

Cerámico SiO₂/PDMS como removedor de sustancias oleosas en mantos acuíferos Ceramic SiO₂/PDMS as a remover of oily substances in aquifers

U. Hernández-Romo ^{a*}, R.V Gómez-López ^a, M. Salazar-Hernández ^b, E. Elorza-Rodríguez ^b, M.R. León Reyes ^a,
C. Salazar-Hernández ^{a*}

^a Instituto Politécnico Nacional. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingenierías Campus Guanajuato. Av. Mineral de Valenciana No. 200 Col. Fracc. Industrial Puerto Interior, C.P. 36275 Silao de la Victoria, Guanajuato, México.

^b Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología. Universidad de Guanajuato. Ex Hacienda de San Matías S/N Colonia San Javier, C.P.36020, Guanajuato, Gto. México.

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un cerámico híbrido base sílice y polidimetilsiloxano (PDMS) el cual se obtuvo mediante reacciones sol-gel del TEOS empleando HCl como catalizador. Las partículas sol del TEOS se condensan con las cadenas de PDMS; el cual tuvo una variación de concentración del 10 al 40 %P/P. Las soluciones sol obtenidas son impregnadas en un sistema poroso (esponja) para modificar su carácter hidrofílico a hidrofóbico y ser empleadas como sistema de remoción de aceite. La modificación de la esponja se evaluó por espectroscopía de infrarrojo observando los principales modos vibracionales correspondientes al cerámico que son: A 1100 cm⁻¹ se identificó el enlace siloxano (Si-O-Si) y a 1200 cm⁻¹ el enlace Si-C. Por otra parte, el carácter hidrofóbico se evaluó con el ángulo de contacto observando valores entre 110-130°. La microscopía óptica permitió identificar cambios en la superficie de la esponja debido a la presencia de cerámico y finalmente se determinó el efecto de la cantidad de PDMS sobre la capacidad de remoción de aceite en agua obteniendo una remoción máxima de 2693 gramos de aceite por metro cuadrado de material modificado.

Palabras Clave: SiO₂/PDMS, Hidrofóbico, Remoción de Aceite, Cerámico Modificado, Ángulo de contacto

Abstract

Hybrid ceramic from TEOS and polydimethylsiloxane (PDMS) is presented as oil remove systems, which was obtained by sol-gel process using HCl as catalysts and PDMS concentration between 10- 40%w. The sol-TEOS/PDMS solution was impregnated in a porous system (sponge) to modify its hydrophilic character to hydrophobic that can be used as an oil removal system. The modification of the sponge was evaluated by infrared spectroscopy observing the vibration modes at 1100cm⁻¹ for the siloxane bond (Si-O-Si) and at 1200 cm⁻¹ for Si-C bond. On the other hand, the hydrophobic character was assessed with the contact angle (θ), observing values between 110-130° according to PDMS amount into ceramic structure. Physical sponge surface changes due to ceramic deposited, was observed by optical microscopy and finally the effect of the amount of PDMS on the oil removal capacity was determined at 2693 oil gr/ m² of modified sponge.

Keywords: SiO₂/PDMS, hydrophobic, oil remover, modified ceramic, contact angle.

1. Introducción

La problemática de la calidad del agua en México es severa, en 2007 Carabias y colaboradores indicaron que solo el 5% de agua tiene una calidad excelente para el consumo humano, el 22% una calidad aceptable, 49% se encuentra poco contaminada y el 24 % restante se encuentra contaminada, altamente contaminada o con presencia de tóxicos; siendo uno

de los contaminantes las sustancias oleosas o aceites. Por otra parte, el reducido tratamiento de aguas residuales, las sequías recurrentes, la desaparición de acuíferos, la contaminación y la falta de una cultura en el manejo del agua son parte de la problemática las cuales ponen en riesgo el abasto de agua a nivel mundial (Zakuwan *et al.*, 2021).

