



**Universitat**  
de les Illes Balears

# ESPONGES IMPREGNADES AMB CARBONS DERIVATS DE LES XARXES METAL·LOORGÀNIQUES TIPUS ZIF-67 I MIL-100 PER A L'EXTRACCIÓ D'HIDROCARBURS

MARTA BAUZÁ MANZANARES

**Memòria del Treball de Fi de Màster**

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

de la

UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS

Curs Acadèmic 2018-2019

*Setembre 2019*

*Tutora del Treball: Dra. Gemma Turnes Palomino*

*Cotutor: Dr. Carlos Palomino Cabello*



## Resum

En aquest treball s'han sintetitzat a temperatura ambient diverses xarxes metal·loorgàniques (MOFs) de les famílies ZIF-67 i MIL-100 i s'han obtingut els corresponents carbons porosos derivats mitjançant la calcinació en atmosfera inert del MOF i el posterior tractament amb àcid del carbó així obtingut. Els diferents materials preparats s'han caracteritzat a través de tècniques instrumentals adequades, tals com difracció de raigs X, microscòpia electrònica, anàlisi termogravimètrica i adsorció física de gasos a 77 K.

Fent ús dels carbons derivats tractats amb àcid s'han preparat diverses esponges, les quals s'han caracteritzat cristal·logràfica i morfològicament, el que ha permès corroborar que el mètode de tinció utilitzat permet la correcta impregnació de les esponges comercials de melamina-formaldehid amb els carbons porosos.

Les esponges obtingudes són altament hidrofòbiques i oliofíliques, amb angles de contacte pròxims als 140°. L'avaluació de les esponges preparades per a l'extracció d'hidrocarburs de l'aigua ha mostrat que aquests materials híbrids poden separar de forma efectiva i selectiva diferents hidrocarburs de l'aigua, presentant notables capacitats d'absorció, així com una bona reciclabilitat. A més, s'ha provat l'aplicabilitat a la separació d'hidrocarburs d'aigua de l'esponja MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl mitjançant dos sistemes de separació diferents i en una mostra d'aigua real.

Els estudis realitzats suggereixen que les esponges impregnades amb carbons derivats de MOFs poden constituir potencials candidats per a la separació d'hidrocarburs de l'aigua.

## Abstract

In this work, different metal-organic frameworks (MOFs) of the ZIF-67 and MIL-100 families have been synthesized at room temperature and their derived porous carbons have been obtained by calcination of the MOF in inert atmosphere and subsequent acid treatment of the carbon so obtained. These materials have been characterized by appropriate instrumental techniques such as X-ray diffraction, electron microscopy, thermogravimetric analysis and physical adsorption of gases at 77 K.

Commercial melamine-formaldehyde sponges have been covered with the acid-treated MOF-derived carbons. The crystallographic and morphological characterization has confirmed that the staining method used for their preparation allows the correct wetting of the sponges with the porous carbons.

The obtained sponges are highly hydrophobic and oleophilic, with contact angles close to 140°. The evaluation of the prepared sponges for oil removal from water has shown that these hybrid materials can effectively and selectively separate different oils from water, showing remarkable absorption capacities as well as good recyclability. In addition, the applicability for oil/water separation of MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl sponge using two different separation systems and a real water sample have been tested.

Therefore, the obtained results suggest that sponges impregnated with MOF-derived carbons might be potential candidates for oil/water separation.

# Índex

<b>1. Introducció.....</b>	<b>1</b>
1.1 <i>Xarxes metal·loorgàniques.....</i>	1
1.1.1 Definició .....	1
1.1.2 Propietats .....	1
1.1.3 Aplicacions.....	3
1.2 <i>Detalls estructurals de les xarxes metal·loorgàniques del tipus ZIF-67.....</i>	3
1.3 <i>Detalls estructurals de la xarxa metal·loorgànica MIL-100(Fe) .....</i>	5
1.4 <i>Síntesi de les xarxes metal·loorgàniques.....</i>	6
1.5 <i>Carbons porosos derivats de les xarxes metal·loorgàniques.....</i>	7
1.6 <i>Antecedents i objectius del present treball .....</i>	8
1.6.1 Antecedents .....	8
1.6.2 Objectius.....	9
<b>2. Tècniques instrumentals.....</b>	<b>10</b>
2.1 <i>Difracció de raigs X.....</i>	10
2.2 <i>Microscòpia electrònica .....</i>	11
2.3 <i>Termogravimetria .....</i>	13
2.4 <i>Adsorció física de gasos.....</i>	14
2.5 <i>Espectroscòpia infraroja (FT-IR) .....</i>	17
2.6 <i>Angle de contacte.....</i>	18
<b>3. Resultats i discussió.....</b>	<b>19</b>
3.1 <i>Estudi de les xarxes metal·loorgàniques i els seus derivats de carboni .....</i>	19
3.1.1 Preparació de les mostres .....	19
3.1.1.1 Síntesi de les xarxes metal·loorgàniques .....	19
3.1.1.2 Obtenció del carbons derivats .....	19
3.1.1.3 Tractament del carbó amb àcid clorhídric .....	19
3.1.2 Caracterització cristal·logràfica .....	20
3.1.3 Caracterització morfològica .....	21
3.1.4 Caracterització textural .....	25
3.1.5 Anàlisi termogravimètrica .....	27
3.2 <i>Estudi de materials híbrids .....</i>	28
3.2.1 Preparació dels materials híbrids .....	28

3.2.1.1 Preparació de les esponges .....	28
3.2.1.2 Preparació de les tintes .....	28
3.2.1.3 Recobriments de les esponges .....	28
3.2.2 Caracterització cristal·logràfica .....	29
3.2.3 Caracterització morfològica .....	29
3.3 Aplicació a l'extracció d'hidrocarburs .....	30
<b>4. Conclusions .....</b>	<b>37</b>
<b>5. Bibliografia .....</b>	<b>38</b>

## Índex de figures

<b>Figura 1.1.</b> Formació de l'esquelet estructural de xarxes metal·loorgàniques amb ions metàl·lics o clústers com a component inorgànic .....	<b>1</b>
<b>Figura 1.2.</b> Detall de l'estructura de la xarxa metal·loorgànica ZIF-67 .....	<b>4</b>
<b>Figura 1.3.</b> Estructura de la xarxa metal·loorgànica ZIF-67 .....	<b>4</b>
<b>Figura 1.4.</b> Supertetraedre format per les unitats trimèriques de metall i els lligands trimesats de la xarxa metal·loorgànica MIL-100(Fe) .....	<b>5</b>
<b>Figura 1.5.</b> Estructura de la xarxa metal·loorgànica MIL-100(Fe) .....	<b>6</b>
<b>Figura 2.1.</b> Geometria Bragg-Brentano del difractòmetre .....	<b>11</b>
<b>Figura 2.2.</b> Diagrama d'un microscopi electrònic d'escombratge .....	<b>12</b>
<b>Figura 2.3.</b> Esquema de la termobalança SDT 2960 .....	<b>13</b>
<b>Figura 2.4.</b> Classificació de les isoterms de fisorció segons la IUPAC .....	<b>15</b>
<b>Figura 2.5.</b> Tipus de bucles d'histeresi .....	<b>16</b>
<b>Figura 3.1.</b> Difractograma de raigs X de la mostra ZIF-67 .....	<b>20</b>
<b>Figura 3.2.</b> Difractograma de raigs X de la mostra MIL-100(Fe) .....	<b>20</b>
<b>Figura 3.3.</b> Difractogrames de raigs X de les mostres c-ZIF-67 i c-ZIF-67-HCl .....	<b>21</b>
<b>Figura 3.4.</b> Difractogrames de raigs X de les mostres c-MIL-100(Fe) i c-MIL-100(Fe)-HCl .....	<b>21</b>
<b>Figura 3.5.</b> Micrografies electròniques de la mostra ZIF-67 a diferents augments .....	<b>22</b>
<b>Figura 3.6.</b> Micrografies electròniques de la mostra c-ZIF-67 a diferents augments .....	<b>22</b>
<b>Figura 3.7.</b> Micrografies electròniques de la mostra c-ZIF-67-HCl a diferents augments .....	<b>22</b>
<b>Figura 3.8.</b> Micrografies electròniques de la mostra MIL-100(Fe) a diferents augments .....	<b>23</b>
<b>Figura 3.9.</b> Micrografies electròniques de la mostra c-MIL-100(Fe) a diferents augments .....	<b>23</b>
<b>Figura 3.10.</b> Micrografies electròniques de la mostra c-MIL-100(Fe)-HCl a diferents augments .....	<b>23</b>
<b>Figura 3.11.</b> Espectres EDXS de les mostres c-ZIF-67 i c-ZIF-67-HCl en l'interval d'energies en el que apareix la senyal corresponent a la línia K $\alpha$ del cobalt .....	<b>24</b>
<b>Figura 3.12.</b> Espectres EDXS de les mostres c-MIL-100(Fe) i c-MIL-100(Fe)-HCl en l'interval d'energies en el que apareix la senyal corresponent a la línia K $\alpha$ del ferro .....	<b>24</b>
<b>Figura 3.13.</b> Mapa EDXS de distribució del cobalt a la mostra c-ZIF-67 .....	<b>24</b>
<b>Figura 3.14.</b> Mapa EDXS de distribució del cobalt a la mostra c-ZIF-67-HCl .....	<b>24</b>
<b>Figura 3.15.</b> Mapa EDXS de distribució del ferro a la mostra c-MIL-100(Fe) .....	<b>24</b>
<b>Figura 3.16.</b> Mapa EDXS de distribució del ferro a la mostra c-MIL-100(Fe)-HCl .....	<b>24</b>

