



Universitat
de les Illes Balears

TESIS DOCTORAL
2022

**PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE MATERIALES
AVANZADOS DERIVADOS DE REDES METALO-
ORGÁNICAS PARA LA EXTRACCIÓN DE
CONTAMINANTES AMBIENTALES**

Mateo del Rio Clar



Universitat
de les Illes Balears

TESIS DOCTORAL
2022

Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología
Química

PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE MATERIALES
AVANZADOS DERIVADOS DE REDES METALO-
ORGÁNICAS PARA LA EXTRACCIÓN DE
CONTAMINANTES AMBIENTALES

Mateo del Rio Clar

Director: Carlos Palomino Cabello

Directora: Laura Daniela Ferrer Trovato

Tutora: Gemma Isabel Turnes Palomino

Doctor por la Universitat de les Illes Balears



Universitat
de les Illes Balears

El Dr. Carlos Palomino Cabello y la Dra. Laura Daniela Ferrer Trovato, ambos profesores de la Universitat de les Illes Balears

DECLARAN:

Que la tesis doctoral que lleva por título *Preparación y estudio de materiales avanzados derivados de redes metalo-orgánicas para la extracción de contaminantes ambientales*, presentada por Mateo del Rio Clar para la obtención del título de doctor, ha sido dirigida bajo nuestra supervisión y que cumple con los requisitos necesarios para optar al título de Doctor Internacional.

Y para que quede constancia de ello firmamos este documento.

Firmas

Dr. Carlos Palomino Cabello

Dra. Laura Daniela Ferrer Trovato

Palma de Mallorca, 1 de febrero de 2022

AGRADECIMIENTOS

En este instante, termina una gran etapa de mi vida, después de muchos años de intenso trabajo, todo se resume en esta tesis, y no puedo dar más que las gracias a todas aquellas personas que me han apoyado durante este largo camino.

En primer lugar, tengo que dar las gracias a mis directores de tesis, el Dr. Carlos Palomino Cabello y la Dra. Laura Ferrer Trovato, así como a mi tutora la Dra. Gemma Turnes Palomino, ya que, gracias a ellos, a todo lo que me han enseñado y todo el apoyo que me han prestado, he podido llegar hasta aquí y estoy muy agradecido, ya que soy consciente de que sin su ayuda nunca habría conseguido mis objetivos.

Quiero dar las gracias también al resto de profesores del grupo de Química de Materiales y de Química Analítica Ambiental de la UIB por todos los consejos y la ayuda que me han prestado durante estos años, sin poner nunca excusas y tratando de ayudar siempre.

Agradecer también a todos los técnicos del Servicio Cientificotécnico de la UIB por su ayuda a la hora de caracterizar todas las muestras de este trabajo.

No me puedo olvidar tampoco de dar las gracias a todos mis compañeros de los grupos de Química de Materiales y de Química Analítica Ambiental de la UIB, especialmente a Sandy, Andreu, Neus y Marta, por estar siempre dispuestos a echarme una mano cuando fuera necesario y aguantarme durante todos estos años. Todas las horas de laboratorio, de charlas, de congresos, son recuerdos que siempre me sacan una sonrisa, por ello, muchas gracias y espero seguir teniéndooos en mi vida.

A mi familia, que nunca han dudado de mí y siempre me han apoyado en todas las decisiones que he tomado en mi vida, sin ellos no habría llegado tan lejos y sé que siempre podré contar con ellos.

A todos mis amigos, o mi otra familia, por apoyarme siempre y ayudarme a desconectar del trabajo.

También quiero agradecer a aquellas personas que, por circunstancias de la vida, ya no estamos en contacto, al igual que todas las personas nuevas que he ido conociendo durante estos años, ya que siempre me he sentido apoyado. Todas las experiencias que he vivido me han hecho madurar como persona y por ello no puedo estar más que agradecido.

A todos los compañeros del grupo SURFIN de la Universidad de Turín por ayudarme y acogerme tan bien durante mi estancia allí, especialmente a la Dra. Giuliana Magnacca, por todos los consejos y enseñanzas y permitirme realizar la estancia bajo su supervisión.

No me puedo olvidar de Goku, mi gran compañero que siempre me anima al llegar a casa.

A todos, muchas gracias, sin vosotros no estaría aquí.

Mateo del Rio Clar agradece a la Vicepresidència i Conselleria Innovació, Recerca i Turisme del Gobierno de las Islas Baleares (CAIB) por el contrato predoctoral FPI/2024/2017 para la realización de esta Tesis Doctoral.

Resumen

Desde hace unos años existe una creciente conciencia social sobre la sobreexplotación que se está realizando de los recursos naturales, lo que ha provocado que se estén llevando a cabo numerosas investigaciones orientadas al uso sostenible de estos recursos que garanticen su futuro. Entre los recursos naturales, el agua es indispensable para la vida humana y el desarrollo sostenible de la sociedad. Una gestión eficiente de un recurso tan importante como el agua requiere, además del control y seguimiento de los diferentes contaminantes ambientales presentes en el agua, el desarrollo de tecnologías eficaces de tratamiento que permitan la eliminación de estos contaminantes, garantizando, de esta forma, la calidad de las aguas tratadas.

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el desarrollo de nuevos materiales derivados de redes metalo-orgánicas para la extracción de contaminantes prioritarios y emergentes, y más concretamente, contaminantes orgánicos (colorantes y compuestos fenólicos) y el radionúclido ^{131}I . Para ello, se han sintetizado diversas redes metalo-orgánicas con diferente composición química y estructura porosa, y, a partir de ellas, carbones porosos, así como materiales híbridos. Con el objetivo de facilitar su aplicabilidad, los materiales preparados presentan propiedades magnéticas o se han incorporado en soportes, como membranas o dispositivos impresos en 3D. Una vez preparados se han caracterizado mediante las técnicas instrumentales adecuadas y se ha estudiado su aplicación en la extracción de sustancias contaminantes de interés ambiental.

En el primer trabajo se ha reportado la preparación de un material magnético híbrido MOF@Carbón derivado de un carbón poroso, que a su vez se ha obtenido a partir de una red metalo-orgánica. La presencia de partículas de cobalto en la estructura del carbón, procedentes de la red metalo-orgánica MOF-74(Co), ha permitido el crecimiento parcial de la red ZIF-67 sobre el mismo, formando un material híbrido entre el ZIF-67 y el carbón derivado de la red MOF-74(Co). Se ha optimizado el proceso de obtención del material híbrido, estudiando el tiempo de reacción y la concentración de ligando utilizada para la transformación. El material híbrido ha demostrado tener una gran capacidad de extracción (180 mg/g) y una cinética de adsorción adecuada del colorante rojo congo, así como una excelente reciclabilidad. Además, el material se ha utilizado para la extracción eficiente de diferentes compuestos fenólicos.

En el segundo trabajo se ha descrito la preparación de un carbón poroso magnético en forma de nanobarras derivado de una red metalo-orgánica mixta, concretamente, la red MOF-74(Zn/Fe). Este carbón se ha obtenido mediante la calcinación a alta temperatura del MOF precursor, donde el hierro proporciona propiedades magnéticas y la eliminación selectiva de zinc proporciona una elevada porosidad. Se ha estudiado la capacidad de adsorción del carbón obtenido de dos colorantes, el azul de metileno y el naranja de metilo, obteniéndose valores máximos de 370 y 239 mg/g, respectivamente. El material preparado presenta una buena reciclabilidad y es capaz de tratar grandes volúmenes de disolución de contaminantes. Finalmente, se ha estudiado la aplicabilidad del carbón en muestras reales, así como en la extracción simultánea de tres disruptores endocrinos.

En el tercer trabajo se ha llevado a cabo la obtención de un carbón con una elevada porosidad mediante la calcinación directa a alta temperatura de la red metalo-orgánica UiO-66 en atmósfera inerte, seguida de un tratamiento con ácido fluorhídrico. Se ha estudiado la capacidad de adsorción del carbón obtenido del colorante orgánico rodamina

B, siendo el máximo de adsorción de 510 mg/g. Se ha preparado una membrana a partir de la deposición del carbón obtenido sobre un filtro de Nylon comercial y se han realizado estudios de extracción en flujo, tanto de rodamina B como de compuestos fenólicos.

Finalmente, en el cuarto y último trabajo se ha descrito la preparación de una red metalo-orgánica UiO-66 con grupos sulfónicos funcionalizada con plata mediante una síntesis solvotermal en un solo paso. El material obtenido, UiO-66-SO₃H@Ag, se ha utilizado para la extracción de yodo radioactivo (¹³¹I), obteniendo resultados de extracción muy elevados (~1 MBq/g) gracias a la gran afinidad de la plata con el ¹³¹I. El sólido obtenido se ha depositado sobre un dispositivo impreso en 3D y se ha evaluado su capacidad de extracción de yodo radioactivo en muestras reales procedentes de depuradoras y hospitales, así como su reciclabilidad.

Resum

Des de fa uns anys existeix una creixent consciència social sobre la sobreexplotació que s'està realitzant dels recursos naturals, lo que ha provocat que es duguin a terme nombroses investigacions orientades a l'ús sostenible d'aquests recursos que garanteixin el seu futur. Entre els recursos naturals, l'aigua es indispensable per a la vida humana i el desenvolupament sostenible de la societat. Una gestió eficient de un recurs tan important com l'aigua requereix, a més del control i seguiment dels diferents contaminants ambientals presents en l'aigua, el desenvolupament de tecnologies eficaces de tractament que permetin l'eliminació d'aquests contaminants, garantint, d'aquesta forma, la qualitat de les aigües tractades.

La present Tesis Doctoral s'ha centrat en el desenvolupament de nous materials derivats de xarxes metal·lo-orgàniques per a la extracció de contaminants prioritari i emergents, i més concretament, contaminants orgànics (colorants i composts fenòlics) i el radionúclid ^{131}I . Per això, s'han sintetitzat diverses xarxes metal·lo-orgàniques amb diferent composició química i estructura porosa, i, a partir d'aquestes, carbons porosos, així com materials híbrids. Amb l'objectiu de facilitar la seva aplicabilitat, els materials preparats presenten propietats magnètiques o s'han incorporat en suports, com membranes o dispositius impresos en 3D. Una vegada preparats s'han caracteritzat mitjançant les tècniques instrumentals adequades i s'ha estudiat la seva aplicació en l'extracció de substàncies contaminants d'interès ambiental.

En el primer treball s'ha reportat la preparació d'un material magnètic híbrid MOF@Carbó derivat d'un carbó porós, que a la seva vegada s'ha obtingut a partir d'una xarxa metal·lo-orgànica. La presència de partícules de cobalt en la estructura del carbó, procedents de la xarxa metal·lo-orgànica MOF-74(Co), ha permès el creixement parcial de la xarxa ZIF-67 sobre el mateix, formant un material híbrid entre el ZIF-67 i el carbó derivat de la xarxa MOF-74(Co). S'ha optimitzat el procés d'obtenció del material híbrid, estudiant el temps de reacció i la concentració del lligand utilitzada per a la transformació. El material híbrid ha demostrat tenir una gran capacitat d'extracció (180 mg/g) i una cinètica d'adsorció adequada del colorant vermell congo, així com una excel·lent reciclabilitat. A més, el material s'ha utilitzat per a la extracció eficient de diferents composts fenòlics.

En el segon treball s'ha descrit la preparació d'un carbó porós magnètic en forma de nanobarres derivat d'una xarxa metal·lo-orgànica mixta, concretament, la xarxa MOF-74(Zn/Fe). Aquest carbó s'ha obtingut mitjançant la calcinació a alta temperatura del MOF precursor, on el ferro proporciona propietats magnètiques i l'eliminació selectiva de zinc proporciona una elevada porositat. S'ha estudiat la capacitat d'adsorció del carbó obtingut de dos colorants, el blau de metilè i el taronja de metil, obtenint valors màxims de 370 i 239 mg/g, respectivament. El material preparat presenta una bona reciclabilitat i es capaç de tractar grans volums de dissolució de contaminants. Finalment, s'ha estudiat l'aplicabilitat del carbó en mostres reals, així com en l'extracció simultània de tres disruptors endocrins.

En el tercer treball s'ha dut a terme l'obtenció d'un carbó porós amb una elevada porositat mitjançant la calcinació directa a alta temperatura de la xarxa metal·lo-orgànica UiO-66 en atmosfera inert, seguida d'un tractament amb àcid fluorhídric. S'ha estudiat la capacitat d'adsorció del carbó obtingut del colorant orgànic rodamina B, sent el màxim

d'adsorció de 510 mg/g. S'ha preparat una membrana a partir de la deposició del carbó obtingut sobre un filtre de Nylon comercial i s'han realitzat estudis d'extracció en flux, tant de rodamina B com de composts fenòlics.

Finalment, en el quart i últim treball s'ha descrit la preparació d'una xarxa metal·lo-orgànica UiO-66 amb grups sulfònics funcionalitzada amb plata mitjançant una síntesi solvotermal en un sol pas. El material obtingut, UiO-66-SO₃H@Ag, s'ha utilitzat per a l'extracció de iode radioactiu (¹³¹I), obtenint resultats d'extracció molt elevats (~1 MBq/g) gràcies a la gran afinitat de la plata amb el ¹³¹I. El sòlid obtingut s'ha depositat sobre un dispositiu imprès en 3D i s'ha avaluat la seva capacitat d'extracció de iode radioactiu en mostres reals procedents de depuradores i hospitals, així com la seva reciclabilitat.

Abstract

There has been a growing social awareness about the overexploitation that is being carried out of natural resources for years now, which has led to numerous investigations are being carried out on the sustainable use of these resources to guarantee their future. Among natural resources, water is essential for human life and sustainable development of society. An efficient management of a resource as important as water requires, in addition to the control and monitoring of the different environmental pollutants presents in the water, the development of effective treatment technologies to allow the elimination of these pollutants, thus ensuring the quality of treated water.

This Doctoral Thesis has focused on the development of new materials derived from metal-organic frameworks for the extraction of priority and emerging pollutants, and more specifically, organic pollutants (dyes and phenolic compounds) and the radionuclide ^{131}I . For this, various metal-organic frameworks with different chemical composition and porous structure have been synthesized, and, from them, porous carbons, as well as hybrid materials. In order to facilitate their applicability, the prepared materials have magnetic properties or have been incorporated into supports, such as membranes or 3D printed devices. Once prepared, they have been characterized using the appropriate instrumental techniques and their application in the extraction of pollutants of environmental interest has been studied.

In the first work, the preparation of a hybrid magnetic material MOF@Carbon derived from a porous carbon, which in turn has been obtained from metal-organic framework, has been reported. The presence of cobalt particles in the carbon structure, coming from the metal-organic framework MOF-74(Co), has allowed the partial growth of the ZIF-67 framework on it, forming a hybrid material between ZIF-67 and the MOF-74(Co)-derived carbon. The process to obtain the hybrid material has been optimized, studying the reaction time and concentration of ligand used for the conversion process. The hybrid material has demonstrated a high extraction capacity (180 mg/g) and an adequate kinetic adsorption of the congo red dye, as well as excellent recyclability. Furthermore, the material has been used for the efficient extraction of different phenolic compounds.

In the second work, the preparation of porous magnetic carbon nanorods derived from a mixed metal-organic framework, specifically, MOF-74 (Zn/Fe) has been described. This carbon has been obtained via the calcination of the precursor MOF at high temperature, where iron provides magnetic properties, and the selective removal of zinc provides high porosity. The adsorption capacity of two dyes, methylene blue and methyl orange, of the prepared carbon has been studied, obtaining maximum values of 370 and 239 mg/g, respectively. The obtained material has good recyclability and is capable to treat large volumes of polluted water. Finally, the applicability of the carbon to treat real samples and to the simultaneous extraction of three endocrine disruptors has been studied.

In the third work, a carbon with high porosity has been obtained by direct calcination at high temperature of the metal-organic framework UiO-66 in an inert atmosphere, followed by a treatment with hydrofluoric acid. The adsorption capacity of the organic dye rhodamine B of the carbon has been studied, being the maximum adsorption of 510 mg/g. A membrane has been prepared by the deposition of the obtained

carbon on a commercial Nylon filter and flow extraction studies of both, rhodamine B and phenolic compounds, have been carried out.

Finally, in the fourth and last work the preparation of silver-functionalized metal-organic framework with sulfonic groups by a solvothermal synthesis in one step has been described. The prepared material, UiO-66-SO₃H@Ag, has been used to extract radioactive iodine (¹³¹I), obtaining very high extraction results (~1 MBq/g) due to the excellent affinity of silver with ¹³¹I. The obtained solid has been deposited on a 3D printed device and its ability to extract radioactive iodine in real samples from treatment plants and hospitals, as well as its recyclability, have been evaluated.

LISTADO DE PUBLICACIONES

La presente Tesis Doctoral es un compendio de los siguientes artículos de investigación:

1. Metal–organic framework@carbon hybrid magnetic material as an efficient adsorbent for pollutant extraction

Autores: Mateo del Rio, Gemma Turnes Palomino y Carlos Palomino Cabello

Revista: ACS Applied Materials & Interfaces

Año: 2020

Volumen: 12

Páginas: 6419-6425

DOI: 10.1021/acsami.9b19722

Índice de impacto: 9,229

2. Zinc/Iron mixed-metal MOF-74 derived magnetic carbon nanorods for the enhanced removal of organic pollutants from water

Autores: Mateo del Rio, Juan Carlos Grimalt Escarabajal, Gemma Turnes Palomino y Carlos Palomino Cabello

Revista: Chemical Engineering Journal

Año: 2022

Volumen: 428

Páginas: 131147

DOI: 10.1016/j.cej.2021.131147

Índice de impacto: 13,273

3. UiO-66 derived etched carbon/polymer membranes: High-performance supports for the extraction of organic pollutants from water

Autores: Carlos Palomino Cabello, Maria Francesca Font Picó, Fernando Maya, Mateo del Rio y Gemma Turnes Palomino

Revista: Chemical Engineering Journal

Año: 2018

Volumen: 346

Páginas: 85-93

DOI: 10.1016/j.cej.2018.04.019

Índice de impacto: 8,355

4. Silver-functionalized UiO-66 metal-organic framework-coated 3D printed device for the removal of radioactive iodine from wastewaters

Autores: Mateo del Rio, Marina Villar, Santiago Quesada, Gemma Turnes Palomino, Laura Ferrer y Carlos Palomino Cabello

Revista: Applied Materials Today

Año: 2021

Volumen: 24

Páginas: 101130

DOI: 10.1016/j.apmt.2021.101130

Índice de impacto: 10,041

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1. REDES METALO-ORGÁNICAS. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	2
1.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE REDES METALO-ORGÁNICAS	4
1.2.1. SÍNTESIS SOLVOTERMAL.....	4
1.2.2. SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS	5
1.2.3. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA.....	6
1.2.4. SÍNTESIS MEDIANTE APLICACIÓN DE ULTRASONIDOS	6
1.2.5. SÍNTESIS MECANO-QUÍMICA.....	6
1.3. PRINCIPALES APLICACIONES DE LAS REDES METALO-ORGÁNICAS ..	7
1.4. DETALLES ESTRUCTURALES DE LAS FAMILIAS DE REDES METALO- ORGÁNICAS UTILIZADAS	7
1.4.1. REDES METALO-ORGÁNICAS DE LA FAMILIA UiO-66.....	7
1.4.2. REDES METALO-ORGÁNICAS DE LA FAMILIA ZIF-67.....	9
1.4.3. REDES METALO-ORGÁNICAS DE LA FAMILIA MOF-74.....	11
1.5. CARBONES DERIVADOS DE REDES METALO-ORGÁNICAS	13
1.6. CONTAMINANTES ESTUDIADOS EN ESTA TESIS.....	14
1.6.1. COLORANTES ORGÁNICOS	14
1.6.2. FENOLES.....	15
1.6.3. RADIONÚCLIDOS.....	15
1.7. ANTECEDENTES	16
1.8. REFERENCIAS	19
2. OBJETIVOS.....	30
3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES	32
3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	32
3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	33
3.3. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES	35
3.4. TERMOGRAVIMETRÍA	37
3.5. POTENCIAL ZETA	38
3.6. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE	38
3.7. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN	39
3.8. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE MOLÉCULAS SONDA.....	40
3.9. ESPECTROMETRÍA DE RADIACIÓN GAMMA	42
3.10. REFERENCIAS	43
4. PREPARACIÓN DE UN MATERIAL MAGNÉTICO HÍBRIDO MOF@CARBÓN Y ESTUDIO DE SU CAPACIDAD DE ADSORCIÓN	46
4.1. INTRODUCCIÓN Y DISCUSIÓN.....	46
4.2. ARTÍCULO ORIGINAL	47
5. OBTENCIÓN DE UN CARBÓN POROSO MAGNÉTICO DERIVADO DE UNA RED METALO-ORGÁNICA MOF-74 MIXTA PARA SU APLICACIÓN COMO ADSORBENTE	49
5.1. INTRODUCCIÓN Y DISCUSIÓN	49
5.2. ARTÍCULO ORIGINAL	50

6. PREPARACIÓN DE UNA MEMBRANA IMPREGNADA CON UN CARBÓN POROSO DERIVADO DE LA RED UIO-66 PARA LA EXTRACCIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUA	52
6.1. INTRODUCCIÓN Y DISCUSIÓN	52
6.2. ARTÍCULO ORIGINAL	53
7. PREPARACIÓN DE UN DISPOSITIVO IMPRESO EN 3D RECUBIERTO CON UIO-66 FUNCIONALIZADO CON PLATA PARA LA EXTRACCIÓN DE YODO RADIOACTIVO EN AGUA .	55
7.1. INTRODUCCIÓN Y DISCUSIÓN	55
7.2. ARTÍCULO ORIGINAL	56
8. CONCLUSIONES	58

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

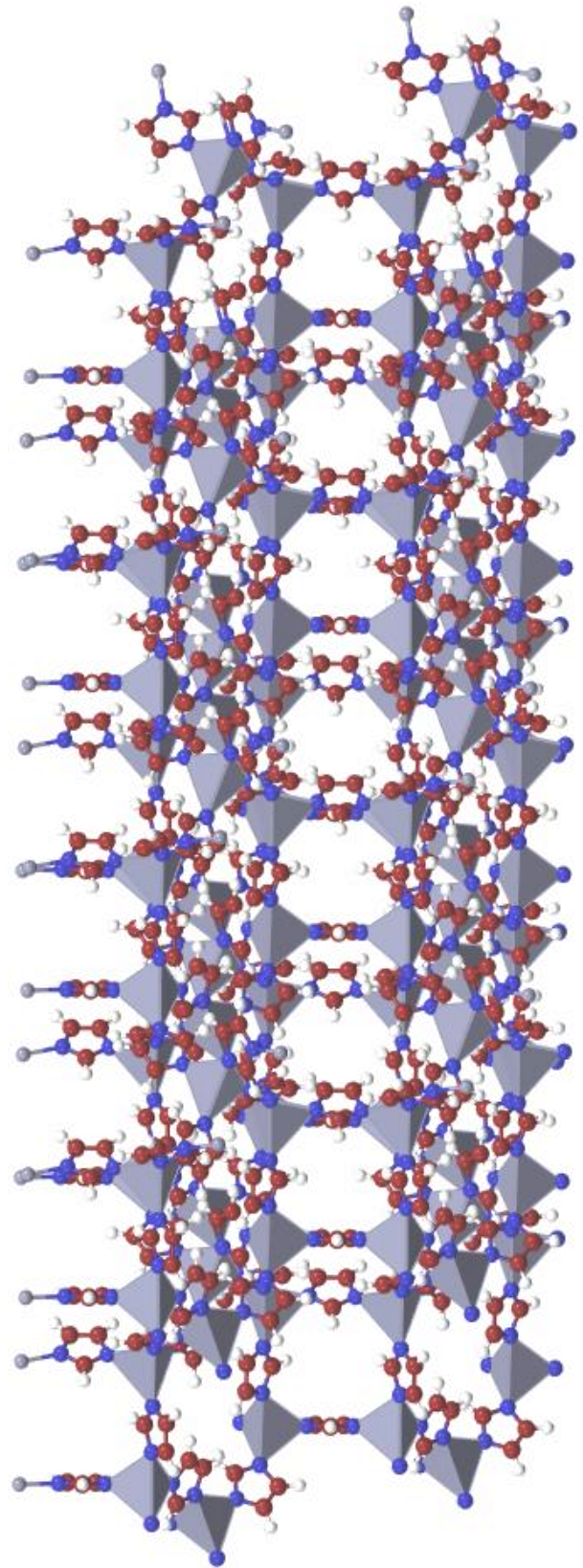
TABLA 1. LIGANDOS ORGÁNICOS COMUNES UTILIZADOS EN LA SÍNTESIS DE MOFs.....	3
FIGURA 1. ESQUEMA DE FORMACIÓN DE UNA RED METALO-ORGÁNICA TRIDIMENSIONAL A PARTIR DE UNIDADES DE CONSTRUCCIÓN SECUNDARIAS (SBUs) FORMADAS POR CLÚSTERES METÁLICOS UNIDOS POR LIGANDOS ORGÁNICOS.....	2
FIGURA 2. UNIDAD BÁSICA DE CONSTRUCCIÓN DE LA RED METALO-ORGÁNICA UiO-66. ..	8
FIGURA 3. ESTRUCTURA DE LA RED METALO-ORGÁNICA UiO-66.	9
FIGURA 4. UNIDAD BÁSICA DE CONSTRUCCIÓN DE LA RED METALO-ORGÁNICA ZIF-67... ..	10
FIGURA 5. ESTRUCTURA DE LA RED METALO-ORGÁNICA ZIF-67.	11
FIGURA 6. UNIDAD BÁSICA DE CONSTRUCCIÓN DE LA RED METALO-ORGÁNICA MOF-74.	12
FIGURA 7. ESTRUCTURA DE LA RED METALO-ORGÁNICA MOF-74.	12
FIGURA 8. OBTENCIÓN DE CARBONES POROSOS DERIVADOS DE REDES METALO-ORGÁNICAS.	13
FIGURA 9. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS COLORANTES QUE SE HAN UTILIZADO EN LOS ESTUDIOS DE EXTRACCIÓN EN ESTA TESIS DOCTORAL.....	14
FIGURA 10. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS FENOLES ANALIZADOS.....	15
FIGURA 11. ESQUEMA DE DESINTEGRACIÓN DE ¹³¹ I.	16
FIGURA 12. ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DEL DIFRACTÓMETRO UTILIZADO PARA LA OBTENCIÓN DE DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS. ...	33
FIGURA 13. DIAGRAMA DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO Y SUS COMPONENTES.....	34
FIGURA 14. DIAGRAMA DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN Y SUS COMPONENTES.....	35
FIGURA 15. TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN SEGÚN LA IUPAC.	36
FIGURA 16. ESQUEMA DEL ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS PARA UN INSTRUMENTO DE DOBLE HAZ.	39
FIGURA 17. ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE UN INSTRUMENTO HPLC PARA LA SEPARACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE DIFERENTES SUSTANCIAS PRESENTES EN UNA MEZCLA LÍQUIDA.	40
FIGURA 18. CELDA DE CUARZO PARA LA REALIZACIÓN DE EXPERIMENTOS DE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA UTILIZANDO CO COMO MOLÉCULA SONDA.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS

ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
BDDT	Brunauer-Deming-Deming-Teller
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CPO	<i>Coordination Polymer of Oslo</i>
EDAX	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
FTIR	Espectroscopía Infrarroja
H₂bdc	Ácido tereftálico
H₃btc	Ácido trimésico
H₂-dhbdc	Ácido 2,5-dihidroxitereftálico
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
HMI_m	2-metilimidazol
H₂ndc	Ácido 1,4-naftalenodicarboxílico
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
H₂tda	Ácido 2,5-tiofenodicarboxílico
HT	Alto rendimiento
MB	Azul de metileno
MIL	<i>Matériel Institut Lavoisier</i>
MO	Naranja de metilo
MOFs	Redes metalo-orgánicas
NH₂bdc	Ácido 2-aminotereftálico
POPs	Compuestos orgánicos persistentes
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
RB	Rodamina B

SBU	Unidades de construcción secundarias
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SOD	Sodalita
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
UiO	<i>Universitetet i Oslo</i>
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
ZIF	Redes metalo-orgánicas zeolíticas
2D-NLDFT	2D Teoría del funcional de la densidad no local

INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

1.1. REDES METALO-ORGÁNICAS. INTRODUCCIÓN GENERAL

Las redes metalo-orgánicas, más conocidas como MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) por sus siglas en inglés, son materiales porosos formados por la unión de centros metálicos mediante ligandos orgánicos, tal y como se muestra en la *figura 1*. El término MOF hace referencia, en el sentido estricto, a materiales con estructuras construidas a partir de la unión de agregados poliatómicos (unidades de construcción secundarias o SBUs (*secondary building units*)) mediante enlaces covalentes fuertes y, por lo tanto, no se incluyen dentro de esta familia los polímeros de coordinación, ya que estos presentan generalmente enlaces más débiles e inestables.¹ Gracias a su versatilidad estructural y la posibilidad de incorporar múltiples funcionalidades, el interés en los MOFs ha crecido rápidamente en las últimas décadas, lo que ha dado como resultado el desarrollo de un gran número de compuestos diferentes.² Entre las diferentes propiedades que presentan los MOFs, cabe destacar su elevada área superficial (hasta 10.000 m²/g)³ y su composición y porosidad variable, que posibilita su potencial aplicación en muy distintos campos tecnológicos tanto existentes como emergentes.

