

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS BASADAS EN PDMS-PEGsi-C y PDMS-APTES

Yamile Pérez-Padilla*, Cristian Carrera-Figueiras, María Alonzo-Balam

Cuerpo Académico de Química Fundamental y Aplicada, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán, Periférico Norte Km 33.5, Tablaje Catastral 13615, Col. Chuburná de Hidalgo Inn, C.P. 97203. Mérida, Yucatán, México.

Fecha de recepción: 5 de noviembre de 2020 - Fecha de aceptación: 9 de agosto de 2021

Resumen

Se sintetizaron dos polímeros híbridos, PDMS-PEGsi-C y PDMS-APTES, a partir de polidimetilsiloxano con hidroxilos terminales (PDMS-OH) y tres precursores diferentes, polietilenglicol silano (PEGsi), cianopropiltriethoxisilano (C) y aminopropiltriethoxisilano (APTES) mediante la técnica sol-gel. Análisis por FTIR se utilizó para comprobar una adecuada polimerización del PDMS con los precursores. Las membranas obtenidas fueron flexibles, homogéneas, libres de fractura y burbujas, con una estabilidad térmica hasta 250 °C y un ángulo de contacto de 110.13° y 117.32° para PDMS-PEGsi-C y PDMS-APTES, respectivamente.

Las pruebas de estabilidad a solventes indicaron que las membranas son más estables cuando son sometidas a vortex que aquellas sometidas a baño ultrasónico. El PDMS-PEGsi-C presentó una mayor estabilidad a solventes como acetonitrilo, isooctano, metanol y agua; mientras que el PDMS-APTES presentó una mayor estabilidad a isooctano, acetonitrilo y agua. Las pruebas de estabilidad a diferentes pH mostraron que la membrana de PDMS-PEGsi-C es estable en el intervalo de pH de 1-12, y el PDMS-APTES es estable en pH ácidos y muy inestable en pH básicos.

Palabras claves

Polímeros híbridos; sol-gel; membranas; caracterización; polidimetilsiloxano.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC MEMBRANES BASED ON PDMS-PEGsi-C and PDMS-APTES

Abstract

Two hybrid polymers, PDMS-PEGsi-C y PDMS-APTES, were synthesized from hydroxyl terminal polydimethylsiloxane (PDMS-OH) with three different precursors: polyethylene glycol silane (PEGsi), cyanopropyltriethoxysilane (C) and aminopropyltriethoxysilane (APTES) using the sol-gel technique. Analysis by FTIR was used to verify an adequate polymerization of the PDMS with the precursors. The membranes obtained were homogeneous and free of fracture. Both membranes were stables up to 250 ° C. Contact angle values for PDMS-PEGsi-C and PDMS-APTES membranes, were 110.13 ° and 117.32 °, respectively.

*yamile.perez@correo.uady.mx

Solvent stability tests indicated that the membranes are more stable when vortexed than those subjected to an ultrasonic bath. PDMS-PEGsi-C showed greater stability to solvents such as acetonitrile, isooctane, methanol and water; while PDMS APTES presented greater stability to isooctane, acetonitrile and water. Stability tests at different pHs showed that the PDMS-PEGsi-C membrane is stable in the stated test pH range of 1-12, and PDMS-APTES is stable in acidic pH and very unstable in basic pH.

Keywords

Hybrid polymers; sol-gel; membrane; characterization; polydimethylsiloxane.

Introducción

La ciencia de los materiales ha desempeñado un papel crucial en cuestiones relacionadas con la preparación analítica de muestras. En este sentido, se han sintetizado, caracterizado y utilizado como sorbentes partículas y recubrimientos en técnicas de preparación de muestras respetuosas con el medio ambiente, como la extracción en fase sólida (SPE), la extracción de fase sólida de matriz (MSPD), la microextracción de fase sólida (SPME) y la extracción sorptiva de barra de agitación (SBSE). Se han reportado aplicaciones de estas técnicas (Plotka-Wasyłka et al. 2015; Chen et al. 2015) para aislar y preconcentrar analitos en análisis ambientales, alimentarios, médicos y farmacéuticos.

En el área de la extracción de analitos de interés ambiental, el polímero más empleado es el Polidimetilsiloxano (PDMS) debido a que su estructura característica le permite unirse con otras moléculas (sea de otro polímero o compuesto orgánico u inorgánico), conformando un importante material sorbente (Pérez-Padilla et al. 2018). El PDMS es el polímero orgánico más empleado debido a diversas ventajas como son sus propiedades inertes, no flamable, no tóxico y con inusuales propiedades reológicas; sin embargo, su hidrofobicidad natural es un inconveniente que limita alguna de sus futuras aplicaciones que están siendo desarrolladas, como en el área de separación de compuestos de interés (Plegue et al. 2018). Por otra parte, existen métodos para añadirle al PDMS propiedades hidrofílicas en

su superficie que incluyen el tratamiento de UV/Ozono, deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés), activación con plasma y adición de moléculas hidrofílicas dentro de su superficie (Plegue et al. 2018). De dichos métodos, se ha identificado que el más rápido ha sido la activación con plasma pues genera un PDMS con grupos hidroxilos (-OH) terminales reduciendo 10° su ángulo de contacto en menos de 30 segundos, pero exhibe su pronta recuperación de su carácter hidrofóbico en cuestión de minutos a horas, lo que representa una desventaja (Baeza-Marrufo et al. 2012). Otro método más común, sencillo y eficaz es la adición de moléculas hidrofílicas en la superficie del PDMS, que ya contiene grupos hidroxilos (-OH) terminales donde se lleva a cabo la unión de estas moléculas (Plegue et al. 2018). Existe una variedad de estas moléculas que se emplean como recubrimiento para incrementar la hidrofiliidad del PDMS e incluyen las moléculas zwitteriónicas, los metacrilatos y los derivados del polietilenglicol, entre otros (Perez-Padilla et al. 2018). Dentro de estas últimas, se emplea con más frecuencia el PEG-Silano debido a su capacidad de formar enlaces fuertes con el hidrogeno del agua además de ser considerado un material resistente (Chen et al. 2015). La interacción entre el PDMS y el PEGsi según Chen, 2015 se efectúa de manera que el PEGsi recubre de manera estable al PDMS debido a las interacciones entre el esqueleto PDMS y los grupos siloxi del PEG proporcionándole carácter hidrofílico.

