9. Difractogramas de rayos X de polvo. **a)** Material depositado en la superficie de la malla metálica. **b)** Material que precipita durante la electrólisis de las mallas. **c)** Ácido esteárico.

Es importante destacar que los resultados de DRX del material superficial (**Figura 3.9**) coinciden con el difractograma de estearato de cobre bibliográfico [73,74]. A partir de este análisis se determinó un tamaño de cristalita de 36 nm, utilizando la ecuación de Scherrer. Además, se calculó una distancia interplanar de 5 nm a partir de la ley de Bragg. Esta distancia es aproximadamente el doble de la longitud de una molécula de estearato. Esto podría indicar que el estearato metálico formado se organiza en bicapas.

El estudio de las superficies por XPS mostró la presencia de cobre (II) por la detección de los picos satélite a valores de *binding energy* mayores a la señal

del Cu 2p_{3/2} en el espectro del Cu 2p. Estos resultados se muestran en la **Figura 3.10**.

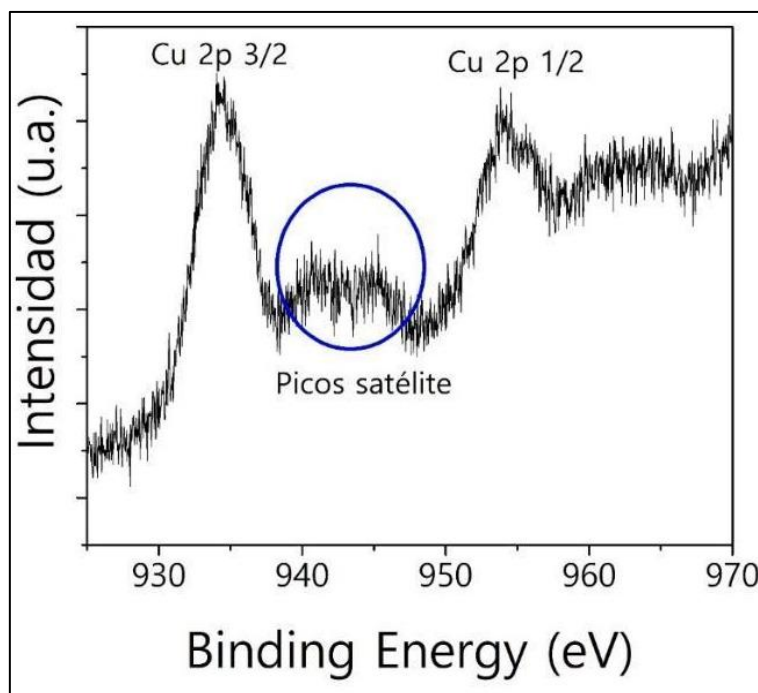


Figura 3.10. Espectro de XPS de Cu 2p de las membranas. Se marcan en azul los picos satélites que evidencian la presencia de Cu²⁺.

Para explorar las condiciones de formación de los nanotubos en perclorato de litio 10⁻³ M, se llevó a cabo el proceso con los siguientes tiempos de electrólisis: 10, 30, 60 y 180 minutos. Las imágenes de SEM de los sistemas obtenidos a los diferentes tiempos se muestran en la **Figura 3.11**. Como se puede observar, los nanotubos se obtienen únicamente con 10 y 30 minutos de electrólisis. Una posible interpretación para este comportamiento es que a menores tiempos se logran superficies con menor cantidad de sitios oxidados y

con estructuras más localizadas que crecen poco, como los nanotubos. Además, los depósitos se dan alrededor de áreas relativamente aisladas, donde se produjo la oxidación, que actúan como puntos de anclaje para el crecimiento de los nanotubos. Cuando aumenta el tiempo de electrólisis, se da lugar a un mayor crecimiento de las estructuras depositadas. Un comportamiento similar se observó variando la concentración de perclorato de litio a tiempo fijo, donde se obtuvieron nanotubos solamente a las menores concentraciones de la sal.

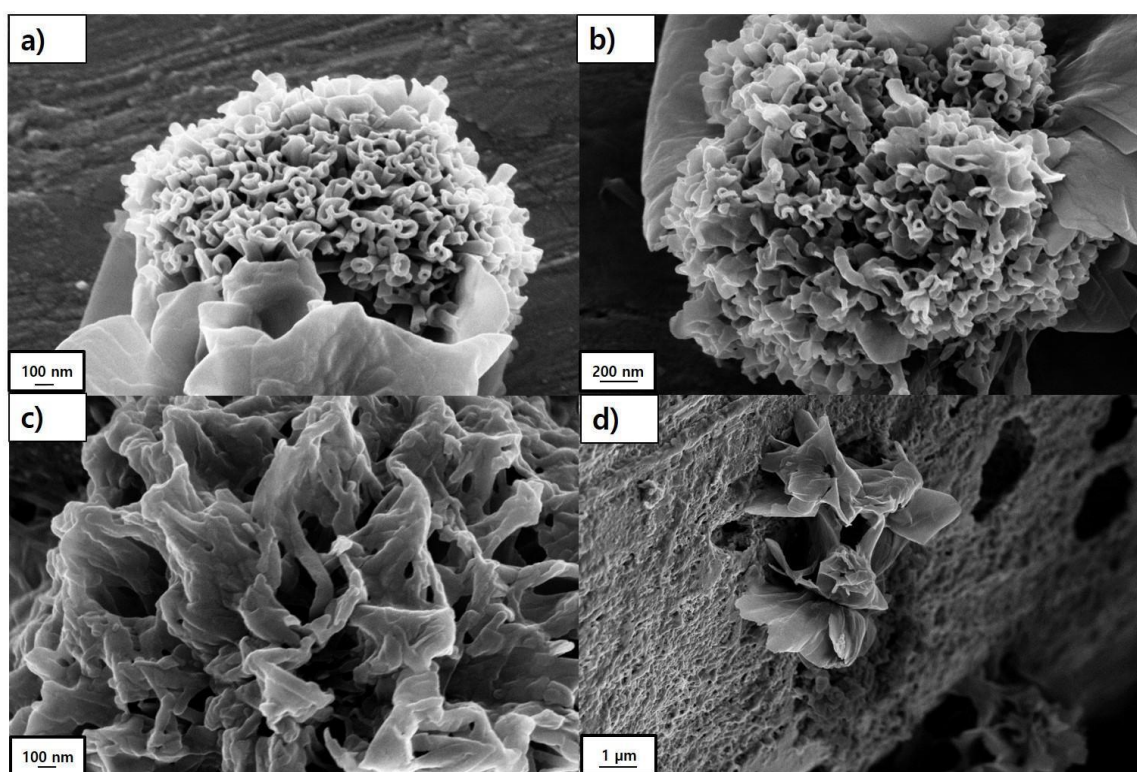


Figura 3.11. Estructuras formadas en la superficie de las membranas a distintos tiempos de electrólisis.

a) 10 minutos, **b)** 30 minutos, **c)** 60 minutos, **d)** 180 minutos.

El análisis de los resultados permite afirmar que las estructuras formadas son de naturaleza orgánica y presumiblemente de estearato coordinado a cationes Cu^{2+} y/o Zn^{2+} . Si bien la existencia de nanotubos formados por glicol y fosfolípidos (obtenidos a partir de ácidos grasos) ha sido descripta en la literatura [75,76], el presente estudio constituye el primero en donde se informa la generación de nanotubos de estearatos.

El tratamiento de la superficie de las mallas de latón es responsable del comportamiento superhidrofóbico. En el contexto de la aplicación a la cual se orientan estos materiales, la superhidrofobicidad es no solo necesaria para la separación de aceite-agua, sino que presenta algunas ventajas comparativas sobre, por ejemplo, la superhidrofilicidad. En efecto, las mezclas petróleo-agua suelen contener sólidos y otras sustancias disueltas que pueden bloquear los poros de la membrana de separación. También es necesario evitar la formación de biofilms bacterianos. Por este motivo, se busca obtener membranas que presenten el menor contacto posible con la fase acuosa. Como se explicó en la introducción, los ángulos de contacto y de deslizamiento son los parámetros elegidos para evaluar la hidrofobicidad de las superficies. En la **Figura 3.12** se muestran los valores de dichos ángulos en función del tiempo de electrólisis, a concentraciones de ácido esteárico y perclorato de litio fijas. El ángulo de contacto de agua máximo fue de 155° y corresponde a la superficie con ángulo

de deslizamiento mínimo de 2° . Estos valores se observaron en las membranas preparadas bajo las siguientes condiciones experimentales: $[HSt]=0,01\text{ M}$; $[LiClO_4]=0,001\text{ M}$ y $\Delta t=10$ minutos. Estas condiciones corresponden a la formación de estructuras nanométricas en la superficie, como las que se mostraron en las **Figuras 3.3.a)** y **3.11.a)**. A mayores tiempos de electrólisis, es decir, cuando se produce un incremento en el parámetro \tilde{q} , y las estructuras formadas en superficie son de mayor tamaño, el ángulo de contacto desciende a aproximadamente 140° y el de deslizamiento asciende a 20° . Al incrementar el tiempo del tratamiento se observa un aumento progresivo y muy tenue del ángulo de contacto, aunque en el término de tres horas de tratamiento no superó los 147° y el ángulo de deslizamiento no bajó de los 20° . Suponiendo que esa tendencia de crecimiento leve del WCA con el tiempo continuara, se podría suponer que el comportamiento superhidrofóbico se vuelve a alcanzar, pero a tiempos demasiado largos como para ser considerada como una opción de preparación viable. En virtud de estos resultados, se puede afirmar que, para alcanzar el comportamiento superhidrofóbico, no solamente es necesario un tratamiento que reduzca la tensión interfacial entre agua y superficie, sino que también es crucial que haya rugosidad en escalas jerárquicas (nanométrica y micrométrica), preferentemente creada con estructuras ordenadas. Los nanotubos de estearatos descritos en la presente tesis satisfacen dichas

condiciones, al generarse la nanoestructura tubular sobre la microestructura de la malla.

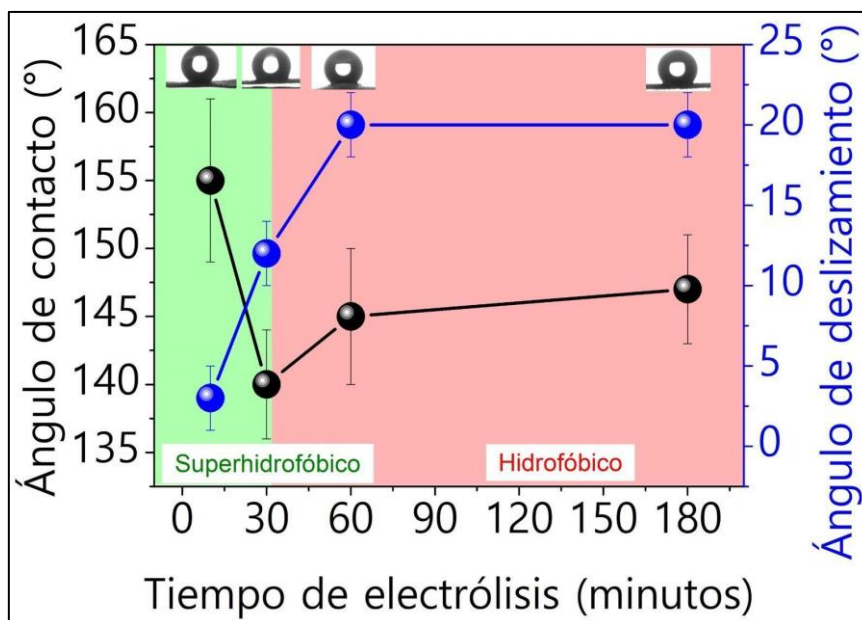


Figura 3.12. Ángulos de contacto de agua (WCA) y de deslizamiento en función del tiempo de electrólisis a $[HSt]=0,01$ M y $[LiClO_4]=0,001$ M. Se observa que el máximo valor de WCA se obtiene a los 10 minutos de electrólisis. Las rectas que unen los puntos son solo a modo ilustrativo y no necesariamente reflejan el comportamiento real entre los puntos experimentales.

Respecto del comportamiento de las membranas en el proceso de separación de mezclas, se midió el flujo de hexano y de petróleo crudo a través de la misma. Los resultados fueron de $1 \text{ mL.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ para el hexano y de $10^{-2} \text{ mL.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ para el petróleo crudo. El flujo menor para el petróleo se debe a su mayor viscosidad, con lo cual hay que tener en cuenta que la velocidad del proceso de separación dependerá de la viscosidad del petróleo considerado.

Por otra parte, se estudió la estabilidad de las membranas en presencia de agua con alta dureza (alrededor de 20.000 ppm de iones calcio, magnesio y bario). Es importante verificar que no se alteran las propiedades de la membrana en este medio, ya que el agua que se utiliza para la extracción de crudo tiene una alta concentración de iones divalentes. Se ha observado que las membranas dejan de ser superhidrofóbicas al cabo de un tiempo de exponerse a aguas duras. La membrana pierde su recubrimiento gradualmente y, finalmente, pierde el comportamiento superhidrofóbico. Dado que las mismas se forman por coordinación de un ácido graso a un centro metálico de cobre (II), se postula que los iones divalentes interactúan con los estearatos y desplazan al cobre del complejo que formaba. En función de estos resultados, la aplicación que se propone para estas membranas es en aquellas situaciones donde el proceso sea muy rápido (poco tiempo de exposición) o donde el agua que se utilice tenga baja concentración de iones di- y trivalentes.

El estudio de la resistencia mecánica de las membranas requiere un análisis estadístico que está más allá de los objetivos de la tesis. Resultados preliminares (**Figura 3.13**) parecen sugerir que no se presentan grandes diferencias de las curvas tensión-deformación entre las membranas y la malla prístina. Para verificar o rechazar esta primera observación, es necesario realizar

determinaciones de dichas curvas en un volumen estadísticamente importante de membranas.

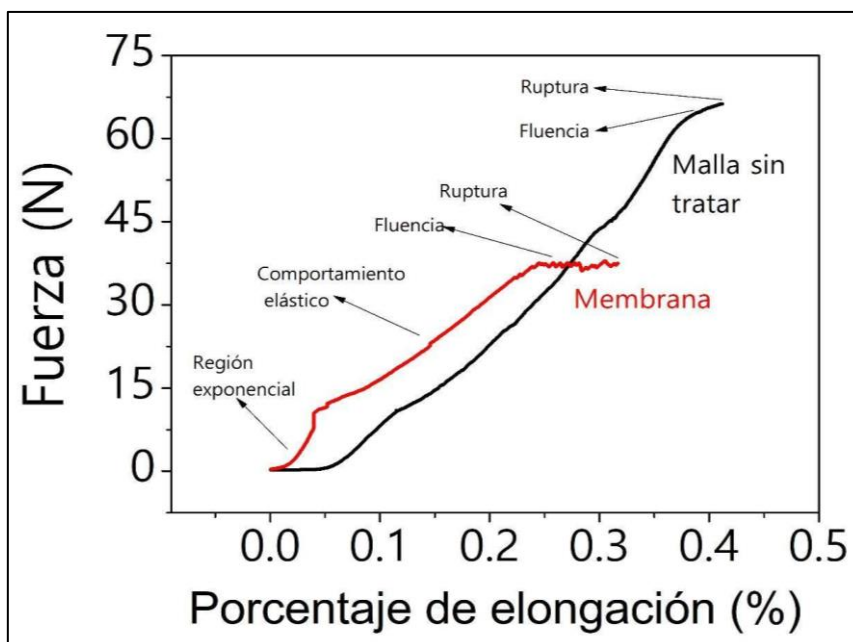


Figura 3.13. Curvas de fuerza-estiramiento para la malla de latón y para la membrana obtenida a $[HSt]=0,01\text{ M}$, $[LiClO_4]=0,001\text{ M}$ y tiempo de electrólisis de 10 minutos.

3.1.3 Conclusiones parciales

La metodología implementada permitió obtener membranas en forma rápida, sencilla y con posibilidades de escalado industrial, que presentan excelentes parámetros de mérito para la separación petróleo-agua. El proceso electroquímico lleva a la formación de estructuras en la escala nanométrica y, en particular, los nanotubos de estearato de cobre parecen tener un rol central

en el comportamiento superhidrofóbico de la superficie. Es importante remarcar que se pudo demostrar la relevancia de la rugosidad en distintas escalas (micro y nanométrica) y de la presencia de estructuras ordenadas en las propiedades de la interfase membrana–agua.

Las membranas de estearatos descritas en este capítulo son altamente eficientes en presencia de aguas blandas, pero pierden estabilidad química en aguas duras. Por dicho motivo, en la siguiente sección se presentan membranas desarrolladas para medios con alta concentración de iones di- y trivalentes.

3.2 Membranas basadas en recubrimientos con materiales compuestos

El desarrollo de las membranas descritas en esta sección se llevó a cabo con los siguientes objetivos: i) explorar métodos de preparación que sean simples, pero que ofrezcan una alternativa al proceso electroquímico; ii) proponer la generación de rugosidad en la superficie de las mallas metálicas a partir de la incorporación de un nanomaterial; iii) la obtención de membranas que sean resistentes a la dureza del agua utilizada en pozos de extracción de petróleo y tanques de sedimentación. En este marco, los polímeros juegan un rol central pues se espera que un recubrimiento polimérico suficientemente inerte y robusto satisfaga las restricciones impuestas por la aplicación buscada. Típicamente, los métodos de recubrimiento con polímeros se pueden clasificar en métodos de uno o dos pasos. Dentro de los métodos de dos pasos, en el primero se busca generar rugosidad micrométrica y/o sitios reactivos para modificaciones posteriores. En el segundo paso se procura depositar material orgánico, como ensamblados, modificaciones covalentes, recubrimientos con polímeros, etc. [77–81].

Por otro lado, los métodos en un único paso están siendo impulsados actualmente para el desarrollo de metodologías que sean escalables con mayor facilidad [11,70,82–84]. Algunos aportes en esta dirección fueron dados por Deng *et al.* [85], quienes crearon un procedimiento para separación de emulsiones en un solo paso, en el cual se modifica un papel de filtro por *spray* para obtener comportamiento superhidrofóbico. Por otra parte, Sun *et al.* [86], prepararon membranas superhidrofílicas y superoleofóbicas bajo el agua para separación de emulsiones modificando un sustrato para microfiltración con un nanocomposito; mientras que Cheng *et al.* [87] crearon una tela de algodón para repeler agua con la cual es posible limpiar derrames de materia orgánica. En esa misma línea, Mao *et al.* [88] informaron la preparación de un composito con estructura *core-shell* basado en nanopartículas de sílica y un polímero hidrofóbico usado como fluido de perforación en soluciones acuosas.

Los objetivos mencionados al comienzo de esta sección conducen a proponer membranas basadas en polímeros, dada su robustez y versatilidad. Entre los polímeros más usuales, accesibles en el mercado y a bajos costos, de simple manipulación, no tóxicos, elásticos, e hidrofóbicos, se encuentran PDMS (polidimetilsiloxano) y PVDF (fluoruro de polivinilideno). Paralelamente, los antecedentes en la temática de membranas, ilustran que los compositos de polímeros con nanopartículas inorgánicas suelen presentar propiedades

amplificadas con respecto a los polímeros, o incluso muy diferenciadas. Las nanopartículas de sílica, SiO_2 , aparecen como una alternativa interesante por su estabilidad, baja toxicidad, bajo costo y la posibilidad de modificarlas superficialmente. Por estas razones, en la presente tesis exploramos las mezclas de estos tres componentes: PDMS, PVDF y SiO_2 , de a pares y en el sistema ternario, como recubrimientos de las mallas con poros micrométricos, para obtener membranas superhidrofóbicas. El hincapié se puso en superar el escollo de la falta de estabilidad en aguas duras, observado en las membranas de estearatos.

3.2.1 Método de preparación

Para la preparación de estas membranas se utilizaron nuevamente mallas de latón, pero, a diferencia de las mallas usadas en los experimentos de la sección anterior, éstas fueron de tamaño de poro de 292 μm . Esto se debe a que el recubrimiento realizado bloquea los poros de la malla de tamaño más pequeño.

Se prepararon mezclas que contienen polidimetilsiloxano (PDMS), fluoruro de polivinilideno (PVDF), nanopartículas de SiO_2 y combinaciones de dos de esas sustancias. El PDMS es un polímero viscoso y polidisperso que se

comercializa como dos componentes: el polímero base y un agente entrecruzante, junto con un catalizador de platino. Se mezclan ambos componentes en una proporción 1:10 de entrecruzante a polímero base y luego se aplica calor para entrecruzar el sistema. El PVDF es un polímero lineal que posee grupos metileno fluorados alternados con metilenos. Se comercializa como polvo o como material procesado. En esta tesis se usó PVDF en polvo de peso molecular promedio 534.000 g/mol. Las partículas de SiO₂ son de origen comercial de forma esférica y un tamaño promedio de 20 nm. La **Figura 3.14** muestra la reacción de entrecruzamiento del PDMS y las estructuras de los polímeros utilizados.

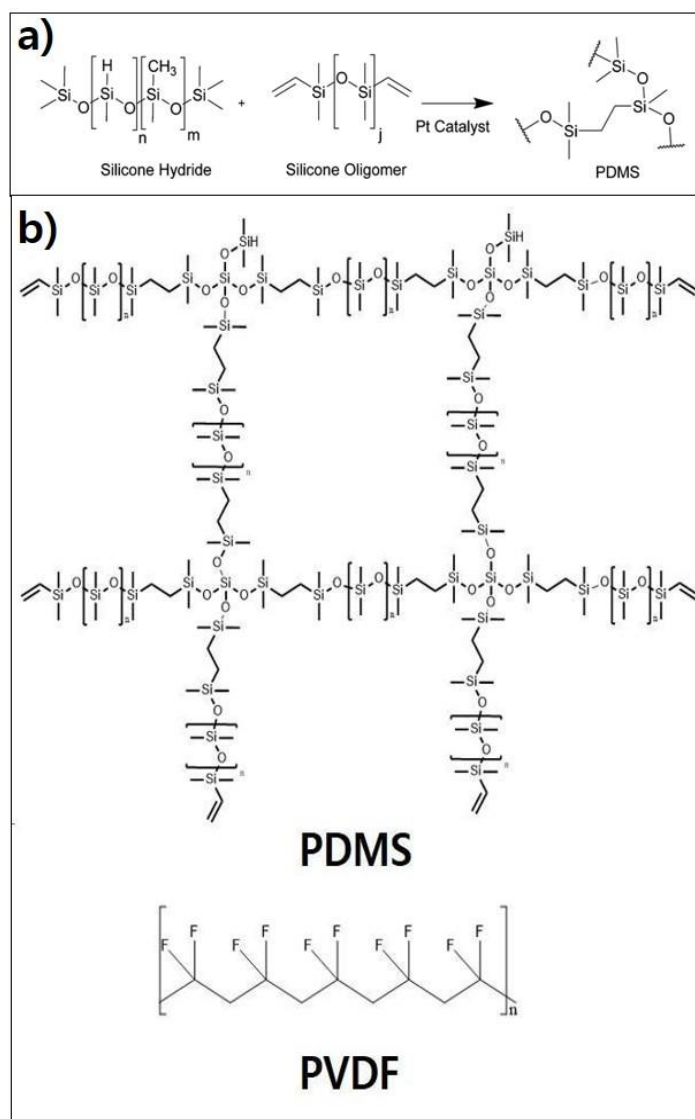


Figura 3.14. a) Reacción de entrecruzamiento que da origen al PDMS, extraída de Sturgess *et al.* [89].

b) Estructuras de ambos polímeros utilizados para preparar las membranas.

Para la preparación de las membranas, se lavaron mallas de latón de 3 cm por 4 cm en acetona, usando ultrasonido por quince minutos, que luego se secaron a temperatura ambiente. Por otro lado, se prepararon mezclas de PDMS, PVDF y SiO₂ en tolueno según las composiciones de la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Composiciones en peso de las mezclas preparadas para el recubrimiento de las mallas metálicas.

Mezclas	PDMS/g	PVDF/g	SiO ₂ /g
1	1	1	1
2	1	1	0
3	1	0	1
4	0	1	1

Las mezclas se homogeneizaron por ultrasonificación durante quince minutos. Las mallas metálicas se sumergieron por un minuto en sendas mezclas y se entrecruzó el PDMS al mismo tiempo que se evaporó el tolueno a 200°C durante dos horas. La **Figura 3.15** muestra un esquema del proceso de preparación de las membranas.

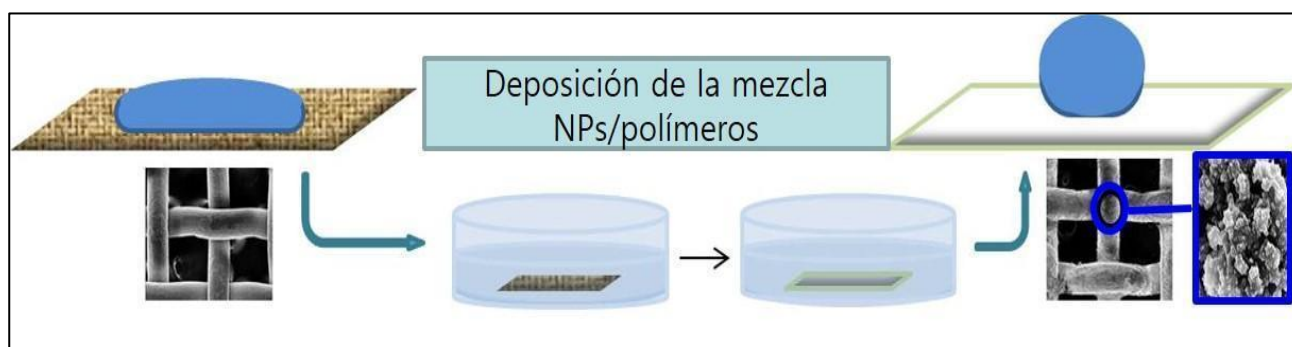


Figura 3.15. Esquema del procedimiento experimental para la fabricación de las membranas poliméricas.

Las membranas obtenidas tienen un aspecto blanco por la presencia del PVDF y de las nanopartículas de sílica. La **Figura 3.16** muestra una foto de una membrana luego de ser obtenida usando la mezcla 1.

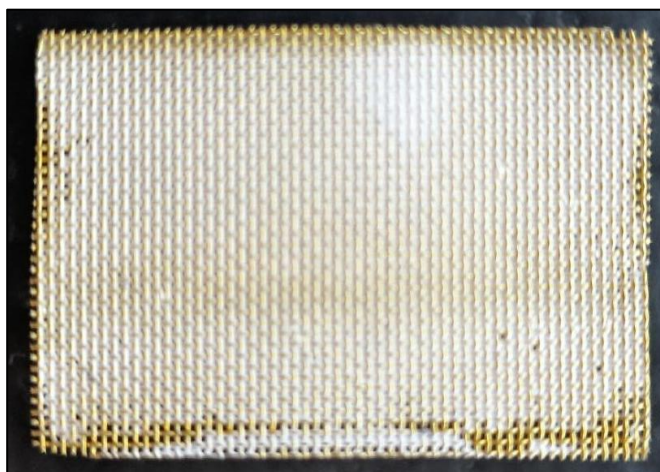


Figura 3.16. Membrana obtenida utilizando la mezcla 1 según la **Tabla 3.1**.

3.2.2 Caracterización

Para cada una de las membranas preparadas, según las mezclas de la **Tabla 3.1**, se midió el ángulo de contacto. Los resultados se muestran en la **Figura 3.17**.

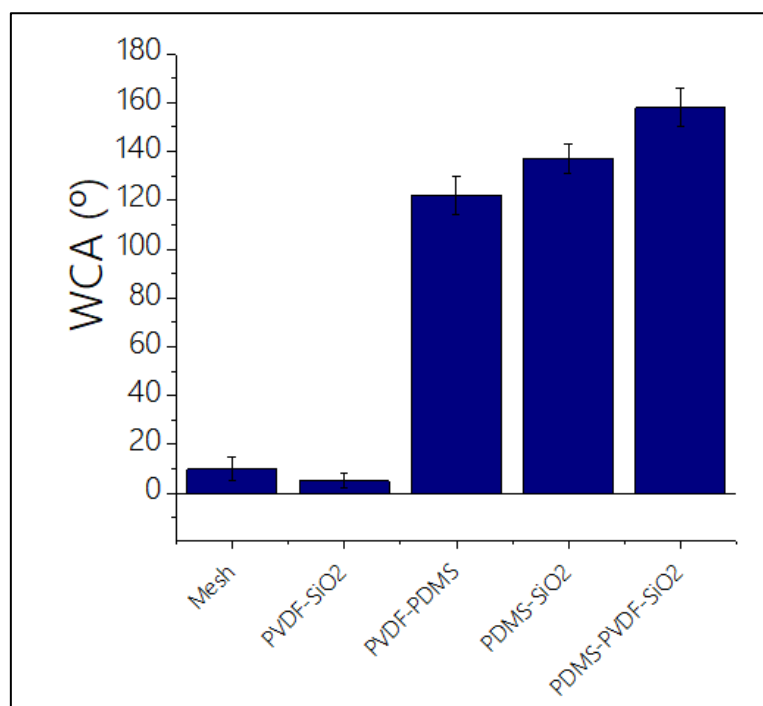


Figura 3.17. Ángulos de contacto de las membranas preparadas con las mezclas cuya composición se indica en la **Tabla 3.1**.

Se observó que las mezclas con solo PVDF y SiO₂ son poco compatibles y, de hecho, las membranas de PVDF-SiO₂ son hidrofílicas (probablemente porque las partículas de SiO₂ –hidrofílicas– quedan expuestas superficialmente). Por otra parte, las de PDMS-SiO₂ y PDMS-PVDF son hidrofóbicas, pero no superhidrofóbicas ($90^\circ < \text{WCA} < 150^\circ$). Solamente las que contienen los tres compuestos, PDMS-SiO₂-PVDF, presentan superhidrofobicidad ($\text{WCA} > 150^\circ$). La interpretación de este resultado se discute más adelante. Dado que solo la mezcla ternaria presenta la propiedad buscada (mezcla 1 en la **Tabla 3.1**), los estudios posteriores se llevaron a cabo con dicho sistema, exclusivamente.

La composición del material de recubrimiento de las membranas se analizó por FTIR–ATR (**Figura 3.18**). Se observa que en la membrana prevalecen las señales originadas por PDMS y un poco menos las que corresponden a sílica. Las señales de PVDF en la membrana son prácticamente imperceptibles. Se observa también una señal entre 445 cm^{-1} y 500 cm^{-1} debida al solapamiento entre señales del SiO_2 y del PVDF (señalada como a) en el espectro). A 795 cm^{-1} aparece una señal ancha proveniente del PDMS, asignada al estiramiento $\text{Si}-\text{CH}_3$ y al *rocking* del grupo $-\text{CH}_3$. (b) en el espectro). En 840 cm^{-1} hay una señal característica de la fase ferroeléctrica del PVDF, en la cual todos los grupos $-\text{CF}_2-$ se encuentran eclipsados y, por lo tanto, maximizan el momento dipolar de la cadena del polímero (identificada como c)). La relación entre la proporción de fase ferroeléctrica y el ángulo de contacto es un aspecto que puede resultar interesante investigar en el futuro, dado que la conformación de los grupos fluorados podría afectar la hidrofobicidad del polímero. En aproximadamente 1060 cm^{-1} se observa una señal ancha proveniente del solapamiento entre señales del PVDF, del SiO_2 y el estiramiento de los enlaces $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ del PDMS (d) y e)). Finalmente, la señal a 1257 cm^{-1} se asigna a la deformación simétrica en el enlace $\text{Si}-\text{CH}_3$ del PDMS (señal f) en el espectro). En resumen, todos los materiales usados en la mezcla original quedan incorporados en el recubrimiento. No se detectaron corrimientos significativos en las señales de los

distintos componentes que evidencien algún tipo de interacción relevante entre las fases. Un análisis cuantitativo a partir de los resultados de FTIR podría contribuir a conocer la composición de cada material en el compuesto final. Este resultado podría compararse con las estimaciones realizadas a partir de los resultados de análisis termogravimétrico, que se mostrarán a continuación. Sin embargo, el análisis cuantitativo por espectroscopía infrarroja no es sencillo ya que los resultados dependen de una correcta elección de la línea de base. Este paso no es trivial y podría afectar la cuantificación.

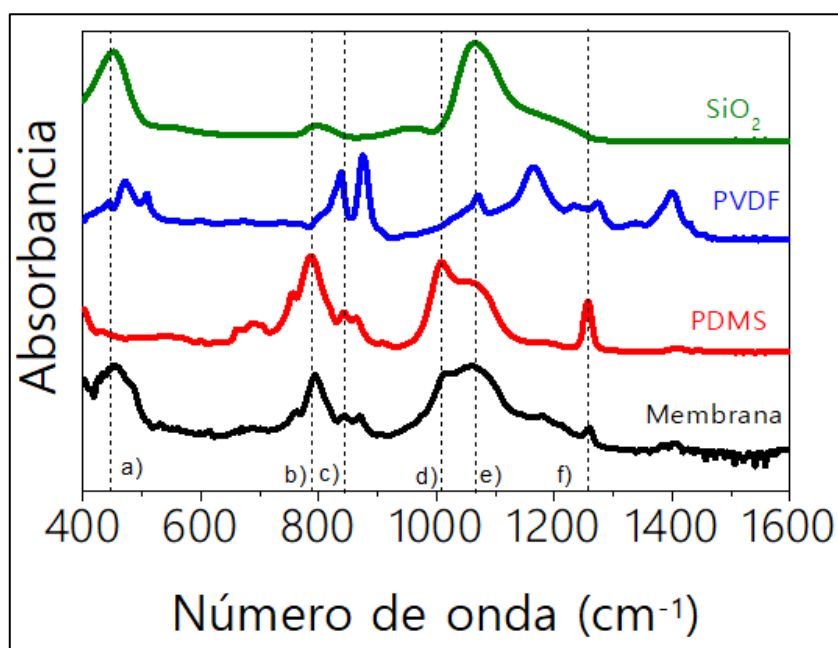


Figura 3.18. FTIR-ATR de las membranas preparadas con los tres componentes.

El análisis de la composición de la membrana se realizó por termogravimetría (TGA), cuyos resultados se muestran en la Figura 3.19.

Analizando las curvas de la membrana y de los materiales individuales, se estimó un porcentaje de 24 % en peso de polímeros en la membrana, con una relación de masas PVDF/PDMS $\approx 0,3$. Para la determinación de la composición se analizó, en primer lugar, la región entre 200 y 400 °C. En ese rango de temperaturas solo hay una primera descomposición de PDMS, mientras que el PVDF aún no comienza a descomponerse. Los porcentajes de pérdida de masa en la membrana y en el PDMS puro son 1,5% y 8% respectivamente. Si asumimos que la pérdida de masa observada en la membrana es debida únicamente a la descomposición de PDMS, se tiene que, en la membrana, hay un 19% de PDMS. Por otro lado, analizando el termograma a aproximadamente 750 °C, se observa que los porcentajes de pérdida de masa en la membrana, el PDMS y el PVDF fueron 12%, 40% y 90% respectivamente. En estas condiciones podemos decir que: $0,14m_{\text{membrana}} = 0,4m_{\text{PDMS}} + 0,9m_{\text{PVDF}}$. O sea que estaríamos asumiendo que la pérdida de masa en la membrana es debida a la descomposición de los dos elastómeros en la misma proporción que se descomponen cuando se encuentran puros. Si dividimos la última igualdad por m_{membrana} y consideramos que $m_{\text{PDMS}}/m_{\text{membrana}} = 0,19$ (por lo calculado anteriormente), se puede obtener el porcentaje de PVDF en la membrana y, en consiguiente, la relación másica de PVDF a PDMS.

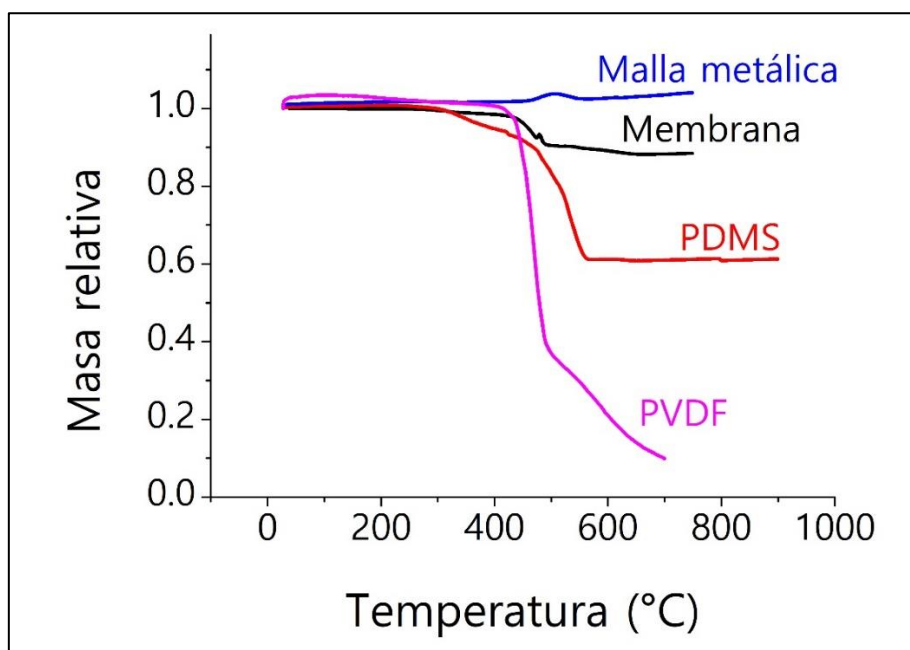


Figura 3.19. Termogramas de la membrana y de los materiales individuales que la componen.

En líneas generales, se obtuvieron membranas superhidrofóbicas variando la relación PVDF/PDMS entre 0,3 y 1. Cuando se procuró aumentar la proporción PVDF/PDMS por encima de dicho valor, se obtuvieron recubrimientos con poca adherencia a la malla y quebradizos. Para proporciones menores, las membranas presentan buena cohesión entre los componentes, aunque sin alcanzarse el comportamiento superhidrofóbico.