<b>Figura 3.17.</b> Isotermes d'adsorció-desorció de nitrogen a 77 K sobre les mostres ZIF-67, c-ZIF-67 i c-ZIF-67-HCl .....	<b>25</b>
<b>Figura 3.18.</b> Isotermes d'adsorció-desorció de nitrogen a 77 K sobre les mostres MIL-100(Fe), c-MIL-100(Fe) i c-MIL-100(Fe)-HCl .....	<b>25</b>
<b>Figura 3.19.</b> Corbes de distribució de porus de les mostres ZIF-67, c-ZIF-67 i c-ZIF-67-HCl obtingudes a partir de les branques d'adsorció de les respectives isotermes .....	<b>26</b>
<b>Figura 3.20.</b> Corbes de distribució de porus de les mostres MIL-100(Fe), c-MIL-100(Fe) i c-MIL-100(Fe)-HCl obtingudes a partir de les branques d'adsorció de les respectives isotermes .....	<b>27</b>
<b>Figura 3.21.</b> Difractogrames de raigs X de les esponges: MFS, MFS-c-ZIF-67-HCl i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl .....	<b>29</b>
<b>Figura 3.22.</b> Micrografies electròniques de l'esponja comercial MFS a diferents augments .....	<b>30</b>
<b>Figura 3.23.</b> Micrografies electròniques de l'esponja modificada MFS-c-ZIF-67-HCl a diferents augments .....	<b>30</b>
<b>Figura 3.24.</b> Micrografies electròniques de l'esponja modificada MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl a diferents augments .....	<b>30</b>
<b>Figura 3.25.</b> Imatges d'una gota d'aigua sobre les diferents esponges: a) MFS, b) MFS-c-ZIF-67-HCl i c) MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl .....	<b>31</b>
<b>Figura 3.26.</b> Comportament en aigua de les diferents esponges: a) MFS, b) MFS-c-ZIF-67-HCl i c) MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl .....	<b>31</b>
<b>Figura 3.27.</b> Comportament en una mescla hidrocarbur/aigua de les diferents esponges: a) MFS, b) MFS-c-ZIF-67-HCl i c) MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl. El dodecà es va tenyir amb <i>Oil Red O</i> per a una millor visualització .....	<b>31</b>
<b>Figura 3.28.</b> Espectres FT-IR de les fases extretes d'una mescla dodecà/aigua amb les esponges MFS, MFS-c-ZIF-67 i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl .....	<b>32</b>
<b>Figura 3.29.</b> Capacitats d'absorció ( <i>k</i> ) de quatre composts diferents per part de les esponges preparades .....	<b>33</b>
<b>Figura 3.30.</b> Reciclabilitat per a l'absorció del dodecà de l'esponja MFS-c-ZIF-67-HCl .....	<b>34</b>
<b>Figura 3.31.</b> Reciclabilitat per a l'absorció del dodecà de l'esponja MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl .....	<b>34</b>
<b>Figura 3.32.</b> Sistema de filtració d'una mescla dodecà/aigua emprant com a filtre l'esponja MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl. El dodecà es va tenyir amb <i>Oil Red O</i> per a una millor visualització .....	<b>35</b>
<b>Figura 3.33.</b> Dispositiu de buit per a la separació d'una mescla dodecà/aigua fent ús d'una esponja modificada. El dodecà es va tenyir amb <i>Oil Red O</i> per a una millor visualització .....	<b>35</b>
<b>Figura 3.34.</b> Procés d'absorció de restes d'hidrocarburs sobre una mostra real fent ús d'una esponja MFS-c-M-100(Fe)-HCl .....	<b>36</b>



## Índex de taules

<b>Taula 2.1.</b> Condicions experimentals utilitzades per a l'obtenció dels difractogrames .....	<b>11</b>
<b>Taula 3.1.</b> Superfície específica, volum de porus i diàmetre de porus dels MOFs i dels carbons en estudi .....	<b>26</b>
<b>Taula 3.2.</b> Percentatge en pes del residu metàl·lic de les diferents mostres de carbó calcinades a 800 °C en aire .....	<b>27</b>
<b>Taula 3.3.</b> Capacitats d'absorció ( $k$ , g/g) de les esponges preparades i densitats ( $\rho$ , g/cm <sup>3</sup> ) de les fases extretes de diferents mescles .....	<b>33</b>

# 1. Introducció

Les xarxes metal·loorgàniques, o MOFs (*Metal-Organic Frameworks*), han emergit com una extensa classe de materials cristal·lins amb excel·lents propietats texturals: porositats molt elevades que, en alguns casos, poden suposar fins a un 90 % del volum lliure, i grans àrees superficials amb valors inclús pròxims als 7000 m<sup>2</sup>/g.<sup>1,2</sup>

Durant les dues darreres dècades, la síntesi d'aquests materials ha despertat molt d'interès degut a la possibilitat d'obtenir una gran varietat d'estructures, que poden tenir una gran utilitat per a aplicacions en camps molt diversos relacionats amb la ciència de materials.

## 1.1 Xarxes metal·loorgàniques

### 1.1.1 Definició

Els MOFs es caracteritzen per ser sòlids cristal·lins formats per la combinació de centres o agregats metàl·lics amb lligands orgànics multidentats mitjançant enllaços de coordinació,<sup>3</sup> tal com es mostra a la figura 1.1. Com a resultat d'aquesta unió s'obtenen estructures mono-(cadena), bi-(capa) o tridimensionals molt obertes, amb sistemes de porus ordenats donant lloc a materials amb una superfície específica i una porositat molt elevades. Generalment, les seves cavitats tenen unes mides que permeten classificar-los com materials microporosos (< 2 nm) o inclús mesoporosos (entre 2-50 nm).

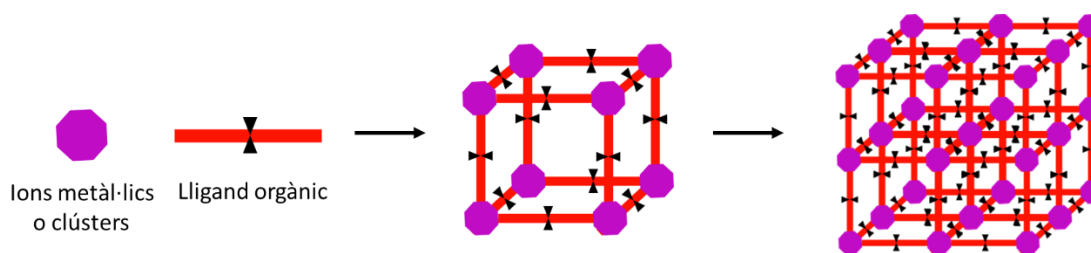


Figura 1.1. Formació de l'esquelet estructural de xarxes metal·loorgàniques amb ions metàl·lics o clústers com a component inorgànic.

A diferència d'altres materials porosos sintètics, 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 (SBUs, *Secondary Building Units*), és a dir, els lligands orgànics i els centres o agregats metàl·lics. Per tant, el control estructural als MOFs està basat en el fet de que baix certes condicions de síntesi i combinant elements metàl·lics amb els grups funcionals dels lligands es poden generar clústers amb una determinada geometria i connectivitat.

### 1.1.2 Propietats

La naturalesa dels centres metàl·lics que presenten les xarxes metal·loorgàniques és molt variada. S'han pogut incorporar amb èxit formant part de les SBUs de les xarxes metal·loorgàniques una gran varietat d'àtoms metàl·lics de diversa naturalesa, com per exemple metalls alcalins i alcalinoterris, terres rares i metalls de transició, sent aquests últims els més comunament emprats.<sup>4</sup> Respecte als lligands orgànics, cal dir que aquests materials poden presentar un o varis lligands amb diferents longituds de cadena i nodes de coordinació.

Destaquen, principalment, lligands formats per grups carboxilat,<sup>5,6</sup> emprats en xarxes metal·loorgàniques de les famílies UiO i MIL, i els lligands nitrogenats de tipus pirazolè i tetrazole, en el cas dels ZIFs.<sup>7,8</sup>

El fet de poder combinar una alta varietat de ions metàl·lics i de lligands orgànics fa que els MOFs presentin una riquesa química i estructural difícil de trobar en una altra classe de sòlids, el que els converteix en materials molt versàtils. L'elecció d'un determinat ió metàl·lic i lligand orgànic, juntament amb les condicions de síntesi adequades, pot donar lloc a la generació d'un MOF amb una topologia, estructura cristal·lina i porositat determinades. A aquesta diversitat hi contribueix la possibilitat de modificar la seva funcionalitat química i la mida dels porus, mitjançant la post-funcionalització (PSM, *Post-Synthetic Modification*) tant del lligand orgànic com dels centres metàl·lics.<sup>9,10</sup> Aquest mètode ha permès la introducció i estabilització de funcionalitats addicionals a l'estructura dels MOFs, mantenint la seva estructura i porositat interna. Aquests centres actius addicionals poden ser llavors de gran utilitat per a posteriors aplicacions.

Una altra característica important dels MOFs es basa en la capacitat que posseeixen per adaptar la seva mida de porus amb el fi d'obtenir propietats específiques. La major part d'aquests materials presenten un sistema de canals amb mides de porus que poden variar des d'ångstroms fins a pocs nanòmetres. Ara bé, la mida de porus és molt diversa i depèn de la naturalesa i la longitud de les molècules de lligand utilitzades, així com de la química de coordinació dels centres metàl·lics presents. Aquest fet permet controlar la mida mitjançant l'adequada selecció de les unitats bàsiques de construcció.

De fet, s'ha observat com la simple variació en la longitud del lligand produeix estructures amb les mateixes característiques geomètriques però amb diferències en la mida del porus i, conseqüentment, en la superfície específica i en les propietats d'adsorció. No obstant, en algunes ocasions, l'augment en la longitud dels lligands es tradueix en l'aparició de xarxes interpenetrades.<sup>11</sup> Això significa que una o més xarxes apareixen ocupant l'espai buit generat per la xarxa original, el que dona lloc a mides de porus més petites. Els efectes d'aquest fenomen són l'augment de l'estabilitat tèrmica i mecànica del material i, a més, pel fet de subdividir el porus, l'obtenció de porus més petits que incrementen l'energia d'interacció amb els adsorbats i permeten la discriminació de certes molècules per mida.

Cal destacar també que els centres metàl·lics presents en algunes estructures metal·loorgàniques poden estar coordinats a una o més molècules de dissolvent, que poden ser eliminades mitjançant un tractament tèrmic adequat. No obstant, a vegades l'eliminació d'aquestes molècules no és un procés tan senzill i necessita ser precedit per l'intercanvi de la molècula de dissolvent per una altra més fàcilment evacuable. Aquesta eliminació de molècules de dissolvent coordinades al metall, sempre que no vagi acompanyada d'una alteració de l'estructura, permetrà l'obtenció de xarxes cristal·lines amb centres metàl·lics coordinativament insaturats, que permeten una possible interacció amb altres molècules hoste, com adsorbats o reactius.<sup>12,13</sup>

Alguns MOFs presenten també estructures flexibles. Aquest fenomen confereix a aquest tipus de materials la capacitat de modificar la seva mida de porus per la presència/absència d'una molècula hoste o per canvis en la pressió o en la temperatura, sense que la xarxa pugui sofrir canvis estructurals irreversibles.<sup>14</sup>

### 1.1.3 Aplicacions

Tot i que, durant els primers anys, l'estudi dels MOFs es va centrar en la síntesi d'aquests materials, les seves excepcionals propietats van dirigir les investigacions cap a l'avaluació de les seves possibilitats en el camp de les aplicacions. Gràcies a la versatilitat dels MOFs es poden generar infinitat d'estructures diferents per a aplicacions molt específiques en diferents àmbits. Destaquen el seu ús en l'emmagatzematge o separació gasos,<sup>15-17</sup> l'encapsulació i subministrament controlat de fàrmacs,<sup>18-20</sup> el desenvolupament de sensors<sup>21-23</sup> i en catàlisi.<sup>24-27</sup> Més recentment, s'han proposat les primeres aplicacions analítiques d'aquests materials,<sup>28</sup> principalment el seu ús per a l'extracció, separació i eliminació de contaminants.<sup>29-34</sup>

## 1.2 Detalls estructurals de les xarxes metal·loorgàniques del tipus ZIF-67

Les xarxes imidazòliques zeolítiques (ZIFs, *Zeolitic Imidazolate Frameworks*) constitueixen una subfamília de MOFs caracteritzada per presentar topologies tipus zeolita. La seva estructura es forma a través de la coordinació entre centres metàl·lics i lligands imidazolats, que actuen com a components orgànics. En aquest tipus de xarxes, els centres metàl·lics es troben coordinats als àtoms de nitrogen de l'imidazol o dels seus derivats, formant un angle metall-imidazol-metall de 145°, similar a l'angle Si-O-Si comunament trobat a les zeolites, d'aquí la seva analogia.<sup>35,36</sup>

La xarxa metal·loorgànica ZIF-67 presenta una estructura cúbica (grup espacial  $\bar{I}43m$ ) tipus sodalita (SOD), amb paràmetres de xarxa  $a = b = c = 16,96 \text{ \AA}$  i  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,<sup>37</sup> com a resultat de la unió de ions de cobalt amb lligands 2-metilimidazol (MIM) (figura 1.2). L'estructura resultant, que es mostra a la figura 1.3, està formada per ions cobalt tetraèdricament coordinats a quatre anells MIM, i presenta cavitats d'11,4 Å de diàmetre a les quals s'hi accedeix a través d'anells de sis membres de 3,3 Å.<sup>38</sup>

L'estructura d'aquesta família de xarxes metal·loorgàniques és tèrmicament estable a altes temperatures i presenta una elevada flexibilitat, permetent l'adsorció per part de la xarxa metal·loorgànica de molècules amb una mida superior a la dels anells que donen entrada al sistema porós.