Po lo cual, en los últimos, años se ha propuesto el uso de materiales hidrofóbicos que sean amigables con el medio

*Autor para la correspondencia: msalazarh@ipn.mx, uhernandezr1601@alumno.ipn.mx

Correo electrónico: uhernandezr1601@alumno.ipn.mx (Uriel Hernández-Romo), rgomez1601@alumno.ipn.mx (Rosa Viridiana Gómez López), merce@ugto.mx (Mercedes Salazar Hernández), erelorza@yahoo.com.mx (Enrique Elorza Rodríguez), mleonr@ion.mx (María del Rosario León Reyes) msalazarh@ipn.mx (Carmen Salazar Hernández).

ambiente para la separación de agua y aceite (Zhao *et al.*, 2021). La hidrofobicidad es una propiedad de las superficies que consiste en ser repelentes al agua y tener una mayor miscibilidad con sustancias hidrófobas como el aceite, lo cual se puede aprovechar como una directriz para el diseño de sistemas absorbentes para este tipo de contaminantes. En este sentido, varios investigadores han modificado y desarrollado superficies hidrofóbicas con varios materiales; entre las cuales se encuentran las superficies de sílice hidrofóbica (Yang *et al.*, 2019).

Las estructuras de sílice obtenidas a partir del proceso sol-gel tienen un carácter hidrofílico como se muestra en la Figura 1a; este comportamiento se debe a los grupos silanol (-Si-OH) presentes en la superficie del material. Sin embargo, esta puede ser modificada adicionando grupos hidrofóbicos a través de reacciones de post-condensación, método que se conoce como post-síntesis (Figura 1b). La magnitud en el carácter hidrofóbico depende del tipo de grupo R que sea adicionado a la superficie y de la cantidad que logren ser anclados (Salazar-Hernández *et al.*, 2021).

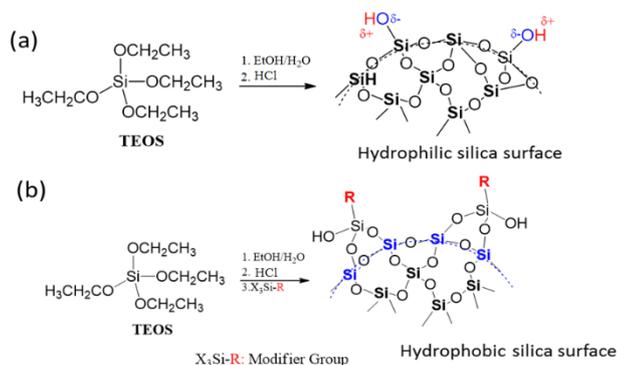


Figura 1: (a) Superficie hidrofílica de la sílice (b) Superficie hidrofóbica de una sílice modificada con grupos R.

Entre los grupos modificadores para una superficie de sílice, se encuentra el polidimetilsiloxano (PDMS) este es un polímero inorgánico no tóxico que tiene diferentes aplicaciones industriales debido a su hidrofobicidad y estabilidad química, física y mecánica; entre los usos más frecuentes se encuentran: impermeabilización (Shin *et al.*, 2019), antiincrustante (Koh *et al.*, 2019), antihielo (Yu *et al.*, 2019) y anticorrosión (Huang *et al.*, 2018). Por lo tanto, la estructura de sílice híbrida con fragmentos de PDMS ha resultado ser una opción ideal para unir partículas inorgánicas y bio-orgánicas a sustratos como lo son esponja, papel filtro grado 40, celulosa y quitosano de base biológica modificado (Li *et al.*, 2018b; Zhu *et al.*, 2017).

En este trabajo se propone estudiar el efecto que se genera en la capacidad de remoción de aceite vegetal en agua cuando se modifica un sistema de esponja con un cerámico híbrido de SiO₂/PDMS variando el contenido polisiloxano en la estructura del material.

2. Obtención del Sistema de Remoción Esponja/Cerámico Modificado

2.1 Modificación de Esponja con SiO₂/PDMS

La modificación de la sílice se desarrolló por el método sol-gel para ello se realizó la polimerización del TEOS (Aldrich; 99%) adicionando PDMS de marca Gelest, disolución de HCl al 10%v/v como catalizador manteniendo un pH constante de 3 y como solvente etanol. La Tabla 1 muestra las concentraciones de PDMS usadas en la modificación de la esponja.