Se realizó un análisis de las imágenes de SEM de la malla y de la membrana final (Figura 3.20). Se observa que el recubrimiento está formado por aglomeraciones entre las partículas y el polímero. Es interesante destacar que, aún en presencia del polímero, no se pierde la rugosidad a escala nanométrica que aportan las partículas de sílica. Esta es una característica

deseada para tener un material superhidrofóbico. Es importante remarcar que cada componente contribuye con una funcionalidad específica al material compuesto. El PVDF es un polímero fluorado que aporta hidrofobicidad al sistema. Se observó que sus mezclas con sílica no resultan compatibles, dando lugar a recubrimientos quebradizos y donde las partículas no logran tener una buena adherencia a la superficie de la malla metálica. Posiblemente este sea el motivo por el cual las membranas preparadas con la mezcla binaria PVDF-sílica resultan hidrofílicas. Cuando se incorpora PDMS al sistema, contribuye, no solamente incrementando fuertemente la hidrofobicidad de la membrana, sino que también logra una correcta incorporación de todos los materiales y una buena cohesión entre ellos. Por otro lado, las nanopartículas aportan rugosidad a la superficie, lo cual mejora la hidrofobicidad.

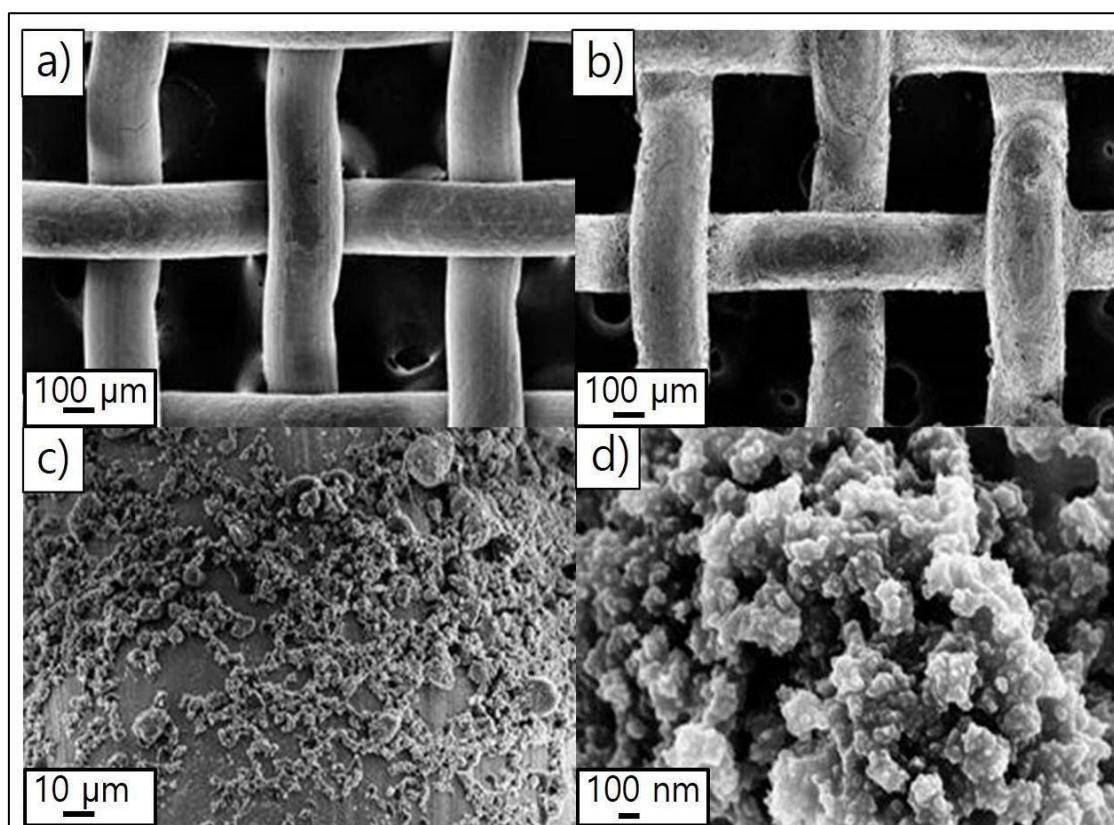


Figura 3.20. Micrografías SEM de a) malla sin tratar, b) membrana, c) y d) ampliaciones de b).

El interrogante que surge es cómo se disponen físicamente las partículas y los polímeros para obtener un material hidrofóbico, a pesar de usar partículas y un soporte que son hidrofílicos. Para ello, se realizó el análisis por imágenes de TEM, cuyos resultados se muestran en la **Figura 3.21**. Allí se observa que las regiones más oscuras, correspondientes a las partículas de sílica, se ubican en el centro de los aglomerados, mientras que en la periferia se encuentra el polímero. Este podría funcionar como una barrera física que recubre las partículas, aunque suficientemente fina como para seguir observando rugosidad en la nanoescala. Esa barrera de polímero también podría estar

previniendo la hidrólisis de las partículas cuando la membrana entra en contacto con agua.

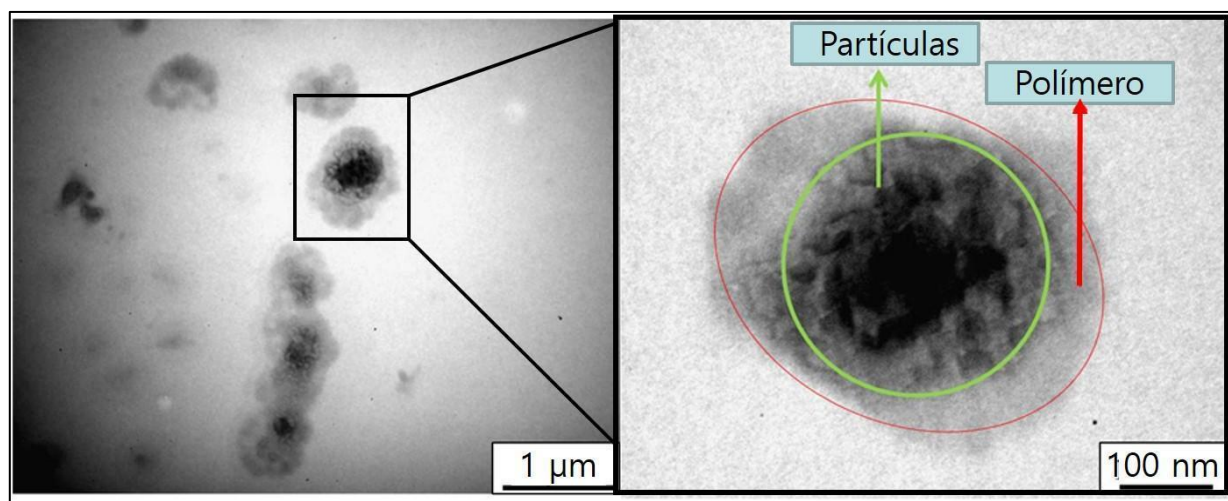


Figura 3.21. Imágenes de TEM del recubrimiento de las membranas.

Estas membranas no solamente resultaron superhidrofóbicas, sino que también conservan la superhidrofobicidad en aguas duras. El ángulo de contacto permaneció constante antes y después de la exposición, por 24 horas a 25 °C, a agua con concentración de cloruros de calcio, magnesio y sodio de 2000 ppm. No obstante, se encontraron diferencias químicas a nivel superficial por la adsorción de iones, luego de la exposición al agua, tal como puede observarse por las diferencias encontradas en los espectros de XPS de la membrana, en la **Figura 3.22**, antes y después del contacto con el agua dura. Principalmente, se encontraron señales de calcio y cloro en la superficie de las

membranas expuestas al agua. Por otro lado, no se encontraron diferencias significativas en las áreas relativas correspondientes a F, O, C y Si. De estos resultados se concluye que, si bien no se evita cierto grado de adsorción de iones, la misma no perturba la condición de superhidrofobicidad de la membrana.

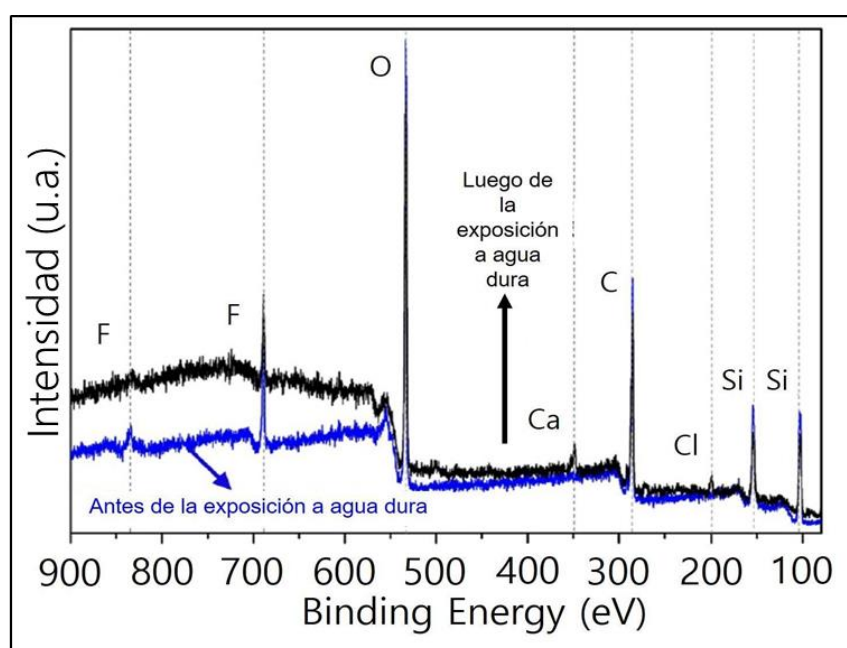


Figura 3.22. Espectros de XPS de la membrana antes y después de su exposición a agua dura.

Las propiedades mecánicas de las membranas se investigaron mediante determinaciones de curvas tensión–deformación (Figura 3.23). Si bien, al igual que para las membranas de estearatos, se necesita analizar un mayor volumen de muestras, es posible puntualizar algunas características observadas. Se destaca que, al recubrir la malla, se observa un incremento en el porcentaje de

elongación y que las mismas toleran una mayor fuerza antes de producirse la ruptura del material, con respecto a la malla metálica sin tratar. Esto significa que la membrana es más resistente al estiramiento que la malla metálica original. Dicha mejora puede deberse a la presencia de dos polímeros elastómeros en la composición del recubrimiento. Se propone, como perspectiva de este trabajo, analizar una mayor cantidad de muestras para poder realizar comparaciones con precisión entre el material de partida y las membranas producidas.

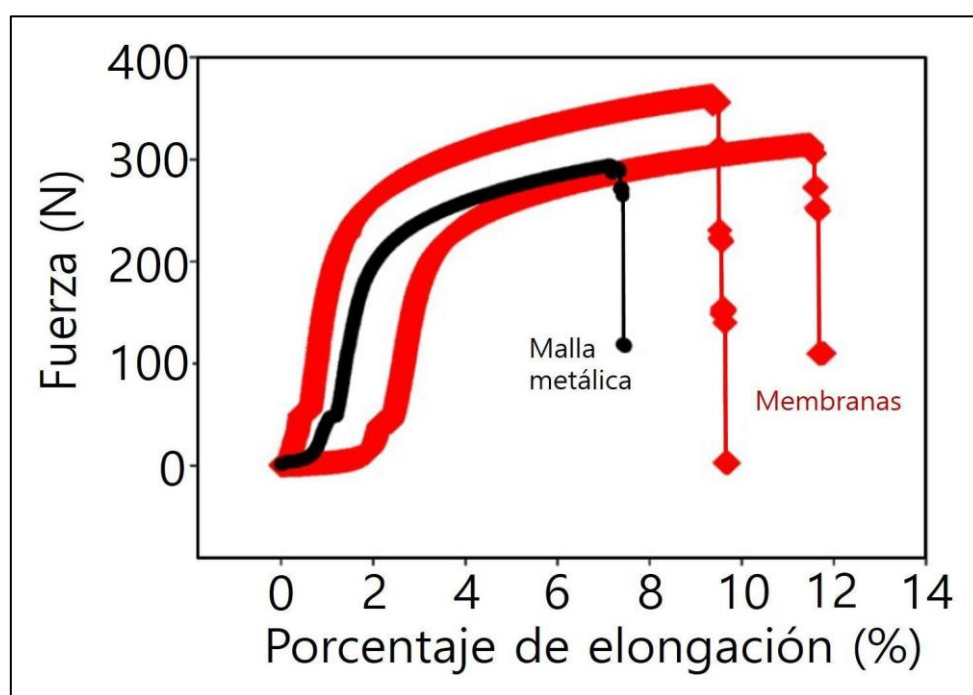


Figura 3.23. Curvas de tensión–estiramiento para la malla metálica y dos membranas PDMS–PVDF–SiO₂.

La **Figura 3.24** muestra una gota de agua y otra de petróleo depositadas sobre la membrana. Allí se exhibe cómo la gota de agua permanece sobre la

superficie, mientras que la gota de petróleo se esparce y penetra en los poros. Las membranas toleran una presión de agua máxima de 0,5 kPa, sin variación significativa al usar agua dura. El flujo de petróleo crudo liviano a través de la membrana se encuentra en el rango de 100–150 Lm⁻²s⁻¹, tanto para petróleo crudo liviano como para sus mezclas con agua. Luego del proceso de separación, la concentración de fase orgánica remanente en solución acuosa se evaluó separando mezclas de tolueno–agua de composiciones variadas entre 10:90 a 90:10 v/v. La concentración de tolueno medida está en el orden de su solubilidad en agua: 0,5 g/L [90].

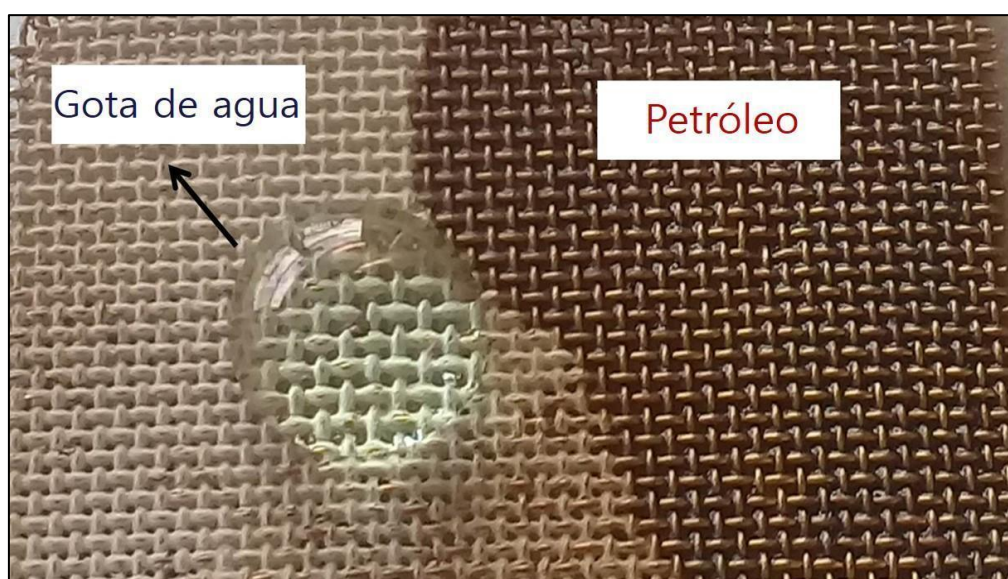


Figura 3.24. Gotas de agua y petróleo depositadas sobre una membrana superhidrofóbica de PDMS–PVDF–SiO₂.

3.2.3 Conclusiones parciales

Las membranas presentadas poseen propiedades destacables para procesos de separación de petróleo y agua. Las características más importantes son: i) facilidad en la preparación a bajo costo, con mucho potencial para su escalado, ii) alta estabilidad química en presencia de soluciones con alta fuerza iónica de iones divalentes (aguas duras), iii) flujos de fase orgánica adecuados para la aplicación propuesta, iv) mantiene su *performance* durante muchos ciclos de separación. Dichas propiedades solo se presentan en el composito ternario, sugiriendo un efecto sinérgico y/o combinado de los compuestos constituyentes, que no se logra con los componentes por separado o mezclas de dos de ellos. De esta forma se logra, en un solo paso, incrementar la rugosidad, aumentar la tensión interfacial con agua y estabilizar química y mecánicamente a las membranas.

Otro aspecto interesante del método de preparación es que es un arquetipo de metodología en ciencia de materiales, donde cada componente se incorpora para aportar una funcionalidad específica muy clara en un proceso fácil de reproducir.

3.3 Membranas basadas en la funcionalización de nanopartículas de sílica depositadas sobre mallas metálicas

Hasta aquí se describieron dos metodologías para la preparación de membranas de separación de petróleo–agua: una considera la modificación de una superficie metálica por ensamblado de moléculas hidrofóbicas y otra por deposición de un material compuesto. Existe otra alternativa, que implica utilizar un nanomaterial como generador de rugosidad, seguido de la formación de uniones covalentes entre una molécula hidrofóbica y los grupos superficiales reactivos de las nanopartículas. Es decir, aprovechar la química que puede proveer el nanomaterial, para obtener la propiedad macroscópica deseada.

En esta línea, la modificación de nanopartículas de óxidos presenta un amplio espectro de posibilidades. La modificación superficial de nanopartículas de óxidos se utiliza en diversas aplicaciones, incluyendo biomedicina [91,92], química analítica y remoción de contaminantes [93,94], y catálisis [95], entre otras aplicaciones [96,97]. En la sección anterior de la presente tesis se mostró el uso de las nanopartículas de sílica, pero no se las modificó superficialmente. La misma aparece como una alternativa relativamente simple y eficiente dado que poseen grupos hidroxilos susceptibles de reaccionar. En particular, las

reacciones de silanización, llevadas a cabo entre un agente silanizante y un sustrato con grupos hidroxilo disponibles, se han utilizado para la modificación de celulosas, telas o algodones [98–100]. La idea fundamental es que los grupos hidroxilo del sustrato sustituyen al grupo alcóxido de un silano según la reacción de la Figura 3.25.

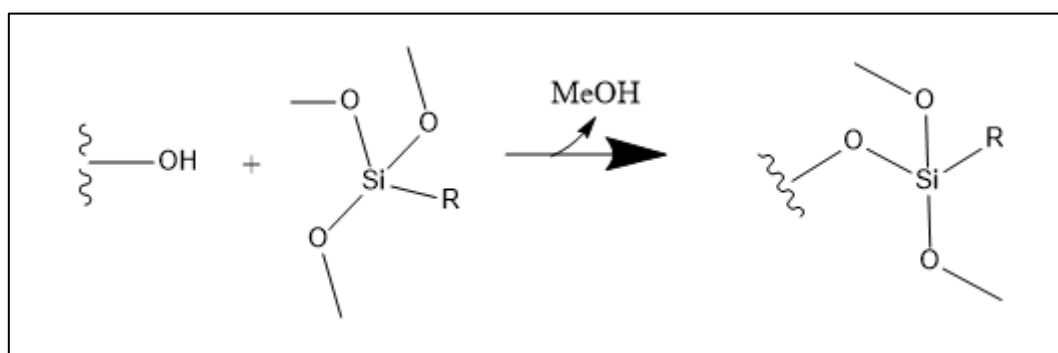


Figura 3.25. Reacción de sustitución sobre un silano por un grupo hidroxilo superficial.

En este capítulo, se muestran los estudios realizados junto con el Lic. Gabriel Lombardo (CIHIDECAR), donde la superhidrofobicidad se genera mediante la silanización superficial de nanopartículas de sílica.

Muchos autores utilizaron previamente esta reacción para la modificación de óxido de silicio [101–108]. En el presente estudio, se depositaron las partículas sobre la malla metálica anodizada, para luego llevar a cabo la silanización de los grupos hidroxilo superficiales. Dichos grupos pueden pertenecer tanto a las

nanopartículas de sílica como a la superficie metálica oxidada. La **Figura 3.26** muestra un esquema del procedimiento para la modificación de las superficies.

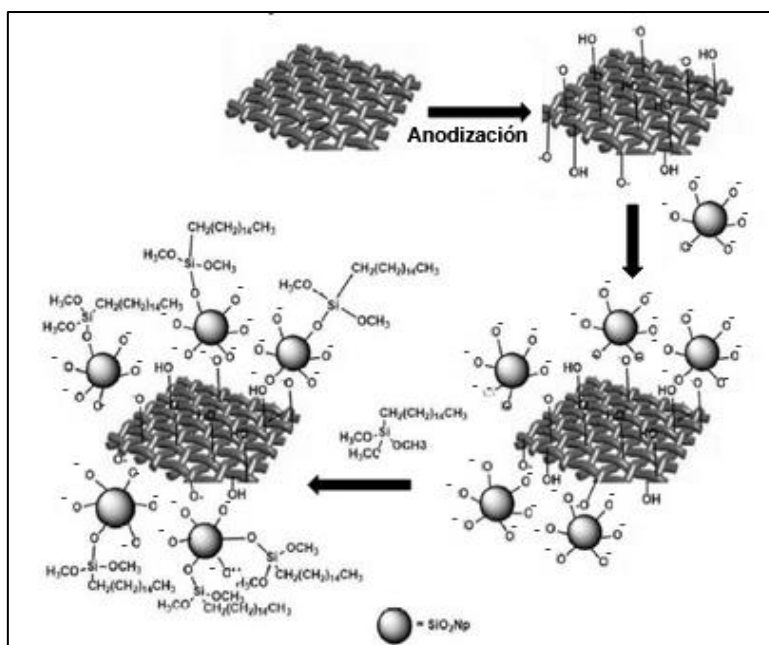


Figura 3.26. Esquema del proceso de modificación de las mallas y nanopartículas para la obtención de una membrana superhidrofóbica. Primero se anodiza la malla metálica, luego se depositan las nanopartículas de sílica y posteriormente se lleva a cabo la silanización.

3.3.1 Método de preparación

Las mallas de latón de 77 μm de diámetro de poro fueron cortadas en piezas de 4 cm por 3 cm. Se lavaron en acetona y se secaron a temperatura ambiente. Para la anodización se utilizó un cátodo de cobre en NaOH 1 M. El tiempo de electrólisis fue diez minutos, a una densidad de corriente constante de 0,17 A/cm². A continuación, las mallas se lavaron con agua destilada y fueron

secadas en estufa a 120 °C por diez minutos. Seguidamente, se las sumergió por una hora bajo ultrasonido en una mezcla conteniendo 40 mg de SiO₂ por mL de etanol. Luego, se secaron a 110 °C por una hora. Finalmente, las membranas, ya con las partículas de sílica depositadas en la superficie, se sumergieron por una hora a temperatura ambiente en una solución que contenía 20 µm de hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS) por mL de mezcla etanol/ácido acético glacial 95:5. Finalmente, las membranas se secaron por una hora a 110 °C.

3.3.2 Caracterización

La modificación superficial con HDTMS de las nanopartículas de sílica se verificó por FTIR (**Figura 3.27**). En el espectro de las partículas sin modificar, las principales señales se observaron a 3395 cm⁻¹ y 1069 cm⁻¹, asignadas a modos normales de los grupos –OH y –Si–O. En el espectro de HDTMS, se observan picos a 2917 cm⁻¹ y 2849 cm⁻¹, debidos a los estiramientos simétrico y antisimétrico C–H de la cadena alifática, respectivamente. La señal a 1466 cm⁻¹ es consistente con el estiramiento C–C de grupos metileno. Por otro lado, en el espectro de las partículas modificadas se observa una señal a 1058 cm⁻¹ que confirma su funcionalización, dado que se la asigna al estiramiento asimétrico

Si–O–Si. Además, la banda a 995 cm^{-1} en el espectro de las partículas, que corresponde al estiramiento Si-OH , se puede utilizar como otra señal diagnóstica para evaluar el grado de modificación de las mismas. Se observa su desaparición casi completa en el espectro de las partículas modificadas, como evidencia de la funcionalización esperada.

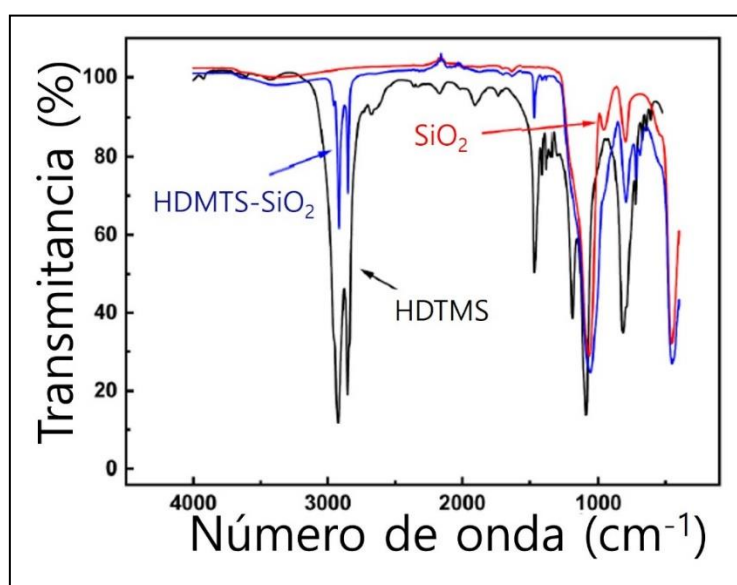


Figura 3.27. Espectros de FTIR de las partículas modificadas y de los reactivos de partida.

La Figura 3.28.a) muestra los resultados de resonancia magnética nuclear de estado sólido (RMN ^1H MAS) de las nanopartículas de sílica (rojo) y de las nanopartículas, luego ser modificadas con HDTMS (azul). En el espectro de las partículas, se observa una única señal a 4,1 ppm, la cual se atribuye a una combinación de las señales de los protones de agua libre, a 4,9 ppm, y de la correspondiente a agua fisisorbida a 3,5 ppm. La señal a 4,1 ppm permanece en

el espectro de las partículas modificadas. También aparecen señales de tres protones, a 3,8 ppm, 1,2 ppm y 0,8 ppm, que se asignan a protones de los grupos metoxilos, metilenos y metilos respectivamente, lo que pone de manifiesto la presencia del agente silanizante (HDTMS) en el material. Por otro lado, el espectro de RMN ^{13}C CP/MAS de las partículas modificadas, en la **Figura 3.28.b)**, muestra una señal a 8,5 ppm, asignada al carbono del grupo metileno **a** unido a silicio en el HDTMS. El pico ancho centrado en 14,7 ppm se debe al carbono del grupo metilo identificado como **c** y las señales a 21,8 ppm y 24,8 ppm se deben a carbonos de grupos metileno **b**. Finalmente, los picos observados entre 50,3 ppm y 52,4 ppm son debidos al carbono **d** en el grupo metoxilo.

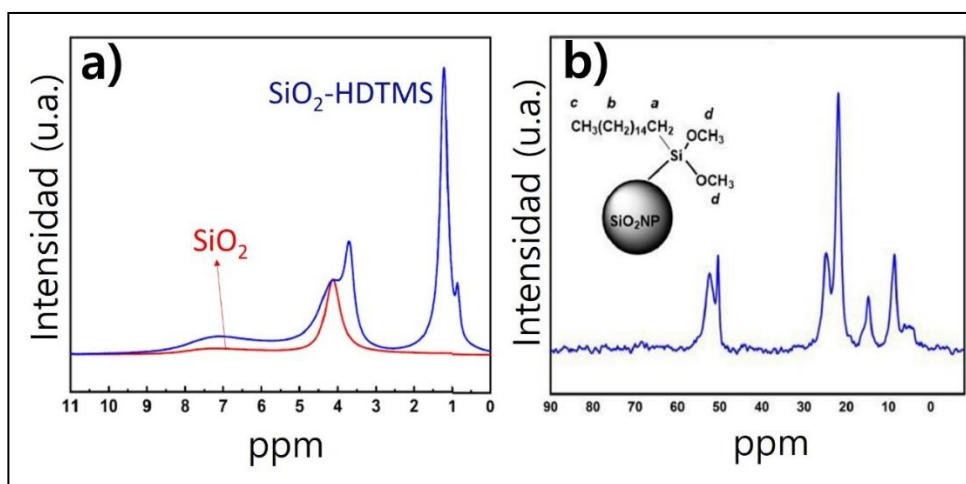


Figura 3.28. Espectros de resonancia magnética nuclear de estado sólido con rotación al ángulo mágico. **a)** Espectro de RMN- ^1H de las partículas y de las partículas modificadas con HDTMS. **b)** Espectro de RMN- ^{13}C de las partículas luego de ser modificadas con HDTMS.

Otra prueba de la presencia de HDTMS, funcionalizando las partículas, es el resultado del análisis termogravimétrico, presentado en la **Figura 3.29**. Tanto para las partículas de partida como para las modificadas, se observa la pérdida de agua a alrededor de 100 °C. A mayores temperaturas, se observa la descomposición de HDTMS en las partículas funcionalizadas, la cual comienza a aproximadamente 300°C y finaliza a alrededor de 500°C. Este comportamiento fue previamente reportado por Perera *et al.* [109].

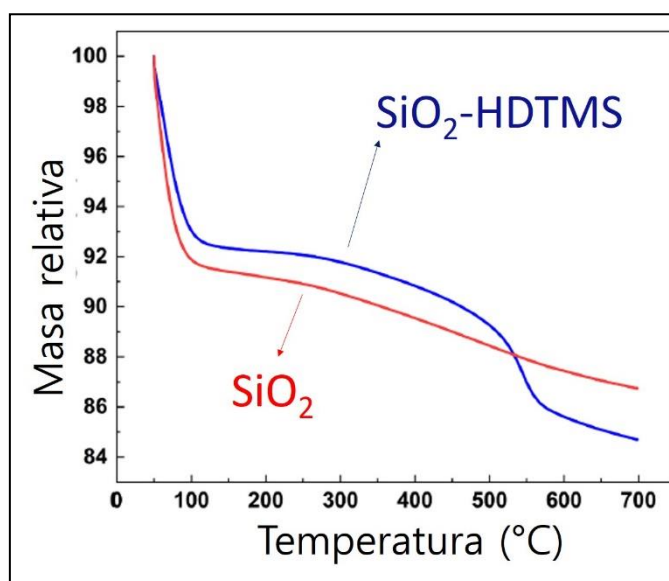


Figura 3.29. Análisis termogravimétrico de las nanopartículas de sílice y de las nanopartículas modificadas con HDTMS.

En la **Figura 3.30**, se muestran imágenes de SEM de las membranas luego de cada etapa del proceso de modificación. En el análisis por SEM, se puede

observar cómo la rugosidad aumenta luego del proceso de anodizado. La incorporación de las nanopartículas termina por añadir rugosidad en la escala nanométrica. Respecto de la hidrofobicidad de las membranas, se midió un ángulo de contacto promedio de $162^\circ \pm 3^\circ$ y un ángulo de deslizamiento de 4° .

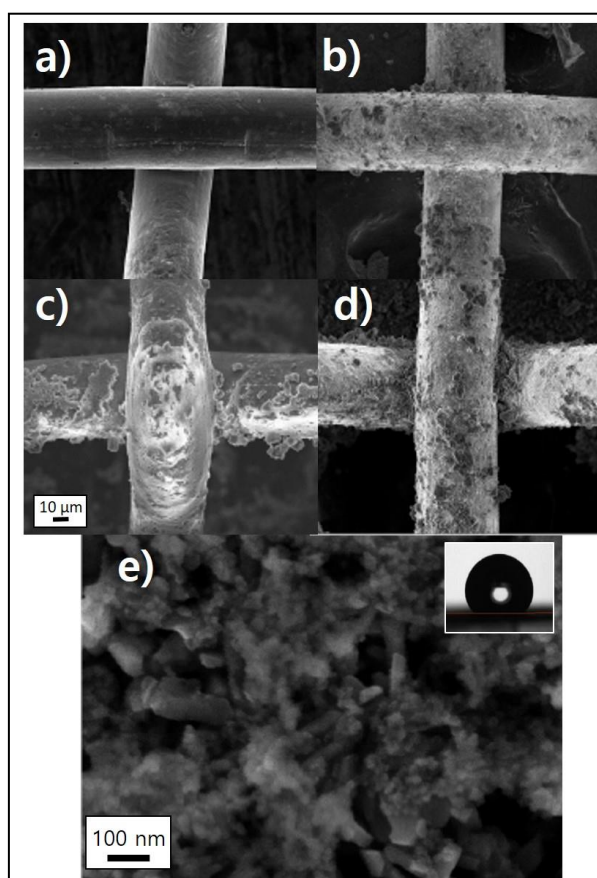


Figura 3.30. Imágenes de microscopía de barrido electrónico. **a)** Malla metálica sin ningún tratamiento, **b)** malla luego del anodizado electroquímico, **c)** luego de la deposición de las nanopartículas, **d)** luego del silanizado con HDTMS., **e)** magnificación de d). En este último caso se muestra una gota de agua sobre la superficie.

Finalmente, se evaluaron las propiedades mecánicas de las membranas midiendo las curvas de tensión–estiramiento, que se muestran en la **Figura 3.31**. La curva de la malla sin tratamiento muestra que esta experimenta la mayor tensión antes de romperse, aunque a menores porcentajes de estiramiento. Es posible que, luego del proceso de anodizado, se debilite el material por la corrosión y esto genere la ruptura a tensiones menores que la malla original. Por otro lado, a pesar de tolerar menores valores de tensión, las mallas tratadas alcanzan mayores porcentajes de elongación.

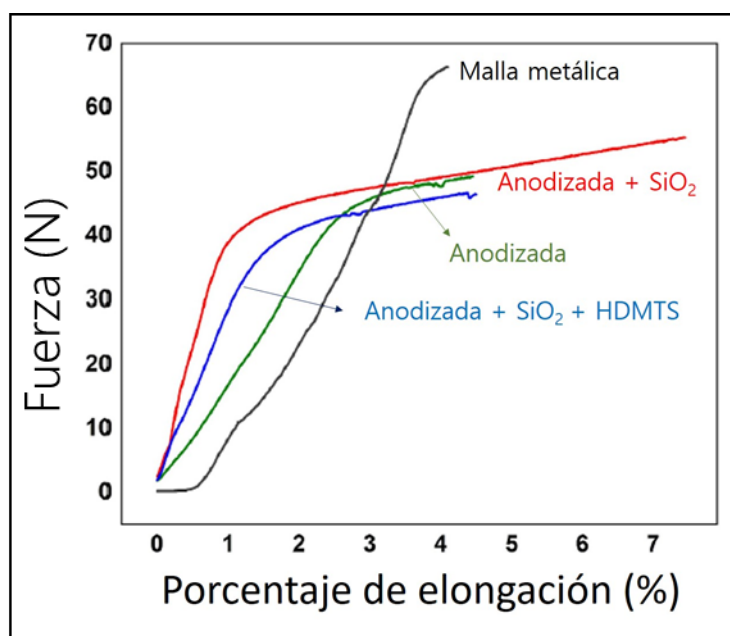


Figura 3.31. Curvas de tensión–estiramiento de las mallas luego de cada etapa del proceso de preparación de las membranas.

En los ensayos de permeabilidad de petróleo a través de las membranas, se determinó un flujo de $6299 \text{ Lm}^{-2}\text{min}^{-1}$, sin observarse cambios en el ángulo de contacto luego de más de diez ciclos de separación de mezclas. Además, se probó su resistencia química luego de la exposición a soluciones de metales divalentes, soluciones ácidas y básicas, por 48 horas. En todos los casos el ángulo de contacto se mantuvo después de la exposición. Se determinó que la altura de agua máxima tolerada por la membrana, inmediatamente antes de que ésta comience a permear, es $12,9 \text{ cm} \pm 0,6 \text{ cm}$.

3.3.3 Conclusiones parciales

La modificación covalente de nanopartículas de sílica inmovilizadas sobre una malla metálica condujo a obtener membranas de separación superhidrofóbicas. La reacción de silanización modifica superficialmente el sistema malla anodizada–nanopartículas. La presencia del agente silanizante fue detectada por diversas técnicas. Las propiedades de las membranas obtenidas son promisorias para su aplicación a mayor escala, dado que presentan características mecánicas aceptables y una excelente resistencia química frente a distintos agentes que podrían llegar a afectar sus propiedades superficiales. En particular, resisten aguas duras y son reutilizables.

3.4 Membranas basadas en materiales compuestos entre PVDF y ZIF-8

En la actualidad, se están desarrollando membranas formadas por *metalorganic frameworks* (MOF) y polímeros para separación de petróleo-agua [110–113]. Las mismas se componen de una matriz polimérica y un relleno de material inorgánico adsorbente. En particular, las membranas de matriz mixta formadas por polímeros hidrofóbicos y redes metalorgánicas (MOF, por sus siglas en inglés) presentan la ventaja de combinar polímeros con buenas propiedades mecánicas con las excelentes propiedades de adsorción de los MOF, caracterizados por ser materiales porosos. Entre los polímeros utilizados para este tipo de membranas se encuentra el PVDF. Una cuestión no trivial es lograr una buena compatibilidad entre el MOF y el polímero, pues de ello dependen la correcta interacción entre los materiales y la homogeneidad de la membrana resultante. Por todo lo expuesto, nuestra motivación fue abordar la problemática de la separación petróleo/agua usando membranas de matriz mixta y estudiar el proceso de adsorción de orgánicos sobre las membranas desde un punto de vista computacional.

En esta sección se exponen los resultados del desarrollo de membranas para separación petróleo–agua basadas en un material compuesto entre PVDF y ZIF–8 (*zeolitic imidazolate framework*), un MOF hidrofóbico. También se muestran los resultados del estudio computacional de la adsorción de benceno, tolueno y xileno (BTX) sobre ZIF–8 y sobre la interfase ZIF–8/PVDF.

