

# Eliminación de fosfatos, mediante nanofiltración utilizando membranas de óxido de grafeno

Estefanía Rosario Silva Osuna, Clemente Guadalupe Alvarado Beltrán, Andrés Castro Beltrán

Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Los Mochis, Sinaloa, México  
andres.castro@uas.edu.mx

## RESUMEN

*En este trabajo, se utilizó óxido de grafeno (GO) para la fabricación de membranas de GO mediante filtración utilizando nitrato de celulosa (NC) como filtro de soporte. Se usó polivinil alcohol (PVA) para mejorar la adhesión de una capa selectiva de GO al soporte. Estas membranas se utilizaron para eliminar fosfato en medio acuoso mediante filtración de flujo tangencial. La estructura, morfología y hidrofobicidad de las membranas y su capa selectiva se estudiaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y ángulo de contacto, respectivamente. Los resultados mostraron que las membranas de GO/PVA/NC obtuvieron un rechazo de 82%, 85% y 99% de fosfatos para concentraciones de 10, 7 y 5 ppm de ión de fosfato, respectivamente.*

## PALABRAS CLAVE

Óxido de grafeno, membranas, fosfatos, nanofiltración, polivinil alcohol.

## ABSTRACT

*In this work, graphene oxide (GO) was used for the fabrication of GO membranes by filtration using cellulose nitrate (NC) as support membranes. Polyvinyl alcohol (PVA) was used to improve the adhesion of the GO selective layer to the cellulose support membrane. These membranes were used to eliminate phosphates in aqueous medium by cross-flow filtration. The structure, morphology and hydrophobicity of the membranes and their GO based selective layer were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and contact angle, respectively. The results showed that the GO/PVA/NC membranes rejected 82%, 85% and 99% of phosphate for concentrations of 10, 7 and 5 ppm phosphate ion, respectively.*

## KEYWORDS

Graphene oxide, membranes, phosphates, nanofiltration, polyvinyl alcohol.

## INTRODUCCIÓN

El acceso al agua potable se ha convertido en los últimos años en un problema global cada vez más importante. El aumento acelerado de la población, el cambio climático, el mal manejo de desechos proveniente de la industria y las actividades

urbanas son los principales responsables.<sup>1</sup> Los contaminantes producidos por la industria agrícola provienen principalmente de fertilizantes y pesticidas ya que son compuestos con un alto contenido de fosfatos. La presencia de altas cantidades de este nutriente produce un fenómeno conocido como eutrofización, en el cual ocurre un sobre crecimiento de algas. La descomposición en el agua de estas algas causa a su vez, una disminución en el contenido de oxígeno, lo que provoca la muerte de peces y otros organismos acuáticos. Además, algunas de estas algas producen toxinas que pueden transferirse al cuerpo humano, causando enfermedades e incluso la muerte. Los fosfatos se pueden encontrar en numerosas formas, tales como ortofosfatos, fosfatos condensados y fosfatos orgánicos. Sin embargo, en los mantos acuíferos son los ortofosfatos ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ ) los que se encuentran de manera más abundante y contribuyen directamente a la eutrofización, a diferencia de los fosfatos condensados y fosfatos orgánicos, que requieren de un largo tiempo antes de convertirse en amenazas.<sup>2-4</sup> Por lo tanto, la eliminación efectiva de los fosfatos del agua es uno de los mayores desafíos que tiene el ser humano, para garantizar la protección del medio ambiente, así como la potabilización del agua.

Existe una gran variedad de técnicas que se han desarrollado a lo largo de los años para la eliminación de fosfatos, entre ellos se encuentra la adsorción química, precipitación, coagulación, tratamientos biológicos y la filtración por membrana. De los métodos antes mencionados, la filtración por membrana ha atraído el interés de la comunidad científica debido a su alta eficiencia, bajo costo, simple operación, ahorro de energía y protección del medio ambiente. Dentro de la filtración por membrana se encuentra la nanofiltración (NF), el cual se encuentra clasificado por su tamaño de poro entre la ultrafiltración y la ósmosis inversa. Recientemente, las membranas de NF se han utilizado para la remoción de contaminantes en el agua debido a que tiene tamaños de poros de alrededor de 1 nm y una carga superficial que les permite una mayor selectividad hacia iones o moléculas cargadas. Para la fabricación de estas membranas se han utilizado materiales como polímeros y cerámicos, pero los altos costos de fabricación y poca eficacia son limitantes para su aplicación. Sin embargo, los materiales a base de carbono, tales como el grafeno y sus derivados (óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO)) se han considerado como una alternativa muy prometedora para desarrollar una nueva clase de membranas con extraordinarias propiedades mecánicas y de separación, además de tener una excelente estabilidad química.<sup>5-7</sup>

De los derivados del grafeno, el GO se presenta como una buena alternativa para la fabricación de membranas ya que exhibe propiedades que son muy similares a las del grafeno, además de contener numerosos grupos funcionales a base de oxígeno como los grupos hidroxilos y epóxidos localizados sobre el plano basal de las hojas, además, de los grupos carboxilos y carbonilos localizado en los bordes. Gracias a la gran cantidad de grupos funcionales, el GO presenta propiedades hidrofílicas permitiéndole obtener dispersiones estables tanto en el agua como en otros solventes orgánicos, lo que facilita el apilamiento de hojas y así la obtención de membranas de GO.<sup>8-10</sup>

