



**Universitat**  
de les Illes Balears

# Materials derivats de xarxes metal·loorgàniques del tipus MIL-125 per al seu ús com adsorbents i fotocatalitzadors

Neus Crespí Sánchez

**Memòria del Treball de Fi de Màster**

Màster Universitari en Ciència i Tecnologia Química  
(Especialitat/Itinerari en Química i Física dels Materials)

de la

UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS

Curs Acadèmic 2017/2018

*Data: Setembre del 2018*

*Nom Tutor del Treball: Gemma Turnes Palomino*

*Nom Cotutor: Carlos Palomino Cabello*



# Resum

La creixent sensibilització respecte als efectes negatius que les activitats industrials i humanes tenen sobre el medi ambient i la salut pública ha donat lloc al desenvolupament de noves estratègies per a la mitigació de l'impacte que tenen aquestes activitats sobre l'entorn, convertint-lo en un dels reptes socials més importants en l'actualitat. Entre les estratègies proposades amb l'objectiu de minimitzar aquests efectes negatius i garantir el compliment de les normes de qualitat ambiental es troba el desenvolupament de materials que permetin la extracció i eliminació de contaminants ambientals.

Dins d'aquest context, en aquest treball s'ha dut a terme la preparació de carbons i òxids de titani porosos mitjançant la calcinació a diferents temperatures en atmosfera inert o en presència d'aire, respectivament, de la xarxa metal·loorgànica del tipus MIL-125-NH<sub>2</sub>. Els diferents materials obtinguts s'han caracteritzat mitjançant difracció de raigs X, microscòpia electrònica, termogravimetria i adsorció-desorció de nitrogen a 77 K, per tal de seleccionar el millor adsorbent i fotocatalitzador d'entre els materials preparats.

S'ha estudiat l'aplicabilitat del carbó seleccionat (C-MIL-125-1000) per a la extracció de 4-nitrofenol. El carbó presenta una capacitat d'adsorció màxima de 87 mg de 4-nitrofenol per gram de material, una cinètica d'extracció ràpida i es tracta, a més, d'un material fàcilment regenerable, que manté la seva capacitat d'extracció després de diversos cicles d'adsorció-desorció. Per altra banda, s'ha utilitzat un dels òxids de titani, TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450, per a la degradació fotocatalítica del blau de metilè. El material seleccionat assoleix la degradació completa del contaminant en un temps reduït (3 hores), demostrant així la seva eficiència fotocatalítica.

# Abstract

An increasing sensitivity about the negative effect that industrial and human activities have on the environment and public health has led to the development of new strategies to mitigate the impact that these activities have on the environment, having become one of the most important social challenges today. Among the proposed strategies to reduce these negative effects and ensure compliance of the environmental quality standards, the development of materials for the extraction and degradation of environmental pollutants is a promising alternative.

Bearing these in mind, we have prepared porous carbons and titanium oxides from a MIL-125-NH<sub>2</sub> metal-organic framework by the calcination at different temperatures, in inert atmosphere or in air, respectively. These materials have been characterized by powder X-ray diffraction, electron microscopy, thermogravimetry and nitrogen adsorption-desorption isotherms measured at 77 K, to select the best adsorbent and photocatalyst.

The application of the selected carbon (C-MIL-125-1000) for the extraction of 4-nitrophenol has been studied. The carbon exhibit fast adsorption kinetics and a maximum adsorption capacity of 87 mg/g of 4-nitrophenol, and it is also an easily recyclable material that maintains its extraction capacity after various adsorption-desorption cycles. On the other hand, one of titanium oxides, TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450, has been used for the photocatalytic degradation of methylene blue. The selected material achieves the complete degradation of the pollutant in a reduced time (3 hours), thus demonstrating its photocatalytic efficiency.

# ÍNDIX

1.	Introducció .....	2
1.1.	Xarxes metal·loorgàniques: Consideracions generals.....	2
1.1.1.	Definició.....	2
1.1.2.	Característiques.....	3
1.1.3.	Aplicacions.....	5
1.2.	Detalls estructurals de les xarxes metal·loorgàniques del tipus MIL-125-NH <sub>2</sub> .....	6
1.3.	Síntesi de xarxes metal·loorgàniques .....	7
1.4.	Preparació de carbons porosos a partir de xarxes metal·loorgàniques .....	7
1.5.	Preparació d'òxids derivats de xarxes metal·loorgàniques.....	8
1.6.	Fotocatàlisi heterogènia.....	8
1.7.	Antecedents i objectius del present treball.....	10
1.7.1.	Antecedents .....	10
1.7.2.	Objectius .....	11
2.	Tècniques instrumentals .....	13
2.1.	Difracció de raigs X .....	13
	Mètode experimental.....	13
2.2.	Adsorció física de gasos.....	14
2.2.1.	Adsorció física de nitrogen .....	14
2.2.2.	Superfície específica: mètode BET.....	17
2.3.	Microscòpia electrònica d'escombratge.....	19
	Mètode experimental.....	20
2.4.	Anàlisi termogravimètric .....	20
	Mètode experimental.....	20
2.5.	Espectroscòpia ultraviolada-visible .....	21
	Mètode experimental.....	21
2.6.	Espectroscòpia UV-Vis de reflectància difusa (DRUV-Vis) .....	21
	Mètode experimental.....	22
3.	Resultats i discussió.....	24
3.1.	Estudi de les xarxes metal·loorgàniques i els seus materials derivats .....	24
3.1.1.	Preparació de les mostres .....	24
3.1.1.1.	Síntesi de la xarxa metal·loorgànica MIL-125-NH <sub>2</sub> .....	24
3.1.1.2.	Obtenció dels carbons .....	24
3.1.1.3.	Obtenció dels òxids de titani. ....	25

3.1.2. Caracterització cristal·logràfica.....	26
3.1.2.1. Xarxa metal·loorgànica, MIL-125-NH <sub>2</sub> .....	26
3.1.2.2. Carbons, C-MIL-125-T .....	26
3.1.2.3. Òxids de titani, TiO <sub>2</sub> -MIL-125-T.....	28
3.1.3. Caracterització textural .....	29
3.1.3.1. Xarxa metal·loorgànica, MIL-125-NH <sub>2</sub> .....	29
3.1.3.2. Carbons, C-MIL-125-T .....	30
3.1.3.3. Òxids de titani, TiO <sub>2</sub> -MIL-125-T.....	32
3.1.4. Caracterització morfològica.....	33
3.1.4.1. Xarxa metal·loorgànica, MIL-125-NH <sub>2</sub> .....	33
3.1.4.2. Carbó, C-MIL-125-1000.....	33
3.1.4.3. Òxid de titani, TiO <sub>2</sub> -MIL-125-450 .....	34
3.2. Aplicació dels materials derivats .....	35
3.2.1. Aplicació a l'extracció de 4-nitrofenol .....	35
3.2.1.1. Estudi de la capacitat màxima d'adsorció del C-MIL-125-1000 .....	35
3.2.1.2. Estudi de la cinètica d'adsorció del carbó C-MIL-125-1000 .....	36
3.2.1.3. Estudi de la reciclabilitat del carbó C-MIL-125-1000 .....	37
3.2.2. Aplicació a la fotodegradació de blau de metilè.....	38
3.2.2.1. Obtenció de l'energia del band gap (E <sub>g</sub> ) de l'òxid de titani .....	38
3.2.2.2. Estudi de la fotodegradació del blau de metilè mitjançant el TiO <sub>2</sub> -MIL-125-450 .....	39
4. Conclusions .....	42
5. Bibliografia .....	44

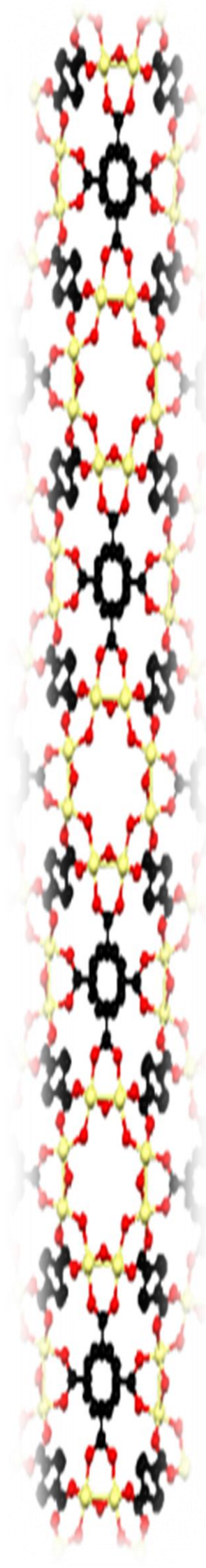
# ÍNDEX DE FIGURES I TAULES

<b>Figura 1.1.</b> Formació de l'esquelet estructural de xarxes metal·loorgàniques amb agregats metàl·lics com a component inorgànic .....	<b>2</b>
<b>Taula 1.1.</b> Propietats texturals d'alguns MOFs .....	<b>3</b>
<b>Figura 1.2.</b> Representació esquemàtica del procés per a l'obtenció de centres metàl·lics descoordinats .....	<b>3</b>
<b>Figura 1.3.</b> Representació esquemàtica de l'estructura bàsica de: a) Una xarxa metal·loorgànica no interpenetrada i b) una xarxa interpenetrada .....	<b>4</b>
<b>Taula 1.2.</b> Principals tipus de lligands presents en les distintes tipologies de MOFs .....	<b>5</b>
<b>Figura 1.4.</b> Detall de l'estructura MIL-125: agregat d'octaedres $TiO_6$ units per lligands tereftalat .....	<b>6</b>
<b>Figura 1.5.</b> Estructura de les xarxes metal·loorgàniques del tipus MIL-125.....	<b>6</b>
<b>Figura 1.6.</b> Diagrama del procés fotocatalític sobre la superfície d'un semiconductor d'òxid metàl·lic (MO).....	<b>9</b>
<b>Figura 2.1.</b> Geometria Bragg-Brentano del difractòmetre .....	<b>14</b>
<b>Taula 2.1.</b> Condicions experimentals utilitzades per a l'obtenció dels difractogrames .....	<b>14</b>
<b>Figura 2.2.</b> Classificació de les isoterms d'adsorció segons la IUPAC.....	<b>16</b>
<b>Figura 2.3.</b> Tipus de bucles d'histerèsis .....	<b>17</b>
<b>Figura 2.4.</b> Diagrama del microscopi electrònic d'escombratge (SEM) .....	<b>20</b>
<b>Figura 2.5.</b> Esquema de la termobalança SDT 2960 .....	<b>21</b>
<b>Figura 3.1.</b> Programa de calcinació per a la obtenció dels distints carbons derivats .....	<b>25</b>
<b>Figura 3.2.</b> Programa de calcinació per a la obtenció dels distints òxids derivats .....	<b>25</b>
<b>Figura 3.3.</b> Difractograma de raigs X de la mostra MIL-125-NH <sub>2</sub> .....	<b>26</b>
<b>Figura 3.4.</b> Difractogrames de raigs X de les mostres C-MIL-125-T .....	<b>27</b>
<b>Figura 3.5.</b> Difractogrames de raigs X de les mostres TiO <sub>2</sub> -MIL-125-T.....	<b>28</b>
<b>Taula 3.1.</b> Proporció d'anatasa present en les diferents mostres de TiO <sub>2</sub> -MIL-125-T .....	<b>29</b>
<b>Figura 3.6.</b> Isotherma d'adsorció-desorció de nitrogen a 77 K sobre la mostra MIL-125-NH <sub>2</sub> .....	<b>30</b>
<b>Figura 3.7.</b> Isothermes d'adsorció-desorció de nitrogen a 77 K sobre les mostres C-MIL-125-T.....	<b>31</b>
<b>Taula 3.2.</b> Superfície específica i volum de porus dels carbons en estudi .....	<b>31</b>
<b>Figura 3.8.</b> Isothermes d'adsorció-desorció de nitrogen a 77 K sobre les mostres TiO <sub>2</sub> -MIL-125-T .....	<b>32</b>
<b>Taula 3.3.</b> Superfície específica i volum de porus dels òxids en estudi .....	<b>32</b>

<b>Figura 3.9., 3.10.</b> Micrografia electrònica de la mostra MIL-125-NH <sub>2</sub> .....	<b>33</b>
<b>Figura 3.11., 3.12.</b> Micrografia electrònica de la mostra C-MIL-125-1000.....	<b>33</b>
<b>Figura 3.13.</b> Mapa EDAX de distribuci3 del titani en la mostra C-MIL-125-1000.....	<b>34</b>
<b>Figura 3.14., 3.15.</b> Micrografia electrònica de la mostra TiO <sub>2</sub> -MIL-125-450.....	<b>34</b>
<b>Figura 3.16.</b> Mapa EDAX de distribuci3 del titani en la mostra TiO <sub>2</sub> -MIL-125-450.....	<b>35</b>
<b>Figura 3.17.</b> Representaci3 de la quantitat de 4-nitrofenol adsorbit per g de carb3 en funci3 de la concentraci3 de colorant a l'equilibri .....	<b>36</b>
<b>Figura 3.18.</b> Ajust de les dades experimentals a la isoterma de Langmuir, utilitzant l'equaci3 linealitzada .....	<b>36</b>
<b>Figura 3.19.</b> Representaci3 del percentatge de 4-nitrofenol adsorbit en funci3 del temps d'adsorci3 .....	<b>37</b>
<b>Figura 3.20.</b> Ajust de les dades experimentals a l'equaci3 de pseudo-segon ordre, utilitzant l'equaci3 linealitzada .....	<b>37</b>
<b>Figura 3.21.</b> Representaci3 de la quantitat de colorant adsorbit en funci3 dels diferents cicles realitzats .....	<b>38</b>
<b>Figura 3.22.</b> Espectre UV-Vis de reflectància difusa de la mostra TiO <sub>2</sub> -MIL-125-450 .....	<b>39</b>
<b>Figura 3.23.</b> Representaci3 de la degradaci3 del blau de metilè en funci3 del temps de fotocàtÀlisis. Es representa tant el període inicial d'adsorci3 com el de fotocàtÀlisis .....	<b>40</b>



# 1. Introducció



# 1. Introducció

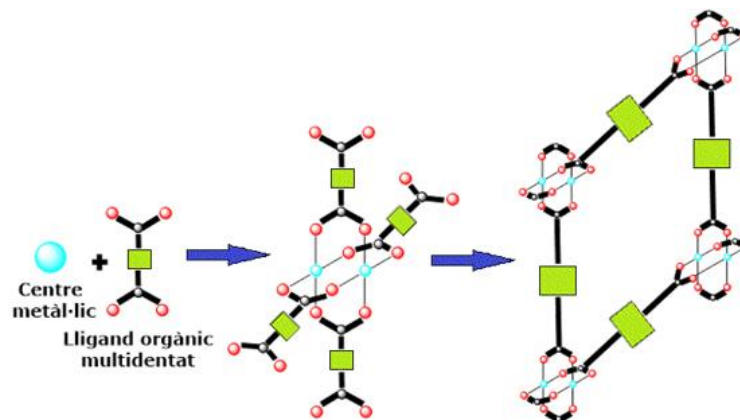
## 1.1. Xarxes metal·loorgàniques: Consideracions generals

Històricament, materials porosos inorgànics com zeolites i sílices mesoporoses han estat molt estudiats i se'ls han trobat múltiples aplicacions en diverses àrees com per exemple en l'emmagatzematge i la separació de gasos, l'intercanvi iònic, la catàlisi o l'adsorció de contaminants, entre d'altres.<sup>1-5</sup> En els darrers anys, una nova generació de materials, les xarxes metal·loorgàniques (MOFs, *Metal-Organic Frameworks*) ha comparegut com a una important classe de sòlids porosos amb múltiples potencials aplicacions.<sup>6-8</sup>

### 1.1.1. Definició

Els MOFs es caracteritzen per ser sòlids cristal·lins formats per la unió de centres o agregats metàl·lics mitjançant lligands orgànics multidentats (*figura 1.1*). Com a resultat d'aquesta unió s'obtenen estructures mono-, bi- o tridimensionals molt obertes, amb sistemes de porus ordenats, i amb superfícies específiques i porositat molt elevades.

Encara que les xarxes metal·loorgàniques es coneixen des de fa varies dècades, els MOFs començaren a despertar un major interès científic en els anys 90 després de que es demostrés, mitjançant tècniques d'adsorció de gasos, que aquests materials podien exhibir una porositat permanent.<sup>9</sup> Gràcies a això, en l'actualitat són objecte d'estudi per part de nombrosos grups d'investigació.



*Figura 1.1. Formació de l'esquelet estructural de xarxes metal·loorgàniques amb agregats metàl·lics com a component inorgànic.*

A diferència d'altres materials porosos, com ara les zeolites, que en general es preparen amb l'ús de molècules plantilla o agents directores d'estructura, els porus i cavitats dels MOFs estan determinats únicament per les característiques geomètriques de les seves unitats bàsiques de construcció, és a dir, els lligands orgànics i els agregats metàl·lics.<sup>10-13</sup>

## 1.1.2. Característiques

La majoria dels MOFs presenten estructures obertes que poden arribar a assolir superfícies específiques i volum de porus de fins al voltant de 7000 m<sup>2</sup>/g i 4,40 cm<sup>3</sup>/g, respectivament (*taula 1.1*).<sup>7,14,15</sup> Encara que, degut a la seva elevada superfície i porositat, gran part del volum total d'aquests materials és espai buit, les xarxes metal·loorgàniques presenten, a més, una moderada estabilitat tèrmica.

Taula 1.1. Propietats texturals d'alguns MOFs		
Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)*
IRMOF-1	3362	1,23
MOF-74	950	0,39
MOF-177	4500	1,07
MIL-53 (Cr)	1100	0,56
MIL-100	2700	1,00
MIL-101	5500	1,90
NU-110E	7140	4,40
HKUST-1	1239	0,62
RhoZMOF	615	0,47
SodMOF	361	0,25
MOF-210	6240	3,60

\*Volum lliure calculat a partir de l'estructura cristal·lina.<sup>10</sup>

La major part de les xarxes metal·loorgàniques presenten un sistema ordenat de canals i cavitats amb un diàmetre que varia entre 0,5 i 3,5 nm. Ara bé, la mida del porus és molt variada i depèn en gran mesura de la naturalesa i la longitud de les molècules de lligands utilitzades, així com de la química de coordinació dels centres metàl·lics presents.

Els centres metàl·lics presents en algunes estructures metal·loorgàniques poden estar coordinats a una o més molècules de dissolvent. Mitjançant un tractament tèrmic adequat aquestes molècules poden ser eliminades, de manera que, sempre que aquest tractament no vagi acompanyat d'una alteració de l'estructura, s'obtenen xarxes cristal·lines amb centres metàl·lics descoordinats (*figura 1.2*).<sup>16</sup> La presència d'aquests àtoms metàl·lics coordinativament insaturats a l'interior dels porus afavoreix la interacció amb molècules hoste, com adsorbats o reactius.

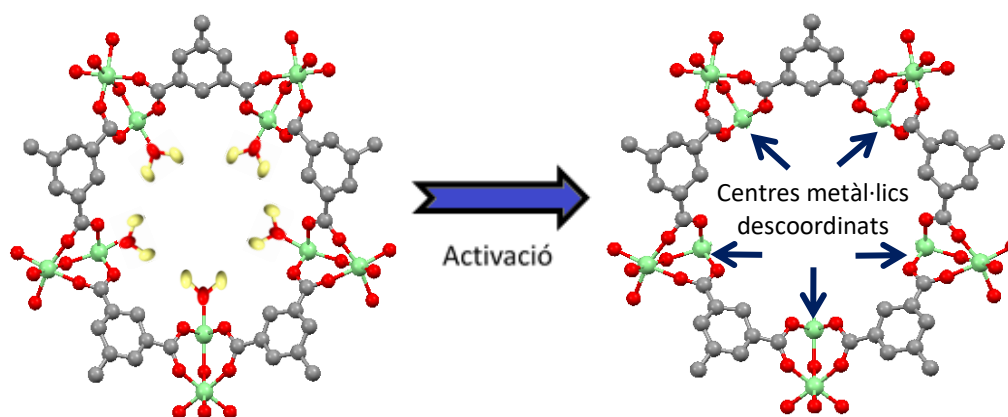
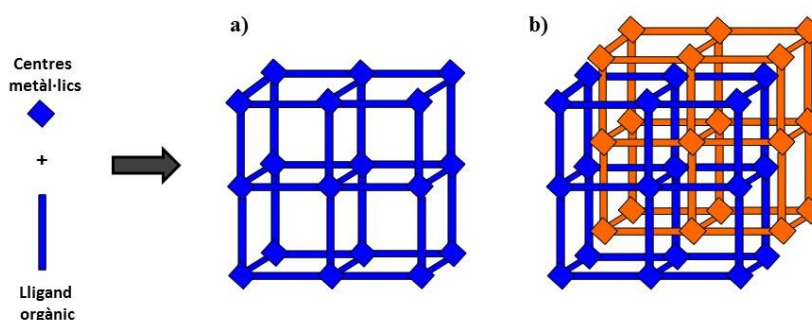


Figura 1.2. Representació esquemàtica del procés per a l'obtenció de centres metàl·lics descoordinats.