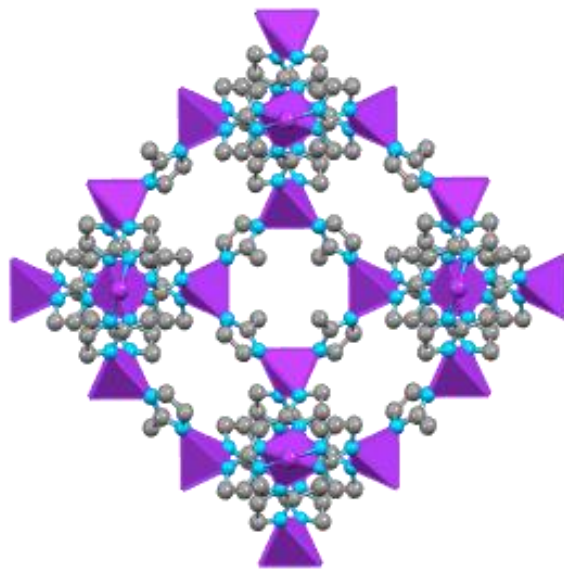


Figura 1.2. Detall de l'estructura de la xarxa metal-loorgànica ZIF-67.

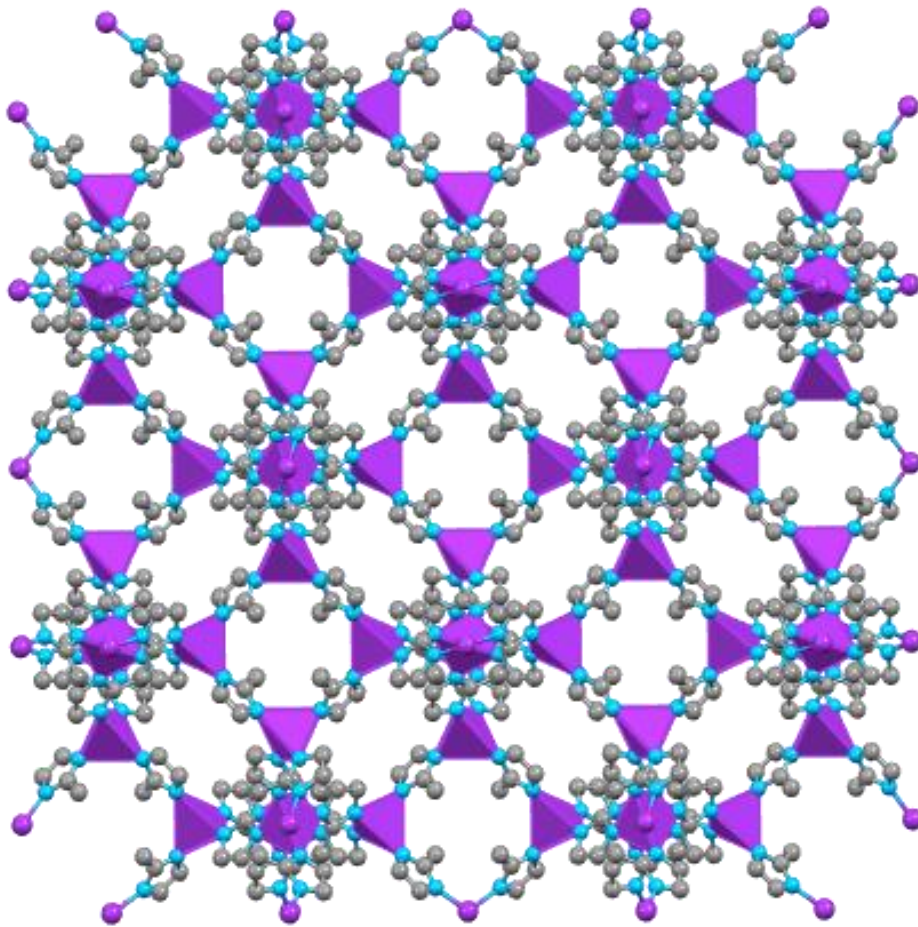
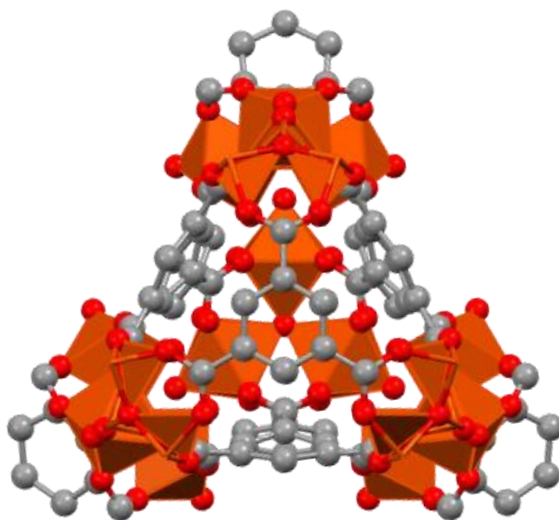


Figura 1.3. Estructura de la xarxa metal-loorgànica ZIF-67.

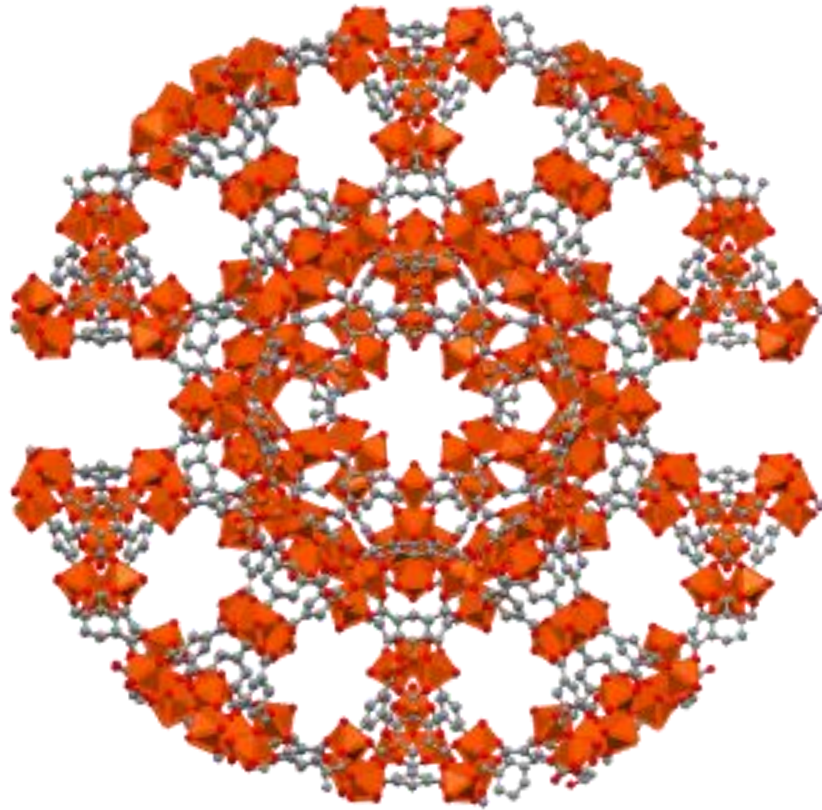
### 1.3 Detalls estructurals de la xarxa metal·loorgànica MIL-100(Fe)

La xarxa metal·loorgànica MIL-100(Fe) pertany a la família de xarxes metal·loorgàniques mesoporoses denominada MIL-100 (MIL, *Matériaux de l'Institut Lavoisier*) i cristal·litza en el sistema cúbic (grup espacial  $Fd\bar{3}m$ ) amb una estructura zeolítica tipus MTN. L'estructura cristal·lina d'aquest MOF consisteix en la unió en 3 dimensions de supertetraedres microporosos (figura 1.4) formats per trímers d'octaedres  $FeO_6$ , connectats per mitjà de lligands trimesats. Els trímers metàl·lics presents als supertetraedres estan formats per tres octaedres de ferro, en els que cada àtom de ferro es troba coordinat a 4 àtoms d'oxigen pertanyents als grups carboxil de quatre molècules de lligand orgànic, a un oxigen pertanyent a una molècula d'aigua i a un oxigen comú que comparteixen els tres àtoms de ferro que formen la unitat trimèrica.

L'estructura resultant (figura 1.5) presenta dos tipus de cavitats mesoporoses, en proporció 2:1, i amb un diàmetre intern aproximat de 25 i 29 Å, respectivament. L'accés a la cavitat més petita té lloc per mitjà de finestres pentagonals de diàmetre aproximat de 5.5 Å, mentre que a la cavitat de major mida s'hi pot accedir per les mateixes finestres pentagonals, a més de a través de finestres hexagonals, que presenten un diàmetre aproximat de 8.6 Å.<sup>39</sup>



*Figura 1.4. Supertetraedre format per les unitats trimèriques de metall i els lligands trimesats de la xarxa metal·loorgànica MIL-100(Fe).*



*Figura 1.5. Estructura de la xarxa metal·loorgànica MIL-100(Fe).*

#### 1.4 Síntesi de les xarxes metal·loorgàniques

El disseny de l'estructura d'una xarxa metal·loorgànica pot dur-se a terme a partir d'unitats de construcció moleculars, que han d'estar ben definides i ser rígides, de manera que es pugui mantenir la integritat de l'estructura durant tot el procés de síntesi. Aquest tipus de síntesi, denominada síntesi reticular, es descriu com el procés d'acoblament d'unitats moleculars rígides, que es mantenen unides mitjançant enllaços forts amb l'objectiu d'obtenir una estructura final ben definida.

Degut a la gran varietat de MOFs no existeix un únic procediment de síntesi, sinó que poden ser sintetitzats a través de diferents mètodes, encara que la majoria es preparen pel mètode solvotermal. Aquest mètode es basa en el creixement lent dels cristalls a partir d'una dissolució de precursors inorgànics i orgànics a una temperatura, pressió i pH determinats.