El ZIF–8 es un *metalorganic framework* (MOF) con topología de sodalita. Está formado por un centro de Zn (II), coordinado por cuatro moléculas de 2–metilimidazol [114]. Los MOF son materiales cristalinos que poseen porosidad ordenada, característica que los vuelve atractivos para procesos de adsorción, ya que pueden alojar moléculas de adsorbato en sus cavidades [115]. En particular, el ZIF–8 es un material fácil de sintetizar, con buena estabilidad química y térmica. Además, es un MOF hidrofóbico, con lo cual es especialmente interesante para adsorber moléculas hidrofóbicas [116]. Por otro lado, el ZIF–8 ya fue implementado para la preparación de membranas con aplicaciones en el área de separación de orgánicos y agua [117,118].

El primer objetivo de este desarrollo fue la preparación, caracterización e implementación del material compuesto en una membrana de separación petróleo/agua. El segundo objetivo fue caracterizar la adsorción de benceno, tolueno y xileno (BTX) sobre ZIF–8 y sobre la interfase ZIF–8/PVDF usando simulaciones de Monte Carlo. La parte computacional fue realizada bajo la

supervisión de la Dra. Rocío Semino y la MSc. Cecilia Alvares del Instituto Charles Gerhardt de la Universidad de Montpellier, Francia. La parte experimental se realizó bajo supervisión del Dr. Martín Negri con la colaboración del estudiante de grado Gastón Zabala.

3.4.1 Simulaciones de Monte Carlo

El método de Monte Carlo es conocido por ser un método estocástico. En una típica simulación, se proponen distintas configuraciones para un sistema y se calcula la energía de cada una. Tras compararlas, se decide qué configuraciones son aceptadas y cuáles son rechazadas. Este procedimiento se reitera un número grande de veces, en el orden de miles o millones. A partir de ello, es posible tener valores medios de distintas propiedades del sistema que resulten interesantes para el fenómeno físico que se estudie.

En el caso particular de la adsorción de los BTX sobre el *framework*, se definió un ensamble gran canónico, es decir a potencial químico, temperatura y volumen constantes. Para cada valor de presión inicial, hasta alcanzar la presión de vapor del adsorbato, se llevó a cabo una simulación y se obtuvo la cantidad promedio de hidrocarburo adsorbida. Con estos resultados es posible

graficar la isoterma de adsorción de cada uno de los BTX sobre el ZIF-8 y sobre la interfase ZIF-8/PVDF.

Para poder calcular la energía de cada configuración y decidir cuáles son aceptadas y cuáles son rechazadas, es necesario definir una expresión para la energía potencial del sistema. Al potencial del sistema se lo llama *forcefield*. Para las moléculas de adsorbato (BTX) se usó el *forcefield* TraPPE [119], para el ZIF-8 se usó el *forcefield* desarrollado por Zheng *et al.* [120] y para la interfase ZIF-8/PVDF se usó el modelo desarrollado por Semino *et al.* [121]. Todas las interacciones de Van der Waals se modelaron con potenciales de Lennard-Jones, donde tanto los BTX como los adsorbentes son sistemas rígidos. Para llevar a cabo las simulaciones se usó el *software* CADSS 1.3.

La **Figura 3.32.a)** muestra la estructura del ZIF-8 y se señala con un círculo verde el poro del material. Por otro lado, la **Figura 3.32.b)** muestra la estructura de la interfase ZIF-8/PVDF.

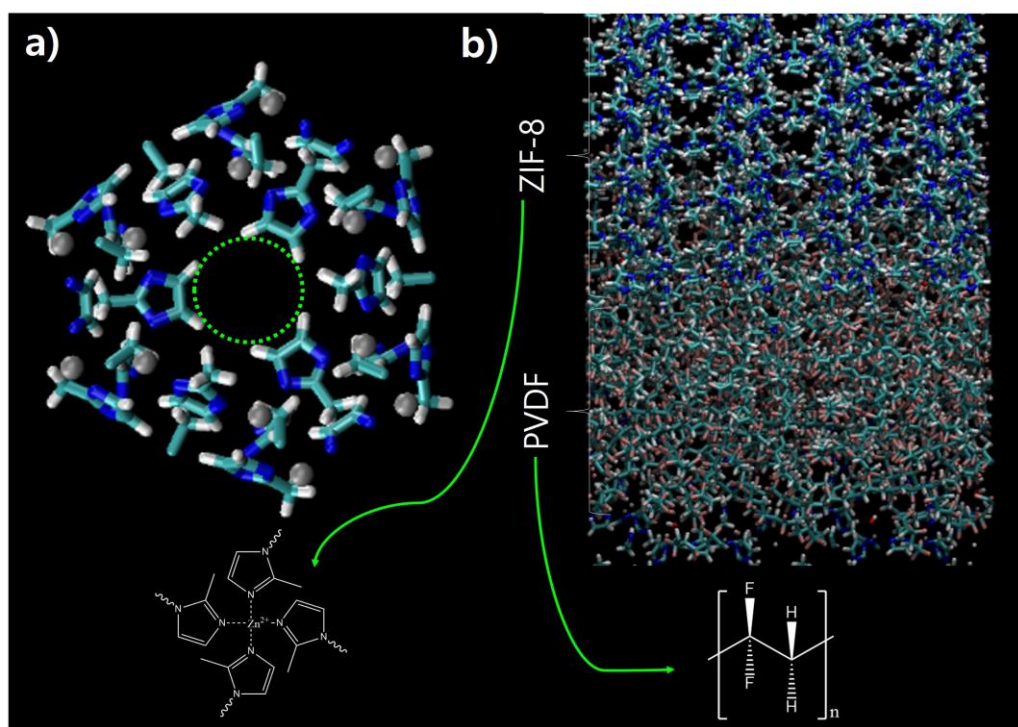


Figura 3.32. a) Estructura del ZIF-8 donde se remarca en verde el poro del material. b) Estructura de la interfase ZIF-8/PVDF. Con flechas verdes se indican las estructuras del ZIF-8 y del PVDF.

La **Figura 3.33** muestra la configuración final de las simulaciones para la adsorción de benceno, tolueno y xileno sobre ZIF-8. Allí se observa que no hay, a simple vista, ninguna interacción preferencial entre las moléculas de adsorbato y las especies químicas que conforman el poro del ZIF-8.

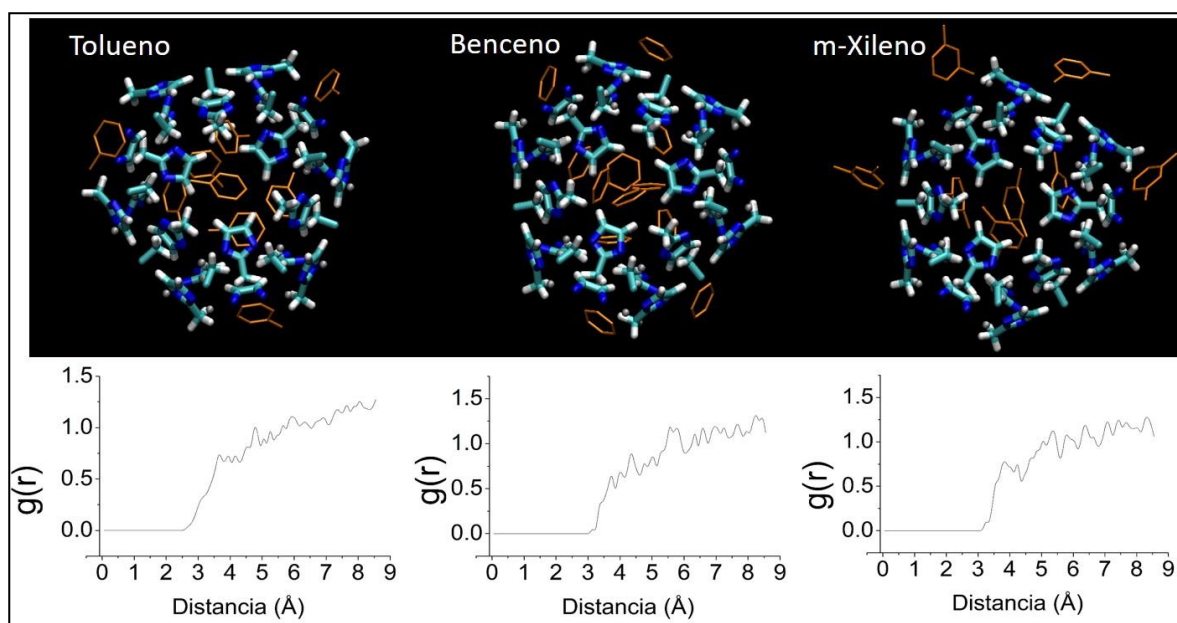


Figura 3.33. Configuración final en las simulaciones de Monte Carlo de la adsorción de BTX sobre ZIF-8. En naranja se muestran las moléculas de adsorbato. Debajo de cada configuración se muestra la función de distribución radial, $g(r)$, de los carbonos de los adsorbatos respecto de los carbonos de los ligandos del ZIF-8 para cada sistema.

Por otro lado, se analizaron las funciones de distribución radial de los carbonos de los BTX respecto de los carbonos de los ligandos del ZIF-8. Esta función indica la probabilidad de hallar un carbono de un adsorbato a una distancia r , variable, de cada carbono de los ligandos. Los resultados muestran que dicha probabilidad es prácticamente nula a distancias menores a 3 Å y aumenta a distancias mayores, para mantenerse casi constante en el resto del dominio analizado. Como no se observan máximos en $g(r)$ a distancias cortas (distancias que puedan llegar a ser características de algún tipo de interacción preferencial como, por ejemplo, interacciones pi-pi *stacking*), entonces se

presume que no se establecen interacciones preferenciales entre adsorbato y adsorbente.

A partir de llevar a cabo las simulaciones variando la presión de adsorbato en el sistema, se construyeron las isothermas de adsorción del material que se muestran en la **Figura 3.34**. La cantidad máxima adsorbida por el ZIF-8 sigue una tendencia con el tamaño de la molécula de BTX. Es decir que la cantidad adsorbida sigue el orden benceno > tolueno > m-xileno. Además, en la **Figura 3.35** se compararon los resultados obtenidos por simulación con datos extraídos de la literatura, para validar el modelo de interacciones propuesto [122–124]. Las mayores desviaciones del modelo respecto de los datos experimentales ocurren a presiones cercanas a la presión de vapor, como consecuencia de la condensación de los gases (efecto que no es tenido en cuenta en las simulaciones). Para todo el resto del rango de presiones estudiado, el modelo propuesto refleja correctamente las tendencias experimentales. Este paso es necesario para poder aplicar este mismo modelo a la adsorción sobre la interfase ZIF-8/PVDF, que es un sistema cuyos datos de adsorción experimentales no están reportados en literatura.

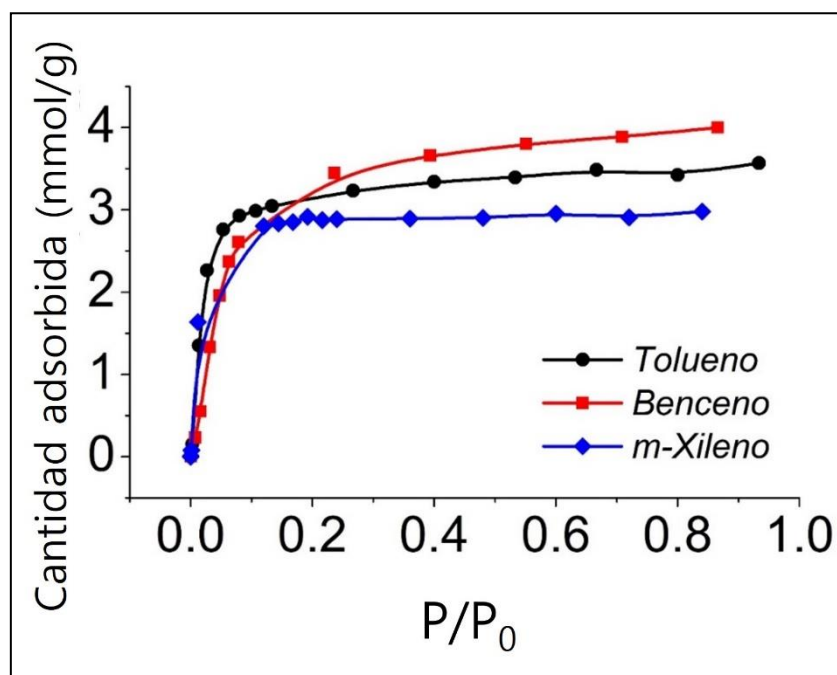


Figura 3.34. Isotermas de adsorción de benceno, tolueno y m-xileno sobre ZIF-8 calculadas a 298 K.

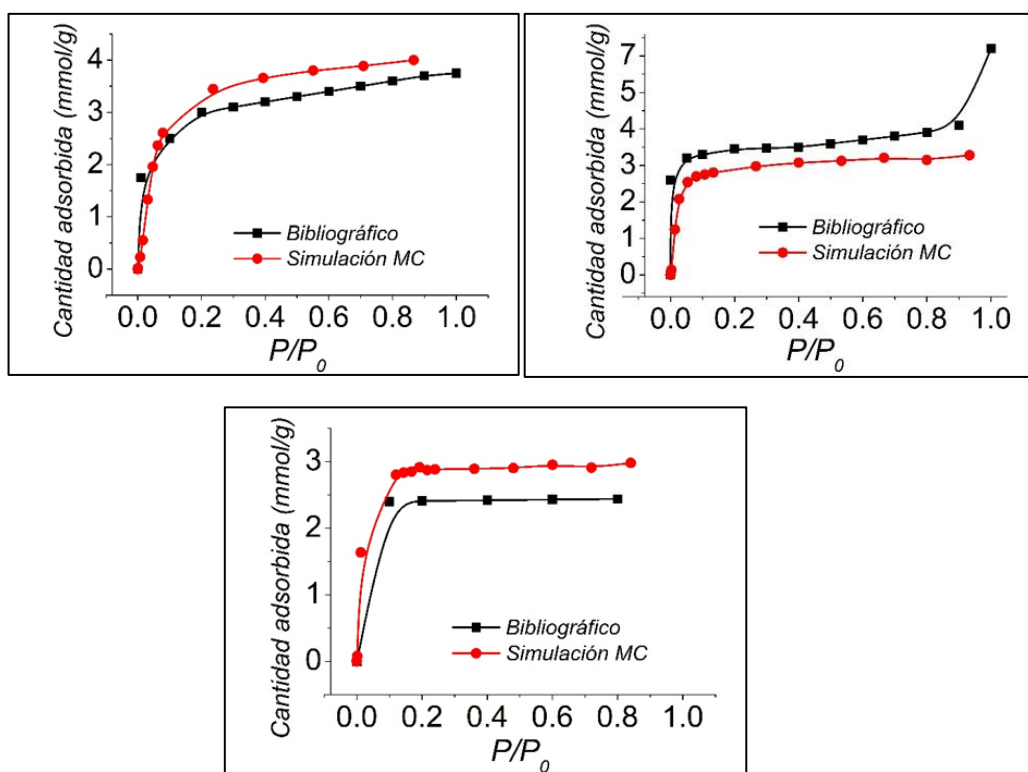


Figura 3.35. Isotermas de adsorción obtenidas por simulaciones MC solapadas con las isotermas reportadas en literatura para benceno, tolueno y m-xileno respectivamente [122–124].

Las configuraciones finales de la adsorción de benceno, tolueno y m-xileno sobre la interfase ZIF-8/PVDF se muestran en la **Figura 3.36**. La característica más importante de estos sistemas es que, en todos los casos, el adsorbato se aloja en la porosidad del ZIF-8 y no penetra en la región donde se encuentra el PVDF. Esto ocurre, muy probablemente, porque los intersticios que quedan libres en el polímero no son suficientemente grandes como para que ingresen las moléculas de los BTX. Por otro lado, las isothermas de adsorción de la **Figura 3.37** muestran que la máxima cantidad adsorbida sigue la misma tendencia que para el ZIF-8: más grande es el tamaño del adsorbato, menos cantidad se adsorbe.

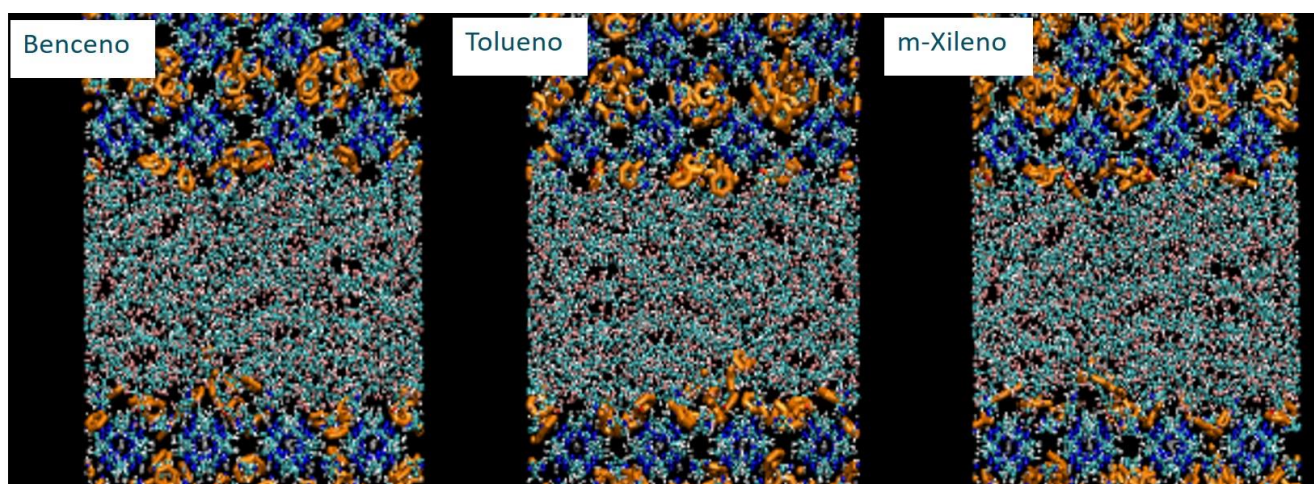


Figura 3.36. Configuración final de las simulaciones MC de la adsorción de benceno, tolueno y xileno sobre la interfase ZIF-8/PVDF. En naranja se muestran las moléculas de los BTX.

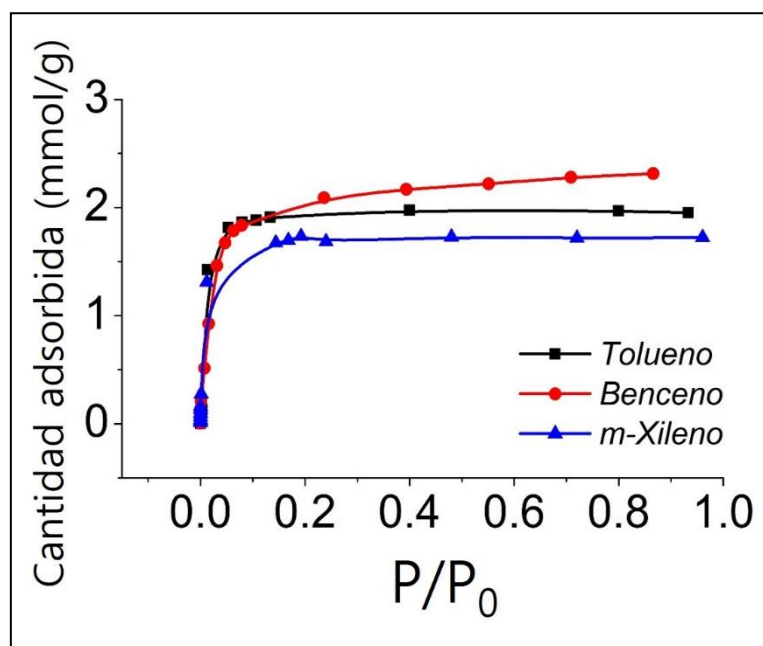


Figura 3.37. Isotermas de adsorción de BTX sobre la interfase ZIF-8/PVDF.

Para verificar el efecto que tiene la incorporación del PVDF en la capacidad de adsorción del material, se expresó la cantidad adsorbida de cada BTX por unidad de volumen de ZIF-8 en el composito. Luego, se solaparon las isotermas de adsorción sobre ZIF-8 con las correspondientes al mismo adsorbato sobre la interfase ZIF-8/PVDF. Los resultados de esta comparación se muestran en la **Figura 3.38**. Tal como se observa en la figura, no hay diferencias significativas en la capacidad de adsorción de los BTX en un sistema que no posee PVDF en comparación con uno que tiene el polímero. Esto ocurre debido a que el ZIF-8 y el PVDF son dos materiales muy compatibles, en términos de que no hay espacio vacío en la interfase entre ambos donde puedan alojarse moléculas de adsorbato. Si bien es tentador pensar que el

espacio vacío en la interfase mejoraría la performance de las membranas, ya que se proporciona espacio para adsorber más BTX, esto no es favorable desde el punto de vista mecánico de la membrana. En sistemas que poseen poca compatibilidad MOF/polímero, las membranas resultantes tienen una mala homogeneidad en la distribución del MOF en la matriz polimérica y tienen peores propiedades mecánicas. Por lo tanto, el hecho de que la adsorción no se vea modificada por la presencia de PVDF indica que es posible crear membranas de matriz mixta ZIF-8/PVDF que conserven la capacidad adsorbente del MOF y la buena capacidad de procesamiento y elasticidad del PVDF.

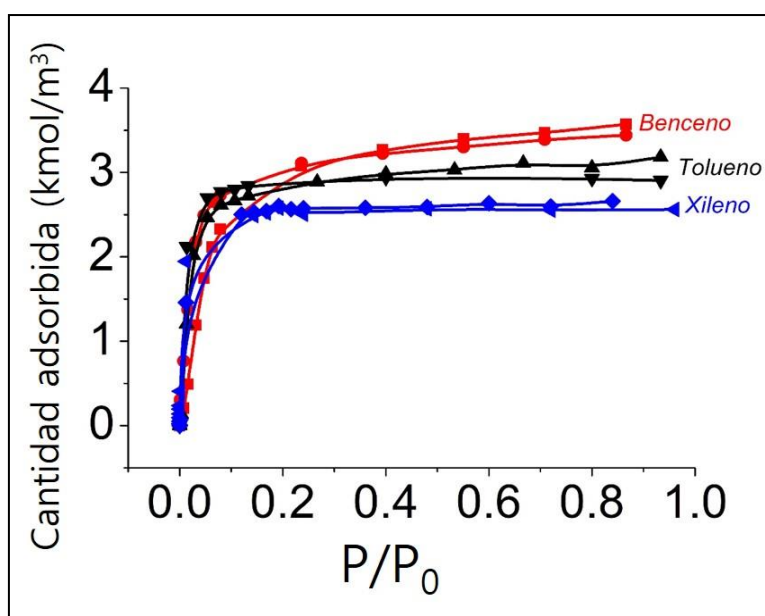


Figura 3.38. Comparación entre la adsorción de los BTX sobre ZIF-8 con la adsorción sobre ZIF-8 en la interfase con PVDF.

3.4.2 Método de preparación de las membranas

Se sintetizó el MOF ZIF-8 según el protocolo de Tsai *et al.* [125]. Se disuelve nitrato de zinc en agua (2,4 mmol/50 ml) y 2-metilimidazol en metanol (19,9 mmol/50 mL). Se mezclan sendos sistemas hasta disolución completa. Bajo agitación, se incorpora la solución de Zn (II) al 2-metilimidazol. Al cabo de una hora, se observa que precipita un sólido blanco que se lava con metanol y se centrifuga por triplicado.

Se usó nuevamente un soporte de malla de latón de 125 μm , sobre la cual se depositó una solución de PVDF en DMF (0,1 g/ 3,2 g). Una vez depositada la mezcla de PVDF, se evaporó parcialmente el solvente a 150°C por media hora. Para la deposición del MOF, se exploraron tres metodologías diferentes: i) recubrimiento de ZIF-8 en polvo directamente sobre la malla, por contacto entre ambos; ii) aplicación de un spray conteniendo una suspensión de ZIF-8 en DMF; y iii) recubrimiento con ZIF-8 a partir de espolvorear el MOF sobre la superficie. En todos los casos, se buscó generar, sobre la malla metálica, una primera capa de PVDF, seguida de una segunda capa de ZIF-8. El objetivo fue obtener un sistema donde una fase de PVDF estuviera en contacto con una fase de MOF, semejante al modelo de interfase simulado computacionalmente. Se determinó que el método que genera membranas con mejor reproducibilidad

y en el menor tiempo es el tercero. Además, se logró triplicar la altura de agua máxima sobre la membrana, antes de que comience a permear a través de la misma. Luego de depositar ambos materiales, se llevó la membrana a 150°C por una hora para terminar de evaporar el solvente. Después de este proceso, las partículas de ZIF-8 permanecen inmovilizadas sobre la superficie del PVDF.

3.4.3 Caracterización

Se verificó la estructura cristalina del ZIF-8 por DRX y se observaron las membranas por SEM. La **Figura 3.39** muestra el difractograma de rayos X del material sintetizado, el cual coincide con lo reportado en bibliografía para ZIF-8. La **Figura 3.40** muestra las imágenes de SEM de las membranas preparadas.

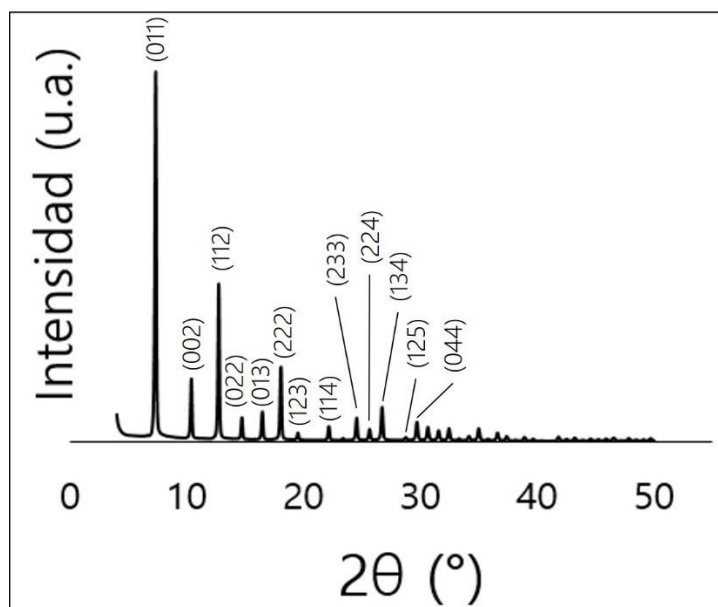


Figura 3.39. Difractograma de rayos X de polvos del ZIF-8 sintetizado.

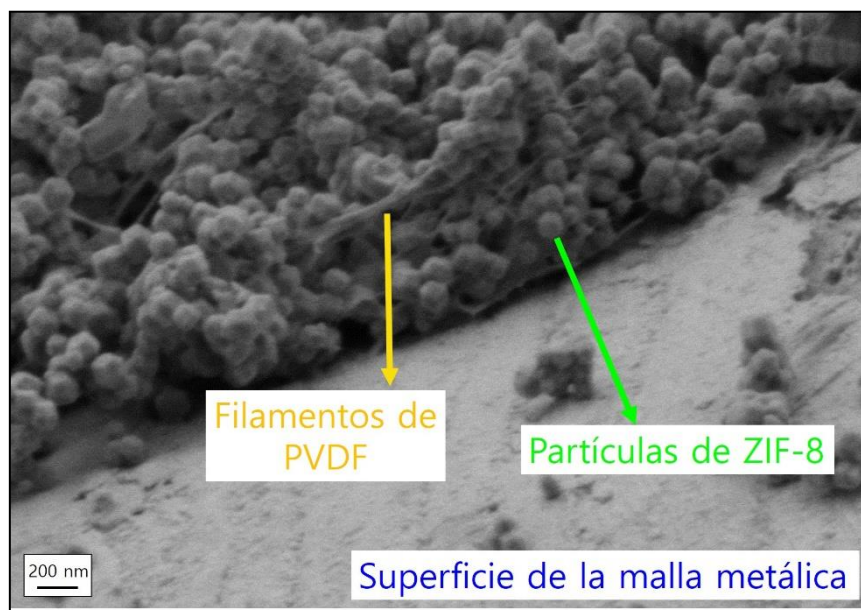


Figura 3.40. SEM de una membrana preparada por recubrimiento con PVDF y ZIF-8.

Respecto del desempeño como membrana, se verificó un flujo de hexano de $0,5 \text{ L s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y una altura de agua máxima tolerada de 12 cm. El ángulo de

contacto medido para estas membranas es de entre 150° y aumenta cuando se incorporan cantidades crecientes de ZIF-8 a la membrana. Se plantea continuar a futuro con el trabajo experimental en membranas con MOFs y evaluar su potencial aplicación a sistemas adsorbentes de BTX en agua, dada su creciente importancia medioambiental [126–128].

3.4.4 Conclusiones parciales

Se estudió computacionalmente la capacidad del sistema mixto ZIF-8/PVDF para adsorber hidrocarburos aromáticos. Se comprobó que un modelo de interacciones simple refleja adecuadamente el comportamiento experimental del material poroso. Se aplicó ese modelo al material compuesto y se obtuvo un sistema que no altera la capacidad de adsorción cuando se agrega PVDF. La interfase resultante presenta una buena compatibilidad y los resultados sugieren que una membrana compuesta por dichos materiales tiene un gran potencial para su aplicación como sistema de separación y como material adsorbente de BTX. Se preparó la membrana en el laboratorio y se verificó la excelente compatibilidad entre los materiales y el buen desempeño del sistema para separar mezclas de hexano y agua. Como perspectiva se

propone completar la caracterización experimental de las membranas y extender los estudios a otros sistemas MOF/polímero.

Desde el punto de vista computacional, aún quedan por seguir investigando algunas propiedades importantes en lo que respecta a la adsorción de los materiales estudiados, como el volumen de microporo o el área superficial, datos que pueden obtenerse a partir de las simulaciones de Monte Carlo fácilmente. También es posible obtener estos parámetros a partir de isothermas de adsorción de N_2 por simulación y experimentales que contribuyan a la validación de los modelos computacionales empleados. Otro aspecto interesante es evaluar la adsorción de los demás isómeros del xileno y el etilbenceno, que junto con los tres adsorbatos analizados en este capítulo, constituye los llamados BTEX.








3.5 Conclusiones del capítulo

Se lograron desarrollar cuatro tipos de membranas distintas para ser aplicadas en separación de mezclas petróleo/agua. La preparación por vía electroquímica resulta escalable, simple y con insumos de bajo costo. Por otro lado, presentan la limitación de no ser adecuadas para separaciones de mezclas

con alta concentración de iones divalentes. Por este motivo, se propone que se apliquen a separaciones que requieran poco tiempo de exposición al agua dura. Este aspecto se mejoró, tanto en las membranas preparadas por recubrimientos con materiales compuestos, como en las membranas preparadas por silanización. Las membranas obtenidas por recubrimientos resultaron ser robustas, como consecuencia del uso de mallas de tamaño de poro más grande y la implementación de elastómeros resistentes. En el caso de las obtenidas por silanización, presentan, como ventaja principal, que se evita el uso de componentes fluorados y se lleva a cabo una modificación covalente del sustrato de la membrana. Además, se aprovecha la química del nanomaterial incorporado. Por último, las membranas preparadas a partir de mezclas PVDF/ZIF-8 incorporan la capacidad de adsorción que proveen los MOF. Es decir, resultan útiles, no solo para separación de mezclas petróleo/agua, sino también como material para remoción de BTX. Si bien se plantea como perspectiva continuar el trabajo experimental con estas membranas, la posibilidad de combinar varias funcionalidades distintas en un mismo sistema las ubica como una opción muy promisoría en el área de materiales para separación.

En la **Tabla 3.2** se muestran distintos parámetros de interés de las membranas que se pueden analizar de forma comparativa entre los distintos sistemas preparados.

Tabla 3.2. Parámetros de mérito de las distintas membranas descriptas en este capítulo.

Membrana	Ácido esteárico	PDMS-PVDF-NPs	NPs sililadas	PVDF-ZIF-8
WCA (°)	155	158	162	150
Flujo de fase orgánica (L/s m ²)	10	100*	105	0,5
Presión de agua máxima (Pa)	500	500	1290	1200
Punto de ruptura (N)	32	300*	42	-
Resiste el agua dura				-
Costo de materiales				

Todas las membranas presentan comportamiento superhidrofóbico. Las que mostraron mayor flujo de petróleo fueron las preparadas por recubrimientos con PVDF-PDMS-NPs y las fabricadas a partir de modificación de partículas de sílica. Es posible que, en las primeras, el incremento del flujo se deba al uso de una malla metálica de mayor tamaño de poro. En el caso de las membranas preparadas a partir de recubrimientos PVDF-ZIF-8, se obtuvieron los menores valores de flujo. Este parámetro se podría incrementar modificando la composición del recubrimiento o el tamaño de poro del mallado. Como

ventaja, tanto en este último caso como en las membranas preparadas por silanización, se obtuvieron las mayores presiones de agua máxima. Respecto de la fuerza de ruptura medida, se obtuvieron valores similares para las membranas preparadas a partir de ácido esteárico y aquellas obtenidas por modificación de nanopartículas. Esto es coherente con el hecho de que el mallado utilizado en ambos casos fue el mismo y que en los dos procesos de modificación se lleva a cabo una electrólisis de las mallas. Este último proceso podría debilitar la malla respecto de la situación previa al tratamiento. En el caso de las membranas preparadas por recubrimientos con elastómeros y partículas, el incremento en la fuerza de ruptura es consistente con el uso de un mallado de tamaño de poro más grande y hebras de mayor espesor.

Respecto del costo, se analizó cualitativamente el costo comparativo de los materiales utilizados para la preparación de cada membrana a escala de laboratorio. Una evaluación de costos de la preparación de estos sistemas debería involucrar un análisis más profundo de todas las etapas y recursos necesarios para su fabricación a mayor escala. No obstante, dicho análisis preliminar podría orientarnos para dirigir los esfuerzos hacia la mejora de este aspecto.

Respecto de la resistencia al agua dura, se ha logrado obtener membranas con aplicación en distintas circunstancias, tanto en aguas dulces

como en pozos en condiciones hostiles con alta y baja dureza. Es importante tener en consideración que, dadas las características del pozo de extracción, se optará por una u otra membrana.

En relación al escalado de los procesos de preparación, se probó que es posible llevar a escala piloto las metodologías electroquímicas. Esto se hizo con la colaboración de una compañía especialista en el área. Tras esta evaluación, se lograron obtener membranas superhidrofóbicas de tamaño A4.

Actualmente Y-TEC desarrolló distintos dispositivos para el uso de las membranas que incluyen diseños bioinspirados basados en la flotación en las mezclas de petróleo-agua y la filtración de la fase orgánica a través de las membranas. Uno de estos desarrollos se muestra en la **Figura 3.41**.



Figura 3.41. Dispositivo Y-RUPE desarrollado y patentado por Y-TEC para el uso de membranas superhidrofóbicas en separación de petróleo-agua. El diseño está bioinspirado en las hojas del irupé.

4. Electrificación por contacto líquido–sólido

El fenómeno de electrificación por contacto consiste en la generación de cargas eléctricas cuando dos materiales se ponen en contacto. Ambos adquieren cargas netas (y opuestas) luego de su separación. Dicho fenómeno se ha observado en distintas interfases (sólido–sólido, sólido–líquido, etc.) y utilizando diferentes materiales (metales, polímeros, líquidos, gases, etc. [129]. Es importante remarcar que, si bien el fenómeno de electrificación ha sido ampliamente descrito en la literatura para el caso sólido–sólido [130], las bases moleculares del mismo están aún en discusión. En particular, previamente a los estudios de esta tesis, la generación de cargas en interfases líquido–polímero, no había sido clarificada. Dicho caso se identifica aquí, y en la literatura, con el acrónimo LPCE, por las siglas en inglés para *Liquid–Polymer–Contact–Electrification*.

En el caso de que se pongan en contacto dos metales o semiconductores, el fenómeno ocurre involucrando el intercambio de electrones y huecos en la interfase, debido a la diferencia entre los niveles de Fermi de ambos materiales [131]. Este parece ser también el caso cuando se ponen en contacto un material conductor o semiconductor y un aislante [132,133]. Por ejemplo, el grupo de Whitesides publicó estudios pioneros de electrificación por contacto entre

microesferas poliméricas y metales [48,134,135]. La situación es muy distinta cuando los materiales que se ponen en contacto son aislantes o cuando una fase acuosa o gaseosa está en contacto con un material aislante. En el primer caso, usualmente se requiere una acción mecánica para generar la electrificación por contacto, como una fricción entre las superficies. Por ejemplo, Liu y Bard [47] indujeron carga en la superficie de politetrafluoroetileno (PTFE) y polimetacrilato de metilo (PMMA), sugiriendo que los electrones son transferidos desde estados superficiales por la ruptura de enlaces generada a partir de la fricción entre ambos polímeros. Esta afirmación es consistente con la formación de radicales en la superficie de PMMA, según un mecanismo reportado anteriormente por Tatar y Kaptan [136]. Diaz *et al.* estudiaron el contacto polímero–polímero sin fricción, pero modificando químicamente las superficies decorándolas con grupos donores y aceptores de iones [137].

Por otro lado, los polímeros pueden cargarse, no solamente por contacto con otros materiales, sino también sometiéndolos a campos eléctricos externos intensos. Entre dichos métodos, se encuentra el de descarga corona, extensamente discutido por Burgo *et al.* [138]. Estos autores observaron que las superficies de polietileno de baja densidad se mantienen cargadas incluso luego de someter la muestra a procesos de disipación de carga. Los mismos autores sugieren la posibilidad de que existan sitios de adsorción de iones hidroxilo en

la superficie del polímero debido a la presencia de heterogeneidades, sobre las cuales puede haber agua disociada proveniente de la humedad del ambiente. Esto lleva a una cuestión central que aún no ha sido clarificada: ¿por qué se carga la superficie de un polímero y qué especies transportan la carga? Varios grupos de investigación han planteado excelentes discusiones al respecto, entre las que se incluyen los trabajos pioneros de Bard, Whitesides, Galembeck, Yatsuzuka, Diaz y, más recientemente, Wang, Helseth, Kim, Butt y otros [40,42,43,47,55,59,139–148].

