MODIFICACIÓN DE LA AFINIDAD HÍDRICA EN LA SUPERFICIE DE SUSTRATOS CERÁMICOS DE CONSTRUCCIÓN PARA APLICACIONES DE AUTOLIMPIEZA

Oswaldo Saucedo Orozco[a], Juan Jacobo Ruiz Valdés[a,b,], Andrea Quetzalli Cerdán Pasarán[a], Astrid Iriana Sánchez Vázquez[a], Juan Manuel Hernández López[a], Teresa Montalvo[a], Fernando Lozano Assad[b].

[a] Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas - México
[b] Tile Council of North America – México.

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los años, uno de los problemas permanentes presentes en los elementos de construcción ha sido la degradación de los materiales que los componen. Este fenómeno se debe a ciertos factores, entre los que destacan la humedad presente en la superficie de los elementos de construcción, la exposición a ciertos contaminantes ambientales y la acción de agentes biológicos. La degradación puede manifestarse de diversas maneras, como el ennegrecimiento de las superficies, el crecimiento de microorganismos e incluso la aparición de fracturas y el desprendimiento de las capas superficiales externas de las estructuras. Estos fenómenos no solo afectan la apariencia estética de las edificaciones, sino que también plantean riesgos para la salud y seguridad de las personas que se encuentran en áreas afectadas. Para combatir estos problemas, es esencial llevar a cabo actividades de mantenimiento, tanto preventivas como correctivas[1]–[3].

En un esfuerzo por reducir los costos asociados al mantenimiento y prolongar la vida útil de las construcciones, en las últimas décadas se han llevado a cabo numerosos estudios enfocados en el desarrollo y aplicación de recubrimientos que modifican la interacción de la superficie de los materiales con el agua. Estos recubrimientos pueden hacer que los materiales sean hidrofóbicos o hidrofílicos mediante diversas técnicas[4]–[8].

Las dos principales formas de modificar la afinidad hídrica de los materiales son: 1) realizando cambios en la rugosidad superficial, generando estructuras jerárquicas de rugosidad micro- y nanométrica en la superficie para reducir el área de contacto entre el líquido y los materiales, utilizando óxidos como SiO_2 [9]–[13], ZnO [14]–[16], TiO_2 [17]–[19] y Al_2O_3 [20], [21], entre otros; 2) incorporando grupos funcionales en la superficie del material, como compuestos con grupos alifáticos de cadena larga para aumentar la repelencia al agua y grupos OH para incrementar la afinidad con el agua.

Entre los óxidos metálicos más comúnmente citados en la literatura utilizados para alterar la rugosidad de alguna superficie se encuentran el SiO_2, TiO_2 y ZnO. Estos óxidos pueden utilizarse en forma de nanopartículas disponibles comercialmente en forma de polvos, o en soluciones tanto hidrofóbicas como hidrofílicas. También es posible preparar estas nanopartículas mediante reacciones sol-gel utilizando diversas rutas y precursores, lo que permite obtener una variedad de características en el rendimiento de las superficies, una vez que se han depositado en los sustratos seleccionados.

Un ejemplo destacado es el trabajo de Wang[4], quien describe la fabricación de un recubrimiento superhidrofílico al mezclar dos soluciones sol-gel de SiO_2, una obtenida utilizando un catalizador ácido y otra alcalino. El primer tipo de sol produce un recubrimiento denso con una buena estabilidad mecánica, mientras que el segundo tipo permite alcanzar valores muy altos de transmitancia. Los resultados de este estudio revelaron un ángulo de contacto promedio de 4.6° y un aumento en la transmitancia del sustrato de vidrio original, pasando del 88.1% al 94.45% para el sustrato de vidrio con el recubrimiento desarrollado. Además, se señala que el recubrimiento exhibe una resistencia mecánica satisfactoria, lo que se comprobó mediante pruebas de dureza con lápiz.

Otro autor que informa sobre un recubrimiento de SiO_2 con una buena estabilidad mecánica es Zhao [22]. En su trabajo, desarrolló superficies superhidrofóbicas en diversos sustratos, como madera, placas de cobre, trozos de tela, aleaciones de Mg-Al y obleas de silicio, con valores de ángulo de contacto de hasta 163°. Además, demostró esta estabilidad mecánica a través de pruebas de abrasión.