En una síntesi típica es mesclen dues dissolucions, una que conté la sal del metall i l'altra el lligand orgànic, en un dissolvent o mescla de dissolvents com poden ser aigua, acetona, etanol, piridines o alquilformamides. La mescla és sotmesa després a un tractament tèrmic dins un recipient tancat, com un autoclau. D'aquesta manera, s'aconsegueixen unes condicions de síntesi que afavoreixen la nucleació i el creixement dels cristalls. En la síntesi poden influir moltes variables, essent les principals a tenir en compte: la naturalesa i concentració tant del lligand orgànic com de la sal metàl·lica, el tipus de dissolvent i el pH del medi, així com el temps de reacció, la temperatura i la pressió.

S'ha de dir, però, que aquest mètode presenta alguns inconvenients, com l'elevat consum d'energia, l'elevat temps de reacció i la dificultat de dur a terme la síntesi a gran escala. Per aquest motiu, s'han desenvolupat altres procediments que requereixen menys temps de reacció i menor quantitat de dissolvent. Entre ells, cal destacar la síntesi sonoquímica,<sup>40</sup> electroquímica,<sup>41</sup> mecanoquímica,<sup>42</sup> en flux<sup>43</sup> i la síntesi mitjançant aplicació de microones.<sup>44</sup> Aquest darrer procediment es presenta com una de les millors alternatives ja que permet obtenir MOFs en temps molt reduïts i amb un major control sobre la morfologia i la mida dels cristalls obtinguts. El control sobre el procés de creixement cristal·lí és possible també mitjançant l'ús de moduladors,<sup>45</sup> que competeixen amb els lligands que formen la xarxa metal·loorgànica pel centre metàl·lic, modificant les velocitats de nucleació i creixement i, en conseqüència, la forma i la mida final dels cristalls obtinguts.

No obstant, en els últims anys s'està apostant per la recerca de síntesis més respectuoses amb el medi ambient (*green chemistry*).<sup>46</sup> En el cas dels MOFs, algunes mesures per fer més sostenible la seva preparació serien: l'ús de baixes temperatures, preferiblement temperatura ambient, i de temps curts de síntesi, així com de metalls de baixa toxicitat com el ferro, i de dissolvents econòmics i innocus com l'aigua. A més, s'hauria d'intentar evitar la generació de subproductes perillosos i la utilització de reactius corrosius.

Particularment, amb l'objectiu de disminuir el consum energètic, alguns MOFs, com la família dels ZIFs, s'han obtingut en condicions suaus a temperatura ambient, mesclant simplement les dissolucions de reactius inicials.<sup>47</sup> Per altra banda, s'ha aconseguit també la millora dels processos de síntesi d'algunes xarxes metal·loorgàniques tipus MIL mitjançant l'obtenció d'aquests materials a temperatura ambient i emprant aigua com a dissolvent.

## 1.5 Carbons porosos derivats de les xarxes metal·loorgàniques

Actualment, els carbons porosos han generat molt d'interès per les seves extenses aplicacions, que inclouen el seu ús per a l'adsorció,<sup>48</sup> la catàlisi heterogènia,<sup>49</sup> com supercapacitors,<sup>50,51</sup> en bateries<sup>52</sup> i l'encapsulació i subministrament de fàrmacs,<sup>53</sup> entre d'altres.

S'han proposat diferents mètodes de síntesi per a l'obtenció de carbons porosos com l'ablació làser, el mètode d'arc elèctric, la deposició química de vapor (CVD) i l'ús de precursors orgànics com a plantilles.<sup>54-60</sup> Aquest darrer procediment ha estat el més àmpliament emprat per a la preparació de carbons nanoporosos amb estructures ordenades i elevades superfícies específiques.<sup>61-63</sup> Actualment, les xarxes metal·loorgàniques, degut a la seva elevada porositat i versatilitat estructural, s'estan estudiant com precursors alternatius per a l'obtenció de carbons nanoporosos amb noves propietats.<sup>64</sup>

La síntesi d'aquests carbons MOF-derivats es basa en la carbonització tèrmica en atmosfera inert de les xarxes metal·loorgàniques,<sup>65,66</sup> el que permet l'obtenció de carbons porosos: els lligands orgànics formen una xarxa de carbó porosa que actua d'esquelet, mentre que els centres metàl·lics del MOF s'agreguen i es distribueixen en el carbó en forma de partícules metàl·liques. D'aquesta forma, el MOF actua al mateix temps com a plantilla i com a precursor per a l'obtenció del carbó. Els carbons obtinguts mantenen la morfologia del material i presenten estructures altament poroses i superfícies específiques molt elevades. A més, mostren certs avantatges en front dels seus precursors, tals com majors estabilitats química i tèrmica i, en alguns casos, noves propietats.<sup>67,68</sup> Com a resultat, aquests carbons derivats mostren aplicacions prominents en una àmplia varietat de camps.<sup>69-76</sup>



## 1.6 Antecedents i objectius del present treball

### 1.6.1 Antecedents

Com un dels recursos naturals més necessaris, l'aigua és indispensable per a la vida i el sosteniment del medi ambient. Però amb la intensificació de les activitats humanes i el ràpid progrés de la indústria moderna, la contaminació dels recursos hídrics s'ha convertit en un seriós problema mundial.

Particularment, la contaminació per cru, productes derivats del petroli i dissolvents orgànics tòxics ha causat problemes ecològics i mediambientals greus en els darrers anys.<sup>77,78</sup> A més, amb l'increment dels residus industrials i els freqüents accidents de vessaments d'hidrocarburs a la mar, hi ha una creixent necessitat per desenvolupar i implementar processos innovadors per a la separació i eliminació d'aquests contaminants de l'aigua.<sup>79-81</sup>

Entre els diferents tractaments, l'absorció física mitjançant materials absorbents és el mètode més comú per la seva simplicitat, baix cost, respecte mediambiental i alta eficiència. Materials absorbents convencionals, com ara carbó activat, fibra de fusta, feltre i polímers orgànics són útils per al tractament de la contaminació de l'aigua.<sup>82</sup> Tot i això, aquests absorbents tenen certes limitacions, com la seva escassa selectivitat i baixa reciclabilitat, característiques crucials per a la seva aplicació pràctica.<sup>83,84</sup>

En els darrers anys, s'han desenvolupat materials amb propietats altament hidrofòbiques i oliofíliques per a la separació d'hidrocarburs de l'aigua, capaços d'absorbir l'hidrocarbur i repel·lir l'aigua completament, sense generar contaminació secundària. Cal destacar que l'aplicació directa d'aquests materials per a la separació d'hidrocarburs i aigua està limitada pels seus procediments de recuperació complexos i tediosos, que han posat de manifest la necessitat de desenvolupar diferents estratègies que permetin la preparació dels mateixos en diferents formats per facilitar aquest tipus de processos.<sup>85,86</sup> En aquest sentit, s'ha estudiat la incorporació de materials hidrofòbics i oliofílics en diferents suports com ara membranes,<sup>80,87</sup> malles<sup>88,89</sup> i monolits.<sup>90</sup> Actualment, l'ús d'esponges com a suports ha despertat un gran interès per a la separació d'hidrocarburs de l'aigua degut a la seva estructura porosa, bona elasticitat i baixa densitat. Per exemple, s'han obtingut elevades capacitats d'absorció i eficiències de separació utilitzant esponges modificades amb nanotubs de carboni,<sup>91,92</sup> silans<sup>93,94</sup> i tiols.<sup>95,96</sup> No obstant això, molts dels procediments per fabricar aquests materials solen utilitzar mètodes costosos o condicions severes, limitant la seva aplicabilitat. Per tant, en els darrers anys les investigacions van dirigides al desenvolupament de processos que permetin l'obtenció de materials amb elevades hidrofobicitat i oliofilicitat, alta capacitat d'absorció i selectivitat, baix cost, excel·lent flexibilitat i eco-sostenibilitat.

Amb l'objectiu d'aconseguir materials hidrofòbics 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.<sup>97,98</sup> 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 es deriven. Per tant, una possibilitat que mereix ser explorada és el desenvolupament de mètodes per a la preparació d'esponges recobertes amb carbons derivats de xarxes metal·loorgàniques per al seu ús en la separació efectiva d'hidrocarburs de l'aigua.

### 1.6.2 Objectius

D'acord amb l'exposat a l'apartat anterior, l'objectiu general d'aquest treball és la preparació d'esponges impregnades amb carbons derivats de les xarxes metal·loorgàniques tipus ZIF-67 i MIL-100 per a l'extracció d'hidrocarburs. Dins aquest objectiu general, els objectius específics són els següents:

- 1 Sintetitzar les xarxes metal·loorgàniques ZIF-67 i MIL-100(Fe) i obtenir els seus respectius derivats de carboni per calcinació en atmosfera inert, els quals seran posteriorment tractats amb àcid. Una vegada obtinguts caracteritzar-los estructural, morfològica i texturalment fent ús de tècniques instrumentals adequades, com difracció de raigs X, microscòpia electrònica d'escombratge, anàlisi termogravimètrica i adsorció física de gasos a 77 K.
- 2 Preparar materials híbrids mitjançant la deposició dels carbons MOF-derivats tractats amb àcid sobre esponges comercials de melamina-formaldehid, a través del recobriment d'aquestes per mitjà d'un procediment de tinció. D'igual forma, es durà a terme la corresponent caracterització, tant estructural com morfològica.
- 3 Avaluar l'ús de les esponges preparades per a l'extracció d'hidrocarburs, mitjançant estudis de les seves propietats hidrofòbiques, capacitat d'absorció, selectivitat i reciclabilitat per a diversos hidrocarburs i dissolvents orgànics.

## 2. Tècniques instrumentals

### 2.1 Difracció de raigs X

Per caracteritzar cristal·logràficament les xarxes metal·loorgàniques i els seus carbons derivats es va fer ús de la tècnica de difracció de raigs X en la modalitat de pols microcristal·lí.<sup>99,100</sup> En els sòlids cristal·lins el fenomen de difracció de raigs X compleix la llei de Bragg (Eq. 2.1).<sup>101</sup>

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

on  $n$  és un nombre sencer, l'ordre de difracció;  $\lambda$ , la longitud d'ona de la radiació incident utilitzada;  $d$  correspon a l'espaiat interplanar;  $\theta$  és l'angle de difracció; i  $(hkl)$  són els índexs de Miller de la línia de difracció considerada.

La representació de la intensitat del feix difractat per part de les diferents famílies de plans enfront de l'angle de difracció  $2\theta$  constitueix el difractograma. A partir d'aquest i sabent la longitud d'ona de la radiació utilitzada es poden conèixer els espaiats interplanars aplicant la llei de Bragg.

Un cop determinats els espaiats, és possible assignar els índexs de Miller a les diverses reflexions. Això permet determinar la simetria cristal·lina i els paràmetres de xarxa, tant els angles entre els eixos cristal·logràfics com les dimensions de la cel·la unitat del sòlid en estudi.

Com el patró de difracció és diferent i característic de cada compost, aquesta tècnica és molt útil per caracteritzar materials cristal·lins. Així doncs, la difracció de raigs X permet la identificació de sòlids per comparació dels difractogrames obtinguts amb els bibliogràfics, la determinació del grau d'ordre i la puresa cristal·lina de la mostra (sent possible també determinar la presència d'altres fases cristal·lines) i el càlcul dels paràmetres de xarxa.

Les mesures de difracció realitzades sobre les mostres preparades es varen dur a terme utilitzant 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.