Los grupos de Helseth y Wang realizaron importantes avances en la fabricación de dispositivos de generación de energía y sensores autoalimentados basados en la electrificación por contacto [40,43,140–142].

En lo que concierne particularmente a experimentos de LPCE, Kwak *et al.* mostraron la generación de voltaje superficial cuando una gota de agua se desliza sobre grafeno [149], mientras que Aji *et al.* midieron picos de voltaje mayores a 5 V para gotas de agua deslizándose sobre superficies de MoS₂ [39]. Recientemente Stetten *et al.* presentaron un extenso estudio acerca de la electrificación de gotas de agua deslizándose sobre polímeros, donde se estudia la influencia de la distancia de deslizamiento en la carga adquirida por la gota y la eficiencia de los procesos de carga y descarga [143].

En otros casos, se verificó que la concentración de iones en el medio líquido juega un rol central. Experimentos realizados con gotas moviéndose sobre superficies, sugieren que la transferencia de cargas decrece cuando la concentración de sal es superior a 10^{-1} mM [150].

El objetivo del presente capítulo es mostrar los resultados las investigaciones concernientes al origen molecular del proceso de electrificación por contacto en la interfase polímero-agua. Este último se racionalizó postulando procesos de intercambio de protones y/o hidroxilos con la solución externa, involucrando grupos ácido-base en la superficie polimérica. Se propuso un modelo para determinar cuantitativamente la dependencia con el pH y la concentración de sal de la carga eléctrica generada en una gota de solución acuosa, usando politetrafluoroetileno (PTFE) como polímero paradigmático. Se logró ajustar satisfactoriamente, no solo los propios resultados experimentales, sino también aquellos publicados por Helseth [40] y Yatsuzuka et al [144]. Un hecho destacable es que se observó que las isothermas obtenidas de carga vs. pH presentan similitudes con las de potencial zeta vs. pH, publicadas por otros autores para el caso de esferas y *pellets* de PTFE dispersos en solución [151–153]. En consecuencia, el mismo modelo se aplicó para ajustar dichas isothermas, bajo la hipótesis propuesta en esta tesis de que ambos procesos, la producción de

carga eléctrica en LPCE y la generación de potencial zeta, tienen el mismo origen a nivel molecular.

Finalmente, en concordancia con las hipótesis del modelo propuesto, se llevó a cabo el tratamiento de PTFE con ácidos y alcoholes, asimismo se extendió el análisis a un polímero orgánico entrecruzado hidrofóbico – poli(estireno-co-divinilbenceno) (PSD)– sintetizado previamente. En el caso de PTFE, se procuró aumentar la eficiencia en la generación de cargas, mientras que para PSD se logró por primera vez, inducir el fenómeno de electrificación por contacto.

4.1 Dispositivo experimental para la detección de la carga

El dispositivo se compone de dos elementos: un tubo de PTFE, sobre cuya superficie se generan las cargas, y un sensor, donde se detectan. Se dispensan gotas de agua desde una bureta de vidrio sobre la superficie del tubo de PTFE a una velocidad de aproximadamente setenta gotas por minuto. El volumen de cada gota es de alrededor de 0,05 mL. El tubo de PTFE, colocado verticalmente, tiene una longitud de 20 cm. Luego de que las gotas pasan por el tubo de PTFE, deslizándose sobre sus paredes, caen sobre la superficie del sensor. Los sensores están formados por un *film* dieléctrico de 4 cm², soportado sobre una

hoja de aluminio. La carga eléctrica de las gotas, luego de deslizarse sobre el tubo de PTFE, se detectó conectando el sensor a tierra a través de una resistencia de carga, $R_L = 151 \text{ k}\Omega$. El transiente de voltaje, generado por la gota sobre la resistencia cuando toca la superficie del dieléctrico en el sensor, se registró con un osciloscopio. Las dimensiones del tubo de PTFE, el sensor, las distancias entre los componentes y la resistencia de carga, se optimizaron con el fin de maximizar la relación señal/ruido. Tanto el tubo de PTFE como todo el sistema de detección de la carga se ubicaron en una cámara donde se inyectó nitrógeno (gas) o vapor de agua para controlar la humedad. Dentro de la cámara se colocó un higrómetro comercial para medir la humedad. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. La **Figura 4.1** muestra un esquema del dispositivo experimental.

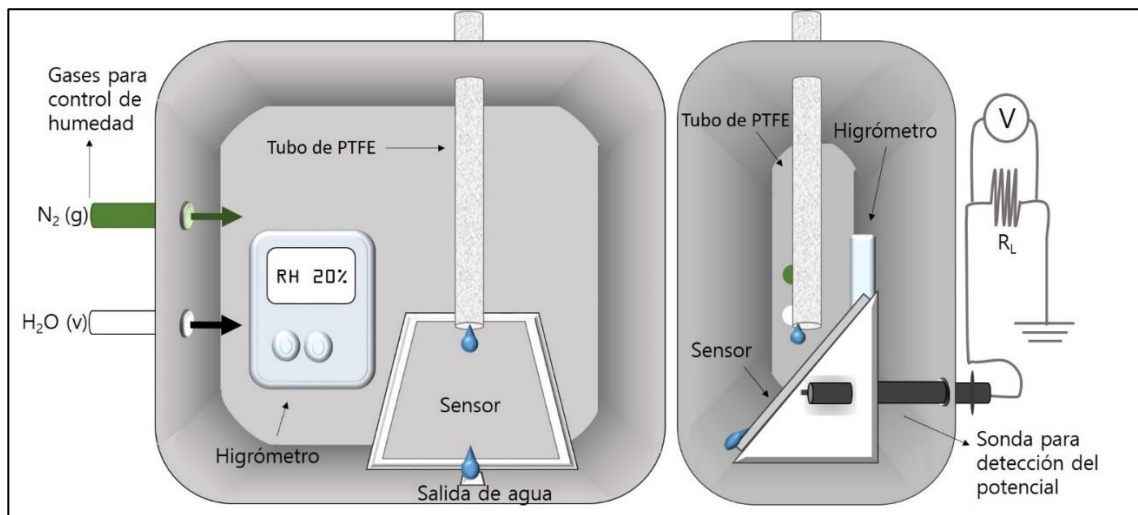


Figura 4.1. Dispositivo experimental para la detección de la carga en las gotas de agua luego de deslizarse sobre la superficie del PTFE. Izquierda: vista frontal. Derecha: vista lateral. Abajo se muestra el tubo de PTFE real usado para los experimentos.

La **Figura 4.2** es un esquema de todo el proceso que experimenta la gota desde que está en contacto con la superficie del PTFE, hasta que se descarga en sobre la superficie del sensor.

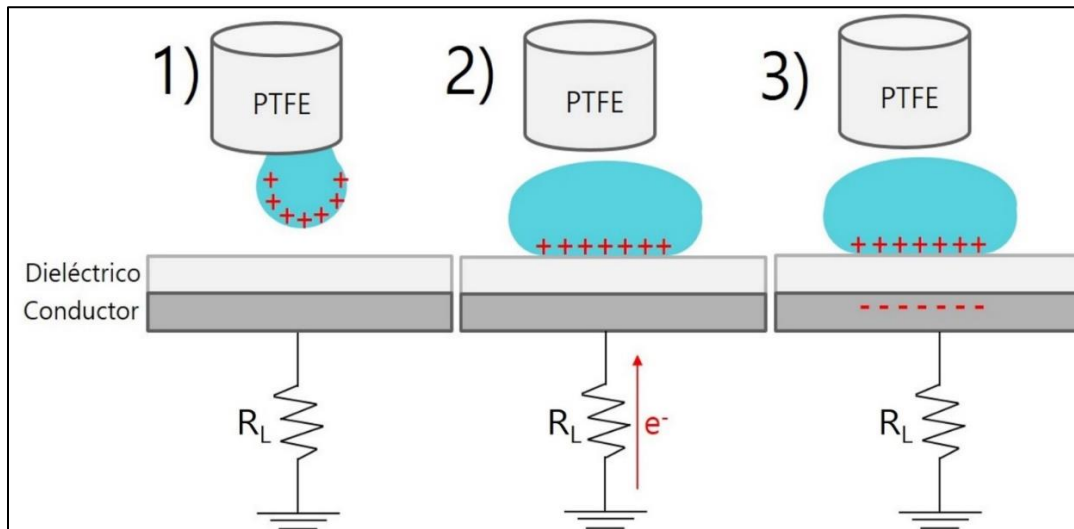


Figura 4.2. Etapas del proceso de detección de la carga de una gota que se cargó por contacto contra una superficie de PTFE. 1) La gota abandona el tubo de PTFE con carga, 2) inmediatamente toca la superficie del dieléctrico en el sensor. Esto induce que los electrones se transporten desde tierra a través de la resistencia de carga, R_L , hacia el sensor, 3) la carga de la gota queda neutralizada.

Midiendo, con el osciloscopio, el transitorio de potencial inducido sobre la resistencia R_L , es posible calcular la carga, Q , que lo genera según la **Ecuación 4.1**.

$$Q = \frac{1}{R_L} \int_0^t V(t) dt \quad \text{Ecuación 4.1.}$$

Es razonable asumir que la carga calculada mediante la **Ecuación 4.1** sea proporcional a la carga que transporta la gota. La diferencia entre la carga observada y la carga total intercambiada entre el tubo de PTFE y la gota de agua, puede deberse a procesos de neutralización que experimente la gota

desde que abandona la superficie de PTFE y toca el sensor. Para el análisis posterior, esta diferencia se consideró despreciable.

4.2 Preparación del sensor

Se usó un procedimiento de cuatro pasos para la preparación de los sensores que se esquematiza en la **Figura 4.3**. El primer paso del proceso de fabricación del sensor estuvo a cargo del grupo de la Dra. Luz Martínez Ricci, quien se desempeña como investigadora en INQUIMAE. Se prepararon *templates* de alúmina mesoporosa por anodización de una hoja de aluminio de 0,8 mm de espesor. Inicialmente, se lavó el aluminio en acetona y se enjuagó con agua destilada. Se anodizó la muestra a potencial constante de 1,5 V durante 75 segundos, en ácido sulfúrico 15 % dentro de una celda con cátodo de grafito. Una vez anodizada la superficie, se dejó la muestra en la misma solución ácida durante 40 minutos para que se abran los poros del material. Finalmente, la muestra se enjuagó con agua destilada. En el segundo paso, se preparó una mezcla de PVDF/PTFE (10:1) en DMF (3 g de solvente por gramo de PVDF, bajo aplicación de ultrasonido por quince minutos. Luego, 200 µL de dicha mezcla se depositaron sobre un *template* de alúmina porosa y se dejó reposar por cinco minutos. A continuación, se evaporó el solvente durante

media hora a 120 °C. En el tercer paso, ya con el *film* polimérico formado, se removi6 el polímero del molde. La superficie del *film* que estuvo expuesta a la 6lúmina exhibe mayor rugosidad, luego del procedimiento. En el paso cuatro, se adhirió, empleando pintura conductora de plata, el *film* polimérico a un sustrato de aluminio (sin anodizar), exponiendo hacia arriba la cara rugosa que estuvo en contacto con la plantilla de 6lúmina. Este procedimiento se llev6 a cabo para lograr tener un sensor suficientemente hidrof6bico, donde no queden restos acuosos luego de haber estado en contacto con una gota. De este modo, se procur6 evitar que la caída de una gota afectara la detección de la carga en la gota siguiente.

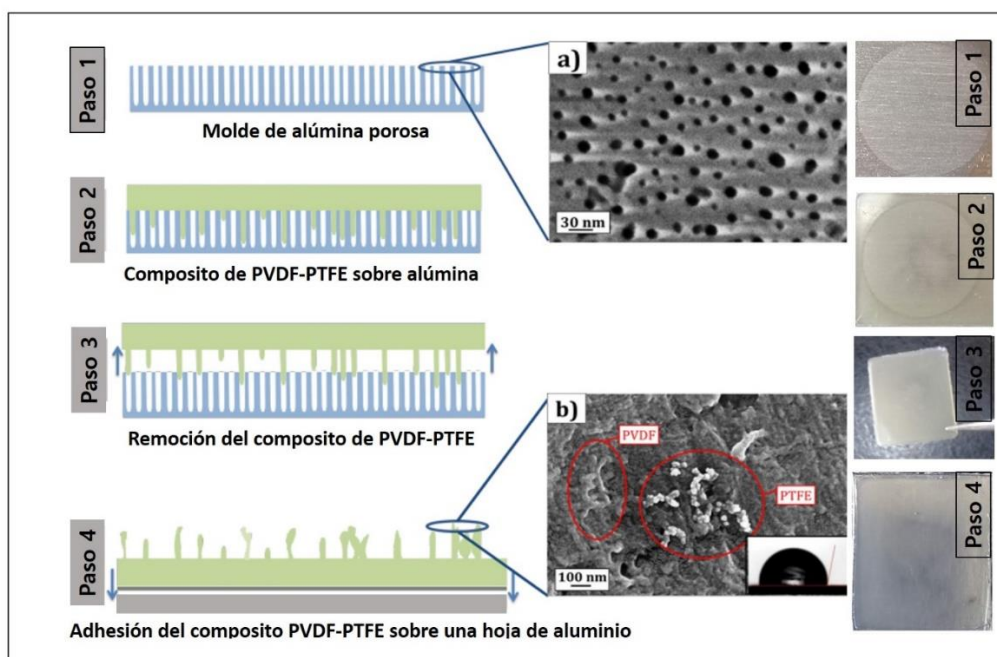


Figura 4.3. Esquema de los pasos para la preparación del sensor. A la derecha se muestra el material en cada etapa del proceso.

Además de los materiales descritos, se llevaron a cabo pruebas usando, como sensores, *films* de PDMS sobre aluminio y las membranas superhidrofóbicas preparadas anteriormente. Se estableció que es importante que la superficie donde cae la gota, para detectar su carga, tenga propiedades hidrofóbicas, para garantizar que no haya agua remanente que afecte la señal de gotas consecutivas. Por este motivo, se pueden emplear las membranas superhidrofóbicas como sensores para la detección de carga. Si bien se observaron respuestas similares usando distintos sensores, todos los resultados mostrados a continuación fueron obtenidos utilizando aquellos cuya preparación se describió al principio de esta sección y en la **Figura 4.3**. Dichos materiales resultaron ser de fabricación simple y presentaron muy buena reproducibilidad en la detección.

4.3 Caracterización de la superficie de PTFE

Las características hidrofóbicas del PTFE se confirmaron al haberse medido un ángulo de contacto de 125° . Considerando que PTFE es un polímero insoluble en la amplia mayoría de los solventes, no fue posible determinar su distribución de pesos moleculares empleando las técnicas disponibles en nuestros laboratorios (cromatografías y/o espectroscopías). Sin embargo, en el

trabajo de Starkweather *et al.* [154], se muestran los resultados de una extensa caracterización del polímero, realizada por la compañía DuPont (fabricantes de PTFE Teflon, producto utilizado en esta tesis). En dicho estudio se determinaron distribuciones de pesos moleculares bimodales, centradas en valores en el orden de 10^6 – 10^8 g/mol. Es decir, que se trata de un polímero constituido por largas cadenas, de unas 200.000 unidades monoméricas de difluormetileno ($-\text{CF}_2-$). La **Figura 4.4**, extraída del trabajo de Starkweather *et al.*, muestra la distribución de pesos moleculares para el polímero de DuPont. La composición química superficial de PTFE fue analizada mediante espectroscopías Raman, ATR–FTIR y XPS, con énfasis en la detección de agua y grupos hidroxilo adsorbidos, hecho que fue reportado previamente [155]. Los resultados de la caracterización por SEM y Raman se muestran en la **Figura 4.5**. Las imágenes de SEM del tubo de PTFE utilizado muestran una estructura de fibras compactas de tamaño submicrométrico. Los estudios por espectroscopía Raman se realizaron en colaboración con el Dr. Daniel Murgida, quien también participó activamente de la discusión de los resultados de este capítulo. Para este estudio se evaluaron dos condiciones: 1) PTFE secado en atmósfera de nitrógeno y 2) PTFE expuesto a vapor de agua. El espectro Raman del PTFE coincide con el descrito en bibliografía [156]. No se observaron cambios al exponer la

superficie al vapor, que puede deberse a la baja sensibilidad de la técnica para detectar agua.

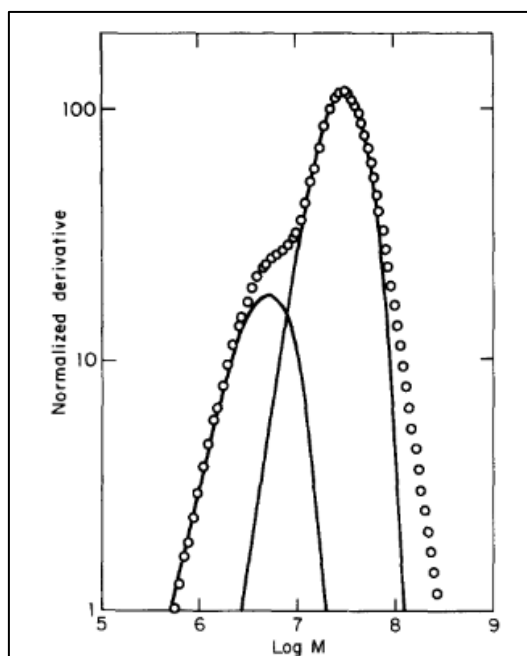


Figura 4.4. Distribución de pesos moleculares en PTFE (Teflon), informada por el departamento de investigación y desarrollo de DuPont [154]. M representa la masa molar del polímero en g/mol.

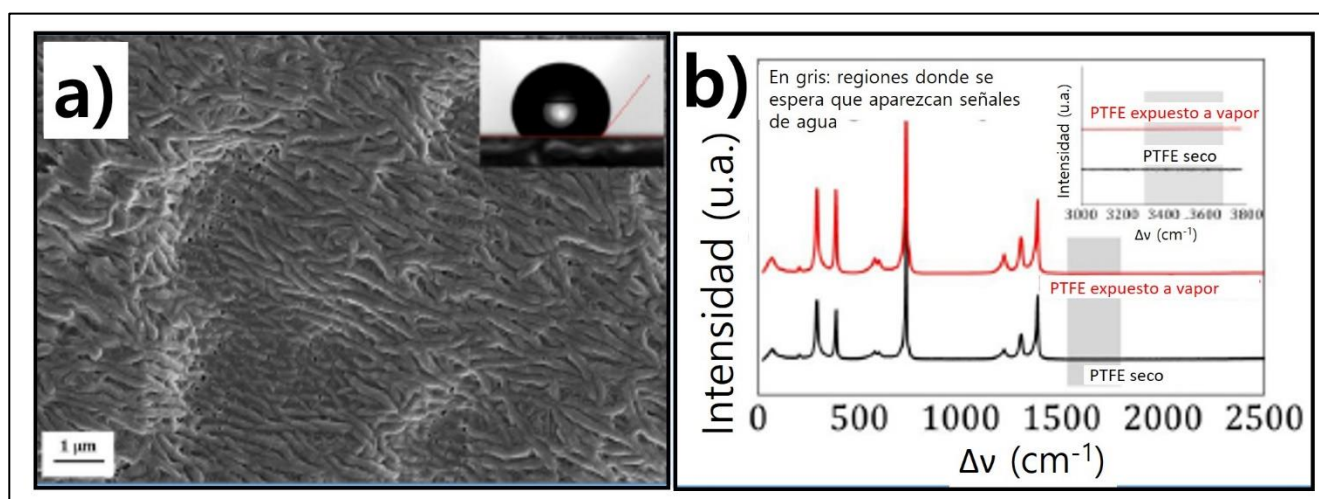


Figura 4.5. a) Imagen de SEM del tubo de PTFE. En el *inset* se muestra la imagen usada para la medición del WCA. b) Espectros Raman de las superficies de PTFE, secas y expuestas a vapor de agua.

Si bien materiales como el PTFE son hidrofóbicos e inertes, la adsorción de agua y grupos hidroxilo sobre polímeros hidrofóbicos es un fenómeno reportado en la literatura [157,158], en particular en superficies de PTFE [159]. Por lo tanto, también se estudió la superficie del PTFE por XPS, con la finalidad de detectar el agua adsorbida, cuya cantidad se presume muy pequeña debido a que es un polímero completamente fluorado e hidrofóbico. La **Figura 4.6.a)** muestra el espectro de C1s de la muestra bajo las dos condiciones mencionadas anteriormente. El espectro muestra dos señales: en aproximadamente 285 eV se detecta una señal de carbono orgánico debida a cadenas alifáticas y a carbono unido a oxígeno. Un pico en aproximadamente 292 eV es debido a carbonos unidos a fluor ($-\text{CF}_2$ y $-\text{CF}_3$). En la **Figura 4.6.b)** se muestra el espectro de O1s que presenta una banda a 532 eV. En ambos casos, C1s y O1s, se observa un incremento de las señales asignadas a especies oxigenadas, luego de la exposición a vapor de agua. De la deconvolución del espectro de C1s surge que el área relativa correspondiente a especies oxigenadas es del 4,8%, valor que se incrementa a 11,3% luego de la exposición de la muestra a vapor de agua. Este incremento puede atribuirse a la presencia de carbono adventicio o a variaciones en las bandas dadas por la baja conductividad de las superficies, es decir, un origen instrumental. Si bien los espectros se midieron con

compensación de carga, en materiales con muy baja conducción eléctrica como el PTFE resulta particularmente complicado medir en condiciones óptimas. Otra fuente de variabilidad en la intensidad de las señales es la propia heterogeneidad de la muestra. Este último aspecto podría evaluarse midiendo el espectro de C1s en distintas regiones de la superficie y realizando la deconvolución.

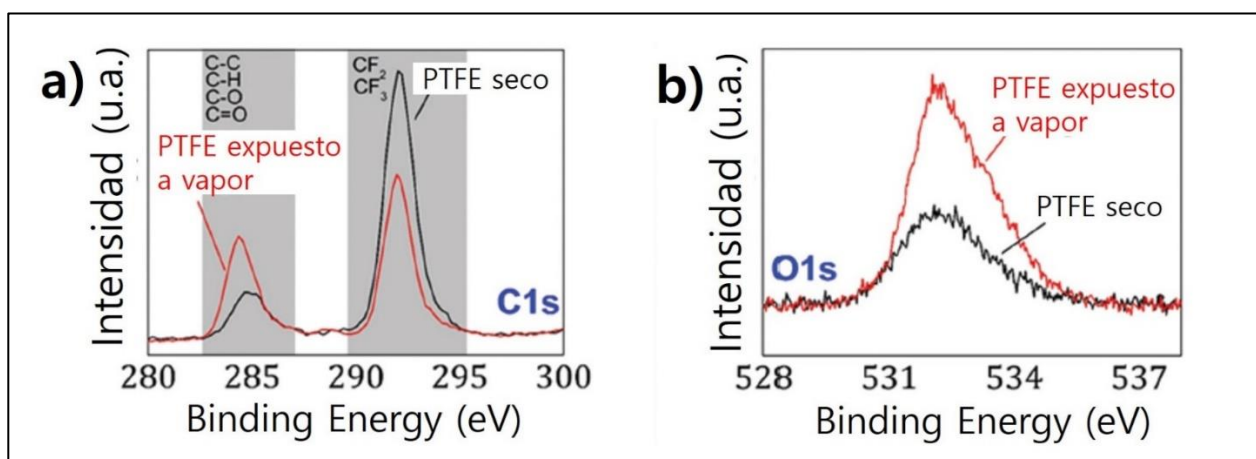


Figura 4.6. Espectros de XPS de C1s y O1s de muestras de PTFE, secas y expuestas a vapor de agua.

En la **Figura 4.7** se presentan los espectros de FTIR–ATR de las muestras secas y expuestas a vapor de agua. Las señales a 1640 y 3500 cm^{-1} son asignadas a modos vibracionales del agua. Esto indica que la superficie de PTFE, lejos de ser inerte, presenta cambios a nivel superficial cuando se la expone al agua.

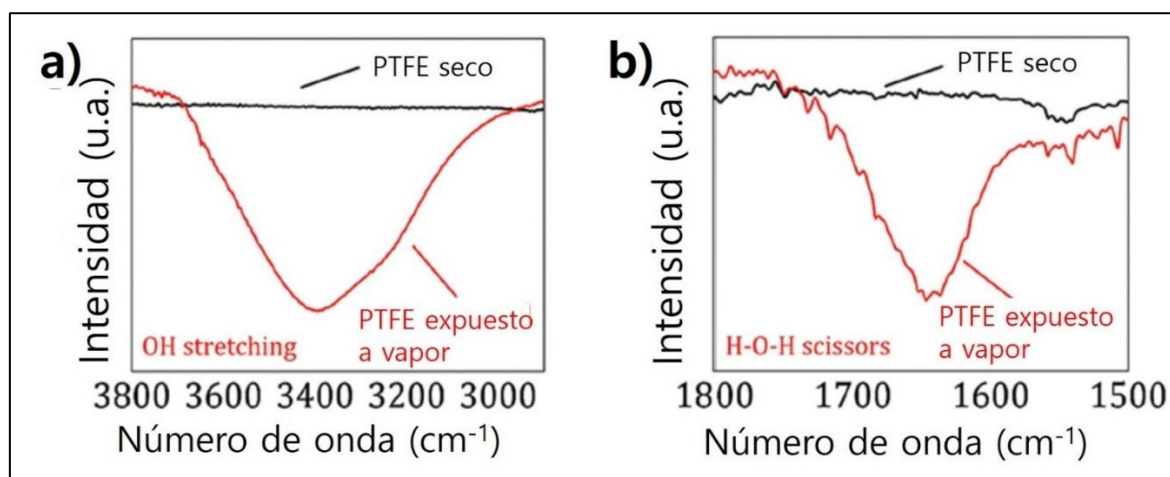


Figura 4.7. Espectros de FTIR-ATR de las superficies de PTFE secas y expuestas a vapor de agua.

4.4 Señales medidas en la electrificación por contacto entre agua y PTFE

La detección en el osciloscopio de una señal transiente de potencial, por cada gota que se dispensa desde la bureta, demuestra que las gotas abandonan la superficie del PTFE con carga eléctrica. No se observaron señales cuando las gotas fueron dispensadas desde la bureta directamente sobre el sensor (sin estar en contacto con el PTFE) o al utilizar gotas de solventes no polares, como tolueno o hexano.

Una señal de voltaje positiva indica que la gota de agua adquiere una carga positiva al deslizarse por la superficie de PTFE, mientras que un potencial negativo se asocia con carga negativa en la gota de agua. Las típicas señales

observadas en el osciloscopio luego de la caída de cada gota (a pH cercano al neutro), se muestran en la **Figura 4.8**.

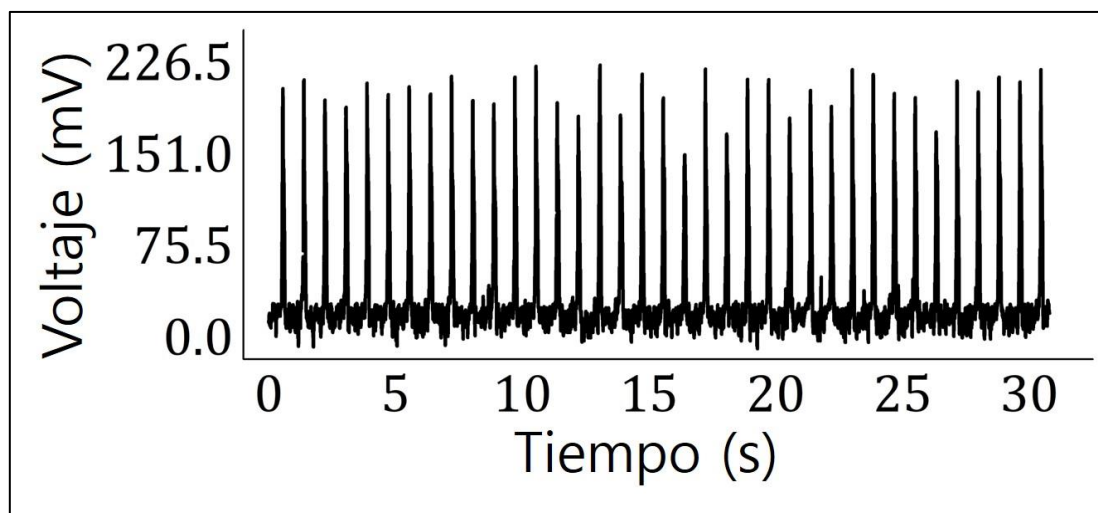


Figura 4.8. Señales detectadas por el osciloscopio. Cada pico corresponde a una gota. pH = 6–7.

El incremento en el potencial está asociado al contacto entre una gota, que se cargó deslizándose contra el PTFE, y el sensor. La gota, con carga positiva, induce el flujo de electrones desde tierra, a través de la resistencia, hacia el sensor. Este proceso se esquematizó en la **Figura 4.2**.

4.5 Efecto de la humedad relativa del ambiente en la carga observada

Las señales transientes de potencial fueron medidas a distintos valores de humedad relativa (HR) y a temperatura ambiente. La **Figura 4.9** muestra las señales registradas a cada HR testada. Se observó un decrecimiento en la señal a medida que se incrementa HR, con un efecto muy marcado para $HR > 70\%$. Para descartar que exista un cambio en los tiempos característicos de los procesos de carga y descarga, se normalizaron las curvas a las distintas HR. Todas las curvas se solapan sin haber cambios significativos en los tiempos característicos de las señales de las gotas (**Figura 4.9.b**). Se observa que, al incrementar la humedad, la carga disminuye. También se puede ver que la menor dispersión en la carga se obtuvo para valores de HR menores al 20 %, lo cual implica que la reproducibilidad del experimento mejora al disminuir la humedad del ambiente. Por este motivo, todos los experimentos descritos a continuación se llevaron a cabo a $HR < 20\%$.

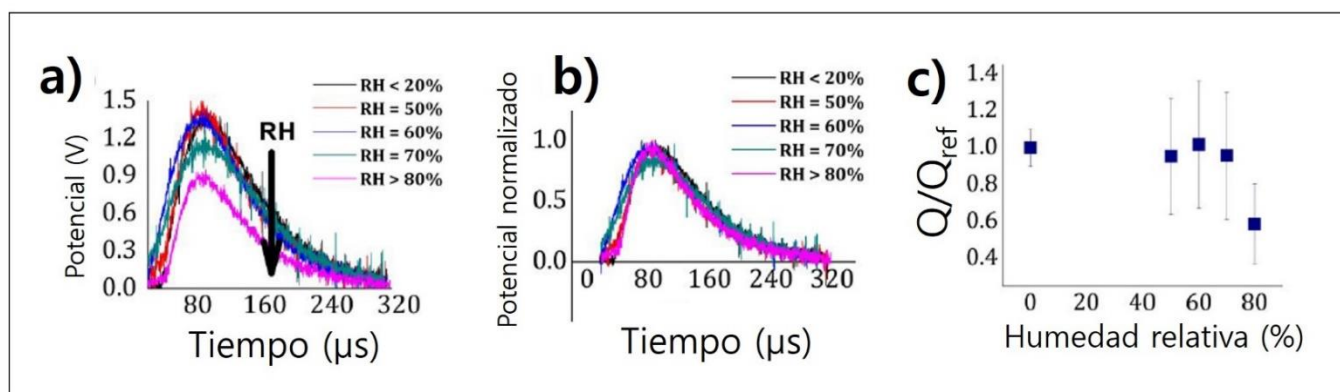


Figura 4.9. a) Potencial medido a distintas HR. Cada curva corresponde a la señal promedio de varias gotas, medidas a cada HR. b) Potenciales normalizados al valor de pico. No se observan diferencias significativas entre las curvas. c) Carga promedio calculada, Q , para cada HR donde Q_{ref} es la carga obtenida para $HR < 20\%$. Q disminuye con HR y la reproducibilidad mejora para $HR < 20\%$.

4.6 Efecto del pH de la gota

El pH de la gota se varió en el rango 1–12 por adición de ácido clorhídrico o hidróxido de sodio. La **Figura 4.10** muestra dos señales obtenidas a pH básico y ácido, donde la característica fundamental es la modificación en la polaridad de las señales. Asimismo, se evaluó la carga de la gota a distintos pH, en presencia y ausencia de NaCl adicionado (10^{-3} M).

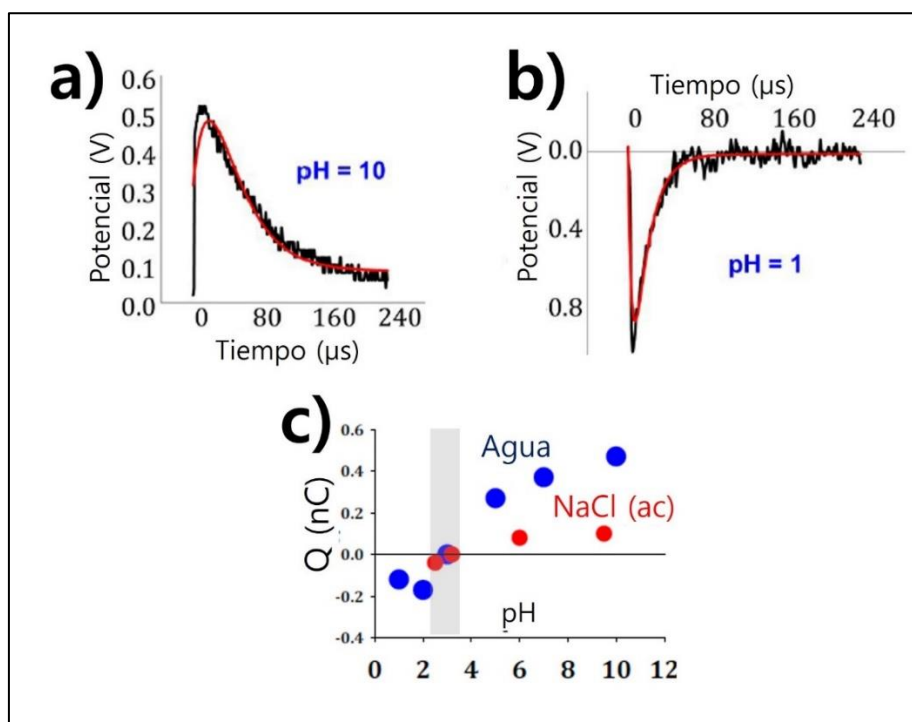


Figura 4.10. a) Señal obtenida a pH básico. b) Señal obtenida a pH ácido. c) Carga, Q , a distintos pH en presencia y ausencia de NaCl adicionado (10^{-3} M).

La carga de la gota tiene signo negativo cuando el pH es menor a 3 y positiva cuando es mayor. Más aún, Q aumenta con el pH. Dicho incremento es dependiente de la concentración de NaCl adicionado: a mayor concentración de NaCl, menor variación con el pH.

Por otra parte, se destaca la existencia de un pH de carga cero (pH_{Zcp}) que es independiente de la concentración de NaCl adicionado.

Se conoce la existencia de valores de pH de carga cero en otra situación: determinación de potencial zeta (ξ) de microesferas o *pellets* de polímero dispersas en medio acuoso. El potencial zeta y, por lo tanto, pH_{Zcp} se determinan a partir de medir la movilidad electroforética en solución acuosa, a

distintos pH. Es central para la presente tesis el hecho experimental observado en el que pH_{zcp} , para PTFE, determinado en las curvas $Q\text{-pH}$, coincida, dentro del error experimental, con $\text{pH}_{\text{zcp}'}$, obtenido de manera independiente a partir de curvas $\xi\text{-pH}$ determinadas en pellets de PTFE dispersos en solución acuosa, es decir: $\text{pH}_{\text{zcp}} \cong \text{pH}_{\text{zcp}'} \cong 3$.

4.7 Efecto de la concentración de sal añadida en la carga observada

La señal de electrificación por contacto decrece con el incremento de la concentración de sal añadida. Se llevó a cabo el experimento usando NaCl y CaCl_2 como sales añadidas, con el objetivo de analizar el efecto estequiométrico. El decrecimiento de la señal con la concentración de sal a pH cercano al neutro (constante) es mayor con CaCl_2 que con NaCl, como se muestra en la **Figura 4.11**.

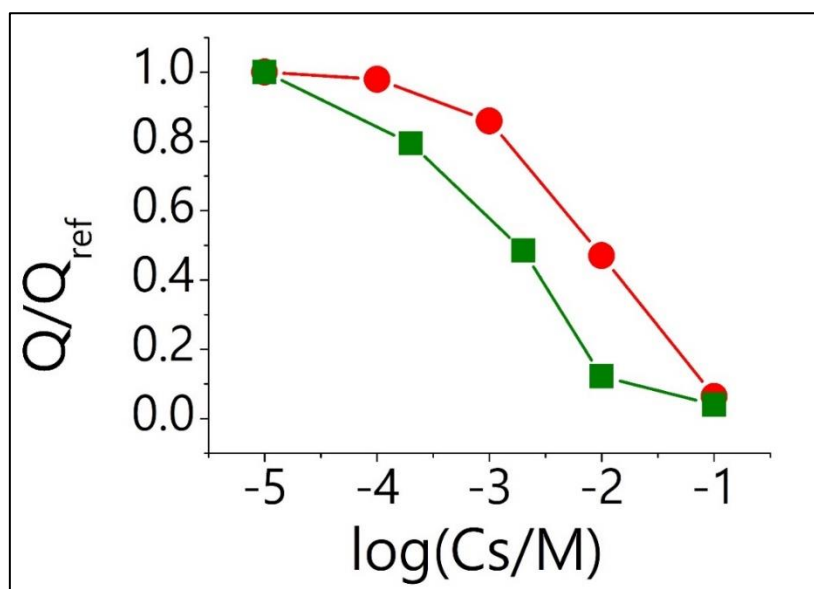


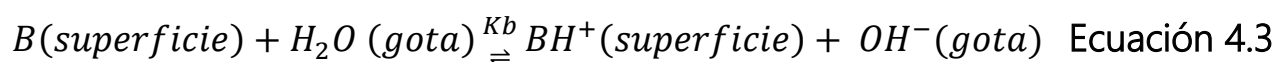
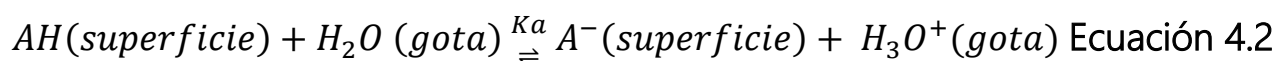
Figura 4.11. Dependencia de la carga normalizada (Q_{ref} es la carga a pH 7 y sin añadir sal) con el logaritmo de la concentración de sal agregada. El pH de las soluciones permanece constante y neutro en todos los puntos.