Estos ejemplos destacan la versatilidad de los recubrimientos basados en nanopartículas y óxidos metálicos para modificar las propiedades de las superficies, lo que tiene aplicaciones significativas en diversas áreas de la ciencia y la tecnología.

El uso de TiO_2 y ZnO no solo aporta propiedades superhidrofóbicas y superhidrofílicas, sino que también brinda la capacidad de degradar contaminantes orgánicos mediante la irradiación de luz UV/visible, lo que ha resultado en avances significativos en la investigación. En el trabajo de Wang [5], se logró la degradación del contaminante naranja de metilo al generar un recubrimiento a partir de nanopartículas de TiO_2 depositadas sobre microesferas de SiO_2. Este recubrimiento superhidrofóbico demostró su eficacia en la degradación de contaminantes bajo la influencia de la luz UV/visible.

Además, Talinungsang [23] y sus colaboradores desarrollaron un recubrimiento superhidrofílico combinando ZnO y SnO_2. Este recubrimiento no solo mostró propiedades fotocatalíticas efectivas para la degradación de naranja de metilo y azul de metileno, sino que también se exploraron recubrimientos que pueden modificar su humectabilidad mediante la activación con luz ultravioleta.

Rodríguez-Villalobos [16] presentó un interesante enfoque al desarrollar un recubrimiento de nanobarras de ZnO con comportamiento hidrofílico sobre sustratos de mármol y cantera.

Al exponer estas piezas con el recubrimiento a la luz ultravioleta durante una hora, se observó un cambio significativo en el ángulo de contacto, disminuyendo de valores cercanos a 20° y 10° a valores inferiores a 5°. Este enfoque de activación con luz ultravioleta muestra una prometedora capacidad para modificar las propiedades de las superficies de manera dinámica.

En otro estudio, Jingpeng Li [24] presentó un recubrimiento basado en ZnO y OTS depositado sobre sustratos de bambú. En este caso, se llevaron a cabo pruebas para modificar el ángulo de contacto mediante la irradiación con luz ultravioleta durante 12 horas, logrando valores cercanos a 0°. Posteriormente, las piezas se mantuvieron en la oscuridad durante 10 días, lo que resultó en un ángulo de contacto de hasta 153°.

Estos avances en la aplicación de TiO_2 y ZnO no solo en la modificación de la humectabilidad de las superficies, sino también en la degradación de contaminantes orgánicos mediante la fotocatálisis, abren nuevas oportunidades para el desarrollo de recubrimientos y tecnologías que pueden tener un impacto significativo en diversas áreas de la ciencia y la tecnología.

El objetivo principal de esta investigación es modificar la afinidad del agua en la superficie de diferentes sustratos cerámicos utilizados en construcción. Esto permitirá la aplicación de estos recubrimientos en superficies de viviendas y elementos de valor cultural, como monumentos y edificios históricos, con el fin de prolongar su vida útil, preservar el patrimonio cultural y reducir la necesidad constante de mantenimiento, así como los altos costos asociados a estas tareas.

2. METODOLOGÍA

En este trabajo, se desarrollaron dos tipos de recubrimientos: uno hidrofóbico utilizando nanopartículas de SiO_2 y trietoxi(octilsilano) (TOS) en solución con etanol, y otro hidrofílico mediante el crecimiento de nanopartículas de ZnO en la superficie de diferentes sustratos cerámicos utilizados en construcción, como concreto, cantera, teja y loseta. El objetivo fue modificar la energía superficial de estos sustratos y generar una rugosidad jerárquica mediante la técnica de recubrimiento de spray-coating.

Se adquirieron los sustratos cerámicos en comercios locales y se preparó el concreto con arena y cemento Portland. Todos los sustratos se lavaron y secaron previamente para eliminar cualquier suciedad o polvo que pudiera encontrarse en su superficie.

La modificación en la hidrofobicidad de las piezas después de aplicar los recubrimientos se determinó midiendo el ángulo de contacto con el equipo de medición OCA 15 PLUS Dataphysics, utilizando 3 µl de agua desionizada sobre las superficies de las piezas con y sin recubrimiento.