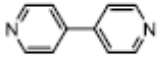
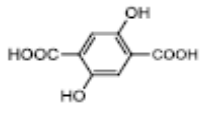

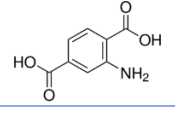
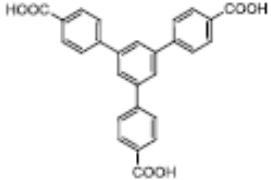
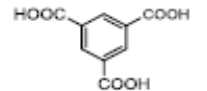

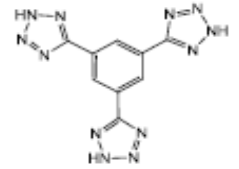
L'augment de la longitud dels lligands es tradueix, en ocasions, en l'aparició de xarxes interpenetrades en la que dos o més xarxes es troben físicament entrecruades dividint els porus més grans en varis més petits (*figura 1.3*).<sup>16,17</sup> Aquest tipus de xarxes solen presentar una major estabilitat tèrmica i mecànica. A més, pel fet de subdividir el porus, s'obtenen porus més petits que afavoreixen la interacció amb certs adsorbats i poden permetre la discriminació per mida de certes molècules.



*Figura 1.3. Representació esquemàtica de l'estructura bàsica de: a) Una xarxa metal·loorgànica no interpenetrada i b) una xarxa interpenetrada.*

La naturalesa dels centres metàl·lics presents en les xarxes metal·loorgàniques és molt variada, essent les xarxes metal·loorgàniques constituïdes per metalls de transició<sup>18-20</sup> les més abundants. Ara bé, en els darrers anys, també podem trobar MOFs formats per metalls alcalins<sup>21</sup> o alcalinoterris<sup>22</sup> com el liti o el magnesi, com a resultat de la recerca de materials lleugers per al seu ús com a sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen,<sup>23</sup> per metalls de transició interna, conseqüència de la gran potencialitat de les propietats òptiques que presenten algunes de les xarxes metal·loorgàniques obtingudes a partir d'ells,<sup>24</sup> i per elements del bloc *p* (principalment alumini, gal·li i estany).<sup>25</sup>

A aquesta diversitat, també contribueix, la gran quantitat de lligands orgànics diferents que es poden utilitzar per unir els centres o agregats metàl·lics (*taula 1.2*).<sup>26,27</sup> Inicialment, gran part dels esforços en aquest camp es varen dirigir a la utilització de lligands que s'enllaçaven a través dels àtoms d'oxigen, fonamentalment lligands que incloïen grups carboxilats, entre els que es poden destacar diversos àcids dicarboxílics.<sup>28,29</sup> Ara bé, aquests lligands originen, generalment, xarxes metal·loorgàniques inestables degut a la seva elevada sensibilitat a la hidròlisi. Per aquest motiu, actualment, es proposa la substitució dels lligands carboxilats per lligands nitrogenats del tipus pirazol<sup>30</sup> i tetrazolè.<sup>31</sup> L'ús d'aquest tipus de lligands permet generalment l'obtenció de MOFs més estables tant tèrmicament com químicament. A més, a aquesta varietat contribueix la possibilitat de dur a terme la funcionalització química, tant dels lligands orgànics com del centres metàl·lics, mitjançant un procediment post-sintètic.<sup>32,33</sup> Aquest tipus de modificació permet introduir una gran varietat de grups funcionals a les xarxes d'aquests sòlids donant lloc a xarxes metal·loorgàniques multivariades,<sup>34</sup> el que resulta de gran interès, degut a que permet l'obtenció de materials multifuncionals amb millors prestacions. Reflex d'aquesta diversitat són les més de 70000 estructures diferents de MOFs que s'han resolt en els darrers anys.<sup>11</sup>

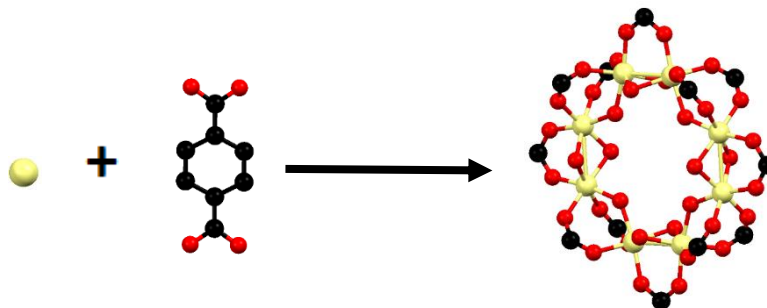
<b>Taula 1.2. Principals tipus de lligands presents en les distintes tipologies de MOFs</b>		
<b>Nom</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Estructura</b>
<b>4-4'-Bipiridina</b>	4,4-bpy	
<b>Àcid 2,5-dihidroxi-tereftàlic</b>	H <sub>2</sub> -dhbdc	
<b>Àcid tereftàlic</b>	H <sub>2</sub> bdc	
<b>Àcid amino-tereftàlic</b>	H <sub>2</sub> bdc-NH <sub>2</sub>	
<b>1,3,5-tris-(4-carboxifenil)benzè</b>	H <sub>3</sub> btb	
<b>Àcid 1,3,5-benzètricarboxílic</b>	H <sub>3</sub> btc	
<b>2-metilimidazol</b>	HMIIm	
<b>1,3,5-tris-(2H-tetrazol-5-il)benzè</b>	H <sub>3</sub> btt	

### 1.1.3. Aplicacions

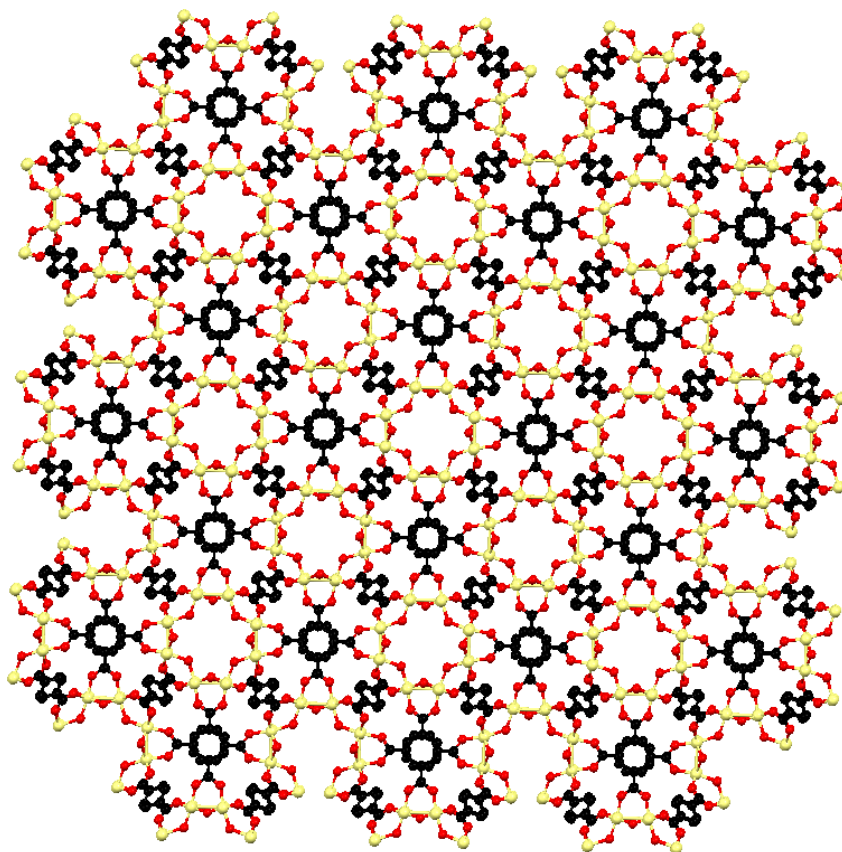
Gràcies a les característiques esmentades: elevada superfície específica i porositat, estructura i composició química variables, així com l'habilitat d'adsorbir diferents molècules en els seus porus; les xarxes metal·loorgàniques són materials molt versàtils amb potencials aplicacions en camps molt diferents com per exemple la separació i emmagatzematge de gasos (especialment hidrogen, metà i diòxid de carboni),<sup>35-37</sup> la catàlisi heterogènia,<sup>27,38-40</sup> el seu ús com a sensors químics<sup>26,41</sup> o l'emmagatzematge i alliberació de fàrmacs.<sup>42,43</sup> En els darrers anys, s'han proposat també les primeres aplicacions analítiques d'aquest tipus de materials,<sup>44-47</sup> que han demostrat la seva utilitat en totes les etapes del procés analític, des de la preparació de mostres,<sup>48-50</sup> fins a la separació<sup>51,52</sup> i detecció d'analits.<sup>53,54</sup>

## 1.2. Detalls estructurals de les xarxes metal·loorgàniques del tipus MIL-125-NH<sub>2</sub>

La xarxa metal·loorgànica MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> pertany a la família de xarxes metal·loorgàniques denominada MIL-125 (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*) i cristal·litza en el sistema tetragonal. La seva estructura cristal·lina es pot descriure com la unió en tres dimensions d'octàmers cíclics d'octaedres TiO<sub>6</sub> connectats mitjançant lligands tereftalat (*figures 1.4 i 1.5*). El resultat és una estructura porosa que conté dos tipus de cavitats de 12 i 6 Å a les que s'hi accedeix a través d'anells que presenten un diàmetre que es troba dins l'interval de 5 a 7 Å.<sup>38,55</sup> En el cas d'utilitzar el 2-aminotereftalat com a lligand s'obté la xarxa metal·loorgànica MIL-125-NH<sub>2</sub>, que és isoestructural al MIL-125.



*Figura 1.4. Detall de l'estructura MIL-125: agregat d'octaedres TiO<sub>6</sub> units per lligands tereftalat. Els àtoms de carboni i oxigen s'han representat en negre i vermell, respectivament, mentre que el metall s'ha representat en groc.*



*Figura 1.5. Estructura de les xarxes metal·loorgàniques del tipus MIL-125. El codi de colors és el mateix que el de la figura anterior.*

L'estructura tetragonal quasi cúbica d'aquest tipus de xarxes metal·loorgàniques també es pot descriure com un empaquetament cúbic centrat en les cares (ccc) d'octàmers cíclics d'octaedres de titani que comparteixen vèrtexs o arestes. L'índex de coordinació d'aquestes unitats és 12 donant lloc a estructures molt estables i compactes.<sup>56</sup>

### 1.3. Síntesi de xarxes metal·loorgàniques

Degut a la gran varietat de MOFs existents, no hi ha un mètode universal de preparació dels mateixos. De fet, els procediments de síntesis d'aquests tipus de materials són molt variats. Tot i això, per norma general, els MOFs són preparats pel mètode solvotermal,<sup>57</sup> el qual consisteix en el creixement lent dels cristalls a partir d'una dissolució de precursors orgànics i inorgànics a una pressió, temperatura i pH determinats.

En la síntesi poden influir moltes variables, essent les principals a tenir en compte:

1. La temperatura, que pot oscil·lar des de temperatura ambient fins a uns 250 °C.
2. La pressió, autogenerada dins l'autoclau i que depèn de la temperatura de síntesi.
3. La naturalesa dels components, tant de la sal metàl·lica com del lligand orgànic, i la seva concentració relativa.
4. El pH, que pot variar en un ampli interval depenent de la xarxa metal·loorgànica que es desitgi preparar.
5. El temps de reacció, el qual pot variar des d'hores a dies.
6. La naturalesa del dissolvent emprat.

S'ha de dir que, encara que el mètode solvotermal sigui el més utilitzat, presenta alguns inconvenients. Els més importants són l'elevat temps de reacció i la dificultat de utilitzar-lo per a la síntesi a gran escala. Com a conseqüència d'això s'han desenvolupat altres procediments de síntesi que requereixen menys temps de reacció i una menor quantitat de dissolvent. Entre aquests nous mètodes de síntesi es troben la síntesi sonoquímica,<sup>58</sup> electroquímica,<sup>59</sup> mecanoquímica<sup>60</sup> i la síntesi mitjançant aplicació de microones.<sup>61</sup> Actualment, aquest darrer procediment es presenta com una de les millors alternatives pel fet que permet obtenir MOFs en temps molt reduïts (minuts) i amb un major control sobre la morfologia i la mida dels cristalls obtinguts.

Per tal de controlar la morfologia dels cristalls es pot afegir a la mescla de síntesi moduladors,<sup>62</sup> els quals competeixen pel centre metàl·lic amb els lligands que formen la xarxa metal·loorgànica modificant així les velocitats de nucleació i creixement i, en conseqüència, la forma i mida final dels cristalls.

### 1.4. Preparació de carbons porosos a partir de xarxes metal·loorgàniques

Els carbons porosos són un dels materials porosos més utilitzats en la indústria com a adsorbents degut a la seva elevada superfície específica i alta estabilitat tèrmica i química. A fi de millorar les propietats dels carbons porosos, s'han proposat diferents mètodes de síntesi.<sup>63,64</sup> Entre ells, la síntesi mitjançant l'ús de precursors orgànics com a plantilles<sup>65,66</sup> es considera un mètode eficaç per a l'obtenció de carbons porosos, permetent obtenir carbons nanoporosos que presenten estructures ordenades, una elevada superfície específica i una distribució de



mida de porus estreta. Entre els precursors utilitzats, s'ha descrit l'obtenció de carbons porosos mitjançant la carbonització tèrmica en atmosfera inert de diferents xarxes metal·loorgàniques.<sup>67,68</sup> Després d'aquest procés de carbonització els lligands orgànics donen lloc a una estructura de carbó porós que actua d'esquelet i el component metàl·lic del MOF s'agrega i es distribueix en el carbó en forma de partícules metàl·liques. Per tant, els carbons així obtinguts, apart de tenir normalment major estabilitat que els seus precursors, mantenen la morfologia i part de la porositat inicial dels MOFs i, en alguns casos, presenten noves propietats, com per exemple, magnetisme. Totes aquestes característiques, els converteixen en materials aptes per a diverses aplicacions com adsorbents per a l'eliminació de contaminants,<sup>69-72</sup> per a l'emmagatzematge de gasos<sup>70</sup> o com a suport de catalitzadors.<sup>73</sup>

### 1.5. Preparació d'òxids derivats de xarxes metal·loorgàniques

La síntesi d'òxids metàl·lics nanoestructurats (MO) per a aplicacions electroquímiques es troba sota una intensa investigació amb especial interès en el control de la forma, grandària, composició, porositat i superfície específica dels mateixos. Per aquest motiu, s'han proposat diferents mètodes de síntesi per desenvolupar òxids metàl·lics nanoestructurats.<sup>74</sup>

Recentment diversos grups d'investigació han demostrat que, gràcies a la seva estructura única, superfície específica elevada i cavitats nanomètriques, les xarxes metal·loorgàniques poden ser precursors o plantilles adequats per a la síntesi d'òxids metàl·lics. La calefacció controlada a l'aire de les xarxes metal·loorgàniques dona lloc a òxids metàl·lics nanoporosos a causa de l'oxidació dels ions metàl·lics i l'alliberament de CO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> procedents de la descomposició dels lligands orgànics durant el tractament tèrmic. Els òxids metàl·lics així preparats conserven la morfologia del MOF precursor i presenten una elevada superfície específica amb un baix contingut de carbó (entorn al 2-3%).<sup>75,76</sup>

A dia d'avui s'ha assolit la preparació d'òxids metàl·lics porosos tals com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>76</sup> Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,<sup>77</sup> TiO<sub>2</sub><sup>78</sup> i CuO<sup>79</sup> mitjançant un tractament tèrmic en aire de la xarxa metal·loorgànica corresponent, els quals s'han utilitzat en bateries d'ió liti<sup>76,77,79</sup> i com a condensadors electroquímics (ECs),<sup>74,75</sup> entre d'altres.

### 1.6. Fotocatàlisi heterogènia

La fotocatàlisi heterogènia ha estat considerat un mètode eficient per la transformació de diferents compostos en espècies menys tòxiques. Es defineix com l'acceleració d'una fotoreacció mitjançant la presència d'un catalitzador, el qual és activat amb radiació electromagnètica.<sup>80,81</sup>

A escala microscòpica el procés fotocatalític s'inicia quan el material semiconductor absorbeix energia radiant igual o superior a l'energia de la banda prohibida (E<sub>g</sub>). Aquest fet provoca que els electrons (e<sup>-</sup>) de la banda de valència (BV) siguin transferits cap a la banda de conducció (BC) donant lloc a la formació de parells *electró-forat* (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>). Els parells e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> fotogenerats permeten l'inici d'una sèrie de reaccions redox, il·lustrades a la *figura 1.6*, les quals



tenen com objectiu produir radicals hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ) amb el potencial d'oxidació suficient per degradar, de manera ràpida i no selectiva, un ampli espectre de contaminants adsorbts en la superfície del catalitzador.<sup>81-84</sup>

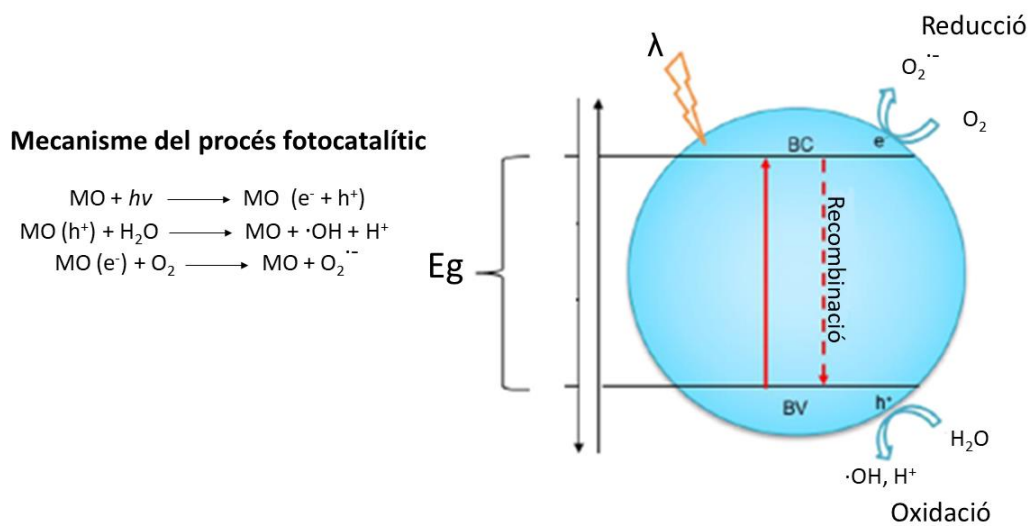


Figura 1.6. Diagrama del procés fotocatalític sobre la superfície d'un semiconductor d'òxid metàl·lic (MO).

El material que més s'ha utilitzat com a fotocatalitzador és la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , ja que altres formes polimòrfiques d'aquest material, com és la fase rutil, han demostrat ser menys actives en reaccions de degradació fotocatalítica. Aquest fet s'explica per una major estabilitat dels grups hidroxils adsorbts en la superfície de l'òxid de titani en la fase rutil, el que dificulta que els grups  $\text{OH}^-$  reaccionin amb acceptors d'electrons per formar radicals  $\cdot\text{OH}$ . A aquest fet, se li suma la major capacitat d'adsorció de l'oxigen molecular sobre la superfície de la fase anatasa en comparació amb la fase rutil. L'oxigen adsorbit és reduït a radicals superòxid ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) pels electrons fotoexcitats de la BV a la BC, actuant com una trampa d'electrons, el que comporta un augment del temps de vida mitjana dels parells *electró-forat*.<sup>85</sup> Finalment, la major capacitat fotocatalítica de la fase anatasa es deu també a que el potencial redox de la BV d'aquesta fase és més negatiu, provocant que sigui més competitiva que el rutil per a reaccions d'oxidació.<sup>86,87</sup>

Ara bé, un dels inconvenients de l'òxid de titani en forma d'anatasa és que presenta un alt valor d'energia prohibida ( $E_g \approx 3.2 \text{ eV}$ ), el que suposa que únicament pot ser activat amb llum de longitud d'ona inferior a 387 nm. Per tant, a l'hora d'utilitzar-lo com a fotocatalitzador heterogeni, s'ha de fer ús de llum ultraviolada el que encareix la seva aplicació per exemple per al tractament d'aigües residuals. Degut això, des del punt de vista d'aplicació, és necessari disposar de fotocatalitzadors que puguin ser activats amb llum visible per tal de poder-se utilitzar en projectes tecnològics sostenibles, eficients i de baix cost per el tractament d'aigües residuals.

## 1.7. Antecedents i objectius del present treball

### 1.7.1. Antecedents

Una de les principals problemàtiques a les que s'enfronta la humanitat en el segle XXI és la degradació del medi ambient. Els ràpids avanços científics i tecnològics han generat grans desenvolupaments per a la humanitat, però també han provocat l'alteració de l'equilibri ecològic del planeta de manera global i, en conseqüència, han provocat efectes perjudicials per al Medi Ambient i a la salut de les poblacions. A partir des anys 70 s'inicià la conscienciació de la societat per a la necessitat de protegir el Medi Ambient provocant l'aparició de la idea de *Desenvolupament Sostenible*. Aquest terme es va formular per primera vegada en l'informe Brundtland en 1987 i es va definir com: "Satisfer les necessitats de les generacions presents sense comprometre les possibilitats de les futures".<sup>88</sup> D'acord amb aquesta definició, el *Desenvolupament Sostenible* pretén la reconciliació entre el creixement econòmic, els recursos naturals i la societat, evitant comprometre la qualitat de vida de la societat.