Existen diversos métodos para obtener membranas de GO entre los cuales se encuentran: filtración, spin coating, drop casting o por evaporación; y

dependiendo del método utilizado se pueden obtener variaciones en la estructura de la membrana de GO. Entre estos métodos el más comúnmente utilizado por tratarse de un proceso simple es la filtración, la cual puede ser asistida por presión o por vacío. En este proceso, la presión inducida por la succión de una bomba hace que las hojas de GO se alineen de manera perpendicular a la dirección del flujo en forma semiordenada disminuyendo el espacio entre las hojas de GO, lo que permite la formación de una membrana homogénea cuyo espesor puede controlarse variando la cantidad de GO en la solución filtrada. Mientras que los enlaces de hidrogeno que se generan por la interacción de los grupos funcionales en las hojas de GO producen nanocanales bidimensionales entre las capas apiladas permitiendo el paso únicamente de las moléculas de agua y deteniendo el paso de solutos indeseables, este es un mecanismo similar al de los poros en membranas tradicionales.<sup>9, 11, 12</sup> Este fenómeno ofrece un gran potencial para la fabricación de membranas de GO y así poder utilizarla en la nanofiltración debido a que es de bajo costo y puede presentar alta eficacia para la eliminación de fosfatos. Sin embargo, las membranas de GO todavía necesitan más investigación y optimización, ya que dependiendo del tamaño o carga de algunas moléculas o iones, pueden afectar su rendimiento.

En este trabajo, se utilizó el GO para la fabricación de membranas GO sobre filtros de nitrato de celulosa modificados con polivinil alcohol (GO/PVA/NC), para la eliminación fosfato en medio acuoso por nanofiltración. El ordenamiento de las hojas, morfología e hidrofobicidad de las membranas se estudió mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y ángulo de contacto, respectivamente. Mientras que el flujo de agua y pruebas de rechazo se realizó mediante flujo tangencial.

## EXPERIMENTACIÓN

### Materiales

Para la síntesis del GO se utilizaron hojuelas de grafito natural (Asbury), permanganato de potasio (Wako), ácido sulfúrico (Wako), ácido fosfórico (85%, Wako), peróxido de hidrógeno (30%, Wako) y agua desionizada. Mientras que para la elaboración de las membranas se utilizaron filtros de nitrato de celulosa (47 mm de diámetro, tamaño de poro 0.22  $\mu\text{m}$ , marca Millipore) y polivinil alcohol (Sigma-Aldrich, Mw 31,000-50,000, 98-99% hidrolizado) para su modificación. Para las pruebas de filtración se utilizó fosfato de disodio (Wako) y para su detección mediante colorimetría sulfato de hidrazina (Sigma-Aldrich, reactivo ACS >99.0%) y molibdato de amonio (Kanto, >99.0%).

### Síntesis del óxido de grafeno

La síntesis del GO se llevó a cabo utilizando el método reportado por Marcano *et al.*<sup>13</sup> Primero se agregaron 200 ml de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y 40 ml de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) con una relación en volumen de 5:1 a 5g de grafito en un vaso de precipitado de 1 L y mezcló con mediante agitación magnética durante 10 minutos. Posteriormente la mezcla se colocó en un baño de hielo y se añadió 25 g de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) lentamente, cuidando que la temperatura se mantuviera por debajo de 55 °C. Después, la mezcla

se colocó en un baño de aceite a una temperatura de 48 °C y se agitó durante 16 horas. Después se dejó a enfriar a temperatura ambiente y se colocó en un baño de hielo para que disminuyera la temperatura. Se agregó lentamente a la mezcla una solución de 600 ml de agua desionizada con 40 ml de peróxido de hidrógeno al 30% wt. para neutralizar el oxidante residual. El GO se purificó mediante 2 ciclos de lavado con centrifugado para remover el exceso de sales, ácido residual y las partículas grandes. Enseguida, la mezcla se colocó en una membrana para darle diálisis, las cuales fueron sumergidas en agua desionizada con un pH de 6 y se dejaron en agitación, reemplazando el agua cada 12 horas hasta que se alcanzó un pH de 6.

### **Obtención de las membranas de óxido de grafeno sobre nitrato de celulosa**

Para fabricar las membranas de GO con diferentes espesores sobre filtros de nitrato de celulosa (NC), se filtraron 50 ml de una dispersión acuosa de GO con 0.025, 0.05 y 0.1 mg, usando un sistema de vacío. Después del filtrado se obtuvo una membrana de GO soportada en un filtro de nitrato de celulosa (GO/NC) y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas.

### **Obtención de las membranas de GO sobre nitrato de celulosa modificado con PVA**

Se disolvieron 2.0 g de PVA en 200 ml de agua desionizada (1.0% wt) mediante agitación (3 horas a 80 °C). Después, se colocó un filtro de nitrato de celulosa dentro de la solución de PVA y se dejó reposar por 4 horas. Posteriormente, se sacó el filtro de la solución y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas. Para fabricar membranas de GO con diferentes espesores sobre membranas de soporte poroso modificados con PVA (GO/PVA/NC), se repitió el procedimiento para la obtención de las membranas de GO. Por último, a las membranas de GO/PVA/NC se le dio un tratamiento térmico a 100 °C en un horno durante 1 hora.