Para analizar la modificación de los enlaces en la superficie de las partículas de SiO_2 y los sustratos con recubrimiento, se empleó la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

Se llevaron a cabo pruebas de adhesión por arranque utilizando el kit elcometer 510 modelo T, con una velocidad de arranque de 0.2 MPa/s y una sufridera de 20 mm, en piezas de 5x5 cm^2 de área superficial, tanto sin recubrimiento como con recubrimiento.

La morfología de las partículas depositadas se caracterizó utilizando un Microscopio electrónico de Barrido JEOL 6010 Plus con configuración de bajo vacío.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. ÁNGULO DE CONTACTO

En la Figura 1 se presentan imágenes del ángulo de contacto para las piezas cerámicas, tanto antes como después de la aplicación de los recubrimientos hidrofílicos e hidrofóbicos. En la Figura 1a, se muestra el material de loseta con un ángulo de contacto inicial de 72.8°, ubicado en el centro de la imagen. En el extremo izquierdo, se presenta el ángulo de contacto para el recubrimiento hidrofílico, con un valor de 17.8°, mientras que, en el lado derecho, se muestra el ángulo de contacto para el recubrimiento hidrofóbico, que alcanza los 130°.

Las Figuras 1b y 1c muestran los ángulos de contacto para la cantera y el concreto, respectivamente. Ambos materiales presentaban ángulos de contacto antes de la aplicación de los recubrimientos de 52° y 55°, respectivamente. Estos valores disminuyeron a 22.4° y 30.9° con el recubrimiento hidrofílico y aumentaron a 144° y 145° con el recubrimiento hidrofóbico, respectivamente.

En la Figura 1d, se presenta el ángulo de contacto para el material de teja. Antes de la aplicación de los recubrimientos, este material tenía un ángulo de contacto inicial de 97°. Con el recubrimiento hidrofílico, el ángulo de contacto disminuyó a 34°, mientras que con el recubrimiento hidrofóbico, se incrementó a 146°.