Otro precursor empleado es el aminopropiltriétoxissilano (APTES) debido a su bajo costo, así como la simplicidad de la estructura de esta molécula (Khanjanzadeh et al. 2018). La adición del APTES a superficies como el PDMS consiste en tres pasos i) en la hidrólisis de los grupos alcoxi del APTES para formar silanoles, ii) la adsorción de estos grupos a la superficie rica en OH del PDMS mediante enlaces de hidrogeno, grupos silanol y OH y iii) posteriormente, la condensación química que permite obtener enlaces Si-O-Si donde la cadena del precursor se une covalentemente (Khanjanzadeh et al. 2018; García-Perulero et al. 2003).

En este sentido, en el presente trabajo se presenta la determinación de las condiciones de síntesis para la preparación de membranas híbridas por el método sol-gel a partir de PDMS y los precursores alcoxissilados: Polietilenglicol silano (PEGsi), aminopropiltriétoxissilano (APTES) y cianopropiltriétoxifenilsilano (C). Además, las propiedades de estos materiales se determinaron sometidos a diversas caracterizaciones fisicoquímicas y térmicas, entre estas: FTIR, análisis termogravimétrico, ángulo de contacto, determinación de estabilidad a diversos solventes y pH

Metodología

Materiales

Polidimetilsiloxano con hidroxilos terminales (PDMS-OH), polietilenglicol-Silano (PEG-Si), cianopropiltriétoxissilano (CN) y aminopropiltriétoxissilano (APTES). Otros reactivos empleados fueron diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF), ácido trifluoroacético (TFA) al 95%, todos ellos de la marca Sigma-Aldrich. También se emplearon ácido clorhídrico de la marca Meyer, metanol, acetonitrilo y acetona de la marca J.T Baker, acetato de etilo e hidróxido de sodio de la marca Fluka e isooctano de la marca Mallinckrodt Chemicals.

Síntesis sol-gel PDMS y PEG-Silano.

Se agregó en un vaso de 10 mL, 2105 μ L de PDMS y 2500 μ L de diclorometano. Seguidamente se sometió a agitación magnética por 1 minuto. Después se adicionó 2460 μ L de cianopropiltriétoxissilano (C) gota a gota y se agitó por 1 minuto, posteriormente, se añadió 200 μ L de TFA al 95% y se dejó en agitación magnética durante 1 hora, se cubrió con aluminio con pequeños orificios para que el disolvente se evaporará. Por otra parte, se pesó 1.50 mg de PEG-Si en un vaso de precipitado de 10 mL y se añadió 500 μ L de diclorometano, esta solución se sometió a agitación magnética por 1 minuto. Concluida la hora de agitación de la solución PDMS-C, se incorporó gota a gota y sin dejar de agitar, la solución de PEG-Si. A partir de la última adición de la solución de PEG-Si, se dejó dos horas en agitación y se cubrió con aluminio de la misma manera antes descrita.

Síntesis sol-gel PDMS y APTES.

Se agregó en un tubo Falcon 900 μ L de THF y 631.5 μ L de PDMS y se agitó en un vórtex (Genie 2.0) a velocidad 7 por 1 minuto. Seguidamente, se añadió 763.41 μ L del precursor APTES y se agitó nuevamente en vórtex a velocidad 7 por 2 minutos. Posteriormente se añadió 150 μ L de TFA al 95% y se agitó por una vez más en vórtex a velocidad 7 por 2 minutos. Por último, se sometió a un baño ultrasónico durante 5 minutos.

Preparación de membranas PDMS-PEGsi-C y PDMS-APTES.

Una vez obtenida la solución sol-gel, esta fue vaciada en un molde de teflón situado en una placa de calentamiento cuidando que se encuentre nivelada. El molde fue cubierto con un embudo de vidrio. El molde conteniendo la solución sol-gel PDMS-PEGsi-C fue mantenida a 60°C, durante 14 días. Como último paso, las membranas obtenidas se

sometieron a un proceso de curado en una estufa con vacío a una rampa de calentamiento de 60 y 120° C por 24 horas para cada cambio de temperatura y una de 180° C por 4 horas. Antes de retirar las membranas de la estufa, se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se colocaron en un desecador.

Caracterización de membranas obtenidas por sol-gel

Mediciones de espesor

Con el fin de determinar la homogeneidad de las membranas y la reproducibilidad de la técnica, se evaluó el espesor de las membranas obtenidas mediante un medidor de espesores (Micrómetro) marca Mitutoyo. Se realizó 10 mediciones en diferentes puntos de cada membrana obtenida para reportar el promedio y la desviación estándar.

Análisis por FTIR

La estructura de los polímeros fue confirmada por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). Para este análisis, la membrana se recortó en medidas de 1 cm x 1 cm y se realizó en el equipo de marca Thermo Electron Corporation modelo NICOLET 380 FT-IR usando el método de reflectancia total atenuada (ATR). Se emplearon condiciones en un intervalo espectral de 4000-500 cm⁻¹ con un SCAN de 60 y blanco de SCAN 32.

Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica de la membrana se determinó mediante un analizador termogravimétrico Netzsch modelo STA 449 F3 Júpiter, bajo condiciones de atmósfera de nitrógeno de alta pureza con flujo de 20 mL/min y un intervalo de prueba de 50°C a 800°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Ángulo de contacto

Se empleó la prueba de la gota sésil para obtener el valor de ángulo de contacto de la membrana. Estas pruebas se desarrollaron en un equipo de medición de ángulo de contacto

Marca Dataphysics Modelo OCA 15EC. Primeramente, se colocó en una superficie lisa y rígida, una membrana con medidas de 0.5 cm x 2 cm, posteriormente con la ayuda del software del equipo de ángulo de contacto se dosificó 5 µL de agua destilada que se depositó en forma de gota en la superficie de la membrana, y con la ayuda de la cámara del equipo se capturó una imagen digital. Se realizaron 10 mediciones y se reportó el promedio y la desviación estándar.