### **Caracterización**

El espectro de FTIR del GO se realizó mediante un espectrómetro FTIR NICOLET 6700. El espectro de UV-Vis del GO se obtuvo mediante un espectrofotómetro UV-Vis Agilent 8453. El análisis termogravimétrico del GO se realizó en un equipo TA SDT Q600 TGA-DSC en una atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en el intervalo de temperatura de 25-800°C. Los difractogramas (DRX) de las membranas se obtuvieron con un difractómetro Rigaku SmartLab, utilizando radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.50459$ ). La morfología de las membranas fue observada a través de un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6335F, operando a 5kV en modo de electrones retrodispersados. Las mediciones de ángulo de contacto de las membranas se realizaron con un equipo KYOWA DropMaster DM-301, utilizando agua desionizada y tamaño de gota de 6.5  $\mu$ l.

### Pruebas de permeabilidad del agua

Para las membranas GO/NC y GO/PVA/NC con diferentes espesores, se realizó la prueba de flujo de agua pura en un sistema de filtración de flujo tangencial como se observa en la figura 1. El área de superficie efectiva que se utilizó para la permeación del agua en el sistema fue de 3.46 cm<sup>2</sup>. Las pruebas se realizaron con un flujo de 300 ml/hr y una presión de 0.5 MPa a temperatura ambiente.

La permeabilidad del agua,  $J$  (L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>), se calculó mediante la ecuación 1:

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t \cdot P} \quad (1)$$

donde V (L) es el volumen del agua permeada,  $\Delta t$  (h) es el tiempo de permeado, P (bar) es la presión y A (m<sup>2</sup>) es el área efectiva de la membrana.

### Pruebas de retención

Primeramente, se prepararon soluciones de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, a concentraciones de 3, 5 y 7 ppm para evaluar la retención de fosfatos. Posteriormente las pruebas de retención de fosfatos se realizaron utilizando una membrana de GO/PVA/NC con 0.05 mg de GO en un sistema de filtración de flujo tangencial (ver figura 1) con un área de superficie efectiva de 3.46 cm<sup>2</sup>. Los parámetros utilizados fueron: un flujo de 300 ml/hr y una presión de 0.5 MPa a temperatura ambiente. La concentración de fosfatos permeado se evaluó mediante espectroscopía de ultravioleta visible, a través del método colorimétrico del azul de molibdeno.<sup>14</sup> La membrana se mantuvo en funcionamiento durante al menos 20 h para alcanzar valores estables de permeación y rechazo de fosfatos.

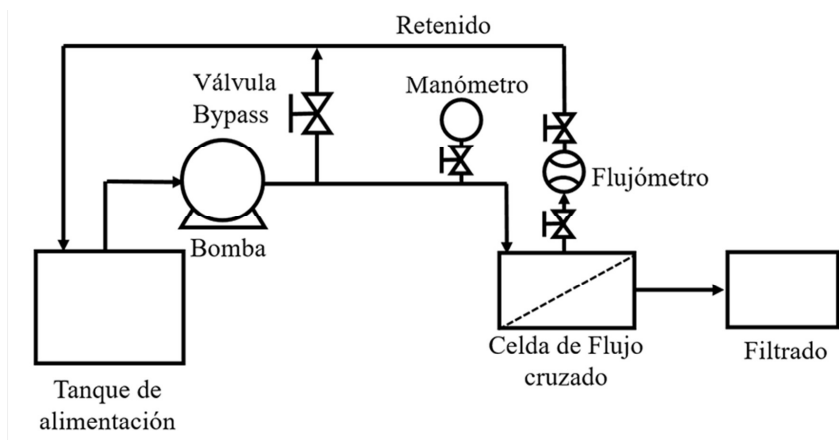


Fig. 1. Esquema del sistema de filtración de flujo tangencial.

### Colorimetría y detección de fosfatos

Se utilizó el método colorimétrico de azul de molibdeno para la detección de fosfatos. Primeramente se tomó 2 ml de la solución filtrada de fosfatos y se añadió 2 ml de una solución de molibdato de amonio al 2.5% wt y se agitó durante 5 minutos. Posteriormente se añadió 0.5 ml de ácido sulfúrico (10 N) y 1 ml de hidrato de hidrazina (0.5 M). Por último, se aforó a 25 ml con agua desionizada

y se dejó reposar durante 45 minutos para desarrollar un color uniforme. Después se midió la absorbancia a una longitud de onda de 840 nm para calcular la concentración final de la solución filtrada.

A partir de las concentraciones medidas se obtuvo el porcentaje de rechazo de las membranas de acuerdo con la fórmula:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (2)$$

donde R es el porcentaje total de rechazo (%),  $C_f$  y  $C_p$  son la concentración de fosfatos en la alimentación y el permeado (mg/mL), respectivamente.