Tabla 1: Concentraciones empleadas para la obtención de la solución sol SiO₂/PDMS

Solución	TEOS (g)	PDMS (g)
SiO ₂ /PDMS-a	10	1
SiO ₂ /PDMS-b	10	2
SiO ₂ /PDMS-c	10	4

Se obtuvieron 15 muestras de esponja con dimensiones de 2.5x1.5x1.5 cm y se sumergieron en las soluciones sol TEOS/PDMS/HCl por 1 minuto asegurando una total impregnación. Posteriormente se secaron a 70°C por 24 horas y se colocaron en posición vertical como se muestra en la Figura 2.

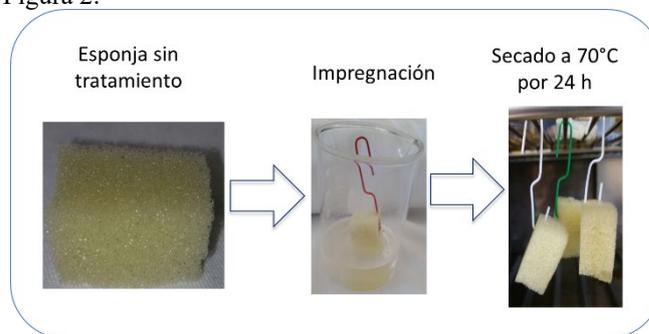


Figura 2: Método de impregnación de SiO₂/PDMS en la Esponja.

2.2 Caracterización del material modificado con SiO₂/PDMS

La estructura química de la esponja y de la SiO₂/PDMS fueron observadas por ATR-FT utilizando un equipo Nicolet-iS10 Thermoscientific, obteniendo el promedio de 16 scans, con 4 cm⁻¹ de resolución y ventana espectral de 4000 a 600 cm⁻¹. Mientras que, el carácter hidrofóbico se cuantificó midiendo el ángulo de contacto por triplicado en la superficie de la esponja modificada empleando una gota de agua de 1 μL realizando la medición con el software IC-Messurement. Por otra parte, el cambio en la estructura de la esponja generada por el depósito de la SiO₂/PDMS se observó por microscopía óptica.

2.3 Medición de la capacidad de remoción de aceite

Se vertieron 10 g de aceite vegetal en un vaso de precipitados con 50 mL de agua destilada con colorante vegetal verde y posteriormente se hizo pasar la esponja modificada con SiO₂/PDMS por 3 minutos. Después de realizar la remoción se cuantificó la cantidad de aceite que no fue absorbido por la esponja modificada midiendo el volumen de aceite sin remover empleando una probeta graduada.

3. Resultados

3.1 Observación del cerámico en la esponja por espectroscopía de infrarrojo

La Figura 3 muestra los espectros de infrarrojo de la esponja sin modificar, el cerámico SiO₂/PDMS y la esponja modificada con SiO₂/PDMS. Para la espuma (Figura 3a) se observaron las bandas características de un uretano; a 3293 cm⁻¹ se observa el grupo N-H; mientras que de 2969-2865 cm⁻¹ se observaron la banda de estiramiento C-H, a 1704 cm⁻¹ el grupo carbonilo (-C=O) y a 1639 cm⁻¹ la deformación del C-O-C. Por su parte, el espectro correspondiente para la SiO₂-PDMS (Figura 3b)

indica la unión química del PDMS con la estructura de la sílice; a 1100 cm⁻¹ se encuentran los grupos siloxanos (Si-O-Si) que forman la matriz del inorgánico. A 1200 cm⁻¹ se observa la señal intensa del grupo C-Si del PDMS y a 773 cm⁻¹ se observan los siloxanos correspondientes a la cadena del PDMS como una señal intensa. La banda de estiramiento C-H correspondientes a los -CH₃ del PDMS se encuentran como una banda simple de intensidad baja a 2961 cm⁻¹.