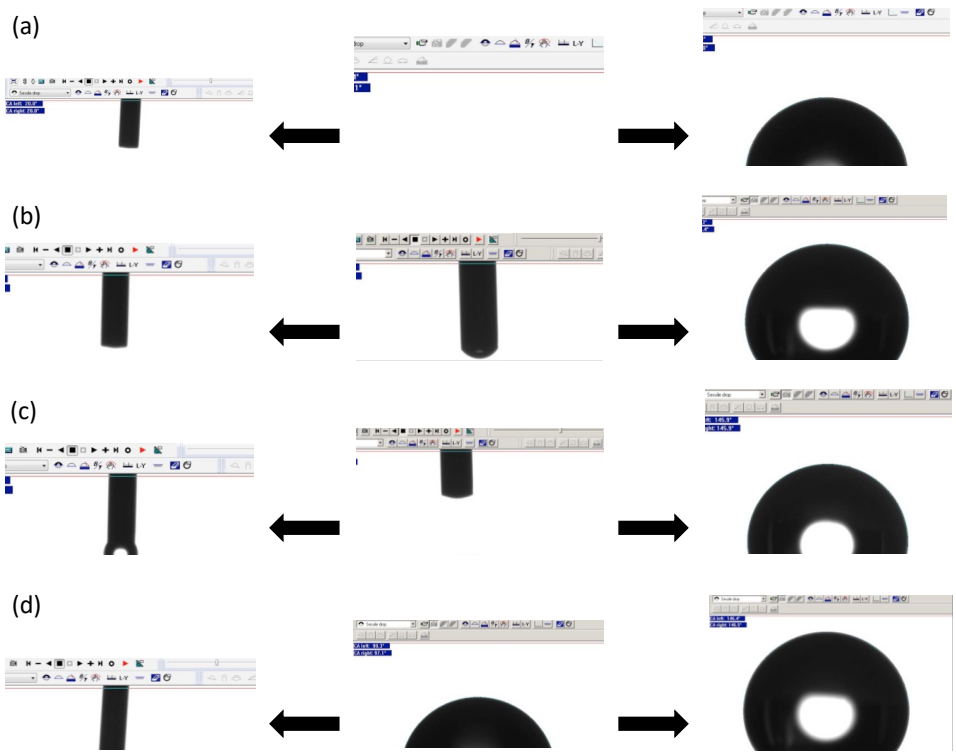


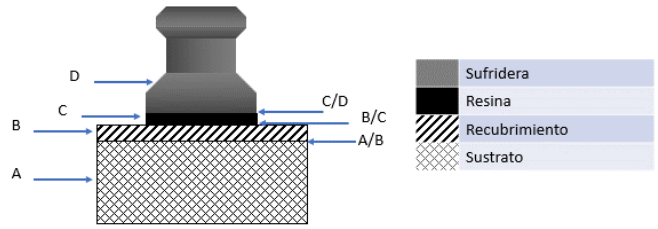
Figura. 1. *Fotografías del ángulo de contacto para los diferentes sustratos cerámicos a) loseta, b) cantera, c) concreto y d) teja.*

A pesar de que los valores de los ángulos de contacto no alcanzan niveles superhidrofóbicos ni son lo suficientemente bajos para considerarse superhidrofílicos, permiten la movilidad de las gotas de agua sobre la superficie de los materiales. En el caso del recubrimiento hidrofóbico, la gota puede desplazarse al presentarse cierta inclinación, mientras que, con el recubrimiento hidrofílico, la gota se esparce sobre la superficie según lo esperado.

3.2. EVALUACIÓN DE LA ADHESIÓN DE RECUBRIMIENTOS

En esta evaluación, se compararon los resultados obtenidos para las piezas con y sin recubrimiento. La Figura 2a ilustra la configuración utilizada para la prueba de adhesión, que consta de una sufridera, resina y un sustrato con recubrimiento. La Figura 2b muestra los tipos de fallos observados en la superficie de la sufridera después de realizar la prueba de adhesión.

a)



b)

Sustrato	Hidrofílico	Inicial	Hidrofóbico
loseta			
Cantera			
Concreto			
Teja			

Figura. 2. *a) Esquema de la configuración de la prueba de adhesión por arranque, b) vista inferior de la sufridera posterior al fallo.*

Al analizar los valores de falla de adhesión presentados en la Figura 3 junto con las imágenes de la superficie de la sufridera, se observa que, en el caso del recubrimiento hidrofóbico, se produjo una disminución en la fuerza registrada en los materiales de loseta y teja. En estos casos, los fallos ocurrieron en la interfaz que involucra el recubrimiento. En consecuencia, se puede afirmar que la fuerza promedio de adhesión para el recubrimiento hidrofóbico en estos materiales se sitúa en el rango de 3-3.5 MPa. Por otro lado, al evaluarse los materiales de cantera y concreto con el recubrimiento hidrofóbico, se notó un ligero aumento en los valores en comparación con las piezas sin recubrimiento. Además, en la Figura 2, se aprecia que los fallos estuvieron relacionados con la cohesión del sustrato en lugar de la adhesión del recubrimiento.

Por otro lado, también se presentan los resultados para el recubrimiento hidrofílico. Tanto los valores en la Figura 3 como los tipos de fallos observados en los materiales de cantera, concreto y teja (Figura 2a) fueron similares a los de las piezas sin recubrimiento. Sin embargo, en el caso del azulejo, se observó un aumento en la fuerza de adhesión, y el tipo de fallo observado ocurrió entre la resina utilizada y la sufridera. Este comportamiento podría estar relacionado con la presencia de microestructuras de ZnO en la superficie lisa de la loseta.

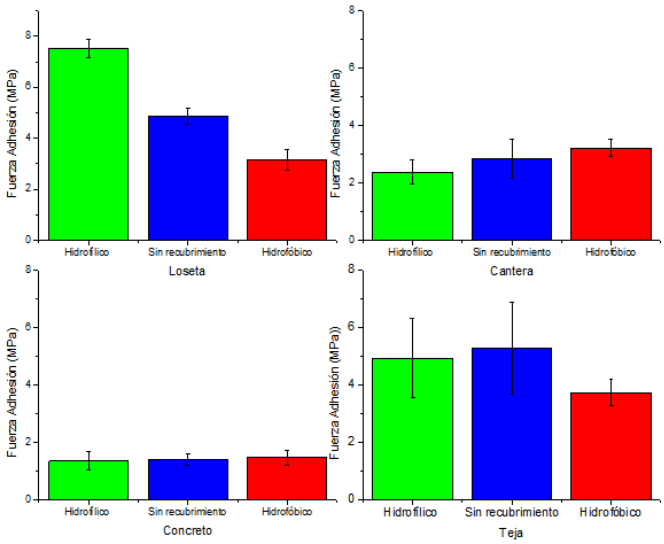


***Figura. 3**. Valores de la fuerza de adhesión registrada al momento del fallo para los diferentes sustratos cerámicos.*