4.8 Un modelo para la interpretación de los resultados

Los resultados de las mediciones de FTIR-ATR y de XPS son una evidencia de la presencia de grupos oxigenados en la superficie de PTFE. Lejos de ser un polímero donde el único heteroátomo es el flúor, se verificó la presencia de grupos químicos superficiales con enlaces simples y dobles con oxígeno, como se presenta en la sección 4.4.

Por otro lado, las variaciones de la carga con la humedad relativa del ambiente demuestran que la presencia de agua (en la atmósfera y/o en la superficie del polímero) juega un rol en el proceso de electrificación por

contacto. Además, se verificó una tendencia con el pH, pasando por un punto de carga cero. Esto es, sin duda, un resultado importante pues demuestra que la composición del agua no solo afecta la magnitud de la señal eléctrica observada, sino que, además, es capaz de cambiar la polaridad de la señal. Con estos resultados, se propuso un modelo donde los iones son las especies que portan la carga. Estos iones se intercambian rápidamente entre la gota de agua y el polímero hasta que el sistema alcanza el equilibrio. Es posible plantear, entonces, los procesos que se describen en las **Ecuaciones 4.2 y 4.3**. Los grupos ácidos en la superficie de PTFE son donores de protones al medio acuoso y los grupos básicos son aceptores de protones provenientes de la gota. Dichos grupos superficiales actúan como ácidos y bases de Brønsted. Los procesos de transferencia tienen asociadas sus respectivas constantes de equilibrio. En este caso, se trata de un equilibrio heterogéneo entre una superficie de PTFE y la interfase acuosa. En consecuencia, las constantes de equilibrio se definen como en las **Ecuaciones 4.4 y 4.5**, donde a_i es la actividad de la especie i en la interfase acuosa y θ_j es la actividad de la especie j en la superficie (θ_j definidos como grados de cubrimientos superficiales).



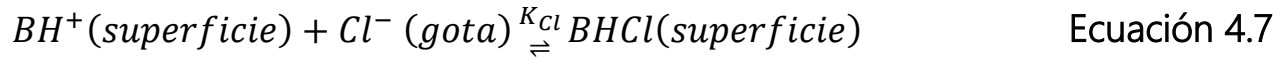
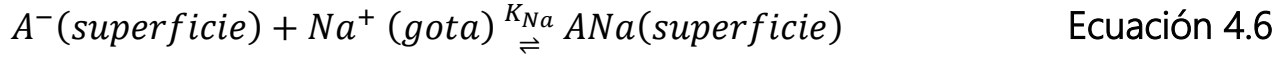
$$K_a = \frac{a_{H^+} \theta_{A^-}}{\theta_{AH} a_w} \quad \text{Ecuación 4.4}$$

$$K_b = \frac{a_{OH^-} \theta_{BH^+}}{\theta_B a_w} \quad \text{Ecuación 4.5}$$

Todas las actividades definidas se toman relativas al estado estándar correspondiente (1 M para soluciones y 1 para las especies en superficie). Por lo tanto, todas las constantes son magnitudes adimensionales. Otro aspecto importante a remarcar es que las actividades de las especies están definidas en la interfase del sistema PTFE–solución, que son, *a priori*, diferentes a las actividades en las fases extendidas. Por otra parte, se asume que todos los equilibrios se establecen de forma instantánea.

El efecto de la presencia de los contraiones de los ácidos y bases incorporados para modificar el pH, o aquellos provenientes de una sal agregada, se debe incorporar al modelo. Por un lado, se plantea la posibilidad de que los iones sodio interactúen con los grupos cargados negativamente en la superficie de PTFE. Por otro lado, los iones cloruro interactúan con los sitios con carga positiva en el polímero. Lo mismo ocurre para otros cationes y aniones que pudieran incorporarse al sistema. Los procesos de interacción entre los sitios superficiales cargados y los iones en la solución, se representan en las

Ecuaciones 4.6 y 4.7. Además, las respectivas constantes asociadas se escriben según las Ecuaciones 4.8 y 4.9.



$$K_{Na} = \frac{\theta_{ANa}}{\theta_{A^{-}} a_{Na^{+}}} \quad \text{Ecuación 4.8}$$

$$K_b = \frac{\theta_{BHCl}}{\theta_{BH^{+}} a_{Cl^{-}}} \quad \text{Ecuación 4.9}$$

Como se mencionó con anterioridad, las fracciones θ_j representan concentraciones superficiales (cubrimientos). Por ejemplo, la fracción θ_{HA} se define como la fracción de sitios ácidos totales que se encuentran protonados, es decir: $\theta_{HA} = \frac{N_{HA}}{N_a}$, donde $N_a = N_{HA} + N_{A^{-}} + N_{ANa}$ es el número total de sitios ácidos en la superficie de PTFE. Esto da como resultado que $\theta_{HA} + \theta_{A^{-}} + \theta_{ANa} = 1$. De forma equivalente se define $N_b = N_B + N_{BH^{+}} + N_{BHCl}$ como el número total de sitios básicos en la superficie del polímero.

Los procesos descriptos hasta ahora se esquematizan en la **Figura 4.12**.

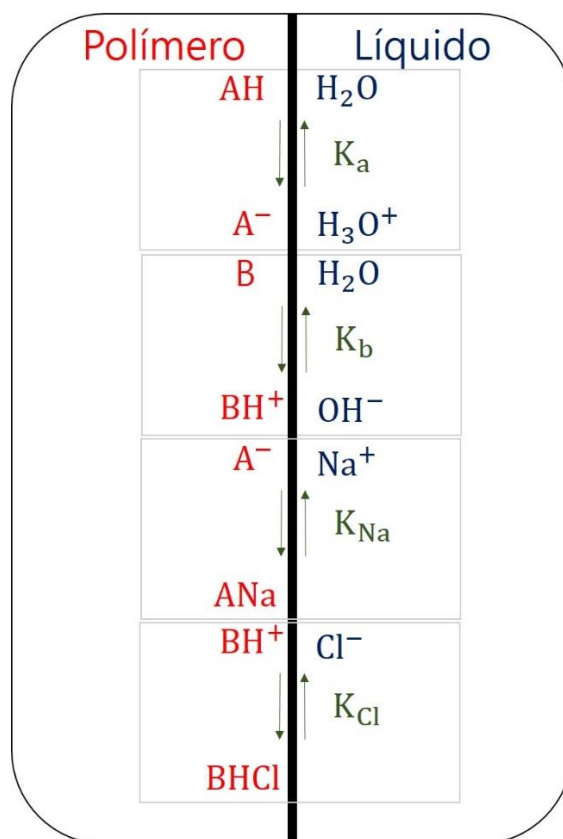


Figura 4.12. Esquema de los procesos en la interfase PTFE-solución de acuerdo al modelo propuesto.

Para el desarrollo de este modelo, se proponen las siguientes hipótesis:

- La carga adquirida por la gota es igual en módulo, pero de signo opuesto, a la carga adquirida por el polímero.
- La carga superficial en el polímero es la sumatoria de todas las cargas individuales en su superficie, que se generan como consecuencia del intercambio de iones con el agua.
- La superficie del polímero tiene una densidad de sitios reactivos (ácidos o básicos) fija y dependiente de cada superficie y de cada

material, mientras que todos los efectos de interfase y otros efectos de no idealidad pueden ser englobados en un factor de actividad que es añadido *ad hoc* al modelo. Este factor depende de la concentración de sal no hidrolizable incorporada a la solución.

- iv) Los iones de las sales añadidas son capaces de interactuar con los sitios cargados en la superficie del polímero, lo cual genera una disminución aparente de los sitios reactivos superficiales, hecho que queda reflejado en el factor de actividad.
- v) La presencia de un pH de carga cero se impone bajo la condición de que la densidad de carga superficial en el polímero debe ser cero a $\text{pH} = \text{pH}_{\text{zcp}}$.

Dado que las fracciones θ_j deben verificar que $\sum_j \theta_j = 1$, se tiene que:

$$\theta_{HA} + \theta_{A^-} + \theta_{ANa} = 1 \quad \text{Ecuación 4.10}$$

$$\theta_B + \theta_{BH^+} + \theta_{BHCl} = 1 \quad \text{Ecuación 4.11}$$

Combinando las Ecuaciones 4.10 y 4.11 con las respectivas constantes de equilibrio planteadas en las Ecuaciones 4.4, 4.5, 4.8, y 4.9, se obtienen las Ecuaciones 4.12 y 4.13. Estas últimas son una expresión de las fracciones de sitios

cargados en la superficie (θ_{A^-} y θ_{BH^+}). Dichas magnitudes serán las que, en definitiva, estarán asociadas a la carga experimental adquirida por el PTFE.

$$\theta_{A^-} = \frac{\widetilde{K}_a a_{OH^-}}{1 + \widetilde{K}_a a_{OH^-} + K_{Na} \widetilde{K}_a a_{OH^-} a_{Na^+}} \quad \text{Ecuación 4.12}$$

$$\theta_{BH^+} = \frac{\widetilde{K}_b a_{H^+}}{1 + \widetilde{K}_b a_{H^+} + K_{Cl} \widetilde{K}_b a_{H^+} a_{Cl^-}} \quad \text{Ecuación 4.13}$$

Aquí se definen las constantes $\widetilde{K}_a = \frac{K_a a_w}{K_w}$, $\widetilde{K}_b = \frac{K_b a_w}{K_w}$ y $K_w = a_{H^+} a_{OH^-}$. Es importante notar que K_w no es la verdadera constante termodinámica de autoprotólisis del agua (nombrada como $K_{autoionización}$, a partir de ahora) dado que no aparece en su expresión la actividad de agua (a_w). La ventaja de usar esta expresión para la constante es que, al no aparecer la actividad de agua, ésta debe incluirse explícitamente dentro de las demás constantes del modelo, lo cual evidencia su dependencia con la actividad de agua. Además, desde un punto de vista puramente práctico, el ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones del modelo es mucho más simple si se considera $K_w = 10^{-14}$. Las diferencias que existen entre $K_{autoionización}$ y K_w , y las diferencias entre las actividades en la interfase y las actividades en *bulk* se introducen a través del factor de actividad que se incorpora al modelo.

Es posible definir la densidad de carga que posee el polímero en superficie a través de la **Ecuación 4.14**, donde e es el módulo de la carga del electrón.

$$\sigma = e(N_{BH^+} - N_{A^-}) = e(N_b\theta_{BH^+} - N_a\theta_{A^-}) \quad \text{Ecuación 4.14}$$

Finalmente, introduciendo las **Ecuaciones 4.12 y 4.13** en la **Ecuación 4.14**, se obtiene la dependencia de la densidad de carga superficial en PTFE con las actividades de todas las especies en la interfase y las constantes de equilibrio.

$$\sigma = e \left(\frac{N_b \widetilde{K}_b a_{H^+}}{1 + \widetilde{K}_b a_{H^+} + K_{Cl} \widetilde{K}_b a_{H^+} a_{Cl^-}} - \frac{N_a \widetilde{K}_a a_{OH^-}}{1 + \widetilde{K}_a a_{OH^-} + K_{Na} \widetilde{K}_a a_{OH^-} a_{Na^+}} \right) \quad \text{Ecuación 4.15}$$

Si bien todas las actividades son evaluadas en la interfase PTFE-solución, un aspecto central, cuando se ajustan los datos experimentales, es que a_{H^+} y a_{OH^-} se calculan a partir del valor de pH del *bulk*, que es la variable maestra del experimento controlada externamente. En términos prácticos se asume que $K_w = 10^{-14}$, $a_{H^+} = 10^{-pH}$, $a_{OH^-} = 10^{-(14-pH)}$, $a_{Cl^-} = [Cl^-]/1M$ y $a_{Na^+} = [Na^+]/1M$. Por lo tanto, es necesario introducir los efectos superficiales y de no idealidad en un factor de actividad, γ , según se muestra en la **Ecuación 4.16**.

$$\sigma = e\gamma \left(\frac{N_b \widetilde{K}_b a_{H^+}}{1 + \widetilde{K}_b a_{H^+} + K_{Cl} \widetilde{K}_b a_{H^+} a_{Cl^-}} - \frac{N_a \widetilde{K}_a a_{OH^-}}{1 + \widetilde{K}_a a_{OH^-} + K_{Na} \widetilde{K}_a a_{OH^-} a_{Na^+}} \right) \quad \text{Ecuación 4.16}$$

La **Ecuación 4.16** se usó para ajustar los datos experimentales de σ en función del pH a diferentes concentraciones de sal añadida (C_s). Es importante resaltar que el modelo predice la existencia de un pH de carga cero (pH_{zcp}), obtenido bajo la restricción de que $\sigma(pH_{zcp}) = 0$. En el caso de PTFE, se midió un pH de carga cero entre 3 y 4, independiente de C_s . Es decir que es necesario incrementar la concentración de protones de 10^{-7} M a $10^{-3} - 10^{-4}$ M para neutralizar la carga en la interfase PTFE–solución acuosa.

En este modelo, la carga adquirida por las gotas de agua se debe exclusivamente al desbalance de protones e hidroxilos luego del contacto polímero–solución. Posibles procesos de transferencia de electrones entre ambas fases no se incluyen en el modelo, es decir, se asume que no existen procesos redox en la interfase.

El modelo presentado en esta sección se utilizó para ajustar las isothermas σ –pH y σ – C_s . Se modelaron tanto nuestros datos experimentales como los de Helseth y Yatsuzuka [40,144]. Por otra parte, el mismo modelo se utilizó para ajustar curvas de potencial zeta vs pH y C_s . Dichos ajustes se presentan en la siguiente sección.

4.9 Ajuste de curvas σ -pH y σ -Cs, empleando el modelo desarrollado

En esta sección se presentan los ajustes de curvas σ -pH y σ -Cs en experimentos de electrificación por contacto, empleando el modelo desarrollado. Algunas hipótesis secundarias fueron incorporadas, las cuales se describen en el transcurso de la sección.

Para el ajuste de los datos experimentales, se considera, como una primera aproximación, que γ depende de Cs pero no del pH. En otras palabras, distintas isothermas $\sigma - \text{pH}$, medidas a distintos valores de Cs, pueden tener asociadas distintos valores de γ , el cual solo depende de Cs. Como se analizará más adelante, esta aproximación es razonable a relativamente bajas fuerzas iónicas, en particular para $\text{pH} < 12$. La **Figura 4.13** muestra los resultados del ajuste de los datos experimentales medidos usando agua desionizada, donde la concentración de iones está en el orden de $10^{-5} - 10^{-6}$ M y una solución acuosa de NaCl de concentración $C_s = 10^{-3}$ M. El pH fue modificado por adición de HCl, para pH ácido, y de NaOH, para pH básico. De este modo, en medio ácido, $[\text{Cl}^-] = C_s + [\text{HCl}]$ y $[\text{Na}^+] = C_s$. En medio básico, $[\text{Na}^+] = C_s + [\text{NaOH}]$ y $[\text{Cl}^-] = C_s$.

Los parámetros de ajuste se presentan en la **Tabla 4.1**. Los mismos son consistentes con $\text{pHzcp} \approx 3$ y satisfacen todas las ecuaciones del modelo.

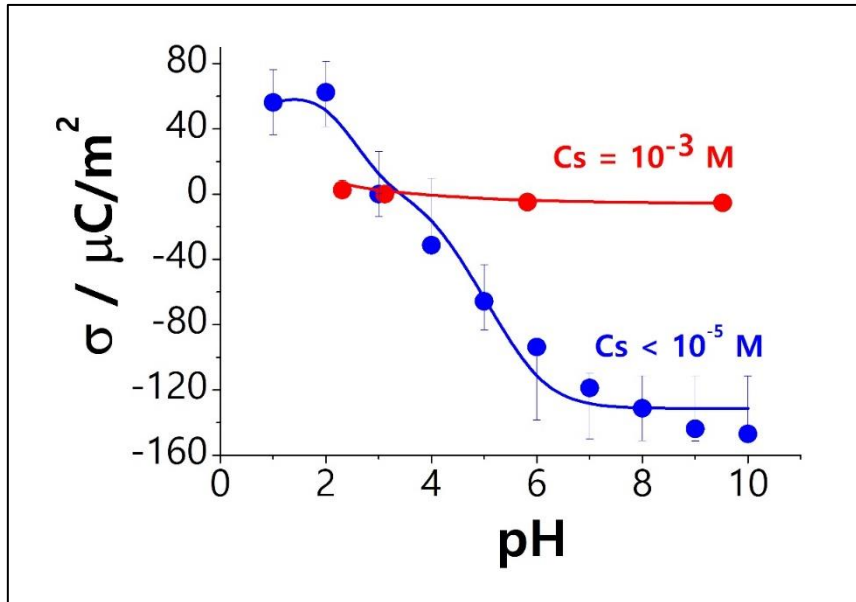


Figura 4.13. Resultados experimentales y ajustes obtenidos para las mediciones de carga por metro cuadrado de polímero en función del pH para dos valores de C_s .

Tabla 4.1. Parámetros obtenidos del ajuste de los datos de la **figura 4.12**.

	$C_s < 10^{-5} \text{ M}$	$C_s = 10^{-3} \text{ M}$
$N_a \gamma$ (sitios/ m^2)	$(1,6 \pm 0,4)10^{14}$	$(0,3 \pm 0,1)10^{14}$
$N_b \gamma$ (sitios/ m^2)	$(9,0 \pm 0,5)10^{14}$	
\widetilde{K}_a	$(9 \pm 1)10^8$	
\widetilde{K}_b	10 ± 1	
K_{Cl}	112 ± 10	
K_{Na}	$(2 \pm 1)10^{-11}$	

En cuanto a las densidades de sitios N_a y N_b , en la medida de nuestro conocimiento no hay valores publicados en la literatura para superficies de PTFE. Los valores presentados aquí, en el orden de 10^{14} sitios/m², son algo menores que los reportados por Manciu & Ruckenstein para interfases aire-agua [62].

Con respecto a las constantes obtenidas, es notable, que el ajuste recupera $\widetilde{K}_a > \widetilde{K}_b$, lo cual es consistente con $\text{pHzcp} < 7$. Respecto de los valores absolutos de \widetilde{K}_a y \widetilde{K}_b , no es posible realizar una comparación directa con valores bibliográficos, dado que ni los materiales ni el modelo usado coinciden. Las comparaciones que parecen más razonables son el cociente de $\widetilde{K}_a/\widetilde{K}_b$ del modelo presentado con el cociente de las constantes de hidratación/protonación (K_{hidrat}/K_{prot}) reportado por Lutzenkirchen *et al.* a partir de mediciones de potencial zeta [160]. El valor de $\widetilde{K}_a/\widetilde{K}_b$ es del orden de 9×10^7 mientras que el valor de K_{hidrat}/K_{prot} es del orden de 2×10^7 , es decir, son similares. Lo interesante de este resultado es que, en un caso los parámetros fueron obtenidos por mediciones de electrificación por contacto, mientras que el dato bibliográfico proviene de mediciones de potencial zeta.

Otro aspecto a remarcar es que los cationes tienen una influencia mucho menor que los aniones en la carga superficial, dado que $K_{Na} \ll K_{Cl}$. El valor tan pequeño de K_{Na} está de acuerdo con la discusión presentada por Manciu *et al.* [161]. Dichos autores mencionan que iones como sodio, que ejercen una acción

estructurante del solvente¹, son repelidos de las interfases. Es importante mencionar que no se dispone de extensa literatura sobre los aspectos cuantitativos en interfases agua-polímeros. En contraste, los aspectos termodinámicos y cinéticos de adsorción de iones han sido ampliamente estudiados en interfases metal-solución, como puede apreciarse en el trabajo pionero de Yates *et al.* [162]. En dichos casos, a diferencia de las superficies poliméricas, es posible aplicar fácilmente un voltaje externo conocido, en función del cual se modula la adsorción.

Si se consideran los parámetros de la **Tabla 4.1** y la **Ecuación 4.16**, se obtiene una expresión para pH_{zcp}, como se muestra en la **Ecuación 4.17**.

$$pH_{zcp} \cong \frac{1}{2} \log \left(\frac{N_b \widetilde{K}_b}{N_a \widetilde{K}_a K_w} \right) \quad \text{Ecuación 4.17}$$

La **Ecuación 4.17** predice pH_{zcp} = 3,4 para agua desionizada y pH_{zcp} = 3,8 para Cs = 10⁻³ M.

¹ Los autores usan el término *structure-making ions*.

4.10 Aplicación del modelo para analizar potencial zeta: ajuste de curvas ξ -pH y σ_H -pH

Las isothermas de σ -pH y σ -Cs a pH fijo, presentan importantes similitudes con las respectivas isothermas de potencial zeta, ξ , determinadas para microesferas de PTFE dispersas en solución. En dicho caso, se dispersan las esferas en el medio acuoso dentro de una celada electroforética, se aplica un campo eléctrico y se determinan las velocidades electroforéticas. Del análisis de estas curvas se obtiene el potencial eléctrico, ξ (potencial zeta), sobre la superficie de las microesferas hidratadas, con respecto al seno de la solución. Las isothermas de ξ en función del pH en interfases PTFE-agua fueron estudiadas en detalle por Zimmermann *et al.*, Preocanin *et al.* y, más recientemente, por Barisic *et al.* [151,153,163]. En todos los casos, la forma de las curvas de ξ -pH se asemeja a las de σ -pH obtenidas en esta tesis. En la referencia [153] se muestra que ξ disminuye con Cs (a pH fijo). Por otro lado, en la referencia [151], se midió la contribución de protones e hidroxilos a la carga superficial del PTFE por titulación ácido-base (σ_H). También se reportaron tres isothermas ξ -pH variando Cs a pH fijo para interfases PTFE-agua en la referencia [164]. Todos los

resultados bibliográficos mencionados fueron analizados en el contexto del modelo que se propone en esta tesis.

En consecuencia, se dispone de tres magnitudes relacionadas con las propiedades eléctricas de las interfases PTFE-solución: (ξ , σ_H y Q). Las mismas se pueden determinar en función del pH (a C_s fija) o en función de C_s (a pH fijo). En la **Figura 4.14** se esquematizan las tres magnitudes que se analizan.

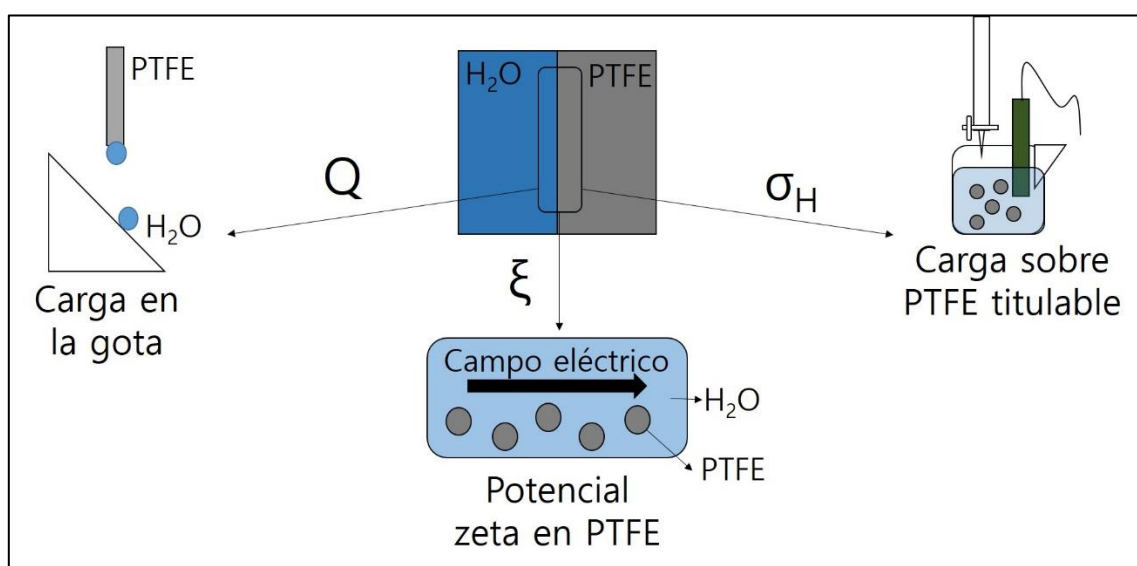


Figura 4.14. Esquema de las tres magnitudes cuyas dependencias con pH y C_s fueron ajustadas con el modelo propuesto.

En los tres experimentos se han observados varias características comunes:

i) la carga superficial del polímero decrece al aumentar el pH, ii) pH_{zcp} está alrededor de 3 y es independiente de C_s en todos los casos, iii) se reportaron tendencias similares respecto de C_s a pH fijo. Por lo tanto, se propone que las

magnitudes ξ , σ_H y σ , determinadas en experimentos independientes por distintos autores, pueden ser ajustadas por el modelo desarrollado en esta tesis. Para ello, se supuso que $\xi = C_1 \sigma$ y $\sigma_H = C_2 \sigma$, es decir, son magnitudes proporcionales. Por otro lado, se usaron los mismos valores de las constantes de equilibrio de la **Tabla 4.1** y solamente se ajustaron los números de sitios superficiales. Como parámetros de ajuste se obtienen $C_1 N_a \gamma$ y $C_1 N_b \gamma$, para las mediciones de ξ , mientras que de los ajustes de σ_H se recuperan $C_2 N_a \gamma$ y $C_2 N_b \gamma$. Los resultados de los ajustes de los datos bibliográficos se muestran en la **Figura 4.15**. Es notable que, dado que C_1 , C_2 , N_a y N_b son constantes, entonces γ debe decrecer con el aumento en Cs. Los valores de los parámetros, recuperados de los ajustes, se resumen en la **Tabla 4.2**.

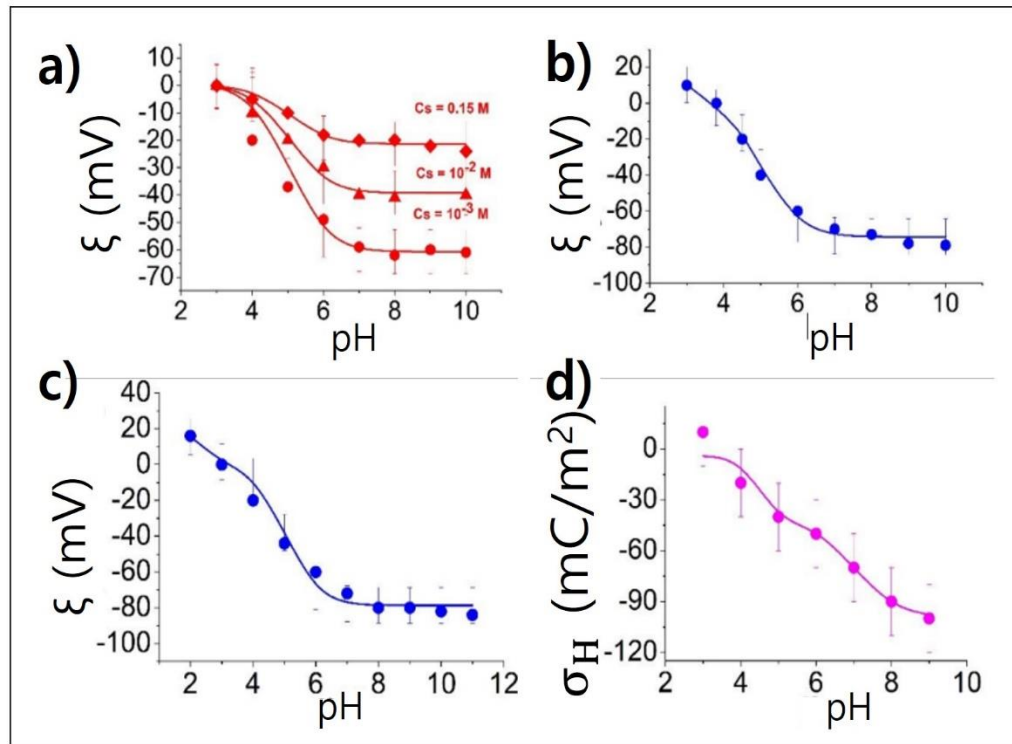


Figura 4.15. Datos extraídos de: a) Gulgonul *et al.* [164], b) Preocanin *et al.* [153], c) y d) Barisic *et al.* [151]. Se muestran las curvas de los ajustes por el modelo.

Tabla 4.2. Parámetros recuperados de los ajustes de la información bibliográfica con el modelo ácido-base. Datos extraídos de: a) [164], b) [153], c) y d) [152]. (*) Los datos bibliográficos no alcanzan el pH_{zcp} y, por lo tanto, los parámetros indicados no se obtuvieron con buena precisión.

	a) ξ (mV)	b) ξ (mV)	c) ξ (mV)		d) σ_H (mC/m²)	
	Cs=5 mM	Cs=0,01 M	Cs=10 ⁻³ M	Cs=10 ⁻² M	Cs=1,5 10 ⁻¹ M	Cs=0,1 M
$C_1 N_a \gamma$ (mV/m ²)	(4,9 ± 0,1)10 ¹⁷	(4,6 ± 0,1)10 ¹⁷	(3,8 ± 0,1)10 ¹⁷	(2,45 ± 0,05)10 ¹⁷	(1,33 ± 0,01)10 ¹⁷	-
$C_1 N_b \gamma$ (mV/m ²)	(14,0 ± 0,2)10 ¹⁷	(68,8 ± 0,1)10 ¹⁷	(8,5 ± 0,1)10 ⁸	(*)	(*)	-
$C_2 N_a \gamma$ (mC/m ²)	-	-	-	-	-	(3,99 ± 0,05)10 ¹⁷
$C_2 N_b \gamma$ (mC/m ²)	-	-	-	-	-	(7,81 ± 0,01)10 ¹⁷
$\overline{K_a}$				9 10 ⁸		
$\overline{K_b}$				10		
K_{Cl}				112		
K_{Na}				2 10 ⁻¹¹		

En definitiva, en esta sección se demostró que el modelo de equilibrio de adsorción propuesto para interpretar los experimentos de LPCE en la gota que se desliza, también puede ser utilizado satisfactoriamente para analizar los experimentos de electroforesis y titulación ácido-base. Esto sugiere que el origen molecular por el cual se generan σ y ξ , sea posiblemente el mismo: el intercambio de protones e hidroxilos entre el polímero y la solución. Más adelante, en este capítulo, se discutirá por qué es posible que haya sitios de adsorción de H^+ y OH^- en la superficie de PTFE.

4.11 Análisis del factor de actividad (γ)

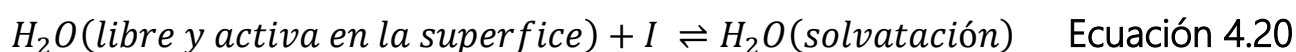
El modelo se puede extender para analizar la variación de la carga superficial en el polímero con C_s , a pH fijo. Tomando en cuenta los parámetros de la **Tabla 4.1** y usando la **Ecuación 4.16**, se observa que $\theta_{A^-} \cong 1000\theta_{AH} \cong 1$ a pH 7. Por lo tanto, la única contribución a σ , a pH 7, está dada por la desprotonación de los grupos ácidos, es decir:

$$\sigma_{pH7} \cong -eN_a\gamma \quad \text{Ecuación 4.18}$$

Por lo tanto, la dependencia con C_s de σ_{pH7} y γ , debe ser la misma (con signos opuestos). Más aún, a pH 7, los factores de actividad pueden obtenerse como función de C_s de acuerdo a la **Ecuación 4.19**, donde σ_{pH7} es la densidad de carga superficial en el polímero a pH 7 y concentración C_s y σ_{pH7}^{ref} es la densidad de carga a pH 7 y C_s mucho menor a 10^{-4} M ($\gamma \rightarrow 1$ cuando $C_s \ll 10^{-4}$ M).

$$\gamma = \frac{\sigma_{pH7}}{\sigma_{pH7}^{ref}} \quad \text{Ecuación 4.19}$$

Surge entonces la pregunta de por qué γ debe decrecer con C_s . Una posibilidad es que la actividad superficial de agua decrezca con C_s y ello haga disminuir a γ . La idea subyacente es que las distintas interacciones de las moléculas de agua con los iones de la sal, harían menos activas a dichas moléculas de agua para participar en los procesos ácido-base. Esto se puede describir matemáticamente como un equilibrio entre agua libre y agua solvatando iones, (asumiendo que la interacción preponderante agua-iones es la solvatación) como se muestra en la **Ecuación 4.20**.



En la Ecuación 4.20, γ corresponde a la fuerza iónica. El proceso posee una constante de equilibrio $Kq = \frac{a_w^{\text{solvatación}}}{a_w^{\text{libre}_I}}$.

La Figura 4.16 ilustra el concepto de agua libre y agua solvatando, en una gota de agua:

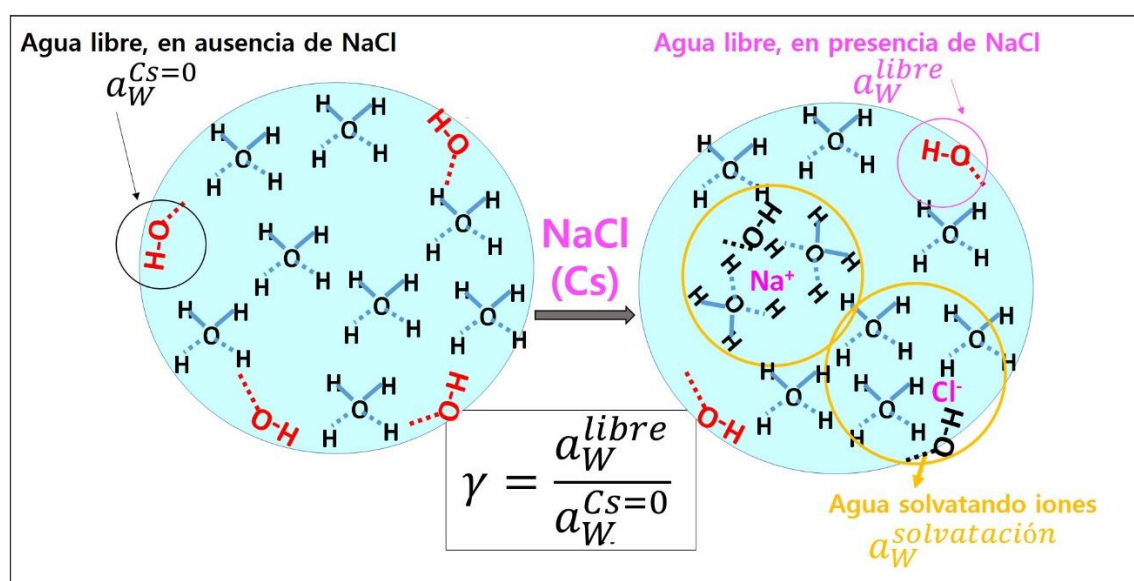


Figura 4.16. Esquema que describe el agua libre en la gota en ausencia de sal añadida (izquierda) y luego de agregar NaCl (derecha). La actividad de agua disminuye por efecto de solvatación de los iones, por lo tanto, el factor de actividad decrece.

Suponiendo que las actividades superficiales del agua libre y el agua de solvatación son iguales a sus respectivas concentraciones, entonces: $a_w^{Cs=0} = a_w^{\text{libre}} + a_w^{\text{solvatación}}$. En este balance, $a_w^{Cs=0}$ es la actividad de agua en ausencia

de sal agregada, a_w^{libre} es la actividad de agua disponible para intercambiar protones e hidroxilos con la superficie de PTFE a concentración de sal C_s y $a_w^{solvatación}$ es la actividad de agua que está solvatando los iones a concentración C_s . Por consiguiente, combinando este balance de masa con la constante de equilibrio asociada al proceso de la **Ecuación 4.20** (Kq), se obtiene la **Ecuación 4.21**.

$$\gamma = \frac{a_w^{libre}}{a_w^{C_s=0}} = \frac{1}{1+KqI} \quad \text{Ecuación 4.21}$$

La dependencia de γ con I que expresa la **Ecuación 4.21** es funcionalmente idéntica a la del rendimiento cuántico de fluorescencia con la concentración de un aditivo, en una situación de *quenching* estático. En otras palabras, la sal tiene el rol de un *quencher* de la electrificación por contacto. El efecto de *quenching* salino es consistente con la solvatación de iones en interfases agua-aire, presentada por Manciu *et al.* y Manciu & Ruckenstein [62,161]. Dichos autores postulan, para analizar resultados de simulaciones de densidad de iones en interfases aire-agua, que ciertos iones inducen la ruptura de la estructura de las moléculas de agua. Clasifican los iones en creadores y disruptores de la estructura del solvente, de acuerdo a las interacciones que se establecen

(referidas en los textos originales como *SM/SB interactions*²). Es interesante el hecho de que el análisis de estos autores es consistente con nuestros resultados de que la adsorción de iones sodio (disruptor de la estructura del solvente) es despreciable frente a la adsorción de las demás especies. El potencial asociado a las interacciones SM y SB no es fácil de predecir dado que no solo dependen de las especies químicas involucradas, sino también de la concentración de las mismas. A pesar de dichas dificultades, los estudios mencionados sugieren que los iones introducen perturbaciones locales a nivel de la interfase en la estructura del solvente, las cuales modifican la actividad del agua y, por lo tanto, su disponibilidad para participar de procesos ácido-base. En este sentido, la **Ecuación 4.21** constituye una propuesta para dar cuenta de todas las posibles interacciones, a partir de un enfoque macroscópico. Éste tiene la ventaja de su fácil implementación para el ajuste de datos experimentales. También permite la comparación del efecto en distintos sistemas, analizando los respectivos valores de K_q .