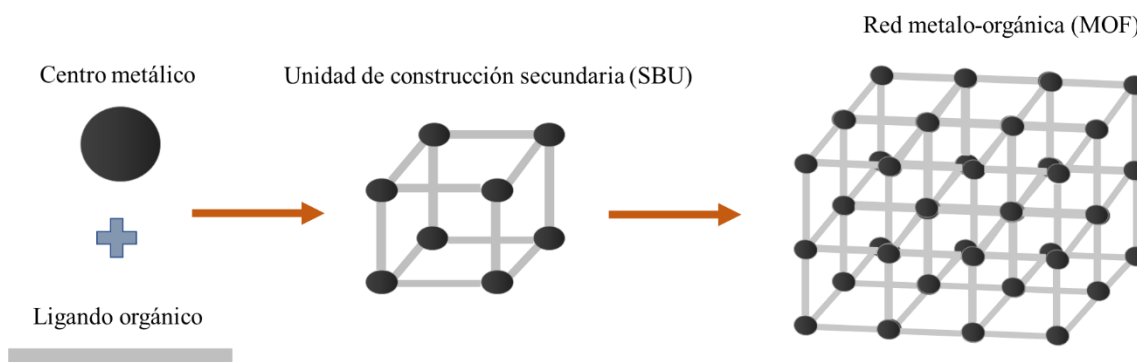


Figura 1. Esquema de formación de una red metalo-orgánica tridimensional a partir de unidades de construcción secundarias (SBUs) formadas por clústeres metálicos unidos por ligandos orgánicos.

Las aperturas de los poros de los MOFs suelen ser lo suficientemente grandes (hasta 2 nm) para acomodar moléculas pequeñas, pero rara vez tienen el tamaño adecuado para permitir el paso de moléculas grandes, como las proteínas.

Dada la gran cantidad de centros metálicos y ligandos orgánicos que se pueden combinar, los MOFs presentan una elevada variabilidad, tanto en cuanto a composición como estructura. Entre los metales más utilizados se encuentran algunos metales como el hierro,⁴ el zinc,⁵ o el aluminio,⁶ que presentan la ventaja de ser respetuosos con el medio ambiente, así como la mayoría de metales de transición.⁷ También se han usado, aunque en menor medida, metales alcalinotérreos,⁸ lantánidos,⁹ o metales del bloque p.^{10,11}

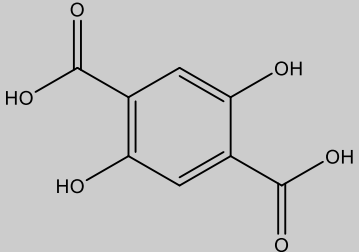
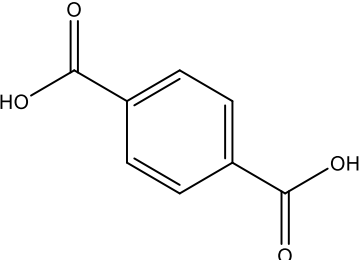
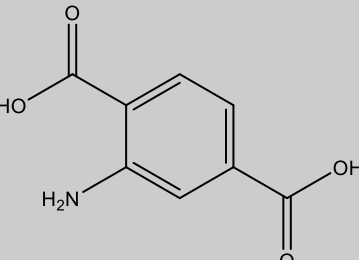
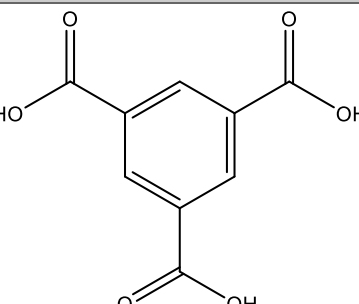
La gran mayoría de MOFs reportados hasta el momento están formados por SBUs homometálicas.^{12,13} Sin embargo, en los últimos años, se han desarrollado MOFs que

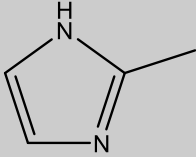
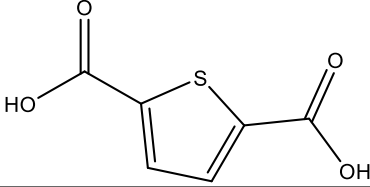
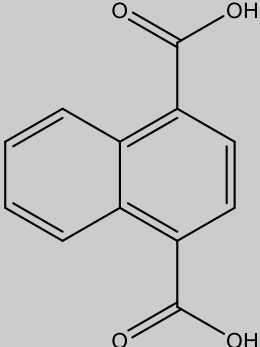
combinan diferentes centros metálicos a partir de la incorporación de más de un metal en los nodos o la inmovilización dentro de las cavidades de los MOFs de diferentes especies metálicas (iones, nanopartículas o complejos) como huéspedes.¹⁴⁻¹⁷ Las estructuras resultantes ofrecen una mayor multifuncionalidad, ampliando de esta forma el abanico de aplicaciones de estos materiales.¹⁸

Por otro lado, a parte de la gran cantidad de centros metálicos disponibles, existe también una gran variedad de ligandos orgánicos que se pueden utilizar para unir los centros metálicos y formar la estructura del MOF deseada. En la *tabla 1* se recogen algunos de los ligandos más comunes utilizados en la síntesis de MOFs.

A esta diversidad contribuye también la posibilidad de modificar, mediante un procedimiento postsintético, tanto los ligandos orgánicos como los centros metálicos, lo que permite la obtención de MOFs con una gran variedad de grupos funcionales.

Tabla 1. Ligandos orgánicos comunes utilizados en la síntesis de MOFs.

Nombre	Abreviatura	Estructura
Ácido 2,5-dihidroxi-tereftálico ¹⁹	H ₂ -dhubc	
Ácido tereftálico ²⁰	H ₂ bdc	
Ácido 2-aminotereftálico ²¹	NH ₂ -H ₂ bdc	
Ácido trimésico ²²	H ₃ btc	

2-Metilimidazol ²³	HMIIm	
Ácido 2,5-tiofenodicarboxílico ²⁴	H ₂ tda	
Ácido 1,4-naftalenodicarboxílico ²⁵	H ₂ ndc	

1.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE REDES METALO-ORGÁNICAS

Dada la gran variedad de redes metalo-orgánicas existentes, no hay un método de síntesis universal, aunque, debido a su sencillez, el método más utilizado es la síntesis solvotermal.

A la hora de sintetizar un MOF existen varios factores a tener en cuenta que pueden influir tanto en la fase como en la cristalinidad del sólido resultante, así como en el rendimiento de la reacción de formación.

Con el objetivo de influir sobre la morfología de los cristales de MOF obtenidos, es posible además añadir moduladores en el proceso de síntesis, que compiten directamente con los ligandos orgánicos por el centro metálico, afectando así a las velocidades de nucleación y crecimiento y dando como resultado cambios en la forma y tamaño final de los cristales.²⁶

1.2.1. SÍNTESIS SOLVOTERMAL

Este método se basa en mezclar dos disoluciones, una que contiene el ligando orgánico y otra del precursor metálico (normalmente una sal del metal correspondiente), en agua (método hidrotérmal) o en un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos. La mezcla resultante se introduce en un recipiente cerrado, siendo un autoclave el más comúnmente utilizado, y se somete a un tratamiento térmico que varía según la red metalo-orgánica que se desea obtener. Este método propicia la obtención de cristales de mayor tamaño y, al trabajar a temperaturas y presiones elevadas, permite la obtención de determinadas fases cristalinas. El principal inconveniente de este tipo de síntesis es el tiempo de reacción, que puede oscilar desde horas hasta semanas. Existen una gran

variedad de MOFs que se pueden sintetizar con este método, como por ejemplo las redes MIL-53,²⁷ UiO-66,²⁰ o MOF-5.²⁸

Hay diversos parámetros que se deben controlar a la hora de seguir esta metodología de síntesis debido a su influencia sobre el proceso de formación de la red metalo-orgánica. Entre estos parámetros destacan:

- Parámetros relacionados con los componentes de la mezcla de síntesis, como pueden ser la concentración y naturaleza de los reactivos o de los disolventes utilizados.
- Parámetros de síntesis, como el tiempo, la temperatura, el pH o la presión.

Debido a la gran cantidad de parámetros que influyen en la síntesis de las redes metalo-orgánicas, suele ser necesaria la optimización de las rutas de síntesis, optimización que se puede llevar a cabo mediante métodos “*High-Throughput (HT)*”, que permiten establecer de una manera rápida la influencia de las diferentes variables, habiéndose convertido en una herramienta de gran utilidad para el desarrollo de nuevos materiales.²⁹

1.2.2. SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS

La radiación de microondas es una radiación electromagnética con una frecuencia que se encuentra en el intervalo entre los 300 y los 300.000 MHz. Una de las principales ventajas que presenta este método de síntesis respecto al método solvotermal es la reducción de los tiempos de reacción, que pueden llegar a ser de sólo unos minutos para algunos MOFs, obteniendo rendimientos comparables a los del método solvotermal. Esta reducción del tiempo de reacción es debida especialmente a dos efectos:

- Una velocidad de calentamiento muy rápida, lo que provoca la aceleración de la etapa de nucleación y permite además la obtención de nuevas fases cristalinas. Este efecto influye también en el tamaño de los cristales obtenidos, que suelen ser de menores dimensiones, así como en la distribución de tamaño de dichos cristales, que es generalmente mucho más homogénea que en el caso de aquellos preparados con otros métodos.
- Un incremento de la reactividad, ya que la radiación de microondas transmite la energía necesaria a los reactivos más rápido.

La primera vez que se reportó el uso de radiación de microondas para la síntesis de MOFs fue en el año 2005.³⁰ En este trabajo se describió la obtención del MOF MIL-100(Cr) en un tiempo de reacción de 4 h, un valor muy inferior al necesario en el caso de la síntesis hidrotermal de este mismo MOF (96 h). Su análogo de hierro, el MOF MIL-100(Fe), que contiene hierro como centro metálico, se ha sintetizado mediante este método en un tiempo de tan solo 6 min, obteniendo rendimientos de reacción elevados y tamaños nanométricos de partículas.³¹

1.2.3. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA

La síntesis electroquímica es de especial interés cuando se pretende obtener redes metalo-orgánicas en forma de películas finas utilizando unas condiciones suaves de reacción. Este método se ha mostrado útil no sólo para la deposición de MOFs sobre los electrodos, sino también para su síntesis a gran escala. El uso de una fuente de corriente estable y constante permite controlar la velocidad de cristalización. Dentro de esta metodología se diferencian la deposición en el ánodo y la deposición en el cátodo. La primera se ha utilizado, por ejemplo, para la síntesis de redes metalo-orgánicas como el HKUST-1,³² utilizando un ánodo de cobre metálico sumergido en una disolución de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (btc). Debido a que en este tipo de síntesis los iones metálicos se concentran cerca del ánodo, los cristales del MOF sintetizado crecen en la superficie de éste, produciendo un recubrimiento uniforme del mismo.

Por otro lado, la deposición en el cátodo se produce cuando la disolución de la celda electroquímica contiene tanto el ion metálico como el ligando orgánico. Con este método se ha preparado, por ejemplo, la red MOF-5,³³ a partir de iones Zn^{2+} y ligandos ácido 1,4-benzenodicarboxílico desprotonados, por reacción con los iones OH^- presentes cerca del cátodo.

1.2.4. SÍNTESIS MEDIANTE APLICACIÓN DE ULTRASONIDOS

Otra alternativa a la síntesis tradicional es la síntesis mediante la aplicación de ultrasonidos, que se caracteriza por ser rápida, sencilla, ecológica y económica. El principal fundamento de este procedimiento es un fenómeno que se conoce como cavitación, que consiste en la formación de cavidades de vapor en un líquido (burbujas) debido al descenso de presión que es provocado por una onda acústica de alta intensidad propagada por el mismo. Gracias a ello, en la superficie de las burbujas se dan unas condiciones extremas de presión y temperatura, de hasta 500 atm y 5.000 °C, de forma prácticamente instantánea, que favorecen la formación de nanocristales. En estas condiciones de formación el MOF se puede obtener en tan sólo microsegundos. Algunos ejemplos de MOFs sintetizados a partir de este método son las redes MOF-5,³⁴ MIL-53,³⁵ o MOF-177.³⁶

1.2.5. SÍNTESIS MECANO-QUÍMICA

La síntesis mecano-química es un método alternativo de síntesis que permite la preparación de MOFs de forma más ecológica, debido a que todo el procedimiento tiene lugar en fase sólida y en ausencia de disolventes. Además, la velocidad de reacción es alta (entre 10 y 60 min), y se suelen obtener buenos rendimientos.

El proceso consiste en el molido de una mezcla de los precursores del centro metálico y del ligando orgánico en forma sólida. Durante este procedimiento se van creando complejos de coordinación discretos, reorientando los enlaces intramoleculares, provocando de esta forma la reacción química entre el metal y el ligando orgánico. Mediante este procedimiento se ha preparado, entre otros, el MOF HKUST-1.³⁷

1.3. PRINCIPALES APLICACIONES DE LAS REDES METALO-ORGÁNICAS

Una de las principales razones del interés despertado por este tipo de materiales es el amplio número de campos en los que pueden encontrar aplicaciones potenciales, relacionadas la gran mayoría con su elevada porosidad. Gracias a sus altas áreas superficiales así como su versatilidad química y estructural, los MOFs han sido ampliamente investigados para su aplicación como adsorbentes.³⁸ Dentro de este campo es de destacar el importante esfuerzo llevado a cabo para el desarrollo de MOFs con un claro objetivo medioambiental. En este sentido, se han sintetizado MOFs para su uso como adsorbentes de hidrógeno, para su almacenamiento como combustible³⁹ con la finalidad de desarrollar portadores y contenedores energéticos para su transporte eficiente, de dióxido de carbono, para su captura y almacenamiento,⁴⁰ o de compuestos orgánicos volátiles⁴¹ u otros contaminantes ambientales en agua.^{42,43}

Una de las aplicaciones de los MOFs más ampliamente estudiada es su uso como catalizadores heterogéneos. Su porosidad modificable, unida a su elevada área superficial y la diversidad de centros metálicos y grupos funcionales que pueden presentar, así como la accesibilidad de estos y la posibilidad de separarlos fácilmente del medio una vez acabada la reacción, hacen de los MOFs excelentes candidatos para su uso como catalizadores.⁴⁴ Los MOFs han demostrado ser eficientes en diversas reacciones catalíticas como la cianosilación de aldehídos,⁴⁵ la oxidación de alcoholes,⁴⁶ la hidrogenación de olefinas,⁴⁷ así como algunas acetilaciones,⁴⁸ e hidrodeshidrosulfuraciones,⁴⁹ entre muchas otras.

Por otro lado, las redes metalo-orgánicas también han demostrado ser útiles en el campo de la biomedicina, en el que, dadas sus características, se les ha utilizado como sistemas de liberación controlada de fármacos,⁵⁰ así como en aplicaciones relacionadas con el tratamiento y diagnóstico médico, como por ejemplo, en técnicas de contraste de imágenes.⁵¹

Finalmente, además de los usos ya comentados, los MOFs también han sido utilizados en diferentes aplicaciones basadas en su magnetismo,⁵² ferroelectricidad,⁵³ o luminiscencia,⁵⁴ y como conductores iónicos⁵⁵ y electrónicos.⁵⁶

1.4. DETALLES ESTRUCTURALES DE LAS FAMILIAS DE REDES METALO-ORGÁNICAS UTILIZADAS

1.4.1. REDES METALO-ORGÁNICAS DE LA FAMILIA UiO-66

La red metalo-orgánica UiO-66 pertenece a la familia de las redes metalo-orgánicas UiO (*Universitetet i Oslo*) que cristaliza en el sistema cúbico (Fm-3m).⁵⁷ La estructura está formada por agregados octaédricos de átomos de zirconio ($Zr_6O_4(OH)_4$) que contienen grupos μ_3-O y μ_3-OH en las caras triangulares (*figura 2*). Cada uno de estos agregados octaédricos está rodeado de 12 ligandos tereftalato, de tal manera que cada átomo de Zr está coordinado a 8 átomos de oxígeno, 4 procedentes de los grupos carboxilo de los ligandos orgánicos y 4 de los grupos μ_3-O y μ_3-OH . A su vez, cada ligando tereftalato está conectado a otro agregado octaédrico, dando lugar a una estructura porosa

con 2 tipos de cavidades, octaédricas y tetraédricas, con un diámetro interno de 11 y 8 Å, respectivamente. El acceso a las cavidades es a través de anillos con un diámetro en el intervalo de 5 a 7 Å (*figura 3*).

Las redes UiO-66 presentan una gran estabilidad mecánica a presiones elevadas (de hasta 10.000 kg/cm²) y térmica que permite su calentamiento a altas temperaturas (hasta los 540 °C). Además, son estables tanto en agua como en disolventes orgánicos comunes, gracias a la presencia del grupo Zr₆O₄(OH)₄ como bloque de construcción inorgánico.



Figura 2. Unidad básica de construcción de la red metalo-orgánica UiO-66. Los átomos de carbono, oxígeno y metal se han representado en gris, rojo y turquesa, respectivamente.⁵⁸

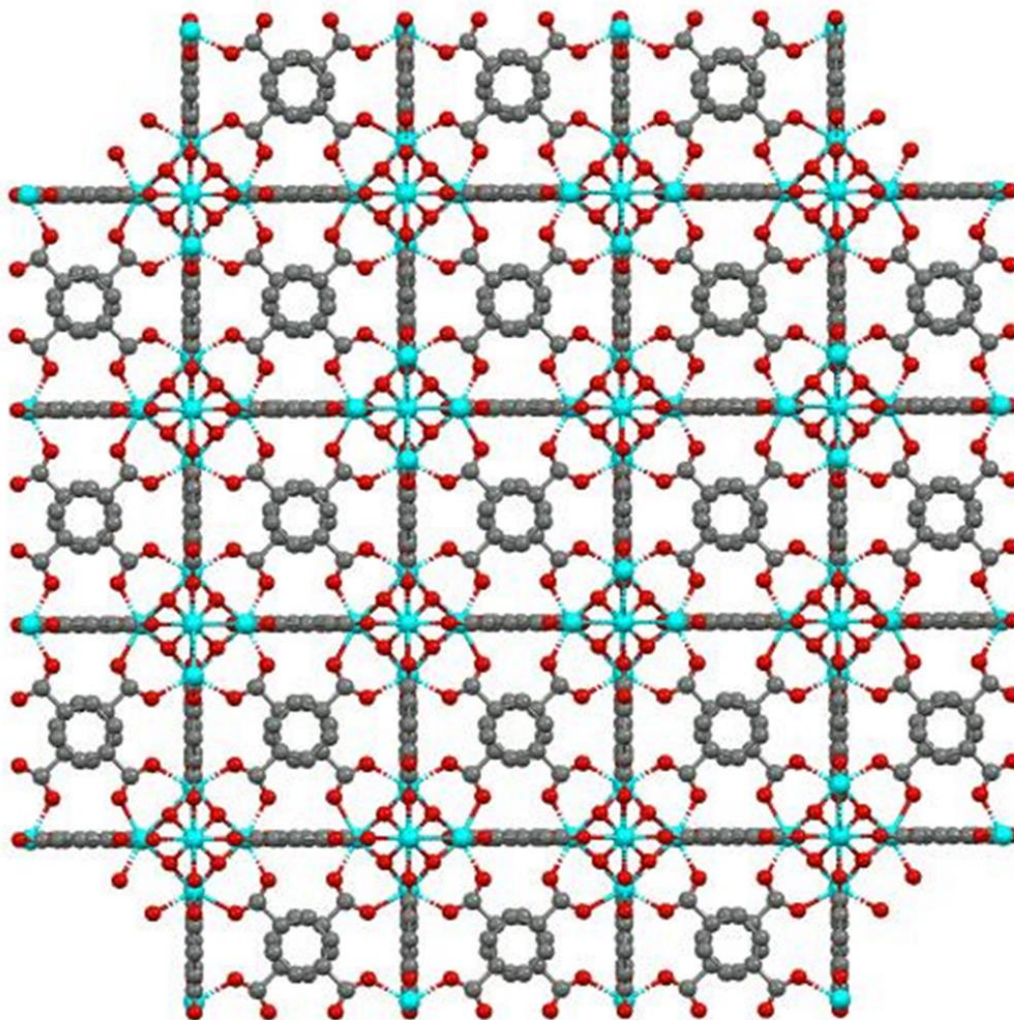


Figura 3. Estructura de la red metalo-orgánica UiO-66. Los átomos de carbono, oxígeno y metal se han representado en gris, rojo y turquesa, respectivamente.⁵⁸

1.4.2. REDES METALO-ORGÁNICAS DE LA FAMILIA ZIF-67

Las redes metalo-orgánicas zeolíticas (ZIF, *Zeolite Imidazole Framework*) constituyen una subfamilia de MOFs que se caracterizan principalmente por presentar topologías de tipo zeolita. La estructura se forma mediante la coordinación de los centros metálicos a los átomos de nitrógeno de ligandos orgánicos imidazolatos, formando un ángulo metal-imidazolato-metal de 145° , ángulo muy similar al ángulo Si-O-Si encontrado en las zeolitas.^{59,60}

Respecto a la red metalo-orgánica ZIF-67, presenta una estructura cúbica tipo sodalita (SOD), perteneciente al grupo espacial $I\bar{4}3m$, resultado de la unión de iones cobalto con ligandos 2-metilimidazol (HMIIm), siendo los parámetros de red $a = b = c = 16,96 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Más concretamente, la estructura está formada por la unión de los iones cobalto tetraédricamente coordinados a cuatro anillos HMIIm, como se observa en la *figura 4*.

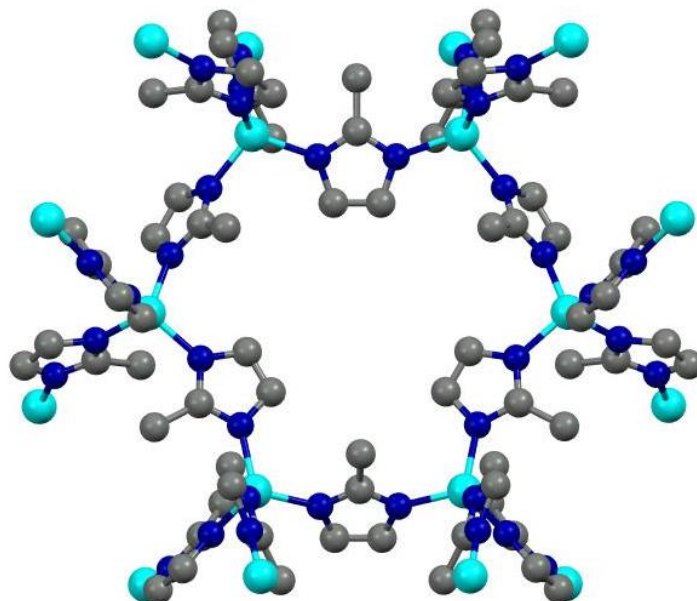


Figura 4. Unidad básica de construcción de la red metalo-orgánica ZIF-67. Los átomos de carbono, nitrógeno y metal se han representado en gris, azul y turquesa, respectivamente.⁶¹

La estructura de la red resultante presenta cavidades de 11,4 Å de diámetro a las que se accede a través de anillos de seis miembros de 3,3 Å, como se observa en la *figura 5*. La estructura de esta familia de redes metalo-orgánicas presenta una elevada flexibilidad y una gran estabilidad térmica, lo que permite la adsorción por parte de la red metalo-orgánica de moléculas de un tamaño superior al de los anillos que dan entrada al sistema poroso.

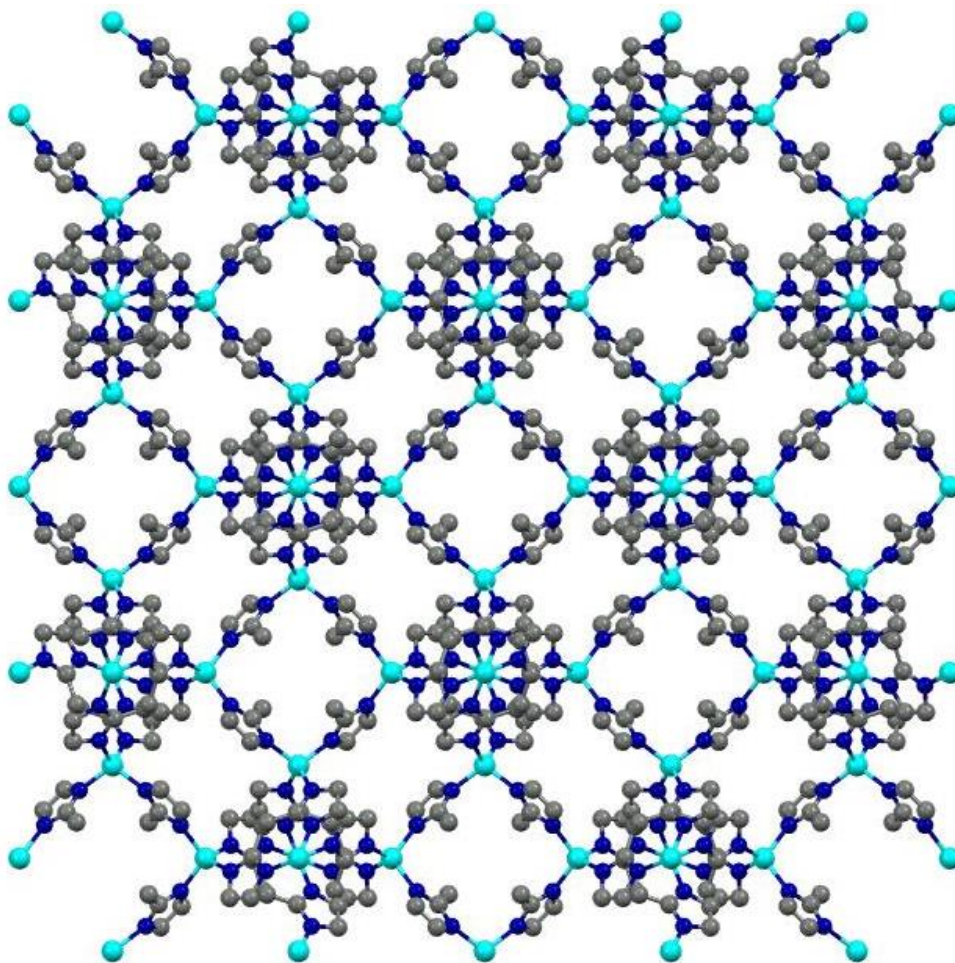


Figura 5. Estructura de la red metalo-orgánica ZIF-67. Los átomos de carbono, nitrógeno y metal se han representado en gris, azul y turquesa, respectivamente.⁶¹

1.4.3. REDES METALO-ORGÁNICAS DE LA FAMILIA MOF-74

Las redes metalo-orgánicas de la familia MOF-74, conocidas también como CPO-27 (CPO, *Coordination Polymer of Oslo*), cristalizan en el sistema trigonal y pertenecen al grupo espacial $R\bar{3}$. Se han obtenido MOF-74 a partir de diferentes tipos de metales divalentes como el zinc, el níquel, el cobalto, el hierro o el manganeso, siendo el ligando en todos los casos el ácido 2,5-dihidroxitereftálico.⁶²

En esta familia de redes metalo-orgánicas el metal se coordina pentagonalmente a los aniones del ligando orgánico formando pirámides cuadrangulares MO_5 (M = catión metálico divalente), quedando el metal en el centro mientras que los vértices son ocupados por los átomos de oxígeno de 4 moléculas de 2,5-dihidroxitereftalato, tal y como se observa en la *figura 6*. En dos de los vértices se encuentran los grupos -OH y -COOH correspondientes a una misma molécula, mientras que en los tres vértices restantes se encuentran un grupo -OH y dos grupos -COOH de tres moléculas diferentes.