Resistencia a solventes

Para evaluar la resistencia de la membrana cuando ésta se encuentra inmersa en diferentes solventes mediante análisis gravimétrico, primeramente, se recortó en medidas de 0.5 cm x 2 cm y luego se sumergió en los siguientes solventes: metanol (MeOH), acetonitrilo (ACN), acetato de etilo (AcOEt), acetona (Ac), isooctano (ISO) y agua, y se sometió a dos diferentes tratamientos con distintos tiempos de agitación. El primer tratamiento se llevó a cabo mediante un vórtex a nivel 7 por 15, 30, 45, 60 y 90 minutos. El segundo tratamiento fue en baño ultrasónico por 30, 60, 90 y 120 minutos. Se pesó la masa inicial y entre cada etapa en una balanza Adventurer Pro Modelo AV264C para determinar la variación de masa pérdida o ganada. Estas pruebas se realizaron por duplicado.

Estabilidad a pH

Para la evaluación de la estabilidad a pH, se emplearon diferentes condiciones de pH: 1, 3, 6, 9 y 12. Se utilizó HCl para las soluciones ácidas y NaOH para las soluciones básicas. Se recortó la membrana en medidas de 0.5 cm x 2 cm y luego se sumergió en las diferentes soluciones de pH. Se dejó transcurrir tiempos de 1, 3, 6, 24 y 48 horas. Se pesó la masa inicial y entre cada etapa en una balanza Adventurer Pro Modelo AV264C para determinar la variación de masa pérdida o ganada. Estas pruebas se realizaron por duplicado.

Resultados y Discusión

Síntesis sol-gel de membranas poliméricas

Se realizó una síntesis sol-gel para la obtención de las membranas a partir de PDMS-OH/PEGsi/Ciano y PDMA/APTES, empleando el método de solución evaporación para la obtención de la membrana. Para la determinación de las condiciones de síntesis se realizaron variaciones en el orden, tiempo de adición de los reactivos y solventes, así como de tiempos en agitación para llevar a cabo el proceso sol y el posterior proceso de gelación, hasta la obtención del material. Uno de los aspectos más importantes en síntesis sol-gel es elegir el medio donde se lleva a cabo las reacciones de las moléculas para permitir una buena interacción entre ellas, el uso del diclorometano permitió una buena solubilidad de los monómeros en el medio.

De acuerdo con lo reportado por Burgos (2016), una relación molar adecuada entre los precursores permite un entrecruzamiento apropiado y da como resultado un polímero estable. La relación molar entre los materiales PDMS-PEGsi-C y PDMS-APTES Por lo cual se utilizó una relación molar de 1000:1 de PDMS con respecto al PEGsi, esta proporción tan grande se realizó debido al alto peso molecular que presenta el PEGsi (5000 g/mol) en comparación al PDMS (500 g/mol). Después de diversos ensayos, se llevó a cabo la síntesis sol-gel empleando modificaciones como la adición del precursor cianopropiltriethoxisilano (C) al PDMS, que luego se hizo reaccionar con el PEGsi (Chem et al. 2015). Estas modificaciones llevaron a obtener una membrana traslúcida, flexible, libre de fracturas y burbujas, como se muestra en la Figura 1a).

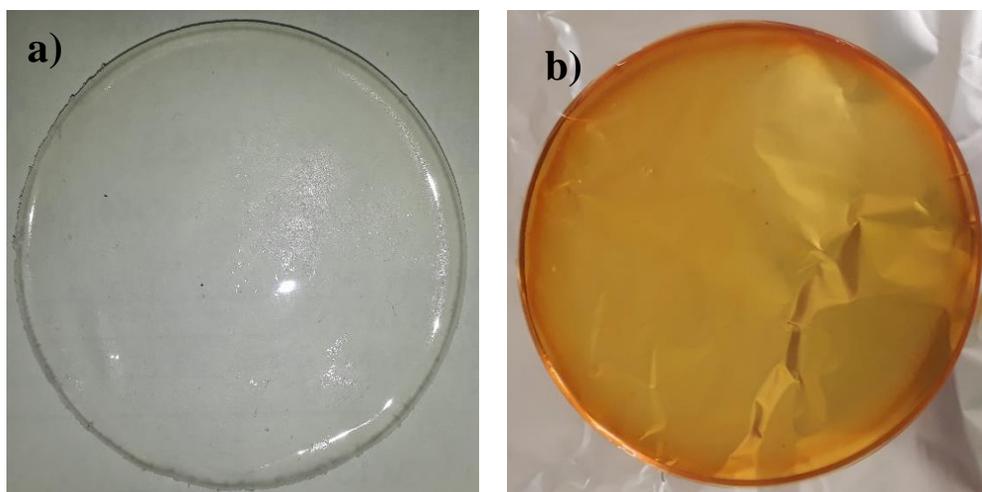


Figura 1. Membranas híbridas poliméricas: a) PDMS-PEGsi-C b) PDMS-APTES

También se logró la obtención de membranas PDMS-APTES homogéneas, flexibles, libres de fracturas y de una tonalidad amarillenta, común en membranas conteniendo grupos amino, como se presenta en la Figura 1b). Esta técnica permitió que el precursor APTES sufriera la reacción de hidrólisis en cualquiera

de sus tres cadenas hidrolizables, así como reacciones de condensación con el PDMS. Esta última reacción favoreció la unión covalente de la cadena del precursor, que presenta al grupo amino funcional, con la matriz formada por enlaces Si-O-Si (García-Perulero et al. 2003). La rampa de calentamiento utilizada para la

eliminación del solvente en las reacciones de síntesis fue escalonada para evitar la salida brusca del agua y solvente contenido o ebullición de estos mismo, que pudieran comprometer la estructura de las membranas.