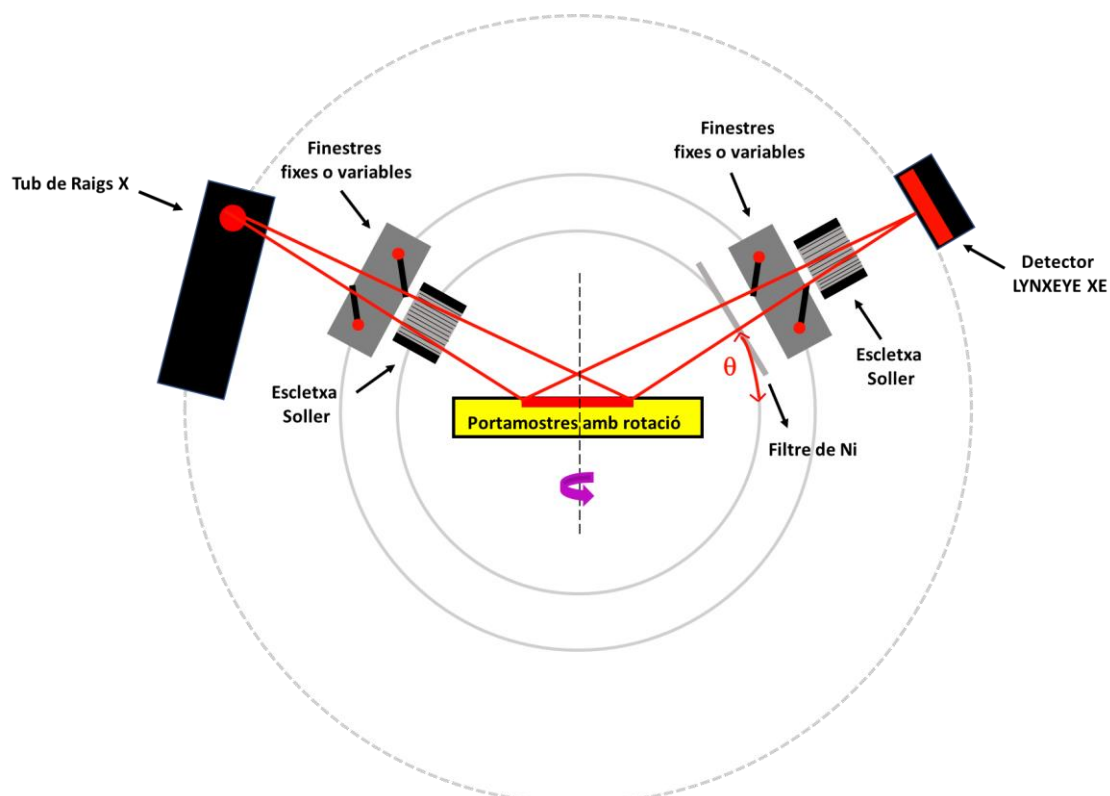


Figura 2.1. Geometria Bragg-Brentano del difractòmetre.

Les mesures de difracció van ser efectuades en atmosfera lliure i a temperatura ambient. A la taula 2.1 s'hi especifiquen les condicions experimentals utilitzades.

Taula 2.1. Condicions experimentals utilitzades per a l'obtenció dels difractogrames.

Radiació	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )
Interval angular ( $2\theta$ )	10-70°
Mida del pas	0.01°, $2\theta$
Temps de residència	1 segon/pas
Voltatge	40 kV
Intensitat	40 mA
Obertura de les esclatxes col·limadores	0.68 mm

## 2.2 Microscòpia electrònica

La microscòpia electrònica, tant en la seva modalitat d'escombratge (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) com de transmissió (TEM, *Transmission Electron Microscopy*), permet caracteritzar morfològicament les mostres sintetitzades proporcionant informació sobre la morfologia, l'hàbit cristal·lí i la mida dels cristalls dels sòlids en estudi.<sup>102</sup>

La microscòpia electrònica d'escombratge és capaç de produir imatges amb una gran profunditat de camp, gràcies a la possibilitat d'enfocar simultàniament zones a diferents nivells de la mostra. La visió no queda limitada a un sol pla i la imatge adquireix una sensació de relleu,

molt característica d'aquest tipus de microscòpia. Usant aquesta tècnica es poden obtenir imatges tridimensionals d'elevada qualitat i 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. Si no s'arriba a aquesta mida és necessari recórrer a la microscòpia electrònica de transmissió, que ofereix imatges bidimensionals del sòlid. A la figura 2.2 es presenta un esquema dels diferents components d'un microscopi electrònic d'escombratge.

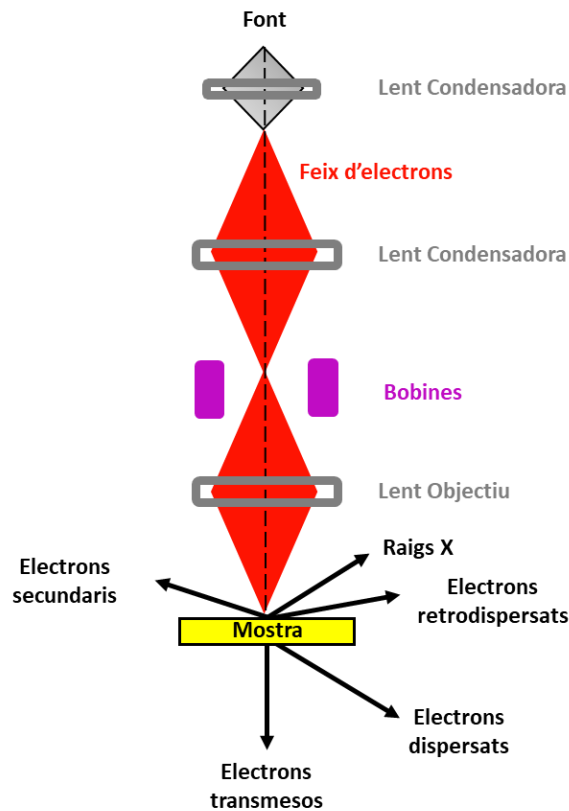


Figura 2.2. Diagrama d'un microscopi electrònic d'escombratge.

A la imatge hi apareix també el recorregut que efectua el feix d'electrons, descrit, a continuació, més detalladament:

La font representa el canó d'electrons, que genera un feix monocromàtic d'electrons. Aquest feix es focalitza i s'eliminen els electrons que segueixen trajectòries amb un angle elevat. D'aquesta manera s'obté un feix d'electrons estret i coherent, que es pot col·limar per desplaçar el punt d'incidència del feix sobre la mostra. En el moment en que el feix d'electrons xoca amb la mostra ocorren diversos fenòmens: una part dels electrons (depenent del gruix i composició de la mostra) són transmesos (TEM) o dispersats elàsticament (difractats) i l'altra part, produeix interaccions inelàstiques amb els àtoms de la mostra. Si l'energia d'aquests electrons és suficient per superar la funció de treball del material, s'emeten electrons secundaris, juntament amb electrons Auger i radiació X. El nombre d'electrons secundaris que surten de la mostra depèn de l'angle d'incidència del feix i de la topografia de la superfície del sòlid. Per tant, si es recullen aquests electrons secundaris és possible obtenir una imatge de la superfície amb una gran profunditat de camp (SEM). A més, també es pot obtenir informació sobre la composició química de la mostra mitjançant l'anàlisi de l'energia dels raigs X produïts (EDXS, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*).<sup>103</sup>

Les micrografies que es presenten en aquesta memòria van ser obtingudes fent ús d'un microscopi electrònic d'escombratge Hitachi S-3400N, operant sobre les mostres a 15 kV, i un microscopi de transmissió Hitachi ABS, usant un voltatge accelerador de 100 kV.

Per a l'estudi de materials, les mostres van ser recobertes per vaporització amb una prima capa d'or d'uns 20 nm de gruix, per tal d'evitar problemes deguts a l'acumulació de càrrega elèctrica. L'anàlisi EDXS es va dur a terme utilitzant un detector EDXS Bruker AXS XFlash 4010 acoblat al microscopi electrònic d'escombratge.

## 2.3 Termogravimetria

La termogravimetria (TGA) és una tècnica d'anàlisi que enregistra les variacions de massa d'un sòlid en funció de la temperatura mentre aquest és sotmès a un programa de temperatura en atmosfera controlada (aire, oxigen, atmosfera inert o buit).

D'entre les diverses modalitats, la més àmpliament usada és la termogravimetria dinàmica, amb la qual s'enregistra de forma continua la massa d'una mostra a mesura que augmenta la temperatura de forma (generalment) lineal.

Aquesta anàlisi permet l'obtenció d'un termograma, una corba on es representa el canvi de massa enfront a la temperatura, que proporciona informació sobre l'estabilitat tèrmica, la composició de la mostra inicial i la composició del residu de la mostra analitzada.

Els termogrames obtinguts en aquest treball s'han utilitzat per determinar el contingut en metall present a les mostres. Per a la seva obtenció s'ha emprat un aparell TA Instruments – SDT 2960, amb analitzador simultani DSC-TGA (figura 2.3). Les mostres es van escalfar en aire des de 25 °C fins a 800 °C, amb una velocitat d'escalfament de 5 °C/min.

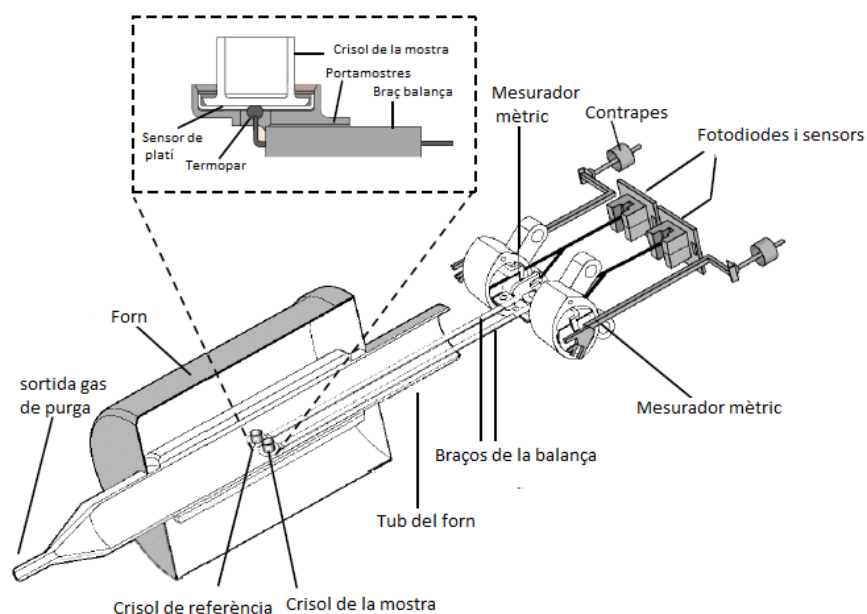


Figura 2.3. Esquema de la termobalança SDT 2960.