## ANÁLISIS Y RESULTADOS

### Caracterización del óxido de grafeno

Para confirmar la obtención del GO se analizó mediante FTIR, UV-vis y TGA (figura 2). En la figura 2a se muestra una dispersión de GO en medio acuoso. En esta dispersión, se observa una suspensión coloidal de color marrón, homogéneo y estable en el agua, la cual es característica de este material. Este comportamiento se atribuye a la presencia de una gran cantidad de grupos funcionales a base de oxígeno (carboxílicos, carbonilos, epoxi, hidroxilos, etc.) en la red grafitica de la superficie de las hojas de GO, los cuales generan una repulsión electrostática entre hojas debido a las cargas negativas que tienen estos grupos.<sup>15</sup> En el espectro FTIR del GO (figura 2b) se muestra una banda ancha a los 3400  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos (OH) que se encuentran en todo el plano basal de las hojas. También, se observa una pequeña banda a los 2366  $\text{cm}^{-1}$  que es atribuida a las vibraciones simétricas y asimétricas del estiramiento de los enlaces C-H, lo cual indica que a un se mantiene los planos basales del carbono. Además, se observan dos bandas a 1730  $\text{cm}^{-1}$  y 1625  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces del grupo carbonilo (C=O) y de los anillos aromáticos (C=C) los cuales son característicos de los materiales grafiticos. Mientras que la banda a los 1159  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración de los enlaces del grupos epoxi (C-O-C) y una última banda a los 1036  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a los enlaces C-O.<sup>16</sup> En el espectro UV-vis del GO (figura 2c), se puede observar la presencia de una banda absorción característica a los 231 nm, la cual se atribuye a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los enlaces C=C de los anillos aromáticos de la red grafitica sin defectos.<sup>15</sup> Esta banda presenta un desplazamiento a mayores longitudes de onda debido a que la presencia de los grupos funcionales a base de oxígeno que se obtuvieron después de la oxidación de las hojuelas de grafito interrumpen el grado de conjugación entre enlaces dobles y sencillos. Además, el pequeño hombro observado alrededor de 301 nm, corresponde a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  de los enlaces de los grupos carbonilos (C=O), ambas transiciones electrónicas características de este material y ampliamente reportadas.<sup>16</sup> En el termograma del GO (figura 2d), se observan tres pérdidas de peso características del material. La primera de 20%, a una temperatura alrededor de 100°C, se atribuye a moléculas de agua que se encuentran absorbidas en la superficie del material. Alrededor de los 200-230°C se observa la segunda pérdida de peso de 25%, debida a la descomposición de los grupos carbonilos y carboxilos menos estables. Mientras que la última pérdida

de peso, después de los 300°C se atribuye a la descomposición de los grupos hidroxilos y epoxis que forman enlaces más estables con las hojas de grafeno.<sup>15</sup> Estos resultados confirman que se llevó con éxito la oxidación de las hojuelas de grafito para obtener GO.

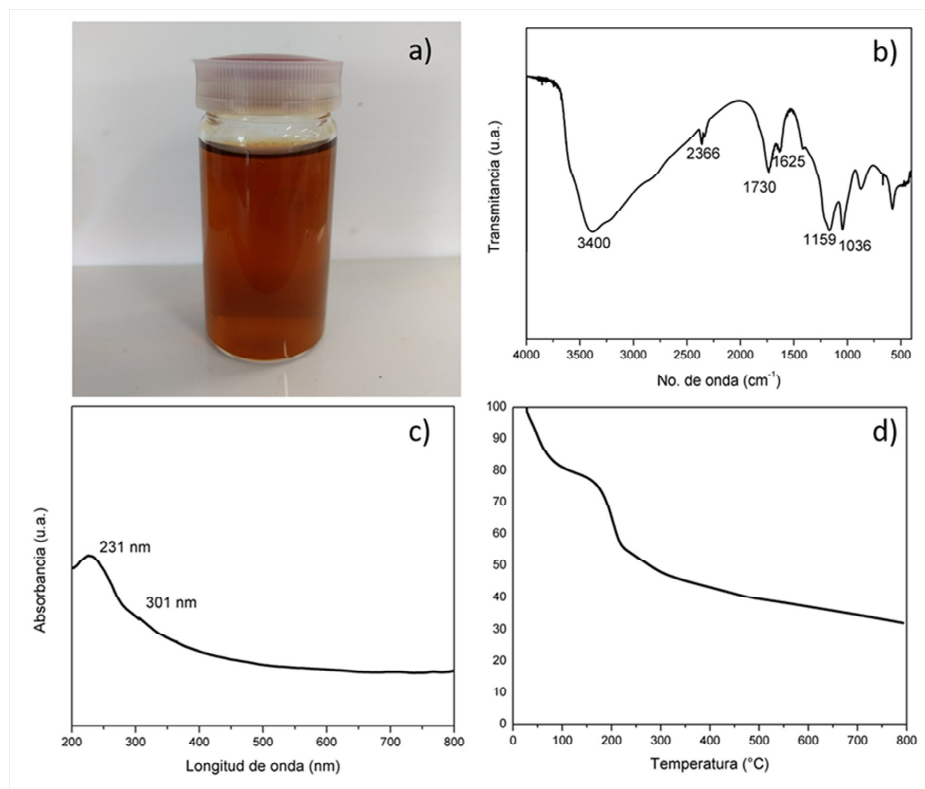


Fig. 2. Obtención del GO, a) fotografía de una dispersión estable en medio acuoso, b) espectro de FTIR, c) espectro de UV-Vis y d) termograma de GO.