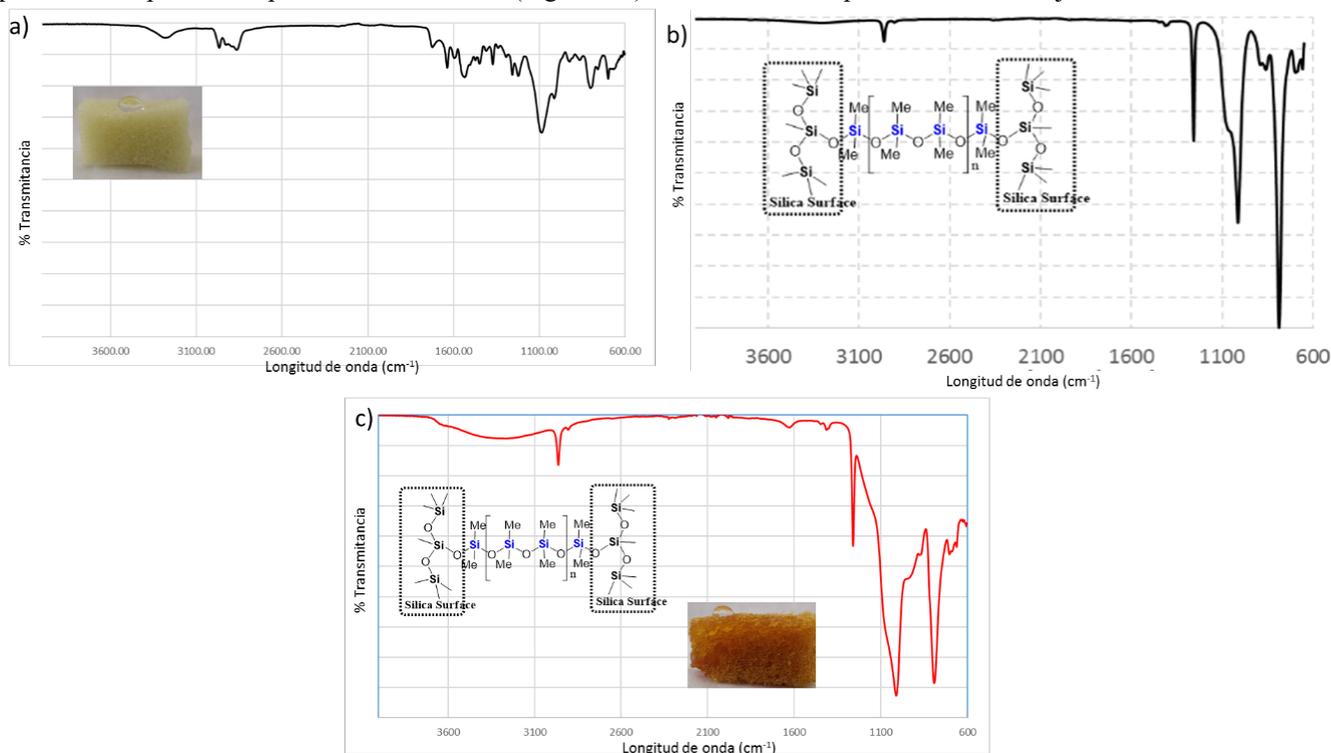


Figura 3: (a) Esponja (b) Cerámico SiO₂/PDMS (c) Esponja/SiO₂/PDMS.

El espectro de la esponja impregnada con la SiO₂/PDMS (Figura 3c) se observa la integración tanto de las señales correspondientes a la espuma (3293 cm⁻¹; N-H; 1704 cm⁻¹ el grupo carbonilo, C=O y 1639 cm⁻¹, el grupo éter C-O-C) como señales de intensidad media. Además, la esponja modificada presenta señales intensas correspondientes al SiO₂-PDMS (Si-O-Si a 1100 cm⁻¹ y 773 cm⁻¹; -Si-C a 1200 cm⁻¹). Lo cual indica la presencia del cerámico dentro de la estructura porosa de la esponja.

Por otra parte, las esponjas modificadas con SiO₂-PDMS presentaron cambios en las propiedades físicas del material, principalmente se observa un incremento en la opacidad y la rugosidad, mientras que la flexibilidad del material original se perdió. La Figura 4 muestra la microcopia óptica de estos materiales donde se observa el depósito del cerámico en el interior de los poros de la esponja, el cual es incrementado de acuerdo con el contenido de PDMS en las formulaciones.

El cambio en las características del material puede ser debido a la incorporación del gel en la esponja, de acuerdo con Buckley, 1994; estos materiales normalmente son macro porosos y tienen altas áreas superficiales. Lo cual concuerda con las características los materiales hidrofóbicos capaces de repeler agua y retener el aceite.