Per tal de poder dur a terme un *Desenvolupament Sostenible* és fonamental reduir i controlar la contaminació generada per la ciutadania i, sobretot, cercar noves alternatives de producció amb tecnologies menys contaminants per al planeta, a més de les pressions que es puguin fer des dels distints governs mitjançant el desenvolupament d'una legislació cada vegada més restrictiva sobre el Medi Ambient. Per aquests motius, les indústries han començat a adaptar els seus processos industrials segons les recomanacions de la *Química Verda* o també anomenada *Química Sostenible*.<sup>89</sup> Aquest terme fou definit per la Agència de Protecció del Medi Ambient (EPA, *Environmental Protection Agency*)<sup>90</sup> en 1996 i es basa en el disseny, desenvolupament i implantació de productes químics i processos encaminats a reduir o eliminar substàncies perilloses per a la salut i el Medi Ambient, entre els que destaquen els compostos orgànics persistents (COPs) tal com fenols, pesticides i colorants orgànics. En aquest sentit, l'ús de materials adsorbents, que siguin capaços d'eliminar selectivament i eficientment aquests contaminants orgànics, es presenta com una via prometedora. Entre ells, en els darrers anys les xarxes metal·loorgàniques i materials derivats d'aquestes han despertat un gran interès per a l'extracció i degradació de diferents contaminants.<sup>91-95</sup>

Per a l'aplicació pràctica de les xarxes metal·loorgàniques com a adsorbents és important l'estudi de la seva capacitat i cinètica d'adsorció, que depenen en gran mesura de les propietats químiques, texturals i morfològiques d'aquestes, així com de la seva estabilitat. A més de l'estabilitat tèrmica, un altre aspecte important a tenir en compte en l'ús de MOFs com adsorbents és la seva estabilitat química, ja que existeix un gran nombre de xarxes metal·loorgàniques que són inestables en medi aquós. Amb l'objectiu d'aconseguir materials amb major estabilitat, tant química com tèrmica, i noves propietats, s'ha descrit l'obtenció de carbons mitjançant la calcinació en atmosfera inert de xarxes metal·loorgàniques de la família ZIF-8,<sup>96</sup> ZIF-67,<sup>97</sup> IRMOF<sup>98</sup> i MOF-5,<sup>99</sup> entre d'altres. Els materials obtinguts mantenen la morfologia dels MOFs precursors i presenten també elevades superfícies específiques i porositat, amb l'avantatge de ser, en general, més estables que les xarxes metal·loorgàniques de les que en deriven.

Un altre procediment per al tractament d'efluents contaminats és la degradació dels contaminants ambientals presents mitjançant la fotocatalisi heterogènia utilitzant TiO<sub>2</sub> i ZnO com fotocatalitzadors.<sup>100-104</sup> El fet que aquests òxids siguin els semiconductors més emprats es deu a que presenten una gran estabilitat fotoquímica, baixa toxicitat i permeten dur a terme la

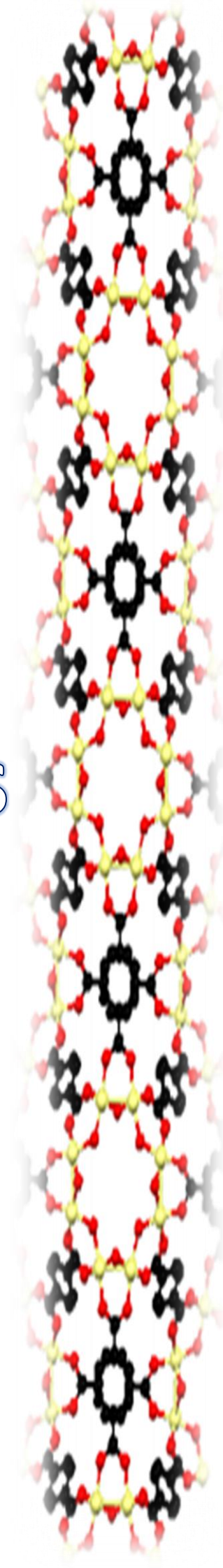
degradació d'un gran nombre de contaminants orgànics. Recentment, s'ha descrit l'obtenció d'òxids metàl·lics a través de la descomposició de xarxes metal·loorgàniques de la família ZIF-67,<sup>77</sup> MIL-88,<sup>76</sup> MOF-199<sup>79</sup> i MIL-125.<sup>78</sup> Per tant, una possibilitat que mereix ser explorada és l'obtenció d'òxids metàl·lics, utilitzant xarxes metal·loorgàniques com a precursors, per tal d'incorporar-los en sistemes fotocatalítics.

### 1.7.2. Objectius

D'acord amb l'exposat a l'apartat anterior, en el present treball es proposa la preparació de carbons i òxids de titani a partir de xarxes metal·loorgàniques del tipus MIL-125-NH<sub>2</sub> i l'avaluació del seu ús com adsorbents i fotocatalitzadors. Dins d'aquest objectiu general, els objectius específics són:

1. Sintetitzar la xarxa metal·loorgànica del tipus MIL-125-NH<sub>2</sub> mitjançant la síntesi solvotermal assistida per microones. Una vegada obtingut el material es caracteritzarà estructural, textural i morfològicament mitjançant difracció de raigs X, adsorció-desorció de nitrogen a 77 K i microscòpia electrònica d'escombratge.
2. A partir del MOF obtingut, i mitjançant la calcinació a diferents temperatures en atmosfera de nitrogen o d'aire, obtenir diferents carbons i òxids de titani, respectivament. Els materials preparats també es caracteritzaran estructural, textural i morfològicament per a seleccionar el millor adsorbent i fotocatalitzador.
3. Determinar la capacitat i cinètica d'extracció del 4-nitrofenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>), compost tòxic present en els plàstics, del carbó derivat de MIL-125-NH<sub>2</sub> seleccionat, així com estudiar la seva reciclabilitat.
4. Avaluar l'ús de l'òxid de titani preparat que resulti més adequat com a fotocatalitzador en la degradació del blau de metilè (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S), un dels contaminants més importants de la indústria tèxtil.

# 2. Tècniques instrumentals



## 2. Tècniques instrumentals

### 2.1. Difracció de raigs X

La caracterització cristal·logràfica de les xarxes metal·loorgàniques i dels seus materials derivats es va dur a terme mitjançant la tècnica de difracció de raigs X en la modalitat de pols microcristal·lina.<sup>105,106</sup>

En els sòlids ordenats el fenomen de difracció de raigs X compleix la llei de Bragg:<sup>107</sup>

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \text{ [Eq. 2.1]}$$

on  $d$  és l'espaiat interplanar,  $n$  és un nombre enter,  $\theta$  és l'angle de difracció,  $\lambda$  és la longitud d'ona de la radiació utilitzada i  $hkl$  són els índexs de Miller de la línia de difracció considerada.

A partir dels difractogrames es poden determinar els angles de difracció, i coneixent la longitud d'ona de la radiació usada, l'equació 2.1 ens permet calcular els espaiats interplanars. Una vegada coneguts els valors de  $d$ , es poden assignar els índexs a les diverses reflexions, el que permet determinar la simetria cristal·lina i els paràmetres de xarxa (els angles entre els eixos i les dimensions de la cel·la unitat).

El patró de difracció de raigs X és característic de cada compost. D'aquesta forma, aquesta tècnica permet:

1. Identificar sòlids per comparació de difractogrames obtinguts amb els que es troben en la bibliografia.
2. Determinar el grau d'ordre i la puresa cristal·lina de la mostra (sent possible també determinar la presència d'altres fases cristal·lines).

#### Mètode experimental

Els materials estudiats en aquest treball foren caracteritzats cristal·logràficament fent ús d'un difractòmetre de raigs X Bruker D8 Advance, equipat amb un anticàtode de coure (radiació  $\text{CuK}\alpha$ ), un filtre de níquel i un detector dispersiu d'energia unidimensional model Lynxeye. La geometria Bragg-Brentano de l'instrument i el seu esquema de funcionament es mostren a la *figura 2.1*.

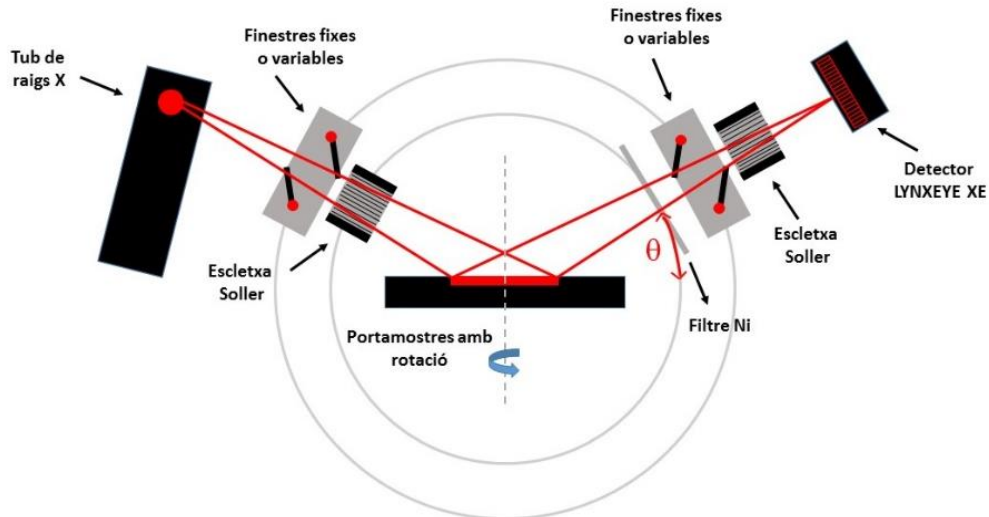


Figura 2.1. Geometria Bragg-Brentano del difractòmetre.

La radiació que prové del tub de raigs X és difractada per la mostra, la superfície plana de la qual és tangent al cercle de focalització, i recollida pel detector dispersiu d'energia unidimensional. El difractòmetre a més presenta un sistema de finestres fixes o variables que delimita l'àrea d'il·luminació de la mostra i elimina la radiació dispersada no desitjada, dos esclatxes de Soller, col·limadors formats per un conjunt de làmines metàl·liques paral·leles que limiten la divergència vertical del feix de raigs X i, finalment, abans d'arribar al detector el difractòmetre inclou també un filtre de níquel per tal d'eliminar la component  $K_{\beta}$  de la radiació generada per l'anticàtode.

Les mesures de difracció es realitzaren en atmosfera lliure i a temperatura ambient. A la taula 2.1 s'especifiquen les condicions experimentals utilitzades.

<b>Taula 2.1. Condicions experimentals utilitzades per a l'obtenció dels difractogrames</b>	
Radiació	CuK $\alpha$ ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )
Interval angular ( $2\theta$ )	5-75°
Mida de pas	0,01°, $2\theta$
Temps de residència	1 segon/pas
Voltatge	40 kV
Intensitat	40 mA
Obertura de les esclatxes de divergència	0.68 mm

## 2.2. Adsorció física de gasos

### 2.2.1. Adsorció física de nitrogen

L'anàlisi textural d'un material inclou la determinació de la seva superfície específica, la qual es pot determinar per mitjà de distintes tècniques essent l'adsorció física de gasos la més usada.<sup>108,109</sup>

Els processos d'adsorció de gasos sobre la superfície d'un sòlid es divideixen en dues categories en funció del tipus d'interacció adsorbent-adsorbat: la fisisorció (interacció física) i la quimisorció (interacció química). La fisisorció és la més utilitzada per a estudis texturals degut a que reuneix una sèrie de característiques que la fan especialment adequada per a la determinació de la superfície específica:

1. Implica només forces dispersives, per la qual cosa els calors d'adsorció són baixos, de l'ordre del calor latent de vaporització o sublimació de l'adsorbat.
2. És reversible, podent-se estudiar tant el fenomen d'adsorció com el de desorció.
3. És inespecífica, produint-se en totes les posicions superficials.
4. Pot progressar més enllà de la monocapa, produint-se així l'adsorció en multicapes.

Per a un determinat sistema gas/sòlid, la quantitat de gas adsorbit per gram de sòlid,  $x$ , a temperatura constant, depèn de la pressió  $p$ .

$$x = f(p)T \quad [\text{Eq. 2.2}]$$

Si la temperatura és inferior a la temperatura crítica de l'adsorbat, aquest es comporta com a un vapor. En aquest cas, resulta convenient substituir la pressió absoluta  $p$ , per la pressió relativa  $p/p_0$ , on  $p_0$  és la pressió de saturació del gas a la temperatura de mesura,  $T$ . D'acord amb això, la equació 2.2 es pot escriure com:

$$x = f(p/p_0)T \quad [\text{Eq. 2.3}]$$

La representació gràfica de la quantitat de gas adsorbida,  $x$ , en funció de la pressió relativa,  $p/p_0$ , a temperatura constant, es coneix com a isoterma d'adsorció. La forma de l'isoterma depèn de la textura porosa del sòlid i dels valors relatius de les energies d'interacció adsorbat-adsorbent i adsorbat-adsorbat. En funció de la seva forma, la majoria de les isoterms d'adsorció es poden agrupar en un dels sis tipus d'acord a la classificació de la IUPAC (*figura 2.2*). Les primeres cinc isoterms, del tipus I al V, apareixen a la classificació proposada per *Brunauer, Deming, Deming i Teller* (classificació BDDT).<sup>109</sup> La isoterma VI va ser identificada posteriorment.<sup>110</sup>

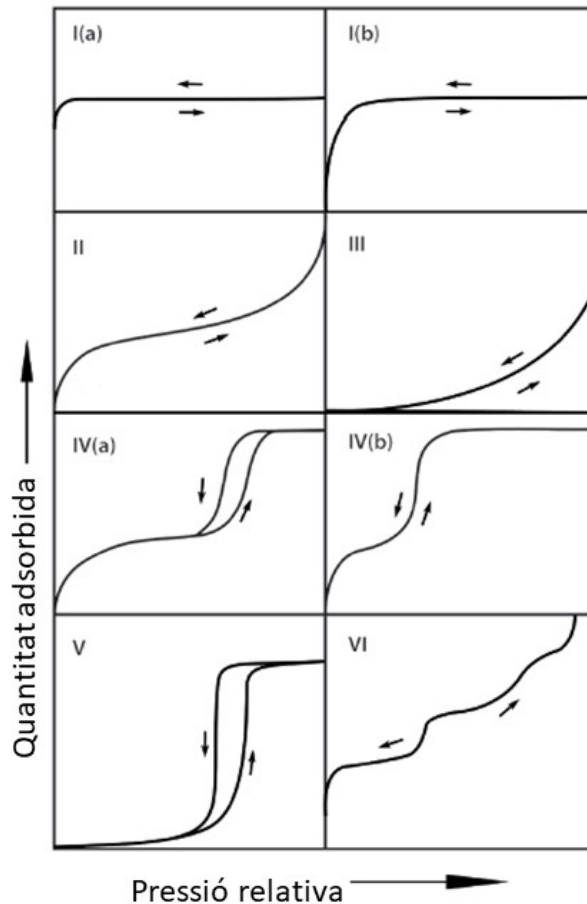


Figura 2.2. Classificació de les isoterms d'adsorció segons la IUPAC.

Quan les interaccions adsorbat-adsorbat són menyspreables en front a les interaccions adsorbat-adsorbent s'obtenen isoterms del tipus I, II, IV i VI. En el cas contrari, s'obtenen isoterms del tipus III i V.<sup>110</sup>

Les isoterms del tipus I es presenten en sòlids microporosos. L'elevada energia d'adsorció dels microporus permet que el gas s'adsorbeixi a baixes pressions. Per a l'adsorció de nitrogen a 77 K, els materials amb microporus estrets (amplada  $< \sim 1$  nm) donen lloc a les isoterms tipus I(a); les isoterms tipus I(b) són pròpies de materials amb major grandària de porus ( $\sim 2,5$  nm). Per altra banda, les del tipus II i III s'obtenen amb adsorbents sense porus i amb una superfície específica molt alta o amb adsorbents que posseeixin un espectre continu de meso i macroporus fins a una pressió relativa pròxima a 1. Les isoterms del tipus IV i V són típiques d'adsorbents mesoporosos. En darrer lloc, la isoterma del tipus VI és característica de sòlids no porosos amb una superfície molt uniforme.<sup>110</sup>

Amb freqüència, les isoterms d'adsorció-desorció presenten una zona d'irreversibilitat parcial en la que la retenció d'una certa quantitat de gas té lloc a una pressió relativament major durant l'adsorció que a la desorció, per la qual cosa, el tram d'adsorció no coincideix amb el de desorció formant un bucle o cicle d'histeresi. La histeresi que apareix a la zona multicapa de les isoterms s'associa generalment amb els fenòmens de condensació capil·lar i evaporació de la fase condensada indicant la presència d'estructures mesoporoses. Els bucles o cicles d'histeresi també poden presentar diverses formes, cada una de les quals correspon a una determinada geometria i mida dels porus. A la figura 2.3 es mostren la classificació del tipus de cicles d'histeresis d'acord amb la IUPAC.<sup>110</sup>



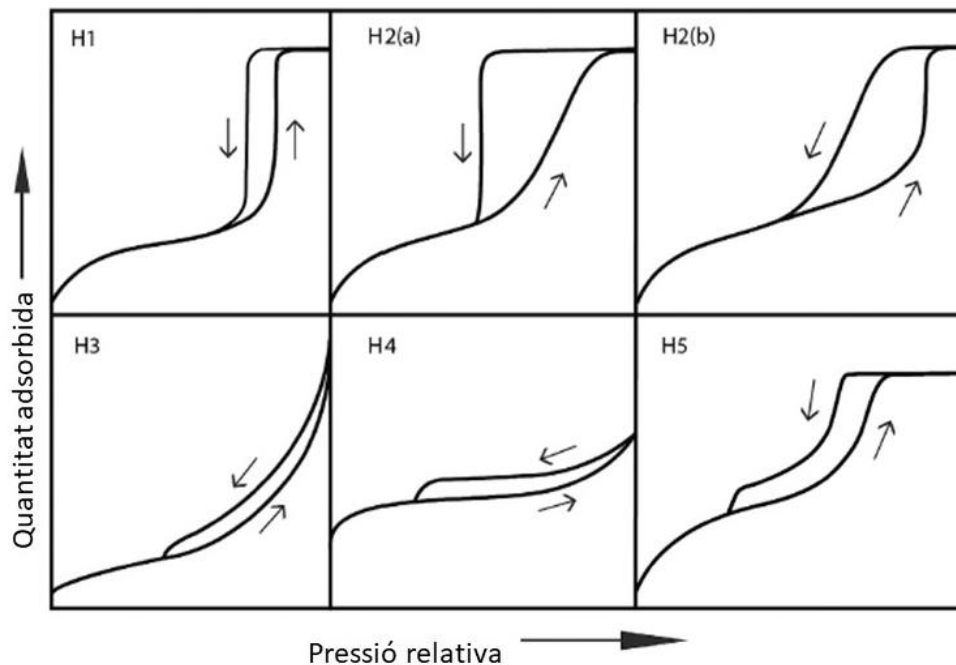


Figura 2.3. Tipus de bucles d'histerèsis.

El tipus H1 s'associa habitualment a materials que presenten un rang estret de mesoporus uniformes, com per exemple en sílices mesoporoses. En general, el bucle estret i pronunciat és un clar signe de condensació retardada en la branca d'adsorció. Per altra banda, molts dels òxids inorgànics tendeixen a donar cicles del tipus H2, en aquests sistemes, la distribució de mides i formes de porus no es troben ben definides, però, es solen assignar a porus que tenen un cos de mida variable i un coll estret. Els bucles de tipus H2(a) presenten una isoterma de desorció molt empinada, la qual es pot atribuir a un bloqueig de porus pel fet que aquest presenta un coll estret, en canvi, els bucles de tipus H2(b) també estan associats al bloqueig del porus, però l'ample del coll és molt més gran. En el cas de la histerèsi de tipus H3 la isoterma d'adsorció s'assembla a una isoterma de tipus II i s'ha observat en agregats no rígids de partícules tipus placa, com certes argiles. Altrament, el bucle d'histerèsi tipus H4, característic d'agregats de zeolites i carbons micro i mesoporosos, és similar al tipus H3, però en aquest cas la isoterma d'adsorció és una isoterma composta de tipus I i II. Finalment, la histerèsi tipus H5 és inusual i presenta una forma distintiva associada amb certes estructures de porus que contenen tant mesoporus oberts com parcialment bloquejats.

### 2.2.2. Superfície específica: mètode BET

La determinació de la superfície específica d'un sòlid a partir de la seva isoterma d'adsorció requereix conèixer:

1. La capacitat de la monocapa,  $X_m$ , és a dir, la quantitat, en grams d'adsorbat per gram de sòlid, necessària per a cobrir la superfície amb una monocapa completa de molècules adsorbides.
2. La superfície coberta per una molècula d'adsorbat,  $A_m$ . Pel nitrogen a 77 K es pren el valor de  $16,2 \text{ \AA}^2$ .<sup>111</sup>

La relació que existeix entre la superfície i aquestes magnituds és la següent:

$$S = \frac{X_m \cdot N \cdot A_m \cdot 10^{-20}}{M} m^2 g^{-1} \quad [\text{Eq. 2.4}]$$

on  $N$  és el número de Avogadro,  $M$  és el pes molecular del adsorbat i  $10^{-20}$  és un factor que resulta de la conversió d'unitats de  $\text{\AA}^2$  a  $\text{m}^2$ .