### Caracterización de las membranas de GO/NC y GO/PVA/NC

Para confirmar la obtención de las membranas de GO/NC y GO/PVA/NC con diferentes cantidades de GO (0.1, 0.05 y 0.025 mg) se analizaron mediante SEM, ángulo de contacto y DRX (figura 3). La microestructura de las membranas de GO/NC y GO/PVA/NC se muestran en la figura 3a. Para todas las membranas de GO/NC se observa que la superficie no tiene defectos significativos y solo presenta corrugaciones a lo largo de toda la superficie de la membrana debido a la repulsión electrostáticas que existe entre los bordes de las diferentes hojas de GO.<sup>17</sup> Esto provoca un enrollamiento parcial de los bordes y la superposición aleatoria de las hojas individuales de GO.<sup>18</sup> Por otra parte, en las membranas de GO/PVA/NC, no se observó cambio significativo en su microestructura en comparación a las membranas anteriores. Esto indica que la modificación de la membrana de soporte porosa con PVA no influye en la microestructura de las membranas.<sup>19</sup> En el inset de la figura 3a se muestran las mediciones de ángulo de contacto de las membranas de GO/NC y GO/PVA/NC. En las membranas de GO/NC se observa un ángulo de contacto alrededor de 34.6°, indicando que la membrana tiene característica hidrofílica, atribuido a la gran cantidad de grupos a base de oxígeno

que contiene la superficie de la membrana, particularmente los grupos hidroxilos (OH).<sup>20</sup> Además, la densidad de los grupos a base de oxígeno reduce la energía en la interfaz de la superficie de la membrana y el agua.<sup>21</sup> Para las membranas de GO/NC con 0.025, 0.05 y 0.1 mg de GO se obtuvieron un ángulo de contacto de 34.5°, 34.7° y 34.5°, respectivamente, lo que nos indica que aunque se aumente la cantidad de GO en la preparación de la membrana no cambia su comportamiento hidrofílico. Por otra parte, las membranas de GO/PVA/NC presenta un ligero aumento en su ángulo de contacto (~41.7°), provocando una disminución en su comportamiento hidrofílico. Este aumento en el ángulo de contacto se debe principalmente a la pérdida de grupos funcionales debido al tratamiento térmico (100°C) que recibieron las membranas durante su preparación.<sup>22</sup> Por lo tanto, se espera que estas membranas tengan una disminución en el flujo, pero una mayor estabilidad durante su operación en el sistema tangencial.<sup>19</sup> En la figura 3b se muestra los patrones DRX de las membranas de GO/NC y GO/PVA/NC. Los patrones DRX para las membranas de GO/NC presentan un pico de difracción alrededor de 10.8° (0.84 nm), 10.4° (0.86 nm) y 10.4° (0.86 nm) para las membranas con 0.1, 0.05 y 0.025 mg de GO, respectivamente. La presencia de este pico nos indica que existe un ordenamiento regular entre las hojas apiladas de GO que forman la membrana. Este espaciamiento es consistente con los valores reportados para membranas de GO preparadas por el método utilizado en este trabajo.<sup>23</sup> Por otro lado, las membranas de GO/PVA/NC presentaron un pico con un valor de 10.5° (0.84 nm). La posición del pico nos indica que hubo una pequeña disminución en el espaciamiento en comparación con las membranas de GO/NC. Esta disminución se atribuye a que en las membranas de GO/PVA/NC se le dio un tratamiento térmico a 100 °C por 1 hora generando una reducción parcial de los grupos funcionales y por lo tanto se da una disminución en el espaciamiento. Por otro lado, se puede observar que la variación de las cantidades de GO en las membranas no provocó un cambio en la distancia interplanar debido a que el espaciamiento está dado por los grupos funcionales que contiene el GO y no la cantidad de capas de GO.

### **Permeabilidad del agua y adhesión de las membranas sobre el filtro modificado**

En la figura 4 se muestran las pruebas de permeabilidad del agua pura de las membranas de GO/NC y GO/PVA/NC, además de la interacción entre el filtro modificado con PVA y las hojas de GO. Las membranas de GO presentaron una alta permeabilidad del agua (figura 4a), debido a que las membranas sufren una delaminación de las hojas de GO por estar en contacto continuo con el agua. Esto se debe a los grupos funcionales a base de oxígeno que contiene el GO, los cuales se ionizan y se cargan negativamente en presencia del agua haciéndolo afín al medio, lo que provoca su disolución y remoción de la membrana que esta sobre el filtro. Sin embargo, después de 2 horas de operación continua en flujo tangencial se observa un desprendimiento total del GO (figura 4c), debido a que no existe ningún tipo de interacción entre la membrana y el filtro (figura 4e). Por otra parte, las membranas GO/PVA/NC muestran una menor permeabilidad (figura 4b) en comparación con las membranas de GO, debido a que las hojas de GO funcionan como barrera lo cual impiden el paso del agua a través de ella.