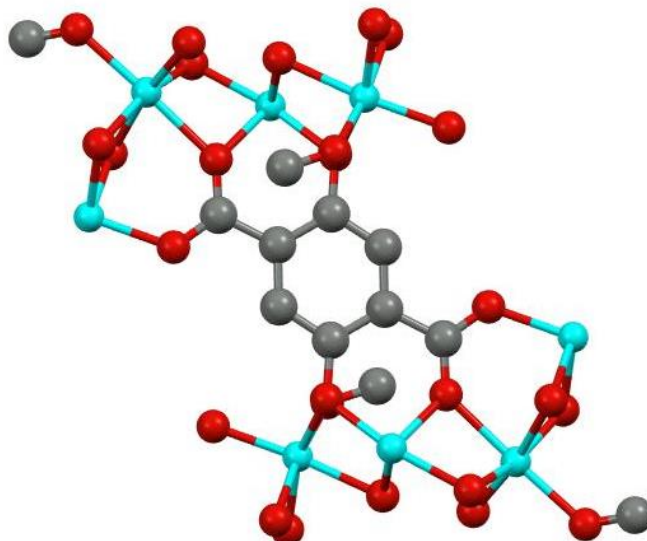


Figura 6. Unidad básica de construcción de la red metalo-orgánica MOF-74. Los átomos de carbono, oxígeno y metal se han representado en gris, rojo y turquesa, respectivamente.⁶³

La red MOF-74 se empaqueta de forma hexagonal a partir de cadenas helicoidales formadas por pirámides cuadrangulares que comparten una arista entre ellas. El metal presenta una posición descoordinada a lo largo de la cadena helicoidal, que normalmente está ocupada por una molécula de disolvente.

El resultado final del entramado consiste en una red en la cual los iones metálicos ocupan vértices y el entramado reticular queda definido por las moléculas de ligando coordinadas a estos centros metálicos, tal y como se aprecia en la *figura 7*. El sistema poroso resultante está formado por canales hexagonales paralelos entre sí con un diámetro de 11 Å.

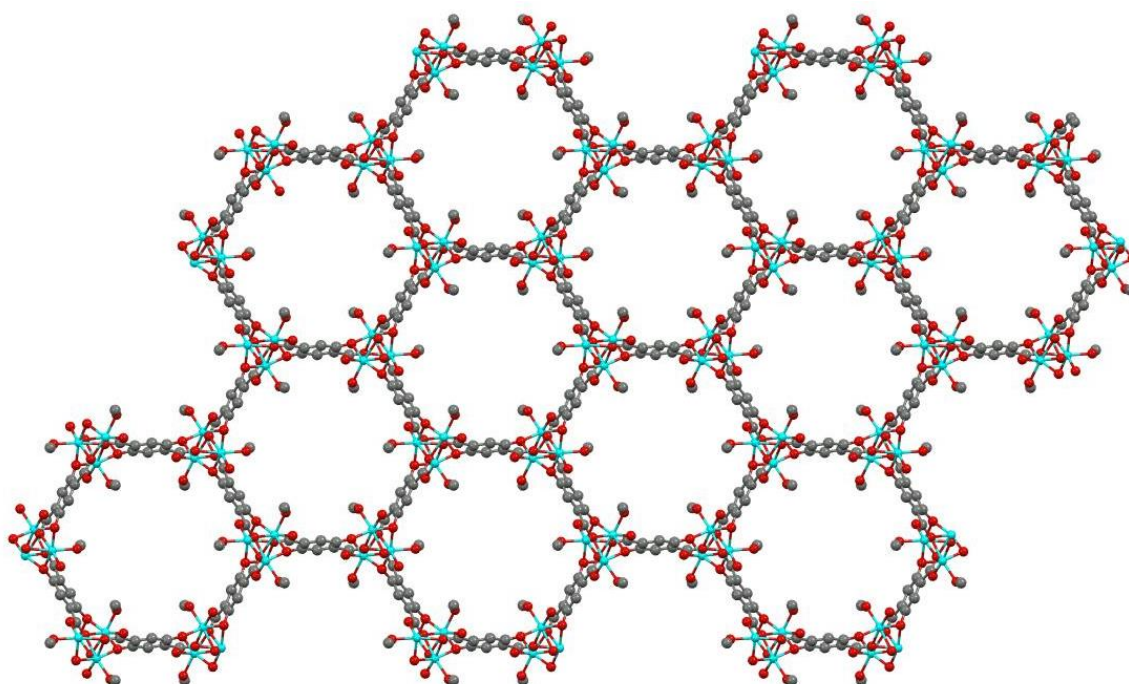


Figura 7. Estructura de la red metalo-orgánica MOF-74. Los átomos de carbono, oxígeno y metal se han representado en gris, rojo y turquesa, respectivamente.⁶³

1.5. CARBONES DERIVADOS DE REDES METALO-ORGÁNICAS

Gracias especialmente a su diversidad estructural, versatilidad química y elevada porosidad, las redes metalo-orgánicas son interesantes precursores de otros materiales porosos que se pueden obtener a partir de ellos. Entre estos materiales derivados destacan los carbones porosos, que se preparan fácilmente mediante calcinación a altas temperatura de los MOFs precursores en atmósfera inerte (*figura 8*).⁶⁴⁻⁶⁶



Figura 8. Obtención de carbones porosos derivados de redes metalo-orgánicas.

Durante la calcinación del MOF precursor, su estructura se colapsa obteniendo de esta manera un material que, a pesar de perder su estructura cristalina, mantiene en gran parte la morfología del MOF precursor, y que presenta una mayor estabilidad térmica que este último. Los sólidos así obtenidos contienen heteroátomos procedentes de los ligandos orgánicos de los MOFs de los que derivan, presentan elevadas superficies específicas y porosidad, y la ventaja respecto a las redes metalo-orgánicas precursoras de ser químicamente más estables. Además, en muchas ocasiones, dependiendo del centro metálico del MOF precursor o de la temperatura utilizada, el proceso de calcinación va acompañado de la formación de óxidos metálicos o partículas de metal, que usualmente quedan distribuidas de forma homogénea en la estructura del carbón poroso. Estas partículas metálicas pueden conferir propiedades interesantes al carbón resultante, como magnetismo o propiedades catalíticas, o se pueden utilizar como precursores metálicos para la preparación de nuevos materiales derivados. Por otro lado, se puede llevar a cabo la eliminación total o parcial de estas partículas metálicas mediante un tratamiento ácido, obteniendo así materiales con una mayor porosidad y resistencia química.⁶⁷⁻⁶⁹ Gracias a las características antes mencionadas, los carbones porosos derivados de redes metalo-orgánicas pueden ser utilizados en una gran variedad de aplicaciones, entre las que destacan la adsorción,⁷⁰ la separación de moléculas,⁷¹ el almacenamiento de gases,⁷² y la catálisis,⁷³ entre otras.

1.6. CONTAMINANTES ESTUDIADOS EN ESTA TESIS

1.6.1. COLORANTES ORGÁNICOS

Durante las últimas décadas, los problemas ocasionados por la contaminación del agua y del suelo se han convertido en una gran preocupación a nivel mundial. Una de las principales fuentes de contaminación es el uso de grandes cantidades de tintes y colorantes en diversos sectores industriales como el textil, la cosmética, el papel, el procesamiento de alimentos o la industria farmacéutica. La descarga de los residuos sin tratar procedentes de estas industrias (alrededor del 10%) implican una coloración del agua muy intensa incluso a una baja concentración (menos de 1 ppm) y pueden generar importantes problemas medioambientales debido a su alta persistencia, toxicidad y su potencial bioacumulación en organismos vivos, además de provocar la eutrofización de las aguas. El nivel de oxígeno disuelto se reduce considerablemente porque las moléculas de los colorantes impiden que la luz solar llegue en su totalidad al agua y, además, el agua contaminada también presenta una mayor demanda biológica de oxígeno. Estos colorantes tienen un impacto nocivo sobre la salud humana y la vida acuática tales como: efectos cancerígenos, sobre el sistema reproductivo, y sobre el sistema nervioso. En la *figura 9* se muestran las estructuras de los colorantes orgánicos empleados en los estudios de extracción de esta Tesis Doctoral.

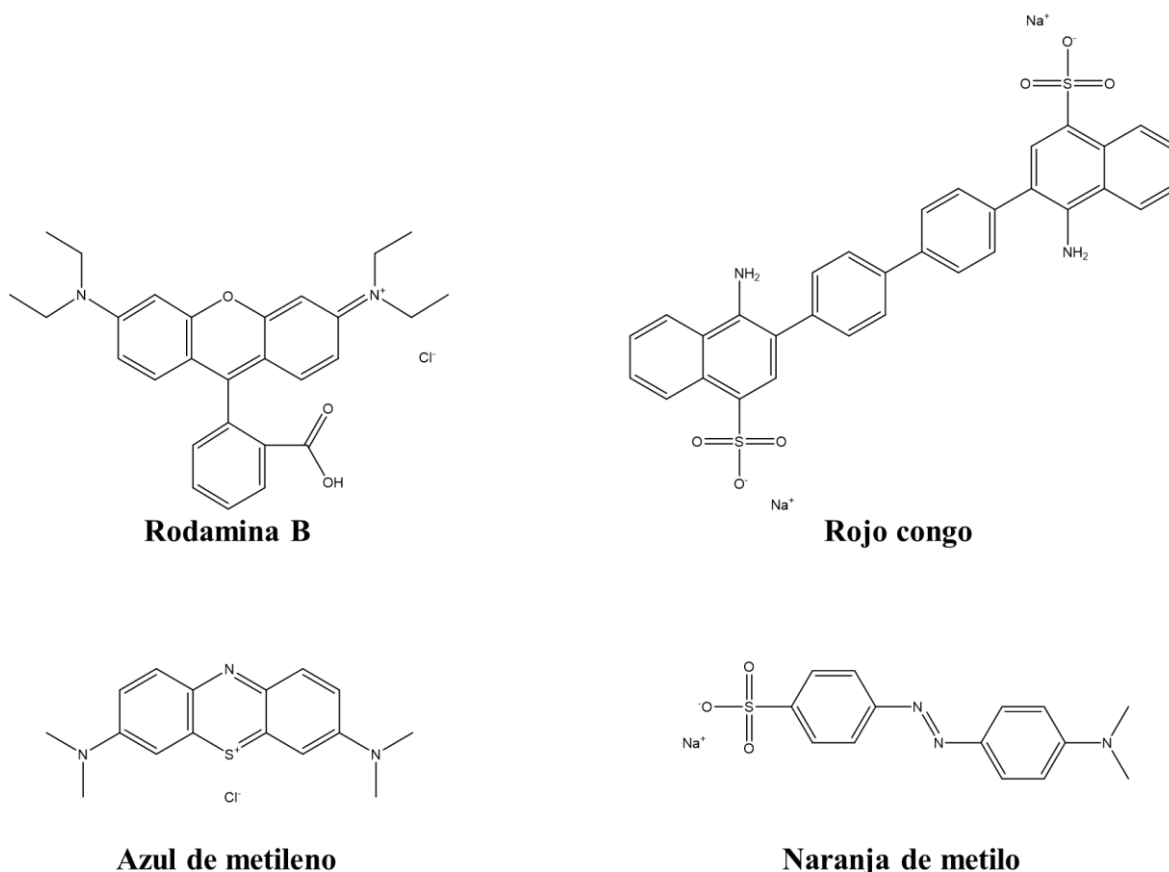


Figura 9. Estructura química de los colorantes que se han utilizado en los estudios de extracción en esta Tesis Doctoral.

1.6.2. FENOLES

Los fenoles son una familia de compuestos orgánicos que se caracterizan por presentar un grupo hidroxilo (-OH) unido a un carbono de un anillo aromático. Estos compuestos se utilizan comúnmente en la industria química para la síntesis de diferentes compuestos (pesticidas, explosivos y tintes, entre otros), en la industria del petróleo y del carbón, así como en metalurgia.⁷⁴

Los compuestos fenólicos han sido incluidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) y la Unión Europea (EU) como contaminantes prioritarios. Esto se debe principalmente al hecho de que son productos tóxicos que tienen efectos graves tanto a corto como a largo plazo para los seres vivos. La toxicidad de los fenoles se debe, por una parte, a una toxicidad no específica que se relaciona con la hidrofobicidad del compuesto, y, por otra, a la formación de radicales libres.⁷⁵ Además, estos compuestos al entrar en el agua pueden degradarse formando otros que pueden ser incluso más dañinos que los propios fenoles.

En esta Tesis Doctoral se ha estudiado la extracción de los compuestos fenólicos que se muestran en la *figura 10*.

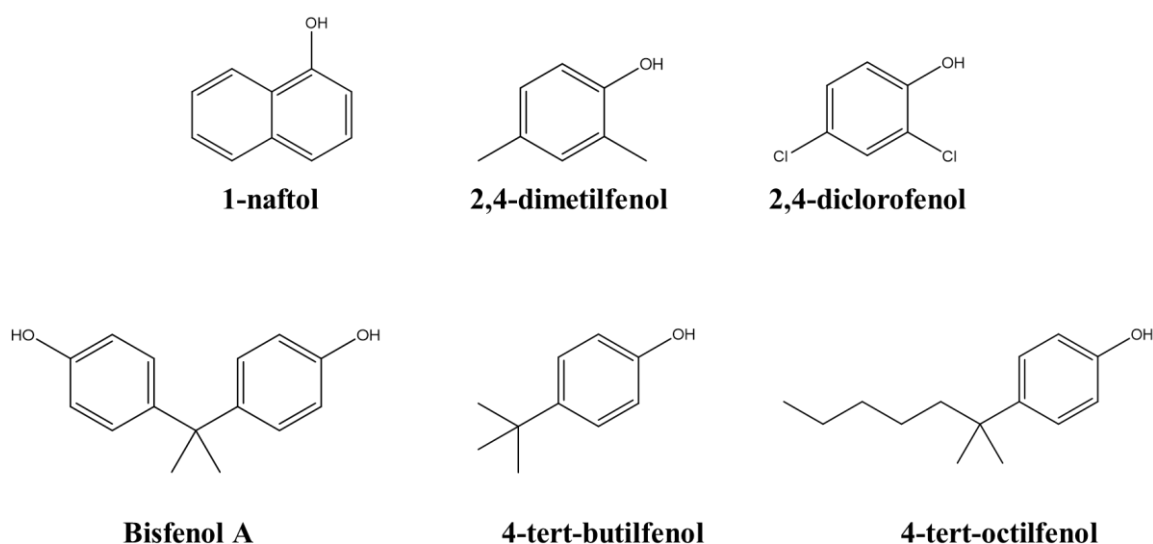


Figura 10. Estructura química de los fenoles analizados.

1.6.3. RADIONÚCLIDOS

Los radionúclidos son nucleidos inestables que se descomponen emitiendo radiaciones ionizantes. Algunos se forman naturalmente en el medio ambiente, mientras que otros se obtienen en el laboratorio, ya sea deliberadamente o como subproductos de reacciones nucleares. Existen cuatro tipos de radiaciones: alfa, beta, gamma y neutrones liberados, que presentan diferencias en la energía liberada y en la penetración, lo que a su vez implica diferentes efectos en su interacción con la materia. Los efectos de las radiaciones deben controlarse tanto a nivel ambiental, como en las aplicaciones industriales, médicas y de centrales nucleares, entre otras (docencia e investigación, transporte o minería).

Una de las aplicaciones de radionúclidos que se ha incrementado considerablemente en los últimos tiempos, es en medicina nuclear, debido a que son administrados a pacientes con fines tanto diagnósticos como terapéuticos. Si bien los radioisótopos utilizados en medicina tienen períodos de semidesintegración cortos, los productos de su desintegración pueden ser tanto isótopos estables como radiactivos. Entre los radionúclidos más utilizados para la síntesis de radiofármacos se encuentra el ^{131}I .⁷⁶ Las emisiones primarias de la desintegración del ^{131}I a ^{131}Xe (figura 11) son electrones con una energía máxima de 606 keV y radiación gamma de 364 keV. Aunque la vida media de este radioisótopo es de tan solo 8,02 días, la exposición ambiental a altas dosis de yodo radiactivo puede provocar daños en la tiroides, induciendo una disminución de la producción de hormonas. Además, la presencia de este radionúclido puede provocar la formación de nódulos tiroideos o incluso tumores.⁷⁷ Aproximadamente el 70% del ^{131}I suministrado se elimina por vía urinaria.^{78,79} Así, los desechos producidos conteniendo ^{131}I , tanto por pacientes ambulatorios, como por pacientes tratados en las instalaciones hospitalarias, son liberados a las aguas residuales. Y, aunque las actividades de ^{131}I se encuentren por debajo del valor permitido para su vertido al alcantarillado, establecido por el organismo competente, se ha reportado la presencia de este radionúclido en aguas residuales, ya que se estima que entre el 1 y el 25% del ^{131}I se elimina en lodos de depuradora, descargando el resto a las aguas receptoras.⁸⁰⁻⁸² Por este motivo, el ^{131}I causa preocupación ambiental siendo su control y seguimiento de gran importancia en la actualidad.

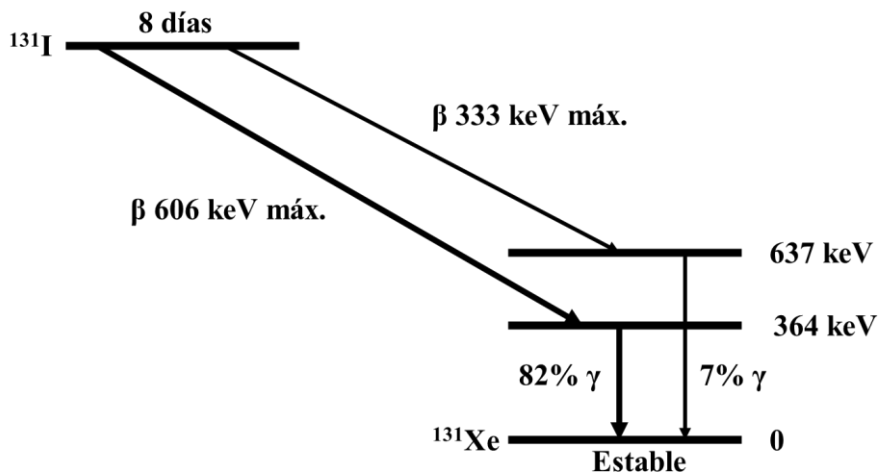


Figura 11. Esquema de desintegración de ^{131}I .

1.7. ANTECEDENTES

En la actualidad, como resultado del desarrollo del sector industrial y el aumento de la población, la contaminación del agua se ha convertido en uno de los problemas medioambientales más importantes a nivel mundial, causando escasez de agua potable e importantes efectos adversos tanto sobre la vida acuática como sobre la salud humana.^{83,84} La preocupación por la degradación del medio natural ha ido en aumento, lo que ha impulsado la puesta en marcha de políticas e instrumentos que regulen el aprovechamiento de los recursos naturales a fin de garantizar su sostenibilidad y la preservación del medio ambiente.

Entre las diferentes sustancias nocivas para la salud y el medio ambiente, debido a su elevada producción y consumo y a la consecuente continua introducción de los mismos en el ambiente, caben destacar los compuestos orgánicos persistentes (POPs, *Persistent Organic Pollutants*) como colorantes, pesticidas, herbicidas, compuestos fenólicos y productos farmacéuticos. Además, otros compuestos cuya relevancia medioambiental está aumentando son los radionúclidos, debido al vertiginoso incremento de su uso en medicina nuclear en los últimos años. Los residuos generados durante esta actividad, que están formados por los productos de desintegración radiactivos de los radiofármacos no utilizados en pacientes (residuos gestionados por los hospitales) y aquellos presentes en los desechos biológicos (saliva, orina y heces) de los pacientes tratados, son vertidos al alcantarillado público y entran en el ambiente a través de la reutilización o descarte del agua proveniente de las plantas depuradoras. En este contexto, es urgente el desarrollo de tecnologías eficientes y simples para eliminar estos contaminantes y garantizar la calidad de las aguas tratadas.⁸⁵

Hoy en día, se han desarrollado diferentes estrategias que permiten la eliminación de los contaminantes presentes en agua, como por ejemplo la fotocatalisis heterogénea,⁸⁶ la oxidación catalítica inducida por microondas⁸⁷ o la oxidación electroquímica.⁸⁸ Entre los métodos propuestos, la adsorción mediante el uso de materiales adsorbentes se considera una vía eficaz para la descontaminación del agua debido a su simplicidad, bajo coste, reciclabilidad del adsorbente y mínimo consumo energético.⁸⁹ Por este motivo, una línea importante de investigación es el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes con mayor capacidad de adsorción, selectividad, estabilidad y regenerabilidad. Entre los materiales propuestos, las redes metalo-orgánicas, debido a las excelentes propiedades que se han descrito anteriormente como su elevada porosidad y alta superficie específica, su diversidad estructural y facilidad de funcionalización, tanto de los centros metálicos como de los ligandos orgánicos, son materiales muy prometedores para su aplicación a la extracción de contaminantes en agua.⁹⁰ Por ejemplo, la familia de MOFs MIL-100, debido a su excelente porosidad, se ha utilizado como adsorbente de diversos contaminantes, tales como el cromo (VI),⁹¹ la rodamina B⁹² o la tetraciclina.⁹³ También se ha descrito la utilización de MOFs con centros metálicos coordinativamente insaturados como el MIL-101 para la adsorción de compuestos aromáticos organofosforados.⁹⁴ Por otro lado, los MOFs funcionalizados con grupos $-NH_2$, $-SO_3H$ o plata han mostrado buenos resultados para la extracción de antibióticos, cadmio(II) o heterociclos aromáticos, respectivamente.⁹⁵⁻⁹⁷ Otro claro ejemplo del uso de MOFs como adsorbentes, debido a su gran estabilidad, es la utilización de redes metalo-orgánicas de la familia UiO-66 para extraer compuestos farmacéuticos⁹⁸ o colorantes orgánicos.⁹⁹

Aunque muchas redes metalo-orgánicas han mostrado resultados prometedores en la extracción de diferentes compuestos, este tipo de materiales presenta un importante inconveniente a la hora de utilizarlos como adsorbentes de contaminantes ambientales y es su baja estabilidad en agua. En este sentido, por ejemplo, se ha reportado la obtención de MOFs con una mayor estabilidad en agua mediante la incorporación de grupos funcionales que permiten aumentar la hidrofobicidad de los mismos.¹⁰⁰⁻¹⁰² Una vía prometedora que posibilita obtener materiales más estables en disolución acuosa, es la preparación de carbones porosos derivados de MOFs mediante calcinación directa de los mismos en atmósfera inerte. Los carbones así obtenidos presentan estructuras química y térmicamente más estables, mantienen elevadas superficies específicas y, generalmente, dan lugar a un mayor número de interacciones favorables con los anillos aromáticos de compuestos orgánicos, lo que los convierte en materiales muy prometedores para el

tratamiento de aguas.¹⁰³ En este sentido, cabe destacar la obtención de carbones derivados de la red ZIF-8, los cuales, debido a la eliminación selectiva de las partículas de zinc de la estructura del carbón mediante la calcinación a elevada temperatura o el tratamiento con ácido, presentan una elevada porosidad y han dado buenos resultados como adsorbentes de colorantes¹⁰⁴ y bifenilos policlorados.¹⁰⁵ Otro claro ejemplo son los carbones porosos derivados de la red MAF-6 que se han utilizado para la extracción de edulcorantes¹⁰⁶ o de antibióticos¹⁰⁷ de muestras acuosas.

Uno de los puntos más importantes y críticos a la hora de usar materiales en polvo como adsorbentes para la extracción de contaminantes ambientales es la recuperación del adsorbente tras la extracción, que suele requerir de un procedimiento complejo y tedioso, que, además, en muchas ocasiones, resulta ser incompleto. En este sentido, se han desarrollado diferentes estrategias que permiten mejorar esta etapa de recuperación del adsorbente y, como consecuencia, facilitar la aplicabilidad del mismo. Una de las metodologías propuestas es el uso de adsorbentes con propiedades magnéticas, que permite la dispersión del material en grandes volúmenes de muestra y su fácil recuperación mediante la simple aplicación de un campo magnético. Se han reportado en la literatura diferentes estrategias para conferir magnetismo a las redes metalo-orgánicas, siendo la más habitual la preparación de MOFs con nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 .^{108,109} Sin embargo, la obtención de la mayoría de estos materiales híbridos implica numerosas etapas de síntesis, lo que da lugar a procesos sintéticos complejos y largos.¹¹⁰ Con el objetivo de obtener materiales magnéticos de una forma más simple, una alternativa que ha despertado mucho interés es el uso de redes metalo-orgánicas con cobalto, hierro o níquel como centro metálico para la preparación de carbones porosos mediante calcinación directa en atmósfera inerte, tal y como se ha comentado anteriormente. Tras el proceso de calcinación, los centros metálicos se agregan formando partículas metálicas que se distribuyen de forma homogénea en el carbón y que proporcionan propiedades magnéticas a la estructura resultante.¹¹¹

Otra de las alternativas propuestas para mejorar y facilitar la recuperación del material adsorbente tras la extracción es la incorporación del material poroso en diferentes soportes para la obtención de materiales híbridos funcionales. Entre los soportes convencionales más utilizados para aumentar la aplicabilidad de los MOFs caben destacar las fibras, los monolitos, las esponjas o las membranas. Así, por ejemplo, se ha incorporado el ZIF-8 y el ZIF-L en membranas para llevar a cabo extracciones de colorantes,¹¹² el ZIF-67 en fibras para realizar catálisis heterogénea,¹¹³ el MIL-101(Cr) en monolitos para la adsorción de CO_2 ¹¹⁴ o el ZIF-8 en esponjas para la separación de compuestos orgánicos en agua.¹¹⁵

Recientemente, ha aparecido una alternativa muy atractiva a los soportes convencionales que se basa en la preparación de materiales híbridos a partir de soportes impresos en 3D. La impresión 3D (o manufacturación aditiva) es un nuevo tipo de fabricación que engloba un grupo de tecnologías que permiten crear objetos tridimensionales mediante la superposición de capas sucesivas de un determinado material.¹¹⁶ Una de las ventajas principales de esta técnica es la gran procesabilidad de los polímeros que se utilizan para elaborar los materiales impresos, pudiendo ser moldeados en prácticamente cualquier forma imaginable, lo que ofrece oportunidades sin precedentes para el desarrollo de nuevos materiales. Recientemente, se han descrito los primeros materiales híbridos basados en redes metalo-orgánicas e impresión 3D. Así, por ejemplo, utilizando impresoras de extrusión, se han preparado diferentes dispositivos que

incorporan redes metalo-orgánicas mediante el uso de filamentos de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS),¹¹⁷ de tintas con Pluronic F127,¹¹⁸ o de hidrogeles híbridos en forma de nanofibras.¹¹⁹ En este contexto, las posibilidades del uso de impresión 3D como herramienta para crear dispositivos funcionales para la extracción de contaminantes del agua aún han sido apenas explotadas.