## 2.4 Adsorció física de gasos

L'anàlisi textural dels sòlids actius, amb una gran relació superfície/massa, inclou la determinació de la seva superfície específica, volum, radi i forma dels porus, així com de la distribució del volum de porus en funció del seu radi. La tècnica d'adsorció de gasos permet la determinació experimental de tots aquests paràmetres.<sup>104</sup>

Generalment, per a la caracterització textural s'utilitzen gasos que s'adsorbeixen físicament, sent el nitrogen un dels més emprats. L'adsorció física implica només forces dispersives, perquè els calors d'adsorció són baixos, de l'ordre del calor latent de vaporització o sublimació de l'adsorbat. La fisorció és un procés reversible, pel que es pot estudiar tant el fenomen d'adsorció com el de desorció. A més, és inespecífica, produint-se en totes les posicions superficials, i pot progressar més enllà de la monocapa, donant lloc a l'adsorció en multicapa.

Per a un determinat sistema gas/sòlid, la quantitat de gas adsorbit per gram de sòlid,  $x$ , a temperatura constant,  $T$ , depèn, a l'equilibri, de la pressió,  $p$  (Eq. 2.2).

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

Si la temperatura és inferior a la temperatura crítica de l'adsorbat, aquest es comporta com un vapor; en aquest cas és convenient substituir la pressió absoluta,  $p$ , per la pressió relativa,  $p/p_0$ . Llavors, l'equació 2.3 és pot expressar com

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

on  $p_0$  és la pressió de saturació del gas a la temperatura de mesura,  $T$ .

Representant la quantitat de gas adsorbida,  $x$ , enfront de la pressió relativa,  $p/p_0$ , a temperatura constant s'obté la isoterma d'adsorció. La forma de la 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 d'isotermes d'adsorció es poden agrupar en un dels sis tipus representants a la figura 2.4. Les primeres cinc isotermes, del tipus I al V, apareixen en la classificació proposada per *Brunauer, Deming, Deming i Teller* (classificació BDDT).<sup>104</sup> Posteriorment, va ser identificada la isoterma VI.

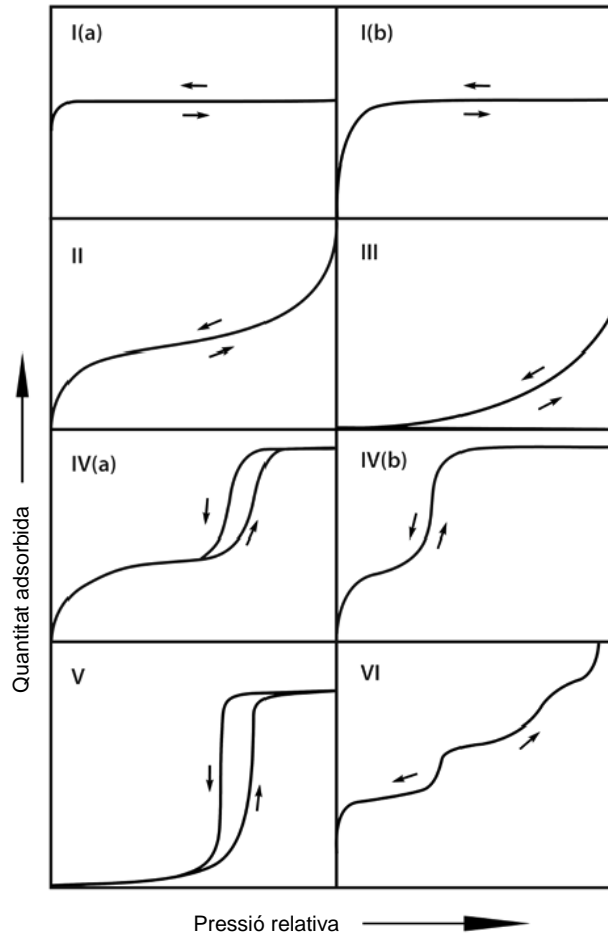


Figura 2.4. Classificació de les isoterms de fisisorció segons la IUPAC.<sup>105</sup>

Quan les interaccions adsorbat-adsorbat són menyspreables enfront de les interaccions adsorbat-adsorbent, s'obtenen isoterms de tipus I, II, IV i VI; en cas contrari, s'obtenen les isoterms de tipus III i V.

Les isoterms de tipus I es donen en sòlids microporosos que tenen superfícies externes relativament petites. Per a l'adsorció de nitrogen a 77 K, els materials microporosos amb microporus estrets (d'amplada  $< \sim 1$  nm) donen lloc a les isoterms tipus I(a); les isoterms tipus I(b) ocorren a materials amb major grandària de porus ( $< \sim 2,5$  nm). Les isoterms de tipus II i III s'obtenen amb adsorbents sense porus i amb una superfície específica molt alta o amb adsorbents que posseeixen un espectre continu de meso i macroporus fins a una pressió relativa pròxima a 1. Les isoterms de tipus IV són típiques d'adsorbents mesoporosos. El comportament d'adsorció en mesoporus està determinat per les interaccions adsorbent-adsorbat i també per les interaccions entre les molècules en estat condensat. En una isoterma tipus IV(a) la condensació capil·lar ve acompanyada d'una histèresi. Això ocorre quan l'amplada dels porus supera una determinada amplada crítica, que depèn del sistema d'adsorció i la temperatura. Els adsorbents que presenten mesoporus de menor amplada donen lloc a les isoterms tipus IV(b). La isoterma de tipus V és molt similar a la de tipus III i això pot ser atribuït a interaccions adsorbat-adsorbent relativament febles. Són també típiques d'adsorbents mesoporosos. En darrer lloc, la isoterma de tipus VI és representativa de l'adsorció capa a capa i característica de sòlids no porosos amb una superfície molt uniforme.



Aquesta classificació és només orientativa, ja que existeixen isoterms que presenten característiques específiques de dos o més tipus i que, per tant, no poden ser assignades a cap d'ells en particular.

Les isoterms d'adsorció-desorció contenen informació sobre la superfície específica d'un sòlid. La determinació d'aquest paràmetre requereix conèixer la capacitat de la monocapa i la superfície coberta per una molècula d'adsorbat. Per tal d'interpretar la isoterma es fa ús de models més o manco simplificats. Entre ells el mètode de Brunauer-Emmett-Teller (BET)<sup>106</sup> s'ha convertit en el procediment estàndard més utilitzat per la determinació de la superfície específica de materials finament dividits i porosos.

A més, a vegades 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 tant, el tram d'adsorció no coincideix amb el de desorció formant un bucle d'histèresi. La histèresi que apareix a la zona de la 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.

S'han identificat moltes formes diferents de bucles d'histèresi, que depenen de la geometria i mida de porus, però els principals tipus es mostren a la figura 2.5. La classificació original de la IUPAC, que ja incloïa els bucles de tipus H1, H2(a), H3 i H4 ha estat recentment ampliada amb la inclusió dels bucles H2(b) i H5, degut a la preparació de nous materials.<sup>107</sup> Cadascun d'aquests sis tipus d'histèresi està relacionat amb les característiques particulars de l'estructura de porus i el mecanisme d'adsorció.

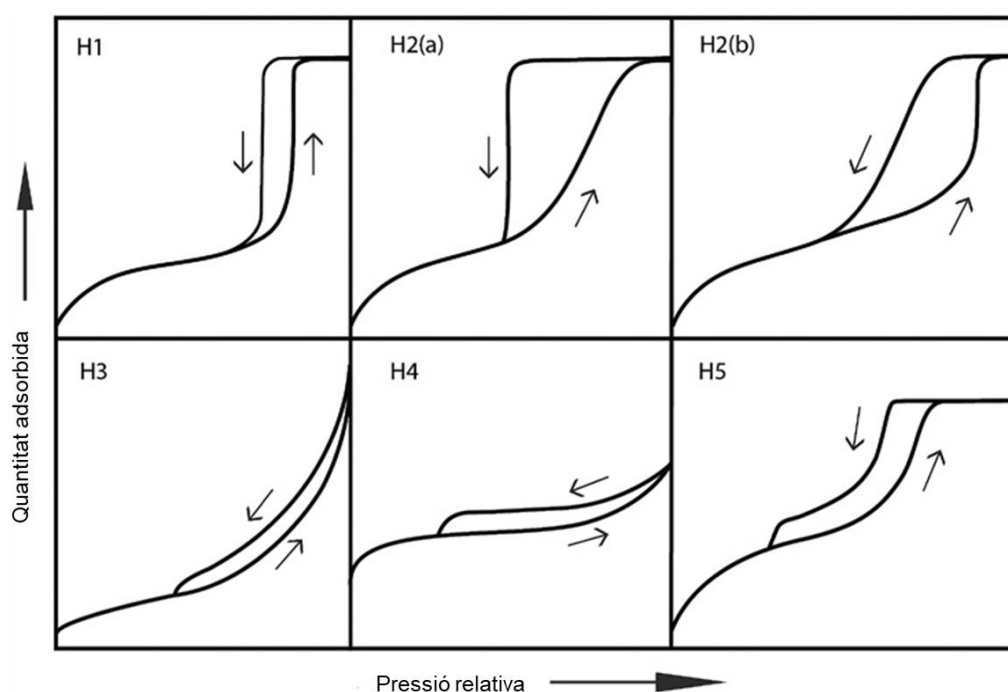


Figura 2.5. Tipus de bucles d'histèresi.<sup>105</sup>

El bucle de tipus H1 es troba en materials que presenten un rang estret de mesoporus uniformes. Normalment, els efectes de la xarxa són mínims i el bucle estret i pronunciat és un signe clar de condensació retardada en el procés d'adsorció. Els bucles d'histeresi de tipus H2 venen donats per estructures de porus més complexes, a les quals els efectes de xarxa sí són importants. Presenten un tram de desorció molt pronunciada, tret característic dels bucles H2(a), que es pot atribuir tant a un bloqueig de porus com a la percolació produïda en un rang estret de mides d'amplada de coll de porus o a una evaporació induïda per cavitació. El bucle de tipus H2(b) també es troba associat al bloqueig de porus, però amb una distribució de mides d'amplada de coll molt més gran. En el cas del bucle d'histeresi H3 hi ha dues característiques distintives: (i) la branca d'adsorció s'assembla a una isoterma de tipus II; (ii) el límit inferior de la branca de desorció es localitza normalment a la  $p/p_0$  induïda per cavitació. El bucle H4 segueix una tendència una mica similar, no obstant, la branca d'adsorció és ara una combinació dels tipus I i II, i l'adsorció més pronunciada a baixa  $p/p_0$  està associada al recobriment dels microporus. Finalment, tot i que el bucle de tipus H5 és inusual, presenta una forma específica associada a determinades estructures de porus que contenen mesoporus oberts i parcialment bloquejats.

Per a la determinació experimental de les isoterms d'adsorció es va emprar un instrument automàtic Micromeritics Tristar II 3020 analyser, utilitzant nitrogen com adsorbat i heli per calibrar els volums morts que no són susceptibles de mesura directa. Abans de mesurar l'adsorció de  $N_2$ , per tal d'activar les mostres, aquestes van ser desgasificades durant 12 hores a una temperatura de 140 °C en el cas del ZIFs-67 i de les mostres de carbó, i a 200 °C en el cas del MIL-100(Fe).