La **Ecuación 4.21** se usó para ajustar los resultados obtenidos en esta tesis y por los autores que abordaron el efecto de Cs [40,144,164]. Los ajustes se muestran en la **Figura 4.17**. Es notable que el modelo propuesto provee una buena interpretación para el decrecimiento del valor absoluto de la densidad

² SB/SM proviene de los términos usados en inglés *structure-making* y *structure-breaking interactions*.

de carga reportado años atrás por Yatsuzuka *et al.* como función de la conductividad eléctrica de la solución acuosa [144]. En el caso de los datos reportados por Helseth [40], el modelo provee un buen ajuste en el rango donde $C_s > 10^{-4}$ M. Probablemente los efectos de doble capa eléctrica tengan que ser incorporados al modelo en la expresión de γ , para una correcta descripción en todo el rango de concentraciones. En rigor, γ debe dar cuenta de todas las interacciones que no son incluidas de forma explícita en las relaciones constitutivas del modelo, a saber: i) interacciones electrostáticas entre iones en la solución acuosa, como aquellas consideradas en el modelo de Debye–Hückel para sistemas no ideales, ii) interacciones electrostáticas entre la superficie del PTFE cargada y las especies en solución, que dan origen a la doble capa eléctrica, iii) interacciones entre iones y el solvente en la interfase. A pesar de que todas las interacciones afectan el valor de γ , en este modelo solo se tienen en consideración las interacciones iones–solvente. Esto es así porque se hace foco, como una primera aproximación a un problema complejo, en el rol del agua para capturar–liberar protones e hidroxilos en la interfase con PTFE. En términos cuantitativos, dado que K_q está en el orden de $10\text{--}10^2 \text{ M}^{-1}$ para NaCl (ac) y KCl (ac), se espera que el efecto de C_s sea notorio para $C_s > 10^{-2} \text{--} 10^{-1}$ M. Mientras que para CaCl_2 (ac), K_q está en el orden de $10^2 \text{--} 10^3 \text{ M}^{-1}$ y se predice

que los efectos de *quenching* ocurran a valores de C_s menores, en el orden de $10^{-2} - 10^{-3}$ M.

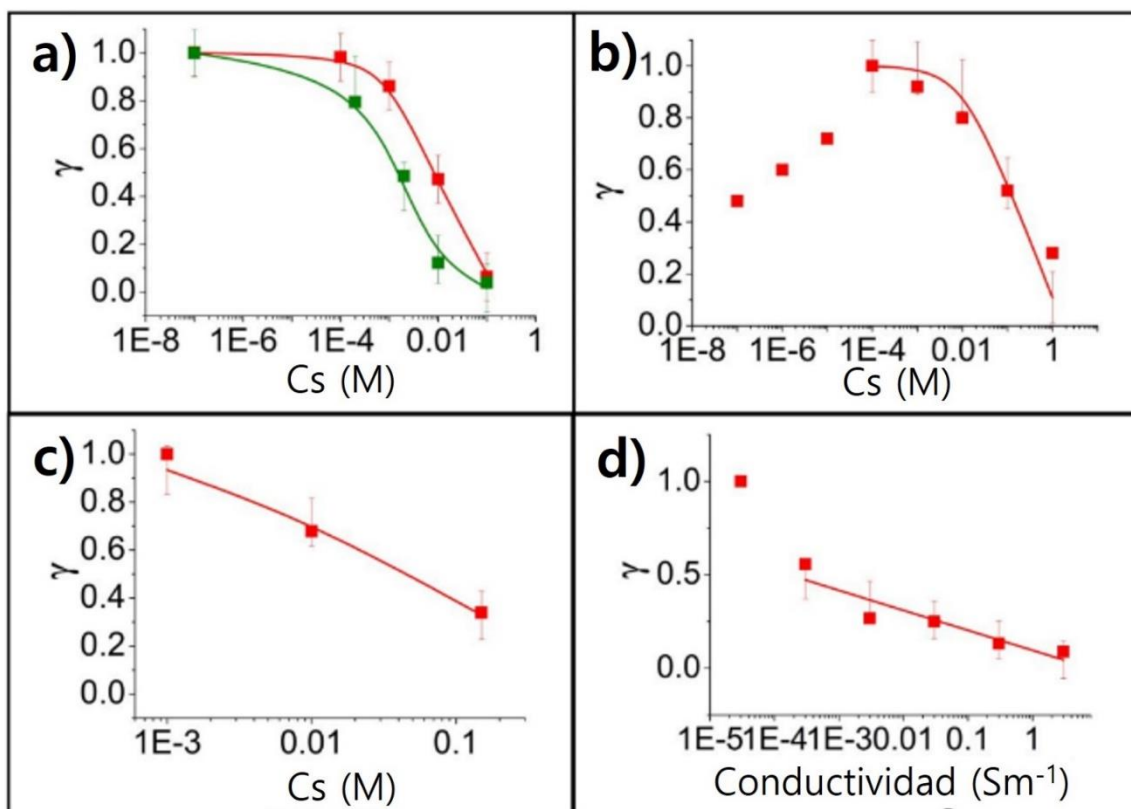


Figura 4.17. Ajustes del factor de actividad calculado por el modelo de *quenching* salino. Los datos en a) fueron medidos en esta tesis (rojo: adición de NaCl, verde: adición de CaCl_2). $K_q(\text{NaCl}) = 120 \text{ M}^{-1}$. $K_q(\text{CaCl}_2) = 632 \text{ M}^{-1}$. El resto de los datos se extrajeron de: b) [40] $K_q = 8,2 \text{ M}^{-1}$, c) [164] $K_q = 23 \text{ M}^{-1}$ y d) [144] $K_q = 1792 \text{ m/S}$.

En resumen, los efectos superficiales analizados están íntimamente relacionados con la ruptura de la simetría del solvente en contacto con una fase adyacente. Muy presumiblemente exista también influencia de efectos tales como el confinamiento en zonas donde hay cavidades y poros superficiales, de

las interacciones hidrofóbicas–hidrofílicas entre las fases en contacto, de afinidades específicas de los solutos en solución por la superficie, entre otros. Todos los factores mencionados son muy particulares de la interfase considerada y, por lo tanto, la extensión del modelo presentado a otras superficies puede realizarse, si se toman en cuenta los recaudos del caso.

Más allá de las condiciones específicas de cada interfase, es importante destacar que el concepto de general de *quenching* de la actividad de agua superficial, introducido en esta tesis, puede aplicarse a cualquier sistema polímero–solución. Por ejemplo, durante la escritura de la tesis, Helseth adaptó el modelo de *quenching*, tomado de nuestro artículo de Langmuir 2022 [165], a derivados de PTFE e incorporó detalles la doble capa eléctrica [166].

4.12. Efecto de *quenching* a pH extremos

Considerando que se logró elaborar una interpretación de la dependencia de γ con C_s , ahora es posible analizar la dependencia con el pH para σ y extender el rango de análisis a $\text{pH} > 11$. Tanto Helseth [40] como Nie *et al.* [150] reportan tendencias similares a las observadas en esta tesis en la carga del polímero con el pH. Sin embargo, en el trabajo de Helseth se describe una disminución significativa del valor absoluto de la carga cuando el pH se

incrementa por arriba de 11. En el trabajo de Nie *et al.* se obtuvo un resultado similar, pero el decrecimiento es menos notorio. En lo que concierne a las curvas de potencial zeta en función del pH, los resultados experimentales de otros autores, ya citados, muestran una saturación de ξ a pH entre 8 y 11. Por otra parte, los cálculos realizados en interfases agua-aire y hielo-agua líquida, informados en los trabajos de Manciu & Ruckenstein [62] y Daigle [167] predicen un decrecimiento en $|\xi|$ a pH mayor a 10, en concordancia con la predicción de nuestro modelo de *quenching*.

El modelo propuesto en esta tesis predice el cambio de régimen a pH mayor a 11 (para PTFE) en las isothermas σ -pH y ξ -pH, como consecuencia de un incremento significativo en la fuerza iónica del medio acuoso. En otras palabras, a $\text{pH} > 11$ se espera que el efecto de *quenching* sea importante. La fuerza iónica relativamente alta a $\text{pH} > 11$ está dada por la presencia de los iones Na^+ y OH^- . Por este motivo, se espera un decrecimiento considerable de γ , y por lo tanto de σ , con el pH del medio acuoso, en el régimen de pH altos ($\text{pH} > 11$ para PTFE). El modelo predice a qué valor de pH se espera el cambio de régimen. Si la dependencia de γ con C_s está dada por la **Ecuación 4.21**, entonces, para que exista un decrecimiento importante de γ , debe satisfacerse la condición $I > 1/Kq$. Dado que en PTFE, Kq está en el orden de $10^2 - 10^3 \text{ M}^{-1}$ en el caso de NaCl,

entonces el cambio de régimen se espera para $I > 10^{-3} - 10^{-2}$ M. Este régimen corresponde, en el caso de $C_s = 0$, a $\text{pH} < 2-3$ y $\text{pH} > 11-12$.

En el régimen a pH ácido, no es posible desacoplar el efecto *quenching* de la adsorción de protones, que compiten con la adsorción de hidroxilos, debido a la gran afinidad de la superficie por estos últimos que se refleja en $\widetilde{K}_a \gg \widetilde{K}_b$. Esto significa, en otras palabras, que, a pesar de la baja concentración de hidroxilos en medio ácido, la enorme afinidad de la superficie por dichos iones permite la competencia con los protones. Por otro lado, a pH básico, no es posible que exista la misma competencia dado que los protones, no solo están a baja concentración, sino que, además, tienen poca afinidad por la superficie. Por lo tanto, el efecto de *quenching* que se postula puede ser claramente observado, en el régimen básico, únicamente a pH mayor a 11. Estas características se ven más claramente en la **Figura 4.18**, donde se solapan los datos experimentales con las predicciones del modelo a pH básico.

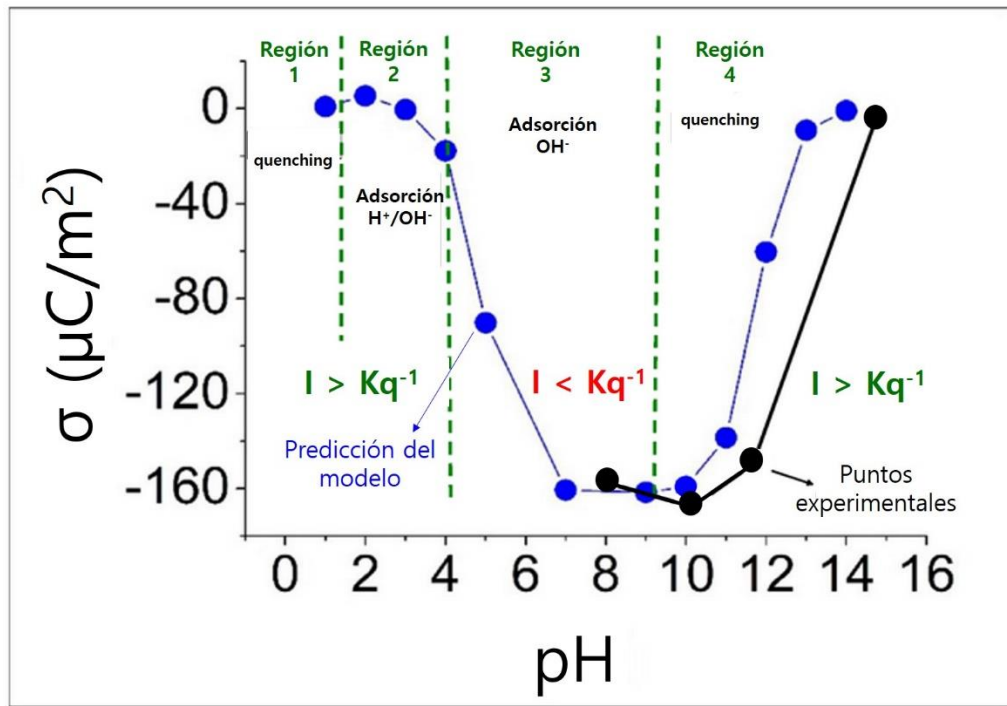


Figura 4.18. Resultados experimentales de densidad de carga en función del pH a $C_s=0$ y $\text{pH}>7$ (en negro). Predicción del modelo en el rango $1<\text{pH}<14$ (en azul).

Se pueden identificar cuatro regiones en función del pH:

Región 1) A $\text{pH} < 2$, $\sigma > 0$, caracterizada por la protonación de la superficie. No obstante, los valores de σ son cercanos a cero por el efecto de *quenching* predicho a $I > 1/Kq$.

Región 2) $2 < \text{pH} < 3.5$. Protones e hidroxilos se adsorben sobre PTFE y a $\text{pH} = \text{pH}_{zcp} \approx 3$, $\sigma = 0$, como resultado del balance entre la protonación y la desprotonación. El efecto de *quenching* es despreciable debido a que $I < 1/Kq$.

Región 3) Cuando $3,5 < \text{pH} < 10$, $\sigma < 0$, el fenómeno está determinado por la adsorción de hidroxilos (o la desprotonación). El efecto de *quenching* es despreciable, dado que $I < 1/K_q$.

Región 4) A $\text{pH} > 11$ se satura la superficie de hidroxilos y predomina el efecto de *quenching*, ya que $I > 1/K_q$.

La descripción anterior se puede aplicar también para describir las isothermas de potencial zeta en el régimen extendido de pH. El modelo de *quenching* predice el decrecimiento de σ con pH en los extremos, particularmente a $\text{pH} > 11$ en PTFE, en coincidencia con las simulaciones de Manciu *et al.* para interfases agua-aire [161]. Si bien la descripción macroscópica omite detalles microscópicos, es fácil de utilizar en distintas situaciones. Por ejemplo, un único parámetro, K_q , determina el cambio de régimen donde los efectos de fuerza iónica predominan sobre los de pH, lo cual constituye una herramienta práctica para una primera aproximación al estudio de la electrificación por contacto en interfases polímero-solución.

4.13 Origen de la electrificación por contacto en PTFE

En esta sección se discute el posible origen de los grupos ácido-base en la superficie de PTFE. Dicha discusión se hace mediante una hipótesis específica,

generada en esta tesis, relacionada con las características de la polimerización empleada por la empresa DuPont para obtener Teflon. En la medida de nuestro conocimiento, es la primera vez que dicha hipótesis se utiliza para interpretar la electrificación por contacto en PTFE.

El politetrafluoroetileno (PTFE) conocido como Teflon, nombre comercial para el PTFE producido por DuPont, está formado –en su seno– por cadenas 3D de uniones $-\text{CF}_2-$ ramificadas. El Teflon es mecánicamente dúctil y robusto bajo las condiciones habituales de trabajo en laboratorios y talleres de tornería. Desde el punto de vista químico, se lo suele considerar inerte, al menos cuando se lo utiliza en medios de baja fuerza iónica, pH moderados y temperaturas cercanas a la ambiente. Claramente, dicha falta de actividad química se asocia con la estructura del material que consiste en unidades repetitivas de difluormetileno ($-\text{CF}_2-$). Puede entonces parecer sorprendente que el Teflon presente la mayor actividad para electrificación por contacto, entre los polímeros más comunes. Las preguntas a discutir son: 1) ¿por qué el Teflon presenta electrificación por contacto?; 2) ¿por qué la electrificación depende del pH y exhibe un pH_{Zcp} ? Nuestra propuesta/hipótesis, como respuesta a dichas preguntas, se basa sobre los argumentos elaborados a continuación.

En principio, es necesario enfatizar que la electrificación por contacto es un proceso superficial. En consecuencia, es indispensable analizar la

composición de la superficie del polímero. Si se asume que los grupos $-\text{CF}_2-$ no presentan química ácido-base significativa, entonces debe considerarse la posible presencia de otros grupos en la superficie del PTFE, con dichas propiedades. Se discute entonces, qué otros grupos funcionales podrían estar presentes.

Pianca *et al.* informaron la presencia de distintos grupos terminales en las cadenas de polímeros fluorados, como el PTFE, que provienen de reactivos utilizados durante diferentes etapas de la polimerización [168]. Grupos químicos como el carboxilo ($-\text{CF}_2-\text{COOH}$), amida ($-\text{CF}_2-\text{CONH}_2$), perfluorovinilo ($-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$), fluoruro de acilo ($-\text{CF}_2-\text{COF}$), difluorometilo ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$) y etilo ($-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) fueron identificados por técnicas espectroscópicas (FTIR y RMN) en el PTFE [169–171]. Es decir que, para abordar el problema, debe tenerse en cuenta el proceso de polimerización para la síntesis del material utilizado. El PTFE empleado en esta tesis fue producido por DuPont y, por lo tanto, debemos estudiar el mecanismo de la síntesis de Teflon realizada por dicha empresa.

El compuesto de partida para la síntesis es el cloroformo. La misma comienza fluorando el cloroformo con ácido fluorhídrico y generando CF_4 . Si el proceso se hace en fase gaseosa, con altas presiones en atmósfera inerte, es posible formar la especie $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, tetrafluoroetileno (gas). La obtención y

estabilización de C_2F_4 (g) requieren normas especiales de seguridad, debido a su toxicidad y reactividad en presencia de oxígeno.

El $CF_2=CF_2$ (g), estabilizado en atmósfera inerte con eliminación de trazas de O_2 (g), conduce a la obtención de Teflon. Para ello, es necesaria la ruptura homolítica del doble enlace, para generar radicales que se comienzan a unir, formando cadenas de unidades CF_2 . Se trata entonces de una polimerización radicalaria, utilizando iniciadores para la producción de radicales libres que atacan los dobles enlaces originando las cadenas en crecimiento, y la consecuente polimerización. Para incorporar los iniciadores, se suele dispersar la mezcla de CF_4 (g)–gas inerte en solución acuosa (con la ayuda de surfactantes), donde se encuentran disueltos los iniciadores. Comúnmente se utiliza persulfato, que se homoliza formando iones radicales $SO_4^{\cdot-}$. La reacción radicalaria conduce entonces a la formación de uniones $-CF_2-CF_2-$, que necesariamente presentan grupos terminales conteniendo sulfato orgánico en forma de éster, es decir $-CF_2-CF_2-CF_2-O-SO_3^-$. A continuación el éster se hidroliza para eliminar el azufre, generando $-CF_2-CF_2-CF_2-OH$ (y ácido sulfúrico). Finalmente, una siguiente etapa de hidrólisis conduce a la formación de grupo carboxilo terminal: $-CF_2-CF_2-CF_2-COOH$. En otros casos se adicionan, también, iniciadores basados en compuestos de amonio orgánico. En dichos casos, se forman grupos terminales amida. Por lo tanto, es de esperar la presencia de grupos terminales carboxilos

y amidas. Los pasos descriptos se esquematizan, para el caso del iniciador persulfato, en la Figura 4.19.

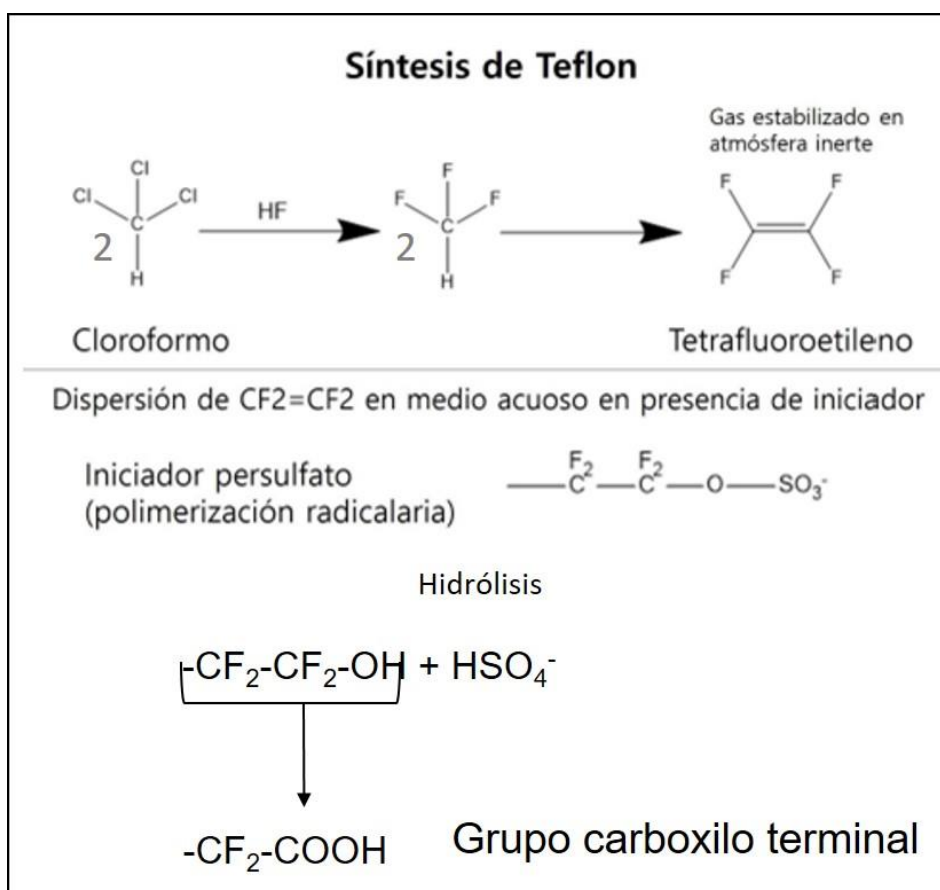


Figura 4.19. Síntesis de Teflon empleando iniciador persulfato.

Las estructuras de los dos posibles grupos terminales se ilustran en la Figura 4.20.

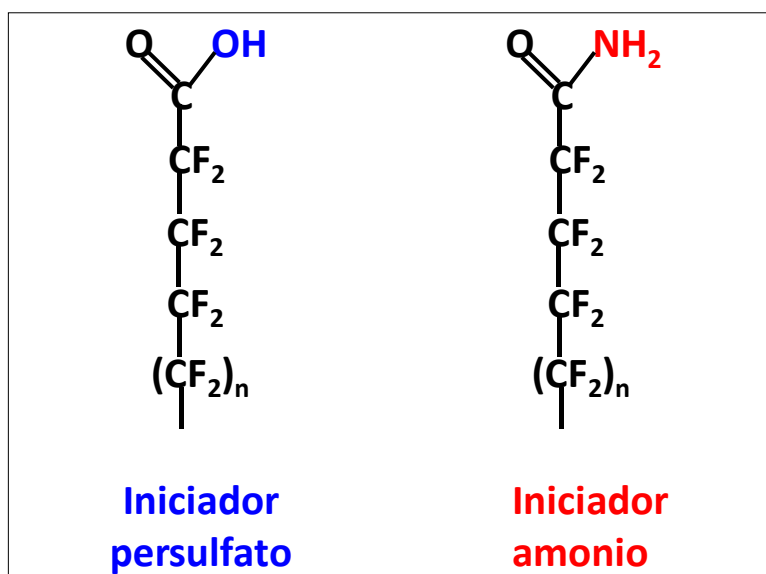


Figura 4.20. Grupos terminales formados durante la polimerización radicalaria de tetrafluoroetileno para la obtención de Teflon.

En definitiva, el Teflon no es solo $-\text{CF}_2-$, sino que presenta grupos terminales carboxilos y amidas. Se enfatiza que la presencia de estos grupos no se debe a impurezas en las materias primas, si no en la utilización *ad hoc* de iniciadores, necesarios en la primera etapa de la polimerización. Es decir que la generación de grupos terminales carboxilos y amidas es inherente al proceso de síntesis utilizado por DuPont.

Los grupos terminales son minoritarios en comparación con las cadenas fluoradas y por lo tanto no afectan las propiedades del seno del material. Sin embargo, su presencia en la superficie puede dar lugar a los procesos de transferencia de protones–hidroxilos hacia la solución externa, propuestos en esta tesis como origen de la electrificación por contacto polímero–solución. El

grupo carboxilo puede desprotonarse mientras que las amidas pueden tomar protones (tener en cuenta que es una base muy débil), induciendo así la carga en la gota. Dado que la fuerza del carboxilo como ácido es muchísimo mayor que la de la amida como base, se espera que, a pH neutro, la superficie se desprotone, transfiriendo carga positiva a la solución externa, tal como hemos observado. Por ejemplo, la relación entre la constante ácida, K_a , del ácido acético y la constante básica, K_b , de la acetamida es del orden de $K_a/K_b \sim 10^8$ ($pK_a = 4.8$, $pK_b = 14.5$). Por lo tanto, para protonar la superficie del Teflon es necesario poner a la superficie en contacto con una solución fuertemente ácida. Estas observaciones, incluyendo la relación K_a/K_b mencionada (idéntica a la relación K_a/K_b recuperada del ajuste de datos con el modelo (ver **Tabla 4.1**), son totalmente coincidentes con los resultados experimentales descriptos en esta tesis.

La transferencia de protones hacia o desde la gota, involucrando los grupos terminales donores (ácidos) o aceptores (básicos) de H^+ en la superficie del polímero, se favorece por la falta de simetría o completitud de las uniones puente de hidrógeno en la *superficie* de la gota. Se enfatiza el hecho de que la electrificación se trata de un proceso superficial. En efecto, desde el punto de vista del polímero, los grupos terminales superficiales jugarían un rol central; desde el punto de vista de la gota, la ruptura de la simetría en puentes

hidrógeno facilita que se acepten o donen grupos H^+ u OH^- . La Figura 4.21 esquematiza estas ideas.

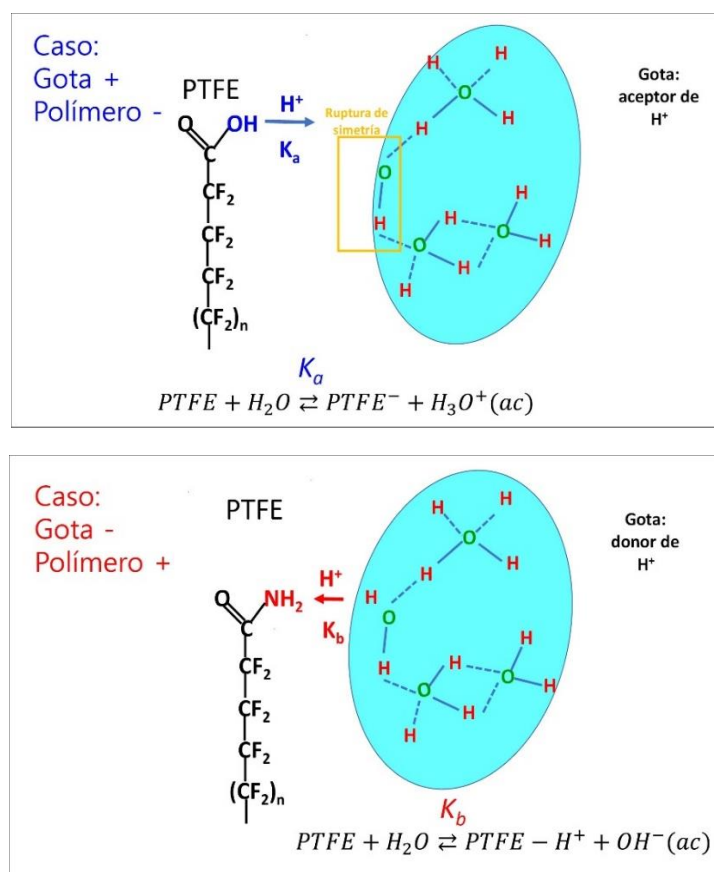


Figura 4.21. Esquema de los procesos ácido-base entre la gota de agua y los grupos terminales de PTFE.

En conclusión, al menos para el caso del PTFE, es posible señalar la presencia de grupos carboxilo y amidas, como posibles responsables de los sitios ácido-base propuestos en nuestro modelo. La detección de los mismos no es fácil y, en nuestro caso, solo mediante XPS se pudo identificar la presencia de

especies de oxígeno con dobles enlaces, compatibles con grupos carboxilos. La identificación de carboxilos y amidas en PTFE mediante FTIR–ATR ha sido informada por Pianca *et al.* [168]. En nuestra opinión, dicha detección no es sencilla y requiere ser optimizada, poniendo a punto una serie importante de detalles experimentales, como el control de la atmósfera, humedad, etc.

4.14 Modificación de la electrificación del PTFE e inducción de la misma en un polímero inerte

A partir de la hipótesis desarrollada en la sección anterior, surge una línea de acción para mejorar la eficiencia de la electrificación por contacto. Una pregunta relevante es si, modificando las propiedades físico-químicas de la superficie, es posible incrementar la carga adquirida por el polímero o si es posible inducir esta propiedad en polímeros que no se cargan por contacto de forma espontánea. En consecuencia, se propuso modificar la superficie del PTFE con sustancias capaces de donar protones al medio acuoso. Se expuso el PTFE a las sustancias mostradas en la **Figura 4.22**. Estas moléculas se eligieron por ser ácidos y alcoholes fluorados y sin fluorar. La hipótesis que llevó a su elección es que, en todos los casos, es posible la donación de protones hacia el agua.

Además, las sustancias fluoradas tienen mayor propensión a donar protones ya que el flúor aumenta su carácter ácido por efecto inductivo. De esta forma, se procuró, en primer lugar, aumentar la cantidad de carga generada, con respecto a PTFE prístino.

En segundo lugar, se buscó inducir electrificación por contacto en un polímero que no la exhibe, a partir de introducir, durante su síntesis, moléculas con la funcionalidad apropiada. Para ello se llevó a cabo la síntesis del poli(estireno-co-divinilbenceno) (PSD) con el objetivo de probar si un sistema sin grupos donores o aceptores de protones se electrifica por contacto con gotas de agua. Adicionalmente, se añadieron las mismas sustancias de la **Figura 4.22** al medio de síntesis de PSD para evaluar si éstas introducen modificaciones superficiales que promuevan la adquisición de carga por contacto con la solución.

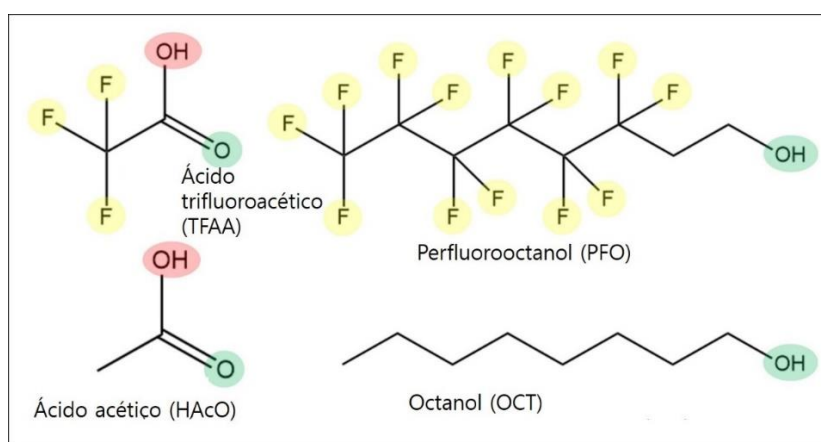


Figura 4.22. Sustancias con las cuales se trataron el PTFE y el PSD.

Para el tratamiento del PTFE, se expusieron las superficies a las sustancias de la **Figura 4.22** puras durante dos horas. Luego, se dejaron secar las muestras a temperatura ambiente.

La síntesis de PSD se llevó a cabo según la reacción presentada en la **Figura 4.23**.

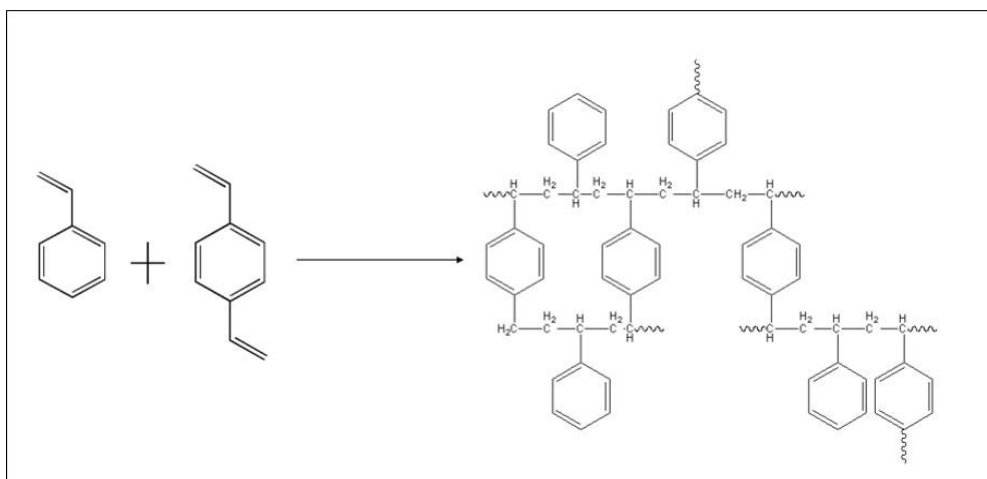


Figura 4.23. Reacción de polimerización de estireno y divinilbenceno para obtener poli(estireno-co-divinilbenceno) (PSD).

Se realizó la síntesis en cloruro de metileno por vía radicalaria, en presencia de peróxido de benzoilo (PB) como iniciador. El PSD se sintetizó en forma de *film* sobre aluminio, bajo flujo de nitrógeno a 120°C. El dispositivo experimental para la síntesis y una foto de una muestra de PSD obtenida se

muestran en la **Figura 4.24**. En la **Tabla 4.3** se presentan la composición de monómeros, iniciador, solvente y ácidos y alcoholes añadidos para la síntesis de los *films*. La mezcla de reactivos se agregó sobre el aluminio adentro del contenedor donde ocurre la reacción. Se dejó reaccionar bajo flujo de nitrógeno a 120°C por dos horas.

Tabla 4.3. Composición de las mezclas de reacción utilizadas para obtener PSD, en presencia y ausencia de ácidos y alcoholes.

Polímero	TFAA (μL)	PFO (μL)	HAcO (μL)	OCT (μL)	DVB (μL)	Sty (μL)	PB (mg)	CH ₂ Cl ₂ (μL)
PSD	-	-	-	-	93	100	33.3	1807
PSD TFAA	26	-	-	-	93	100	33.3	1781
PSD PFO	-	72	-	-	93	100	33.3	1735
PSD HAcO	-	-	19	-	93	100	33.3	1788
PSD OCT	-	-	-	52	93	100	33.3	1755

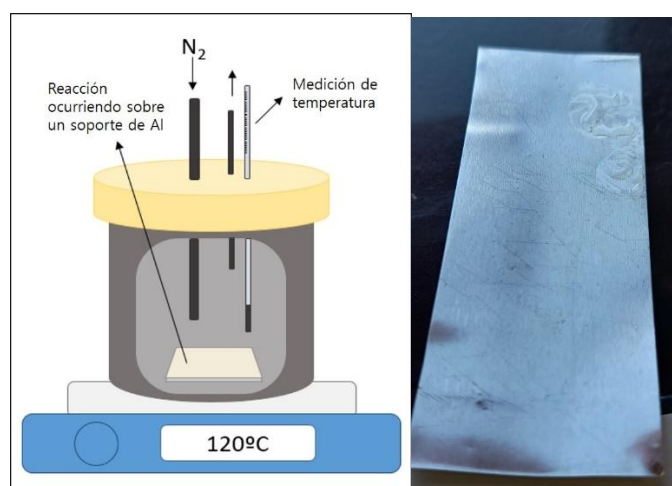


Figura 4.24. Setup experimental para la síntesis de PSD (izquierda). *Film* de PSD sobre aluminio (derecha).

Como resultado del tratamiento de PTFE se obtienen muestras que no difieren en apariencia a las originales. Por otro lado, como producto de la síntesis del PSD se obtienen *films* transparentes y amarillentos, quebradizos con apariencia vítrea.

La **Figura 4.25** muestra imágenes de AFM de PTFE y PSD, antes y después de los tratamientos con los ácidos y alcoholes. Las muestras presentan modificaciones luego de los tratamientos, los cuales generan cambios en su rugosidad.

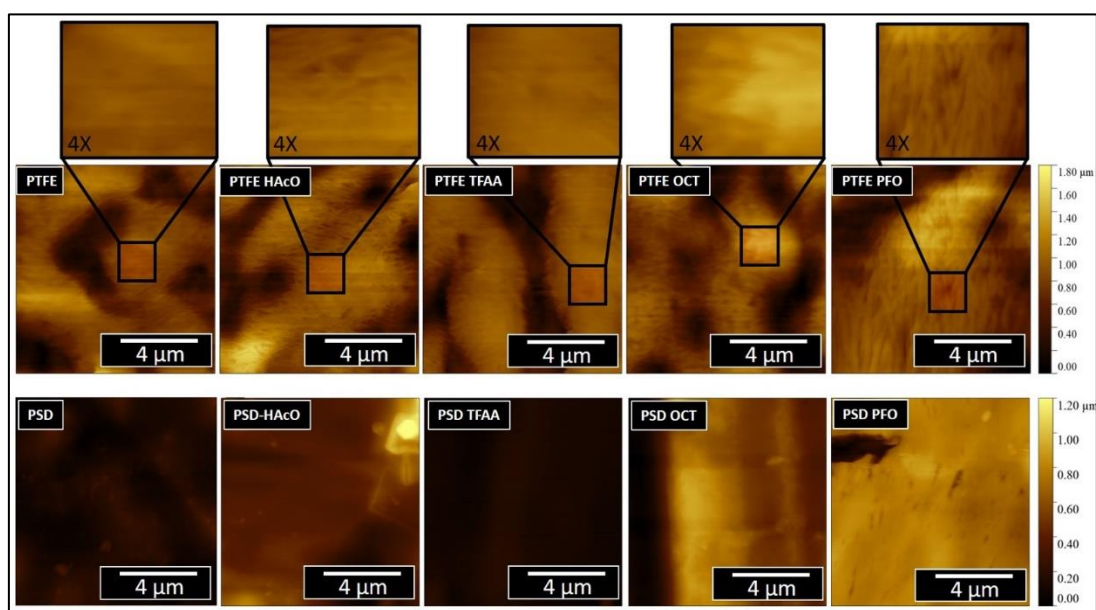


Figura 4.25. Imágenes de AFM de las muestras de PTFE y PSD.