Per calcular la capacitat de la monocapa,  $X_m$ , a partir de la isoterma d'adsorció és necessària la interpretació de la isoterma en termes quantitativs. Per això, generalment, s'utilitza el mètode de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET).<sup>112</sup>

El mètode BET, malgrat l'excessiva simplificació del model en que es basa la teoria, s'ha convertit en el procediment estàndard més utilitzat per a la determinació de la superfície específica de materials finament dividits i porosos. El mètode utilitza una expressió matemàtica de caràcter semiempíric per descriure la isoterma basant-se en un model simplificat del fenomen d'adsorció. Al seu torn, el model és una extensió del tractament de Langmuir<sup>113</sup> de l'adsorció en multicapa.

L'equació BET es sol utilitzar en la seva forma lineal:

$$\frac{p}{V_{ads} \cdot (p_o - p)} = \frac{1}{V_m C} + \left( \frac{C-1}{V_m C} \right) \frac{p}{p_o} \quad [\text{Eq. 2.5}]$$

on  $V_{ads}$  és la quantitat de gas adsorbit per gram d'adsorbat a la pressió relativa  $p/p_o$ ,  $V_m$  és la capacitat de monocapa expressada en  $\text{cm}^3$  d'adsorbent per gram d'adsorbat i  $C$  és una constant que es relaciona amb l'entalpia (calor) d'adsorció de la primera capa. Normalment s'accepta que, tot i que el valor de  $C$  es pot usar per caracteritzar la forma de la isoterma, no aporta una mesura quantitativa de l'entalpia d'adsorció, sinó una simple indicació de la magnitud de l'energia d'interacció adsorbent-adsorbat.

Representant gràficament  $p/[V_{ads}(p_o-p)]$  enfront a  $p/p_o$  s'obté una relació lineal a la zona de baixes pressions, generalment dins l'interval de  $p/p_o$  comprès entre 0,05 i 0,30; que correspon a la zona en la qual l'equació BET descriu de forma correcta la isoterma. A partir del pendent i l'ordenada d'origen obtingudes mitjançant l'ajust de la recta per el mètode dels mínims quadrats, es determina la capacitat de monocapa,  $V_m$ , i el valor de la constant  $C$ . La capacitat de la monocapa en  $\text{cm}^3$ ,  $V_m$ , es tradueix en el corresponent valor de  $X_m$ . D'aquesta manera, mitjançant l'equació [Eq. 2.4] es pot determinar la superfície específica.

### Mètode experimental

La determinació experimental de les isoterms d'adsorció-desorció que es presenten en aquesta memòria es va realitzar amb un instrument automàtic Micromeritics Tristar II 3020 analyser, emprant nitrogen com adsorbat i heli per calibrar els volums morts que no són susceptibles de mesura directa. Abans de dur a terme l'adsorció de nitrogen, les mostres varen ser prèviament desgasificades a  $140^\circ\text{C}$  durant 12 hores.

### 2.3. Microscòpia electrònica d'escombratge

Per a la caracterització morfològica dels materials sintetitzats es va fer ús de la microscòpia electrònica d'escombratge (SEM). Mitjançant aquesta tècnica es pot conèixer la morfologia, la mida dels cristalls i l'hàbit cristal·lí dels sòlids en estudi. Tot això fa que sigui una tècnica molt útil per a la posada a punt de mètodes de síntesi.

El microscopi electrònic d'escombratge és capaç de proporcionar imatges amb una gran profunditat de camp, ja que pot enfocar simultàniament zones a diferents altures de la mostra i, per tant, la visió no està limitada a un sol pla. Això fa que es tingui una sensació de relleu de la nostra mostra. A més, fent ús d'aquesta tècnica, és possible obtenir imatges tridimensionals amb una gran definició i resolució, sempre i quan la mida de les partícules que constitueixen el sòlid sigui com a mínim de 60 nm.

A la *figura 2.4* es mostra un esquema del recorregut del feix d'electrons en el microscopi SEM.

1. La font representa el canó d'electrons que produeix el feix monocromàtic d'electrons.
2. El feix és focalitzat per la primera lent condensadora que treballa, conjuntament amb l'obertura del condensador, per eliminar els electrons amb una trajectòria amb un elevat angle.
3. A continuació, la segona lent condensadora proporciona un feix fi i coherent.
4. Una apertura de l'objectiu (seleccionable) contribueix a col·limar el feix d'electrons.
5. Seguidament, una parella de bobines permet obtenir un camp simètric i desplaçar el punt d'incidència del feix d'electrons sobre la mostra (escombratge).
6. Finalment, la lent objectiu focalitza el feix d'escombratge en la zona desitjada de la mostra.
7. Al impactar el feix d'electrons sobre la mostra tenen lloc varis fenòmens:
  - a) Part dels electrons, depenent de l'espessor i composició de la mostra, són transmesos o bé, dispersats elàsticament (difractats).
  - b) Una altra part dels electrons incidents produeix interaccions inelàstiques amb els àtoms de la mostra. Si l'energia d'aquests electrons és suficient per superar la funció de treball del sòlid, es produeixen electrons secundaris així com radiació X. El nombre d'electrons secundaris que surten de la mostra depenen de l'angle d'incidència del feix i de la topografia de la superfície del sòlid. Per tant, si es recullen aquests electrons secundaris es pot obtenir una imatge de la superfície amb una notable profunditat de camp. A més, també és possible obtenir informació sobre la composició química de la mostra mitjançant l'anàlisi d'energia dels raigs X produïts (EDAX).

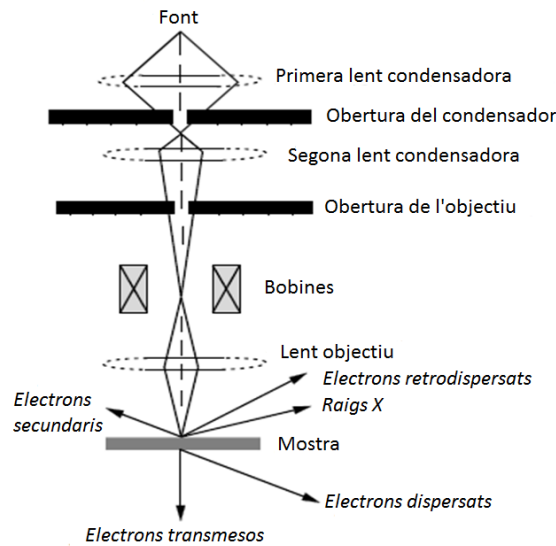


Figura 2.4. Diagrama del microscopi electrònic d'escombratge (SEM).

#### Mètode experimental

Les micrografies que es presenten en aquesta memòria es varen obtenir amb un microscopi electrònic d'escombratge Hitachi S-3400N, operant a 15 kV. Per a evitar problemes, causats per l'acumulació de càrrega elèctrica, les mostres foren recobertes per vaporització amb una fina capa d'or.

## 2.4. Anàlisi termogravimètric

La termogravimetria és una tècnica d'anàlisi que registra les variacions de massa d'un sòlid en funció de la temperatura. Entre les diverses modalitats, la més estesa és la termogravimetria dinàmica on es registra de manera contínua la massa d'una mostra a mesura que augmenta la temperatura de forma, generalment, lineal. La corba resultant de la representació del canvi de massa enfront a la temperatura, o termograma, proporciona informació sobre l'estabilitat tèrmica i la composició de la mostra.

#### Mètode experimental

Els termogrames que es presenten en aquesta memòria s'han utilitzat per determinar el percentatge de titani present en cadascuna de les mostres estudiades. Per a l'obtenció dels mateixos, s'ha emprat un instrument SDT 2960 (TA Instruments) amb analitzador simultani DSC-TGA (figura 2.5). Les mostres s'encalentiren en aire des de 25 °C fins a 800 °C, amb una velocitat d'escalfament de 2 °C/min.

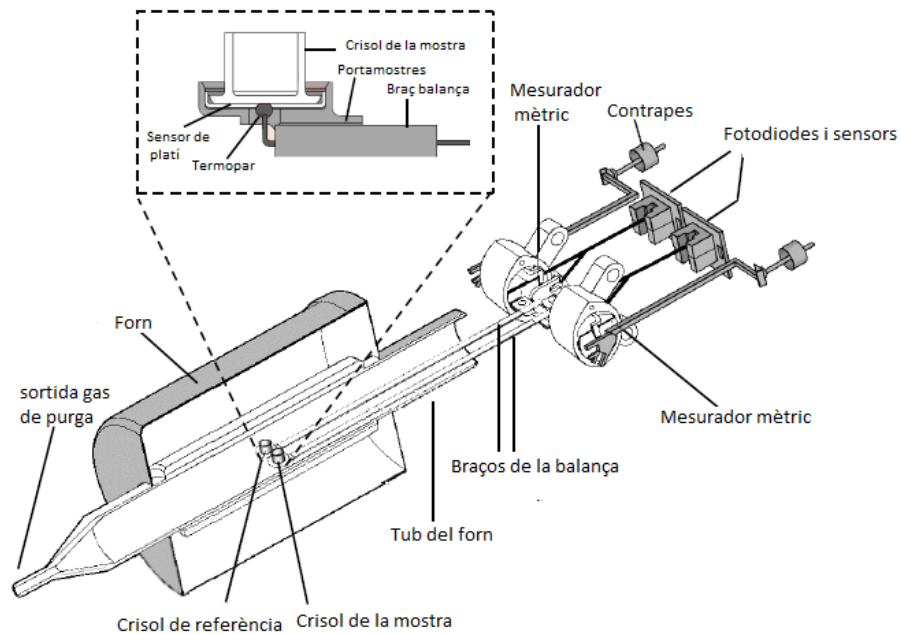


Figura 2.5. Esquema de la termobalança SDT 2960.

## 2.5. Espectroscòpia ultraviolada-visible

L'espectre ultraviolat-visible (UV-Vis) s'origina en les transicions electròniques de les molècules. L'espectroscòpia UV-Vis<sup>14</sup> s'utilitza freqüentment en la determinació quantitativa de la concentració d'una espècie absorbent en dissolució. Per això, es fa ús de la llei de Lambert-Beer, que estableix que l'absorbància, **A**, és proporcional a la concentració de l'espècie d'absorbent, **c**, segons l'equació:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad [\text{Eq. 2.6}]$$

on  $\varepsilon$  és el coeficient d'absorció molar (característic de cada substància) i  $l$  és el camí òptic.

### Mètode experimental

En aquest treball s'ha utilitzat l'espectroscòpia UV-Vis per a quantificar l'adsorció del 4-nitrofenol i la degradació del blau de metilè. Les mesures espectroscòpiques es varen dur a terme a una longitud d'ona de 317 i 664 nm, respectivament, amb un espectrofotòmetre UV-Vis HP8452A (Hewlett-Packard, Waldbronn, Germany).

## 2.6. Espectroscòpia UV-Vis de reflectància difusa (DRUV-Vis)

L'espectroscòpia UV-Vis és una tècnica que permet obtenir informació de l'estructura electrònica dels materials i de les seves propietats òptiques. Quan s'exposa un sòlid semiconductor a una radiació de longitud d'ona adequada es produeixen transicions

electròniques de la banda de valència a la banda de conducció que donen lloc a una banda d'absorció en l'espectre UV-Vis. El salt d'absorció corresponent, producte de la transició fonamental entre les bandes del semiconductor, permet calcular l'energia de banda prohibida ( $E_g$ ) dels materials mitjançant la teoria de Kubelka-Munk [Eq. 2.7].<sup>115</sup>

$$(F(R) \cdot h\nu)^n = (h\nu - E_g) \text{ [Eq. 2.7]}$$

on  $E_g$  és l'energia de banda prohibida,  $h\nu$  correspon a l'energia del fotó incident,  $n$  pot prendre valors de  $\frac{1}{2}$  o 2 en funció de si la transició és indirecta o directa, respectivament, i  $F(R)$  és proporcional al coeficient d'extinció i ve descrit per la següent equació:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \text{ [Eq. 2.8]}$$

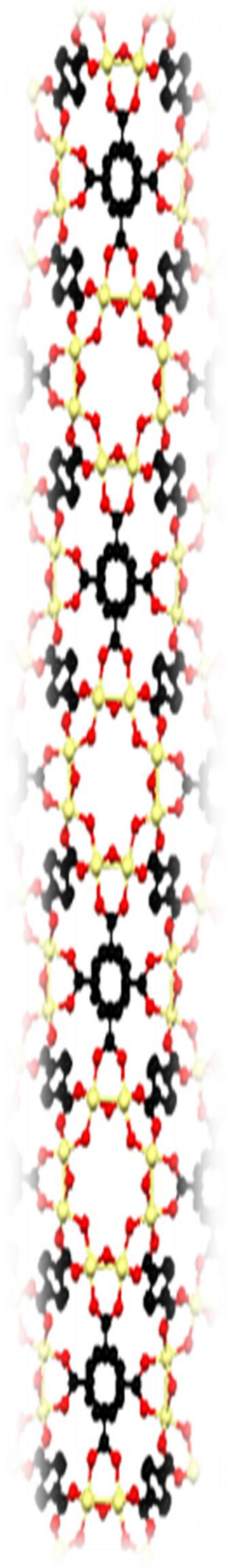
on  $R$  es la reflectància difusa en unitats de %.

Llavors realitzant la representació de  $[F(R) \cdot h\nu]^n$  enfront a l'energia del fotó ( $h\nu$ ) s'obté una corba, a partir de la qual, realitzant una regressió lineal a la part amb major pendent de la corba resultant i, extrapolant aquesta recta a un valor de  $F(R)=0$  s'obté el valor de  $h\nu$  corresponent al valor de l'energia de banda prohibida ( $E_g$ ) d'acord amb l'equació 2.7.<sup>115</sup>

#### Mètode experimental

Els espectres UV-Vis de reflectància difusa que es presenten en aquest treball es varen obtenir amb un espectròmetre Thermo-Fisher Scientific Evolution 300, equipat amb un accessori de reflectància difusa (esfera d'integració).

# 3. Resultats i discussió



### 3. Resultats i discussió

#### 3.1. Estudi de les xarxes metal·loorgàniques i els seus materials derivats

##### 3.1.1. Preparació de les mostres

###### 3.1.1.1. Síntesi de la xarxa metal·loorgànica MIL-125-NH<sub>2</sub>

La síntesi de la xarxa metal·loorgànica MIL-125-NH<sub>2</sub> es va dur a terme mitjançant l'adaptació del mètode descrit a la literatura.<sup>38</sup>

Per a la seva preparació, 0,6 g (3,6 mmol) d'àcid 2-aminotereftàlic (99%, Acros Organics) es varen addicionar, amb agitació constant, a 30 ml d'una dissolució 1:1 (v/v) de dimetilformamida (DMF, 99,5%, Scharlau) i metanol (MeOH, 99,8%, Scharlau) en un autoclau de 80 ml de capacitat. Després d'agitar la dissolució resultant durant 2 min, es varen afegir 0,54 ml (1,8 mmol) d'isopropòxid de Ti (IV) (98%, Acros Organics). L'autoclau es va introduir en un forn microones Stard D (Milestone) durant 1 hora a 150 °C (velocitat d'escalfament: 30 °C/min). Una vegada transcorregut aquest temps, el producte en pols de color groc obtingut es va filtrar i rentar amb DMF (99,5%, Scharlau) i amb metanol (99,8%, Scharlau). Finalment, es va deixar eixugar a temperatura ambient.

###### 3.1.1.2. Obtenció dels carbons

Mitjançant la carbonització en atmosfera inert de la xarxa metal·loorgànica MIL-125-NH<sub>2</sub> obtinguda es varen preparar una sèrie de mostres de carbó. Per això, el MOF es va calcinar en un forn tubular en atmosfera de nitrogen. A tots els carbons se'ls va aplicar el mateix programa de calcinació representat a la *figura 3.1* però, per tal d'estudiar l'efecte de la temperatura de calcinació sobre els materials obtinguts, es va variar la temperatura final ( $T_f$ = 500, 600, 700, 800, 900 i 1000 °C). Finalitzada la calcinació, els carbons obtinguts es deixaren refredar també en atmosfera de nitrogen. Als diferents carbons obtinguts a partir de la xarxa metal·loorgànica MIL-125-NH<sub>2</sub> em referiré com C-MIL-125-T on T és la temperatura de calcinació.



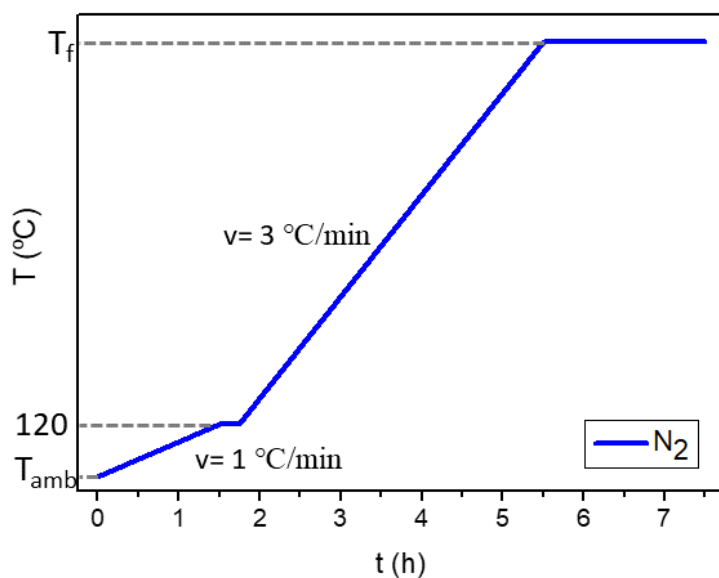


Figura 3.1. Programa de calcinació per a la obtenció dels distints carbons derivats.

### 3.1.1.3. Obtenció dels òxids de titani.

Mitjançant l'oxidació de la xarxa metal·loorgànica MIL-125-NH<sub>2</sub> obtinguda es varen preparar una sèrie de mostres d'òxid de titani. Per això, el MOF es va escalfar en un forn tubular en presència d'aire, després d'una etapa prèvia de calefacció en atmosfera inert (N<sub>2</sub>). Tots els òxids de titani es varen obtenir aplicant el mateix programa de calcinació (*figura 3.2*) modificant la temperatura final (T<sub>f</sub>= 250, 350 i 450 °C) per tal d'avaluar l'efecte de la temperatura sobre les característiques del material obtingut. Finalitzat el tractament tèrmic, els òxids obtinguts es deixaren refredar en aire. A ells em referiré com TiO<sub>2</sub>-MIL-125-T on T és la temperatura d'oxidació.

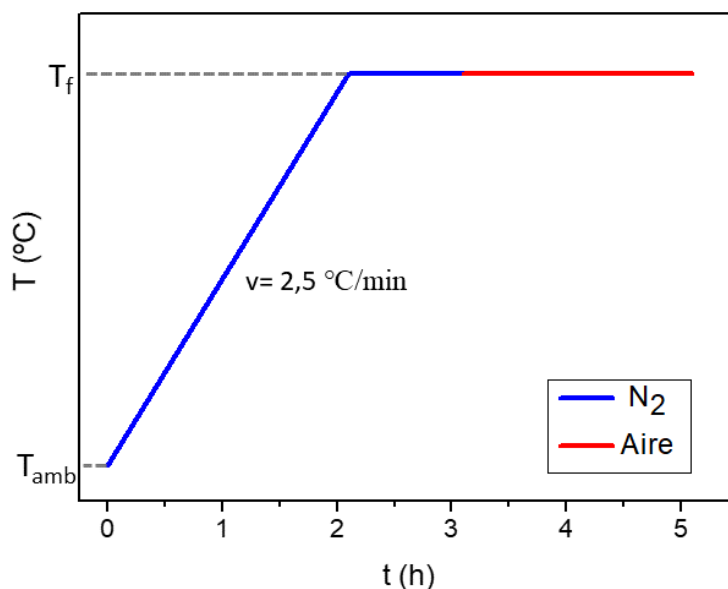


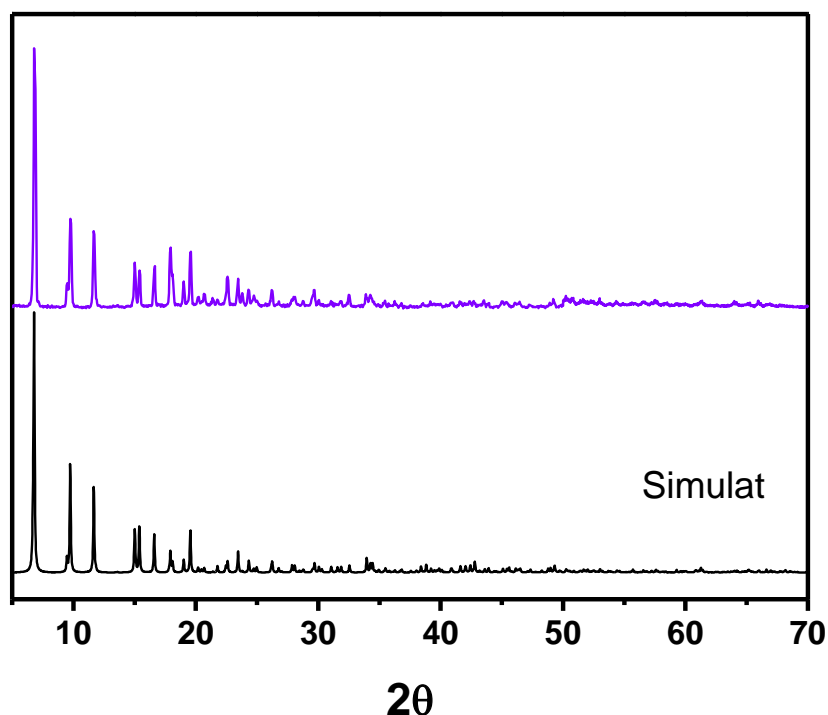
Figura 3.2. Programa de calcinació per a la obtenció dels distints òxids derivats.