3.3. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En el estudio para evaluar la modificación de la morfología de las superficies, se utilizaron imágenes obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido. En la Figura 4, se presenta una comparación entre las superficies de concreto sin recubrimiento y con recubrimientos hidrofóbicos e hidrofílicos.

En la Figura 4b, se muestra una imagen de una pieza de concreto sin recubrimiento con una magnificación de 50,000X. En esta imagen, se aprecia una superficie plana y lisa. Por otro lado, en los incisos a) y c), correspondientes a las superficies de concreto con recubrimientos hidrofílicos e hidrofóbicos respectivamente, se observan diferencias significativas.

En el inciso a), se presenta el recubrimiento hidrofílico, el cual se logró mediante la deposición de dos soluciones. La primera solución se utilizó para el ensemillamiento de ZnO, mientras que la segunda se empleó para el crecimiento de nanobarras de ZnO. En la imagen, se pueden identificar estructuras en forma de barras en la parte central-izquierda. Sin embargo, es importante señalar que el tamaño de estas estructuras es considerablemente grande para ser considerado "nano". Además, se observa que el crecimiento de estas estructuras no se realizó de manera uniforme en toda la superficie.

En el inciso c), se pueden observar partículas de SiO_2 amorfo depositadas en la superficie del concreto. También se aprecia la presencia de cúmulos de estas partículas, lo que resulta en un recubrimiento no uniforme. Esto a su vez crea zonas de la superficie del concreto que quedan expuestas a la interacción con las gotas de agua, lo que conduce a la disminución del ángulo de contacto observado.

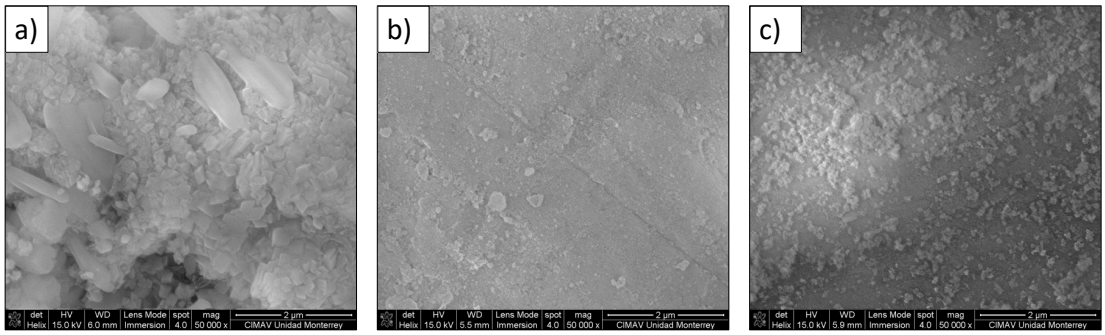


Figura. 4. *Micrografías de la superficie del concreto a) con recubrimiento hidrofílico (ZnO), b) sin recubrimiento, c) con recubrimiento hidrofóbico (SiO_2).*

Un objetivo futuro es reducir el tamaño de las partículas depositadas mediante la solución de ensemillamiento del ZnO, lo que permitirá un crecimiento más ordenado y estructuras de menor tamaño en la superficie del material. Este enfoque busca lograr una mayor uniformidad y control en la morfología de la superficie, lo que podría tener un impacto significativo en el desempeño del recubrimiento.

3.4. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Se realizaron análisis de grupos funcionales en la superficie de las partículas de SiO_2 utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Se obtuvieron dos grupos de espectros FT-IR: el primero correspondiente a los sustratos cerámicos antes de aplicar cualquier recubrimiento y el segundo de los sustratos posterior a la aplicación del recubrimiento hidrofóbico. Estos espectros se presentan en la Figura 5.