1.8. REFERENCIAS

1. O’Keeffe, M. Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: A personal view. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1215–1217 (2009).
2. Zhou, H. C. J. & Kitagawa, S. Metal-organic frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5415–5418 (2014).
3. Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*. **341**, 1230444 (2013).
4. Seo, Y. K., Yoon, J. W., Lee, J. S., Lee, U. H., Hwang, Y. K., Jun, C. H., Horcajada, P., Serre, C. & Chang, J. S. Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron(III) trimesate MIL-100(Fe) with a zeolite MTN topology. *Microporous Mesoporous Mater.* **157**, 137–145 (2012).
5. del Rio, M., Palomino Cabello, C., Gonzalez, V., Maya, F., Parra, J. B., Cerdà, V. & Turnes Palomino, G. Metal oxide assisted preparation of core–shell beads with dense metal–organic framework coatings for the enhanced extraction of organic pollutants. *Chem. - Eur. J.* **22**, 11770–11777 (2016).
6. Serra-Crespo, P., Ramos-Fernandez, E. V., Gascon, J. & Kapteijn, F. Synthesis and characterization of an amino functionalized MIL-101(Al): Separation and catalytic properties. *Chem. Mater.* **23**, 2565–2572 (2011).
7. Xia, W., Mahmood, A., Zou, R. & Xu, Q. Metal-organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1837–1866 (2015).
8. Yang, D. A., Cho, H. Y., Kim, J., Yang, S. T. & Ahn, W. S. CO₂ capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method. *Energy Environ. Sci.* **5**, 6465–6473 (2012).
9. Zhao, S. N., Wang, G., Poelman, D. & Van Der Voort, P. Luminescent lanthanide MOFs: A unique platform for chemical sensing. *Materials*. **11**, 1–26 (2018).
10. Cai, X., Deng, X., Xie, Z., Bao, S., Shi, Y., Lin, J., Pang, M. & Eddaoudi, M. Synthesis of highly monodispersed Ga-soc-MOF hollow cubes, colloidosomes and nanocomposites. *Chem. Commun.* **52**, 9901–9904 (2016).
11. Atallah, H., Elcheikh Mahmoud, M., Jelle, A., Lough, A. & Hmadeh, M. A highly stable indium based metal organic framework for efficient arsenic removal from water. *Dalton Trans.* **47**, 799–806 (2018).

12. Razavi, S. A. A., Masoomi, M. Y., Islamoglu, T., Morsali, A., Xu, Y., Hupp, J. T., Farha, O. K., Wang, J. & Junk, P. C. Improvement of methane-framework interaction by controlling pore size and functionality of pillared MOFs. *Inorg. Chem.* **56**, 2581–2588 (2017).
13. Bauer, S., Serre, C., Devic, T., Horcajada, P., Marrot, J., Férey, G. & Stock, N. High-throughput assisted rationalization of the formation of metal organic frameworks in the iron(III) aminoterephthalate solvothermal system. *Inorg. Chem.* **47**, 7568–7576 (2008).
14. Zhao, B., Chen, X. Y., Cheng, P., Liao, D. Z., Yan, S. P. & Jiang, Z. H. Coordination polymers containing 1D channels as selective luminescent probes. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15394–15395 (2004).
15. Guo, H., Zhu, Y., Qiu, S., Lercher, A. J. & Zhang, H. Coordination modulation induced synthesis of nanoscale $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x$ -metal-organic frameworks for luminescent thin films. *Adv. Mater.* **22**, 4190–4192 (2010).
16. Hon Lau, C., Babarao, R. & Hill, M. R. A route to drastic increase of CO_2 uptake in Zr metal organic framework UiO-66. *Chem. Commun.* **49**, 3634–3636 (2013).
17. Chen, B., Xiang, S. & Qian, G. Metal-organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules. *Acc. Chem. Res.* **43**, 1115–1124 (2010).
18. Masoomi, M. Y., Morsali, A., Dhakshinamoorthy, A. & Garcia, H. Mixed-metal MOFs: Unique opportunities in metal–organic framework (MOF) functionality and design. *Angew. Chem., Int. Ed.* **58**, 15188–15205 (2019).
19. Ye, L., Chai, G. & Wen, Z. Zn-MOF-74 derived N-doped mesoporous carbon as pH-universal electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1606190 (2017).
20. Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., Larabi, C., Quadrelli, E. A., Bonino, F. & Lillerud, K. P. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chem. Mater.* **22**, 6632–6640 (2010).
21. Wittmann, T., Siegel, R., Reimer, N., Milius, W., Stock, N. & Senker, J. Enhancing the water stability of Al-MIL-101- NH_2 via postsynthetic modification. *Chem.-Eur. J.* **21**, 314–323 (2015).
22. Huo, S. H. & Yan, X. P. Metal-organic framework MIL-100(Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution. *J. Mater. Chem.* **22**, 7449–7455 (2012).
23. Sava, D. F., Rodriguez, M. A., Chapman, K. W., Chupas, P. J., Greathouse, J. A., Crozier, P. S. & Nenoff, T. M. Capture of volatile iodine, a gaseous fission product, by zeolitic imidazolate framework-8. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12398–12401 (2011).
24. Chen, Q., Guo, P. C., Zhao, S. P., Liu, J. L. & Ren, X. M. A rhombus channel metal-organic framework comprised of Sr^{2+} and thiophene-2, 5-dicarboxylic acid exhibiting novel dielectric bistability. *CrystEngComm* **15**, 1264–1270 (2013).
25. Chang, X. H., Qin, W. J., Zhang, X. Y., Jin, X., Yang, X. G., Dou, C. X. & Ma, L.

- F. Angle-dependent polarized emission and photoelectron performance of dye-encapsulated metal-organic framework. *Inorg. Chem.* **60**, 10109–10113 (2021).
26. Granick, S. Colloidal-sized metal-organic frameworks: synthesis and applications. *Acc. Chem. Res.* **47**, 459–469 (2014).
 27. Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Noguès, M., Marsolier, G., Louër, D. & Férey, G. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13519–13526 (2002).
 28. Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **402**, 276–279 (1999).
 29. Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO_2 capture. *Science*. **319**, 939–943 (2008).
 30. Sung, H. J., Lee, J. H. & Chang, J. S. Microwave synthesis of a nanoporous hybrid material, chromium trimesate. *Bull. Korean Chem. Soc.* **26**, 880–881 (2005).
 31. García Márquez, A., Demessence, A., Platero-Prats, A. E., Heurtaux, D., Horcajada, P., Serre, C., Chang, J. S., Férey, G., De La Peña-O’Shea, V. A., Boissière, C., Grosso, D. & Sanchez, C. Green microwave synthesis of MIL-100(Al, Cr, Fe) nanoparticles for thin-film elaboration. *Eur. J. Inorg. Chem.* **100**, 5165–5174 (2012).
 32. Van Assche, T. R. C., Campagnol, N., Muselle, T., Terryn, H., Fransaer, J. & Denayer, J. F. M. On controlling the anodic electrochemical film deposition of HKUST-1 metal-organic frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **224**, 302–310 (2016).
 33. Li, M. & Dincă, M. Reductive electrosynthesis of crystalline metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12926–12929 (2011).
 34. Son, W. J., Kim, J., Kim, J. & Ahn, W. S. Sonochemical synthesis of MOF-5. *Chem. Commun.* 6336–6338 (2008).
 35. Gordon, J., Kazemian, H. & Rohani, S. Rapid and efficient crystallization of MIL-53(Fe) by ultrasound and microwave irradiation. *Microporous Mesoporous Mater.* **162**, 36–43 (2012).
 36. Jung, D. W., Yang, D. A., Kim, J., Kim, J. & Ahn, W. S. Facile synthesis of MOF-177 by a sonochemical method using 1-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent. *Dalton Trans.* **39**, 2883–2887 (2010).
 37. Klimakow, M., Klobes, P., Thünemann, A. F., Rademann, K. & Emmerling, F. Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: A fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas. *Chem. Mater.* **22**, 5216–5221 (2010).

38. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science*. **295**, 469–472 (2002).
39. Hu, Y. H. & Zhang, L. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Adv. Mater.* **22**, 117–130 (2010).
40. Millward, A. R. & Yaghi, O. M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17998–17999 (2005).
41. Montoro, C., Linares, F., Quartapelle Procopio, E., Senkovska, I., Kaskel, S., Galli, S., Masciocchi, N., Barea, E. & Navarro, J. A. R. Capture of nerve agents and mustard gas analogues by hydrophobic robust MOF-5 type metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11888–11891 (2011).
42. Oveisi, M., Asli, M. A. & Mahmoodi, N. M. MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems. *J. Hazard. Mater.* **347**, 123–140 (2018).
43. Zhao, X., Yu, X., Wang, X., Lai, S., Sun, Y. & Yang, D. Recent advances in metal-organic frameworks for the removal of heavy metal oxoanions from water. *Chem. Eng. J.* **407**, 127221 (2021).
44. Ma, L., Falkowski, J. M., Abney, C. & Lin, W. A series of isorecticular chiral metal-organic frameworks as a tunable platform for asymmetric catalysis. *Nat. Chem.* **2**, 838–846 (2010).
45. Fujita, M., Washizu, S., Ogura, K. & Kwon, Y. J. Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium(II) and 4, 4'-bipyridine. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1151–1152 (1994).
46. Chen, G., Wu, S., Liu, H., Jiang, H. & Li, Y. Palladium supported on an acidic metal-organic framework as an efficient catalyst in selective aerobic oxidation of alcohols. *Green Chem.* **15**, 230–235 (2013).
47. Llabrés i Xamena, F. X., Abad, A., Corma, A. & Garcia, H. MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF. *J. Catal.* **250**, 294–298 (2007).
48. Singh, S. J., Kale, S. R., Gawande, M. B., Velhinho, A. & Jayaram, R. V. A synthesis of copper based metal-organic framework for O-acetylation of alcohols. *Catal. Commun.* **44**, 24–28 (2014).
49. Peralta, D., Chaplais, G., Simon-Masseron, A., Barthelet, K. & Pirngruber, G. D. Metal-organic framework materials for desulfurization by adsorption. *Energy Fuel* **26**, 4953–4960 (2012).
50. Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., Baati, T., Eubank, J. F., Heurtaux, D., Clayette, P., Kreuz, C., Chang, J. S., Hwang, Y. K., Marsaud, V., Bories, P. N., Cynober, L., Gil, S., Férey, G., Couvreur, P. & Gref, R. Porous

- metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nat. Mater.* **9**, 172–178 (2010).
51. Liu, D., Huxford, R. C. & Lin, W. Phosphorescent nanoscale coordination polymers as contrast agents for optical imaging. *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 3696–3700 (2011).
 52. Kurmoo, M. Magnetic metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1353–1379 (2009).
 53. Zhang, W. & Xiong, R. Ferroelectric metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **112**, 1163–1195 (2012).
 54. Cui, Y., Yue, Y., Qian, G. & Chen, B. Luminescent functional metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **112**, 1126–1162 (2012).
 55. Bureekaew, S., Horike, S., Higuchi, M., Mizuno, M., Kawamura, T., Tanaka, D., Yanai, N. & Kitagawa, S. One-dimensional imidazole aggregate in aluminium porous coordination polymers with high proton conductivity. *Nat. Mater.* **8**, 831–836 (2009).
 56. Kobayashi, Y., Jacobs, B., Allendorf, M. D. & Long, J. R. Conductivity, doping, and redox chemistry of a microporous dithiolene-based metal-organic framework. *Chem. Mater.* **22**, 4120–4122 (2010).
 57. Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. & Lillerud, K. P. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13850–13851 (2008).
 58. Valenzano, L., Civalleri, B., Chavan, S., Bordiga, S., Nilsen, M. H., Jakobsen, S., Lillerud, K. P. & Lamberti, C. Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: A synergic combination of experiment theory. *Chem. Mater.* **23**, 1700–1718 (2011).
 59. Uribe-romo, F. J., Knobler, C. B., Keefe, M. O. & Yaghi, O. M. Capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc. Chem. Res.* **43**, 58–67 (2010).
 60. Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **103**, 10186–10191 (2006).
 61. Kwon, H. T., Jeong, H. K., Lee, A. S., An, H. S. & Lee, J. S. Heteroepitaxially grown zeolitic imidazolate framework membranes with unprecedented propylene/propane separation performances. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 12304–12311 (2015).
 62. Wang, L. J., Deng, H., Furukawa, H., Ga, F., Cordova, K. E., Peri, D. & Yaghi, O. Synthesis and characterization of metal-organic framework-74 containing 2, 4, 6, 8, and 10 different metals. *Inorg. Chem.* **53**, 5881–5883 (2014).

63. Henkelis, S. E., Vornholt, S. M., Cordes, D. B., Slawin, A. M. Z., Wheatley, P. S. & Morris, R. E. A single crystal study of CPO-27 and UTSA-74 for nitric oxide storage and release. *CrystEngComm* **21**, 1857–1861 (2019).
64. Almasoudi, A. & Mokaya, R. Preparation and hydrogen storage capacity of templated and activated carbons nanocast from commercially available zeolitic imidazolate framework. *J. Mater. Chem.* **22**, 146–152 (2012).
65. Liu, B., Shioyama, H., Akita, T. & Xu, Q. Metal-organic framework as a template for porous carbon synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5390–5391 (2008).
66. Ning, H., Li, G., Chen, Y., Zhang, K., Gong, Z., Nie, R., Hu, W. & Xia, Q. Porous N-doped carbon-encapsulated CoNi alloy nanoparticles derived from MOFs as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 1957–1968 (2019).
67. Chen, J. J., Chen, Y. T., Raja, D. S., Kang, Y. H., Tseng, P. C. & Lin, C. H. Metal-organic frameworks to metal/metal oxide embedded carbon matrix: Synthesis, characterization and gas sorption properties. *Materials*. **8**, 5336–5347 (2015).
68. Bhadra, B. N. & Jhung, S. H. Well-dispersed Ni or MnO nanoparticles on mesoporous carbons: preparation via carbonization of bimetallic MOF-74s for highly reactive redox catalysts. *Nanoscale* **10**, 15035–15047 (2018).
69. Wang, Y. C., Li, W. B., Zhao, L. & Xu, B. Q. MOF-derived binary mixed metal/metal oxide @carbon nanoporous materials and their novel supercapacitive performances. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 17941–17948 (2016).
70. Bhadra, B. N., Yoo, D. K. & Jhung, S. H. Carbon-derived from metal-organic framework MOF-74: A remarkable adsorbent to remove a wide range of contaminants of emerging concern from water. *Appl. Surf. Sci.* **504**, 144348 (2020).
71. Teng, W., Bai, N., Chen, Z., Shi, J., Fan, J. & Zhang, W. X. Hierarchically porous carbon derived from metal-organic frameworks for separation of aromatic pollutants. *Chem. Eng. J.* **346**, 388–396 (2018).
72. Chen, S., Li, Y. & Mi, L. Porous carbon derived from metal organic framework for gas storage and separation: The size effect. *Inorg. Chem. Commun.* **118**, 107999 (2020).
73. Shen, K., Chen, X., Chen, J. & Li, Y. Development of MOF-derived carbon-based nanomaterials for efficient catalysis. *ACS Catal.* **6**, 5887–5903 (2016).
74. Michałowicz, J. & Duda, W. Phenols - Sources and toxicity. *Polish J. Environ. Stud.* **16**, 347–362 (2007).
75. Hansch, C., McKarns, S. C., Smith, C. J. & Doolittle, D. J. Comparative QSAR evidence for a free-radical mechanism of phenol-induced toxicity. *Chem. Biol. Interact.* **127**, 61–72 (2000).
76. Chen, L., Zhong, X., Yi, X., Huang, M., Ning, P., Liu, T., Ge, C., Chai, Z., Liu, Z.

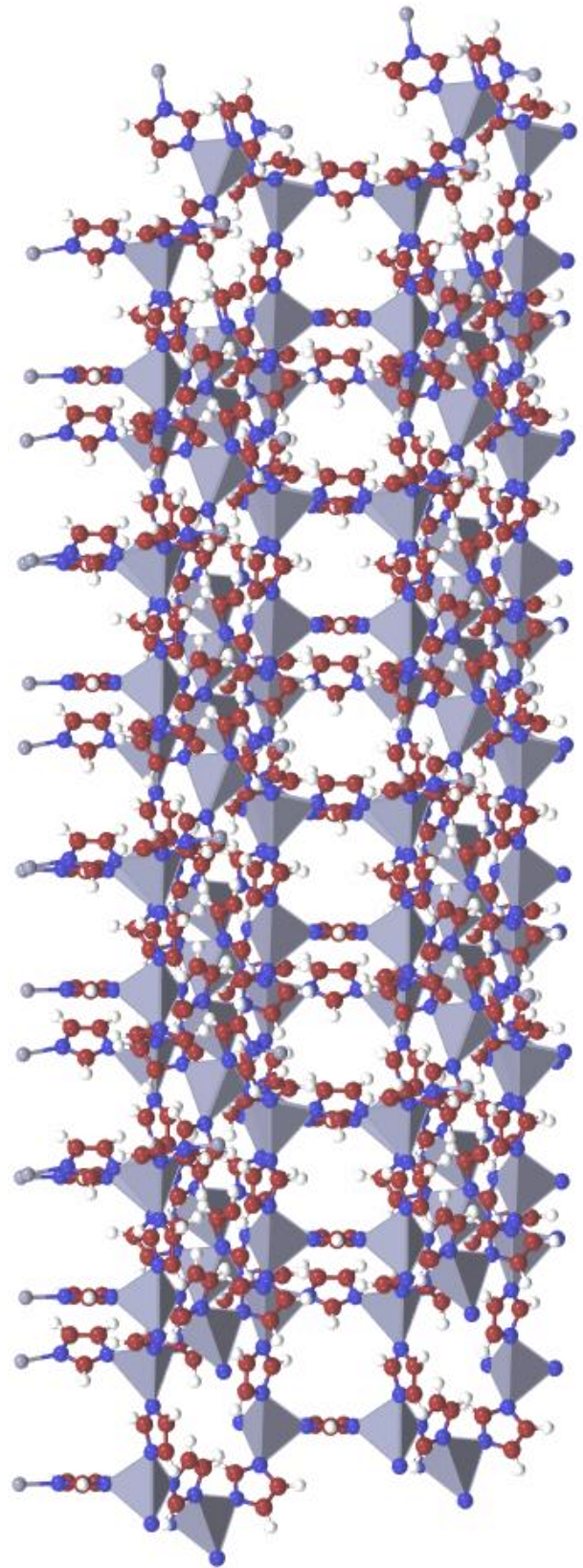
- & Yang, K. Radionuclide (^{131}I) labeled reduced graphene oxide for nuclear imaging guided combined radio- and photothermal therapy of cancer. *Biomaterials* **66**, 21–28 (2015).
77. Li, H., Ding, X. & Han, B. H. Porous azo-bridged porphyrin–phthalocyanine network with high iodine capture capability. *Chem. - Eur. J.* **22**, 11863–11868 (2016).
78. Smith, J. P., Oktay, S. D., Kada, J. & Olsen, C. R. Iodine-131: A potential short-lived, wastewater-specific particle tracer in an urbanized estuarine system. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 5435–5440 (2018).
79. Carolan, J. V., Hughes, C. E. & Hoffmann, E. L. Dose assessment for marine biota and humans from discharge of ^{131}I to the marine environment and uptake by algae in Sydney, Australia. *J. Environ. Radioact.* **102**, 953–963 (2011).
80. Martin, J. E. & Fenner, F. D. Radioactivity in municipal sewage and sludge. *Public Health Rep.* **112**, 308–318 (1997).
81. Rose, P. S., Swanson, R. L. & Cochran, J. K. Medically-derived ^{131}I in municipal sewage effluent. *Water Res.* **46**, 5663–5671 (2012).
82. Jiménez, F., López, R., Pardo, R., Debán, L. & García-Talavera, M. The determination and monitoring of ^{131}I activity in sewage treatment plants based on A2/O processes. *Radiat. Meas.* **46**, 104–108 (2011).
83. Pleik, P. The changing water paradigm: a look at twenty-first century water resource development. *Water Int.* **25**, 127–138 (2000).
84. Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C. S., Manaia, C. M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C. & Fatta-Kassinos, D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Res.* **47**, 957–995 (2013).
85. Du, X. & Zhou, M. Strategies to enhance catalytic performance of metal–organic frameworks in sulfate radical-based advanced oxidation processes for organic pollutants removal. *Chem. Eng. J.* **403**, 126346 (2021).
86. Xiao, J., Xie, Y. & Cao, H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere* **121**, 1–17 (2015).
87. Bo, L. L., Zhang, Y. B., Quan, X. & Zhao, B. Microwave assisted catalytic oxidation of p-nitrophenol in aqueous solution using carbon-supported copper catalyst. *J. Hazard. Mater.* **153**, 1201–1206 (2008).
88. Martínez-Huitle, C. A. & Panizza, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Curr. Opin. Electrochem.* **11**, 62–71 (2018).
89. Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J. & Hussain, M. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **28**, 9050–9066 (2021).

90. Zango, Z. U., Jumbri, K., Sambudi, N. S., Ramli, A., Bakar, N. H. H. A., Saad, B., Rozaini, M. N. H., Isiyaka, H. A., Jagaba, A. H., Aldaghri, O. & Sulieman, A. A critical review on metal-organic frameworks and their composites as advanced materials for adsorption and photocatalytic degradation of emerging organic pollutants from wastewater. *Polymers*. **12**, 1–42 (2020).
91. Fang, Y., Wen, J., Zeng, G., Jia, F., Zhang, S., Peng, Z. & Zhang, H. Effect of mineralizing agents on the adsorption performance of metal–organic framework MIL-100(Fe) towards chromium(VI). *Chem. Eng. J.* **337**, 532–540 (2018).
92. Jang, H. Y., Kang, J. K., Park, J. A., Lee, S. C. & Kim, S. B. Metal-organic framework MIL-100(Fe) for dye removal in aqueous solutions: Prediction by artificial neural network and response surface methodology modeling. *Environ. Pollut.* **267**, 115583 (2020).
93. Li, W., Cao, J., Xiong, W., Yang, Z., Sun, S., Jia, M. & Xu, Z. In-situ growing of metal-organic frameworks on three-dimensional iron network as an efficient adsorbent for antibiotics removal. *Chem. Eng. J.* **392**, 124844 (2020).
94. Su, H., Lv, J., Yang, L., Feng, L., Liu, Y., Du, Z. & Zhang, L. Rapid and selective adsorption of a typical aromatic organophosphorus flame retardant on MIL-101-based metal-organic frameworks. *RSC Adv.* **10**, 2198–2208 (2020).
95. Xiong, W., Zeng, Z., Li, X., Zeng, G., Xiao, R., Yang, Z., Zhou, Y., Zhang, C., Cheng, M., Hu, L., Zhou, C., Qin, L., Xu, R. & Zhang, Y. Multi-walled carbon nanotube/amino-functionalized MIL-53(Fe) composites: Remarkable adsorptive removal of antibiotics from aqueous solutions. *Chemosphere* **210**, 1061–1069 (2018).
96. Wang, Y., Ye, G., Chen, H., Hu, X., Niu, Z. & Ma, S. Functionalized metal-organic framework as a new platform for efficient and selective removal of cadmium(II) from aqueous solution. *J. Mater. Chem. A* **3**, 15292–15298 (2015).
97. She, H., Ma, X. & Chang, G. Highly efficient and selective removal of N-heterocyclic aromatic contaminants from liquid fuels in a Ag(I) functionalized metal-organic framework: Contribution of multiple interaction sites. *J. Colloid Interface Sci.* **518**, 149–155 (2018).
98. Zhuang, S. & Wang, J. Adsorptive removal of pharmaceutical pollutants by defective metal organic framework UiO-66: Insight into the contribution of defects. *Chemosphere* **281**, 130997 (2021).
99. Ahmadijokani, F., Mohammadkhani, R., Ahmadipouya, S., Shokrgozar, A., Rezakazemi, M., Molavi, H., Aminabhavi, T. M. & Arjmand, M. Superior chemical stability of UiO-66 metal-organic frameworks (MOFs) for selective dye adsorption. *Chem. Eng. J.* **399**, 125346 (2020).
100. Wu, T., Shen, L., Luebbers, M., Hu, C., Chen, Q., Ni, Z. & Masel, R. I. Enhancing the stability of metal-organic frameworks in humid air by incorporating water repellent functional groups. *Chem. Commun.* **46**, 6120–6122 (2010).
101. Yang, C., Kaipa, U., Mather, Q. Z., Wang, X., Nesterov, V., Venero, A. F. &

- Omary, M. A. Fluorous metal-organic frameworks with superior adsorption and hydrophobic properties toward oil spill cleanup and hydrocarbon storage. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 18094–18097 (2011).
102. Taylor, J. M., Vaidhyanathan, R., Iremonger, S. S. & Shimizu, G. K. H. Enhancing water stability of metal-organic frameworks via phosphonate monoester linkers. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14338–14340 (2012).
103. Abbasi, Z., Cseri, L., Zhang, X., Ladewig, B. P. & Wang, H. Metal-organic frameworks (MOFs) and MOF-derived porous carbon materials for sustainable adsorptive wastewater treatment. *Sustainable Nanoscale Engineering* 163–194 (2020).
104. Xu, S., Lv, Y., Zeng, X. & Cao, D. ZIF-derived nitrogen-doped porous carbons as highly efficient adsorbents for removal of organic compounds from wastewater. *Chem. Eng. J.* **323**, 502–511 (2017).
105. Xu, L., Huang, S., Liu, Y., Wei, S., Chen, G., Gong, Z. & Ouyang, G. Hollow carbon nanobubbles-coated solid-phase microextraction fibers for the sensitive detection of organic pollutants. *Anal. Chim. Acta* **1097**, 85–93 (2020).
106. Song, J. Y., Bhadra, B. N., Khan, N. A. & Jung, S. H. Adsorptive removal of artificial sweeteners from water using porous carbons derived from metal azolate framework-6. *Microporous Mesoporous Mater.* **260**, 1–8 (2018).
107. Sarker, M., Shin, S. & Jung, S. H. Adsorptive removal of nitroimidazole antibiotics from water using porous carbons derived from melamine-loaded MAF-6. *J. Hazard. Mater.* **378**, 120761 (2019).
108. Elsaidi, S. K., Sinnwell, M. A., Devaraj, A., Droubay, T. C., Nie, Z., Murugesan, V., McGrail, B. P. & Thallapally, P. K. Extraction of rare earth elements using magnetite@MOF composites. *J. Mater. Chem. A* **6**, 18438–18443 (2018).
109. Ramírez, A. A. C., García, R. E., Medina, R. L., Larios, J. L. C., Parra, R. S. & Franco, A. M. M. Selective adsorption of aqueous diclofenac sodium, naproxen sodium, and ibuprofen using a stable Fe₃O₄ – FeBTC metal – organic framework. *Materials*. **14**, 2293 (2021).
110. Maya, F., Palomino Cabello, C., Frizzarin, R. M., Estela, J. M., Turnes Palomino, G. & Cerdà, V. Magnetic solid-phase extraction using metal-organic frameworks (MOFs) and their derived carbons. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **90**, 142–152 (2017).
111. Hao, L., Wang, C., Wu, Q., Li, Z., Zang, X. & Wang, Z. Metal-organic framework derived magnetic nanoporous carbon: Novel adsorbent for magnetic solid-phase extraction. *Anal. Chem.* **86**, 12199–12205 (2014).
112. Ting, H., Chi, H. Y., Lam, C. H., Chan, K. Y. & Kang, D. Y. High-permeance metal-organic framework-based membrane adsorber for the removal of dye molecules in aqueous phase. *Environ. Sci. Nano* **4**, 2205–2214 (2017).
113. Wang, C., Wang, H., Luo, R., Liu, C., Li, J., Sun, X., Shen, J., Han, W. & Wang,

- L. Metal-organic framework one-dimensional fibers as efficient catalysts for activating peroxymonosulfate. *Chem. Eng. J.* **330**, 262–271 (2017).
114. Hong, W. Y., Perera, S. P. & Burrows, A. D. Manufacturing of metal-organic framework monoliths and their application in CO₂ adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* **214**, 149–155 (2015).
115. Zhu, H., Zhang, Q., Li, B. G. & Zhu, S. Engineering Elastic ZIF-8-Sponges for Oil–Water Separation. *Adv. Mater. Interfaces* **4**, 4–9 (2017).
116. Au, A. K., Huynh, W., Horowitz, L. F. & Folch, A. 3D-Printed Microfluidics. *Angew. Chem., Int. Ed.* **55**, 3862–3881 (2016).
117. Kreider, M. C., Sefa, M., Fedchak, J. A., Scherschligt, J., Bible, M., Natarajan, B., Klimov, N. N., Miller, A. E., Ahmed, Z. & Hartings, M. R. Toward 3D printed hydrogen storage materials made with ABS-MOF composites. *Polym. Adv. Technol.* **29**, 867–873 (2018).
118. Lyu, Z., Lim, G. J. H., Guo, R., Kou, Z., Wang, T., Guan, C., Ding, J., Chen, W. & Wang, J. 3D-Printed MOF-derived hierarchically porous frameworks for practical high-energy density Li–O₂ batteries. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1–8 (2019).
119. Sultan, S., Abdelhamid, H. N., Zou, X. & Mathew, A. P. CelloMOF: Nanocellulose enabled 3D printing of metal–organic frameworks. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1–12 (2019).

