

Obtención de óxido de grafeno mediante exfoliación electroquímica y su aplicación en la formación de membranas de filtración

Raúl Pla^{*1}, Daniel Fernández Carrasco², Silvia Villar-Rodil², Jose Alberto Baeza¹, Luisa Calvo¹, Noelia Alonso-Morales¹, Miguel Angel Gilarranz¹, Fabian Suarez-García², Juan Ignacio Paredes²

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid. 28049, Madrid.

²Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Francisco Pintado Fe. 26, 33011 Oviedo.

raul.pla@uam.es

Palabras clave: membranas, óxido de grafeno, exfoliación electroquímica, filtración.

Introducción

La filtración con membranas de óxido de grafeno (GO) se ha posicionado como una gran alternativa para el tratamiento de contaminantes emergentes en aguas. La metodología empleada en la síntesis del GO influye en sus propiedades, así como en las propiedades de las membranas preparadas con éste [1]. En este trabajo se ha preparado GO con diferentes características (tamaño lateral, porosidad, grupos oxigenados) por medio de exfoliación electroquímica. Se ha estudiado la influencia de estos parámetros en las características de las membranas formadas, así como su comportamiento en la filtración de dos contaminantes emergentes de gran preocupación en la actualidad.

Experimental

En este trabajo se han utilizado tres GO preparados mediante distintas metodologías. Por un lado, se preparó un GO rico en grupos hidroxilo (EOG) mediante exfoliación electroquímica de grafito [2] en dos etapas (3 V, 20 min), empleando disoluciones de H₂SO₄ como electrolito y un cátodo de platino. También se preparó un GO rico en grupos carboxilo (ECO). Todos los materiales se lavaron y se dializaron para eliminar impurezas y restos del tratamiento electrolítico. Además, se aplicaron a algunos de ellos ciclos de sonicación/centrifugación/redispersión para ajustar su tamaño lateral, así como tratamientos hidrotérmicos con H₂O₂ para generar porosidad intralaminar.

Estos materiales, junto a un GO comercial de referencia (Graphenea) producido por exfoliación química (método de Hummers), se utilizaron en la formación de membranas mediante filtración a vacío controlado (100 hPa) [3]. Se prepararon suspensiones de GO en agua miliQ a 10 mg L⁻¹ y se sometieron a ultrasonidos (80 W, 10 minutos) para garantizar una dispersión homogénea. Estas suspensiones se filtraron sobre filtro de Nylon, obteniéndose membranas con una carga de GO de 400 mg m⁻². Las membranas formadas se secaron a 60 °C durante 24 horas y se almacenaron en una cámara a 13 °C.

Resultados y discusión

El tamaño lateral de los distintos GO se pudo determinar mediante dispersión de luz dinámica (DLS). En el caso de la muestra EOG, se pudieron observar dos poblaciones correspondientes a distintos tamaños de lámina (Figura 1a). Para conseguir aislar las láminas de mayor tamaño se centrifugó la muestra a 500 rcf durante 20 minutos y, el depósito resultante, se volvió a centrifugar a 200 rcf otros 20 minutos, quedándose en esta ocasión con el sobrenadante, que resultó tener dos poblaciones con tamaños laterales promedio de 1284 nm y 6608 nm, respectivamente. Por otro lado, la muestra original se sometió a ultrasonidos durante un total de 10 horas y se centrifugó dos veces a 20000 rcf durante 20 minutos, dando un sobrenadante de 74 nm de tamaño lateral.

Para el tratamiento hidrotérmico con H₂O₂, inicialmente se añadieron 25 µL sobre una muestra de 35 mL (0,1 mg mL⁻¹) de ECO, y se trató en autoclave a 100 °C durante 10 horas. La suspensión resultante se analizó mediante espectrofotometría, lo que permitió estimar la eficacia del tratamiento observando la señal en torno a 200 nm, que se corresponde a los hidrocarburos derivados de la rotura de la estructura del GO. Esta señal aumentó ligeramente respecto a la muestra ECO sin tratar (Figura 1b). Como cabría esperar, una mayor cantidad de H₂O₂ (50 µL) dio lugar a un ataque más extenso de las láminas de ECO, generando una mayor cantidad de hidrocarburos.