La Figura 2 muestra los espectros FTIR de las películas poliméricas basadas en PDMS-PEGsi y PDMS-APTES. En los espectros se observan las bandas de absorción característica de los enlaces siloxanos (Si-O-Si) a 1000 cm^{-1} , 800

cm^{-1} y 451 cm^{-1} (Ibrahim et al. 2011). A 2960 cm^{-1} se pueden observar las bandas características de tensión del enlace C-H, característicos del PMDS y a 1260 cm^{-1} se observan la banda característica del grupo metil alifático (Si-CH₃) (Shokri-Doodeji et al. 2018). Las bandas en 2250 cm^{-1} al enlace C≡N. También se observan bandas a 1650 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} atribuidas al estiramiento de deformación del grupo amino primario del APTES.

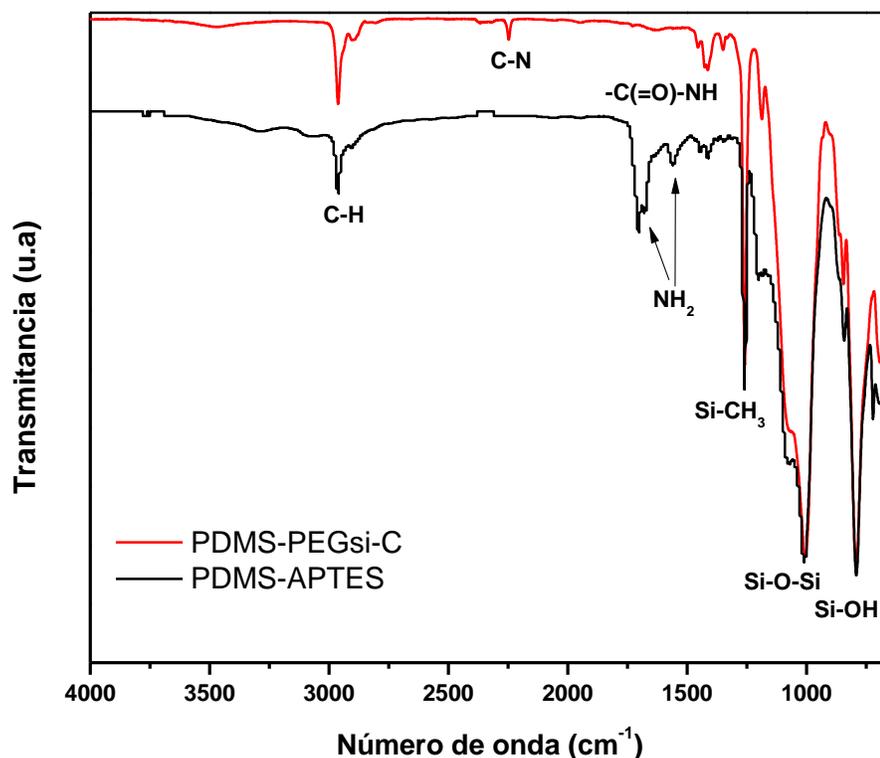


Figura 2. Espectros de FTIR para las membranas, PDMS-PEGsi-C y PDMS-APTES.

La Figura 3 muestra las curvas termogravimétricas, en atmósfera de nitrógeno, de las membranas. En la membrana de PDMS-PEGsi-C se puede observar que no hay una pérdida significativa de masa hasta 250 °C , lo cual se asocia a un adecuado proceso de curado y eliminación de residuos de solventes

(Enrique y Can 2019). Mientras que PDMS-APTES presenta una pérdida de masa entre $60\text{--}100\text{ °C}$ atribuidas a remanentes de solvente o agua. Ambas membranas presentan una pérdida de masa a 250 °C asociada a la degradación de la fase orgánica. A 550 °C , ha ocurrido una pérdida considerable, pero aún

existe masa residual de 66 % y 44% para PdMS-PEGsi-C y PDMS-APTES, respectivamente. A 800 °C la membrana PDMS-PEGsi-C muestra un residuo de 56% mostrando que es más estable que la membrana PDMS-APNES. Estos residuos que permanecen hasta 800 °C corresponden a los

enlaces Si-O-Si que necesitan temperaturas iguales o superiores de 1000 °C para romperse (Andrees 2019). De acuerdo a Cetina (2019), esta menor estabilidad del PDMS-APTES es debido al grupo propilamino presente en el precursor APTES.

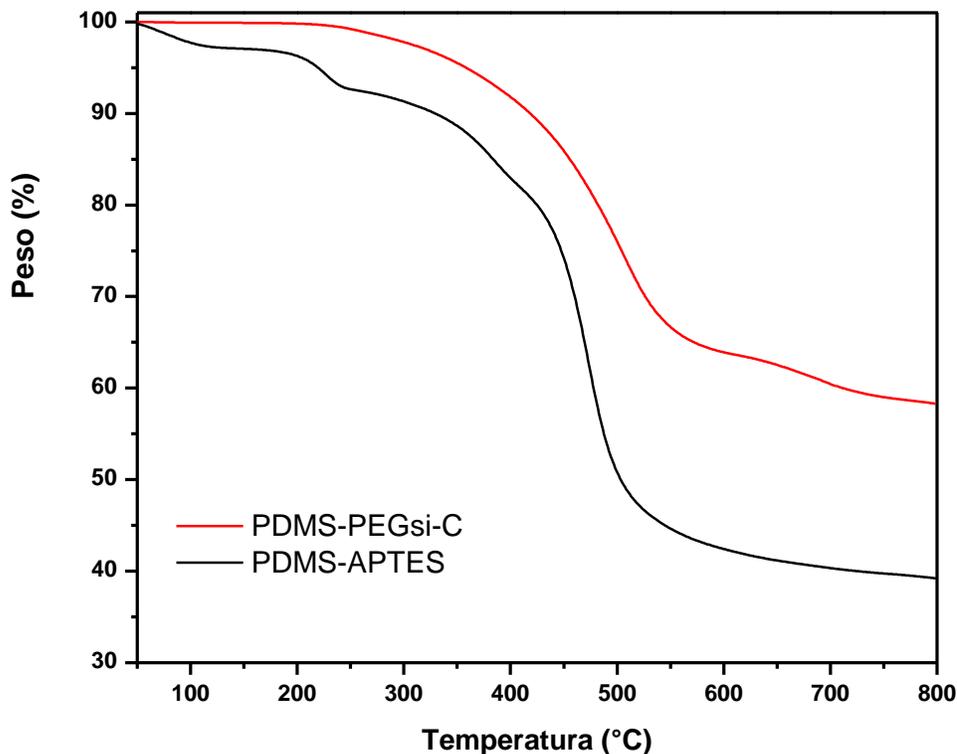


Figura 3. Termograma de las membranas, PDMS-PEGsi-C y PDMS-APTES.