## 2.5 Espectroscòpia infraroja (FT-IR)

L'espectroscòpia infraroja és una tècnica basada en les vibracions dels àtoms d'una molècula. L'espectre infraroig és conseqüència de les transicions entre els nivells discrets d'energia vibracional i rotacional de les molècules. Les freqüències dels diferents tipus de vibracions depenen de la constant de força dels enllaços entre els àtoms que formen la molècula i de les seves masses. Certs grups estructurals d'àtoms donen lloc a bandes vibracionals a la mateixa regió de l'espectre (freqüències de grup característiques), independentment de la molècula en la que el grup estigui situat. En aquests casos es pot assumir que una vibració particular està localitzada en aquest grup estructural, malgrat que en un mode normal de vibració cada àtom de la molècula sofreix un desplaçament periòdic, en fase i amb la mateixa freqüència.

En aquesta memòria s'ha fet servir l'espectroscòpia infraroja per comprovar l'eficàcia del procés de separació hidrocarbur/aigua, determinant el contingut d'aigua en els extractes recollits amb les esponges preparades. Per als estudis s'ha emprat un espectrofotòmetre de transformada de Fourier Bruker Vertex 80v, treballant amb una resolució de  $2\text{ cm}^{-1}$  i amb 64 adquisicions per a cada espectre. Tots els espectres es van enregistrar en l'interval de 4000 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Les mostres líquides van ser analitzades directament, col·locant una gota de mostra entre dues plaques de NaCl.

## 2.6 Angle de contacte

Per quantificar la hidrofobicitat dels materials preparats es va mesurar l'angle de contacte (CA, *Contact Angle*), mitjançant un mètode estàtic de gota d'aigua immòbil. Per realitzar les mesures es va dipositar una gota de 20  $\mu\text{L}$  d'aigua sobre la superfície de les esponges recobertes, es van registrar les imatges amb una càmera fotogràfica Canon EOS100D (AF-MF EFS 18-55 mm, Tokyo, Japan) i es va determinar l'angle de contacte emprant el software ImageJ (Rasband,W.S., ImageJ, US National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA).

## 3. Resultats i discussió

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

#### 3.1.1 Preparació de les mostres

##### 3.1.1.1 Síntesi de les xarxes metal·loorgàniques

La síntesi a temperatura ambient de les xarxes metal·loorgàniques ZIF-67 i MIL-100(Fe) es va dur a terme mitjançant l'adaptació de mètodes bibliogràfics.<sup>108,109</sup>

Per a la obtenció del ZIF-67 es van preparar dues dissolucions, una de 1,16 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 100 mL de metanol i l'altra de 1,31 g de 2-metilimidazol (MIM) en altres 100 mL de metanol. Seguidament, es va afegir lentament la dissolució de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  sobre la de MIM. La dissolució resultant es va agitar a temperatura ambient durant dues hores. Transcorregut aquest temps, el producte en pols de color violeta obtingut va ser recollit per centrifugació i rentat amb etanol. Els cristalls sintetitzats es van eixugar, primer, a 60 °C en un forn convencional i, llavors, en un dessecador al buit a temperatura ambient.

En quant a la xarxa metal·loorgànica MIL-100(Fe), per a la seva síntesi es van addicionar 0,28 g de Fe en pols i 0,21 mL d'àcid nítric al 69,5 % a 25 mL d'aigua destil·lada. La mescla resultant es va tractar amb ultrasons durant 15 minuts. Seguidament, es van afegir 0,7 g d'àcid trimèsic ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ) i 5,4 mg de p-benzoquinona a la mescla, la qual es va agitar a temperatura ambient durant 12 hores. Transcorregut aquest temps, per eliminar l'excés de lligand, es van introduir 12,5 mL de dimetilformamida (DMF) i es va mantenir l'agitació dues hores més. A continuació es va recuperar el sòlid taronja per centrifugació i es va eixugar a l'estufa a 60 °C. Finalment, el producte es va rentar amb etanol a 100 °C durant 24 hores, es va centrifugar i es va eixugar en un dessecador al buit a temperatura ambient.

##### 3.1.1.2 Obtenció dels carbons derivats

La calcinació en atmosfera inert de les xarxes metal·loorgàniques ZIF-67 i MIL-100(Fe) sintetitzades va permetre obtenir les mostres de carbó c-ZIF-67 i c-MIL-100(Fe), respectivament. Per això, els MOFs es van escalfar en un forn tubular, a una velocitat de 2,5 °C/min, fins a una temperatura de 800 °C, a la que es van mantenir durant 3 hores, sempre en atmosfera de nitrogen. Un cop transcorregut aquest temps, els carbons es van refredar també en atmosfera de nitrogen.

##### 3.1.1.3 Tractament del carbó amb àcid clorhídric

Per tal d'eliminar les partícules metàl·liques presents als carbons obtinguts per calcinació, aquests van ser tractats amb una dissolució d'àcid clorhídric.

En cada cas, es van emprar 200 mL d'una dissolució d'àcid clorhídric 1 M per cada 0,5 g de carbó. Les mescles així obtingudes van ser agitadaes durant 24 h i, transcorregut aquest temps, es van centrifugar i rentar amb aigua destil·lada fins a arribar a un pH neutre. Finalment, es van assecar en un dessecador al buit. Em referiré als carbons c-ZIF-67 i c-MIL-100(Fe) tractats amb àcid clorhídric com c-ZIF-67-HCl i c-MIL-100(Fe)-HCl, respectivament.

### 3.1.2 Caracterització cristal·logràfica

L'anàlisi cristal·logràfica es va dur a terme mitjançant difracció de raigs X. Per a les mesures de difracció es va emprar un difractòmetre Bruker D8 Advance operant en les condicions de treball descrites a la taula 2.1 d'aquesta memòria.

Els patrons de difracció de raigs X corresponents a les mostres ZIF-67 i MIL-100(Fe), juntament amb els corresponents difractogrames simulats obtinguts a partir de les dades cristal·logràfiques<sup>108,109</sup> es mostren a les figures 3.1 i 3.2, respectivament.

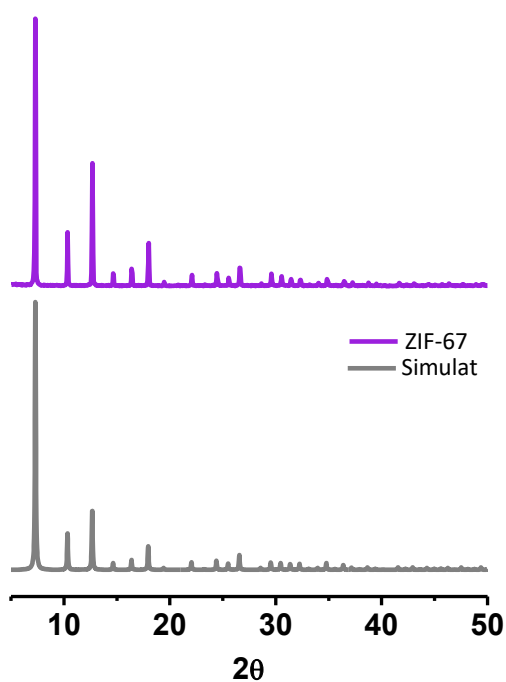


Figura 3.1. Difractograma de raigs X de la mostra ZIF-67.

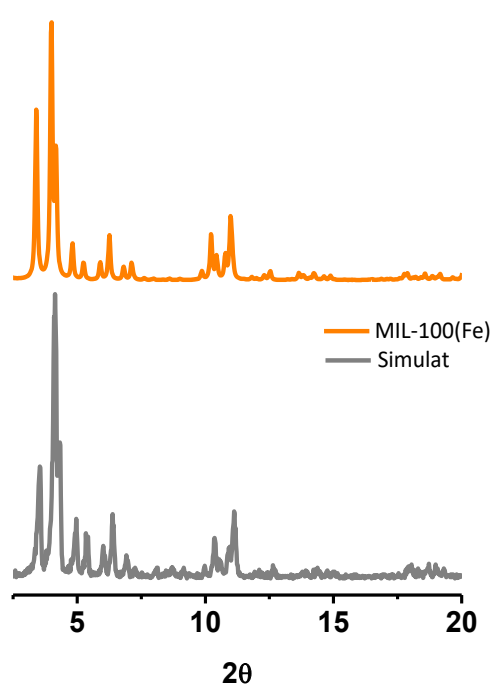


Figura 3.2. Difractograma de raigs X de la mostra MIL-100(Fe).

Els difractogrames obtinguts, que no presenten pics addicionals corresponents a altres fases cristal·lines i mostren gran similitud respecte als difractogrames teòrics simulats, confirmen la formació de ZIF-67 i MIL-100(Fe) d'alta puresa després de les síntesis a temperatura ambient. A més, cal tenir en compte que l'elevada relació senyal/fons en ambdós casos, juntament amb els pics intensos i estrets, indiquen l'obtenció de materials amb una elevada cristal·linitat.

Les figures 3.3 i 3.4 mostren, respectivament, els difractogrames corresponents a les mostres c-ZIF-67 i c-MIL-100(Fe) obtingudes mitjançant la calcinació en atmosfera inert de les xarxes metal·loorgàniques precursors abans i després del tractament amb HCl.

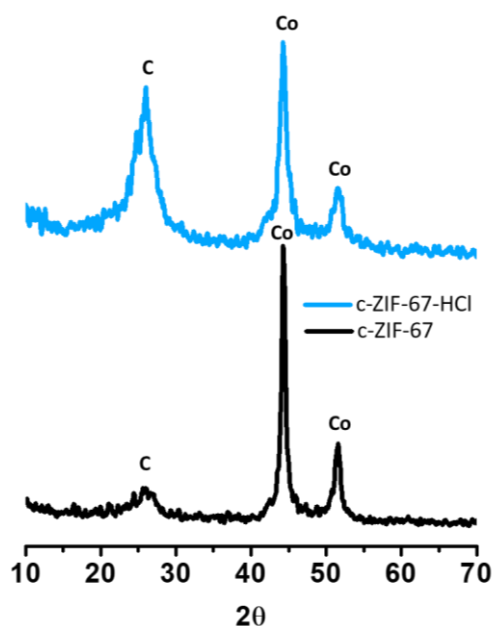


Figura 3.3. Difractograms de raigs X de les mostres c-ZIF-67 i c-ZIF-67-HCl.

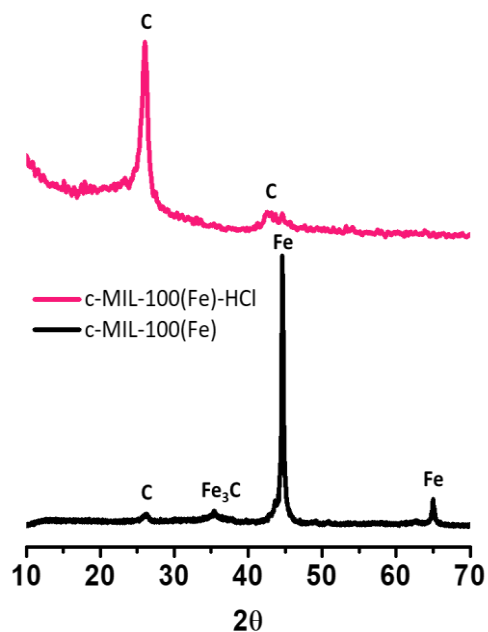


Figura 3.4. Difractograms de raigs X de les mostres c-MIL-100(Fe) i c-MIL-100(Fe)-HCl.