En la **Figura 4.26** se presentan los espectros de FTIR-ATR. En la **Figura 4.26.a)** se indican las señales asignadas a PSD. En todos los casos los espectros

son ruidosos. Esto puede atribuirse a que los *films* formados son muy finos, o bien a que no toda el área del soporte de aluminio está totalmente cubierta con polímero. En consecuencia, es difícil detectar diferencias sutiles entre muestras. Sin embargo, la señal correspondiente a los estiramientos de los carbonos aromáticos –referenciada como (1)– tiene corrimientos en las muestras donde se agregó ácido acético y octanol en el medio de síntesis. Por otro lado, en la **Figura 4.26.b)** se observa que los espectros de PTFE son menos ruidosos que los de PSD y no se observan diferencias importantes entre los espectros de las distintas muestras.

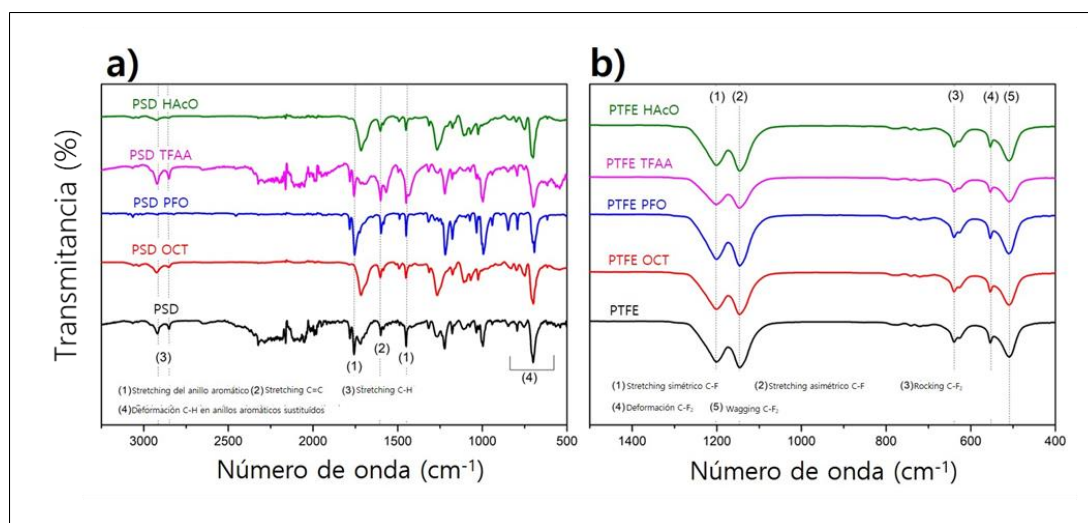


Figura 4.26. a) Espectros de FTIR–ATR de PSD, sintetizado en presencia y ausencia de ácidos y alcoholes. **b)** Espectros de FTIR–ATR de PTFE, prístino y expuesto a los ácidos y alcoholes.

La **Figura 4.27** ilustra los resultados de XPS. Para PTFE se siguió la señal de O1s (**Figura 4.27.a**), donde se observa un incremento notable en las muestras

tratadas con ácidos. En el caso de PSD, se analizaron las señales de F1s, en donde el aumento, al tratar con ácidos y alcoholes, es muy pequeño, o directamente no se detecta.

Que los resultados de la **Figura 4.26** no arrojen resultados concluyentes no implica que el tratamiento no genere ninguna modificación en las muestras. Debe tenerse en cuenta que FTIR–ATR es una técnica que evalúa regiones con relativamente baja localización y más allá de las primeras capas atómicas. En los análisis por XPS se evalúan unas pocas capas atómicas de superficie. Por este motivo, XPS es más adecuada que FTIR–ATR para detectar este tipo de modificaciones.

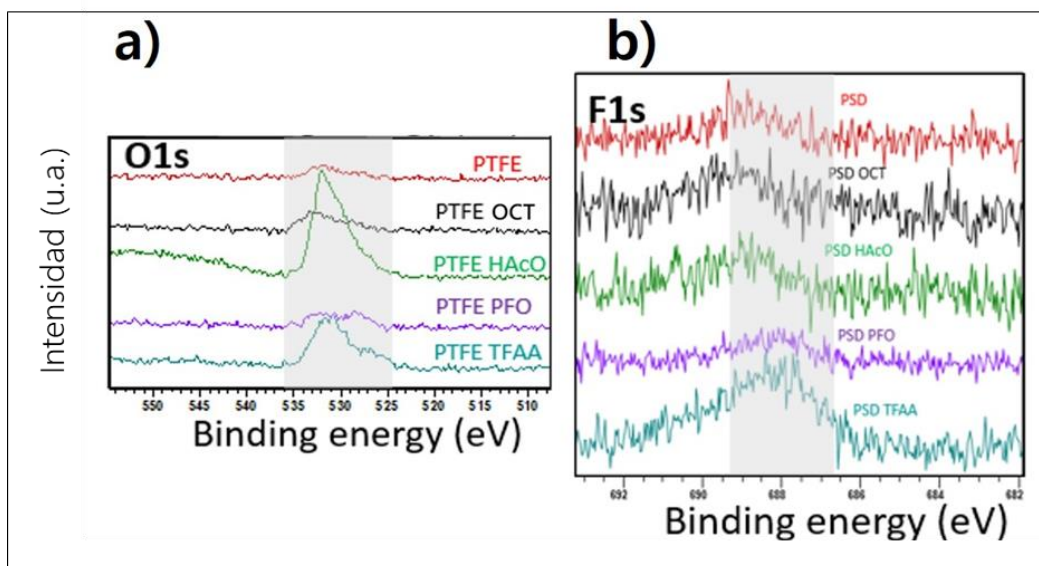


Figura 4.27. a) Espectro de XPS de O1s de las muestras de PTFE. b) Espectro de XPS de F1s de las muestras de PSD. En gris se sombrean las regiones donde se esperan las señales de oxígeno y de flúor respectivamente.

Los resultados de la medición de la carga adquirida por cada polímero, relativa a la carga del PTFE sin tratar, se muestran en la **Figura 4.28.a)**.

En el caso del PSD, ni el polímero puro ni el preparado en presencia de octanol o ácido acético, se cargan en contacto con el agua. Sin embargo, se logró inducir esta propiedad en el polímero cuando se sintetizó en presencia de sustancias fluoradas (TFAA y PFO). Esto es coherente con la presencia de señales de flúor en ambas muestras, detectadas por XPS. Es posible que las sustancias tratantes interactúen con el polímero, aunque también es esperable que el ácido trifluoroacético se adicione a los dobles enlaces del estireno y/o divinilbenceno. En el caso de la adición a la doble unión del estireno no podría polimerizar, mientras que en el caso del divinilbenceno (monómero bidentado), si bien una doble unión podría reaccionar, resta otra doble unión que permite continuar la polimerización. En el caso de PTFE, se logró incrementar la señal en todos los casos respecto del polímero original, aunque no se puede establecer la misma correlación con los resultados de XPS que se hizo con el PSD. Es posible que, o bien las muestras tratadas con alcoholes exhiban mayor señal, o bien el ácido trifluoroacético se evapore rápidamente de la superficie y que, por lo tanto, la señal de las respectivas muestras sea apenas mayor que la del PTFE sin tratar.

En la **Figura 4.28.b)** se graficó la densidad de carga en función del ángulo de contacto de agua de la muestra en aire (WCA). Es notable que ambas variables guardan algún tipo de relación, aunque los experimentos realizados no son suficientes para afirmar si la variación de WCA es lo que produce un cambio en la carga adquirida. Cabe mencionar que la densidad de carga se calculó utilizando el área de contacto gota polímero calculada a partir del WCA correspondiente. En todo caso, la relación entre la carga y WCA continúa siendo materia de discusión para futuros trabajos.

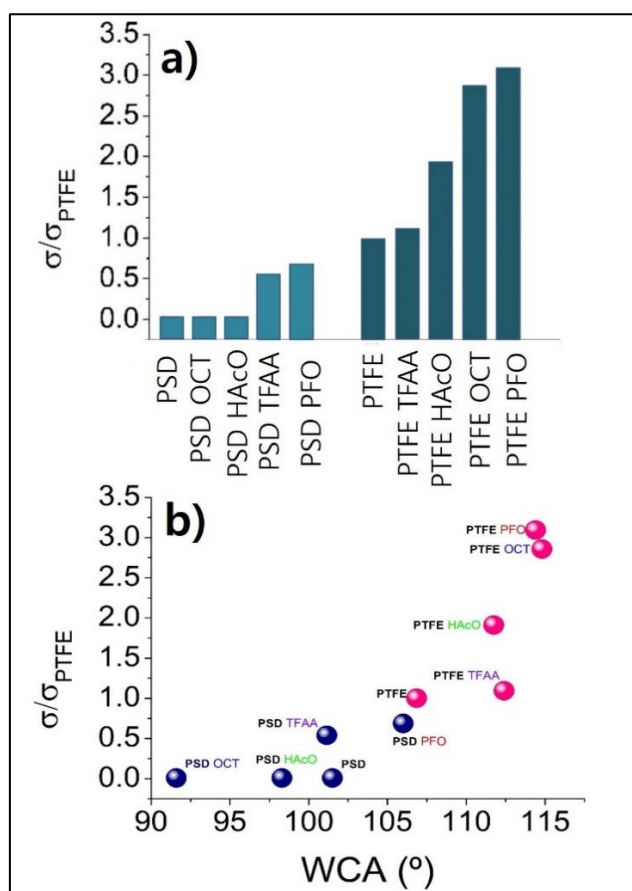


Figura 4.28. a) Densidad de carga superficial de cada muestra relativa a la densidad de carga del PTFE virgen. **b)** Densidad de carga relativa en función de WCA.

Anteriormente se explicó que existe la posibilidad de que el TFAA se adicione a los dobles enlaces del Sty o del DVB. Para verificar dicha hipótesis, se llevó a cabo la reacción entre el monómero estireno y ácido trifluoroacético en las mismas condiciones utilizadas para la formación de los *films* de PSD, pero en ausencia de iniciador. La reacción ocurre muy vigorosamente con liberación de calor. Se obtiene un precipitado de color blanco. En bibliografía se informa que el producto de la reacción mayoritario es el de la adición a la doble unión del TFAA, lo cual origina el éster correspondiente (**Figura 4.29**) [172], aunque también se informa que las moléculas obtenidas tienen una fuerte dependencia con la temperatura. Dado que, en nuestro caso, la reacción es muy exotérmica, es posible que se haya obtenido una mezcla de productos de reacción.

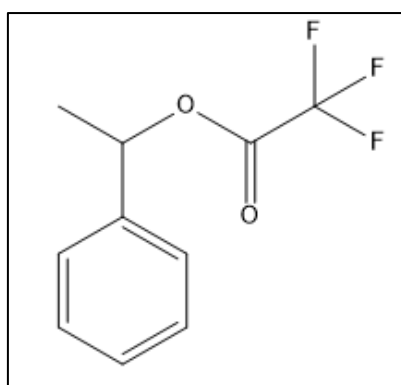


Figura 4.29. Estructura del producto mayoritario de la reacción entre Sty y TFAA, según Throssell *et al.* [172].

En la **Figura 4.30** se presentan los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C . En el espectro de RMN- ^1H (**Figura 4.30.a**) se evidencia la presencia de protones vecinos al grupo CF_3 , ya que la señal aparece desdoblada y por lo tanto debería acoplar con flúor. Por su multiplicidad (cuarteto), podría inferirse la presencia de un grupo CF_3 vecino. Por otra parte, en el espectro de RMN- ^{13}C (**Figura 4.30.b**), se puede observar una señal que resuena alrededor de 40 ppm. La misma podría tratarse de un metino vecino a OCOCF_3 , consistente con la estructura de éster. Sin embargo, no se observó la señal correspondiente al grupo metilo, producto resultante de la adición. Si bien dicha información no es suficiente para elucidar la estructura completa, se puede afirmar que, de la reacción entre Sty y TFAA, se obtiene al menos un producto fluorado. Este hecho, en el contexto de la formación de *films* en presencia de TFAA, indica que se genera un polímero fluorado entrecruzado. Una posibilidad es que reaccione el TFAA con el Sty, en cuyo caso no se obtendría el copolímero, mientras que la otra alternativa es que el TFAA reaccione con el DVB y la síntesis conduzca a una red con menor grado de entrecruzamiento que el PSD original.

En contraste, al añadir los otros ácidos y alcoholes al medio de síntesis, no se espera la formación de otras sustancias. En estos casos, es razonable que se forme PSD y que existan interacciones intermoleculares con los agentes añadidos. También se podrían analizar posibles modificaciones en el largo de

cadena y el grado de entrecruzamiento del PSD en presencia de dichas sustancias.

Aunque estudiar los hechos mencionados y su influencia en la electrificación por contacto es por demás interesante, esto constituye un proyecto en sí mismo que va más allá del alcance de esta tesis. Se plantea continuar con la investigación estructural como perspectiva.

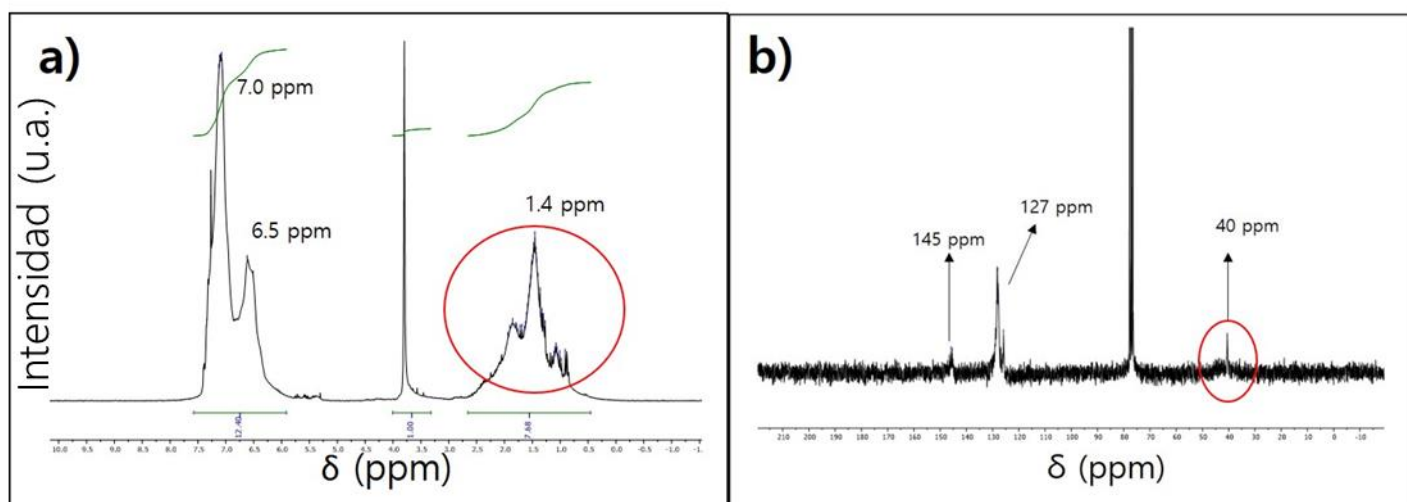


Figura 4.30. a) Espectro de ^1H RMN del producto de reacción entre estireno y TFAA. En rojo se señala la señal de protones, que se desdobla en un cuarteto, por acoplar con flúor. b) Espectro de ^{13}C RMN del producto de reacción entre estireno y TFAA. En rojo se resalta la señal de carbono vecino a éster.

En resumen, si bien es difícil precisar qué tipo de modificación ocurre luego del tratamiento de los polímeros, se observó que dichos cambios existen y tienen influencia en el desempeño del material en la electrificación por

contacto con agua. Es importante destacar que, casi siempre, se detectó un incremento en la carga adquirida, al tratar los polímeros con los ácidos y alcoholes.

4.15 Desarrollo de un prototipo para el estudio de la electrificación por contacto en interfases solución-polímeros

Los estudios sobre la interfase PTFE-agua permitieron el desarrollo de un prototipo para la medición de la electrificación por contacto. El mismo no solo es más compacto y robusto que el dispositivo implementado en el laboratorio, sino que contiene una electrónica automatizada y un *software* de control de algunos parámetros mecánicos.

El primer objetivo del desarrollo fue mejorar la reproducibilidad de las mediciones, optimizando la calidad de las conexiones eléctricas y el control de variables como la humedad ambiente. De esta forma, se procuró reducir los tiempos requeridos para las calibraciones instrumentales y disminuir la desviación estándar del procedimiento.

El segundo objetivo fue modificar de forma controlada algunas variables experimentales que no se estudiaron en esta tesis, pero que sería interesante

evaluar a futuro. Entre ellas se encuentran el ángulo y la distancia entre la superficie de PTFE y el sensor o la distancia de deslizamiento de las gotas, es decir, las variables geométricas del sistema. El tercer objetivo fue disponer de un equipo compacto y portátil, pensando, tal vez, en aplicaciones futuras como sensor de lluvia, de pH, u otras realizadas en campo.

En una primera etapa, se realizaron el diseño preliminar y la producción tanto del *hardware* como del *software* del equipo, a cargo de la compañía *Life SI* (Córdoba, Argentina). En una segunda etapa, se detectaron los principales problemas del diseño primario, se realizaron modificaciones importantes en el *hardware* y se profundizó el desarrollo del *software* para detectar las señales, (en escalas de tiempo de microsegundos). Estas modificaciones fueron fundamentales para obtener un equipo funcional. La segunda etapa estuvo a cargo del Ing. Leonardo Cantoni y Lucas Arauz, quienes se desempeñan en el área de electrónica del INQUIMAE. La **Figura 4.31** muestra una foto del equipo, al cual hemos denominado "AR-DROP". El mismo podrá ser utilizado en futuros estudios de electrificación por contacto.

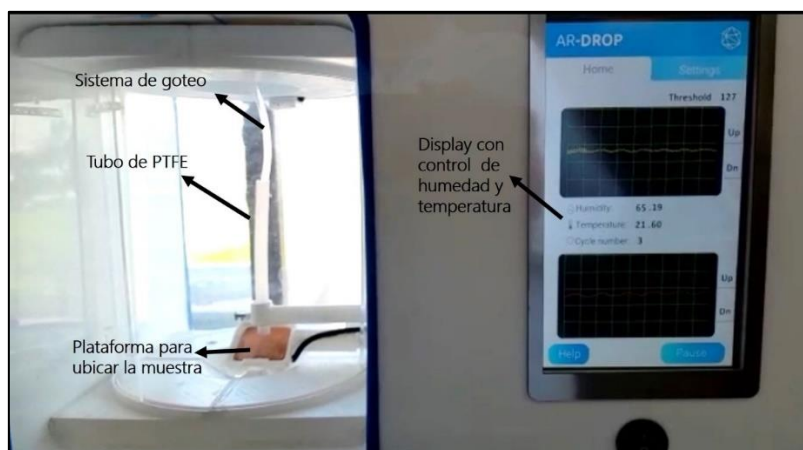


Figura 4.31. Equipo AR–Drop para la medición de la electrificación por contacto desarrollado por Life SI e INQUIMAE.

4.16 Conclusiones parciales

Los resultados experimentales son consistentes con la transferencia de hidroxilos y protones entre el agua y el polímero. Se determinó que la electrificación por contacto entre PTFE y agua depende de la humedad relativa

del ambiente, del pH de la solución y de la concentración de sales añadida. En el rango $2 < \text{pH} < 10\text{--}11$, las isothermas de potencial zeta y de densidad de carga en función del pH tienen características similares y pueden ajustarse con el mismo modelo usando las mismas constantes de protonación–desprotonación. La constante de acidez resultó ser siete órdenes de magnitud mayor que la constante básica y el número de sitios ácidos y básicos está en el orden de $10^{14}/\text{m}^2$. Esto indica que la superficie tiene mayor propensión a desprotonarse (o, equivalentemente, a adsorber hidroxilos) hasta pH 3. El pH_{zcp} se predijo como función de los parámetros de los ajustes y resulta independiente de C_s .

Por otro lado, al aumentar la fuerza iónica, el decrecimiento tanto de la carga adquirida por contacto, como el potencial zeta fue correctamente predicho por el modelo de *quenching*. El rango de pH donde el efecto de *quenching* debe ser tenido en cuenta se puede determinar comparando la fuerza iónica, I , con $1/K_q$.

Es importante remarcar que la combinación de los experimentos mostrados en esta tesis con su interpretación en términos de un modelo analítico, sugiere que es plausible desarrollar una metodología para medir puntos isoeléctricos de polímeros extendidos. Más aún, el estudio fundamental del fenómeno de electrificación por contacto dio lugar al desarrollo de un equipo de medición que podría ser útil para profundizar el análisis de la

interfase PTFE–agua, pero también extender la investigación de forma reproducible a otros sistemas poliméricos.

Finalmente, se logró incrementar la carga adquirida por el PTFE en contacto con agua e inducir esta propiedad en un polímero inerte, hecho que no fue reportado anteriormente. Esto fue posible a través del tratamiento de los polímeros con sustancias con capacidad de donar protones. Se propone, como perspectiva de este trabajo, seguir explorando cuáles son las modificaciones superficiales que generan las sustancias tratantes tanto en el PTFE como en el PSD. Más allá de los cambios puntuales que puedan existir en los polímeros, queda claro que el PTFE está lejos de poder ser considerado un polímero químicamente inerte y sería interesante poder profundizar en el estudio de su química superficial. Como se mostró en este capítulo, una posible guía para dichas investigaciones es el análisis de los posibles grupos terminales carboxílicos y amidas, que se predicen por el tipo de polimerización utilizada corrientemente en el PTFE comercial (Teflon–DuPont).

5. Conclusiones y perspectivas

En cada capítulo donde se expusieron resultados, se han desarrollado conclusiones parciales. Aquí se presentan las conclusiones globales de la tesis y se proponen distintas líneas de trabajo como perspectivas a seguir estudiando.

Se demostró que las superficies hidrofóbicas orgánicas–inorgánicas pueden utilizarse para el desarrollo de dispositivos en el área de energía.

En el **Capítulo 3** se desarrollaron los estudios de membranas superhidrofóbicas para separación de mezclas petróleo–agua. Dicho trabajo se llevó a cabo en el contexto de una colaboración con Y–TEC. Esto implicó poner el acento en el estudio de las membranas desde un punto de vista fundamental, sin perder de vista el horizonte de las aplicaciones para las cuales fueron concebidas. Para lograr los objetivos propuestos, se realizó un trabajo conjunto entre personal científico y técnico de Y–TEC y de los grupos del Dr. Negri y la Dra. D’Accorso. Se destacó la participación de Antonela Canneva (Y–TEC) en la discusión de los resultados y en la realización de los espectros de XPS. Además, se logró dar respuesta a una problemática que va más allá de la obtención de superficies superhidrofóbicas. Se desarrollaron métodos escalables y de bajo costo para la preparación de membranas superhidrofóbicas, como la metodología electroquímica. También se mejoró la *performance* de los sistemas

respecto de su resistencia a la dureza del agua y la tolerancia a la reutilización, como en el caso de las membranas preparadas por recubrimientos con materiales compuestos y las fabricadas por reacción de silanización. Por otro lado, se comenzaron a estudiar membranas para separación que contuvieran materiales que aportaran una nueva funcionalidad. En el caso de las membranas de ZIF-8/PVDF, no solo sirven para separación de petróleo/agua, sino que también tienen potencial aplicación en adsorción de volátiles orgánicos.

En todos los casos, el proceso de desarrollo de las distintas membranas condujo a distintos desafíos científicos interesantes de resolver. En primer lugar, se logró obtener nanotubos de ácidos grasos sobre un mallado de latón aplicando un potencial eléctrico. La generación de estas estructuras es fundamental para obtener superficies superhidrofóbicas. Además, es la primera vez que se observa esta morfología en ensamblados de ácido esteárico sobre superficies metálicas. En segundo lugar, se evaluaron materiales compuestos de PVDF, PDMS y nanoSiO₂ para obtener superficies superhidrofóbicas a partir de recubrimientos. El hecho científico interesante es que se requiere la presencia de los tres materiales para obtener la propiedad macroscópica deseada. El abordaje de este sistema abre la puerta a discutir la compatibilidad entre los tres componentes del recubrimiento y el rol de cada uno. En tercer lugar, la exploración de la reacción de silanización como fuente de superhidrofobicidad

llevó a involucrarse con un aspecto de carácter esencialmente químico en el desarrollo de las membranas. Lo interesante fue aprovechar la química del nanomaterial utilizado para generar una modificación superficial covalente. Por este motivo, estas membranas resultan resistentes a la dureza del agua y reutilizables. Finalmente, la colaboración con el grupo de la Dra. Rocío Semino llevó a la exploración de los MOF como materiales con propiedades atractivas para el tipo de aplicaciones que se han ido desarrollando en nuestro grupo. Aquí se logró reunir la teoría, por medio de métodos computacionales, con el ejercicio experimental, con una misma finalidad: obtener y estudiar membranas de separación, que además tuvieran la capacidad de adsorber BTX.

A lo largo de la tesis se tuvo la oportunidad de intercambiar ideas con profesionales de las distintas áreas (ingenieros de procesos, en petróleo, geólogos, etc) y de mejorar las metodologías de preparación de las membranas. Si bien se buscó poder cumplir con los requerimientos de cada aplicación, se logró estudiar los sistemas desde un punto de vista científico. Se modularon las propiedades macroscópicas de los materiales a partir del análisis estructural a nivel molecular y su correlación con la función de los mismos.

Algunas de las membranas patentadas están siendo aplicadas en separación de mezclas petróleo/agua, a escala piloto, en la región de Vaca Muerta, Neuquén, Argentina, y en estaciones de servicio como membranas

superhidrofóbicas capaces de separar agua de hidrocarburos, aplicadas en un dispositivo de remediación activo “Skimmer Y-RUPÉ® Aguas subterránea”. A continuación se muestra una fotografía del prototipo utilizado en Vaca Muerta para separación de petróleo-agua utilizando membranas superhidrofóbicas. En dicho prototipo se colocaron algunas de las membranas descritas en la presente tesis, implementadas a una escala de mayor tamaño en YTEC, a partir de la transferencia de conocimiento de nuestros laboratorios a la empresa.



En el **Capítulo 4** se estudió la electrificación por contacto en la interfase PTFE–solución. El análisis de los resultados modificando tres variables experimentales (humedad relativa, pH y fuerza iónica) puso de manifiesto dos cuestiones de relevancia: i) la superficie del PTFE presenta un comportamiento químico marcadamente distinto al comportamiento del material masivo y ii) la

interacción entre el PTFE, las moléculas de agua a nivel superficial y las especies iónicas en solución es el fenómeno dominante en la electrificación por contacto. Para probar esas dos hipótesis se realizó la caracterización estructural del PTFE, con la colaboración de la Dra. Antonela Canneva (Y-TEC), el Dr. Daniel Murgida (INQUIMAE) y la Dra. Luz M. Ricci (INQUIMAE), quien no solamente se involucró con el desarrollo del modelo analítico sino también con la elaboración de materiales para los sensores y la discusión del resto de los resultados.

Se implementó un modelo ácido–base para explicar el origen de la electrificación por contacto PTFE–solución. Por similitud, se extendió el análisis a experimentos de potencial zeta de PTFE en solución acuosa y se ajustaron datos experimentales obtenidos por otros autores utilizando los mismos parámetros que para los experimentos realizados en esta tesis. Esta posibilidad no solo permite comparar entre resultados experimentales con distintos orígenes, sino que también valida el modelo propuesto. Más aún, Helseth [166] tomó el modelo desarrollado para aplicarlo a sus resultados experimentales y adicionó efectos de doble capa. Es decir que los estudios realizados en la temática de electrificación contribuyen significativamente a la generación de nuevo conocimiento en el área.

Una vez realizada la caracterización del PTFE, y luego de haber interpretado los resultados sobre la base de un modelo, fue posible pensar

cómo llevar a cabo modificaciones sobre el material, ya conocido, para mejorar su desempeño. Además, la pregunta interesante que siguió fue si es posible inducir este fenómeno en una superficie inerte. Entonces, se eligieron sustancias con potencial para donar protones desde la superficie hacia la solución. Se logró incrementar la carga en el PTFE e inducirla en el PSD.

Para lograr los objetivos propuestos, fue necesario crear un dispositivo experimental de laboratorio para medir la carga de las gotas. La experiencia en el armado del *setup* experimental, sumada a la comprensión de los orígenes del fenómeno de electrificación, convergió en el desarrollo de un prototipo de medición de la carga por parte de la empresa Life SI, con la colaboración del Ing. Leonardo Cantoni y de Lucas Arauz (INQUIMAE). Este equipamiento permitirá, a futuro, caracterizar de forma rápida y reproducible las propiedades de electrificación de diversas superficies hidrofóbicas. En la actualidad se está extendiendo este tipo de estudios a otros polímeros, en el contexto de la tesis doctoral de la Lic. María del Mar Cammarata.

A lo largo de toda la tesis, fue fundamental la correlación entre estructura y propiedad para sentar las bases que permiten comprender el comportamiento de los sistemas estudiados. Su abordaje por medio de diversas técnicas y la colaboración con profesionales de distintas áreas permitieron construir el rompecabezas que propuso cada desafío científico.

Los resultados presentados en la presente tesis dieron origen a los siguientes artículos publicados en revistas con referato (otros se encuentran en redacción), dos patentes de invención (Y-TEC/CONICET) y numerosas presentaciones a congresos.

Publicaciones

- Superhydrophobic Brass and Bronze Meshes based on Electrochemical and Chemical Self-Assembly of Stearate. Mariana D. Sosa, Gabriel Lombardo, Graciela Rojas, María Elena Oneto, R. Martín Negri, and Norma B. D'Accorso. *Applied Surface Science*, 2019, 116-124, 465.
- From Superhydrophilic to Superhydrophobic Polymer-Nanoparticles Coated Meshes for Water-Oil Separation Systems with Resistance to Hard Water. Mariana D. Sosa, Antonela Canneva, Andrea Kaplan, Norma B. D'Accorso and R. Martín Negri. *J. Petrol. Science and Engineering*, 2020, 194, 107513.
- Liquid-Polymer Triboelectricity: Chemical Mechanisms in the Contact Electrification Process. Mariana D. Sosa, M. Luz Martinez Ricci, Leandro L. Missoni, Daniel H. Murgida, Antonela Canneva, Norma B. D'Accorso and R. Martín Negri. *Soft Matter*, 2020, 16, 7040-7051.

- Superhydrophobic/Superoleophilic Membranes based on Covalent Silanization of Silica Nanoparticles. Gabriel Lombardo, Mariana D. Sosa, Antonela Cánneva, Nicolás García Saggion, Graciela Rojas, Andrea Kaplan, R. Martín Negri, Norma B. D'Accorso *Sep. Purif. Technol.*, 2022, 282, 120129.
- Liquid–Polymer Contact Electrification: Modeling the Dependence of Surface Charges and ξ -Potential on pH and Added-Salt Concentration. M. D. Sosa, Norma D'Accorso, María Marinez Ricci, Ricardo Negri. *Langmuir*, 2022, 38, 29, 8817–8828.

Solicitudes de patentes

- Título: "Método para fabricar nuevas membranas superhidrofóbicas y las membranas superhidrofóbicas obtenidas por dicho método". Inventores: Mariana Sosa, Gabriel Lombardo, María Elena Oneto, Graciela Rojas, Ricardo Martín Negri, Norma D'Accorso. Número: P4480US00, P4480US01. Número de solicitud: US 62/629.366. – 12/2/2018.
- Título: "Super-hydrophilic, super-oleophobic membranes comprising carbohydrate derivatives". Autores: Nicolás Alberto García Saggion; Mariana Daniela Sosa; Graciela Rojas; Ricardo Martín Negri; Norma Beatriz D'Accorso. Número de solicitud: Solicitud provisional de patente en Estados Unidos N° US 63/094,583. Ref: P4927US00. Fecha: 11-10-2020.

Perspectivas

Capítulo 3:

- En el caso de membranas preparadas por vía electroquímica, continuar la exploración de las condiciones experimentales que conducen a la formación de estructuras de distinta morfología superficial y orientar la preparación hacia membranas que resistan la dureza del agua.
- Para las membranas preparadas por recubrimientos con compositos: avanzar en el estudio de la relación entre los materiales que constituyen el recubrimiento y la importancia relativa de cada componente en el material final.
- Para las membranas preparadas por silanización: extender la técnica de preparación a otros nanomateriales susceptibles de ser modificados superficialmente.
- Para las membranas preparadas por recubrimientos PVDF/ZIF-8: continuar la puesta a punto de la metodología de preparación y la caracterización de las membranas. Extender su rango de aplicación a adsorción de BTX.

Capítulo 4:

- Realizar pruebas sobre otros polímeros y otros solventes. Evaluar si es posible aplicar el modelo propuesto a esos casos. Determinar puntos de carga cero de polímeros extendidos a partir de medir la carga de gotas en contacto con los distintos materiales.
- Teniendo en cuenta los alcances y las limitaciones del modelo ácido–base, se propone ampliarlo para mejorar su rango de aplicabilidad. Como se mencionó anteriormente, otros autores ya están tomando las ideas esbozadas en el modelo ácido–base para incorporar efectos de doble capa. Se espera poder continuar contribuyendo a estos avances.

Lic. Mariana D. Sosa

Prof. Dra. Norma B. D'Accorso

Prof. Dr. R. Martín Negri

Referencias

- [1] L. Wen, Y. Tian, L. Jiang, Bioinspired Super-Wettability from Fundamental Research to Practical Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 3387–3399. <https://doi.org/10.1002/anie.201409911>.
- [2] Z. Xue, S. Wang, L. Lin, L. Chen, M. Liu, L. Feng, L. Jiang, A Novel Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Hydrogel-Coated Mesh for Oil/Water Separation, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4270–4273. <https://doi.org/10.1002/adma.201102616>.
- [3] S. Farhadi, M. Farzaneh, S.A. Kulinich, Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6264–6269. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.057>.
- [4] Y. Huang, D.K. Sarkar, D. Gallant, X.-G. Chen, Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surfaces fabricated by one-step electrochemical modification process, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 689–694. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.034>.
- [5] N. Wang, D. Xiong, Y. Deng, Y. Shi, K. Wang, Mechanically Robust Superhydrophobic Steel Surface with Anti-Icing, UV-Durability, and Corrosion Resistance Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 6260–6272. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00558>.
- [6] N. Xu, D.K. Sarkar, X.G. Chen, H. Zhang, W. Tong, Superhydrophobic copper stearate/copper oxide thin films by a simple one-step electrochemical process and their corrosion resistance properties, *RSC Adv.* 6 (2016) 35466–35478. <https://doi.org/10.1039/C6RA01944G>.
- [7] N.J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, M.I. Newton, An introduction to superhydrophobicity, *Adv. Colloid Interface Sci.* 161 (2010) 124–138. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.11.001>.

- [8] L. Gao, T.J. McCarthy, Contact Angle Hysteresis Explained, *Langmuir*. 22 (2006) 6234–6237. <https://doi.org/10.1021/la060254j>.
- [9] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546–551. <https://doi.org/10.1039/TF9444000546>.
- [10] W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*. 202 (1997) 1–8. <https://doi.org/10.1007/s004250050096>.
- [11] L. Chen, F. Wu, Y. Li, Y. Wang, L. Si, K.I. Lee, B. Fei, Robust and elastic superhydrophobic breathable fibrous membrane with in situ grown hierarchical structures, *J. Membr. Sci.* 547 (2018) 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.023>.
- [12] M. Long, S. Peng, W. Deng, X. Yang, K. Miao, N. Wen, X. Miao, W. Deng, Robust and thermal-healing superhydrophobic surfaces by spin-coating of polydimethylsiloxane, *J. Colloid Interface Sci.* 508 (2017) 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.027>.
- [13] L. Feng, H. Zhang, P. Mao, Y. Wang, Y. Ge, Superhydrophobic alumina surface based on stearic acid modification, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3959–3963. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.143>.
- [14] X. Huang, X. Wen, J. Cheng, Z. Yang, Sticky superhydrophobic filter paper developed by dip-coating of fluorinated waterborne epoxy emulsion, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 8739–8746. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.083>.
- [15] S. Wang, M. Li, Q. Lu, Filter Paper with Selective Absorption and Separation of Liquids that Differ in Surface Tension, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2 (2010) 677–683. <https://doi.org/10.1021/am900704u>.
- [16] J. Ju, T. Wang, Q. Wang, A facile approach in fabricating superhydrophobic and superoleophilic poly (vinylidene fluoride) membranes for efficient water–oil separation, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015). <https://doi.org/10.1002/app.42077>.