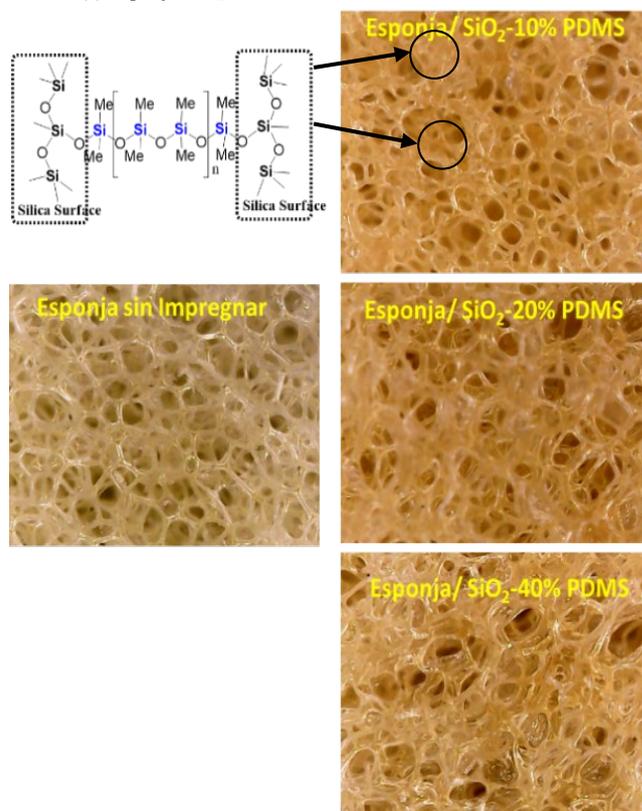


Figura 4: Microcopia óptica de la esponja modificada con el cerámico.

3.2 Efecto de la cantidad de PDMS sobre la hidrofobicidad de la esponja

El material sin modificar presentó un ángulo de 80° mientras que los ángulos obtenidos para los materiales modificados fueron mayores a 100° para la solución con 10%p/p PDMS, 112° para la solución con 20 %p/p de PDMS y 120° en la solución con 40 % p/p de PDMS. El efecto de la cantidad de PDMS en la estructura del cerámico sobre la hidrofobicidad se muestra en la Figura 5; observando un comportamiento lineal. La hidrofobicidad se caracteriza por tres propiedades, las cuales son: el ángulo de contacto de las gotas de agua (θ), la histéresis y la rugosidad de la superficie. El ángulo de contacto

de la gota de agua describe el ángulo entre la interfaz líquido-sólido y líquido-vapor. Cuanto mayor sea el ángulo, más hidrofóbico será el material (Song *et al.*, 2013). Por lo que el aumento en el ángulo de contacto del material sin modificar 80° a un ángulo de 120° puede explicarse como un aumento en la hidrofobicidad del material.

Esto demuestra que el polidimetilsiloxano tiene una relación directa con el cambio en el ángulo de contacto y por lo tanto en la hidrofobicidad del material modificado. Al ser un polímero inorgánico, no tóxico es conveniente utilizarlo en este tipo de modificaciones hidrofóbicas.

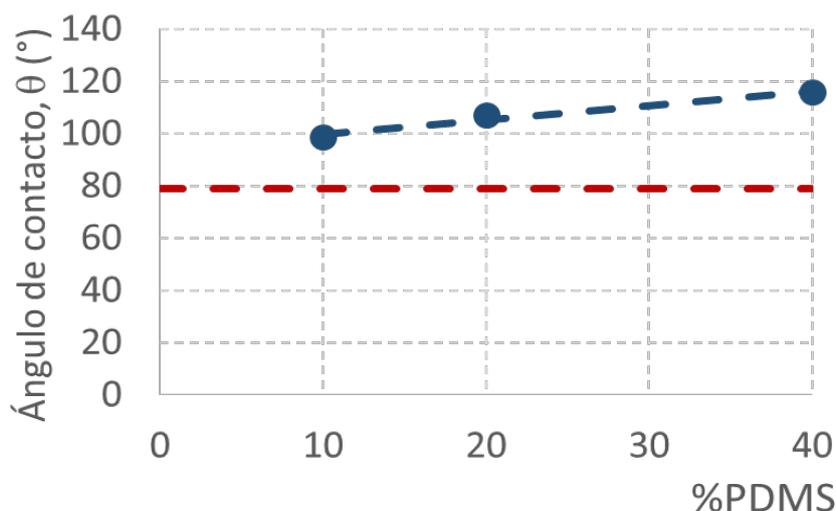


Figura 5: Variación del ángulo de contacto al cambiar la cantidad de PDMS.