### 3.1.2. Caracterització cristal·logràfica

L'anàlisi cristal·logràfic es va dur a terme mitjançant la difracció de raigs X en la seva modalitat de pols microcristal·lina. Per a les mesures de difracció es va utilitzar un difractòmetre de raigs X Bruker D8 Advance, operant en les condicions de treball descrites a l'apartat 2.1.

#### 3.1.2.1. Xarxa metal·loorgànica MIL-125-NH<sub>2</sub>

A la *figura 3.3* es mostra el difractograma de raigs X corresponent a la mostra de MIL-125-NH<sub>2</sub>. A mode de comparació es mostra també el difractograma simulat obtingut a partir de les dades cristal·logràfiques.<sup>38</sup>



*Figura 3.3. Difractograma de raigs X de la mostra MIL-125-NH<sub>2</sub>.*

Es pot observar que el difractograma correspon a l'estructura tipus MIL-125-NH<sub>2</sub>, sense que s'hagin pogut detectar l'existència de pics corresponents a altres fases cristal·lines. Els pics estrets i intensos així com la elevada relació senyal/fons són indicatius de l'obtenció de materials amb una elevada cristal·linitat.

#### 3.1.2.2. Carbons C-MIL-125-T

A la *figura 3.4* es presenten els difractogrames de raigs X corresponents a les mostres C-MIL-125-T obtingudes mitjançant la calcinació en atmosfera inert de la xarxa metal·loorgànica a diferents temperatures.

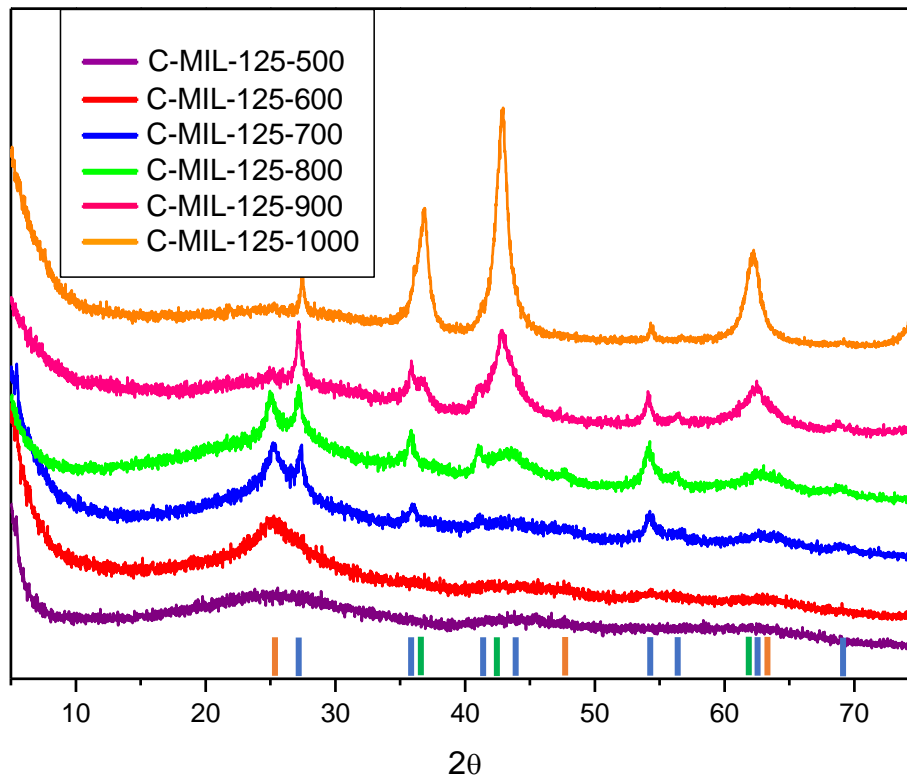
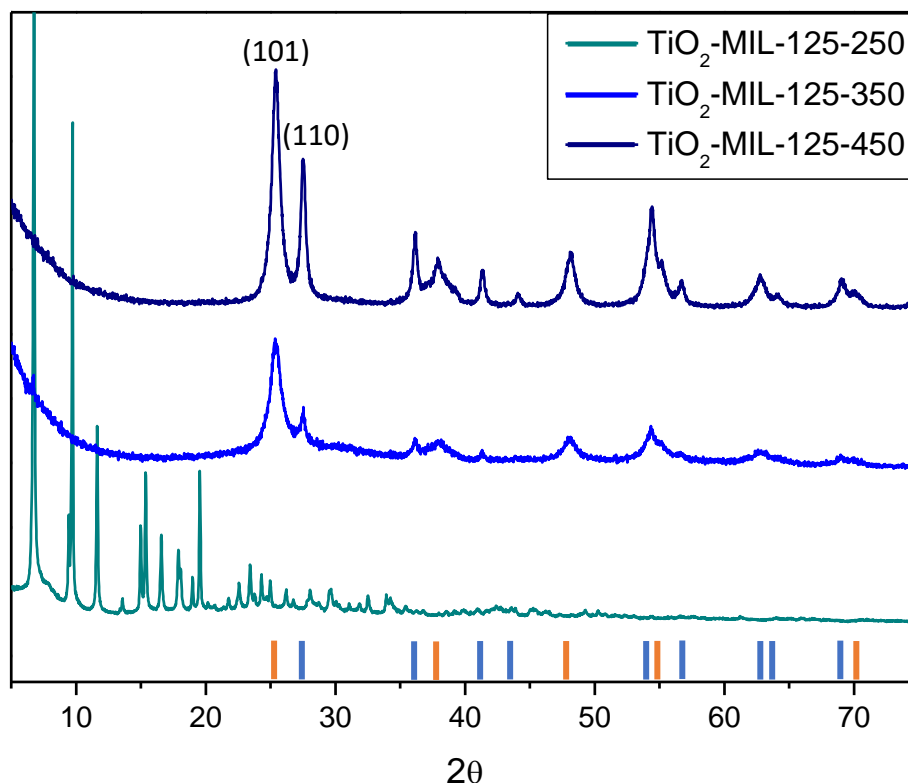


Figura 3.4. Difractogrames de raigs X de les mostres C-MIL-125-T. Els pics marcats amb barres de color verd, taronja i blau corresponen al TiC, i a les fases anatasa i rutil del  $\text{TiO}_2$ , respectivament.

Una vegada calcinada la xarxa metal·loorgànica en atmosfera inert, es pot observar que els pics corresponents a l'estructura de tipus MIL-125 (*figura 3.3*) desapareixen completament dels difractogrames. En canvi, els difractogrames corresponents a les mostres C-MIL-125-500 i C-MIL-125-600 mostren una sèrie de pics amples que es poden assignar a la fase anatasa (JCPDS 21-1272) de l'òxid de titani. A mesura que augmenta la temperatura de calcinació (C-MIL-125-700 i C-MIL-125-800) la intensitat dels pics corresponents a la fase anatasa disminueix i apareixen nous pics estrets que es poden assignar a la fase rutil (JCPDS 21-1276) de l'òxid de titani, el que indica la transformació parcial de la fase anatasa a la fase rutil.<sup>78,116</sup> Es pot observar però que un major augment de la temperatura de calcinació (C-MIL-125-900 i C-MIL-125-1000), a més de provocar la transformació total de la fase anatasa en la fase rutil, dona lloc a nous pics en els difractogrames situats a valors de  $2\theta$  de  $36,6^\circ$ ,  $42,5^\circ$ ,  $62,0^\circ$  i  $74,3^\circ$  que, d'acord amb la bibliografia existent,<sup>78,117</sup> s'han assignat a la formació de carbur de titani. Aquests resultats són indicatius de que la calcinació de la xarxa metal·loorgànica provoca la seva descomposició i la formació d'un carbó que va acompanyada de l'agregació del titani per formar partícules d'òxid probablement situades en el interior dels porus del material. Per altra banda, s'observa que a mesura que augmenta la temperatura de calcinació els pics de l'òxid de titani estan millor resolts, el que probablement indica un augment de la cristal·linitat que va acompanyat de la transformació de la fase anatasa a la fase rutil, amb la formació addicional de carbur de titani a partir de  $900^\circ\text{C}$ .

3.1.2.3. Òxids de titani  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-T

Es va dur a terme l'oxidació de la xarxa metal·loorgànica de tipus MIL-125-NH<sub>2</sub> per a l'obtenció d'òxids de titani derivats. A la *figura 3.5* es presenten els difractogrames de raigs X corresponents a les mostres  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-T.



*Figura 3.5. Difractogrames de raigs X de les mostres  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-T. Els pics marcats amb barres de color taronja i blau corresponen a la fase anatasa i rutil del  $\text{TiO}_2$ , respectivament.*

Com es pot observar, el difractograma de la mostra  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-250 correspon a l'estructura tipus MIL-125 (*figura 3.3*), indicant que l'escalfament a 250 °C en aire no es suficient per alterar l'estructura de la xarxa precursora. Però, a temperatures més elevades (mostres  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-350 i  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-450) els pics corresponents a la xarxa metal·loorgànica MIL-125 desapareixen completament dels difractogrames, donant lloc a l'aparició d'una sèrie de pics, més intensos en el cas de la mostra  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-450, que s'assignen a les fases rutil (JCPDS 21-1276) i anatasa (JCPDS 21-1272) de l'òxid de titani, el que demostra que el tractament en aire a partir de 350 °C provoca l'oxidació de la xarxa metal·loorgànica amb l'obtenció d'òxids de titani. Degut a l'absència de pics corresponents a l'òxid de titani, la mostra  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-250 es descartarà per aplicacions fotocatalítiques.

Tal com s'ha comentat a la secció 1.6, la fase anatasa és, en general, més activa en reaccions de degradació fotocatalítica que la fase rutil, per la qual cosa és important analitzar la proporció d'anatasa present en cada mostra. Per això, en primer lloc, es va determinar el percentatge d'òxid de titani en les mostres de  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-350 i  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-450 mitjançant una anàlisi termogravimètrica. Per a l'obtenció dels termogrames es va emprar un analitzador SDT 2960, operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.4.

A la *taula 3.1* es mostren els percentatges en pes del residu d'òxid de titani de les mostres  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-350 i  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-450 després de l'escalfament a 800 °C en aire. Es pot

observar que a mesura que augmenta la temperatura d'oxidació de les mostres, el percentatge en pes del residu s'incrementa, obtenint una mostra amb un 97% d'òxid de titani en el cas de TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450. D'acord amb això, podem afirmar que l'augment de la temperatura dona lloc a una oxidació més completa de la xarxa metal·loorgànica precursora.

Una vegada obtingut el percentatge total d'òxid de titani de les mostres en estudi, el contingut de les fases anatasa i rutil es va determinar a partir de les intensitats integrades dels pics (101) de la anatasa i (110) del rutil, que apareixen a valors de 2θ de 25,5 i 27,6°, respectivament, fent us de les següents equacions:<sup>118,119</sup>

$$W_A = \frac{0,886 \cdot I_A}{0,886 \cdot I_A + I_R} \quad [\text{Eq. 3.1}]$$

$$W_R = \frac{I_R}{0,886 \cdot I_A + I_R} \quad [\text{Eq. 3.2}]$$

on  $W_A$  i  $W_R$  són els continguts de les fases anatasa i rutil, respectivament, i  $I_A$  i  $I_R$  són les intensitats integrades dels pics (101) de l'anatasa i (110) del rutil, respectivament, obtingudes a partir del difractograma de raigs X (*figura 3.5*). A la *taula 3.1* es detallen els resultats obtinguts.

<b>Taula 3.1: Proporció d'anatasa present en les diferents mostres de TiO<sub>2</sub>-MIL-125-T</b>				
<b>Mostra</b>	<b>% Residu total TiO<sub>2</sub></b>	<b>W<sub>A</sub></b>	<b>W<sub>R</sub></b>	<b>% Anatasa total</b>
TiO <sub>2</sub> -MIL-125-350	88	0,56	0,44	49
TiO <sub>2</sub> -MIL-125-450	97	0,51	0,49	50

Tal com es pot observar, la mostra TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450 presenta una major proporció d'òxid de titani essent, a més, la proporció de la fase anatasa superior a la de la fase rutil, per la qual cosa, es seleccionarà aquest material per dur a terme les proves de fotocàtlisi.

### 3.1.3. Caracterització textural

La superfície específica i el volum de porus de les mostres sintetitzades es va determinar a partir de les isoterms d'adsorció-desorció de nitrogen, les quals es varen obtenir amb un instrument automàtic Micromeritics Tristar II 3020 analyser, operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.2. La superfície específica es va calcular utilitzant el mètode BET<sup>112</sup> mentre que el volum de porus es va determinar fent us del mètode 2D-NLDFT (two dimensional Non-Local Density Functional Theory).<sup>120</sup>

#### 3.1.3.1. Xarxa metal·loorgànica, MIL-125-NH<sub>2</sub>

A la *figura 3.6* es mostra la isoterma d'adsorció-desorció obtinguda per a la mostra MIL-125-NH<sub>2</sub>. Es pot observar que correspon a una isoterma de tipus I(a) d'acord a la classificació BDDT,<sup>110</sup> el que suggereix que el material obtingut presenta microporus estrets (amplada < ~ 1 nm).

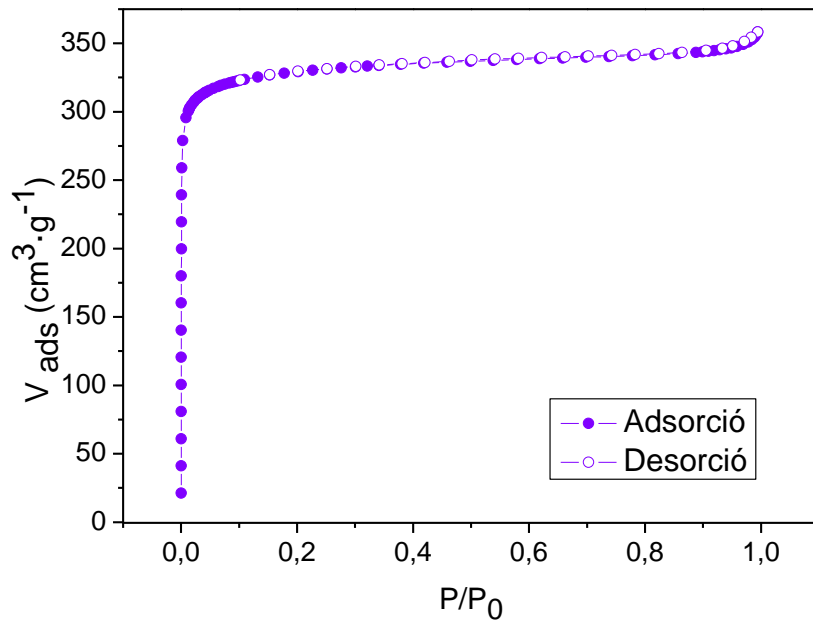


Figura 3.6. Isotherma d'adsorció-desorció de nitrogen a 77 K sobre la mostra MIL-125-NH<sub>2</sub>.

A partir de la isoterma d'adsorció de la mostra MIL-125-NH<sub>2</sub> es varen obtenir uns valors de superfície específica i volum de porus de 1280 m<sup>2</sup>/g i 0,48 cm<sup>3</sup>/g, respectivament, els quals concorden amb les dades publicades per a les xarxes metal·loorgàniques del tipus MIL-125-NH<sub>2</sub>.<sup>38</sup>

### 3.1.3.2. Carbons, C-MIL-125-T

En el cas dels carbons, les corresponents isoterms, que es mostren a la *figura 3.7*, presenten a més un bucle d'histèresi tipus H4, el que indica que la calcinació del material microporós produeix la formació de mesoporus en forma d'esclètxes.

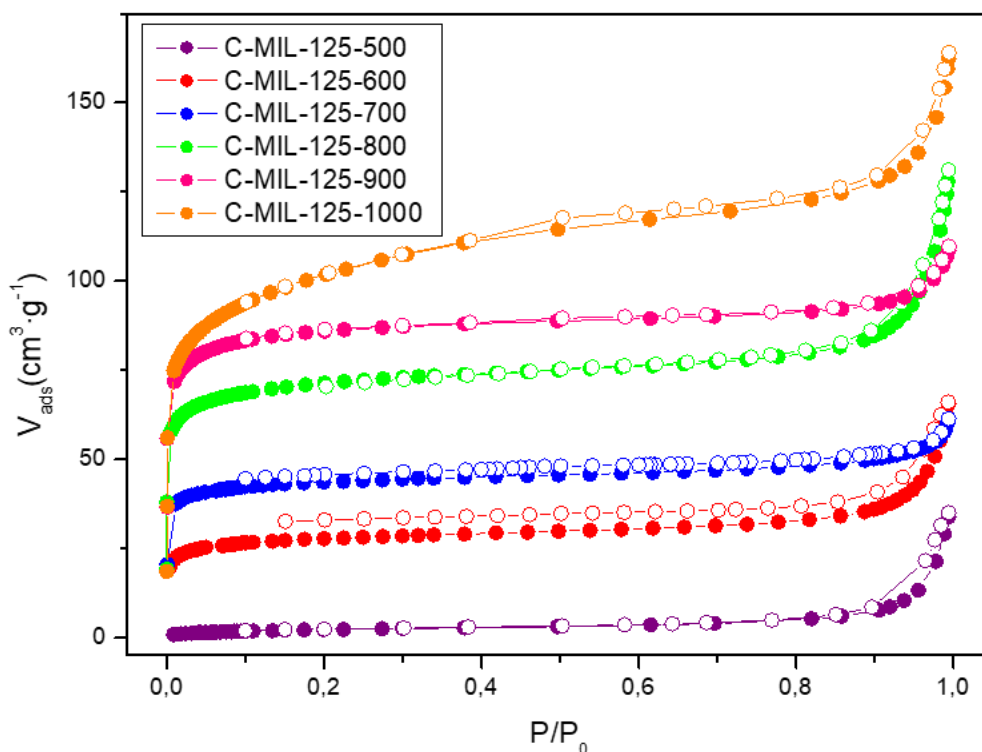


Figura 3.7. Isothermes d'adsorció-desorció de nitrogen a 77 K sobre les mostres C-MIL-125-T.

De la mateixa manera que para la xarxa metal·loorgànica precursora, es varen determinar els valors de la superfície específica i del volum de porus de cadascuna de les mostres de carbó a partir de les corresponents isothermes d'adsorció de nitrogen a 77 K (*taula 3.2*).

<b>Taula 3.2: Superfície específica i volum de porus dels carbons en estudi</b>		
<b>Mostra</b>	<b>Superfície específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volum de porus (cm<sup>3</sup>/g)</b>
C-MIL-125-500	8	0,02
C-MIL-125-600	89	0,06
C-MIL-125-700	172	0,08
C-MIL-125-800	278	0,14
C-MIL-125-900	338	0,15
C-MIL-125-1000	376	0,20

Es pot observar que, tant la superfície específica com el volum de porus dels carbons obtinguts, són inferiors al de la xarxa metal·loorgànica precursora (MIL-125-NH<sub>2</sub>) degut probablement a que l'òxid de titani format es troba ocupant part dels porus i cavitats dels carbó. Com es pot observar, aquests valors augmenten al augmentar la temperatura de calcinació, sent el carbó C-MIL-125-1000 el que presenta els valors més elevats. D'acord amb els resultats obtinguts, es seleccionarà aquest material per dur a terme l'estudi d'extracció.

3.1.3.3. Òxids de titani, TiO<sub>2</sub>-MIL-125-T

La formació d'òxids de titani a partir de la xarxa metal·loorgànica comporta, al igual que en el cas dels carbons, la formació de mesoporus en forma d'esclètxes durant la calcinació del material microporós, com ho demostra la presència d'un bucle d'histèresi tipus H4 en les corresponents isoterms d'adsorció-desorció de nitrogen (*figura 3.8*).

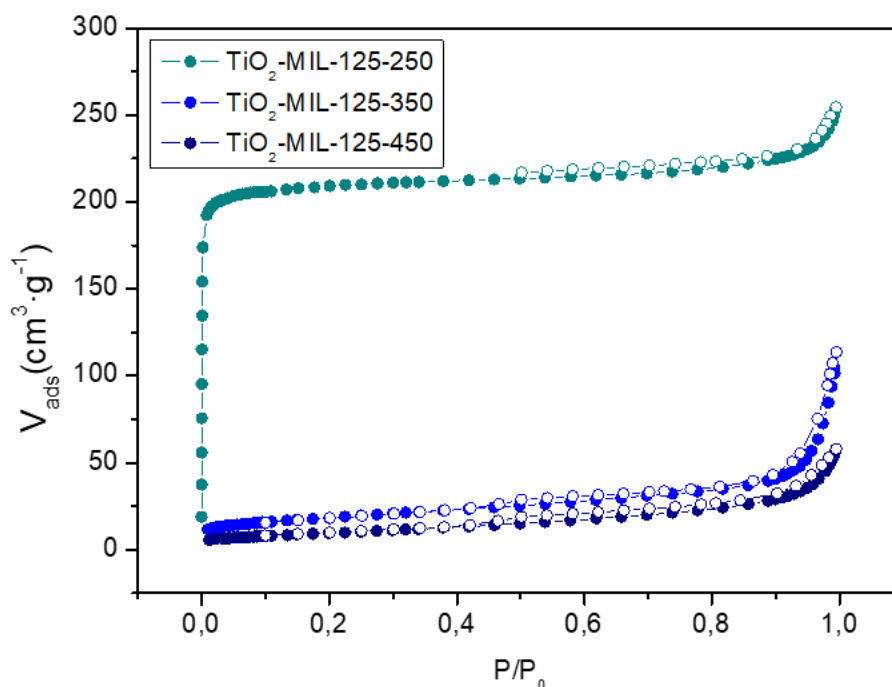


Figura 3.8. Isoterms d'adsorció-desorció de nitrogen a 77 K sobre les mostres TiO<sub>2</sub>-MIL-125-T.