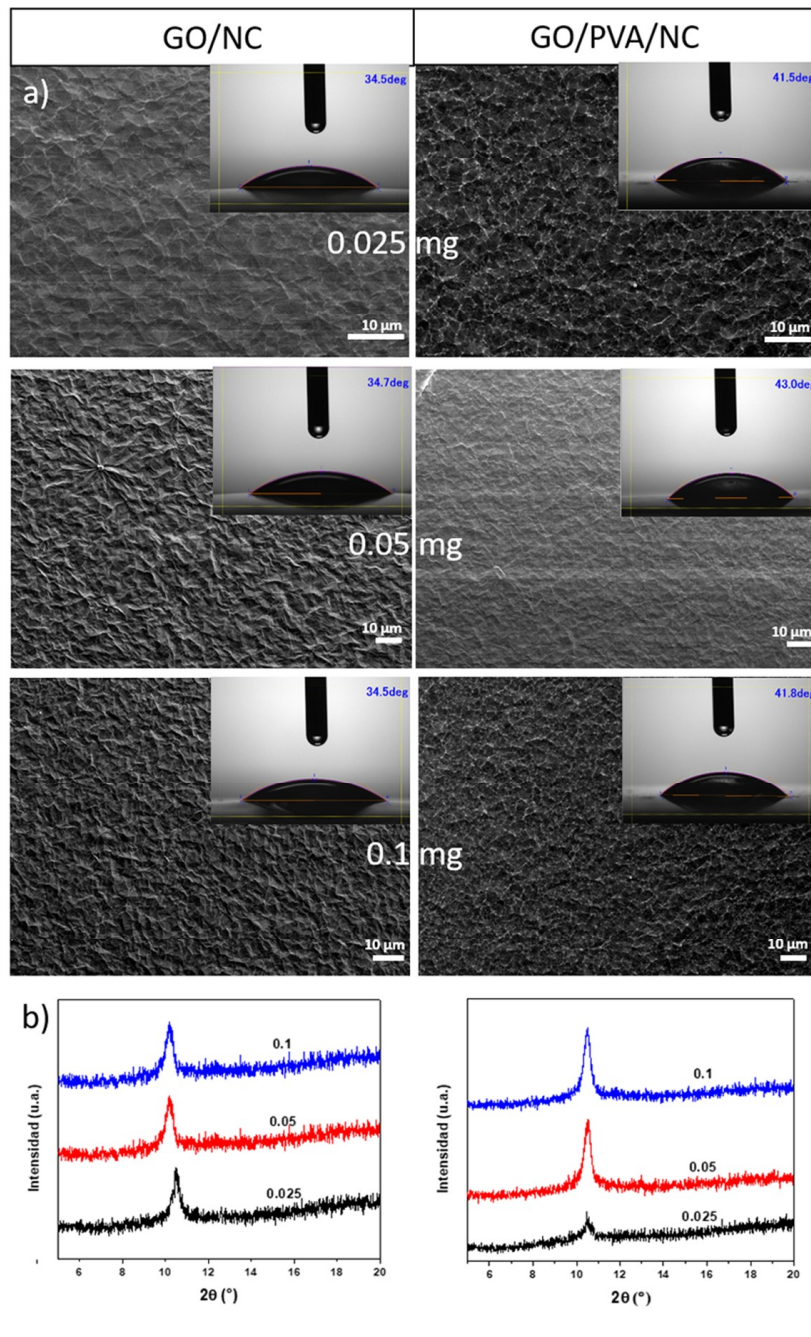


Fig. 3. (a) Morfología, (inset) ángulo de contacto y (b) patrones de DRX de las membranas GO/NC y GO/PVA/NC con 0.025, 0.05 y 0.1 mg de GO.

Sin embargo, se puede observar que después de 24 horas de operación continua en flujo tangencial no hay delaminación de las hojas de GO (figura 4d). Esto se debe a que forma un enlace de puente de hidrógeno entre los grupos OH de las cadenas poliméricas del PVA y los grupos funcionales OH de las hojas de GO en la capa inferior de la membrana (figura 4f).<sup>18</sup> Estas interacciones permiten que el PVA funcione como un adhesivo, impidiendo que la membrana de GO sea removida del filtro gracias a los enlaces formados.<sup>24,25</sup> Por otro lado, para las