OBJETIVOS



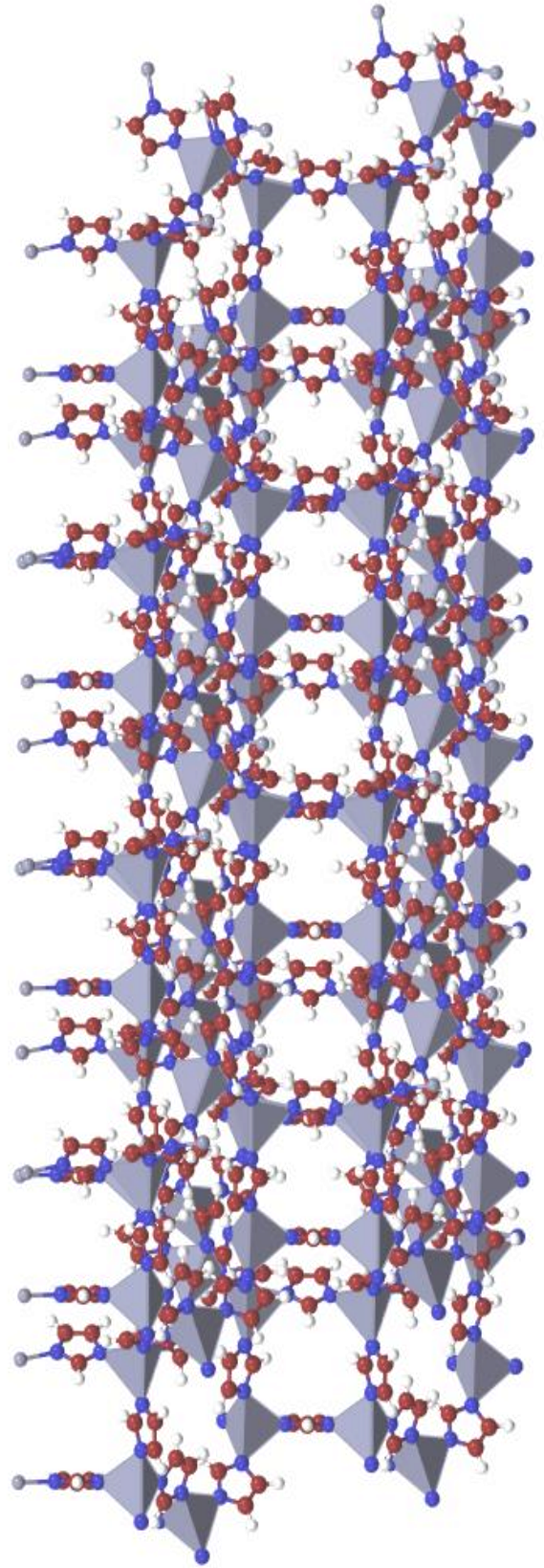
2. OBJETIVOS

Atendiendo a lo expuesto en la sección anterior, el objetivo principal de esta Tesis Doctoral se centra en el desarrollo de nuevos materiales basados en redes metalo-orgánicas y carbones porosos derivados de las mismas para la extracción de contaminantes ambientales en agua, así como su incorporación en soportes para facilitar su aplicabilidad.

Los objetivos específicos abordados en esta Tesis Doctoral, para dar cumplimiento al objetivo general son los siguientes:

1. Síntesis y caracterización de materiales híbridos MOF@Carbón a partir de la calcinación de redes metalo-orgánicas y posterior crecimiento de cristales de MOFs sobre los carbones obtenidos. Estudio de la capacidad de adsorción de los materiales híbridos obtenidos de varios contaminantes de interés ambiental, como colorantes o compuestos fenólicos en agua.
2. Síntesis y caracterización de redes metalo-orgánicas de la familia MOF-74 mixtas en forma de nanobarras para obtención de carbones porosos magnéticos derivados. Estudio de la capacidad de adsorción de los carbones de colorantes y de compuestos fenólicos en disoluciones acuosas.
3. Síntesis y caracterización de redes metalo-orgánicas de la familia UiO-66 y de carbones porosos derivados de ellas mediante un proceso de calcinación a temperatura elevada en atmósfera inerte seguido de un tratamiento ácido. Preparación de membranas a partir de los carbones preparados y estudio de su capacidad de adsorción de colorantes y de compuestos fenólicos en muestras acuosas.
4. Síntesis y caracterización de una red metalo-orgánica basada en el MOF UiO-66 funcionalizada con partículas de plata. Incorporación del sólido preparado en un dispositivo de impresión 3D y estudio de la capacidad de adsorción de ^{131}I en muestras acuosas.

*TÉCNICAS
INSTRUMENTALES*



3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una poderosa técnica no destructiva para caracterizar materiales cristalinos. Proporciona información sobre la estructura y la fase, además de otros parámetros estructurales, como el tamaño medio del cristal, el grado de cristalinidad o los defectos del cristal. El patrón de difracción de rayos X es como una huella digital de cada material. Esto facilita enormemente la identificación de muestras cristalinas mediante los patrones de difracción ya reportados en las bases de datos.¹

En los sólidos cristalinos, el fenómeno de difracción de rayos X cumple la ley de Bragg (*ecuación 1*):²

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta_{hkl} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de difracción, y (hkl) son los índices de Miller de la línea de difracción considerada.

A partir de los difractogramas obtenidos para cada muestra se pueden determinar los ángulos de difracción, y con estos valores se pueden calcular los espaciados interplanares con los que es posible asignar los índices a las diferentes reflexiones, lo que implica, a su vez, poder determinar la simetría cristalina y los parámetros de red (dimensiones y ángulos de la celda unidad).

Para llevar a cabo los difractogramas mostrados en esta Tesis Doctoral se ha utilizado un difractómetro de rayos X *Bruker D8 Advance*, equipado con un anticátodo de cobre (radiación $\text{CuK}\alpha$), un filtro de níquel y un detector dispersivo de energía unidimensional modelo *Lynxeye*. La geometría Bragg-Brentano del instrumento y su esquema de funcionamiento se han representado en la *figura 12*.

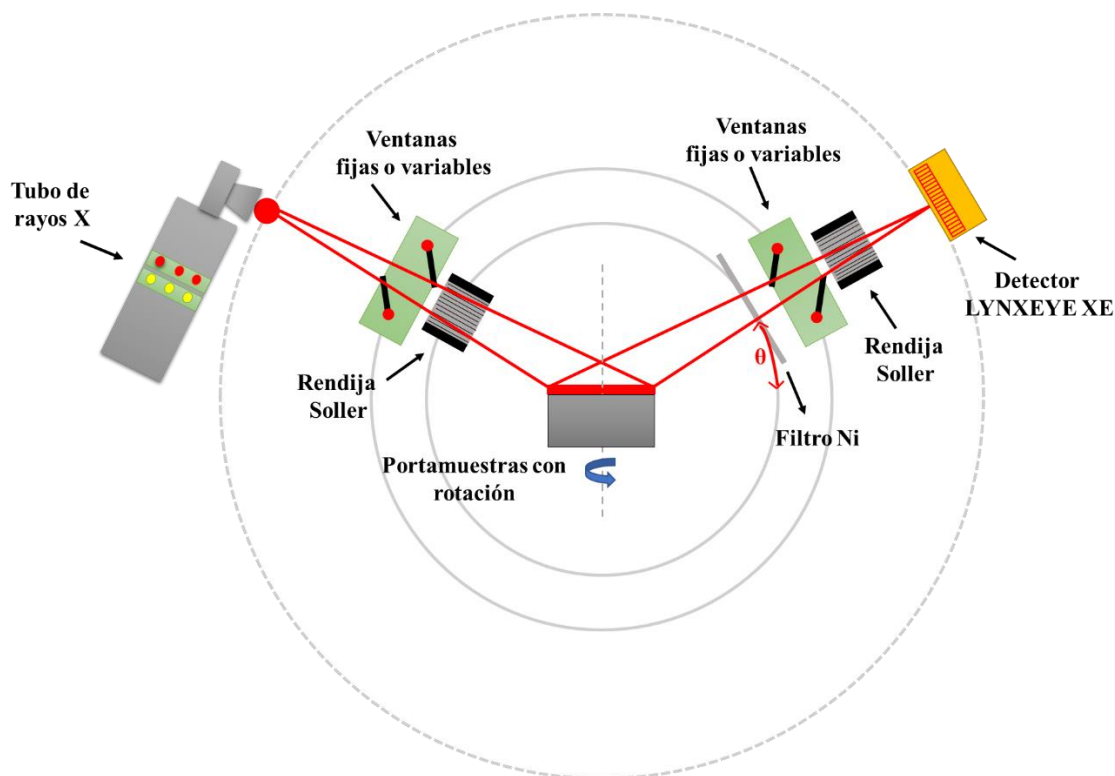


Figura 12. Esquema de funcionamiento del difractómetro utilizado para la obtención de difractogramas de rayos X de las muestras estudiadas.

Las medidas de difracción se han realizado en atmósfera libre y a temperatura ambiente. Se ha utilizado radiación $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, con una apertura de paso (2θ) de $0,01^\circ$ y un tiempo de residencia de 1s/paso . El voltaje, la intensidad y la apertura de las rendijas han sido 40 kV , 40 mA y $0,68 \text{ mm}$, respectivamente.

3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La caracterización morfológica de los compuestos preparados en esta Tesis Doctoral se realizó mediante microscopía electrónica, tanto en su modalidad de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) como en su modalidad de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*).

Al impactar un haz de electrones de alta energía sobre la materia se producen toda una serie de señales, cuya detección y cuantificación da lugar a las diferentes técnicas de microscopía electrónica.³ Una de las posibilidades es que los electrones primarios (electrones del haz) colisionen con los electrones más externos de los átomos de la muestra, arrancándolos. Estos electrones reciben el nombre de electrones secundarios y son la base de la microscopía electrónica de barrido. Hay que tener en cuenta que estos electrones secundarios generados interactúan con los átomos de la materia, y solo los electrones generados en la superficie de la muestra son utilizados para formar las imágenes de SEM. Con esta técnica se obtienen imágenes con sensación de relieve (ya que se pueden enfocar a la vez zonas más o menos elevadas de una muestra) y una gran definición y resolución, siempre y cuando las partículas que conforman la muestra sólida tengan un tamaño mínimo de 60 nm . Por debajo de este valor es necesario emplear la microscopía electrónica de transmisión que ofrece una imagen bidimensional del sólido.

En este caso, es necesario utilizar muestras muy delgadas para que el haz de electrones pueda atravesarlas y minimizar las interacciones del haz con los átomos de la muestra. Finalmente, los electrones primarios también pueden interactuar con los electrones de las capas internas de los átomos que constituyen la muestra y durante el proceso de desexcitación emitirse radiación X característica que proporciona información sobre la composición química de la muestra mediante su análisis. Esta es la base de la técnica de espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (EDAX, *Energy Dispersive X-Ray Analysis*).⁴

Esquemáticamente, las *figuras 13 y 14*, muestran el recorrido del haz de electrones en los microscopios SEM y TEM, respectivamente.

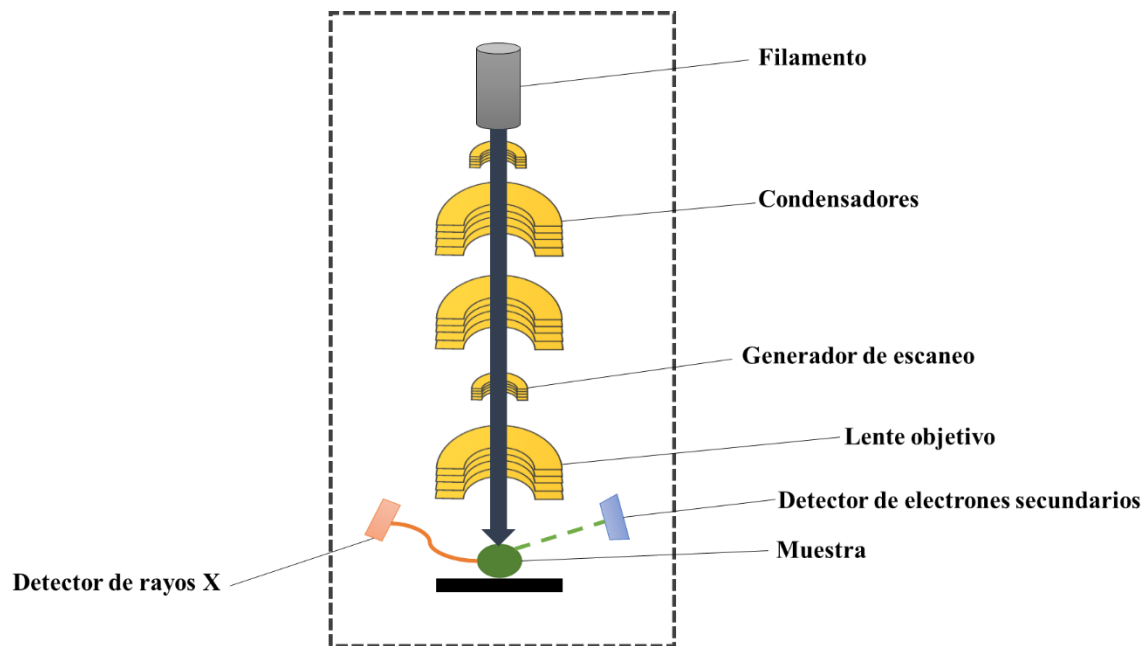


Figura 13. Diagrama del microscopio electrónico de barrido y sus componentes.

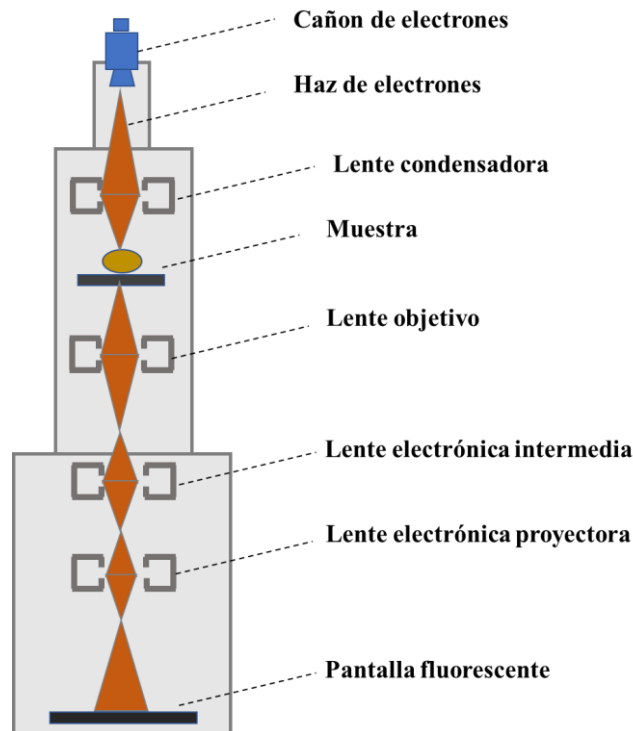


Figura 14. Diagrama del microscopio electrónico de transmisión y sus componentes.

Las imágenes SEM que se muestran en esta Tesis Doctoral se han obtenido con un microscopio electrónico de barrido *Hitachi S-3400N*, operando a 15 kV. Las muestras se han recubierto con una fina capa de oro de unos 20 nm de espesor para evitar la acumulación de carga eléctrica y obtener imágenes con mejor definición.

Para la obtención de las imágenes TEM se ha utilizado un microscopio electrónico de transmisión *Hitachi H-600 ABS*, operando a 100 kV, cuya resolución máxima, en estas condiciones, es de 4,5 Å. Las muestras se dispersaron en etanol absoluto y se depositaron sobre una rejilla de cobre. Al estar perfectamente secas, se introdujeron en el microscopio y se obtuvieron las imágenes trabajando a alto vacío.

3.3. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES

El análisis textural de un material incluye la determinación de su superficie específica, el radio y la forma de los poros, así como la distribución del volumen de poro en función de su radio.

Los procesos de adsorción de gases sobre la superficie de un sólido se clasifican en dos categorías teniendo en cuenta la fortaleza de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato: química o física. Si la interacción es física, se denomina adsorción física o fisorción y es la más común a la hora de realizar estudios texturales, debido principalmente a que tan solo se ven implicadas fuerzas dispersivas, además de ser reversible, inespecífica y que puede progresar más allá de la monocapa, dando lugar a la adsorción en multicapas.

La isoterma de adsorción de un material se representa gráficamente como la cantidad de gas adsorbida, x , en función de la presión relativa P/P_0 a temperatura constante.

La forma de la isoterma depende directamente de la textura porosa del sólido en estudio y de los valores relativos de las energías de interacción adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato. La mayoría de las isotermas se puede clasificar en función de su forma en los tipos representados en la *figura 15*. La clasificación de los tipos I a V fue realizada por *Brunauer, Deming, Deming, y Teller (BDDT)*,⁵ mientras que la isoterma VI fue identificada posteriormente.

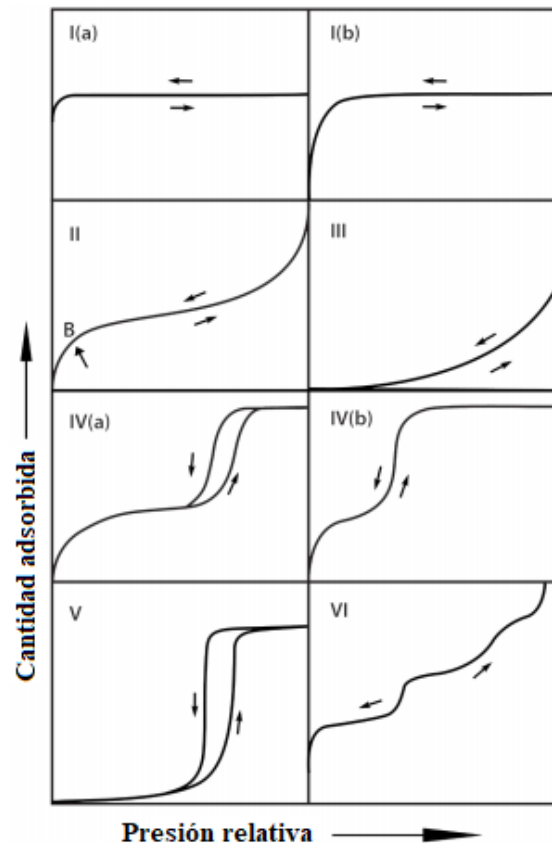


Figura 15. Tipos de isotermas de adsorción según la IUPAC.⁶

Cuando las interacciones adsorbato-adsorbato son irrelevantes respecto a las interacciones adsorbato-adsorbente, se obtienen isotermas de tipo I, II, IV y VI. En cambio, se obtienen isotermas de tipo III y V cuando las interacciones adsorbato-adsorbato predominan sobre las interacciones adsorbato-adsorbente.

Las isotermas de tipo I se dan en sólidos microporosos que presentan superficies externas relativamente pequeñas. Para la adsorción de nitrógeno a 77 K, los materiales microporosos con microporos estrechos (tamaño inferior a 1 nm) dan lugar a isotermas del tipo I(a), mientras que las isotermas de tipo I(b) se forman con materiales con un tamaño de poro mayor, alrededor de 2,5 nm. En el caso de adsorbentes sin poros y con una superficie específica muy alta o adsorbentes que poseen un espectro continuo de meso y macroporos hasta una presión relativa próxima a 1, se obtienen isotermas del tipo II y III. Las isotermas de tipo IV son las típicas de sólidos mesoporosos. Las interacciones

adsorbente-adsorbato y las interacciones entre las moléculas en estado condensado son las que determinan el comportamiento de adsorción de los sólidos mesoporosos. En una isoterma de tipo IV(a) la condensación capilar va acompañada de una histéresis. Este fenómeno ocurre cuando el tamaño del poro supera un determinado tamaño crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura del proceso. Los sólidos que presentan mesoporos de menor tamaño dan como resultado las isotermas de tipo IV(b). Las isotermas de tipo V son muy similares a las isotermas de tipo III, atribuyéndoles interacciones adsorbato-adsorbato relativamente débiles. También estas son típicas de ciertos sólidos mesoporosos. En último lugar, las isotermas de tipo VI representan la adsorción capa a capa y son características de sólidos no porosos con una superficie muy uniforme. Esta clasificación es solo orientativa, ya que existen isotermas que presentan características específicas de dos o más tipos y que, por lo tanto, no pueden asignarse a ninguna de ellas en particular.

Las isotermas de adsorción-desorción contienen información sobre la superficie específica de un sólido. Para la determinación de este parámetro es necesario conocer la capacidad de la monocapa del sólido y la superficie cubierta por una molécula de adsorbato. Para llevar a cabo la interpretación de los resultados obtenidos en la isoterma se utilizan modelos matemáticos simplificados. Unos de los modelos más utilizados es el de *Brunauer-Emmett-Teller (BET)*,⁷ que se ha convertido en el procedimiento estándar más utilizado para la determinación de la superficie específica de sólidos finamente divididos y porosos. Por otro lado, para la determinación de la distribución de poros, uno de los métodos utilizados es el de *Two Dimensional Non-Local Density Functional Theory (2D-NLDFT)*,⁸ que se trata de un método o herramienta utilizada en física cuántica para determinar una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger para un sistema de múltiples cuerpos y que utiliza dicha ecuación para predecir la estructura y propiedades de los sólidos, entre ellas su porosidad.

Para llevar a cabo la determinación experimental de las isotermas de adsorción-desorción presentadas en esta Tesis Doctoral se utilizó un instrumento automático *Micromeritics Tristar II 3020 Analyser*, usando nitrógeno como adsorbato y helio para calibrar los volúmenes muertos que no son susceptibles de medida directa. Antes de realizar la medida experimental, las muestras fueron activadas y desgasificadas en un rango de temperatura entre 140 – 200 °C durante 12 h.

3.4. TERMOGRAVIMETRÍA

La termogravimetría es una técnica de análisis que registra las variaciones de masa de un sólido en función de la temperatura. La modalidad más utilizada de esta técnica es la termogravimetría dinámica, que consiste en la medida continua de la masa del sólido a analizar a medida que aumenta la temperatura de forma lineal. El resultado obtenido se denomina termograma y aporta información sobre la estabilidad térmica del material, la presencia o no de moléculas adsorbidas sobre la superficie del mismo, y sobre la composición tanto de la muestra inicial como del residuo final.

El análisis termogravimétrico de las muestras preparadas en esta Tesis Doctoral se llevó a cabo utilizando un instrumento *TA Instruments – SDT 2960*, con analizador simultáneo DSC – TGA. Los termogramas se registraron en aire en un intervalo de temperaturas de 25 a 800 °C, siendo la velocidad de calentamiento de 5 °C / min.

3.5. POTENCIAL ZETA

El potencial zeta se utiliza en química coloidal para el estudio del comportamiento de sistemas dispersivos en líquidos. Además, se utiliza para caracterizar la doble capa eléctrica en la interfaz sólido-líquido, siendo el punto isoeléctrico el parámetro principal que controla la interacción de las partículas en suspensión.

En contacto con un medio polar como el agua la mayoría de las partículas muestran una superficie cargada como consecuencia de la ionización, adsorción física y disolución iónica. Esta carga superficial influye en la disposición de los iones presentes en el medio polar. Los iones de signo opuesto serán atraídos por la superficie de la partícula y los iones de mismo signo serán repelidos de la superficie. Como consecuencia de los movimientos térmicos y el movimiento de Brown, se forma una doble capa eléctrica.⁹

Esta doble capa consta de una superficie cargada y un excedente neutralizado de iones de signo contrario que se distribuyen de forma difusa a través del medio polar. La doble capa se caracteriza por la disposición de los iones y la magnitud del potencial eléctrico en las proximidades de la superficie de la partícula cargada. La existencia de la doble capa eléctrica está relacionada con la interacción electrostática entre las partículas en suspensión, y, en consecuencia, con la estabilidad de la suspensión.

De acuerdo con lo expuesto, el potencial zeta dependerá de varios factores como la composición del disolvente, la composición química de la superficie de la partícula, el pH del medio y los iones que se encuentren en suspensión.¹⁰

En esta Tesis Doctoral se utilizó la técnica de microelectroforesis para realizar las medidas de potencial zeta. Esta técnica consiste en la colocación de dos electrodos en los extremos de una cámara que, al conectarse a una fuente de alimentación, crean un campo eléctrico que cruza la celda. Los coloides cargados se mueven dentro del campo eléctrico y su dirección está relacionada con su potencial zeta. La medida de potencial zeta se calcula a partir de la medida de la movilidad electroforética de las partículas.