Las mediciones del ángulo de contacto realizadas permitieron obtener datos del carácter hidrofóbico/hidrofílico de la superficie de las membranas. La medición fue realizada a un promedio de diez muestras y los resultados se reportan en la Tabla 1. De acuerdo con Kim y Jeong (2011) el PDMS posee un ángulo de contacto de 105°. Sin embargo, al ser de naturaleza hidrofóbica limita su posible aplicación como material sorbente. Asimismo, se ha demostrado que la introducción de PEGsi ha disminuido el ángulo de contacto a valores

de 35°, pasando el material con características hidrofóbicas a presentar características hidrofílicas. (Burgos, 2016). En el presente trabajo la membrana PDMS-PEGsi mostró un ángulo de contacto de 110° esto se puede atribuir a la relación molar de los monómeros para la obtención del polímero híbrido, el cual fue de 1000:1, PDMS:PEGsi. Para la membrana PDMS-APTES, Cetina (2016) reportó valores promedios de ángulo de contacto de 79°. Sin embargo, el valor promedio que se obtuvo fue de 117.32 °, lo que

de igual manera lo caracteriza como un material hidrofóbico, esto puede deberse a la inadecuada eliminación de solvente y agua de la membrana, la cual es reflejada en los análisis termogravimétricos. La Figura 4 muestra la

imagen del análisis de gota sésil para la determinación de ángulo de contacto; se puede observar el ángulo obtenido entre la gota y la superficie de las membranas.

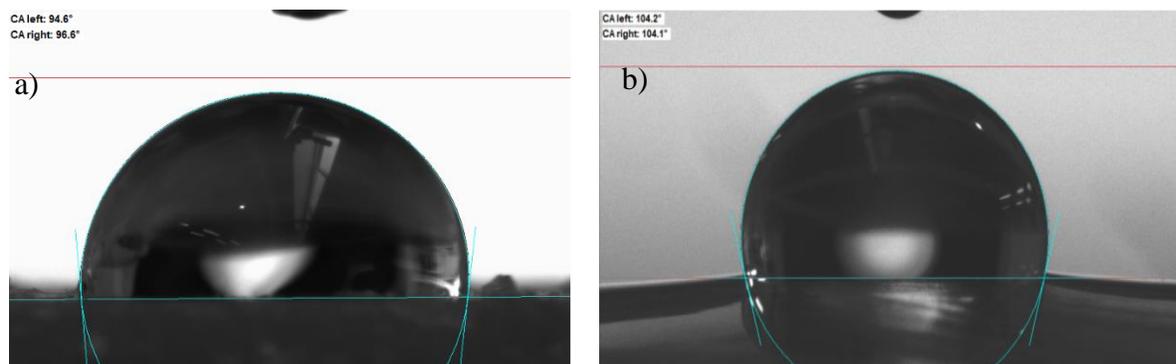


Figura 4. Gota de agua sobre las membranas: a) PDMS-PEGSi; b)PDMS-APTES

Tabla 1. Ángulo de contacto de las membranas sintetizadas por sol-gel

Ángulo de contacto	
PDMS-PEGsi-C	PDMS-APTES
110.13° ± 7.31	117.32° ± 8.48

Resistencia a solventes

Las pruebas de estabildades de las membranas en diferentes medios de solventes, nos permite conocer los alcances y aplicaciones a las cuales pueden ser sometidos los materiales, así como los tiempos hasta los cuales pueden permanecer sin que su estructura se vea comprometida. Hoy en día, este tipo de materiales son aplicados en el área analítica como materiales sorbentes para la detección de diversos analitos de diversas gamas, así como materiales para recubrimientos con capacidades de protección ante diversos medios.

En la Figura 5, se reportan los resultados obtenidos en la prueba de resistencia a solventes mediante el tratamiento de vórtex para ambas membranas.

Se puede observar para las diferentes membranas, que el comportamiento depende del disolvente evaluado. En general, ambas membranas (PDMS-PEGsi-C y PDMS-APTES) presentan un incremento de pérdida de masa conforme el tiempo de prueba aumenta, tal como se esperaba y similar a lo reportado por Cetina (2016) para materiales híbridos basados en agentes alcoxilados y PDMS. Los resultados muestran que la membrana basada en PDMS-PEGsi-C no se ve afectada cuando se somete a los medios, metanol, acetonitrilo, isooctano y agua; pero presentan pérdidas importantes frente a acetato de etilo y acetona, indicando que la membrana solo puede ser utilizada en este medio hasta 15 minutos. El orden de estabilidad de las membranas frente a

los diferentes solventes evaluados es el siguiente:

agua>isooctano>metanol>acetonitrilo>acetona>acetato de etilo.