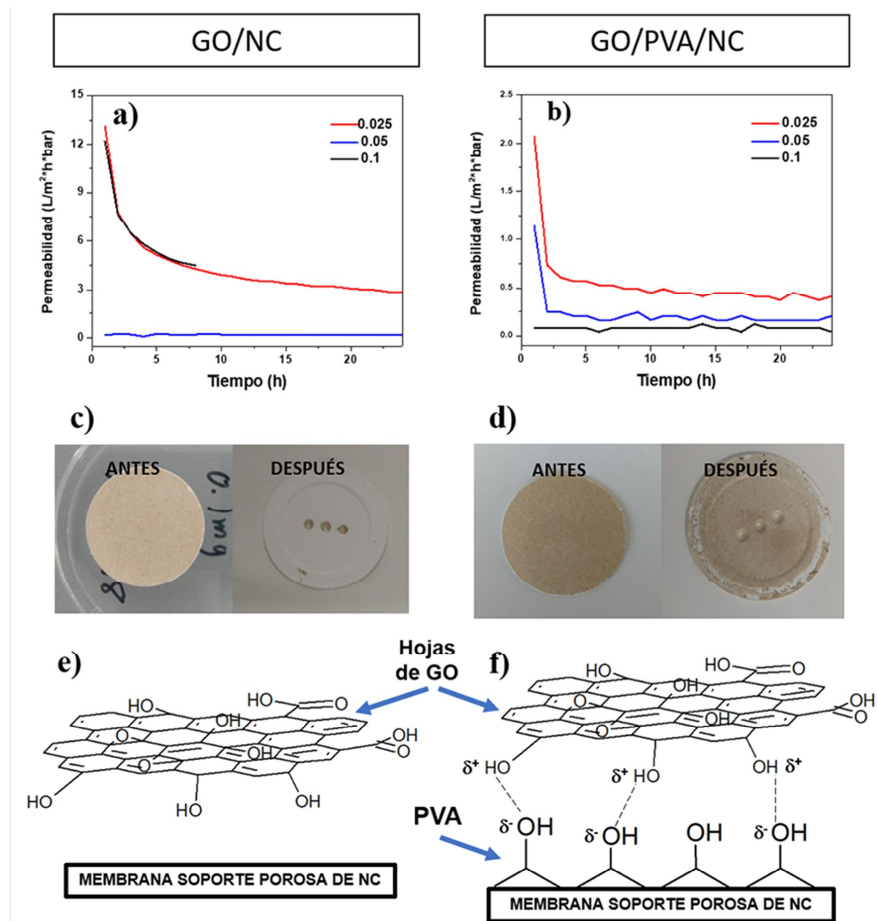


Fig. 4. Pruebas de permeabilidad del agua (a y b), adhesión de la membrana sobre el filtro, antes y después de la operación continua en flujo tangencial (c y d) e interacción entre el GO y el filtro (e y f) de las membranas de GO/NC y GO/PVA/NC.

membranas de GO/PVA/NC se observa una tendencia en la permeabilidad del agua, donde al aumentar la cantidad de GO en la preparación de la membrana disminuye la permeabilidad del agua (figura 4b), esto se debe a que existe una mayor distancia la cual tiene que viajar las moléculas de agua para atravesar la membrana en su totalidad.

### Retención de fosfatos

En la tabla I se muestra las pruebas de retención de fosfatos sobre la membrana de GO/PVA/NC con una cantidad de 0.05 mg de GO. Las membranas obtuvieron un rechazo de 99.04%, 85.8% y 82.64% para una concentración inicial de 5 ppm, 7 ppm y 10 ppm, respectivamente. Estos resultados nos indican que a menores concentraciones existe una mayor eficiencia en la remoción de fosfatos en medio acuoso. Esto se puede deber a que conforme aumenta la cantidad de fosfatos es mayor la cantidad de carga negativa presente, por lo que la repulsión electrostática que presentan los grupos funcionales negativos en la superficie de la membrana de GO ya no es suficiente para repeler los iones fosfato. Por lo tanto, estos iones pueden atravesar la membrana.<sup>19</sup>

Tabla I. Rechazo de iones fosfatos en la membrana de GO/PVA/NC, así como su comparación con otros trabajos.

Método	Concentración (ppm)	Rechazo (%)
Este trabajo	5	99.04
	7	85.8
	10	82.64
Electrocoagulación	100	68-98%
Adsorción	200	95-98%
Precipitación	316	53%

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron membranas de GO/NC y GO/PVA/NC utilizando el método de filtración asistida por vacío. El tratamiento térmico a 80°C sobre las membranas de GO/PVA/NC después de su preparación modificó la distancia interplanar de las hojas de GO y su hidrofobicidad como muestran en el DRX y ángulo de contacto, respectivamente. El aumento en la cantidad de GO en la preparación de las membranas, disminuyó el flujo de agua, debido a la distancia que las moléculas de agua requieren para desplazarse y atravesar la membrana. La modificación de los filtros con PVA, mejoró la adhesión entre las hojas de GO y el filtro, volviéndolas más resistentes al flujo de agua aún después de 24 horas de operación continua en flujo tangencial. La membrana con el mejor desempeño en las pruebas de flujo de agua fue la membrana de GO/PVA/NC con 0.05 mg de GO. La membrana de GO/PVA/NC fue capaz de retener iones fosfato durante la nanofiltración, con un rechazo de hasta 99.8% para una concentración de 5 ppm, debido a la presencia de las cargas negativas de la membrana, las cuales son capaces de rechazar a los iones fosfato y evitar que atraviesen la membrana.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Programa para el Desarrollo del Personal Docente (PRODEP) a través del proyecto con Folio UAS-PTC-127 y al CONACyT (beca mixta #604446), por el financiamiento para el desarrollo de este trabajo. Además de los Dres. Rodolfo Cruz Silva, Roque Félix, Josué Ortiz y Mauricio Terrones, por su apoyo durante la realización de este proyecto.