La esponja modificada con SiO_2/PDMS mostró un desempeño de remoción de aceite de 3.6 veces su peso el cual fue determinado dividiendo la masa de aceite removido entre la masa del material modificado, las características mejoradas de hidrofobicidad y estructura del poro se pusieron a prueba como se muestra en la Figura 6. La aplicación de estos materiales permite rehusar la esponja hasta 10 veces con un decremento en la remoción de aceite en un 6% de acuerdo al estudio realizado por Zhai *et al.*, (2021) lo cual se resume como un beneficio para las diferentes aplicaciones prácticas.

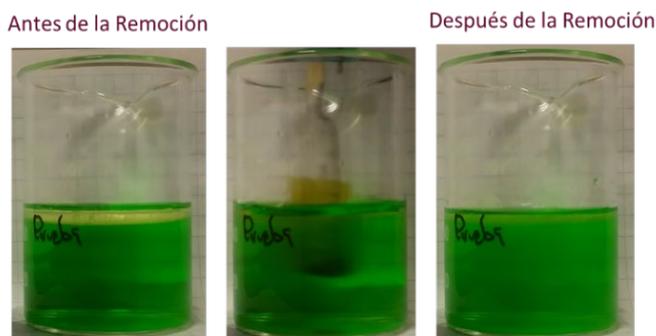


Figura 6. Prueba de remoción de aceite.

La esponja sin tratar presentó una capacidad de remoción de aceite de 1548 gm^{-2} y de acuerdo con los datos obtenidos se observó un aumento en esta capacidad, la solución al 10% de

PDMS retuvo 2441 gm^{-2} , 2559 gm^{-2} al 20% y 2693 gm^{-2} al 40% Figura 7 estos valores fueron calculados a partir de la masa de aceite retenida sobre las áreas superficiales de las esponjas modificadas.

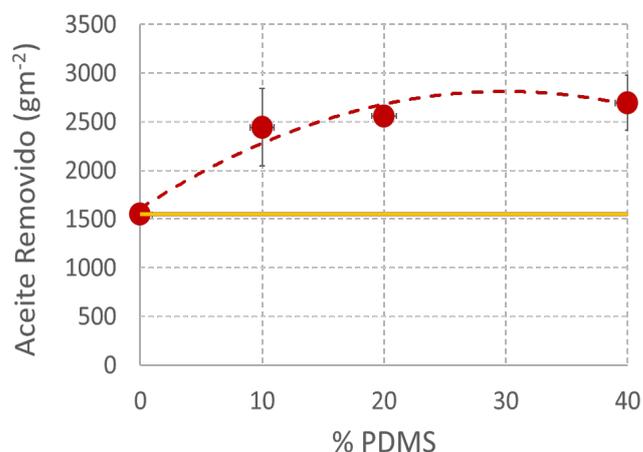


Figura 7. Variación de la remoción de aceite al cambiar la cantidad de PDMS

Las capacidades de absorción para diferentes tipos de aceites fueron determinadas por Zhai *et al.*, (2021) el cual obtuvo eliminaciones de 50 g/g en aceite de silicona, 20 g/g en aceite de oliva, 30 g/g en aceite lubricante y fue posible lograr

eficiencias de separación del 80 a 90%, al comprar los datos obtenidos experimentalmente con los datos reportados por la bibliografía se observó una mayor capacidad de retención en los materiales reportados esto puede deberse a que los autores añadieron disulfuro de tungsteno WS₂ a la modificación del cerámico.

Por lo que, de acuerdo con los resultados obtenidos y las propuestas de materiales dadas por otros autores se puede indicar que el PDMS potencializa la capacidad de remoción de aceite generando sistemas de remoción competitivos y de bajo costo.

4. Conclusiones

Un material hidrofóbico fue sintetizado empleando la metodología sol-gel obteniendo como resultado un material con propiedades diferentes a las iniciales gracias a la incorporación del SiO₂/PDMS en la superficie de la esponja. Las características observadas a simple vista señalan un cambio en las propiedades físicas como la flexibilidad, la dureza y la rugosidad del material, mientras que la incorporación cerámica se reafirma por espectroscopia infrarroja en donde se identificaron los enlaces característicos de los materiales de interés como son: N-H a 3300 cm⁻¹, C=O a 1700 cm⁻¹, Si-O-Si a 1100 cm⁻¹ y C-Si a 1200 cm⁻¹.