Los GO obtenidos con diferente tamaño lateral, diferente composición y porosidad se utilizaron en la formación de membranas y se testearon en la separación de dos contaminantes emergentes: carbamazepina y PFOA. Las diferencias del GO de partida mostraron diferencias en el comportamiento de filtración de las membranas.

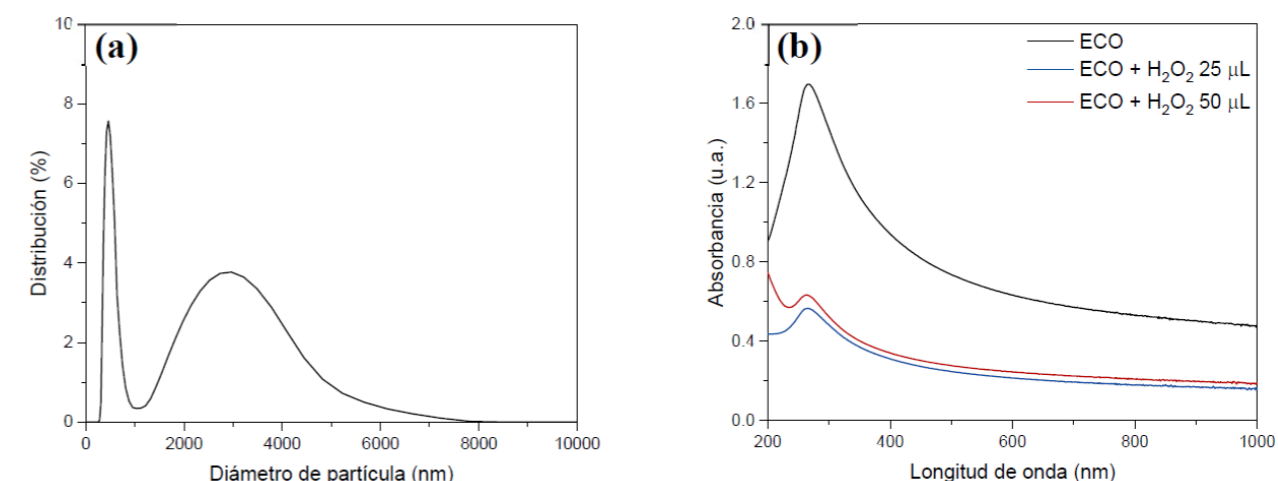


Figura 1. (a) Distribución del tamaño lateral de la muestra EOG de partida y (b) espectro de absorción de las muestras ECO.

Conclusiones

La técnica de exfoliación electroquímica permitió obtener GO con diferentes grados y tipos de oxidación, y su filtración a vacío controlado una adecuada formación de membranas. El tamaño lateral y porosidad de los materiales se han logrado modular adecuadamente, influyendo significativamente en su comportamiento de filtración.

Agradecimientos

Agencia Estatal de Investigación [RTI2018-098431-B-I00 (MCIU/AEI/FEDER, UE), PID2021-122248OB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER, UE), PID2021-125246OB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER)] y Comunidad de Madrid [PEJ-2020-AI/IND-18302].

Referencias

- [1] M. Bodzek, K. Konieczny, A. Kwiecinska-Mydlak, 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.
- [2] D. F. Carrasco, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, An electrochemical route to holey graphene nanosheets for charge storage applications, *Carbon*, 2022; 195:57-68.
- [3] M. Fernández-Márquez, R. Pla, A. S. Oliveira, J. A. Baeza, L. Calvo, N. Alonso-Morales, M. A. Gilarranz, Improvement of water filtration performance of graphene oxide membranes on Nylon support by UV-assisted reduction treatment: Control of molecular weight cut-off, *Chemical Engineering Journal*, 2022; 449:137807.