A la *taula 3.3* es mostren els valors de superfície específica i volum de porus de les mostres TiO<sub>2</sub>-MIL-125-T obtinguts a partir de les isoterms d'adsorció de N<sub>2</sub> a 77 K.

Taula 3.3: Superfície específica i volum de porus dels òxids en estudi		
Mostra	Superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	Volum de porus (cm <sup>3</sup> /g)
TiO <sub>2</sub> -MIL-125-250	874	0,34
TiO <sub>2</sub> -MIL-125-350	65	0,08
TiO <sub>2</sub> -MIL-125-450	35	0,05

Encara que, segons el corresponent difractograma (*figura 3.5*), l'escalfament en aire de la xarxa metal·loorgànica precursora a 250 °C semblava no alterar l'estructura del material, es pot observar que provoca un descens de la superfície específica i del volum de porus respecte als del MOF precursor, el que indica que el tractament tèrmic produeix una disminució de la cristal·linitat del material. A partir dels 350 °C (TiO<sub>2</sub>-MIL-125-350 i TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450), té lloc la descomposició total de la xarxa metal·loorgànica que ve acompanyada de la pèrdua de la porositat intrínseca del material precursor, produint, en conseqüència, un descens significatiu tant de l'àrea superficial com del volum de porus. D'aquesta manera, a mesura que augmenta la temperatura de calcinació, s'afavoreix l'oxidació de la xarxa metal·loorgànica, provocant un major descens de la porositat.



### 3.1.4. Caracterització morfològica

#### 3.1.4.1. Xarxa metal·loorgànica, MIL-125-NH<sub>2</sub>

La morfologia de les mostres sintetitzades es va examinar mitjançant microscòpia electrònica d'escombratge. Per l'estudi es va utilitzar un instrument Hitachi S-3400N, operant en les condicions de treball descrites a l'apartat 2.3.

A les *figures 3.9 i 3.10* es mostren les micrografies, a diferents augments, de la xarxa metal·loorgànica MIL-125-NH<sub>2</sub> en estudi. Es pot observar que el sòlid obtingut està format per partícules en forma de disc que tenen una mida aproximada d'entre 2 i 2,5 µm de diàmetre i una altura d'entre 0,4 i 0,5 µm.

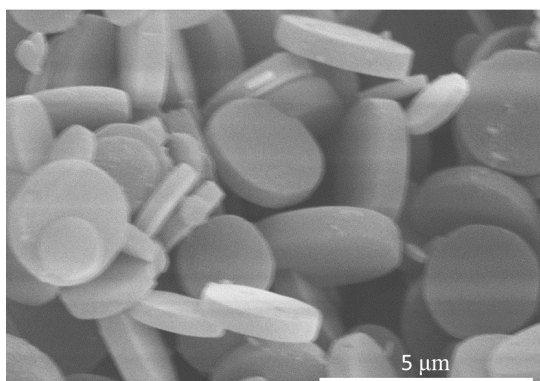


Figura 3.9. Micrografia electrònica de la mostra MIL-125-NH<sub>2</sub>.

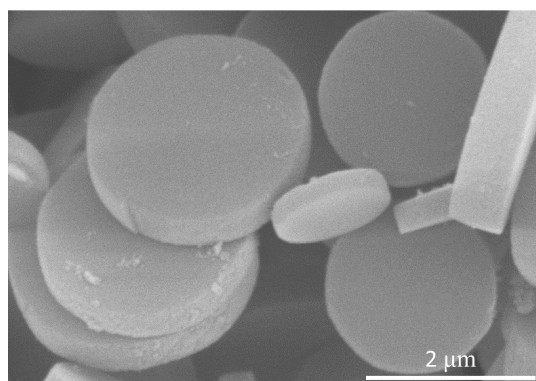


Figura 3.10. Micrografia electrònica de la mostra MIL-125-NH<sub>2</sub>.

#### 3.1.4.2. Carbó, C-MIL-125-1000

La carbonització de la xarxa metal·loorgànica no provoca modificacions importants de la morfologia, com es pot observar a les *figures 3.11 i 3.12*, on es mostren les micrografies del carbó C-MIL-125-1000 a diferents augments. També en aquest cas el sòlid obtingut està format per partícules en forma de disc més o menys de la mateixa mida que en el cas de la xarxa metal·loorgànica precursora però que, en el cas del carbó, presenten una superfície més rugosa.

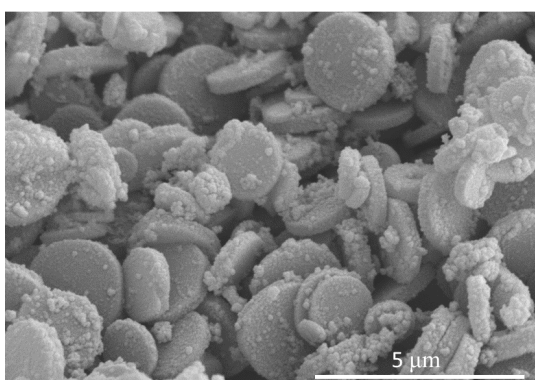


Figura 3.11. Micrografia electrònica de la mostra C-MIL-125-1000.

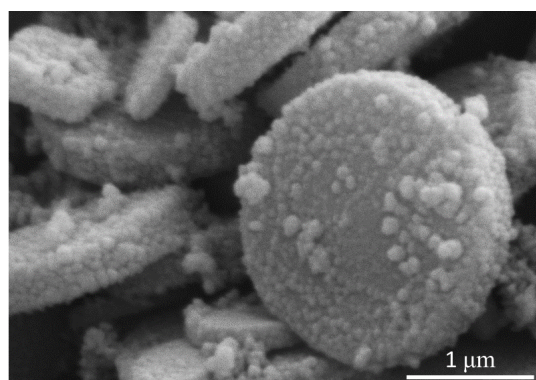
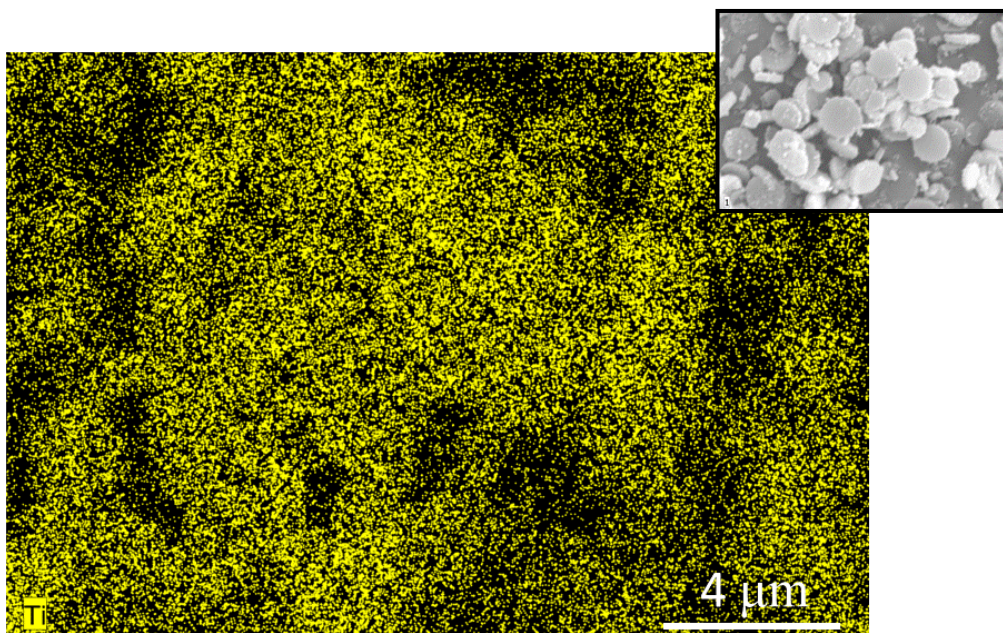


Figura 3.12. Micrografia electrònica de la mostra C-MIL-125-1000.

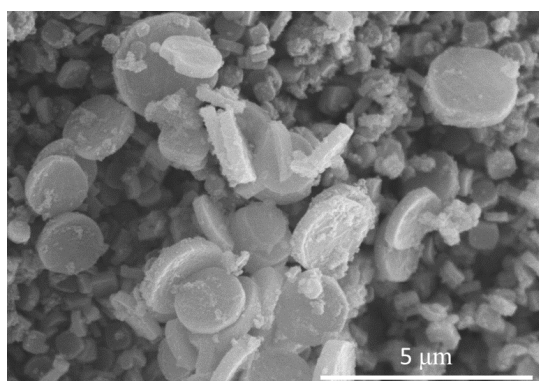
Mitjançant l'espectroscòpia de dispersió d'energia de raigs X (EDAX) es va obtenir el mapa EDAX de titani del carbó. Tal com es pot observar a la *figura 3.13*, el titani apareix homogèniament distribuït al llarg del material.



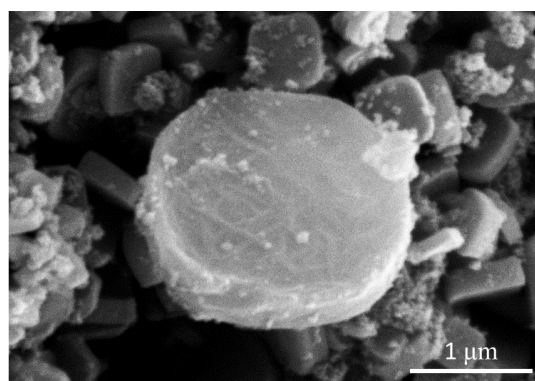
*Figura 3.13. Mapa EDAX de distribució del titani en la mostra C-MIL-125-1000.*

#### 3.1.4.3. Òxid de titani, $\text{TiO}_2$ -MIL-125-450

A les *figures 3.14* i *3.15* es mostren les micrografies de la mostra de  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-450 a diferents augments. Tal com es pot observar l'escalfament en aire de la xarxa metal-loorgànica precursora tampoc provoca modificacions importants de la morfologia. En aquest cas, el sòlid obtingut també està format per partícules en forma de disc de la mateixa mida que el MIL-125- $\text{NH}_2$  precursor però, presenta una superfície més rugosa com en el cas dels carbons.



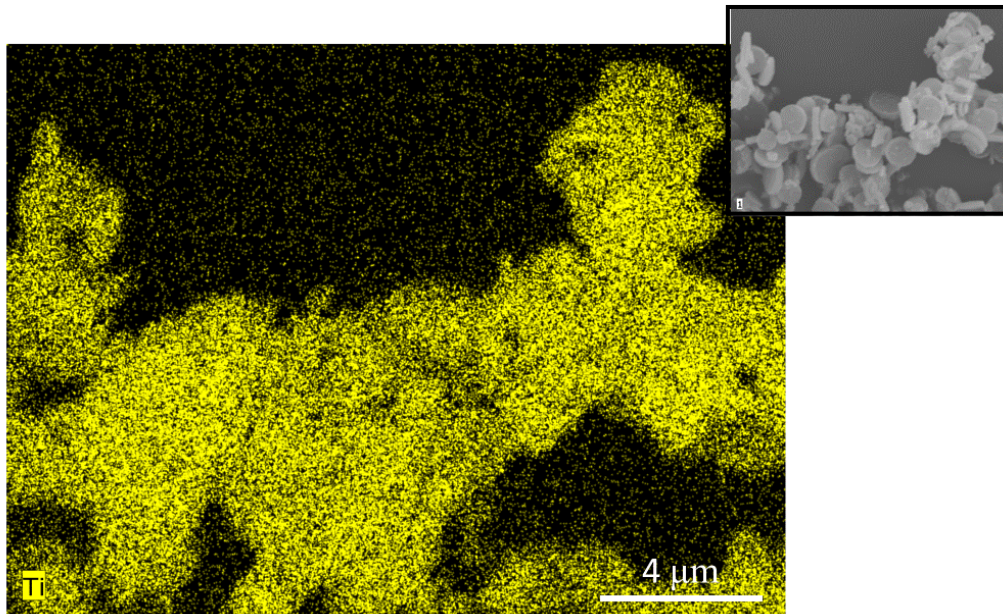
*Figura 3.14. Micrografia electrònica de la mostra  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-450.*



*Figura 3.15. Micrografia electrònica de la mostra  $\text{TiO}_2$ -MIL-125-450.*

Per tal de conèixer la distribució de l'òxid de titani al llarg de la mostra, es va realitzar un mapa EDAX de titani mitjançant l'espectroscòpia de dispersió d'energia de raigs X (EDAX). Tal

com es pot observar a la *figura 3.16*, el titani també apareix en aquest cas homogèniament distribuït al llarg del material.



*Figura 3.16. Mapa EDAX de distribució del titani en la mostra TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450.*

## 3.2. Aplicació dels materials derivats

### 3.2.1. Aplicació a l'extracció de 4-nitrofenol

Els fenols i els seus compostos derivats són contaminants presents en els afluents de nombroses indústries dedicades a la fabricació d'antibiòtics, plàstics, resines, indústries papereres, tèxtils i de tractament de fustes, entre altres. La seva presència és perjudicial, tant per al medi ambient com per a l'ésser humà, ja que es tracta de substàncies tòxiques i corrosives que, a més, són difícils de degradar i eliminar. Tot això, posa de manifest la necessitat de realitzar una correcta gestió ambiental d'aquests compostos que implica, entre d'altres coses, la seva eliminació mitjançant un tractament adequat.<sup>121</sup>

Per aquests motius, es va triar el 4-nitrofenol per avaluar la capacitat d'adsorció del C-MIL-125-1000, que és dels carbons preparats el que presenta una major àrea superficial i volum de porus.

#### 3.2.1.1. Estudi de la capacitat màxima d'adsorció del C-MIL-125-1000

Amb l'objectiu d'estudiar la capacitat màxima d'adsorció del carbó C-MIL-125-1000 es varen posar en contacte 10 mg de carbó amb 10 ml de dissolució de 4-nitrofenol de 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250 i 300 mg/L de concentració, amb agitació constant, durant 24 hores. Transcorregut aquest temps, la mescla es va centrifugar per a separar el sòlid i es va quantificar la quantitat de 4-nitrofenol que roman a la fase aquosa determinant la seva absorbància. La mesura de l'absorbància es va dur a terme fent ús d'un espectrofotòmetre d'UV-Vis HP8453



(Hewlett-Packard, Waldbronn, Germany) operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.5.

A les figures 3.17 i 3.18 es presenten els resultats, els quals es varen ajustar a l'equació de Langmuir [Eq. 3.3]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \cdot b} \quad [\text{Eq. 3.3}]$$

on  $C_e$  és la concentració de 4-nitrofenol a l'equilibri en mg/L,  $q_e$  és la quantitat de 4-nitrofenol adsorbida per unitat de massa de carbó en mg/g,  $b$  és la constant d'equilibri d'adsorció en L/mg i  $q_{max}$  és la capacitat màxima d'adsorció de 4-nitrofenol en mg/g.

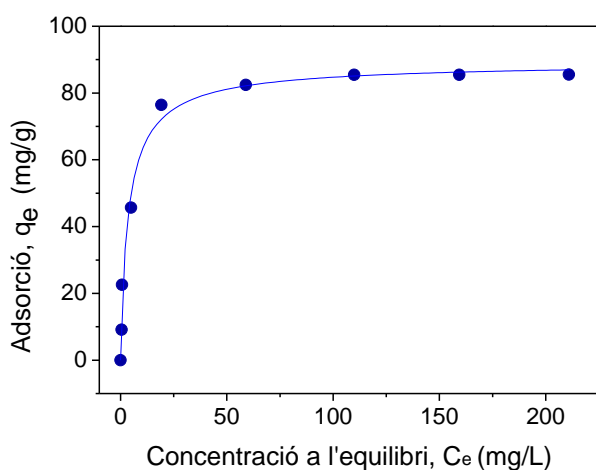


Figura 3.17. Representació de la quantitat de 4-nitrofenol adsorbit per g de carbó en funció de la concentració de 4-nitrofenol a l'equilibri.

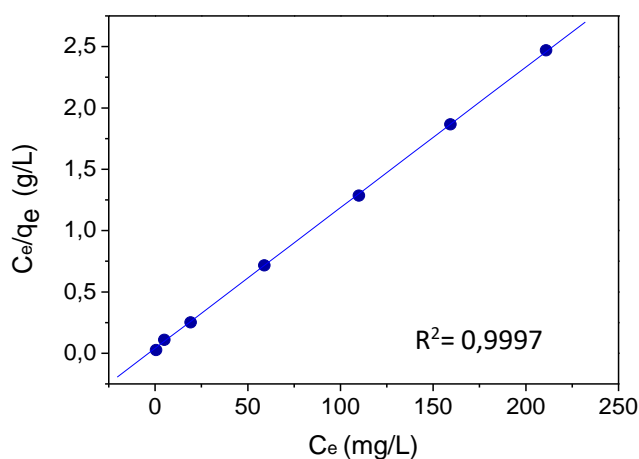


Figura 3.18. Ajust de les dades experimentals a la isoterma de Langmuir utilitzant l'equació linealitzada.

Tal com es pot observar a la figura 3.18, la representació de  $C_e/q_e$  en front de  $C_e$  va donar un bon ajust lineal, amb un coeficient de correlació de 0,9997, el que indica que el procés d'adsorció de 4-nitrofenol sobre el carbó C-MIL-125-1000 s'ajusta al model de Langmuir. A partir de l'ajust lineal es va determinar la capacitat d'adsorció màxima que va resultar ser de 87 mg de 4-nitrofenol per g de carbó.

### 3.2.1.2. Estudi de la cinètica d'adsorció del carbó C-MIL-125-1000

Amb l'objectiu de determinar el temps necessari per assolir l'adsorció completa de 4-nitrofenol, es va decidir estudiar la cinètica d'adsorció del carbó.

Per establir la cinètica d'adsorció, es varen posar en contacte 10 mg de la mostra de carbó amb 10 ml de dissolució de 4-nitrofenol de 25 mg/L de concentració, amb agitació constant, durant 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10 i 15 min. Transcorregut aquest temps, la mescla es va centrifugar per a separar el sòlid i es va quantificar la quantitat de 4-nitrofenol que roman a la fase aquosa determinant l'absorbància de la dissolució obtinguda.

A les figures 3.19 i 3.20 es presenten els resultats, els quals es varen ajustar a una cinètica de pseudo-segon ordre [Eq. 3.4]:<sup>122</sup>

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad [\text{Eq. 3.4}]$$

on  $q_t$  i  $q_e$  (mg/g) són la quantitat de 4-nitrofenol adsorbida per a cada temps  $t$  (min) i a l'equilibri, respectivament, i  $k_2$  és la constant de velocitat de pseudo-segon ordre (g/mg·min).

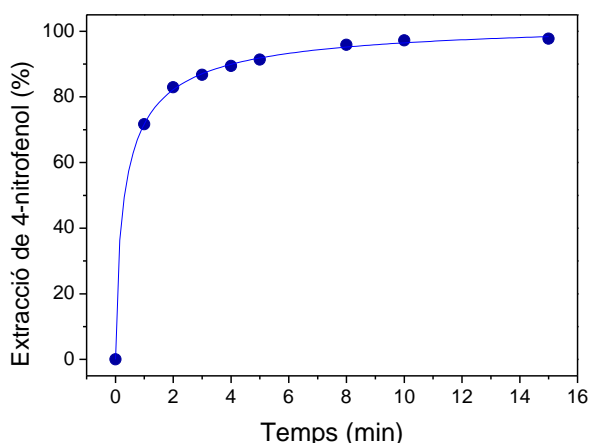


Figura 3.19. Representació del percentatge de 4-nitrofenol adsorbit en funció del temps d'adsorció.

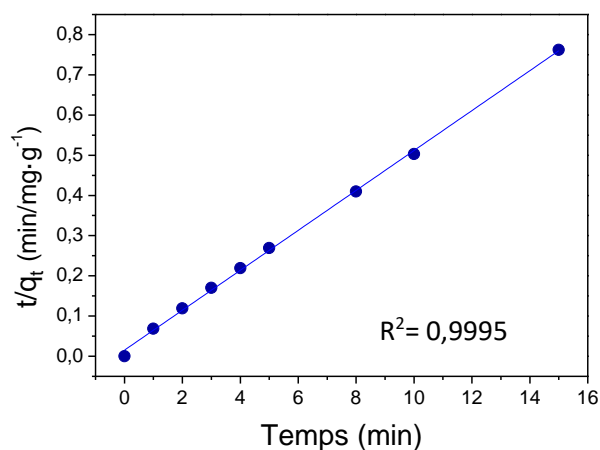


Figura 3.20. Ajust de les dades experimentals a l'equació de pseudo-segon ordre utilitzant l'equació linealitzada.