Para la realización de las medidas de potencial zeta en esta Tesis Doctoral se utilizó un instrumento *Zetasizer Nano ZS90* de la marca *Malvern*. A partir de los resultados obtenidos, mediante la representación del potencial zeta frente al pH, se determinó el punto isoeléctrico de los materiales preparados.

3.6. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

El espectro ultravioleta-visible (UV-Vis) tiene su origen en las transiciones electrónicas de las moléculas que se analizan. La espectroscopía UV-Vis se utiliza con la finalidad de determinar cuantitativamente la concentración en disolución de especies que absorben en esta región del espectro electromagnético. La ley de *Lambert-Beer* establece que la absorbancia (A) de una disolución es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente (c), a su coeficiente de absorción molar (ϵ) y al paso óptico de la cubeta utilizada (l), según la *ecuación 2*.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \text{Ecuación 2}$$

En los espectrofotómetros UV-Vis se emite radiación electromagnética (entre 200 y 800 nm) hacia la muestra y mediante un detector ubicado en el lado opuesto se registra la luz transmitida. En la *figura 16* se muestra el funcionamiento de un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz.

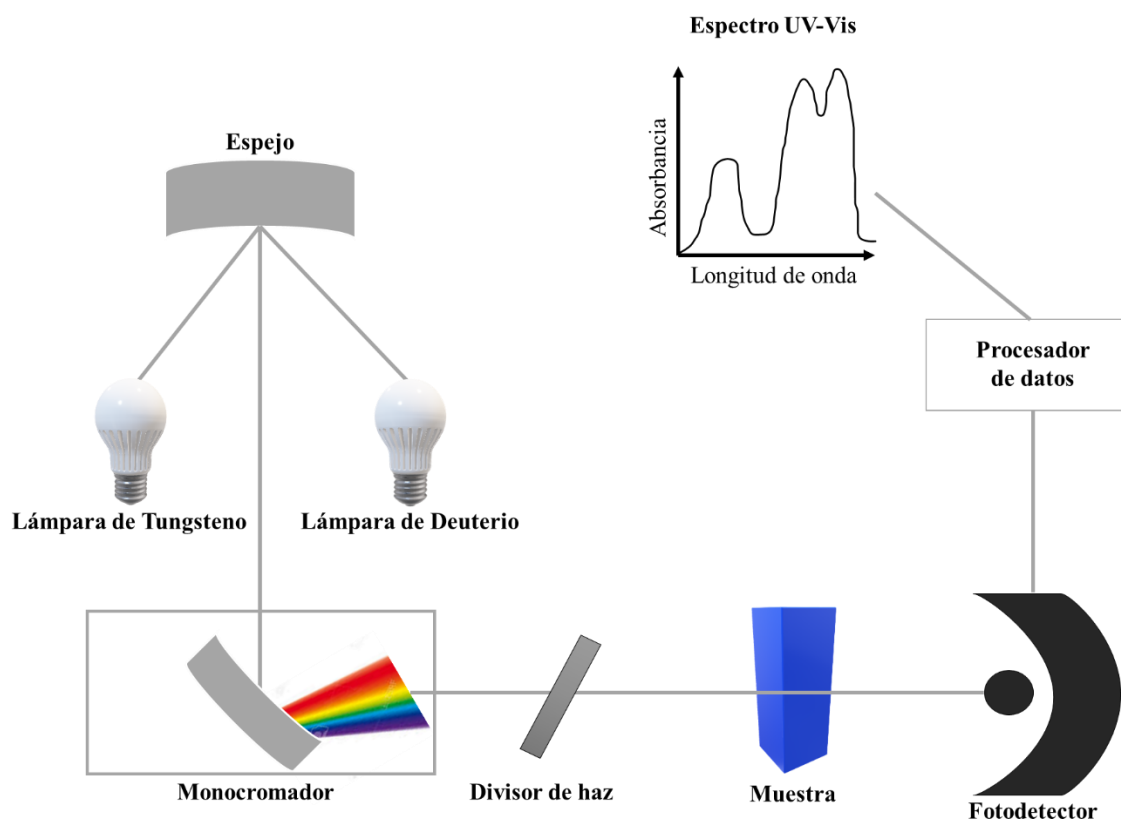


Figura 16. Esquema del espectrofotómetro UV-Vis para un instrumento de doble haz. La lámpara de tungsteno emite luz visible, mientras que la lámpara de deuterio genera luz ultravioleta.

En esta Tesis Doctoral se utilizó la espectroscopía UV-Vis para cuantificar la cantidad adsorbida, por parte de los materiales preparados, de varios contaminantes de interés ambiental, como colorantes o compuestos fenólicos. Las medidas espectroscópicas se llevaron a cabo a diferentes longitudes de onda teniendo en cuenta el contaminante en estudio. El instrumento utilizado fue un espectrofotómetro *UV-Vis HP8452A* de la marca *Hewlett-Packard*.

3.7. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*) se trata de una técnica analítica muy popular utilizada para la separación, identificación y cuantificación de cada sustancia presente en una mezcla. Es una técnica avanzada de cromatografía líquida en columna en la que se utilizan bombas para hacer pasar el disolvente líquido presurizado, incluida la mezcla de las sustancias que se quieran analizar, a través de una columna llena de material adsorbente sólido, o fase estacionaria de la columna. Dicho material adsorbente es generalmente un material granulado compuesto por partículas sólidas (por ejemplo, sílice, polímeros, etc.) de un tamaño de entre 2 y 50 μm . El fluido presurizado está compuesto, normalmente, por una

mezcla de disolventes (agua, acetonitrilo, metanol, entre otros) y es conocido como fase móvil.¹¹ La muestra a analizar se introduce en un volumen pequeño en la corriente de la fase móvil y los diferentes componentes de la muestra se separan por las interacciones, ya sean químicas o físicas, con la fase estacionaria. El grado de retención de los componentes depende de la naturaleza del compuesto y de la composición tanto de la fase estacionaria como de la fase móvil. El tiempo que tarda un componente específico en ser eluido (salir de la columna) se denomina tiempo de retención. En la *figura 17* se muestra un esquema de un instrumento de HPLC.

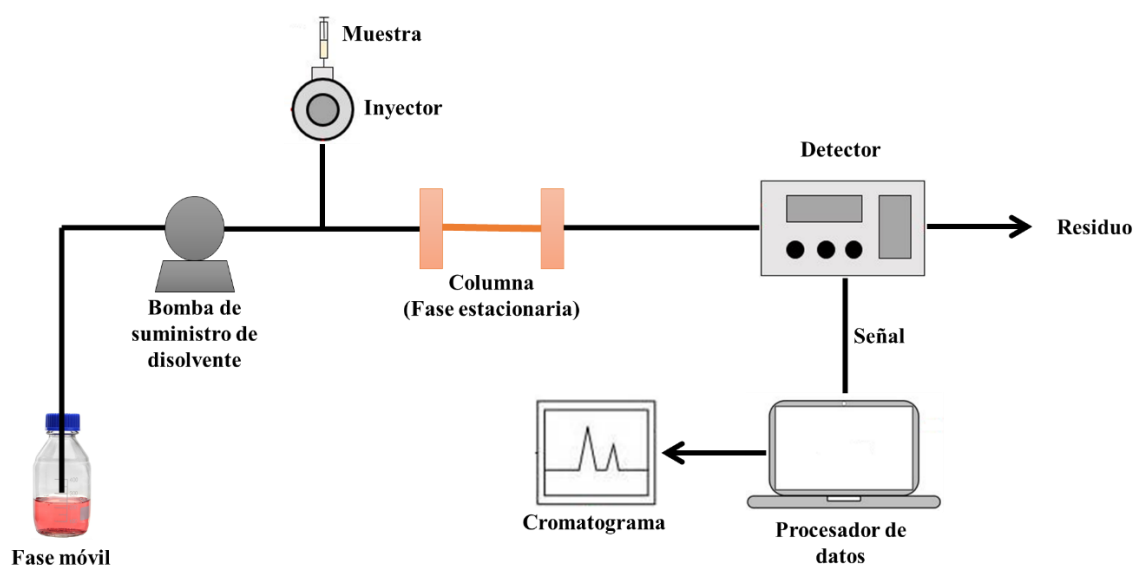


Figura 17. Esquema de funcionamiento de un instrumento HPLC para la separación e identificación de diferentes sustancias presentes en una mezcla líquida.

Existen varios tipos de técnicas de HPLC, como la cromatografía de fase normal, de fase reversa, de exclusión por tamaño, de intercambio iónico o de bioafinidad, que se diferencian en la naturaleza de la fase móvil y la fase estacionaria, y el tipo de interacción que se produce entre los componentes de la muestra y cada una de las fases.¹²

En esta Tesis Doctoral se ha utilizado la técnica de cromatografía en fase reversa, separando las moléculas, en este caso compuestos fenólicos, en base a su polaridad. La fase estacionaria utilizada está formada por partículas de sílice (columna *C18 SpeedCore*), mientras que la fase móvil se trata de una mezcla de acetonitrilo y agua. El instrumento utilizado fue un cromatógrafo HPLC *Jasco*, equipado con una bomba de alta presión (PU-4180), un inyector manual, y un detector de matriz de fotodiodos (MD-4017).

3.8. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE MOLÉCULAS SONDA

La espectroscopía infrarroja (FTIR) de moléculas sonda es un método muy útil para el estudio de la superficie tanto externa como interna de un material poroso. Se basa en el estudio de las modificaciones vibracionales que se producen tanto en la sonda molecular como en los centros activos del material por la interacción entre ellos.¹³ De esta forma, este método de espectroscopía infrarroja es indirecto, en el sentido de que se

monitorea la superficie a través de la perturbación que provoca la molécula sonda y depende, por tanto, de una adecuada selección de la misma.¹⁴

Idealmente, las moléculas sonda utilizadas en estudios de IR deben satisfacer lo siguiente requisitos:

- i. Un tamaño adecuado para que pueda acceder a los diferentes grupos activos presentes en el sólido. Es común el uso de moléculas sonda de diferente tamaño para discriminar los diferentes sitios de adsorción en función de su accesibilidad.
- ii. Dar una respuesta espectroscópica detectable y diferente como consecuencia de su interacción con los diferentes sitios de superficie de diferente naturaleza.
- iii. Altos coeficientes de extinción, a fin de conducir a una sensibilidad de detección adecuada.
- iv. La molécula sonda debe permitir realizar determinaciones cuantitativas y responder no solo a los sitios en la superficie, sino también a su entorno cercano, siendo este un factor relevante para detectar sitios superficiales bifuncionales.
- v. Para evitar alteraciones del material sometido a ensayo, la interacción entre las moléculas sonda y la superficie deberá ser débil.

Entre las diferentes moléculas sonda, el monóxido de carbono (CO) es, sin duda, una de las más utilizadas para la caracterización IR de materiales porosos.¹⁵⁻¹⁷ La coordinación del monóxido de carbono con los centros ácidos superficiales se traduce en el espectro IR en la aparición en la zona de tensión C–O de tantas bandas como familias de centros ácidos distintos reconozca la molécula. El CO interacciona a través del átomo de carbono, formando aductos de tipo $\text{OH}\cdots\text{CO}$ y $\text{M}^+\cdots\text{CO}$ con centros ácidos de Brønsted y Lewis, respectivamente. Como consecuencia de estas interacciones se produce un aumento de la frecuencia de vibración con respecto a la molécula libre debido a la interacción a través del átomo de carbono, cuya magnitud es una medida de la fortaleza del centro ácido. El CO también puede interaccionar a través del oxígeno con los centros ácidos del sólido, disminuyendo en este caso la frecuencia de vibración del monóxido de carbono respecto a la de la molécula libre.

Los espectros IR de CO presentados en esta Tesis Doctoral se obtuvieron utilizando una celda de cuarzo como la que se muestra en la *figura 18*, con ventanas de cloruro de sodio y un tubo central acabado en un portamuestras de cobre, que permite enfriar la muestra con nitrógeno líquido. La desgasificación de las muestras, preparadas en forma de pastillas autosoportadas, se llevó a cabo dentro de la celda acoplada a una línea de vacío durante 8 h a 180 °C. Una vez activada la muestra, se registraron los espectros de IR de la misma, antes y después de la adsorción de CO, con un espectrofotómetro *Bruker Vertex 80v*, trabajando con 3 cm^{-1} de resolución.

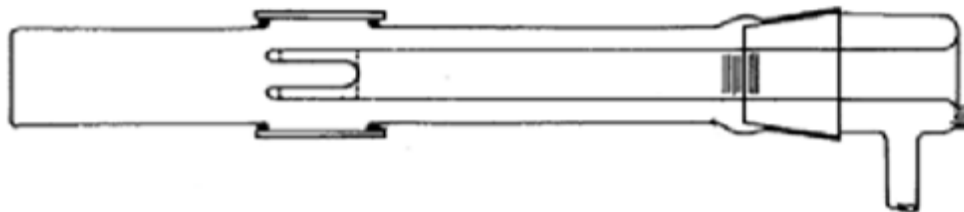


Figura 18. Celda de cuarzo para la realización de experimentos de espectroscopía infrarroja utilizando CO como molécula sonda.

3.9. ESPECTROMETRÍA DE RADIACIÓN GAMMA

La espectrometría de radiación gamma se basa en el estudio de los espectros de energía de las fuentes de rayos gamma, en este caso en concreto, los producidos por el ^{131}I . Los rayos gamma de la desintegración radiactiva se sitúan en el rango de energía de unos pocos KeV hasta unos 8 MeV. Este tipo de radiación se produce por la descomposición de los núcleos radioactivos a medida que pasan de un estado de alta energía a un estado más bajo. El análisis detallado de este espectro permite determinar la identidad y la cantidad de emisores gamma presentes en una muestra, siendo una herramienta vital en el ensayo radiométrico. Un espectrómetro de radiación gamma consta de las siguientes partes:

- **Cristal de centelleo.** Los fotones gamma que inciden sobre el cristal interactúan con el mismo, produciendo un fotón de una determinada longitud de onda que dependerá del tipo de cristal que se está utilizando.
- **Fotomultiplicador.** Los fotones producidos en el centellador interactúan con el fotocátodo del fotomultiplicador, arrancándole un electrón. El fotomultiplicador es el encargado de multiplicar la cantidad de electrones que produce el fotocátodo.
- **Analizador de pulsos.** A la salida del fotomultiplicador se genera un pulso de tensión que se amplifica en esta etapa y además se encarga de discriminar los pulsos no deseados a fin de obtener la distribución de energía gamma.
- **Sistema de registro.** En esta etapa es donde se registran los datos obtenidos en las etapas anteriores, como la altura de los pulsos y el número de cuentas detectados por el fotomultiplicador. El sistema de registro más habitual es un ordenador conectado a la salida de datos del espectrómetro.

En esta Tesis Doctoral se utilizó un espectrómetro de radiación gamma *Canberra-GR5023-7500 SL* con detector de germanio intrínseco y equipado con un blindaje de hierro de bajo fondo de 15 cm, fuente de alta tensión Bertran 315, amplificador Canberra 2021, analizador multicanal Canberra Multiport II y el programa GENIE 2000 para la adquisición y el análisis de espectros.

Los ensayos se llevaron a cabo usando diferentes geometrías, que se usaron tanto para el análisis de las muestras como para el análisis de blancos y las calibraciones correspondientes. Para la calibración se usó un patrón cóctel gamma (^{241}Am , ^{109}Cd , ^{57}Co ,

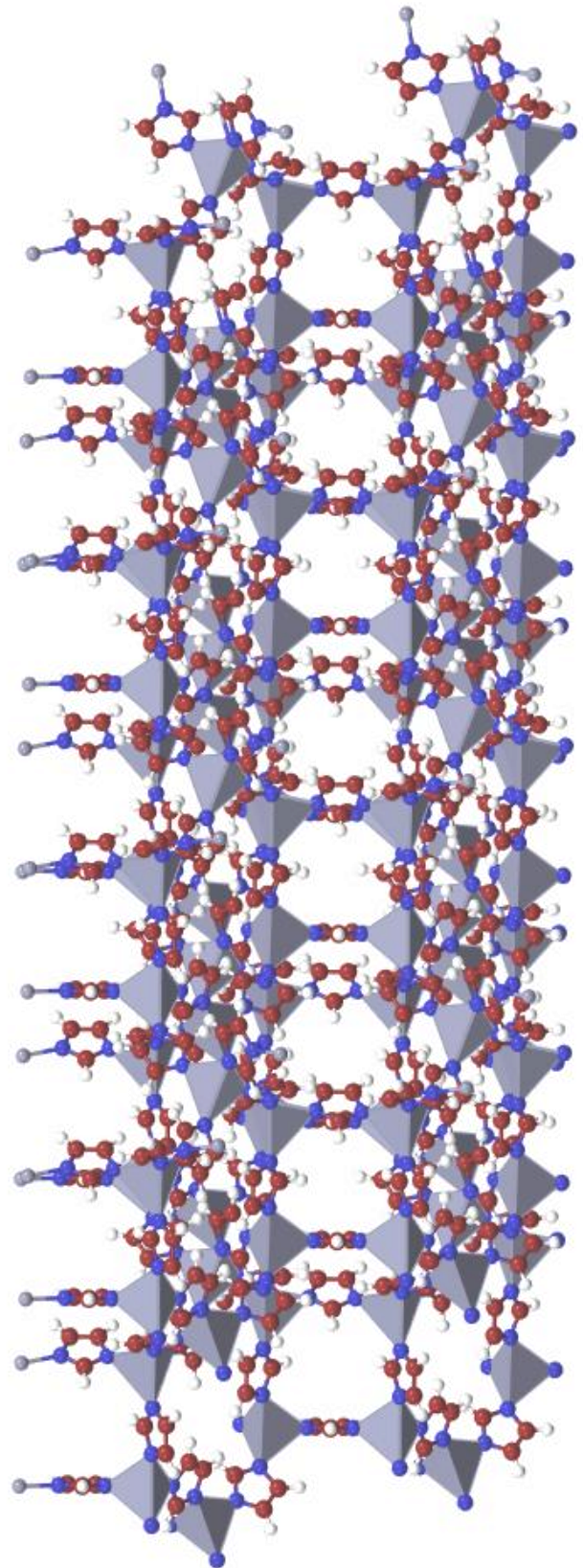
^{139}Ce , ^{51}Cr , ^{113}Sn , ^{85}Sr , ^{137}Cs , ^{54}Mn , ^{88}Y , ^{65}Zn , ^{60}Co) preparado por el *National Physical Laboratory* (Reino Unido, fecha ref. 01/06/2018, Ref: R08-03- 2018030327-1).

3.10. REFERENCIAS

1. Kohli, R. & Mittal, K. L. Methods for assessing surface cleanliness. *Developments in surface contamination and cleaning*, vol. 12 (William Andrew, 2019).
2. Bragg W. H. The structure of magnetite and spinels. *Nature* **95**, 561 (1915).
3. Parry V. K. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Rev.* **13**, 40–44 (2000).
4. Oboh, B. O., Ilori, M. O., Adebuseye, S. A. & Akinyemi, J. O. Hydrocarbon degrading potentials of bacteria isolated from a Nigerian Bitumen (Tarsand) deposit. *Nat. Sci.* **4**, 51–57 (2006).
5. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. & Teller, E. On a theory of the van der waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723–1732 (1940).
6. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. & Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
7. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
8. Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373–380 (1951).
9. Salopek, B., Krasic, D. & Filipovic, S. Measurement and application of zeta-potential. *Rud. Zb.* **4**, 147–151 (1992).
10. Liao, D. L., Wu, G. S. & Liao, B. Q. Zeta potential of shape-controlled TiO_2 nanoparticles with surfactants. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **348**, 270–275 (2009).
11. Dahimiwal, S. M., Thorat, D. B., Jain, N. P., Jadhav, V. B. & Patil, P. B. A review on high performance liquid chromatography. *Int. J. Pharm. Res.* **5**, 1–6 (2013).
12. Malviya, R., Bansal, V., Pal, O. P. & Sharma, P. K. High performance liquid chromatography: A short review. *J. Glob. Pharma Technol.* **2**, 22–26 (2010).
13. Belskaya, O. B., Danilova, I. G., Kazakov, M. O., Mironenko, R. M., Lavrenov, A. V. & Likholobov, V. A. FTIR Spectroscopy of Adsorbed Probe Molecules for Analyzing the Surface Properties of Supported Pt (Pd) Catalysts. *Infrared Spectrosc. Mater. Sci. Eng. and Technol. InTech* (2012).

14. Lamberti, C., Zecchina, A., Groppo, E. & Bordiga, S. Probing the surfaces of heterogeneous catalysts by in situ IR spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4951–5001 (2010).
15. Cairon, O. & Loustaunau, A. Adsorption of CO on NaY faujasite: A revisited FT-IR study. *J. Phys. Chem. C* **112**, 18493–18501 (2008).
16. Knözinger, H. & Huber, S. IR spectroscopy of small and weakly interacting molecular probes for acidic and basic zeolites. *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* **94**, 2047–2059 (1998).
17. Chakarova, K., Strauss, I., Mihaylov, M., Drenchev, N. & Hadjiivanov, K. Evolution of acid and basic sites in UiO-66 and UiO-66-NH₂ metal-organic frameworks: FTIR study by probe molecules. *Microporous Mesoporous Mater.* **281**, 110–122 (2019).

*CAPÍTULO 4.
PREPARACIÓN DE
UN MATERIAL
MAGNÉTICO
HÍBRIDO
MOF@CARBÓN Y
ESTUDIO DE SU
CAPACIDAD DE
ADSORCIÓN*



4. PREPARACIÓN DE UN MATERIAL MAGNÉTICO HÍBRIDO MOF@CARBÓN Y ESTUDIO DE SU CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

4.1. INTRODUCCIÓN Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describe la preparación de un nuevo material magnético híbrido, obtenido a partir del crecimiento del MOF ZIF-67 sobre un carbón poroso derivado a su vez de una red metalo-orgánica de la familia MOF-74, y el estudio de su capacidad de adsorción del colorante rojo congo y de los compuestos fenólicos 1-naftol, bisfenol A, 2,4-dimetilfenol y 4-tert-butilfenol.

Inicialmente, se llevó a cabo la preparación de un carbón poroso mediante la calcinación en atmósfera inerte a 600 °C de la red MOF-74(Co), la cual se seleccionó como red precursora debido a su elevada porosidad, facilidad de síntesis y a la presencia de cobalto como centro metálico. La caracterización cristalográfica y morfológica del carbón obtenido demostró que, tras el proceso de calcinación, el carbón resultante presenta partículas de Co_3O_4 distribuidas homogéneamente en la estructura dando lugar a un material magnético. A continuación, para la obtención del material magnético híbrido, se llevó a cabo el crecimiento *in situ* de la red metalo-orgánica ZIF-67 sobre el carbón poroso, utilizando las partículas de óxido de cobalto presentes en el carbón como precursor metálico. La caracterización cristalográfica y morfológica del sólido obtenido (ZIF-67@C-MOF-74) confirmó la transformación parcial de las partículas de Co_3O_4 y la concomitante formación de ZIF-67 dando lugar a un material híbrido MOF@Carbón.

Con el objetivo de obtener un material híbrido que contuviera la mayor cantidad posible de ZIF-67, manteniendo una elevada porosidad, y las propiedades magnéticas del carbón precursor, se llevó a cabo el crecimiento de ZIF-67 utilizando diferentes cantidades de ligando orgánico y distintos tiempos de reacción. De esta forma, tras 24 h de reacción y utilizando un 20% en peso de 2-metilimidazol, se obtuvo un material híbrido ZIF-67@C-MOF-74 que presentaba tanto microporos como mesoporos, y un área superficial y un volumen de poros de 753 m^2/g y 0,35 cm^3/g , respectivamente, valores significativamente superiores a los del carbón precursor. El ZIF-67@C-MOF-74 mantenía además la capacidad de ser atraído por un campo magnético externo, permitiendo así su rápida y fácil separación durante procesos de extracción en disolución. Cabe destacar que, el análisis por difracción de rayos X a temperatura variable del material híbrido así obtenido, demostró que éste mantenía su estructura hasta aproximadamente 400 °C, indicando que el ZIF-67@C-MOF-74 presentaba además una elevada estabilidad térmica.

A continuación, se evaluó la aplicabilidad de material híbrido ZIF-67@C-MOF-74 obtenido en la extracción magnética dispersiva de rojo congo. Los resultados obtenidos, demostraron que el crecimiento de la red ZIF-67 sobre el carbón mejoraba las propiedades de adsorción de éste, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de rojo congo superior a las reportadas para otros materiales magnéticos. Los estudios de adsorción del colorante a diferentes pH demostraron que la interacción electroestática no

era significativa en el proceso de extracción y que la adsorción del colorante por parte del material híbrido era debida fundamentalmente a la interacción π - π entre los anillos aromáticos del rojo congo y los anillos imidazoles del ZIF-67, así como a la interacción de los iones Co^{2+} del ZIF-67 con el grupo SO_3^- del rojo congo. El estudio de reciclabilidad demostró que el material híbrido mantuvo su capacidad de extracción de rojo congo después de 5 ciclos de adsorción/desorción, siendo, por tanto, reutilizable.

Finalmente, se estudió la capacidad de extracción del material híbrido de cuatro compuestos fenólicos, obteniendo en todos los casos porcentajes de extracción superiores al 90%, demostrando así la versatilidad del material preparado.

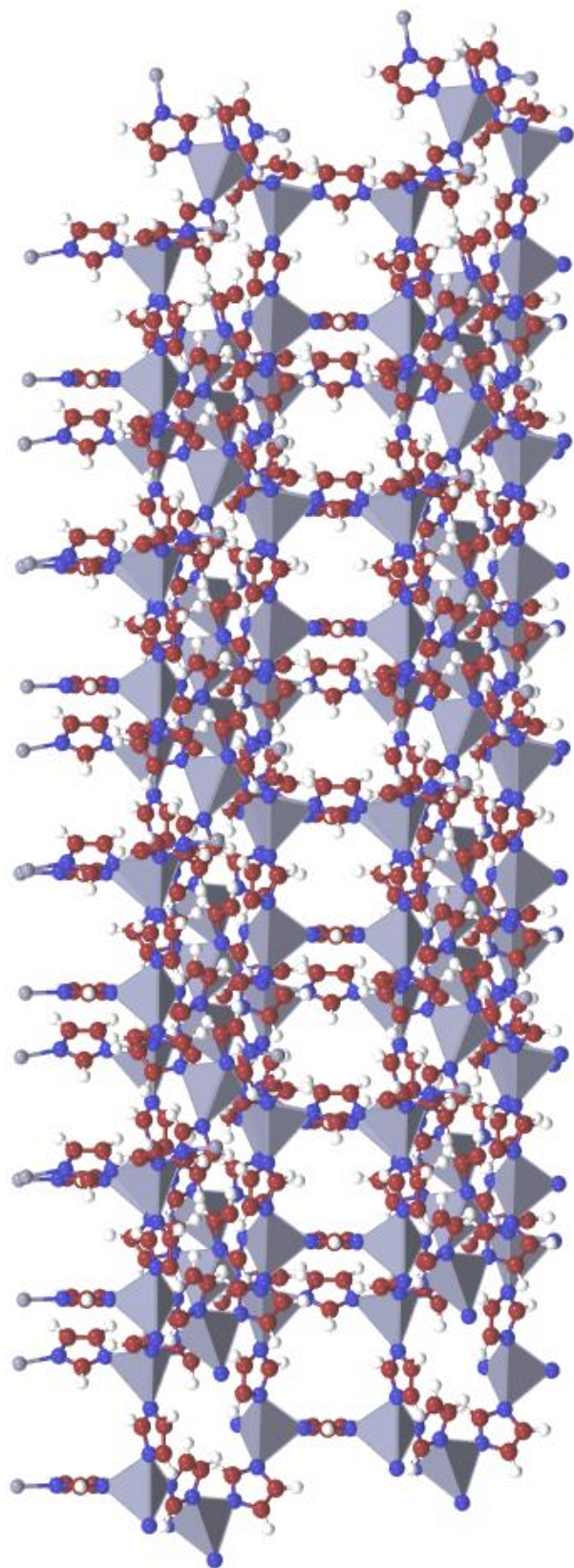
Cabe destacar que la metodología utilizada en este trabajo para obtener materiales híbridos MOF@Carbón, utilizando las partículas metálicas presentes en el carbón como precursor metálico del MOF, puede ser aplicada partiendo de diferentes MOFs precursores del carbón, así como para la obtención a partir del carbón de distintas redes metalo-orgánicas, permitiendo de esta manera la obtención de un gran número de nuevos y diferentes materiales híbridos.

