

# Preparación de membranas de óxido de grafeno bajo diferentes condiciones para la filtración de contaminantes en medio acuoso

Raúl Pla, Eva Cabana, Jose Alberto Baeza, Luisa Calvo, Noelia Alonso-Morales\*, Miguel Angel Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid. Madrid.

noelia.alonso@uam.es

Palabras clave: membranas, óxido de grafeno, filtración, contaminantes emergentes.

## Introducción

El óxido de grafeno (GO) es un nanomaterial con múltiples aplicaciones, entre las que destaca su empleo en la formación de membranas para el tratamiento de aguas. Las condiciones en las que se preparan las suspensiones de GO afectan notablemente a las propiedades y el comportamiento en filtración de las membranas [1][2]. Por ello, en este estudio, se plantea estudiar la influencia del pH y del medio de dispersión sobre las características de las membranas formadas y su repercusión en el comportamiento de filtración de contaminantes, en particular de fenol y carbamazepina.

## Experimental

Las suspensiones de GO de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  se han preparado a partir de un GO comercial (Graphenea). Las membranas de GO se obtuvieron mediante filtración a vacío controlado (100 hPa) con una carga de  $400 \text{ mg GO}\cdot\text{m}^{-2}$ . Se han utilizado diferentes medios de dispersión de GO: compuestos apolares (ciclohexano, n-heptano), polares próticos (agua, etanol, propanol, butanol) y polares apróticos (acetona y N,N-dimetilformamida (DMF)). Las membranas formadas en agua se realizaron a pH entre 3 y 11, utilizando HCl y NaOH para ajustar el mismo en la suspensión formada. Las membranas preparadas se testearon en la filtración de fenol y carbamazepina y se caracterizaron mediante diversas técnicas (DRX, XPS, microscopía óptica, etc.).

## Resultados y discusión

El empleo de distintos medios dispersantes en la suspensión de GO preparada para la formación de la membrana, provocó cambios en las membranas formadas. Así, con los medios apolares no se consiguió la formación de una membrana adecuadamente. Sin embargo, con los medios polares se lograron membranas estables y homogéneas. La figura 1a y 1b recoge los resultados de filtración de las membranas formadas con los distintos medios polares. Dentro de los medios polares utilizados, se observó que los solventes con menor polaridad que el agua (agua > etanol > n-propanol > n-butanol) presentaron un mayor espaciado interlamilar, desde  $7,81 \text{ \AA}$  (agua) a  $8,01 \text{ \AA}$  (n-butanol). Valores altos de momento dipolar (agua) hace posible la formación de puentes de hidrógeno con los grupos superficiales de GO, que favorece su dispersión y estabilidad y la formación de membranas más homogéneas, con valores de espacio interlamilar menor. Este resultado se relacionó con una mayor retención de los contaminantes en los ensayos de filtración, tanto de fenol como de carbamazepina (68 % y 58 %, respectivamente). Existe una diferencia apreciable entre los resultados obtenidos con agua y etanol, por un lado; y propanol y butanol por otro. Esto puede ser debido a una diferencia considerable en la viscosidad de los solventes (a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) que es de 0,89 y 1,07 cP para el agua y etanol y de 1,95 y 2,95 para el propanol y butanol. De este modo, las mejores retenciones se lograron con la membrana preparada a partir de una suspensión de GO en el medio más polar y menos viscoso (agua). En el caso de los solventes apróticos testeados, la acetona presenta un momento dipolar similar al propanol (1,69 y 1,68 D) sin embargo la retención observada para la acetona es mucho mayor, del 65 frente al 35 % del propanol. Esto puede ser debido a la baja viscosidad de la acetona (0,31 cP). El empleo de DMF presentó menores retenciones de carbamazepina que la acetona, a pesar de tener una constante dieléctrica mayor, lo que indica que el efecto de la mayor viscosidad prevalece sobre el de mayor polaridad. En las membranas preparadas a partir de suspensiones de GO en agua con diferente pH (Figura 1c) no se observaron cambios importantes en las características de las membranas, con espaciados interlaminares y grupos funcionales similares en los tres casos. Sin embargo, estas membranas condujeron a cambios importantes en el comportamiento de la filtración de fenol, llegando a retenciones cercanas al 90 % con la membrana preparada en pH ácido, con una permeabilidad de  $1,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ . pH menores de 4,3 no favorecen la ionización de los grupos superficiales de la membrana [3] esto influye en la formación de la membrana, provocando un mayor rechazo de fenol.

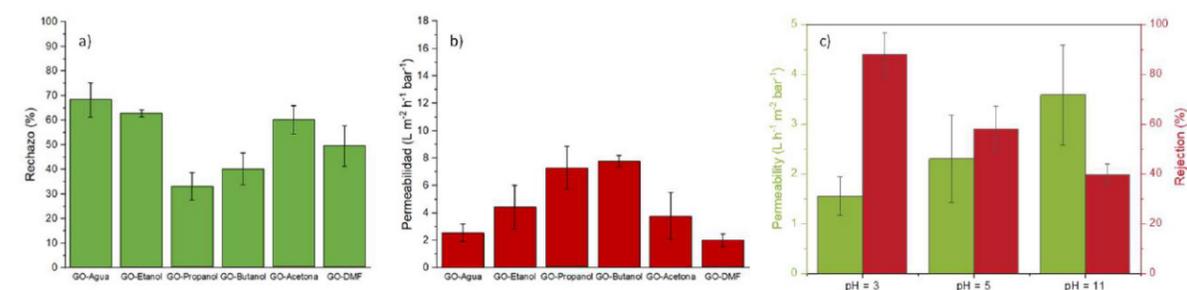


Figura 1. Valores de permeabilización y rechazo de carbamazepina de membranas formadas con distintos medios de dispersión (a y b). Valores de permeabilización y rechazo de fenol de membranas formadas en agua con diferentes pH.

## Conclusiones

Se han obtenido membranas estables y homogéneas a partir de dispersiones de GO en diferentes medios polares. Los medios apolares no permitieron una correcta dispersión del GO ni de formación de la membrana.

La polaridad del medio empleado influye significativamente en las características de la membrana y su comportamiento en filtración. Sin embargo, ello se ve además condicionado por la viscosidad del medio, resultado los mejores valores de retención con membranas formadas en medios polares y con baja viscosidad.

El pH influye significativamente en la formación de la membrana y la retención de solutos, especialmente en el caso de fenol, favorecido por el empleo de medios ácidos.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a través del proyecto de AEI PID2021-122248OB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER, UE); y de la Comunidad de Madrid Raul Pla (PEJ-2020-AI/IND-18302).

## Referencias

- [1] Ye-Chen An, Xiao-Xu Gao, Wen-Li Jiang, Jing-Long Han, Yuan Ye, Tian-Ming Chen, Rui-Yun Ren, Jia-Hui Zhang, Bin Liang, Zhi-Ling Li, Ai-Jie Wang, Nan-Qi Ren. A critical review on graphene oxide membrane for industrial wastewater treatment. *Environmental Research*, 2023; 223:115409.
- [2] Bodzek, M; Konieczny, K; Kwiecinska-Mydlak, A. Nanotechnology in water and wastewater treatment. Graphene? the nanomaterial for next generation of semipermeable membranes. *Critical reviews in environmental science and technology*, 2019, 50:1515-79.
- [3] Konkena Bharathi and Vasudevan Sukumarn. Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through pKa Measurements, *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 867–872.