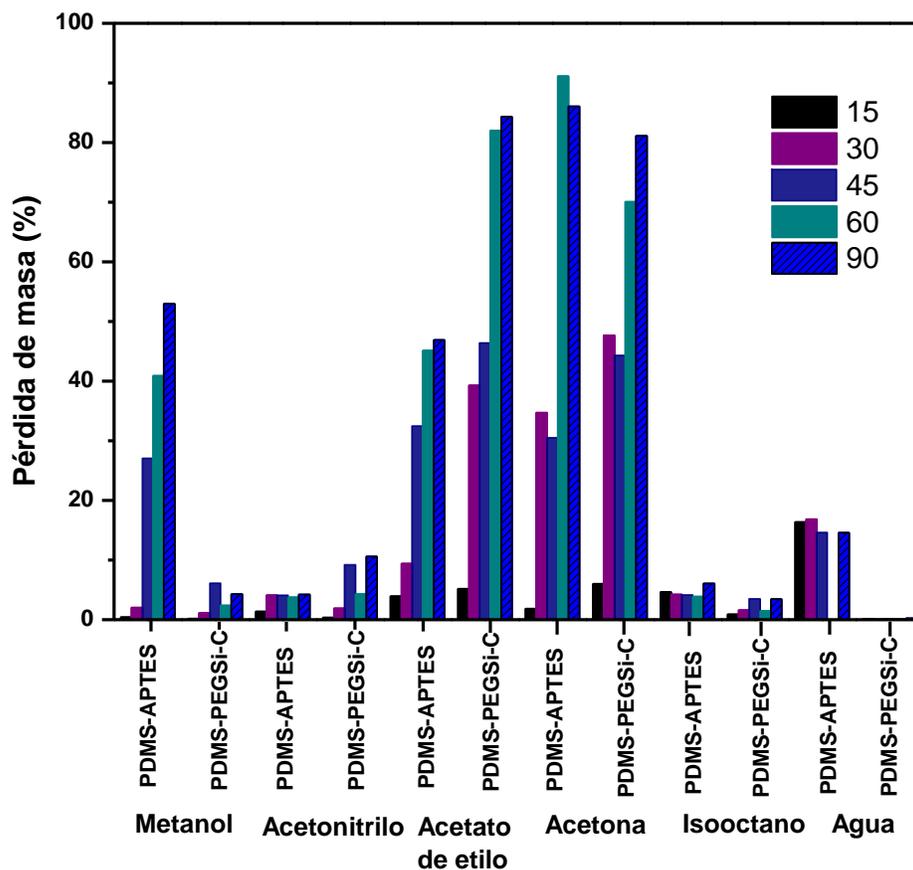


Figura 5. Porcentaje de pérdida de masa de las membranas sometidas a vórtex e inmersas en diferentes solventes por tiempos de 15, 30, 45, 60 y 90 minutos.

Para la membrana PDMS-APTES los resultados muestran que en isooctano, acetonitrilo y agua, ésta no presenta pérdidas de masa mayores al 12 %, lo que indica una buena estabilidad ante estos solventes en los tiempos evaluados. Para metanol, acetona y acetato de etilo, se observa que, en tiempos de prueba de 30 minutos, los materiales presentan pérdidas de masa considerables. El orden de estabilidad de las membranas frente a los diferentes solventes evaluados es el siguiente: acetonitrilo>isooctano>agua>metanol >acetato de etilo>acetona.

En la Figura 6 se presenta los resultados de la resistencia de ambas membranas por el segundo tratamiento que fue llevado a cabo en baño ultrasónico.

La membrana PDMS-PEGsi-C que fue sometida a pruebas en acetonitrilo y agua, presentaron pérdidas de masa mínimas en los tiempos evaluados. En metanol e isooctano se observa ganancia de peso menor al 10 %, esto puede atribuirse a una absorción del solvente en las cadenas de PEG. En acetato de etilo y acetona se puede observar que el material a 30 minutos de prueba ha perdido estabilidad, lo

que indica que la estructura del material se compromete si es empleado en estos medios y tiempos.

En la membrana PDMS-APTES se observó que en tiempos de 15 minutos las membranas presentan pérdidas menores al 10 %, con excepción del medio metanol, a tiempos mayores la estructura de la membrana se ve comprometida.

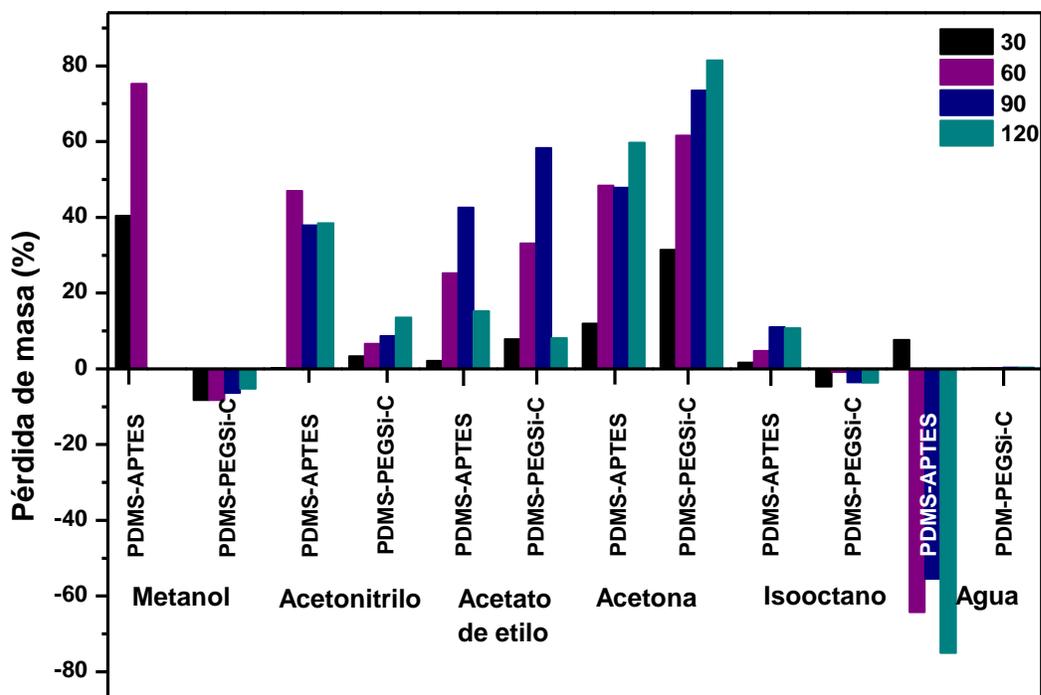


Figura 6. Porcentaje de pérdida de masa de las membranas sometidas a baño ultrasónico e inmersas en diferentes solventes por tiempos de 15, 30, 45, 60 y 90 minutos.