4.2. ARTÍCULO ORIGINAL

A continuación, se adjunta el artículo original “Metal-organic framework@carbon hybrid magnetic material as an efficient adsorbent for pollutant extraction” de M. del Rio, G. Turnes y C. Palomino, así como su material suplementario, publicado en ACS Applied Materials & Interfaces 12 (2020) 6419-6425.

Enlace electrónico: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19722>

***CAPÍTULO 5.
OBTENCIÓN DE UN
CARBÓN POROSO
MAGNÉTICO
DERIVADO DE UNA
RED METALO-
ORGÁNICA MOF-74
MIXTA PARA SU
APLICACIÓN COMO
ADSORBENTE***



5. OBTENCIÓN DE UN CARBÓN POROSO MAGNÉTICO DERIVADO DE UNA RED METALO-ORGÁNICA MOF-74 MIXTA PARA SU APLICACIÓN COMO ADSORBENTE

5.1. INTRODUCCIÓN Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describe la obtención de un carbón de elevada porosidad, con morfología de nanobarras y propiedades magnéticas, a partir de una red metalo-orgánica MOF-74 mixta, que contiene zinc y hierro como centros metálicos. La red mixta actúa como precursora; el hierro proporciona propiedades magnéticas al carbón derivado y la eliminación selectiva de zinc tras el proceso de calcinación proporciona elevada porosidad al carbón resultante. El material obtenido se ha evaluado como adsorbente de los colorantes azul de metileno y naranja de metilo, así como de los disruptores endocrinos bisfenol A, 4-tert-butilfenol y 4-tert-octilfenol.

En primer lugar, se prepararon dos redes metalo-orgánicas de la familia MOF-74, una con zinc como centro metálico (MOF-74(Zn)) y otra con hierro y zinc en proporción 1:10 a temperatura ambiente (MOF-74(Zn/Fe)). La caracterización cristalográfica y morfológica demostró la obtención, en ambos casos, de materiales cristalinos con una estructura tipo MOF-74 y con una morfología de barras. La presencia y distribución homogénea de zinc y de hierro en la red mixta se confirmó mediante EDAX. Por otro lado, mediante espectroscopía infrarroja de molécula sonda, utilizando monóxido de carbono (CO) como sonda, se confirmó que tanto el hierro como el zinc se encuentran como centros metálicos formando parte de la estructura del MOF.

Para la obtención de los carbones porosos derivados, C-MOF-74(Zn) y C-MOF-74(Zn/Fe), se calcinaron a 1.000 °C las redes metalo-orgánicas sintetizadas previamente siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el capítulo anterior. La caracterización cristalográfica de los materiales obtenidos tras el proceso de calcinación demostró, en ambos casos, la pérdida de la estructura MOF-74 y, además, en el caso de la red MOF-74(Zn/Fe), la presencia de Fe metálico, con una estructura cúbica centrada en el cuerpo, y de carburo de hierro. El análisis EDAX de los carbones confirmó la ausencia de zinc en ambos materiales y la presencia de hierro en el carbón derivado de la red mixta. La morfología de los dos materiales se examinó mediante SEM y TEM y en las micrografías se pudo observar que, si bien el proceso de calcinación no afecta a la forma de las partículas de manera que los carbones derivados mantenían la misma que la de los MOFs precursores, si produce una reducción del tamaño. Por otro lado, la caracterización textural de ambos carbones, C-MOF-74(Zn) y C-MOF-74(Zn/Fe), demostró que, en ambos casos, se trataba de materiales microporosos que presentaban además una pequeña porción de mesoporosos con áreas superficiales de 1.280 y 860 m²/g y volumen de poro de 1,5 y 1,4 cm³/g, respectivamente. La menor porosidad observada para el C-MOF-74(Zn/Fe) es debida a la presencia de partículas de hierro en las cavidades de los poros.

A continuación, se evaluó la capacidad de extracción de los carbones preparados de dos colorantes orgánicos, el azul de metileno (MB) y el naranja de metilo (MO). Las isotermas de adsorción de MB y MO demostraron que el carbón C-MOF-74(Zn), debido a su mayor porosidad, presentaba una mayor capacidad de adsorción de ambos colorantes respecto al C-MOF-74(Zn/Fe). Sin embargo, las propiedades magnéticas de este último, que permiten su fácil recuperación tras el proceso de extracción en modo dispersivo mediante un campo magnético externo, lo convierten en un mejor adsorbente desde un punto de vista práctico. La capacidad máxima de adsorción del C-MOF-74(Zn/Fe) fue de 370 mg/g para el MB y de 239 mg/g para el MO, valores comparables o incluso mejores a los reportados en la literatura utilizando otros materiales magnéticos. La mayor capacidad de extracción obtenida para el colorante MB se pudo confirmar que se debe a la interacción electrostática favorable entre el carbón (cargado negativamente al pH de extracción) y el colorante catiónico (cargado positivamente al pH de extracción). Sin embargo, cabe destacar, que los estudios de extracción a diferentes pH demostraron que, en el proceso de extracción de ambos colorantes, las interacciones π - π contribuyen también de forma significativa.

El carbón magnético preparado, C-MOF-74(Zn/Fe), mantuvo una capacidad de extracción superior al 95%, tanto para el MB como para el MO, tras 5 ciclos de extracción de una disolución de 50 ppm de colorante, demostrando una elevada reciclabilidad. Además, se estudió su capacidad para tratar elevados volúmenes de agua, obteniéndose un 92% de extracción tras el tratamiento de 5 L de una disolución de 1 ppm de MB. Por otro lado, se evaluaron los posibles efectos de matriz, estudiando la capacidad de extracción de MB en 3 muestras de aguas subterráneas provenientes de pozos de Mallorca. Los valores obtenidos estaban comprendidos entre 337 y 350 mg/g, muy similares a los obtenidos en agua destilada, demostrando la aplicabilidad del carbón C-MOF-74(Zn/Fe) para tratar muestras reales.

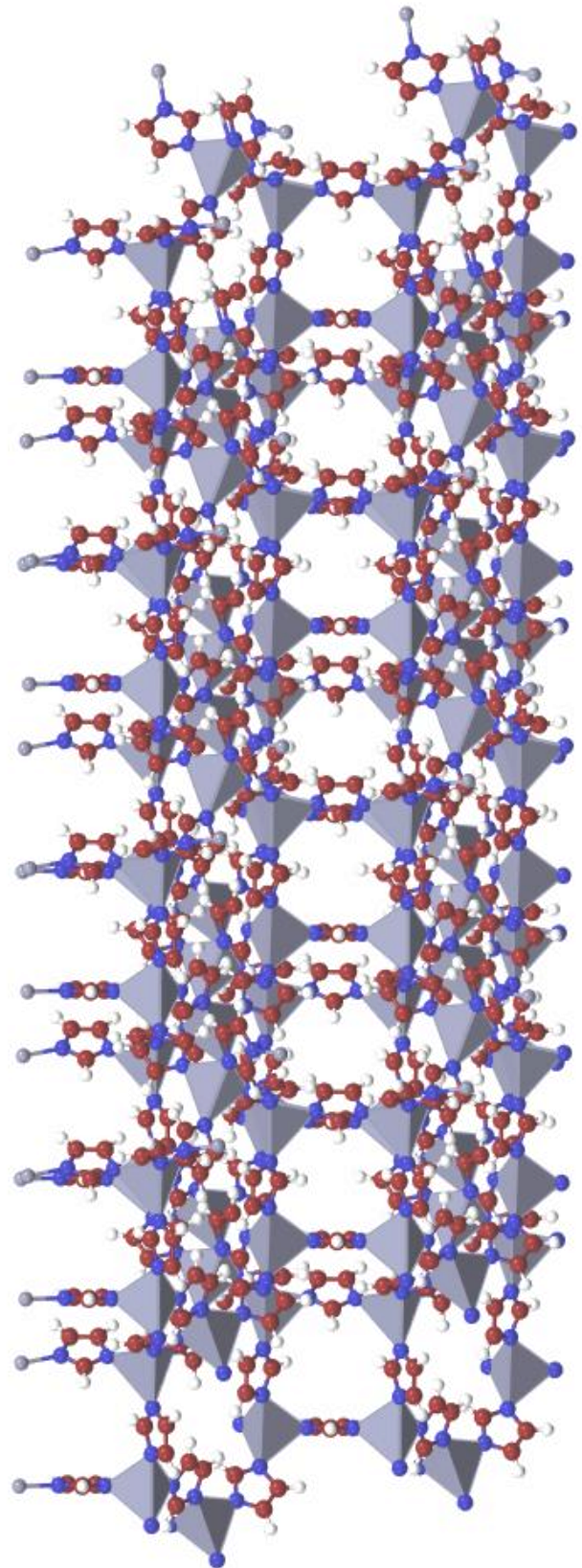
Considerando que en muestras reales pueden coexistir diversos contaminantes, se realizó una prueba de extracción de una mezcla de bisfenol A, 4-tert-butilfenol y 4-tert-octilfenol (50 ppm de cada fenol) utilizando el C-MOF-74(Zn/Fe). Se obtuvieron capacidades de extracción de entre un 95 y un 100% de los 3 compuestos fenólicos, probablemente debido a la existencia de interacciones π - π entre los anillos aromáticos de los fenoles y el carbón, confirmando de esta forma la versatilidad y el potencial del material preparado para la extracción de compuestos orgánicos contaminantes en aguas.

5.2. ARTÍCULO ORIGINAL

A continuación, se adjunta el artículo original “Zinc/Iron mixed-metal MOF-74 derived magnetic carbon nanorods for the enhanced removal of organic pollutants from water” de M. del Rio, J. C. Grimalt, G. Turnes y C. Palomino, así como su material suplementario, publicado en *Chemical Engineering Journal* 428 (2022) 131147.

Enlace electrónico: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131147>

***CAPÍTULO 6.
PREPARACIÓN DE
UNA MEMBRANA
IMPREGNADA CON
UN CARBÓN POROSO
DERIVADO DE LA
RED UIO-66 PARA LA
EXTRACCIÓN DE
CONTAMINANTES EN
AGUA***



6. PREPARACIÓN DE UNA MEMBRANA IMPREGNADA CON UN CARBÓN POROSO DERIVADO DE LA RED UiO-66 PARA LA EXTRACCIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUA

6.1. INTRODUCCIÓN Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta la preparación de una membrana impregnada con un carbón poroso derivado de la red metalo-orgánica UiO-66 y su aplicación en la extracción en flujo del colorante rodamina B y de los compuestos fenólicos 1-naftol, 2,4-dimetilfenol, 2,4-diclorofenol y bisfenol A, catalogados como contaminantes ambientales.

Para ello, en primer lugar, se llevó a cabo la síntesis de la red metalo-orgánica precursora UiO-66 mediante una reacción solvotermal. Seguidamente, el UiO-66 obtenido se calcinó a elevada temperatura en atmósfera inerte y se trató con ácido fluorhídrico para la obtención de un carbón poroso. Mediante difracción de rayos X se demostró que el proceso de calcinación conlleva la pérdida de la estructura del MOF precursor y la consecuente formación de un carbón con partículas de ZrO_2 . Además, se observó que el tratamiento con ácido produce una disminución de los picos correspondientes al ZrO_2 , indicando una disminución parcial del contenido en óxido. Esta reducción de la cantidad de ZrO_2 se confirmó mediante microscopía electrónica de transmisión y termogravimetría en aire.

La caracterización textural de los carbones preparados indicó que el proceso de calcinación provoca una disminución del área superficial y del volumen de poro, debido posiblemente al colapso parcial de la estructura. Sin embargo, tras el tratamiento del carbón con ácido, se produjo un incremento significativo tanto del área superficial como del volumen de poro, así como de la cantidad de mesoporos presentes en el carbón.

Una vez obtenidos, se estudió la capacidad de extracción de rodamina B de ambos carbones en *batch*. Aunque ambos mostraron ser buenos adsorbentes de la rodamina B, el carbón tratado con ácido demostró ser superior, logrando un 90% de extracción de una disolución de rodamina B en tan sólo 1 min (frente al 80% conseguido por el carbón no tratado) y una capacidad máxima de adsorción de 510 mg/g, valor tres veces superior al del carbón sin tratar y que se encuentra entre los más altos publicados en la literatura. La elevada capacidad de extracción obtenida se debe principalmente a la presencia de mesoporos en el carbón, que facilita la adsorción de la rodamina B, así como a las posibles interacciones π - π entre el carbón y la rodamina B.

Dada las excelentes propiedades de adsorción demostradas por el carbón tratado con ácido, se preparó con él una membrana a fin de estudiar también su capacidad de extracción en flujo. Para la preparación de la membrana, se llevó a cabo un recubrimiento de un filtro de Nylon comercial utilizando una dispersión formada por partículas del carbón poroso tratado con ácido y PVDF. La caracterización de la membrana obtenida

mediante difracción de rayos X, SEM y EDAX demostró la distribución homogénea del carbón en la membrana.

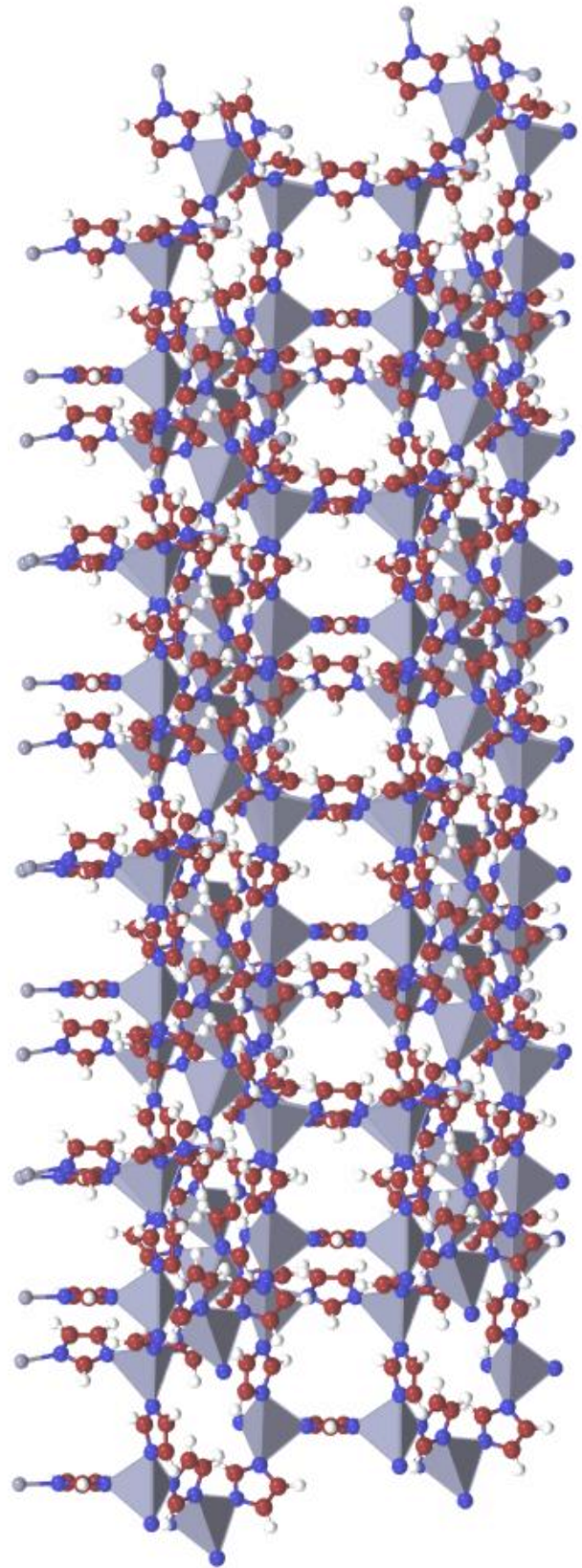
Los resultados obtenidos demostraron que la membrana de carbón tratado con ácido presenta excelente extracción en flujo, ya que permite tratar un volumen de 730 mL de una disolución de rodamina B (2 ppm) sin perder capacidad de adsorción. Cabe destacar que esta capacidad de extracción en flujo fue significativamente superior (75 veces mayor) a la obtenida haciendo uso de una membrana preparada de forma análoga, pero con un carbón comercial. Por otro lado, la membrana impregnada con el carbón tratado con ácido mostró además una elevada eficacia en la extracción simultánea de 1-naftol, 2,4-dimetilfenol, 2,4-diclorofenol y bisfenol A (100% de extracción para disoluciones de 10 ppm de cada compuesto fenólico) y una excelente reciclabilidad (~100% de adsorción de bisfenol A tras 10 ciclos de adsorción/desorción), demostrando la versatilidad y estabilidad de la misma.

6.2. ARTÍCULO ORIGINAL

A continuación, se adjunta el artículo original “UiO-66 derived etched carbon/polymer membranas: High-performance supports for the extraction of organic pollutants from water” de C. Palomino, M. F. Font, F. Maya, M. del Rio y G. Turnes, así como su material suplementario, publicado en *Chemical Engineering Journal* 346 (2018) 85-93.

Enlace electrónico: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.019>

*CAPÍTULO 7.
PREPARACIÓN DE
UN DISPOSITIVO
IMPRESO EN 3D
RECUBIERTO CON
UiO-66
FUNCIONALIZADO
CON PLATA PARA LA
EXTRACCIÓN DE
YODO
RADIOACTIVO EN
AGUA*



7. PREPARACIÓN DE UN DISPOSITIVO IMPRESO EN 3D RECUBIERTO CON UiO-66 FUNCIONALIZADO CON PLATA PARA LA EXTRACCIÓN DE YODO RADIOACTIVO EN AGUA

7.1. INTRODUCCIÓN Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta la síntesis en un solo paso de una red metalo-orgánica UiO-66 que contiene grupos sulfónicos y partículas de plata (UiO-66-SO₃H@Ag), su posterior incorporación a un dispositivo impreso en 3D, y el estudio de la capacidad de extracción del material, antes y después de su incorporación al dispositivo, de yodo radioactivo en agua.

La síntesis de la red metalo-orgánica UiO-66-SO₃H funcionalizada con plata se llevó a cabo mediante un proceso solvotermal, introduciendo nitrato de plata en la mezcla de reacción. A modo de comparación, se preparó la red UiO-66-SO₃H sin plata. La caracterización cristalográfica mediante difracción de rayos X demostró la formación de una estructura tipo UiO-66 y la incorporación de partículas de plata con una estructura cúbica centrada en las caras en el material UiO-66-SO₃H@Ag. La presencia y distribución homogénea de la plata en el material fue confirmada mediante EDAX.

El análisis textural mediante adsorción-desorción de N₂ mostró que el material UiO-66-SO₃H@Ag presentaba micro y mesoporosidad, y un área superficial y volumen de poro de 188 m²/g y 0,15 cm³/g, respectivamente, valores ligeramente inferiores a los del material UiO-66-SO₃H sin plata, indicando que la incorporación de la plata provoca una reducción de la porosidad del MOF.

Seguidamente, se evaluó la capacidad de adsorción de ¹³¹I de los materiales UiO-66-SO₃H y UiO-66-SO₃H@Ag para estudiar el efecto de la incorporación de plata en la extracción del radionúclido. En el caso del UiO-66-SO₃H sin funcionalizar, la capacidad de extracción de ¹³¹I fue de ~0,002 MBq/g, sin embargo, para el material UiO-66-SO₃H@Ag se obtuvo una capacidad de extracción de ~1 MBq/g, demostrando que la incorporación de plata mejora significativamente la extracción de yodo radioactivo. De acuerdo con trabajos publicados sobre otros materiales porosos funcionalizados con plata, este incremento en la capacidad de extracción de ¹³¹I del material funcionalizado con plata se debe probablemente a la oxidación de las partículas de plata presentes en el UiO-66-SO₃H@Ag y a su posterior interacción con el radioyodo, dando lugar a AgI.

Con el objetivo de mejorar el proceso de extracción del material UiO-66-SO₃H@Ag, se llevó a cabo la incorporación del sólido en un dispositivo impreso en 3D formado por una red de cubos siguiendo el mismo proceso de recubrimiento con PVDF explicado en el capítulo 6 de esta Tesis Doctoral. La caracterización mediante difracción de rayos X confirmó la correcta incorporación del UiO-66-SO₃H@Ag en el dispositivo

impreso en 3D mientras que el análisis de dicho dispositivo mediante microscopía electrónica de barrido mostró además que el dispositivo estaba completamente recubierto de una homogénea y densa capa del material.

Los estudios de extracción de ^{131}I por parte del dispositivo impreso en 3D impregnado con UiO-66-SO₃H@Ag demostraron que el dispositivo recubierto, a diferencia del no recubierto o del revestido con la red metalo-orgánica sin funcionalizar, permite la completa extracción del ^{131}I presente en disoluciones de este radionúclido de 50 Bq de actividad. Además, el dispositivo preparado presentó una buena reciclabilidad, ya que mantuvo la capacidad de extracción después de 3 ciclos. La aplicabilidad y versatilidad del dispositivo preparado se confirmó mediante la evaluación de su capacidad de extracción de ^{131}I en dos muestras reales de agua residual, una procedente del Hospital Universitario Son Espases, y otra de la depuradora EDAR-1 de Palma, con actividades de 131 y 51 Bq, respectivamente. Los resultados obtenidos (extracción de ^{131}I superior al 90% en ambos casos) demostraron el potencial del dispositivo para el tratamiento de muestras reales.

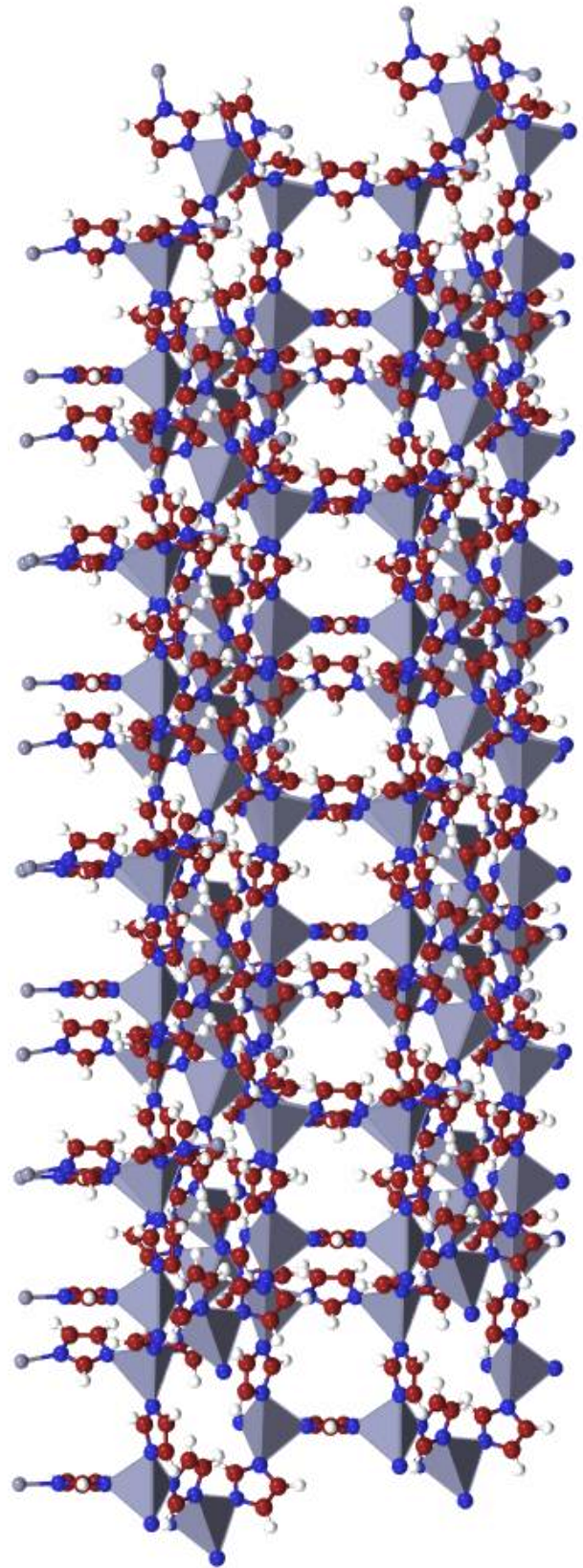
El estudio llevado a cabo demuestra las potencialidades que brinda la combinación de la impresión 3D con materiales porosos funcionales para la obtención de dispositivos fácilmente integrables y versátiles aplicables al tratamiento de aguas contaminadas.

7.2. ARTÍCULO ORIGINAL

A continuación, se adjunta el artículo original “Silver-functionalized UiO-66 metal-organic framework-coated 3D printed device for the removal of radioactive iodine from wastewaters” de M. del Rio, M. Villar, S. Quesada, G. Turnes, L. Ferrer y C. Palomino, así como su material suplementario, publicado en Applied Materials Today 24 (2021) 101130.

Enlace electrónico: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101130>

CONCLUSIONES



8. CONCLUSIONES

En la presente Tesis Doctoral se han desarrollado nuevos materiales basados en redes metalo-orgánicas con propiedades magnéticas o incorporados en soportes para su uso en la adsorción y eliminación de contaminantes emergentes y prioritarios en muestras acuosas de interés ambiental.

Se han optimizado los procesos de síntesis de diversas redes metalo-orgánicas, así como el proceso de obtención de carbones porosos y materiales derivados. En todos los casos, los materiales se han caracterizado adecuadamente con diferentes técnicas instrumentales. Los materiales preparados han demostrado tener una gran capacidad de adsorción de colorantes, compuestos fenólicos y del radionúclido ^{131}I , además de una elevada reciclabilidad, manteniéndola tras varios ciclos de adsorción-desorción, y con la ventaja adicional de ser fácilmente recuperables del medio acuoso debido a sus propiedades magnéticas o a su incorporación en soportes.

En primer lugar, se ha desarrollado un método sencillo para la obtención de un material magnético híbrido MOF@Carbón a partir de un carbón magnético derivado de un MOF. Para ello, se ha calcinado a alta temperatura la red MOF-74(Co) y se han utilizado las partículas de Co presentes en el carbón obtenido para hacer crecer la red ZIF-67 sobre el mismo, obteniendo de esta manera el material híbrido ZIF-67@C-MOF-74. Aplicando las condiciones de transformación previamente optimizadas (80 °C, 24 h y 20% en masa de 2-metilimidazol), el material híbrido obtenido presenta propiedades magnéticas, micro y mesoporos y una superficie específica y volumen de poro de 753 m^2/g y 0,35 cm^3/g , respectivamente, así como una capacidad de extracción de 180 mg/g , y una cinética de adsorción rápida, del colorante rojo congo. El ZIF-67@C-MOF-74 ha demostrado ser también química y térmicamente estable y fácilmente reutilizable, además de mostrar una alta eficiencia en la extracción de compuestos fenólicos, probando así su versatilidad para la extracción de distintos contaminantes de interés ambiental. La metodología desarrollada es fácilmente extensible a la obtención de otros materiales híbridos MOF@Carbón con un gran potencial en un gran número de campos de aplicación, como en la extracción o la catálisis.