Los tres espectros superiores corresponden a los sustratos de teja, cantera y concreto antes del recubrimiento, respectivamente. Los tres espectros de la parte inferior corresponden a los sustratos con recubrimiento hidrofóbico (SiO_2).

En los espectros con recubrimiento para las piezas de cantera y concreto se pueden identificar bandas características de las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico para los grupos C-H en el rango de 2900-2850 cm^{-1} [25]. También en el intervalo de 1400-1350 cm^{-1} se encuentran picos correspondientes a las vibraciones de flexión de C-H, lo que indica la presencia del grupo alifático del silano TOS en la superficie de los materiales [26]. Destacamos la banda ubicada en 807 cm^{-1}, asignada al enlace Si-C, que se forma como resultado de la unión del grupo alifático con el silicio del TOS [27]. Además, se observa la presencia de las bandas correspondientes a Si-OH y Si-O-Si ubicadas en 972 y 456 cm^{-1}, respectivamente [13], [28]. Este incremento en la intensidad de las bandas de Si-O-Si se puede atribuir a los enlaces generados en la superficie de las partículas de SiO_2 durante el proceso de acoplamiento con TOS.

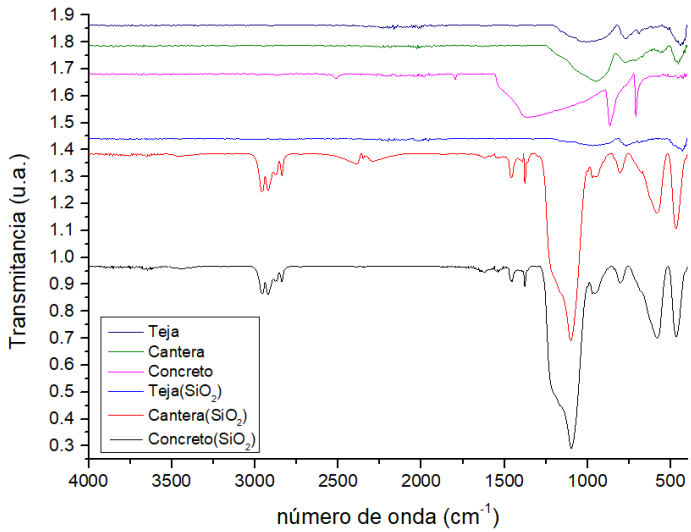


Figura. 5. *Espectros FT-IR de Sustratos cerámicos antes y después de aplicar el recubrimiento hidrofóbico con SiO_2.*

4. CONCLUSIONES

Los recubrimientos desarrollados en este proyecto nos permiten modificar la afinidad del agua en la superficie de diversos sustratos cerámicos utilizados en la construcción. Estos recubrimientos, basados en nanopartículas de SiO_2 y ZnO, han demostrado su capacidad para alterar la rugosidad superficial y la energía superficial de los materiales, lo que se traduce en cambios significativos en los ángulos de contacto y la capacidad de repeler o retener el agua.

Los resultados obtenidos revelaron que los recubrimientos hidrofóbicos pueden generar ángulos de contacto superiores a 130°, lo que indica una alta repelencia al agua, mientras que los recubrimientos hidrofílicos pueden reducir los ángulos de contacto a menos de 35°, lo que mejora la afinidad con el agua. Aunque estos valores no alcanzan extremos superhidrofóbicos o superhidrofílicos, demuestran la efectividad de los recubrimientos para modificar las propiedades de las superficies de manera controlada.

En cuanto a la adhesión de los recubrimientos, observamos un comportamiento variado en función del tipo de material y el tipo de recubrimiento. En general, los recubrimientos hidrofóbicos mostraron una disminución en la fuerza de adhesión en materiales como losetas y tejas. Por otro lado, los recubrimientos hidrofílicos no afectaron significativamente la adhesión en la mayoría de los sustratos, excepto en la loseta, donde se observó un aumento en la fuerza de adhesión.