En general las membranas son más estables cuando son sometidas en solventes y agitación por vortex, que aquellas sometidas a baño ultrasónico.

Estabilidad a pH

La prueba de estabilidad a pH a las cuales fueron sometidas las membranas permitió evaluar el comportamiento que éstas exhiben ante las condiciones de prueba establecidas.

En las Figuras 7 y 8, se presentan las pérdidas de masa que sufrieron las membranas PDMS-PEGsi-C y PDMS-APTES respectivamente, al estar inmersas en diversos pH después de permanecer 1, 3, 6, 24 y 48 horas en contacto con estas soluciones. Para la membrana de PDMS-PEGsi-C, se observó que en general, la membrana permanece estable a las diversas

condiciones evaluadas. Las pérdidas mayores son de 2.4 % a un pH ácido.

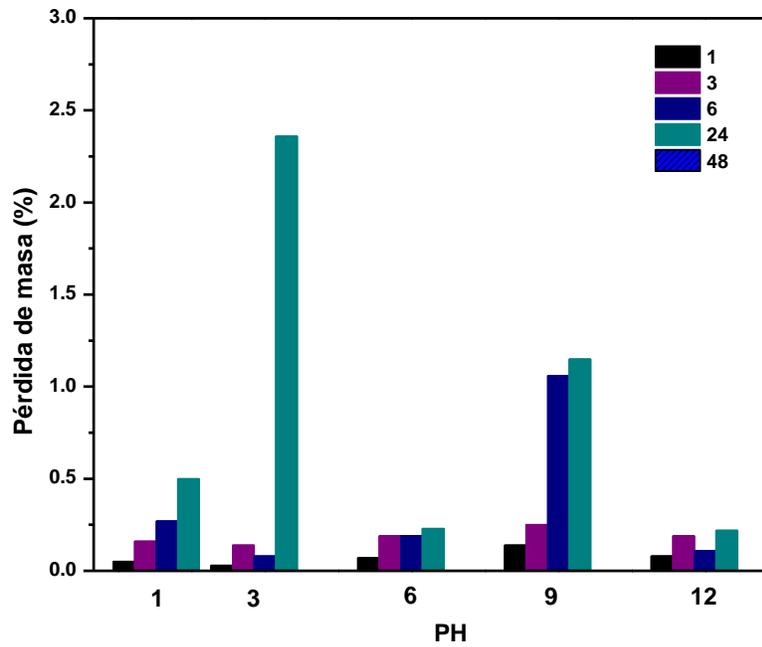


Figura 7. Estabilidad a PH de la membrana PDMS-PEGsi-C.

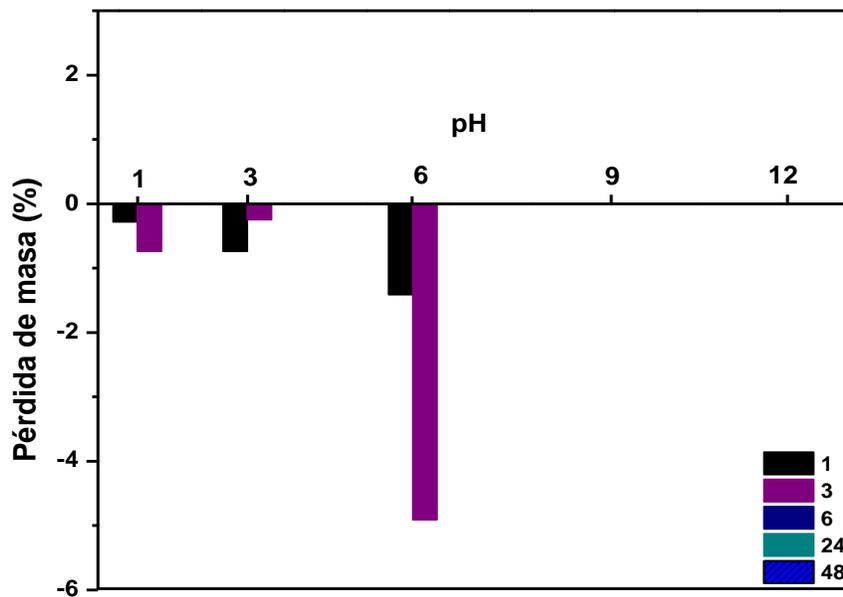


Figura 8. Estabilidad a pH de la membrana PDM-APTES.

La membrana PDMS-APTES sometida a pruebas de estabilidad en soluciones con diferentes pH, fue en general muy inestable. La membrana no soportó los medios básicos en los tiempos de prueba, la estructura de la membrana se ve comprometida conforme el tiempo de exposición va transcurriendo, fracturándose por lo cual fue imposible realizar las mediciones de peso. Por el contrario, a pH ácidos (1 y 3) la membrana se mantiene estable hasta por tres horas, a tiempos mayores la membrana se fractura y es imposible manipularla. A pH 6 la membrana se mantiene estable hasta 3 horas de prueba, con una ganancia de peso mínima de 4 % p/p, lo cual podría atribuirse a ganancia de agua, este comportamiento, también se observa en las pruebas de estabilidad a solventes.

Conclusiones

Se logró la síntesis de membranas poliméricas de dos fases híbridas a partir de PDMS-PEGsi-C y PDMS-APTES mediante la técnica sol-gel. Se determinaron las condiciones de síntesis que hacen la técnica reproducible. Los materiales obtenidos fueron homogéneos, flexibles, libres de fracturas y burbujas de aire.

El análisis FTIR evidenció la estructura química de las membranas y permitió identificar bandas características de los materiales precursores, confirmando que sí se llevó a cabo la polimerización. El análisis termogravimétrico reportó que para la membrana PDMS-PEGsi-C es más estable térmicamente (240°C) que la membrana PDMS-APTES.

Los valores obtenidos de la prueba de ángulo de contacto arrojaron que los materiales son de carácter hidrofóbico.