- [17] J. Li, L. Yan, H. Li, J. Li, F. Zha, Z. Lei, A facile one-step spray-coating process for the fabrication of a superhydrophobic attapulgite coated mesh for use in oil/water separation, *RSC Adv.* 5 (2015) 53802–53808. <https://doi.org/10.1039/C5RA08478D>.
- [18] M. Cao, X. Luo, H. Ren, J. Feng, Hot water-repellent and mechanically durable superhydrophobic mesh for oil/water separation, *J. Colloid Interface Sci.* 512 (2018) 567–574. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.059>.
- [19] H. Yang, P. Pi, Z.-Q. Cai, X. Wen, X. Wang, J. Cheng, Z. Yang, Facile preparation of super-hydrophobic and super-oleophilic silica film on stainless steel mesh via sol–gel process, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4095–4102. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.090>.
- [20] S. Wang, C. Liu, G. Liu, M. Zhang, J. Li, C. Wang, Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol–gel process, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 806–810. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.100>.
- [21] D. Lopez-Torres, C. Elosua, M. Hernaez, J. Goicoechea, F.J. Arregui, From superhydrophilic to superhydrophobic surfaces by means of polymeric Layer-by-Layer films, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 1081–1086. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.004>.
- [22] C. Lee, S. Baik, Vertically-aligned carbon nano-tube membrane filters with superhydrophobicity and superoleophilicity, *Carbon.* 48 (2010) 2192–2197. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.020>.
- [23] C.H. Lee, N. Johnson, J. Drelich, Y.K. Yap, The performance of superhydrophobic and superoleophilic carbon nanotube meshes in water–oil filtration, *Carbon.* 49 (2011) 669–676. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.016>.
- [24] M. Padaki, A.M. Isloor, K.K. Nagaraja, H.S. Nagaraja, M. Patabi, Conversion of microfiltration membrane into nanofiltration membrane by vapour phase deposition of aluminium for desalination application, *Desalination.* 274 (2011) 177–181. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.007>.

- [25] J.-M. Wang, L.-D. Wang, L. Feng, One-step fabrication of fluoropolymer transparent films with superhydrophobicity by dry method, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 524–529. <https://doi.org/10.1002/app.33177>.
- [26] J. Zimmermann, M. Rabe, G.R.J. Artus, S. Seeger, Patterned superfunctional surfaces based on a silicone nanofilament coating, *Soft Matter*. 4 (2008) 450–452. <https://doi.org/10.1039/B717734H>.
- [27] H.S. Salapare, B.A.T. Suarez, H.S.O. Cosiñero, M.Y. Bacaoco, H.J. Ramos, Irradiation of poly(tetrafluoroethylene) surfaces by CF₄ plasma to achieve robust superhydrophobic and enhanced oleophilic properties for biological applications, *Mater. Sci. Eng. C*. 46 (2015) 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.10.050>.
- [28] F. Chen, J. Song, Z. Liu, J. Liu, H. Zheng, S. Huang, J. Sun, W. Xu, X. Liu, Atmospheric Pressure Plasma Functionalized Polymer Mesh: An Environmentally Friendly and Efficient Tool for Oil/Water Separation, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 6828–6837. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01770>.
- [29] V. Moghimifar, A. Raisi, A. Aroujalian, Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona plasma-assisted coating TiO₂ nanoparticles, *J. Membr. Sci.* 461 (2014) 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.012>.
- [30] S. Rasouli, N. Rezaei, H. Hamed, S. Zendejboudi, X. Duan, Superhydrophobic and superoleophilic membranes for oil-water separation application: A comprehensive review, *Mater. Des.* 204 (2021) 109599. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109599>.
- [31] R. Amit, Petroleum Reservoir Exploitation: Switching from Primary to Secondary Recovery, *Oper. Res.* 34 (1986) 534–549. <https://doi.org/10.1287/opre.34.4.534>.
- [32] M.M. Salehi, M.A. Safarzadeh, E. Sahraei, S.A.T. Nejad, Comparison of oil removal in surfactant alternating gas with water alternating gas, water

- flooding and gas flooding in secondary oil recovery process, *J. Pet. Sci. Eng.* 120 (2014) 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.05.017>.
- [33] S. a. T. Nezhad, M.R.R. Mojarad, S.J. Paitakhti, J.S. Moghadas, D.R. Farahmand, Experimental Study on Applicability of Water-Alternating-CO₂ Injection in the Secondary and Tertiary Recovery, in: *OnePetro*, 2006. <https://doi.org/10.2118/103988-MS>.
- [34] J.L. Scaramuzza, H. Fischetti, L. Strappa, S. Figliuolo, Downhole Oil/Water Separation System – Field Pilot – Secondary Recovery Application Project, in: *OnePetro*, 2001. <https://doi.org/10.2118/69408-MS>.
- [35] F. Ding, M. Gao, Pore wettability for enhanced oil recovery, contaminant adsorption and oil/water separation: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 289 (2021) 102377. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102377>.
- [36] S. Thakur, A.K. Dasmahapatra, D. Bandyopadhyay, Functional liquid droplets for analyte sensing and energy harvesting, *Adv. Colloid Interface Sci.* 294 (2021) 102453. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102453>.
- [37] M. Zheng, S. Lin, Z. Tang, Y. Feng, Z.L. Wang, Photovoltaic effect and tribovoltaic effect at liquid-semiconductor interface, *Nano Energy.* 83 (2021) 105810. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105810>.
- [38] X. Wang, S. Fang, J. Tan, T. Hu, W. Chu, J. Yin, J. Zhou, W. Guo, Dynamics for droplet-based electricity generators, *Nano Energy.* 80 (2021) 105558. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105558>.
- [39] A.S. Aji, R. Nishi, H. Ago, Y. Ohno, High output voltage generation of over 5 V from liquid motion on single-layer MoS₂, *Nano Energy.* 68 (2020) 104370. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104370>.
- [40] L.E. Helseth, A water droplet-powered sensor based on charge transfer to a flow-through front surface electrode, *Nano Energy.* 73 (2020) 104809. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104809>.
- [41] D. Jiang, M. Xu, M. Dong, F. Guo, X. Liu, G. Chen, Z.L. Wang, Water-solid triboelectric nanogenerators: An alternative means for harvesting

- hydropower, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 115 (2019) 109366.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109366>.
- [42] Z.L. Wang, A.C. Wang, On the origin of contact-electrification, *Mater. Today*. 30 (2019) 34–51. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.05.016>.
- [43] L.E. Helseth, Electrical energy harvesting from water droplets passing a hydrophobic polymer with a metal film on its back side, *J. Electrostat.* 81 (2016) 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2016.03.006>.
- [44] F. Shen, Z. Li, H. Guo, Z. Yang, H. Wu, M. Wang, J. Luo, S. Xie, Y. Peng, H. Pu, Recent Advances towards Ocean Energy Harvesting and Self-Powered Applications Based on Triboelectric Nanogenerators, *Adv. Electron. Mater.* 7 (2021) 2100277. <https://doi.org/10.1002/aelm.202100277>.
- [45] S. Niu, Z.L. Wang, Theoretical systems of triboelectric nanogenerators, *Nano Energy*. 14 (2015) 161–192.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.034>.
- [46] S. Lin, X. Chen, Z.L. Wang, Contact Electrification at the Liquid–Solid Interface, *Chem. Rev.* (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00176>.
- [47] C. Liu, A.J. Bard, Electrons on dielectrics and contact electrification, *Chem. Phys. Lett.* 480 (2009) 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.08.045>.
- [48] L.S. McCarty, G.M. Whitesides, Electrostatic Charging Due to Separation of Ions at Interfaces: Contact Electrification of Ionic Electrets, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2188–2207. <https://doi.org/10.1002/anie.200701812>.
- [49] T.A.L. Burgo, F. Galembeck, G.H. Pollack, Where is water in the triboelectric series?, *J. Electrostat.* 80 (2016) 30–33.
<https://doi.org/10.1016/j.elstat.2016.01.002>.
- [50] H. Zou, Y. Zhang, L. Guo, P. Wang, X. He, G. Dai, H. Zheng, C. Chen, A.C. Wang, C. Xu, Z.L. Wang, Quantifying the triboelectric series, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1427. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09461-x>.
- [51] G. Khandelwal, N.P. Maria Joseph Raj, S.-J. Kim, Materials Beyond Conventional Triboelectric Series for Fabrication and Applications of

- Triboelectric Nanogenerators, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021) 2101170.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202101170>.
- [52] M. Seol, S. Kim, Y. Cho, K.-E. Byun, H. Kim, J. Kim, S.K. Kim, S.-W. Kim, H.-J. Shin, S. Park, Triboelectric Series of 2D Layered Materials, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1801210. <https://doi.org/10.1002/adma.201801210>.
- [53] X. Zhang, L. Chen, Y. Jiang, W. Lim, S. Soh, Rationalizing the Triboelectric Series of Polymers, *Chem. Mater.* 31 (2019) 1473–1478.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04526>.
- [54] D.M. Gooding, G.K. Kaufman, Tribocharging and the Triboelectric Series, in: *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2019: pp. 1–14.
<https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2239.pub2>.
- [55] A.F. Diaz, R.M. Felix-Navarro, A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials: the influence of chemical structure and properties, *J. Electrostat.* 62 (2004) 277–290. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2004.05.005>.
- [56] C.H. Park, J.K. Park, H.S. Jeon, B.C. Chun, Triboelectric series and charging properties of plastics using the designed vertical-reciprocation charger, *J. Electrostat.* 66 (2008) 578–583. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2008.07.001>.
- [57] J. Nauruzbayeva, Z. Sun, A. Gallo, M. Ibrahim, J.C. Santamarina, H. Mishra, Electrification at water–hydrophobe interfaces, *Nat. Commun.* 11 (2020) 5285. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19054-8>.
- [58] K. Yatsuzuka, Y. Higashiyama, K. Asano, Electrification of polymer surface caused by sliding ultrapure water, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 32 (1996) 825–831.
<https://doi.org/10.1109/28.511638>.
- [59] Z.-H. Lin, G. Cheng, L. Lin, S. Lee, Z.L. Wang, Water–Solid Surface Contact Electrification and its Use for Harvesting Liquid-Wave Energy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 12545–12549.
<https://doi.org/10.1002/anie.201307249>.
- [60] H.T. Baytekin, B. Baytekin, S. Soh, B.A. Grzybowski, Is Water Necessary for Contact Electrification?, *Angew. Chem.* 123 (2011) 6898–6902.
<https://doi.org/10.1002/ange.201008051>.

- [61] W.S.Y. Wong, P. Bista, X. Li, L. Veith, A. Sharifi-Aghili, S.A.L. Weber, H.-J. Butt, Tuning the Charge of Sliding Water Drops, *Langmuir*. 38 (2022) 6224–6230. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00941>.
- [62] M. Manciu, E. Ruckenstein, Ions at the air/water interface, *J. Colloid Interface Sci.* 304 (2006) 541–544. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.034>.
- [63] N. Kallay, T. Preočanin, A. Selmani, D. Kovačević, J. Lützenkirchen, H. Nakahara, O. Shibata, Thermodynamic Model of Charging the Gas/Water Interface, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 997–1007. <https://doi.org/10.1021/jp507477u>.
- [64] M.E. Labib, R. Williams, The effect of processing additives on the surface properties of polyvinyl chloride, *Colloid Polym. Sci.* 262 (1984) 551–556. <https://doi.org/10.1007/BF01451518>.
- [65] R. Williams, The relation between contact charge transfer and chemical donor properties, *J. Colloid Interface Sci.* 88 (1982) 530–535. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90281-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90281-8).
- [66] L. Li, E.B. Twum, X. Li, E.F. McCord, P.A. Fox, D.F. Lyons, P.L. Rinaldi, NMR Study of the Chain End and Branching Units in Poly(vinylidene fluoride- *co* -tetrafluoroethylene), *Macromolecules*. 46 (2013) 7146–7157. <https://doi.org/10.1021/ma401313e>.
- [67] R.F. Gouveia, J.S. Bernardes, T.R.D. Ducati, F. Galembeck, Acid–Base Site Detection and Mapping on Solid Surfaces by Kelvin Force Microscopy (KFM), *Anal. Chem.* 84 (2012) 10191–10198. <https://doi.org/10.1021/ac3009753>.
- [68] K.N. Kudin, R. Car, Why Are Water–Hydrophobic Interfaces Charged?, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3915–3919. <https://doi.org/10.1021/ja077205t>.
- [69] O. Björneholm, M.H. Hansen, A. Hodgson, L.-M. Liu, D.T. Limmer, A. Michaelides, P. Pedevilla, J. Rossmeisl, H. Shen, G. Tocci, E. Tyrode, M.-M. Walz, J. Werner, H. Bluhm, Water at Interfaces, *Chem. Rev.* 116 (2016) 7698–7726. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00045>.

- [70] Y. Huang, D.K. Sarkar, X.-G. Chen, A one-step process to engineer superhydrophobic copper surfaces, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2722–2724. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.09.010>.
- [71] S.S.L. Sobhana, X. Zhang, L. Kesavan, P. Liias, P. Fardim, Layered double hydroxide interfaced stearic acid – Cellulose fibres: A new class of superhydrophobic hybrid materials, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 522 (2017) 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.025>.
- [72] M.A. Rahman, A.K. Ghosh, R.N. Bose, Dissociation constants of long chain fatty acids in methanol-water and ethanol-water mixtures, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 29 (1979) 158–162. <https://doi.org/10.1002/jctb.503290307>.
- [73] I. Satake, R. Matuura, Studies with copper (II) soaps, *Kolloid-Z.* 176 (1961) 31–38. <https://doi.org/10.1007/BF01520032>.
- [74] S. Wang, L. Feng, L. Jiang, One-Step Solution-Immersion Process for the Fabrication of Stable Bionic Superhydrophobic Surfaces, *Adv. Mater.* 18 (2006) 767–770. <https://doi.org/10.1002/adma.200501794>.
- [75] M. Masuda, T. Shimizu, Lipid Nanotubes and Microtubes: Experimental Evidence for Unsymmetrical Monolayer Membrane Formation from Unsymmetrical Bolaamphiphiles, *Langmuir.* 20 (2004) 5969–5977. <https://doi.org/10.1021/la049085y>.
- [76] M. Kogiso, Y. Zhou, T. Shimizu, Instant Preparation of Self-Assembled Metal-Complexed Lipid Nanotubes That Act as Templates to Produce Metal-Oxide Nanotubes, *Adv. Mater.* 19 (2007) 242–246. <https://doi.org/10.1002/adma.200601117>.
- [77] Y. Liu, Y. Bai, J. Jin, L. Tian, Z. Han, L. Ren, Facile fabrication of biomimetic superhydrophobic surface with anti-frosting on stainless steel substrate, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 1238–1244. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.027>.
- [78] Y. Liu, K. Zhang, W. Yao, J. Liu, Z. Han, L. Ren, Bioinspired structured superhydrophobic and superoleophilic stainless steel mesh for efficient oil-

- water separation, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 500 (2016) 54–63.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.011>.
- [79] S.K. Lahiri, P. Zhang, C. Zhang, L. Liu, Robust Fluorine-Free and Self-Healing Superhydrophobic Coatings by H₃BO₃ Incorporation with SiO₂–Alkyl-Silane@PDMS on Cotton Fabric, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 10262–10275. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20651>.
- [80] S.S. Latthe, R.S. Sutar, V.S. Kodag, A.K. Bhosale, A.M. Kumar, K. Kumar Sadasivuni, R. Xing, S. Liu, Self – cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications, *Prog. Org. Coat.* 128 (2019) 52–58.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.12.008>.
- [81] P.C. Uzoma, F. Liu, L. Xu, Z. Zhang, E.-H. Han, W. Ke, I.O. Arukalam, Superhydrophobicity, conductivity and anticorrosion of robust siloxane-acrylic coatings modified with graphene nanosheets, *Prog. Org. Coat.* 127 (2019) 239–251. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.11.018>.
- [82] M. Ifires, T. Hadjersi, R. Chegroune, S. Lamrani, F. Moulai, M. Mebarki, A. Manseri, One-step electrodeposition of superhydrophobic NiO-Co(OH)₂ urchin-like structures on Si nanowires as photocatalyst for RhB degradation under visible light, *J. Alloys Compd.* 774 (2019) 908–917.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.029>.
- [83] C. Reverdy, N. Belgacem, M.S. Moghaddam, M. Sundin, A. Swerin, J. Bras, One-step superhydrophobic coating using hydrophobized cellulose nanofibrils, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 544 (2018) 152–158.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.059>.
- [84] Y. Tuo, W. Chen, H. Zhang, P. Li, X. Liu, One-step hydrothermal method to fabricate drag reduction superhydrophobic surface on aluminum foil, *Appl. Surf. Sci.* 446 (2018) 230–235.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.046>.
- [85] W. Deng, M. Long, Q. Zhou, N. Wen, W. Deng, One-step preparation of superhydrophobic acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer coating for

- ultrafast separation of water-in-oil emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 511 (2018) 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.070>.
- [86] J. Sun, H. Bi, S. Su, H. Jia, X. Xie, L. Sun, One-step preparation of GO/SiO₂ membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsion, *J. Membr. Sci.* 553 (2018) 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.029>.
- [87] Q.-Y. Cheng, C.-S. Guan, Y.-D. Li, J. Zhu, J.-B. Zeng, Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics via a one-step solvothermal method for efficient oil/water separation, *Cellulose*. 26 (2019) 2861–2872. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02267-6>.
- [88] H. Mao, Z. Qiu, Z. Shen, W. Huang, Hydrophobic associated polymer based silica nanoparticles composite with core-shell structure as a filtrate reducer for drilling fluid at ultra-high temperature, *J. Pet. Sci. Eng.* 129 (2015) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.03.003>.
- [89] C. Sturgess, C.J. Tuck, I.A. Ashcroft, R.D. Wildman, 3D reactive inkjet printing of polydimethylsiloxane, *J. Mater. Chem. C*. 5 (2017) 9733–9743. <https://doi.org/10.1039/C7TC02412F>.
- [90] J. Kirchnerová, G.C.B. Cave, The solubility of water in low-dielectric solvents, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 3909–3916. <https://doi.org/10.1139/v76-562>.
- [91] L. Huang, S. Yang, J. Chen, J. Tian, Q. Huang, H. Huang, Y. Wen, F. Deng, X. Zhang, Y. Wei, A facile surface modification strategy for fabrication of fluorescent silica nanoparticles with the aggregation-induced emission dye through surface-initiated cationic ring opening polymerization, *Mater. Sci. Eng. C*. 94 (2019) 270–278. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.09.042>.
- [92] L. Guo, H. Chen, N. He, Y. Deng, Effects of surface modifications on the physicochemical properties of iron oxide nanoparticles and their performance as anticancer drug carriers, *Chin. Chem. Lett.* 29 (2018) 1829–1833. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2018.10.038>.

- [93] M.D. Contin, J.E. Quinsaat, R.M. Negri, V.P. Tripodi, D. Opris, N.B. D'Accorso, Development of carbohydrate functionalized magnetic nanoparticles for aminoglycosides magnetic solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 1082 (2019) 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.07.038>.
- [94] X. Wang, F. Liu, X. Chen, G. Lu, X. Song, J. Tian, H. Cui, G. Zhang, K. Gao, SnO₂ core-shell hollow microspheres co-modification with Au and NiO nanoparticles for acetone gas sensing, *Powder Technol.* 364 (2020) 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.006>.
- [95] L. Xu, J. Su, G. Zheng, L. Zhang, Enhanced photocatalytic performance of porous ZnO thin films by CuO nanoparticles surface modification, *Mater. Sci. Eng. B.* 248 (2019) 114405. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114405>.
- [96] N.A. García Saggió, P.S. Antonel, F.V. Molina, Magnetic and conducting composites of cobalt ferrite nanorods in a polyaniline matrix, *Polym. Eng. Sci.* 60 (2020) 597–606. <https://doi.org/10.1002/pen.25318>.
- [97] U. Klekotka, D. Satula, P. Nordblad, B. Kalska-Szostko, Layered magnetite nanoparticles modification – synthesis, structure, and magnetic characterization, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 1323–1334. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.11.002>.
- [98] F. Guan, Z. Song, F. Xin, H. Wang, D. Yu, G. Li, W. Liu, Preparation of hydrophobic transparent paper via using polydimethylsiloxane as transparent agent, *J. Bioresour. Bioprod.* 5 (2020) 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.03.004>.
- [99] D.W. Wei, H. Wei, A.C. Gauthier, J. Song, Y. Jin, H. Xiao, Superhydrophobic modification of cellulose and cotton textiles: Methodologies and applications, *J. Bioresour. Bioprod.* 5 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.03.001>.
- [100] X. Han, X. Gong, In Situ, One-Pot Method to Prepare Robust Superamphiphobic Cotton Fabrics for High Buoyancy and Good Antifouling, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13 (2021) 31298–31309. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08844>.

- [101] S. Dash, S. Mishra, S. Patel, B.K. Mishra, Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules, *Adv. Colloid Interface Sci.* 140 (2008) 77–94.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.006>.
- [102] N. Celik, I. Torun, M. Ruzi, A. Esidir, M.S. Onses, Fabrication of robust superhydrophobic surfaces by one-step spray coating: Evaporation driven self-assembly of wax and nanoparticles into hierarchical structures, *Chem. Eng. J.* 396 (2020) 125230. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125230>.
- [103] K. Yu, Y. Liang, G. Ma, L. Yang, T.-J. Wang, Coupling of synthesis and modification to produce hydrophobic or functionalized nano-silica particles, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 574 (2019) 122–130.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.077>.
- [104] Q.-V. Bach, C.M. Vu, H.T. Vu, Effects of Co-Silanized Silica on the Mechanical Properties and Thermal Characteristics of Natural Rubber/Styrene-Butadiene Rubber Blend, *Silicon*. 12 (2020) 1799–1809.
<https://doi.org/10.1007/s12633-019-00281-8>.
- [105] X. Ren, K. Cornish, Eggshell improves dynamic properties of durable guayule rubber composites co-reinforced with silanized silica, *Ind. Crops Prod.* 138 (2019) 111440. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.06.003>.
- [106] Z. Raszewski, A. Nowakowska-Toporowska, J. Weźgowiec, D. Nowakowska, W. Więckiewicz, Influence of silanized silica and silanized feldspar addition on the mechanical behavior of polymethyl methacrylate resin denture teeth, *J. Prosthet. Dent.* 123 (2020) 647.e1-647.e7.
<https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2019.12.007>.
- [107] W. She, J. Yang, J. Hong, D. Sun, S. Mu, C. Miao, Superhydrophobic concrete with enhanced mechanical robustness: Nanohybrid composites, strengthen mechanism and durability evaluation, *Constr. Build. Mater.* 247 (2020) 118563. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118563>.
- [108] S.R. Karnati, D. Oldham, E.H. Fini, L. Zhang, Surface functionalization of silica nanoparticles to enhance aging resistance of asphalt binder, *Constr.*

- Build. Mater. 211 (2019) 1065–1072.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.257>.
- [109] H.J. Perera, R. Latifi, F.D. Blum, Development of Structure in Hexadecyltrimethoxysilane Adsorbed on Silica, *J. Phys. Chem. C*. 123 (2019) 19005–19012. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04025>.
- [110] A. Mähringer, M. Hennemann, T. Clark, T. Bein, D.D. Medina, Energy Efficient Ultrahigh Flux Separation of Oily Pollutants from Water with Superhydrophilic Nanoscale Metal–Organic Framework Architectures, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 5519–5526.
<https://doi.org/10.1002/anie.202012428>.
- [111] J. Gu, H. Fan, C. Li, J. Caro, H. Meng, Robust Superhydrophobic/Superoleophilic Wrinkled Microspherical MOF@rGO Composites for Efficient Oil–Water Separation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 5297–5301. <https://doi.org/10.1002/anie.201814487>.
- [112] Y. Cai, D. Chen, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. He, J. Lu, Nanofibrous metal–organic framework composite membrane for selective efficient oil/water emulsion separation, *J. Membr. Sci.* 543 (2017) 10–17.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.047>.
- [113] G. Liu, Y. Cai, H. Yuan, J. Zhang, Z. Zhang, D. Zhao, Mesh membranes coated with zirconium metal-organic framework nanosheets of optimized morphology for oil-water separation, *J. Membr. Sci.* 668 (2023) 121077.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121077>.
- [114] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103 (2006) 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- [115] C. Petit, Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 20 (2018) 132–142.
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2018.04.004>.

- [116] E.E. Sann, Y. Pan, Z. Gao, S. Zhan, F. Xia, Highly hydrophobic ZIF-8 particles and application for oil-water separation, *Sep. Purif. Technol.* 206 (2018) 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.027>.
- [117] X. Du, L. Fan, M. Zhang, Z. Kang, W. Fan, M. Wen, Y. Zhang, M. Li, R. Wang, D. Sun, Surface wettability switching of a zeolitic imidazolate framework mesh via surface ligand exchange for oil-water separation, *Mater. Res. Bull.* 111 (2019) 301–305. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.11.037>.
- [118] H. Zhu, Q. Zhang, B.-G. Li, S. Zhu, Engineering Elastic ZIF-8-Sponges for Oil–Water Separation, *Adv. Mater. Interfaces.* 4 (2017) 1700560. <https://doi.org/10.1002/admi.201700560>.
- [119] C.D. Wick, M.G. Martin, J.I. Siepmann, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 8008–8016. <https://doi.org/10.1021/jp001044x>.
- [120] B. Zheng, M. Sant, P. Demontis, G.B. Suffritti, Force Field for Molecular Dynamics Computations in Flexible ZIF-8 Framework, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 933–938. <https://doi.org/10.1021/jp209463a>.
- [121] R. Semino, N.A. Ramsahye, A. Ghoufi, G. Maurin, Microscopic Model of the Metal–Organic Framework/Polymer Interface: A First Step toward Understanding the Compatibility in Mixed Matrix Membranes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 809–819. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10150>.
- [122] E. Hunter-Sellars, P.A. Saenz-Cavazos, A.R. Houghton, S.R. McIntyre, I.P. Parkin, D.R. Williams, Sol–Gel Synthesis of High-Density Zeolitic Imidazolate Framework Monoliths via Ligand Assisted Methods: Exceptional Porosity, Hydrophobicity, and Applications in Vapor Adsorption, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 2008357. <https://doi.org/10.1002/adfm.202008357>.
- [123] M. Tu, S. Wannapaiboon, K. Khaletskaya, R.A. Fischer, Engineering Zeolitic-Imidazolate Framework (ZIF) Thin Film Devices for Selective

- Detection of Volatile Organic Compounds, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 4470–4479. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500760>.
- [124] K. Zhang, R.P. Lively, C. Zhang, R.R. Chance, W.J. Koros, D.S. Sholl, S. Nair, Exploring the Framework Hydrophobicity and Flexibility of ZIF-8: From Biofuel Recovery to Hydrocarbon Separations, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3618–3622. <https://doi.org/10.1021/jz402019d>.
- [125] C.-W. Tsai, E.H.G. Langner, The effect of synthesis temperature on the particle size of nano-ZIF-8, *Microporous Mesoporous Mater.* 221 (2016) 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.08.041>.
- [126] M. Dehghani, M. Fazlzadeh, A. Sorooshian, H.R. Tabatabaee, M. Miri, A.N. Baghani, M. Delikhoon, A.H. Mahvi, M. Rashidi, Characteristics and health effects of BTEX in a hot spot for urban pollution, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 155 (2018) 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.065>.
- [127] B. Edokpolo, Q.J. Yu, D. Connell, Health Risk Assessment of Ambient Air Concentrations of Benzene, Toluene and Xylene (BTX) in Service Station Environments, *Int. J. Environ. Res. Public. Health.* 11 (2014) 6354–6374. <https://doi.org/10.3390/ijerph110606354>.
- [128] M.K.S. Nascimento, S. Loureiro, M.R. dos R. Souza, M. da R. Alexandre, J. Nilin, Toxicity of a mixture of monoaromatic hydrocarbons (BTX) to a tropical marine microcrustacean, *Mar. Pollut. Bull.* 156 (2020) 111272. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111272>.
- [129] D.W. Kim, J.H. Lee, J.K. Kim, U. Jeong, Material aspects of triboelectric energy generation and sensors, *NPG Asia Mater.* 12 (2020) 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0176-0>.
- [130] R. Zhang, H. Olin, Material choices for triboelectric nanogenerators: A critical review, *EcoMat.* 2 (2020) e12062. <https://doi.org/10.1002/eom2.12062>.
- [131] W. Monch, On the physics of metal-semiconductor interfaces, *Rep. Prog. Phys.* 53 (1990) 221. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/53/3/001>.

- [132] Y.S. Zhou, Y. Liu, G. Zhu, Z.-H. Lin, C. Pan, Q. Jing, Z.L. Wang, In situ quantitative study of nanoscale triboelectrification and patterning, *Nano Lett.* 13 (2013) 2771–2776. <https://doi.org/10.1021/nl401006x>.
- [133] Y.S. Zhou, S. Wang, Y. Yang, G. Zhu, S. Niu, Z.-H. Lin, Y. Liu, Z.L. Wang, Manipulating Nanoscale Contact Electrification by an Applied Electric Field, *Nano Lett.* 14 (2014) 1567–1572. <https://doi.org/10.1021/nl404819w>.
- [134] B.A. Grzybowski, A. Winkleman, J.A. Wiles, Y. Brumer, G.M. Whitesides, Electrostatic self-assembly of macroscopic crystals using contact electrification, *Nat. Mater.* 2 (2003) 241–245. <https://doi.org/10.1038/nmat860>.
- [135] L.S. McCarty, A. Winkleman, G.M. Whitesides, Ionic Electrets: Electrostatic Charging of Surfaces by Transferring Mobile Ions upon Contact, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 4075–4088. <https://doi.org/10.1021/ja067301e>.
- [136] L. Tatar, H.Y. Kaptan, Computer-simulation analysis of the ESR spectra of mechanoradicals in PMMA, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 35 (1997) 2195–2200. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199710\)35:14<2195::AID-POLB1>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199710)35:14<2195::AID-POLB1>3.0.CO;2-W).
- [137] A.F. Diaz, D. Wollmann, D. Dreblow, Contact electrification: ion transfer to metals and polymers, *Chem. Mater.* 3 (1991) 997–999. <https://doi.org/10.1021/cm00018a006>.
- [138] T.A.L. Burgo, T.R.D. Ducati, K.R. Francisco, K.J. Clinckspoor, F. Galembeck, S.E. Galembeck, Triboelectricity: Macroscopic Charge Patterns Formed by Self-Arraying Ions on Polymer Surfaces, *Langmuir*. 28 (2012) 7407–7416. <https://doi.org/10.1021/la301228j>.
- [139] F. Galembeck, T.A.L. Burgo, L.B.S. Balestrin, R.F. Gouveia, C.A. Silva, A. Galembeck, Friction, tribochemistry and triboelectricity: recent progress and perspectives, *RSC Adv.* 4 (2014) 64280–64298. <https://doi.org/10.1039/C4RA09604E>.

- [140] Z.L. Wang, T. Jiang, L. Xu, Toward the blue energy dream by triboelectric nanogenerator networks, *Nano Energy*. 39 (2017) 9–23.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.06.035>.
- [141] W. Tang, B.D. Chen, Z.L. Wang, Recent Progress in Power Generation from Water/Liquid Droplet Interaction with Solid Surfaces, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1901069. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901069>.
- [142] P. Jiang, L. Zhang, H. Guo, C. Chen, C. Wu, S. Zhang, Z.L. Wang, Signal Output of Triboelectric Nanogenerator at Oil–Water–Solid Multiphase Interfaces and its Application for Dual-Signal Chemical Sensing, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1902793. <https://doi.org/10.1002/adma.201902793>.
- [143] A.Z. Stetten, D.S. Golovko, S.A.L. Weber, H.-J. Butt, Slide electrification: charging of surfaces by moving water drops, *Soft Matter*. 15 (2019) 8667–8679. <https://doi.org/10.1039/C9SM01348B>.
- [144] K. Yatsuzuka, Y. Mizuno, K. Asano, Electrification phenomena of pure water droplets dripping and sliding on a polymer surface, *J. Electrostat.* 32 (1994) 157–171. [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(94\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0304-3886(94)90005-1).
- [145] L.E. Helseth, H.Z. Wen, Visualisation of charge dynamics when water droplets move off a hydrophobic surface, *Eur. J. Phys.* 38 (2017) 055804. <https://doi.org/10.1088/1361-6404/aa82f7>.
- [146] L.E. Helseth, The Influence of Microscale Surface Roughness on Water-Droplet Contact Electrification, *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*. 35 (2019) 8268–8275. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00988>.
- [147] J. Park, S. Song, Y. Yang, S.-H. Kwon, E. Sim, Y.S. Kim, Identification of Droplet-Flow-Induced Electric Energy on Electrolyte–Insulator–Semiconductor Structure, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 10968–10971. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05030>.
- [148] J. Park, S. Song, C. Shin, Y. Yang, S.A.L. Weber, E. Sim, Y.S. Kim, Ion Specificity on Electric Energy Generated by Flowing Water Droplets, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 57 (2018) 2091–2095.
<https://doi.org/10.1002/anie.201711505>.

- [149] S.S. Kwak, S. Lin, J.H. Lee, H. Ryu, T.Y. Kim, H. Zhong, H. Chen, S.-W. Kim, Triboelectrification-Induced Large Electric Power Generation from a Single Moving Droplet on Graphene/Polytetrafluoroethylene, *ACS Nano*. 10 (2016) 7297–7302. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03032>.
- [150] J. Nie, Z. Ren, L. Xu, S. Lin, F. Zhan, X. Chen, Z.L. Wang, Probing Contact-Electrification-Induced Electron and Ion Transfers at a Liquid–Solid Interface, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1905696. <https://doi.org/10.1002/adma.201905696>.
- [151] A. Barišić, J. Lützenkirchen, N. Bebić, Q. Li, K. Hanna, A. Shchukarev, T. Begović, Experimental Data Contributing to the Elusive Surface Charge of Inert Materials in Contact with Aqueous Media, *Colloids Interfaces*. 5 (2021) 6. <https://doi.org/10.3390/colloids5010006>.
- [152] A. Barišić, J. Lützenkirchen, G. Lefèvre, T. Begović, The influence of temperature on the charging of polytetrafluoroethylene surfaces in electrolyte solutions, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 579 (2019) 123616. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123616>.
- [153] T. Preočanin, A. Selmani, P. Lindqvist-Reis, F. Heberling, N. Kallay, J. Lützenkirchen, Surface charge at Teflon/aqueous solution of potassium chloride interfaces, *Colloids Surf. A*. 412 (2012) 120. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.07.025>.
- [154] H.W. Starkweather, S. Wu, Molecular weight distribution in polymers of tetrafluoroethylene, *Polymer*. 30 (1989) 1669–1674. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90328-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90328-5).
- [155] A.L. Sumner, E.J. Menke, Y. Dubowski, J.T. Newberg, R.M. Penner, J.C. Hemminger, L.M. Wingen, T. Brauers, B.J. Finlayson-Pitts, The nature of water on surfaces of laboratory systems and implications for heterogeneous chemistry in the troposphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 604–613. <https://doi.org/10.1039/B308125G>.

- [156] C.J. Peacock, P.J. Hendra, H.A. Willis, M.E.A. Cudby, Raman spectrum and vibrational assignment for poly(tetrafluoroethylene), *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* (1970) 2943–2947. <https://doi.org/10.1039/J19700002943>.
- [157] E. Németh, V. Albrecht, G. Schubert, F. Simon, Polymer tribo-electric charging: dependence on thermodynamic surface properties and relative humidity, *J. Electrostat.* 58 (2003) 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(02\)00137-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(02)00137-7).
- [158] T.L. Tarbuck, S.T. Ota, G.L. Richmond, Spectroscopic Studies of Solvated Hydrogen and Hydroxide Ions at Aqueous Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14519–14527. <https://doi.org/10.1021/ja063184b>.
- [159] A.G. Banpurkar, Y. Sawane, S.M. Wadhai, C.U. Murade, I. Siretanu, D. van den Ende, F. Mugele, Spontaneous electrification of fluoropolymer–water interfaces probed by electrowetting, *Faraday Discuss.* 199 (2017) 29–47. <https://doi.org/10.1039/C6FD00245E>.
- [160] J. Lützenkirchen, T. Preočanin, N. Kallay, A macroscopic water structure based model for describing charging phenomena at inert hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 4946–4955. <https://doi.org/10.1039/B807395C>.
- [161] M. Manciu, F.S. Manciu, E. Ruckenstein, On the surface tension and Zeta potential of electrolyte solutions, *Adv. Colloid Interface Sci.* 244 (2017) 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.006>.
- [162] D.E. Yates, S. Levine, T.W. Healy, Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 70 (1974) 1807–1818. <https://doi.org/10.1039/F19747001807>.
- [163] R. Zimmermann, U. Freudenberg, R. Schweiß, D. Küttner, C. Werner, Hydroxide and hydronium ion adsorption — A survey, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 15 (2010) 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.01.002>.

- [164] I. Gulgonul, Zeta potential of Teflon in presence of monovalent and divalent ions, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* ISSN 2084-4735. (2019). <https://doi.org/10.5277/PPMP19014>.
- [165] M.D. Sosa, N.B. D'Accorso, M.L. Martínez Ricci, R.M. Negri, Liquid–Polymer Contact Electrification: Modeling the Dependence of Surface Charges and ξ -Potential on pH and Added-Salt Concentration, *Langmuir*. 38 (2022) 8817–8828. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00813>.
- [166] L.E. Helseth, Charge transfer due to a water-air contact line moving over a hydrophobic surface: the influence of ion concentration, *Langmuir*. (aceptado) (2023).
- [167] H. Daigle, Structure of the electrical double layer at the ice-water interface, *J. Chem. Phys.* 154 (2021) 214703. <https://doi.org/10.1063/5.0048817>.
- [168] M. Pianca, E. Barchiesi, G. Esposto, S. Radice, End groups in fluoropolymers, *J. Fluor. Chem.* 95 (1999) 71–84. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(98\)00304-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(98)00304-2).
- [169] M.I. Bro, C.A. Sperati, Endgroups in tetrafluoroethylene polymers, *J. Polym. Sci.* 38 (1959) 289–295. <https://doi.org/10.1002/pol.1959.1203813401>.
- [170] Buckmaster, M.D., Process for the stabilization of fluoropolymers. 1992, E I du Pont de Nemours and Co, US., n.d.
- [171] Colaianna, P., J.A. Abusleme, J.A.; Fanti, N.D. Process for preparing tetrafluoroethylene copolymers with other perfluorinated monomers. 1997, Solvay Specialty Polymers Italy SpA: European, n.d.
- [172] J.J. Throssell, S.P. Sood, M. Szwarc, V. Stannett, The Instantaneous Polymerization of Styrene by Trifluoroacetic Acid ¹, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 1122–1125. <https://doi.org/10.1021/ja01587a010>.