Mediante microscopía electrónica de barrido, se pudieron visualizar las diferencias en la morfología de las superficies antes y después de la aplicación de los recubrimientos. Aunque se logró modificar la morfología mediante la deposición de nanopartículas, se destaca la necesidad de mejorar la uniformidad y el control en el crecimiento de las estructuras en la superficie de los sustratos.

Finalmente, mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, se confirmó la presencia de grupos funcionales en la superficie de las partículas de SiO_2 después del proceso de acoplamiento con TOS.

Los hallazgos aquí presentados respaldan la posibilidad de prolongar la vida útil de las construcciones, preservar el patrimonio cultural y reducir los costos de mantenimiento, al tiempo que contribuyen a un mayor entendimiento de la modificación de superficies en aplicaciones prácticas.

5. REFERENCIAS

[1] M. Ricca *et al.*, "Building materials and decay assessment of the Gerace Cathedral (Reggio Calabria, Southern Italy)," *Case Studies in Construction Materials*, vol. 19, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.cscm.2023.e02225.

[2] T. T. Awasho and S. K. Alemu, "Assessment of public building defects and maintenance practices: Cases in Mettu town, Ethiopia," *Heliyon*, vol. 9, no. 4, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e15052.

[3] N. Prieto-Taboada *et al.*, "The potential of in situ Raman spectroscopy in the study of the health of cement-based materials of modern buildings during restoration works," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 52, no. 11, pp. 1868–1877, Nov. 2021, doi: 10.1002/jrs.6217.

[4] X. Wang, J. P. Nshimiyimana, D. Huang, X. Diao, and N. Zhang, "Durable superhydrophilic and antireflective coating for high-performance anti-dust photovoltaic systems," *Applied Nanoscience (Switzerland)*, vol. 11, no. 3, pp. 875–885, 2021, doi: 10.1007/s13204-020-01643-0.

[5] X. Wang *et al.*, "Preparation of a temperature-sensitive superhydrophobic self-cleaning SiO_2-TiO_2@PDMS coating with photocatalytic activity," *Surf Coat Technol*, vol. 408, no. July 2020, p. 126853, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.126853.

[6] M. Janus and K. Zając, "Self-cleaning efficiency of nanoparticles applied on facade bricks," *Nanotechnology in Eco-efficient Construction: Materials, Processes and Applications*, pp. 591–618, 2018, doi: 10.1016/B978-0-08-102641-0.00024-4.

[7] R. Zarzuela *et al.*, "Multifunctional silane-based superhydrophobic/impregnation treatments for concrete producing C-S-H gel: Validation on mockup specimens from European heritage structures," *Constr Build Mater*, vol. 367, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.130258.

[8] W. Liu *et al.*, "Make the building walls always clean: A durable and anti-bioadhesive diatomaceous earth@SiO_2 coating," *Constr Build Mater*, vol. 301, no. April, p. 124293, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124293.

[9] O. Saucedo Orozco, "Estudio de la Mejora del Método de Ogihara en la Generación de Nanopartículas de SiO_2 para el Desarrollo de Superhidrofobicidad en Diferentes Sustratos Cerámicos," Universidad Autónoma de Nuevo León, 2021.

[10] I. F. Wahab, A. R. Bushroa, S. Wee Teck, T. T. Azmi, M. Z. Ibrahim, and J. W. Lee, "Fundamentals of antifogging strategies, coating techniques and properties of inorganic materials; a comprehensive review," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 23. Elsevier Editora Ltda, pp. 687–714, Mar. 01, 2023. doi: 10.1016/j.jmrt.2023.01.015.

[11] W. Yao, J. Qin, Y. Chen, L. Wu, B. Jiang, and F. Pan, "SiO_2 nanoparticles-containing slippery-liquid infused porous surface for corrosion and wear resistance of AZ31 Mg alloy," *Mater Des*, vol. 227, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.matdes.2023.111721.

[12] T. Liang *et al.*, "Corrosion inhibition effect of nano–SiO_2 for galvanized steel superhydrophobic surface," *Surf Coat Technol*, vol. 406, no. November, p. 126673, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126673.

[13] X. Yu, X. Liu, X. Shi, Z. Zhang, H. Wang, and L. Feng, "SiO_2 nanoparticle-based superhydrophobic spray and multi-functional surfaces by a facile and scalable method," *Ceram Int*, vol. 45, no. 12, pp. 15741–15744, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.05.014.