Com es pot observar, el carbó C-MIL-125-1000 aconsegueix adsorbir més del 90% del 4-nitrofenol als 5 minuts, arribant pràcticament al 100% en 10 minuts. La representació de  $t/q_t$  en front de  $t$  va donar un bon ajust lineal (figura 3.20), amb un coeficient de correlació de 0,9995, el que indica que la cinètica d'adsorció del 4-nitrofenol sobre el carbó C-MIL-125-1000 s'ajusta a una cinètica de pseudo-segon ordre.

### 3.2.1.3. Estudi de la reciclabilitat del carbó C-MIL-125-1000

Amb l'objectiu d'estudiar la reciclabilitat del carbó C-MIL-125-1000, es varen posar en contacte 20 mg de C-MIL-125-1000 amb 20 ml de dissolució de 4-nitrofenol de concentració 25 mg/L, amb agitació constant, durant 30 min. Transcorregut aquest temps, la mescla es va centrifugar per a separar el sòlid i es va quantificar la quantitat de 4-nitrofenol que romania a la fase aquosa determinant la absorbància de la dissolució obtinguda. A continuació, es va rentar el carbó posant-lo en contacte amb 20 ml de metanol durant 2 hores. Transcorregut aquest temps, la mescla es va centrifugar per a separar el sòlid i es va deixar eixugar. Aquest procediment es va repetir 5 vegades. A la figura 3.21 es presenten els resultats obtinguts.

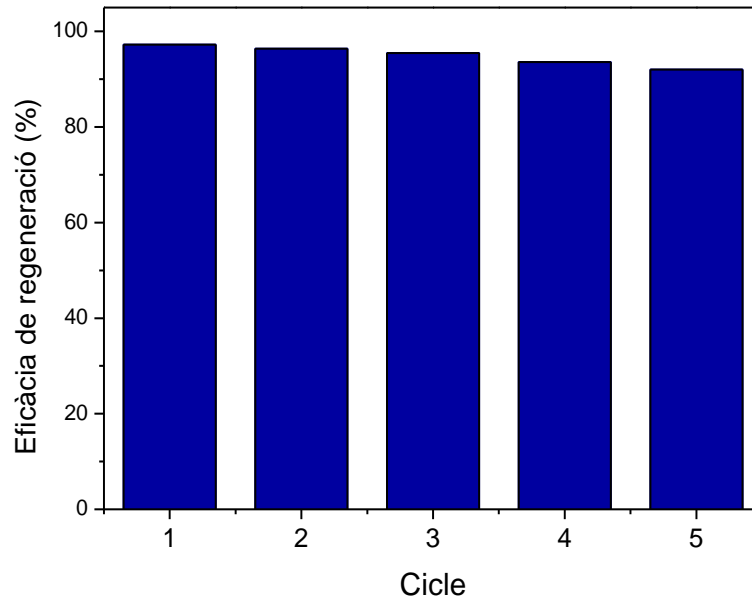


Figura 3.21. Representació de la quantitat de 4-nitrofenol adsorbit en funció dels diferents cicles realitzats.

Tal com es pot observar, la capacitat d'adsorció de la mostra C-MIL-125-1000 continua sent superior al 90% després de 5 cicles d'adsorció-desorció, el que permet confirmar que el carbó preparat és un material eficient per a l'extracció de 4-nitrofenol, estable i fàcilment regenerable i reciclable.

### 3.2.2. Aplicació a la fotodegradació de blau de metilè

Entorn al 15% de la producció mundial total de colorants s'allibera en els afluents durant el procés de tinció. La alliberació d'aquestes aigües acolorides en l'ecosistema causa eutrofització i importants problemes en la vida aquàtica, per la qual cosa, les normes ambientals internacionals són cada vegada més estrictes en la seva regulació,<sup>123</sup> provocant que s'hagin desenvolupat tota una sèrie de diferents tecnologies per a la seva eliminació de les aigües residuals, entre les que destaca la fotodegradació.

El blau de metilè és un colorant molt utilitzat en la indústria tèxtil i un dels principals contaminants que aquesta produeix. Per la qual cosa, es va triar aquesta molècula per avaluar la seva fotodegradació utilitzant la mostra d'òxid de titani TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450 preparada.

#### 3.2.2.1. Obtenció de l'energia del *band gap* (E<sub>g</sub>) de l'òxid de titani

Un dels paràmetres fonamentals a l'hora d'avaluar l'activitat fotocatalítica d'un compost és l'energia de la banda prohibida (E<sub>g</sub>) o *band gap*, ja que correspon a la longitud d'ona de la radiació efectiva necessària per a la fotoexcitació del catalitzador.

Per a l'obtenció de l'energia del *band gap* s'ha fet ús de la tècnica d'espectroscòpia de reflectància difusa utilitzant un espectròmetre Thermo-Fisher Scientific Evolution 300, equipat

amb un accessori de reflectància difusa (esfera d'integració), operant en les condicions de treball descrites a l'apartat 2.6.

A la *figura 3.22* es mostra l'espectre d'absorció de la mostra TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450. En la gràfica s'ha dut a terme la representació de  $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$  enfront a  $hv$  d'acord amb l'equació de Kubelka-Munk [Eq. 2.7].

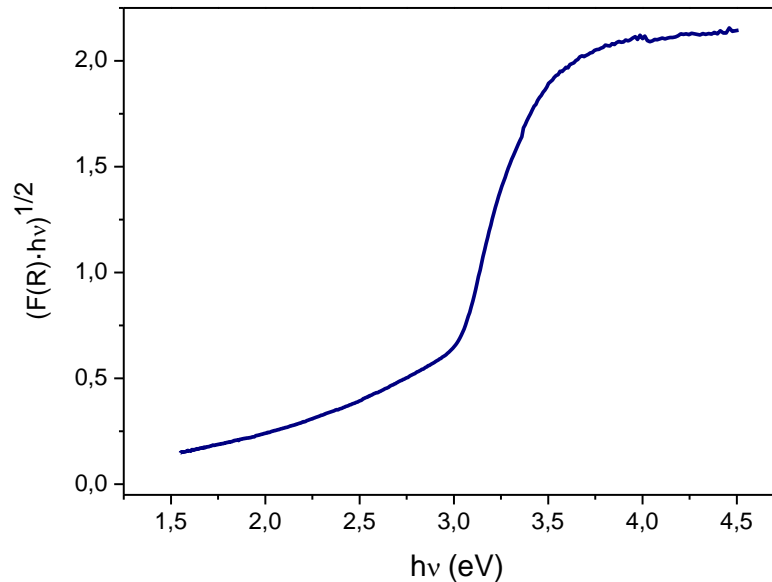


Figura 3.22. Espectre UV-Vis de reflectància difusa de la mostra TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450.

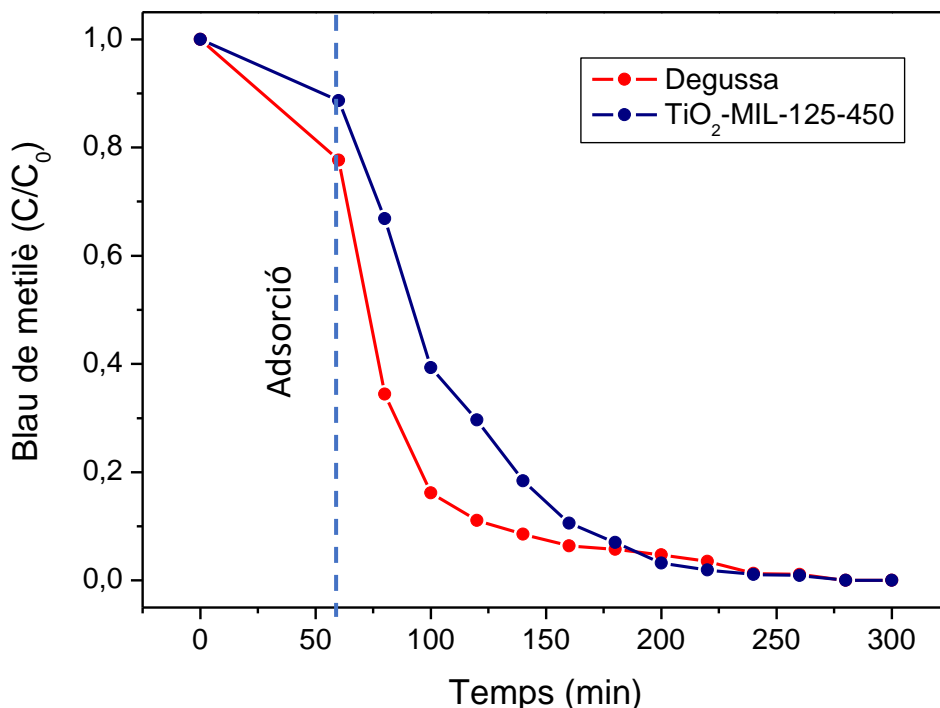
A partir de l'espectre DRUV-Vis (*figura 3.22*), s'ha determinat el valor d'energia prohibida de la mostra TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450 que ha resultat ser de 2,8 eV, valor inferior al de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> comercial (3,2 eV). Aquesta diferència es deu probablement a que l'obtenció de l'òxid de titani a partir d'una xarxa metal·loorgànica provoca que juntament amb el TiO<sub>2</sub> quedi una petita part de carboni o nitrogen en la mostra, que pot introduir nous nivells energètics en la xarxa cristal·lina de l'òxid just per damunt de la banda de valència provocant una disminució de l'amplitud de banda facilitant la transferència d'electrons de la BV a la BC.<sup>124</sup> A més, la mostra C-MIL-125-450 presenta diòxid de titani en fase rutil que, d'acord amb la bibliografia,<sup>125</sup> té un valor d'energia prohibida de 3,0 eV, el que podria ser un'altra causa del menor valor de  $E_g$  presentat per aquesta mostra.

### 3.2.2.2. Estudi de la fotodegradació del blau de metilè mitjançant el TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450

Per tal d'analitzar la capacitat de fotodegradació del blau de metilè es va realitzar la fotocatalisi baix llum solar simulada seguint el següent procediment. Inicialment es va preparar una dissolució de 5 mg/L de blau de metilè i es va mesurar la seva absorbància fent ús d'un espectrofotòmetre d'UV-Vis HP8453. A continuació es va agregar el catalitzador (TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450) i la mescla es va deixar en agitació durant 1 hora per tal d'estudiar l'efecte d'adsorció de l'òxid de titani, ja que un fotocatalitzador eficient ha de presentar una baixa capacitat d'adsorció de la substància a degradar. Transcorregut aquest temps, es va extreure una alíquota per obtenir

el percentatge d'adsorció. Seguidament, mantenint l'agitació, es va iniciar la irradiació amb llum solar simulada. El seguiment de la fotodegradació del colorant es va dur a terme mitjançant l'extracció d'alíquotes de la fase líquida cada 20 minuts durant 4 hores. De cada alíquota es va quantificar la quantitat de blau de metilè que romanien en la fase aquosa determinant l'absorbància de la dissolució obtinguda.

A la *figura 3.23* es presenten els resultats obtinguts. Com a comparació també es mostra la capacitat fotocatalítica del catalitzador Degussa P25, el millor catalitzador comercial a base d'òxid de titani.

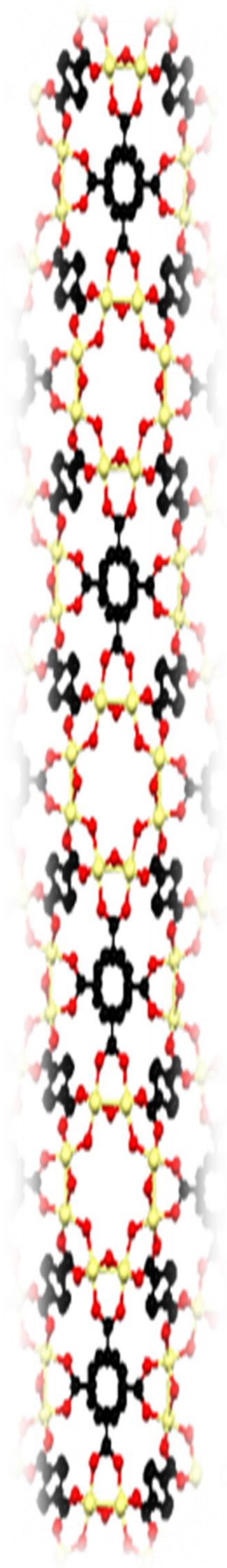


*Figura 3.23. Representació de la degradació del blau de metilè en funció del temps de fotocatalisi. Es representa tant el període inicial d'adsorció com el de fotocatalisi.*

Tal com es pot observar, la mostra de TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450 presenta una baixa adsorció inicial (10%), inclús inferior al fotocatalitzador d'òxid de titani comercial (Degussa P25). Per altra banda, també cal remarcar que, tot i que presenta una velocitat de fotodegradació inferior al Degussa P25, el fotocatalitzador preparat en aquest treball és capaç d'assolir la fotodegradació completa del colorant en un temps equivalent al catalitzador comercial (3 hores de fotocatalisi). Els resultats obtinguts ens permet així confirmar que l'òxid preparat (TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450) pot ser un material eficient per a la fotodegradació de colorants.



# 4. Conclusions

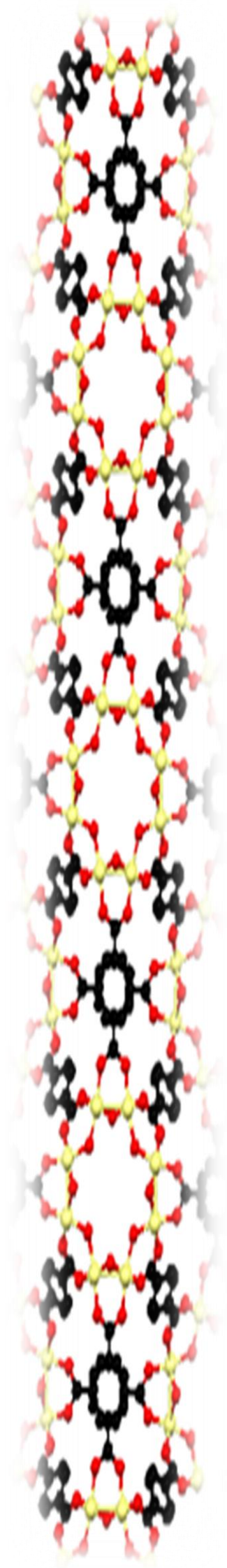


## 4. Conclusions

Dels resultats experimentals exposats i discutits en la present memòria es poden extreure les següents conclusions:

1. Mitjançant la síntesi assistida per microones s'ha dut a terme la preparació de la xarxa metal·loorgànica de tipus MIL-125-NH<sub>2</sub>. A partir d'aquest MOF precursor, mitjançant la calcinació en atmosfera inert o en presència d'aire, s'han preparat carbons i òxids de titani derivats, respectivament, el que s'ha demostrat mitjançant la caracterització estructural, morfològica i textural dels distints materials obtinguts amb adequades tècniques instrumentals tal com la difracció de raigs X, la microscòpia electrònica d'escombratge i l'adsorció-desorció de nitrogen a 77 K.
2. La calcinació en atmosfera inert a diferents temperatures de la xarxa metal·loorgànica, ha demostrat que existeix una correlació directa entre la temperatura de calcinació i les propietats texturals dels carbons obtinguts. Tant la superfície específica com el volum de porus augmenten al augmentar la temperatura de calcinació.
3. Els estudis sobre la capacitat d'adsorció del C-MIL-125-1000 han demostrat que el carbó obtingut presenta una capacitat d'adsorció màxima de 87 mg de 4-nitrofenol per gram de carbó, una cinètica d'adsorció ràpida i a més, és fàcilment regenerable, mantenint una capacitat d'extracció del 90% després de 5 cicles d'adsorció-desorció.
4. Mitjançant les tècniques de difracció de raigs X, termogravimetria i d'espectroscòpia UV-Vis de reflectància difusa s'ha demostrat que la calcinació a 450 °C en aire del MOF MIL-125-NH<sub>2</sub> dona lloc a un material que es pràcticament 100% diòxid de titani amb una proporció d'anatasa del 50% i amb una energia de banda prohibida inferior a la de l'òxid de titani comercial.
5. L'estudi de l'activitat fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>-MIL-125-450 en la degradació del blau de metilè ha demostrat l'eficiència d'aquest material, que presenta una mínima adsorció, assolint la degradació completa del contaminant en un temps reduït.

# 5. Bibliografia



## 5. Bibliografía

1. Davis, M. E. (2002). Ordered Porous Materials for Emerging Applications. *Nature*, *417*, 813-821.
2. Natarajan, S. K.; Selvaraj, S. (2014). Mesoporous silica nanoparticles: importance of surface modifications and its role in drug delivery. *RSC Adv.*, *4*, 14328-14334.
3. Wang, S.; Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.*, *156*, 11-24.
4. Ackley, M. W.; Rege, S. U.; Saxena, H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous Mesoporous Mater.*, *61*, 25-42.
5. Zones, S. I.; Davis, M. E. (1996). Zeolite materials: recent discoveries and future prospects. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, *1*, 107-117.
6. James, S. L. (2003). Metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, *32*, 276-288.
7. Zhou, H. C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. (2012). Introduction to metal-organic frameworks. *Chem. Rev.*, *112*, 673-674.
8. Zhou, H. C.; Kitagawa, S. (2014). Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev.*, *43*, 5415-5418.
9. Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M. (1998). Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC=1,4-Benzenedicarboxylate). *J. Am. Chem. Soc.*, *7863*, 8571-8572.
10. Padial, N. M.; Quartapelle-Procopio, E.; Montoro, C.; López, E.; Oltra, J. E.; Colombo, V.; Maspero, A.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Senkowska, I.; Kaskel, S.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. (2013). Highly Hydrophobic Isorecticular Porous Metal-Organic Frameworks for the Capture of Harmful Volatile Organic Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *52*, 8290-8296.
11. Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggin, S. B.; Tao, A.; Maloney, A. G. P.; Wood, P. A.; Ward, S. C.; Fairen-Jimenez, D. (2017). Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal-Organic Frameworks for Past, Present, and Future. *Chem. Mater.*, *29*, 2618-2625.
12. Martí-Gastaldo, C. (2016). Redes Metal-Orgánicas Basadas en Oligopéptidos. *An. Quím.*, *112*, 59-68.
13. Diring, S.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Tsuruoka, T.; Kitagawa, S. (2010). Controlled multiscale synthesis of porous coordination polymer in Nano/Micro Regimes. *Chem. Mater.*, *22*, 4531-4538.
14. Murray, L.; M. Dinca, M.; Long, J. (2009). Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, *38*, 1294-1314.

15. Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; Yazaydin, A. O.; Hupp, J. T. (2012). Metal-Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? *J. Am. Chem. Soc.*, *134*, 15016-15023.
16. Orcajo, M. G.; Botas, J. A.; Calleja, G.; Sánchez-Sánchez, M. (2012). Materiales MOF para el Almacenamiento de Hidrógeno. *An. Quím.*, *108*, 13-20.
17. Jiang, H.; Makal, T. A.; Zhou, H. (2013). Interpenetration Control in Metal-Organic Frameworks for Functional Applications. *Coord. Chem. Rev.*, *257*, 2232-2249.
18. Sumida, K.; Stüch, D.; Mino, L.; Chai, J. D.; Bloch, E. D.; Zavorotynska, O.; Murray, L. J.; Dinca, M.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Head-Gordon, M.; Long, J. R. (2012). Impact of Metal and Anion Substitutions on the Hydrogen Storage Properties of M-BTT Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, *135*, 1083-1092.
19. Van de Voorde, B.; Boulhout, M.; Vermoortele, F.; Horcajada, P.; Cunha, D.; Lee, J. S.; Chang, J. S.; Gibson, E.; Daturi, M.; Lavalley, J. C.; Vimont, A.; Beurroies, I.; De Vos, D. E. (2013). N/S-Heterocyclic Contaminant Removal from Fuels by the Mesoporous Metal-Organic Framework MIL-100 : The Role of the Metal Ion. *J. Am. Chem. Soc.*, *135*, 9849-9857.
20. Colombo, V.; Galli, S.; Choi, H. J.; Han, G. D.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Long, J. R. (2011). High Thermal and Chemical Stability in Pyrazolate-Bridged Metal-Organic Frameworks with Exposed Metal Sites. *Chem. Sci.*, *2*, 1311-1319.
21. Frigoli, M.; Osta, E.; Marrot, J.; Medina, M. E.; Walton, R. I.; Millange, F. (2013). Heterobimetallic Sodium–Lithium Based Metal-Organic Framework Showing the  $\beta$ -Cristobalite Topology and Having High Permanent Porosity. *Eur. J. Inorg. Chem.*, *2013*, 1138-1141.
22. Mallick, A.; Saha, S.; Pachfule, P.; Roy, S.; Banerjee, R. (2010). Selective CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> Adsorption in a Chiral Magnesium-Based Metal Organic Framework (Mg-MOF) with Open Metal Sites. *J. Mater. Chem.*, *20*, 9073-9080.
23. Sudik, A.; Yang, J.; Halliday, D.; Wolverton, C. (2008). Hydrogen Storage Properties in (LiNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-LiBH<sub>4</sub>-(MgH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> Mixtures (X=0.0-1.0). *J. Phys. Chem. C*, *112*, 4384-4390.
24. Chen, Y.; Ma, S. (2012). Microporous Lanthanide Metal-Organic Frameworks. *Inorg. Chem.*, *32*, 81-100.
25. Devic, T.; Serre, C. (2014). High valence 3p and transition metal based MOFs. *Chem. Soc. Rev.*, *43*, 6097-6115.
26. Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.; Liu, T.; Park, J. (2014). Tuning the Structure and Function of Metal-Organic Frameworks via Linker Design. *Chem. Soc. Rev.*, *45*, 5561-5593.
27. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; Keefe, M. O.; Yaghi, O. M. (2013). The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, *341*, 1230444-1230458.
28. Roztocky, K.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Matoga, D. (2016). Carboxylate-Hydrazone Mixed-Linker Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure, and Selective Gas Adsorption. *Eur. J. Inorg. Chem.*, *2016*, 4450-4456.