## REFERENCIAS

1. P. Zhang, J. Gong, G. Zeng, C. Deng, H. Yang, and H. Liu, Cross-linking to prepare composite graphene oxide-framework membranes with high-flux for dyes and heavy metal ions removal, *Chem. Eng. J.*, 2017, vol. 322, pp. 657–666.
2. R. Bagatin, J. J. Klemeš, A. Pietro Reverberi, and D. Huisinigh, Conservation and improvements in water resource management: A global challenge, *J. Clean. Prod.*, 2014, vol. 77, pp. 1–9.

3. S. Gao, C. Wang, and Y. Pei, Comparison of different phosphate species adsorption by ferric and alum water treatment residuals, *J. Environ. Sci. (China)*, 2013, vol. 25, no. 5, pp. 986–992.
4. W. Wang, C. Ma, Y. Zhang, S. Yang, Y. Shao, and X. Wang, Phosphate adsorption performance of a novel filter substrate made from drinking water treatment residuals, *J. Environ. Sci.*, 2016, vol. 45, pp. 191–199.
5. G. Duffy, I. Maguire, B. Heery, C. Nwankire, J. Duce, and F. Regan, PhosphaSense: A fully integrated, portable lab-on-a-disc device for phosphate determination in water, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2017, vol. 246, pp. 1085–1091.
6. W. Huang, Y. Zhang, and D. Li, Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review, *J. Environ. Manage.*, 2017, vol. 193, pp. 470–482.
7. G. T. Ballet, A. Hafiane, and M. Dhahbi, Influence of operating conditions on the retention of phosphate in water by nanofiltration, *J. Memb. Sci.*, 2007, vol. 290, no. 1–2, pp. 164–172.
8. A. Aher, Y. Cai, M. Majumder, and D. Bhattacharyya, Synthesis of graphene oxide membranes and their behavior in water and isopropanol, *Carbon N. Y.*, 2017, vol. 116, pp. 145–153.
9. K. Mkhoyan, A. Contryman, and J. Silcox, Atomic and electronic structure of graphene-oxide, *Nano Lett.*, 2009, pp. 17–21.
10. R. K. Joshi, S. Alwarappan, M. Yoshimura, V. Sahajwalla, and Y. Nishina, Graphene oxide : the new membrane material, *Appl. Mater. Today*, 2015, vol. 1, no. 1, pp. 1–12.
11. Y. Zhang and T. S. Chung, Graphene oxide membranes for nanofiltration, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2017, vol. 16, pp. 9–15.
12. Y. C. Lin, Y. Cao, J. H. Jang, C. M. Shu, C. Webb, and W. P. Pan, The synthesis and characterization of graphene oxides based on a modified approach, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 116, no. 3, pp. 1249–1255.
13. D. C. Marcano et al., Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, 2010, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814.
14. F. E. Adelowo and S. O. Oladeji, Spectrophotometric analysis of phosphate concentration in agricultural soil samples and water samples using molybdenum blue method, *Brazilian J. Biol. Sci.*, 2016, no. 6, pp. 407–412.
15. J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon N. Y.*, 2013, vol. 64, no. 1, pp. 225–229.
16. O. Akgul, U. Alver, and A. Tanriverdi, Characterization of graphene oxide produced by Hummers method and its supercapacitor applications, *AIP Conf. Proc.*, 2016, vol. 1722, pp. 1–5.
17. B. Tang, L. Zhang, R. Li, J. Wu, M. N. Hedhili, and P. Wang, Are vacuum-filtrated reduced graphene oxide membranes symmetric?, *Nanoscale*, 2016, vol. 8, no. 2, pp. 1108–1116.
18. X. Zhao, Q. Zhang, Y. Hao, Y. Li, Y. Fang, and D. Chen, Alternate Multilayer Films of Poly ( vinyl alcohol ) and Exfoliated Graphene Oxide Fabricated via

- a Facial Layer-by-Layer Assembly, *Macromolecules*, 2010, Vol. 43, no. 22 pp. 9411–9416.
19. Y. Han, Z. Xu, and C. Gao, Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, no. 29, pp. 3693–3700.
20. H. Li, Z. Song, X. Zhang, Y. Huang, S. Li, Y. Mao, H. Ploehn, Y. Bao and M. Yu, Ultrathin, Molecular-Sieving Graphene Oxide Membranes for Selective Hydrogen Separation, *Science*, 2013, vol. 342, no. 6154, pp. 95-98.
21. K. Huang, G. Liu, Y. Lou, Z. Dong, J. Shen, and W. Jin, A graphene oxide membrane with highly selective molecular separation of aqueous organic solution, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2014, vol. 53, no. 27, pp. 6929–6932.
22. L. Huang et al., Reduced Graphene Oxide Membranes for Ultrafast Organic Solvent Nanofiltration, *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, no. 39, pp. 8669–8674.
23. C.-N. Yeh, K. Raidongia, J. Shao, Q.-H. Yang, and J. Huang, On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water, *Nat. Chem.*, 2015, vol. 7, no. 2, pp. 166–170.
24. H. J. Salavagione and A. Gomez and G. Martinez, Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly ( vinyl alcohol), *Macromolecules*, 2009, Vol.42, no. 17, pp. 6331–6334.
25. A. Morelos-Gomez et al., Effective NaCl and dye rejection of hybrid graphene oxide/graphene layered membranes, *Nat. Nanotechnol.*, 2017, vol. 12, no. 11, pp. 1083–1088.