[14] C. Kallweit, M. Bremer, D. Smazna, T. Karrock, R. Adelung, and M. Gerken, "Photoresponsive hierarchical ZnO-PDMS surfaces with azobenzene-polydopamine coated nanoparticles for reversible wettability tuning," *Vacuum*, vol. 146, pp. 386–395, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.03.023.

[15] H. Qin, H. Zhou, W. Guo, F. Yan, and H. Xiao, "Reversal of wettability of carbon cloth by microwave-assisted modification technology for efficient oil-water separation application," *Surf Coat Technol*, vol. 419, no. May, p. 127260, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127260.

[16] F. D. Rodríguez Villalobos, "Estudio y Mejoramiento del Método de Generación por Sol-Spray de un Recubrimiento Superhidrofilico para el Desarrollo de Superficies Cerámicas Autolimpiables," Universidad Autónoma de Nuevo León, 2018.

[17] D. Siang Ng *et al.*, "Influence of SiO_2, TiO_2 and Fe_2O_3 nanoparticles on the properties of fly ash blended cement mortars," *Constr Build Mater*, vol. 258, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119627.

[18] M. Jacobs, Y. De Vos, and V. Middelkoop, "Thickness controlled SiO_2/TiO_2 sol-gel coating by spraying," *Open Ceramics*, vol. 6, no. December 2020, pp. 0–7, 2021, doi: 10.1016/j.oceram.2021.100121.

[19] M. Dell'Edera *et al.*, "Photocatalytic TiO_2-based coatings for environmental applications," *Catal Today*, no. May, 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2021.04.023.

[20] J. M. Shockley, S. Descartes, P. Vo, E. Irissou, and R. R. Chromik, "The influence of Al_2O_3 particle morphology on the coating formation and dry sliding wear behavior of cold sprayed Al-Al_2O_3 composites," *Surf Coat Technol*, vol. 270, pp. 324–333, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.01.057.

[21] H. Ogihara, J. Xie, and T. Saji, "Factors determining wettability of superhydrophobic paper prepared by spraying nanoparticle suspensions," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 434, pp. 35–41, 2013, doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.05.034.

[22] X. Zhao *et al.*, "Environmentally benign and durable superhydrophobic coatings based on SiO_2 nanoparticles and silanes," *J Colloid Interface Sci*, vol. 542, pp. 8–14, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.01.115.

[23] Talinungsang, D. Upadhaya, P. Kumar, and D. D. Purkayastha, "Superhydrophilicity of photocatalytic ZnO/SnO_2 heterostructure for self-cleaning applications," *J Solgel Sci Technol*, vol. 92, no. 3, pp. 575–584, 2019, doi: 10.1007/s10971-019-05127-8.

[24] J. Li, Q. Sun, S. Han, J. Wang, Z. Wang, and C. Jin, "Reversibly light-switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity of hybrid ZnO/bamboo surfaces via alternation of UV irradiation and dark storage," *Prog Org Coat*, vol. 87, pp. 155–160, 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.05.028.

[25] H. Y. Nah *et al.*, "Comparisonal studies of surface modification reaction using various silylating agents for silica aerogel," *J Solgel Sci Technol*, vol. 96, no. 2, pp. 346–359, 2020, doi: 10.1007/s10971-020-05399-5.

[26] B. Majhy, R. Iqbal, and A. K. Sen, "Facile fabrication and mechanistic understanding of a transparent reversible superhydrophobic – superhydrophilic surface," *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-37016-5.

[27] B. Améduri, H. Koroniak, J. Wolska, A. Szwajca, and J. Walkowiak-Kulikowska, "Aromatic fluorocopolymers based on α-(difluoromethyl)styrene and styrene: synthesis, characterization, and thermal and surface properties," *RSC Adv*, vol. 8, no. 73, pp. 41836–41849, 2018, doi: 10.1039/c8ra09340g.

[28] A. Tombesi *et al.*, "Aerosol-assisted chemical vapour deposition of transparent superhydrophobic film by using mixed functional alkoxysilanes," no. October 2018, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-43386-1.