29. Saha, S.; Becker, U. (2015). The effect of the aliphatic carboxylate linkers on the electronic structures, chemical bonding and optical properties of the uranium-based metal-organic frameworks. *RSC Adv.*, *5*, 26735-26747.
30. Singh, U. P.; Singh, N.; Chandra, S. (2015). Construction and structural diversity of Cd-MOFs with pyrazole based flexible ligands and positional isomer of naphthalenedisulfonate. *Inorg. Chem. Commun.*, *61*, 35-40.
31. Xu, Y.; Liu, W.; Li, D.; Chen, H.; Lu, M. (2017). In situ synthesized 3D metal-organic frameworks (MOFs) constructed from transition metal cations and tetrazole derivatives: A family of insensitive energetic materials. *Dalton Trans.*, *46*, 11046-11052.
32. Li, B.; Ma, D.; Li, Y.; Zhang, Y.; Li, G.; Shi, Z.; Feng, S.; Zaworotko, M. J.; Ma, S. (2016). Dual functionalized cages in metal-organic frameworks via stepwise postsynthetic modification. *Chem. Mater.*, *28*, 4781-4786.
33. Huang, A.; Caro, J. (2011). Covalent post-functionalization of Zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane for enhanced hydrogen selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *50*, 4979-4982.
34. Kong, X.; Deng, H.; Yan, F.; Kim, J.; Swisher, J. A.; Smit, B.; Yaghi, O. M.; Reimer, J. A. (2013). Mapping of functional groups in metal-organic frameworks. *Science*, *341*, 882-885.
35. Jayaramulu, K.; Reddy, S. K.; Hazra, A.; Balasubramanian, S.; Maji, T. K. (2012). Three-Dimensional Metal-Organic Framework with Highly Polar Pore Surface: H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Storage Characteristics. *Inorg. Chem.*, *51*, 7103-7111.
36. Schneemann, A.; Henke, S.; Schwedler, I.; Fischer, R. A. (2014). Targeted Manipulation of Metal-Organic Frameworks to Direct Sorption Properties. *ChemPhysChem*, *15*, 823-839.
37. Li, B.; Wen, H.; Zhou, W.; Chen, B. (2014). Porous Metal-Organic Frameworks for Gas Storage and Separation: What, How, and Why? *J. Phys. Chem. Lett.*, *5*, 3468-3479.
38. Kim, S.; Kim, J.; Kim, H.; Cho, H.; Ahn, W. (2013). Adsorption/Catalytic Properties of MIL-125 and NH<sub>2</sub>-MIL-125. *Catal. Today*, *204*, 85-93.
39. Valvekens, P.; Vermoortele, F.; De Vos, D. (2013). Metal-Organic Frameworks as Catalysts: the Role of Metal Active Sites. *Catal. Sci. Technol.*, *100*, 1435-1445.
40. Zhu, L.; Liu, X. Q.; Jiang, H. L.; Sun, L. B. (2017). Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Basic Catalysis. *Chem. Rev.*, *117*, 8129-8176.
41. Yi, F. Y.; Yang, W.; Sun, Z. M. (2012). Highly Selective Acetone Fluorescent Sensors Based on Microporous Cd(II) Metal-Organic Frameworks. *J. Mater. Chem.*, *22*, 23201-23209.
42. Cunha, D.; Yahia, M. B.; Hall, S.; Miller, S. R.; Chevreau, H.; Elkaïm, E.; Maurin, G.; Horcajada, P.; Serre, C. (2013). Rationale of Drug Encapsulation and Release from Biocompatible Porous Metal-Organic Frameworks. *Chem. Mater.*, *25*, 2767-2776.

43. Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. (2012). Metal-Organic Frameworks in Biomedicine. *Chem. Rev.*, *112*, 1232-1268.
44. Gu, Z. Y.; Yang, C. X.; Chang, N.; Yan, X. P. (2012). Metal-Organic Frameworks for Analytical Chemistry: From Sample Collection to Chromatographic Separation. *Acc. Chem. Res.*, *45*, 734-745.
45. Yu, Y.; Ren, Y.; Shen, W.; Deng, H.; Gao, Z. (2013). Applications of metal-organic frameworks as stationary phases in chromatography. *TrAC Trends Anal. Chem.*, *50*, 33-41.
46. Kumar, P.; Deep, A.; Kim, K. H. (2015). Metal organic frameworks for sensing applications. *TrAC Trends Anal. Chem.*, *73*, 39-53.
47. Rocío-Bautista, P.; Pacheco-Fernández, I.; Pasán, J.; Pino, V. (2016). Are metal-organic frameworks able to provide a new generation of solid-phase microextraction coatings? – A review. *Anal. Chim. Acta*, *939*, 26-41.
48. Hu, Y.; Song, C.; Liao, J.; Huang, Z.; Li, G. (2013). Water stable metal-organic framework packed microcolumn for online sorptive extraction and direct analysis of naproxen and its metabolite from urine sample. *J. Chromatogr. A*, *1294*, 17-24.
49. Li, X.; Xing, J.; Chang, C.; Wang, X.; Bai, Y.; Yan, X.; Liu, H. (2014). Solid-phase extraction with the metal-organic framework MIL-101(Cr) combined with direct analysis in real time mass spectrometry for the fast analysis of triazine herbicides. *J. Sep. Sci.*, *37*, 1489-1495.
50. Gu, Z. Y.; Wang, G.; Yan, X. P. (2010). MOF-5 Metal-Organic Framework as Sorbent for In-Field Sampling and Preconcentration in combination with Thermal Desorption GC/MS for Determination of Atmospheric Formaldehyde. *Anal. Chem.*, *82*, 1365-1370.
51. Centrone, A.; Santiso, E. E.; Hatton, T. A. (2011). Separation of chemical reaction intermediates by metal-organic frameworks. *Small*, *7*, 2356-2364.
52. Yang, C. X.; Yan, X. P. (2011). Metal-organic framework MIL-101(Cr) for high-performance liquid chromatographic separation of substituted aromatics. *Anal. Chem.*, *83*, 7144-7150.
53. Sugikawa, K.; Nagata, S.; Furukawa, Y.; Kokado, K.; Sada, K. (2013). Stable and Functional Gold Nanorod Composites with a Metal-Organic Framework Crystalline Shell. *Chem. Mater.*, *25*, 2565-2570.
54. Kreno, L. E.; Greeneltch, N. G.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Van Duyne, R. P. (2014). SERS of molecules that do not adsorb on Ag surfaces: A metal-organic framework-based functionalization strategy. *Analyst*, *139*, 4073-4080.
55. Anjum, M. W.; Bueken, B.; De Vos, D.; Vankelecom, I. F. J. (2016). MIL-125 (Ti) Based Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub> Separation from CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>. *J. Membrane Sci.*, *502*, 21-28.
56. Dan-Hardi, M.; Serre, C. (2009). A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium (IV) Dicarboxylate. *J. Am. Chem. Soc.*, *131*, 10857-10859.



57. Jiang, H.; Xu, Q.; Nanoporous materials: synthesis and applications, CRC Press: New York, 2013.
58. Kim, J.; Yang, S. T.; Choi, S. B.; Sim, J.; Kim, J.; Ahn, W. S. (2011). Control of Catenation in CuTATB-n Metal-Organic Frameworks by Sonochemical Synthesis and its Effect on CO<sub>2</sub> Adsorption. *J. Mater. Chem.*, *21*, 3070-3076.
59. Li, M.; Dinca, M. (2013). Selective Formation of Biphasic Thin Films of Metal-Organic Frameworks by Potential-Controlled Cathodic Electrodeposition. *Chem. Sci.*, *5*, 107-112.
60. Singh, N. K.; Hardi, M.; Balema, V. P. (2013). Mechanochemical Synthesis of an Yttrium Based Metal-Organic Framework. *Chem. Commun.*, *49*, 972-974.
61. Klinowski, J.; Paz, F. A. A.; Silva, P.; Rocha, J. (2011). Microwave-Assisted Synthesis of Metal-Organic Frameworks. *Dalton Trans.*, *40*, 321-330.
62. Sindoro, M.; Yanai, N.; Jee, A.; Granick, S. (2014). Colloidal-Sized Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Applications. *Acc. Chem. Res.*, *47*, 459-469.
63. Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tománek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E. (1996). Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science*, *273*, 483-487.
64. Wei, D.; Liu, Y.; Wang, Y.; Zhang, H.; Huang, L.; Yu, G. (2009). Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Lett.*, *9*, 1752-1758.
65. Yang, Q. H.; Xu, W.; Tomita, A.; Kyotani, T. (2005). The Template Synthesis of Double Coaxial Carbon Nanotubes with Nitrogen-Doped and Boron-Doped Multiwalls. *J. Am. Chem. Soc.*, *127*, 8956-8957.
66. Wu, Z.; Webley, P. A.; Zhao, D. (2012). Post-enrichment of nitrogen in soft-templated ordered mesoporous carbon materials for highly efficient phenol removal and CO<sub>2</sub> capture. *J. Mater. Chem.*, *22*, 11379-11389.
67. Tang, J.; Salunkhe, R. R.; Liu, J.; Torad, N. L.; Imura, M.; Furukawa, S.; Yamauchi, Y. (2015). Thermal conversion of core-shell metal-organic frameworks: A new method for selectively functionalized nanoporous hybrid carbon. *J. Am. Chem. Soc.*, *137*, 1572-1580.
68. Shi, L.; Li, Y.; Cai, X.; Zhao, H.; Lan, M. (2017). ZIF-67 derived cobalt-based nanomaterials for electrocatalysis and nonenzymatic detection of glucose: Difference between the calcination atmosphere of nitrogen and air. *J. Electroanal. Chem.*, *799*, 512-518.
69. Hu, M.; Reboul, J.; Furukawa, S.; Torad, N. L.; Ji, Q.; Srinivasu, P.; Ariga, K.; Kitagawa, S.; Yamauchi, Y. (2012). Direct Carbonization of Al-Based Porous Coordination Polymer for Synthesis of Nanoporous Carbon. *J. Am. Chem. Soc.*, *134*, 2864-2867.
70. Pan, Y.; Zhao, Y.; Mu, S.; Wang, Y.; Jiang, C.; Liu, Q.; Fang, Q.; Xue, M.; Qiu, S. (2017). Cation exchanged MOF-derived nitrogen-doped porous carbons for CO<sub>2</sub> capture and supercapacitor electrode materials. *J. Mater. Chem. A.*, *5*, 9544-9552.



71. Maya, F.; Palomino, C.; Frizzarin, R.; Estela, J.; Turnes, G.; Cerdà, V. (2017). Magnetic solid-phase extraction using metal-organic frameworks (MOFs) and their derived carbons. *TrAC Trends Anal. Chem.*, *90*, 142-152.
72. Abbasi, Z.; Shamsaei, E.; Leong, S. K.; Ladewig, B.; Zhang, X.; Wang, H. (2016). Effect of carbonization temperature on adsorption property of ZIF-8 derived nanoporous carbon for water treatment. *Microporous Mesoporous Mater.*, *236*, 28-37.
73. Ma, S.; Goenaga, G. A.; Call, A. V.; Liu, D. J. (2011). Cobalt imidazolate framework as precursor for oxygen reduction reaction electrocatalysts. *Chem. Eur. J.*, *17*, 2063-2067.
74. Xia, W.; Mahmood, A.; Zou, R.; Xu, Q. (2015). Metal-organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion. *Energy Environ. Sci.*, *8*, 1837-1866.
75. Salunkhe, R. R.; Kaneti, Y. V.; Yamauchi, Y. (2017). Metal-Organic Framework-Derived Nanoporous Metal Oxides toward Supercapacitor Applications: Progress and Prospects. *ACS Nano*, *11*, 5293-5308.
76. Xu, X.; Cao, R.; Jeong, S.; Cho, J. (2012). Spindle-like Mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Anode Material Prepared from MOF Template for High-Rate Lithium Batteries. *Nano Lett.*, *12*, 4988-4991.
77. Salunkhe, R. R.; Tang, J.; Kamachi, Y.; Nakato, T.; Kim, J. H.; Yamauchi, Y. (2015). Asymmetric Supercapacitors Using 3D Nanoporous Carbon and Cobalt Oxide Electrodes Synthesized from a Single Metal-Organic Framework. *ACS Nano*, *9*, 6288-6296.
78. Ma, J.; Liu, W.; Liang, X.; Quan, B.; Cheng, Y.; Ji, G.; Meng, W. (2017). Nanoporous TiO<sub>2</sub>/C composites synthesized from directly pyrolysis of a Ti-based MOFs MIL-125(Ti) for efficient microwave absorption. *J. Alloys Compd.*, *728*, 138-144.
79. Banerjee, A.; Singh, U.; Aravindan, V.; Srinivasan, M.; Ogale, S. (2013). Synthesis of CuO nanostructures from Cu-based metal organic framework (MOF-199) for application as anode for Li-ion batteries. *Nano Energy*, *2*, 1158-1163.
80. Lacombe, S.; Keller, N. (2012). Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, *19*, 3651-3654.
81. Schneider, J.; Bahnemann, D.; Ye, J.; Li Puma, G.; Dionysiou, D. D. (2016). Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives. Cambridge, The Royal Society of Chemistry.
82. Broséus, R.; Vicent, S.; Aboulfadl, K.; Daneshvar, A.; Sauvé, S.; Barbeau, B.; Prévost, M. (2009). Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Res.*, *43*, 4707-4717.
83. Klauson, D.; Babkina, J.; Stepanova, K.; Krichevskaya; Preis, S. (2010). Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. *Catal. Today*, *151*, 39-45.
84. Mo, J.; Zhang, Y.; Xu, Q.; Lamson, J. J.; Zhao, R. (2009). Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmos. Environ.*, *43*, 2229-2246.

85. Luttrell, T.; Halpegamage, S.; Tao, J.; Kramer, A.; Sutter, E.; Batzill, M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. *Sci. Rep.*, *4*, 4043-4051.
86. Rajeshwar, K. (1995). Photoelectrochemistry and the environment. *J. Appl. Electrochem.*, *25*, 1067-1082.
87. Watanabe, T.; Nakajima, A.; Wang, R.; Minabe, M.; Koizumi, S.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films*, *351*, 260-263.
88. Brundtland Report: <<Our common future>> (1987). Harlem, G., United Nations Organization (ONU).
89. Anastas, P.; Eghbali, N. (2010). Green chemistry: Principles and practice. *Chem. Soc. Rev.*, *39*, 301-312.
90. Office of Pollution Prevention and Toxics, The Presidential Green Chemistry Challenge, Award Recipients (1996-2009), US Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA 744K09002, 2009.
91. Tong, M.; Liu, D.; Yang, Q.; Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Zhong, C. (2013). Influence of framework metal ions on the dye capture behavior of MIL-100 (Fe, Cr) MOF type solids. *J. Mater. Chem. A*, *1*, 8534-8537.
92. Liu, B.; Yang, F.; Zou, Y.; Peng, Y. (2014). Adsorption of phenol and p-nitrophenol from aqueous solutions on metal-organic frameworks: Effect of hydrogen bonding. *J. Chem. Eng. Data*, *59*, 1476-1482.
93. Huang, Z.; Lee, H. K. (2015). Micro-solid-phase extraction of organochlorine pesticides using porous metal-organic framework MIL-101 as sorbent. *J. Chromatogr. A*, *1401*, 9-16.
94. Chen, Q.; He, Q.; Lv, M.; Xu, Y.; Yang, H.; Liu, X.; Wei, F. (2015). Selective adsorption of cationic dyes by UiO-66-NH<sub>2</sub>. *Appl. Surf. Sci.*, *327*, 77-85.
95. Hu, S.; Liu, M.; Li, K.; Song, C.; Zhang, G.; Guo, X. (2017). Surfactant-assisted synthesis of hierarchical NH<sub>2</sub>-MIL-125 for the removal of organic dyes. *RSC Adv.*, *7*, 581-587.
96. Torad, N. L.; Hu, M.; Kamachi, Y.; Takai, K.; Imura, M.; Naito, M.; Yamauchi, Y. (2013). Facile synthesis of nanoporous carbons with controlled particle sizes by direct carbonization of monodispersed ZIF-8 crystals. *Chem. Commun.*, *49*, 2521-2523.
97. Torad, N. L.; Hu, M.; Ishihara, S.; Sukegawa, H.; Belik, A. A.; Imura, M.; Ariga, K.; Sakka, Y.; Yamauchi, Y. (2014). Direct synthesis of MOF-derived nanoporous carbon with magnetic Co nanoparticles toward efficient water treatment. *Small*, *10*, 2096-2107.
98. Yang, S. J.; Kim, T.; Im, J. H.; Kim, Y. S.; Lee, K.; Jung, H.; Park, C. R. (2012). MOF-Derived Hierarchically Porous Carbon with Exceptional Porosity and Hydrogen Storage Capacity. *Chem. Mater.*, *24*, 464-470.
99. Liu, B.; Shioyama, H.; Jiang, H.; Zhang, X.; Xu, Q. (2010). Metal-organic framework (MOF)

- as a template for syntheses of nanoporous carbons as electrode materials for supercapacitor. *Carbon*, *48*, 456-463.
100. Bauer, R.; Waldner, G; Fallmann, H.; Hager, S.; Klare, M.; Krutzler, T. (1999). The photo-fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment-novel developments. *Catal. Today*, *53*, 131-144.
101. Lee, S. Y.; Park, S. J. (2013). TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications. *J. Ind. Eng. Chem.*, *19*, 1761-1769.
102. Lee, K. M.; Lai, C. W.; Ngai, K. S.; Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, *88*, 428-448.
103. Chakrabarti, S.; Dutta, B. K. (2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *J. Hazard. Mater.*, *112*, 269-278.
104. Peternel, I. T.; Koprivanac, N.; Božić, A. M. L.; Kušić, H. M. (2007). Comparative study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, *148*, 477-484.
105. Azároff, L. V.; Buerger, M. J. (1985). *The Powder Method in X-Ray Crystallography*. New York, McGraw-Hill.
106. Klug, H. P.; Alexander, L. E. (1974). *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York, Willey.
107. James, R. W. (1962). *The Optical Principles of the Diffractions on X-Rays*. London, G. Bells and Sons.
108. Sing, K. S.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. (1985). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.*, *57*, 603-619.
109. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. (1940). Theory of the Van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, *62*, 1723-1732.
110. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. (2015). 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.
111. Emmett, P. H.; Brunauer, S. (1937). The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, *59*, 1553-1564.
112. Brunauer, S.; Emmet, P.; Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, *60*, 309-319.
113. Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, *40*, 1361-1403.

114. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. (2000). *Principios de Análisis Instrumental*, 5a edición. Madrid, McGraw-Hill Interamericana de España.
115. López, R.; Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: A comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, *61*, 1-7.
116. Joo, J. B.; Zhang, Q.; Lee, I. (2012). Mesoporous anatase titania hollow nanostructures through silica-protected calcination. *Adv. Funct. Mater.*, *22*, 166-174.
117. McNamara, N. D.; Kim, J.; Hicks, J. C. (2016). Controlling the Pyrolysis Conditions of Microporous/Mesoporous MIL-125 To Synthesize Porous, Carbon-Supported Ti Catalysts with Targeted Ti Phases for the Oxidation of Dibenzothiophene. *Energy Fuels*, *30*, 594-602.
118. Ahmed, M. A.; El-Katori, E. E.; Gharni, Z. H. (2013). Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by sol-gel method. *J. Alloys Compd.*, *553*, 19-29.
119. Elghniji, K.; Soro, J.; Rossignol, S.; Ksibi, M. (2012). A simple route for the preparation of P-modified TiO<sub>2</sub>: Effect of phosphorus on thermal stability and photocatalytic activity. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, *43*, 132-139.
120. Ravikovitch, P. I.; Haller, G. L.; Neimark, A. V. (1998). Density functional theory model for calculating pore size distributions: Pore structure of nanoporous catalysts. *Adv. Colloid Interface Sci.*, *76-77*, 203-226.
121. Documento BREF: << Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea. Sistemas de Gestión y Tratamiento de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico >> (2009). Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Gobierno de España.
122. Ho, Y. S.; McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, *34*, 451-465.
123. Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. (2001). Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water. *Appl. Catal. B: Environ.*, *31*, 145-157.
124. Chen, X.; Burda, C. (2008). The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials the electronic origin of the visible-light absorption. *J. Am. Chem. Soc.*, *130*, 5018-5019.
125. Zhang, J.; Zhou, P.; Liu, J.; Yu, J. (2014). New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *16*, 20382-20386.