De acuerdo con los resultados obtenidos; la SiO₂/PDMS fue impregnada en la macroporosidad de la esponja; modificando propiedades físicas de ésta como son el ángulo de contacto y la capacidad de absorción de aceite. La esponja presenta un ángulo de contacto de 78° y esta al modificarse se incrementa hasta 120°. El incremento en la hidrofobicidad del material mejora la capacidad de remoción de aceite en la esponja-SiO₂/PDMS y esto se debe a la integración de grupos hidrofóbicos (PDMS) en la espuma; alcanzando así una capacidad de remoción hasta 2600 gm⁻².

Por lo que estos materiales con capacidades de remoción de aceite y no tóxicos pueden ser empleados para el tratamiento de aguas contaminadas sin llevar a cabo contaminaciones secundarias. El cerámico híbrido SiO₂/PDMS se presenta como una alternativa barata y sencilla de aplicar para combatir la contaminación de aguas contaminadas con aceites.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por la Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional a través del proyecto SIP-20221172.

Referencias

- Ahmad, D., van den Boogaert, I., Miller, J., Presswell, R., & Jouhara, H. (2018). Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 40(22), 2686–2725. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1511642>
- B. H. Stuart, "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications," 1st Edition, John Wiley & Sons UK, 2004. doi:10.1002/0470011149
- Buckley, A.M., & Greenblatt, M. (1994). THE SOL-GEL PREPARATION OF SILICA GELS. *Journal of Chemical Education*, 71, 599-602.
- Carabias, J., Landa, R. (2005). Agua, medio ambiente y sociedad: Hacia la gestión integral de los recursos hídricos. Cols. Jaime Collado y Poliopro Martínez. Pról. Fernando Tudelas. México: Universidad Autónoma de México, El Colegio de México, Fundación Gonzalo Río Aronito.
- Kronberg, B. (2016). The hydrophobic effect. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 22, 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.02.001>
- Salazar-Hernández, C., Salazar-Hernández, M., Hernández-Arias, L. J., & Mendoza-Miranda, J. M. (2021). Removal of Oil Pollution in water using hydrophobic silica. *Revista de Innovación Sistemática*, 5(16), 1–5. <https://doi.org/10.35429/jisi.2021.16.5.1.5>
- Song, J., Lu, Y., Huang, S., Liu, X., Wu, L., & Xu, W. (2013). A simple immersion approach for fabricating superhydrophobic Mg alloy surfaces. *Applied Surface Science*, 266, 445–450. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.063>
- Sriram, S., Singh, R. K., & Kumar, A. (2019). Oil-water separation through an ultrahydrophobic filter paper developed by sol-gel dip-coating technique. *Materials Today: Proceedings*, 26, 2495–2501. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.531>
- Wang, X. (2020). *Preparation, synthesis and application of Sol-gel method University Tutor: Pr. Olivia GIANI Internship Tutor: Mme. October*.
- Yang, H., Ye, S., Wang, Y., Zhou, J., Chen, J., Zeng, Q., & Liang, T. (2019). Natural flexible superhydrophobic film derived from cajeput bark for oil/water separation. *Materials Letters*, 238, 198–201. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.007>
- Zakuwan, S. Z., Ahmad, I., Tahrir, N. A., & Mohamed, F. (2021). Functional hydrophilic membrane for oil-water separation based on modified bio-based chitosan-gelatin. *Polymers*, 13(7), 1–20. <https://doi.org/10.3390/polym13071176>
- Zhai, G., Qi, L., He, W., Dai, J., Xu, Y., Zheng, Y., Huang, J., & Sun, D. (2021). Durable super-hydrophobic PDMS@SiO₂@WS₂ sponge for efficient oil/water separation in complex marine environment. *Environmental Pollution*, 269(xxxx), 116118. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116118>
- Zhao, X. Q., Wahid, F., Cui, J. X., Wang, Y. Y., & Zhong, C. (2021). Cellulose-based special wetting materials for oil/water separation: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 185(29), 890–906. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.16>