Referencias

La membrana PDMS-PEGsi-C sometida en agitación en vórtex por 90 minutos, es estable en metanol, acetonitrilo, isooctano y agua; y la membrana PDMS-APTES en isooctano, acetonitrilo y agua.

Los resultados de las pruebas de estabilidad en solventes y baño ultrasónico mostraron que la membrana PDMS-PEGsi-C es estable en acetonitrilo y agua hasta 90 minutos. En metanol e isooctano se observó una ganancia de peso menor al 10%. La membrana PDMS-APTES es estable por 15 minutos en los solventes agua, isooctano, acetonitrilo, acetona, acetato de etilo.

Los resultados de las pruebas de estabilidad a solventes mostraron que las membranas son más estables en agitación en vortex que cuando son sometidas a baño ultrasónico.

Los resultados de las pruebas de estabilidad a pH mostraron que la membrana PDMS-PEGsi-C es estable en medios ácidos y básicos hasta por 24 horas. Las pruebas con la membrana PDMS-APTES mostraron que son estables en pH ácidos hasta por 3 horas.

Reconocimientos

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT; CB-A1-S-38216 por Y.P.P. Los autores agradecen a la Dra. Rita del Rosario Sulub Sulub y al Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, por el apoyo técnico para la realización de las pruebas termogravimétricas y de espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier realizadas en el Centro de Investigación Científica de Yucatán.

Adrees, M., Iqbal, S. S., Ahmad, A., Jamshaid, F., Haider, B., Khan, M. H., Khan, R.; Zahid Butt, M. T., Bahadar, A. (2019). Characterization of Novel Polydimethylsiloxane (PDMS) and Copolymer Polyvinyl Chloride-Co-Vinyl Acetate (PVCA) Enhanced Polymer Blend Membranes for CO₂ Separation. *Polymer Testing* 80, 106163. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106163>.

Baeza-Marrufo R., Acereto-Escoffié P., Carrera-Figueiras C., Muñoz-Rodríguez D., Ávila-Ortega A., López-Barrera J. A., Morales-Corona J., Olayo-González R. (2012). Surface modification of Poly(tetrafluorethylene) magnetic stirring bars with plasma of hexamethyldisiloxane and its applications in the stir bar sorptive extraction technique. *Superficies y Vacío* 25(1), 49-55.

Burgos Tan M.J. (2016) “Desarrollo y Evaluación de Un Recubrimiento Polimérico Para Su Aplicación Potencial En La Extracción Por Sorción En Barra de Agitación”. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Yucatán, Yucatán, México.

Cetina Medina A. M. (2016). “Síntesis y caracterización de polímeros híbridos para su aplicación potencial en la extracción con barras de agitación”. Universidad Autónoma de Yucatán, Yucatán, México.

Chen, Y., Zhao, X., He, C. (2015). Dual-Mode Antifouling Ability of PVDF Membrane with a Surface-Anchored Amphiphilic Polymer. *RSC Advances* 5 (84), 68998–69005. <https://doi.org/10.1039/C5RA07150J>

Demming, S., Lesche, C., Schmolke, H., Klages, C. P., Büttgenbach, S. (2011). Characterization of Long-Term Stability of Hydrophilized PEG-Grafted PDMS within Different Media for Biotechnological and Pharmaceutical Applications. *Physica Status Solidi a Applications and Material Science* 208 (6), 1301–1307. <https://doi.org/10.1002/pssa.201000967>.

Enrique, W., Can, P. (2019). “Síntesis y caracterización de adsorbentes híbridos de TiO₂ modificados superficialmente para extracción en fase sólida”. Universidad Autónoma de Yucatán, Yucatán, México.

García-Perulero, I.; Murcia-Mascarós, S., Rubio, J., Oteo, J. L. (2003). Síntesis y Caracterización de Materiales Híbridos Orgánico-Inorgánicos de APS/PDMS. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 42(6): 389-396.

Ibrahim, W. A. W, Abdul Keyon, A.S., Prastomo, N., Matsuda, A. (2011). Synthesis and Characterization of Polydimethylsiloxane- Cyanopropyltriethoxysilane-Derived Hybrid Coating for Stir Bar Sorptive Extraction. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 59, 128–134. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2470-3>.

Khanjanzadeh, H., Behrooz, R., Bahramifar, N., Gindl-Altmutter, W., Bacher, M., Edler, M., Griesser, T. (2018). Surface Chemical Functionalization of Cellulose Nanocrystals by 3-Aminopropyltriethoxysilane. *International Journal of Biological Macromolecules* 106, 1288–1296. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.136>

- Kim, H. T., Jeong, O. C (2011). PDMS Surface Modification Using Atmospheric Pressure Plasma. *Microelectronic Engineering* 88 (8), 2281–2285. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.02.084>
- Pérez-Padilla, Y., Medina Cetina, S. A., Ávila-Ortega, A., Barrón-Zambrano, J. A., Vilchis-Néstor, A. R., Carrera-Figueiras, C., Muñoz Rodríguez, D. (2018). Evaluation of Polydimethylsiloxane-Phenylsiloxane as a Coating for Stir Bar Sorptive Extraction. *Journal of the Mexican Chemical Society* 62(2), 348-357. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v62i2.431>.
- Plegue, T. J., Kovach, K. M., Thompson, A. J., Potkay, J. A. (2018). Stability of Polyethylene Glycol and Zwitterionic Surface Modifications in PDMS Microfluidic Flow Chambers. *Langmuir* 34 (1), 492–502. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03095>.
- Plotka-Wasyłka, J., Szczepańska, N., de la Guardia, M., Namieśnik, J. (2015). Miniaturized solid-phase extraction techniques. *Trends in Analytical Chemistry* 73, 19-38. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.026>.
- Shokri-Doodeji, M., Zerafat, M. M., Yousefi, M. H., Sabbaghi, S. (2018). Effect of OH-Treatment of PDMS on Rejection in Hybrid Nanofiltration Membranes for Desalination. *Desalination* 426, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.038>