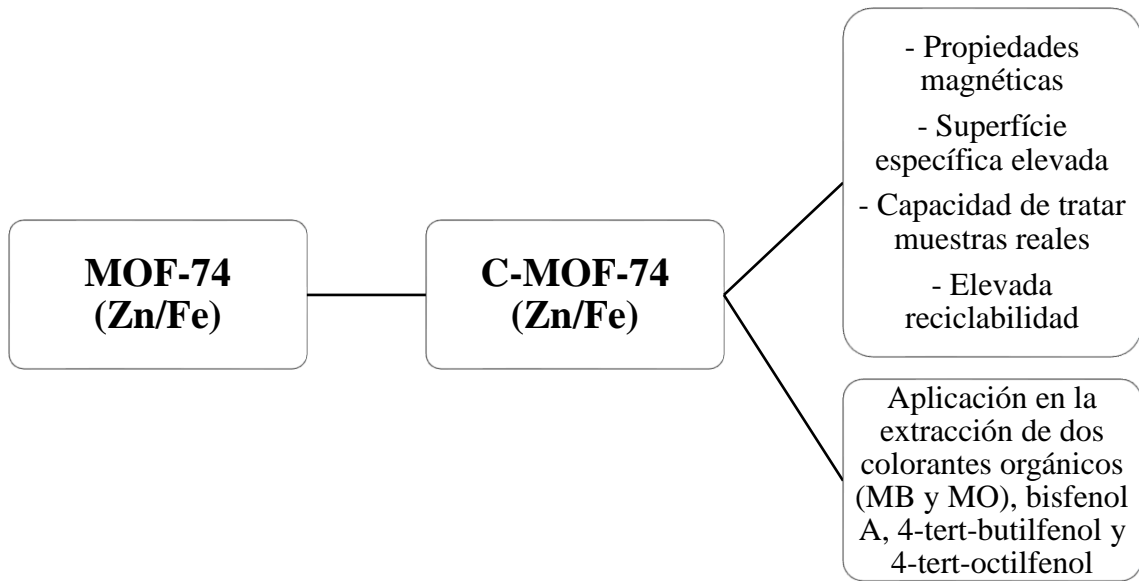
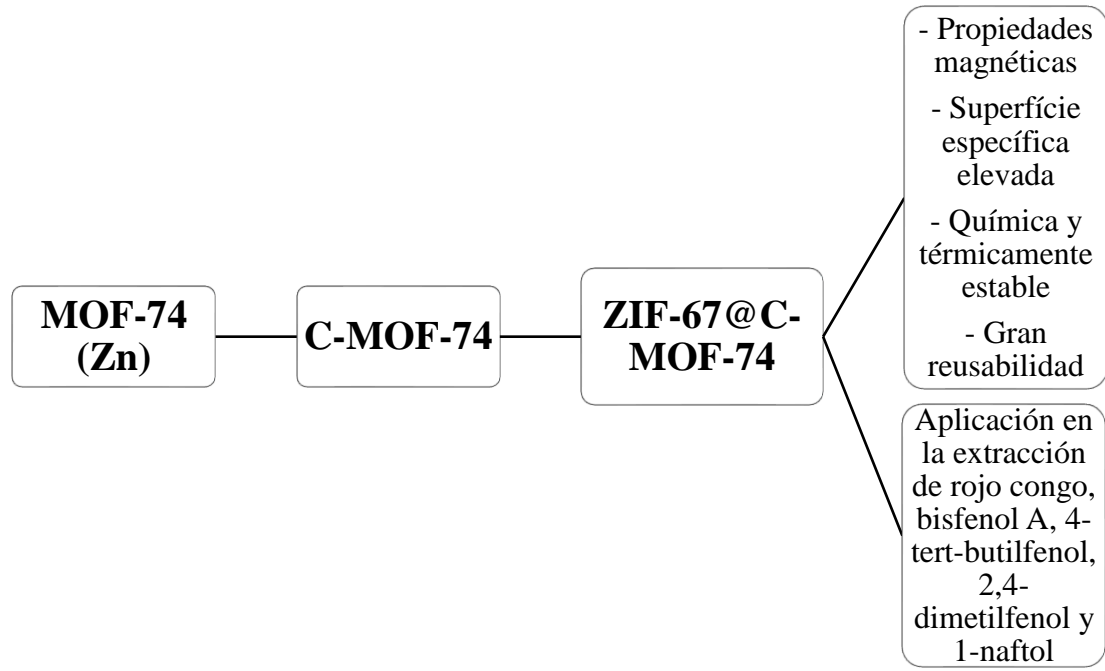
En segundo lugar, se ha obtenido un carbón poroso derivado de la red metalo-orgánica MOF-74 mixta, con zinc y hierro como centros metálicos. El carbón obtenido presenta propiedades magnéticas, una morfología de nanobarras, y un área superficial y volumen de poro de 860 m^2/g y 1,4 cm^3/g , respectivamente, con la presencia simultánea de micro y mesoporosidad. El C-MOF-74(Zn/Fe) se ha utilizado de forma eficaz como adsorbente de colorantes orgánicos, obteniendo valores máximos de capacidad de adsorción de 370 y 239 mg/g para el azul de metileno y el naranja de metilo, respectivamente, con la ventaja de su fácil recuperación tras la extracción mediante aplicación de un campo magnético externo. Se ha podido comprobar que tanto las interacciones electroestáticas como las interacciones π - π juegan un papel fundamental en el proceso de extracción de los colorantes estudiados. El carbón magnético obtenido presenta elevada reciclabilidad (5 ciclos de adsorción/desorción sin perder eficacia), capacidad para tratar grandes volúmenes de muestra y elevada aplicabilidad para tratar muestras reales. Además, se ha demostrado su eficacia para extraer de forma simultánea diferentes compuestos fenólicos considerados disruptores endocrinos, confirmando que se trata de un material con propiedades muy prometedoras para su utilización como

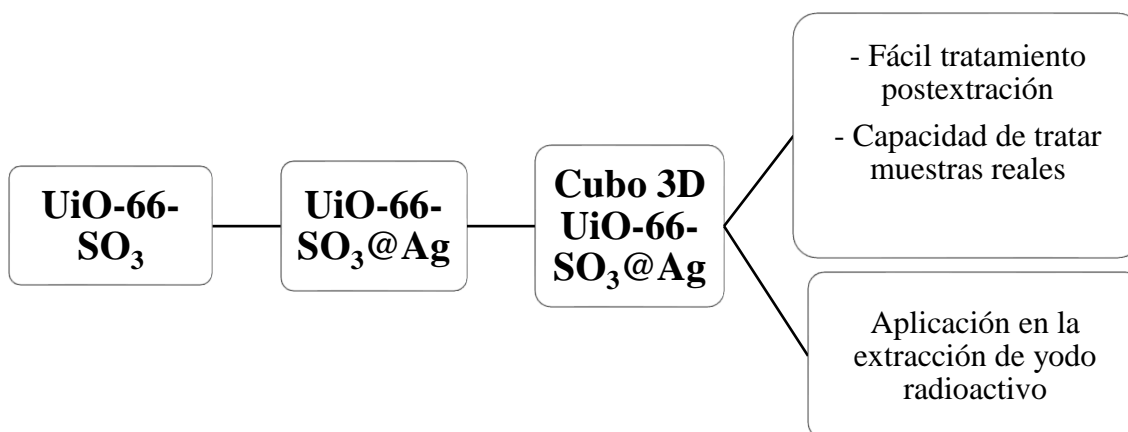
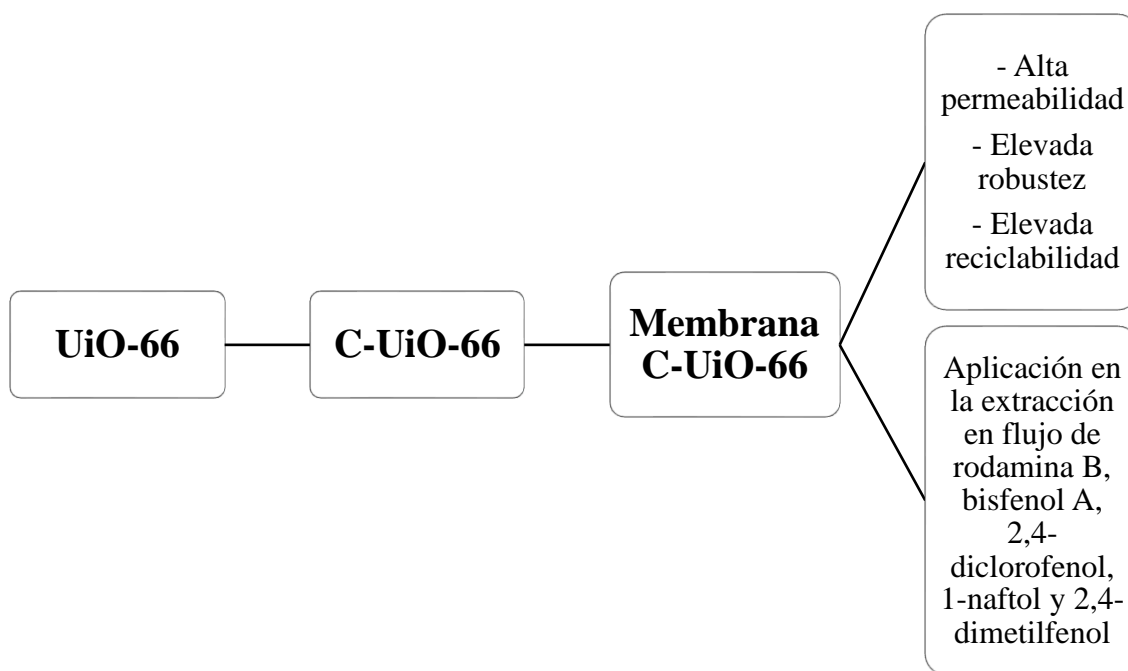
adsorbente de diferentes contaminantes orgánicos de interés ambiental de aguas residuales. Finalmente, el método desarrollado en este apartado se puede extender a la preparación de otros carbones porosos derivados de redes metalo-orgánicas mixtas que presenten nuevas estructuras y propiedades y tengan un gran potencial en un amplio rango de aplicaciones.

En tercer lugar, se ha optimizado el proceso de obtención de un carbón poroso derivado de la red metalo-orgánica UiO-66 mediante una calcinación a elevada temperatura, seguida de un tratamiento con ácido fluorhídrico. El carbón obtenido presenta partículas de ZrO_2 distribuidas homogéneamente en la estructura, micro y mesoporosidad y una superficie específica y volumen de poro de $1.550 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0,762 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Muestra también una rápida cinética de adsorción (99% de extracción en 1 min) y una capacidad de adsorción de hasta 510 mg/g de rodamina B, gracias a la facilidad de la rodamina B de entrar en los poros del carbón y a las interacciones π - π que se producen entre la estructura del carbón y los anillos aromáticos del contaminante. Se ha preparado además una membrana del carbón poroso derivado de la red UiO-66 mediante el recubrimiento de un filtro comercial de Nylon utilizando una suspensión en PVDF. La caracterización de la membrana ha demostrado la obtención de un material homogéneo, de elevada robustez, que permite llevar a cabo la extracción en flujo de contaminantes, aumentando así la aplicabilidad del carbón. Los estudios en flujo han determinado que la membrana presenta una elevada capacidad de extracción de rodamina B, siendo capaz de tratar hasta 730 mL de una disolución del contaminante antes de llegar al punto de saturación. Además, se ha demostrado que la membrana preparada es capaz de llevar a cabo la extracción simultánea de 4 compuestos fenólicos y se puede reutilizar al menos 10 veces sin perder su capacidad de extracción. Estos resultados sugieren que el carbón derivado del UiO-66 tratado con ácido y depositado en una membrana es un material muy prometedor a la hora de realizar extracciones en flujo de diferentes contaminantes orgánicos de interés ambiental.

En último lugar, se ha utilizado por primera vez la red metalo-orgánica UiO-66 con grupos sulfónicos funcionalizada con partículas de plata y depositada en un dispositivo impreso en 3D en la extracción de yodo radioactivo. El material UiO-66-SO₃H@Ag obtenido, que se ha sintetizado mediante una síntesis solvotermal en un solo paso, presentó una distribución homogénea de partículas de Ag en su estructura con una superficie específica y volumen de poro de $188 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Se estudió su capacidad de extracción de ^{131}I , obteniendo un valor de $\sim 1 \text{ MBq/g}$, el cual es significativamente superior al obtenido por el material sin funcionalizar con plata, confirmando que la presencia de la Ag es fundamental en el proceso de extracción. El dispositivo impreso en 3D con el UiO-66-SO₃H@Ag depositado ha demostrado también una buena capacidad de extracción de ^{131}I , con la ventaja de presentar un tratamiento postextracción mucho más sencillo que en el caso del material en polvo. Además, el dispositivo desarrollado es reutilizable al menos durante 3 ciclos de extracción y presenta una buena eficacia a la hora de tratar muestras reales de aguas contaminadas con ^{131}I .

En resumen, se han desarrollado diversos materiales avanzados derivados de redes metalo-orgánicas, tales como carbones porosos o materiales híbridos MOF@Carbón, y se han aplicado, tanto en polvo, como depositados en soportes, en la extracción de diversos contaminantes de interés ambiental. Los resultados obtenidos demuestran que todos los materiales preparados presentan un gran potencial para el tratamiento de aguas contaminadas.





Esquema. Resumen de los materiales preparados en esta Tesis Doctoral, así como de las principales ventajas que presentan y de su aplicabilidad.

CONCLUSIONS

In this Doctoral Thesis, new MOFs-based materials with magnetic properties or incorporated in supports have been developed for the adsorption and elimination of emerging and priority pollutants in aqueous samples of environmental interest.

The synthetic procedures of various metal-organic frameworks have been optimized, as well as the process to obtain porous carbons and derived materials from them. In all cases, the materials have been adequately characterized with different instrumental techniques. The prepared materials have been shown excellent adsorption capacity for dyes, phenolic compounds, and radionuclide ^{131}I , as well as high reusability, maintaining a high adsorption capacity after several adsorption-desorption cycles, and with the additional advantage to be easily retrievably from the aqueous medium due to their magnetic properties or their incorporation into supports.

First, a simple method to obtain a hybrid magnetic material MOF@Carbon from a MOF-derived magnetic carbon has been developed. A MOF-74(Co) metal-organic framework has been calcined at high temperature and the Co particles present in the structure of the resulting carbon have been used for the growth of the ZIF-67 framework on it, obtaining the hybrid material ZIF-67@C-MOF-74. Using transformation conditions previously optimized (80 °C, 24 h and 20 wt % of 2-methylimidazole), a hybrid magnetic material, with micro and mesopore properties, and a specific surface area and pore volume of 753 m²/g and 0,35 cm³/g, respectively, has been obtained. The hybrid material shows a high extraction capacity (180 mg/g) and fast kinetics adsorption of congo red. ZIF-67@C-MOF-74 is chemically and thermally stable and is easily reusable, and also shows high extraction efficiency of phenolic compounds, demonstrating its versatility for the extraction of different pollutants of environmental interest. This methodology is easily extensible to obtain others hybrid materials MOF@Carbon with great potential in a large number of applications, such as extraction or catalysis.

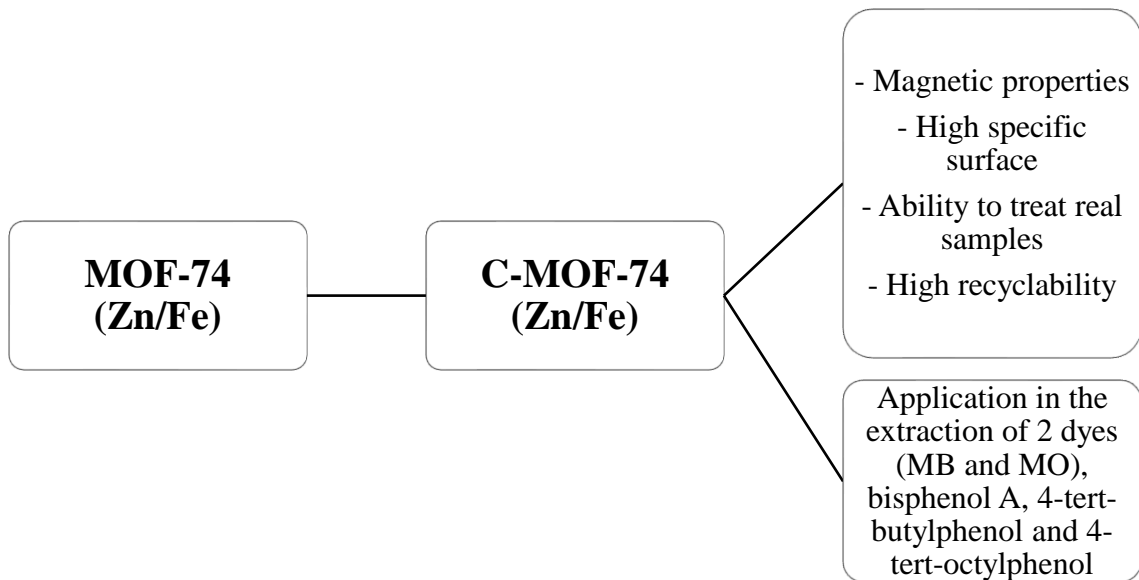
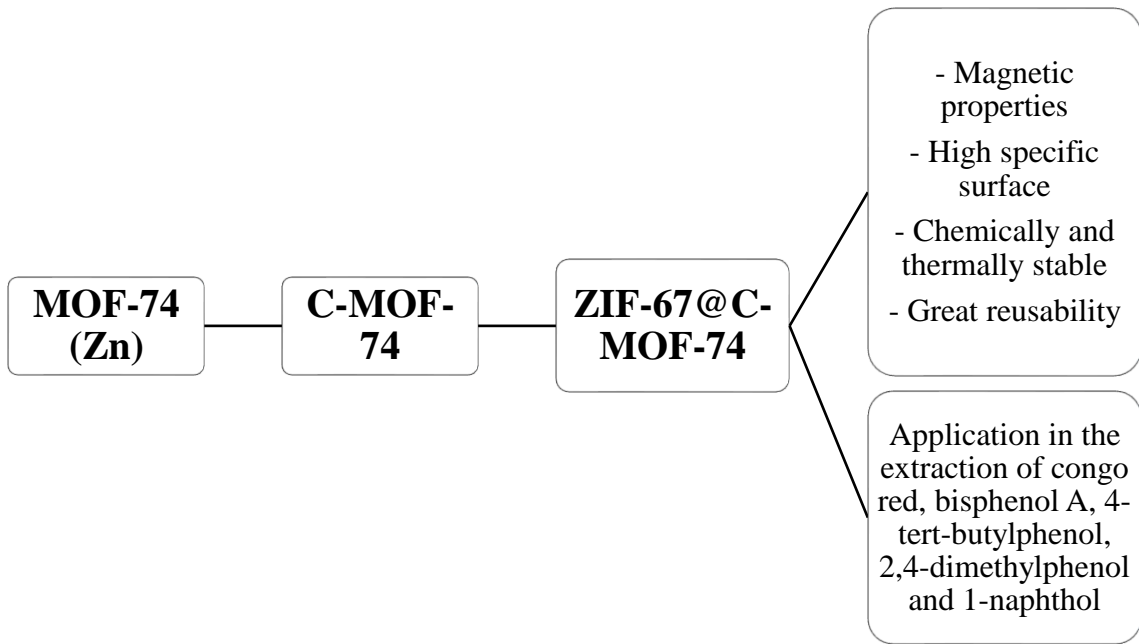
Second, a porous carbon derived from a mixed metal-organic framework MOF-74, with zinc and iron as metallic centers, has been obtained. The carbon shows magnetic properties, nanorods morphology, and surface area and pore volume of 860 m²/g and 1,4 cm³/g, respectively, with the simultaneous presence of micro and mesoporosity. C-MOF-74(Zn/Fe) has been effectively used as an adsorbent for organic dyes, obtaining maximum adsorption capacity values of 370 and 239 mg/g for methylene blue and methyl orange, respectively, and can be easily recovered after extraction by simply applying an external magnetic field. It was found that both electrostatic and π - π interactions play a fundamental role in the extraction process of the studied dyes. The obtained magnetic carbon shows high recyclability (5 adsorption-desorption cycles without losing efficiency), the capacity to treat large sample volumes and high applicability to treat real samples. In addition, its effectiveness to simultaneously extract different phenolic compounds, considered endocrine disruptors, has also been demonstrated, confirming the potential of the carbon as an adsorbent of different organic pollutants from wastewater. Finally, the method developed in this section can be extended to the preparation of others porous carbons derived from mixed metal-organic frameworks with new structures and properties and a great potential in a wide range of applications.

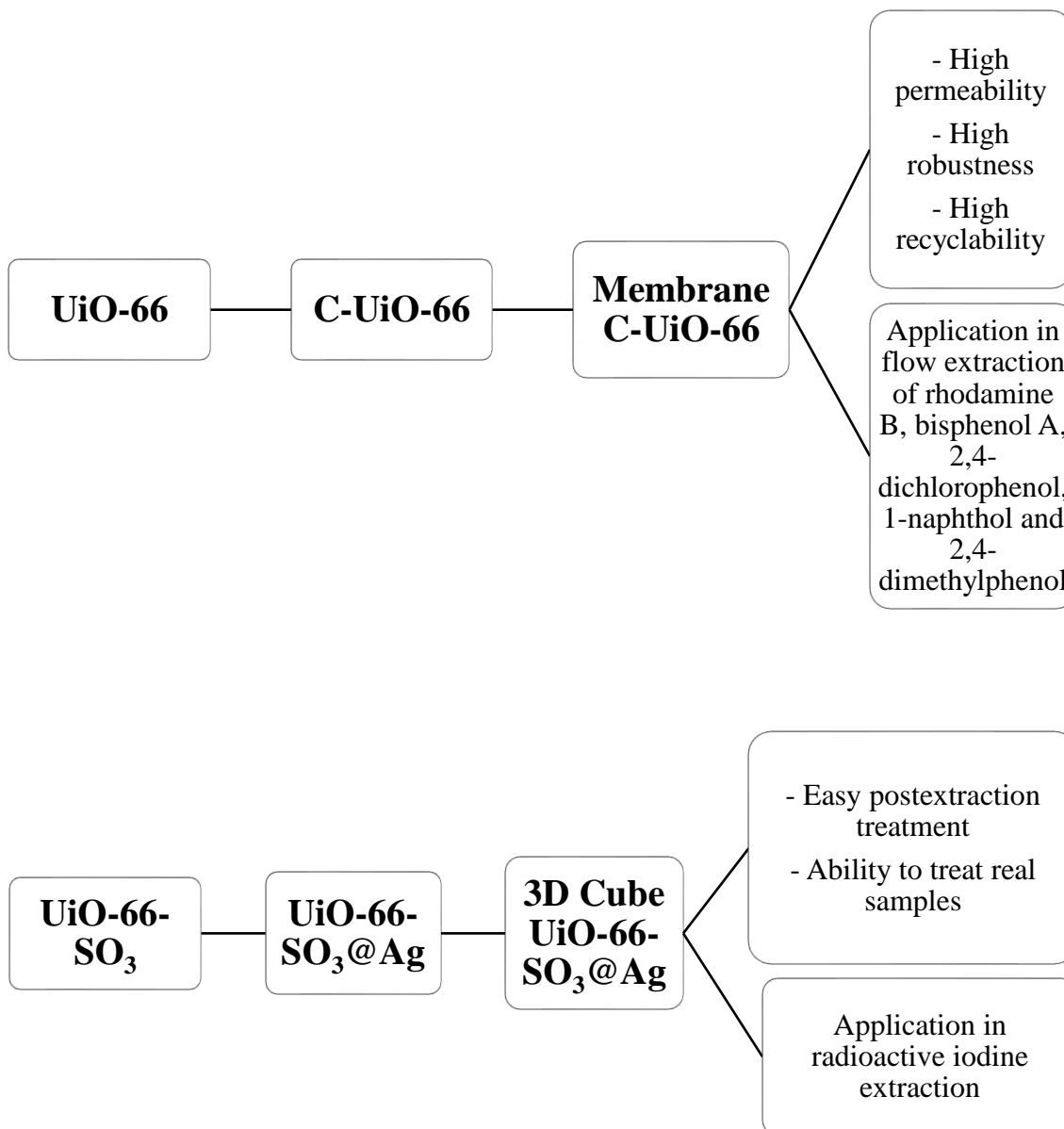
Third, synthetic procedure of a porous carbon derived from metal-organic framework UiO-66 by calcination at a high temperature, followed by a treatment with

hydrofluoric acid, has been optimized. The obtained carbon showed ZrO₂ particles homogeneously distributed in the structure, micro and mesoporosity and specific surface and pore volume of 1.550 m²/g and 0,762 cm³/g, respectively. It also shows high adsorption kinetics (99 % extraction in 1 min) and an outstanding maximum adsorption capacity of 510 mg/g of rhodamine B, due to the ease of access of rhodamine B to the pores of the carbon and the π - π interactions between carbon structure and aromatic rings of the pollutant. A membrane of the porous carbon derived from UiO-66 framework has been prepared by coating a commercial Nylon Filter using a suspension in PVDF. The characterization of the membrane has shown the obtaining of a homogeneous material, highly robust, which allows to carry out the flow extraction of pollutants, thus increasing the applicability of the carbon. Dynamic extraction studies have showed that the membrane has high extraction capacity of rhodamine B, being capable of treating up to 730 mL of pollutant solution before reaching the saturation point. Furthermore, it has been shown that the prepared membrane is capable to carry out the simultaneous extraction of 4 phenolic compounds and can be reused at least 10 times without losing its extraction capacity. These results suggest that the obtained UiO-66-derived carbon membrane is a very promising material to perform flow extractions of different organic pollutants of environmental interest.

Lastly, silver-functionalized UiO-66 with sulfonic groups and deposited in a 3D printed device has been used for the first time in radioactive iodine extraction. The obtained UiO-66-SO₃H@Ag, which has been synthesized by an easy one-pot solvothermal reaction, presents a homogeneous distribution of Ag particles in its structure and specific surface area and pore volume of 188 m²/g and 0,15 cm³/g, respectively. The developed material was tested for the extraction of ¹³¹I, obtaining an outstanding extraction capacity of ~1 MBq/g, which is significantly higher than the value obtained by the material without Ag particles, confirming the key role of the silver particles in the extraction process. The UiO-66-SO₃H@Ag-coated 3D printed device has also demonstrated good performance for the extraction of ¹³¹I, presenting an easy post-extraction treatment. In addition, the develop device is reusable for at least 3 extraction cycles and shows good efficiency to treat ¹³¹I contaminated real water samples.

To sum up, various advanced materials derived from metal-organic frameworks, such as porous carbons or MOF@Carbon hybrid materials have been developed and applied, in batch or deposited on supports, in the extraction of various pollutants of environmental interest. The obtained results show that all the prepared materials have great potential to treat polluted water.





Scheme. Summary of the materials prepared in this Doctoral Thesis, as well as their main advantages and their applicability.

TESIS DOCTORAL

2022

PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE MATERIALES
AVANZADOS DERIVADOS DE REDES METALO-
ORGÁNICAS PARA LA EXTRACCIÓN DE
CONTAMINANTES AMBIENTALES



Universitat
de les Illes Balears

Mateo del Rio Clar



Universitat
de les Illes Balears