Dels difractograms obtinguts es pot afirmar que, en ambdós casos, el procés de calcinació provoca la pèrdua de l'estructura inicial de la xarxa metal·loorgànica, com demostra la desaparició dels seus pics característics. No obstant, s'observa la formació d'una sèrie de pics nous que, en el cas del c-ZIF-67, d'acord amb la bibliografia existent,<sup>45</sup> s'han assignat a partícules de cobalt ( $2\theta = 44^\circ$  i  $52^\circ$ ) i a carbó amb una estructura gràfica ( $2\theta = 26^\circ$ ). En quant al c-MIL-100(Fe), la presència en el difractograma de dos pics ben resolts a  $2\theta = 44.6^\circ$  i  $65^\circ$  corresponents a  $\alpha$ -Fe cúbic (JCPDS 06-0696) confirmen que la calcinació de la xarxa metal·loorgànica produeix a més la reducció de les espècies de ferro presents inicialment en el material a partícules metàl·liques. Per altra banda, es poden observar en el difractograma dos pics menys intensos a valors de  $2\theta$  de  $26^\circ$  i  $35.4^\circ$  que, d'acord amb la bibliografia,<sup>110</sup> s'han assignat a la formació de carbó gràfitic i carbur de ferro, respectivament.

Per tal d'eliminar les partícules metàl·liques romanents als carbons es va dur a terme el tractament amb àcid clorhídric 1 M descrit al punt 3.1.1.3 d'aquesta memòria. Al difractograma del c-ZIF-67-HCl s'hi observa que, després del tractament, la intensitat dels pics corresponents a les partícules de cobalt disminueix, indicant que el tractament amb àcid provoca l'eliminació d'una part de les partícules de cobalt presents al carbó original. En el cas del carbó c-MIL-100(Fe), com a resultat del tractament amb àcid es produeix la desaparició quasi completa dels pics assignats a les partícules de ferro, el que es indicatiu de l'eliminació d'una major proporció de partícules metàl·liques. A més, es pot observar que, en ambdós casos, després del tractament amb àcid el pic característic del carbó gràfitic a  $2\theta = 26^\circ$  queda perfectament definit.

### 3.1.3 Caracterització morfològica

Per caracteritzar la morfologia de les mostres sintetitzades es va recórrer a la microscòpia electrònica d'escombratge i de transmissió. Per tal de dur a terme l'estudi de les mostres preparades es van emprar un microscopi electrònic d'escombratge Hitachi S-3400N i un microscopi de transmissió Hitachi ABS, operant en les condicions descrites a l'apartat 2.2.

Les micrografies de la xarxa metal·loorgànica ZIF-67, a diferents augments, es presenten a la figura 3.5, on s'observa que els cristalls obtinguts mostren la morfologia típica dels cristalls de ZIF-67 en forma de dodecaedre ròmbic.<sup>69,111</sup> En quant a la seva mida, és bastant uniforme, presentant en la major part dels casos unes dimensions aproximades d'1  $\mu\text{m}$ .

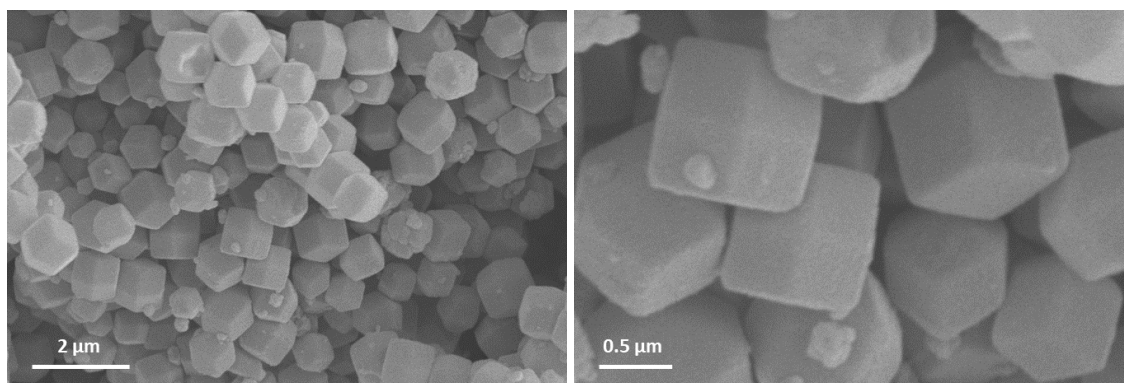


Figura 3.5. Micrografies electròniques de la mostra ZIF-67 a diferents augments.

A la figura 3.6 es mostren les micrografies de la mostra c-ZIF-67 a diferents augments. Es pot observar que, com a conseqüència del procés de calcinació del ZIF-67, té lloc una lleugera modificació de la morfologia dels dodecaedres ròmbics, que presenten ara major rugositat i menors dimensions (0,6  $\mu\text{m}$ ). En quant a la mostra c-ZIF-67-HCl (figura 3.7), el tractament amb àcid del seu precursor de carboni no provoca cap modificació significativa de la morfologia del material, però sí dona lloc a una disminució del nombre de partícules metàl·liques, tal i com es pot observar en la micrografia electrònica registrada a majors augments.

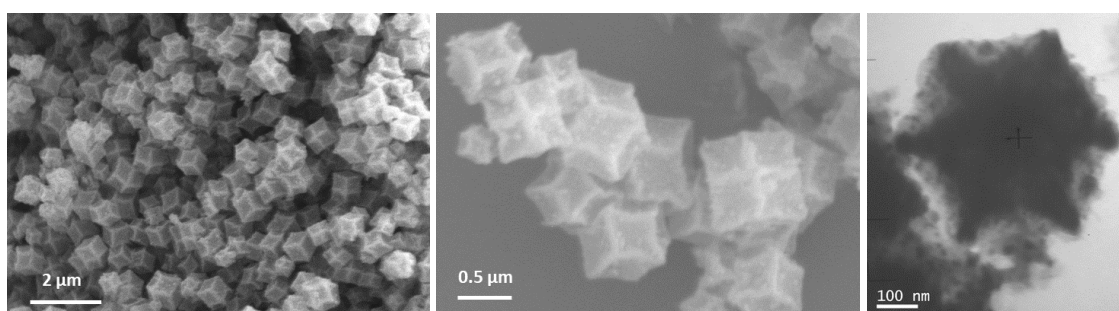


Figura 3.6. Micrografies electròniques de la mostra c-ZIF-67 a diferents augments.

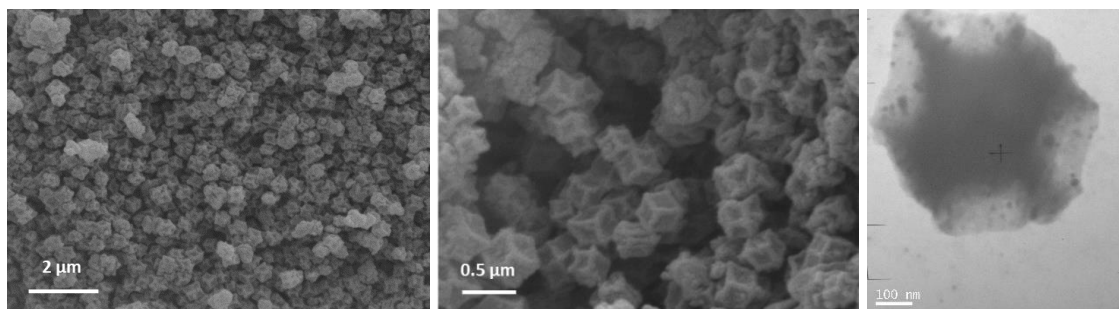


Figura 3.7. Micrografies electròniques de la mostra c-ZIF-67-HCl a diferents augments.

A la figura 3.8 es mostren les micrografies electròniques de la mostra MIL-100(Fe). Es pot observar que, en aquest cas, el sòlid obtingut està format per agregats de partícules octaèdriques, d'uns 0,8  $\mu\text{m}$ .

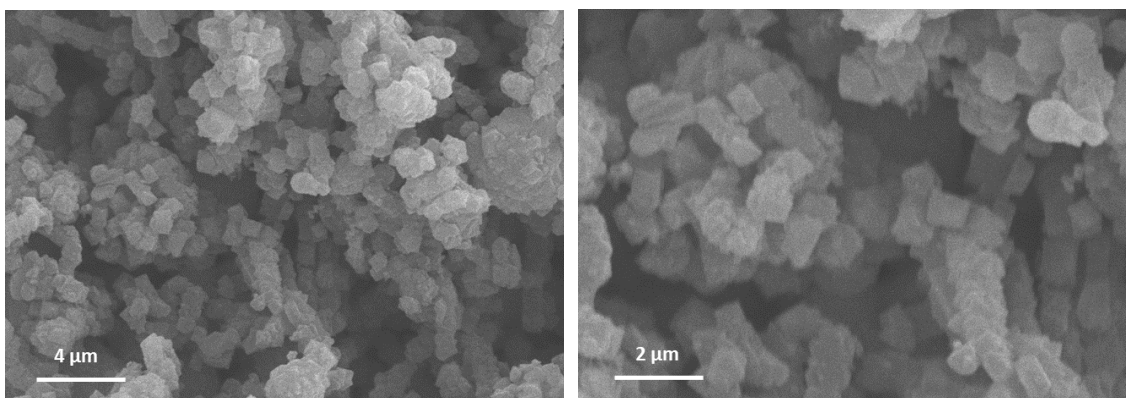


Figura 3.8. Micrografies electròniques de la mostra MIL-100(Fe) a diferents augments.

Tal com es pot observar a la figura 3.9, la carbonització de la xarxa metal·loorgànica MIL-100(Fe) tampoc provoca modificacions importants en la morfologia dels cristalls, que, en aquest cas, són d'aproximadament 0,5 μm. Per la seva part, el carbó tractat amb àcid (figura 3.10) també manté majoritàriament la morfologia del seu material precursor i, al igual que en cas del carbó c-ZIF-67-HCl, s'observa una menor quantitat de partícules metàl·liques.

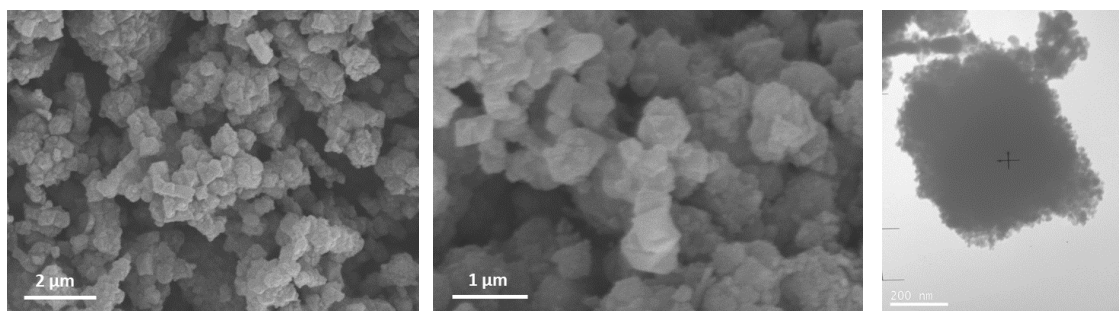


Figura 3.9. Micrografies electròniques de la mostra c-MIL-100(Fe) a diferents augments.

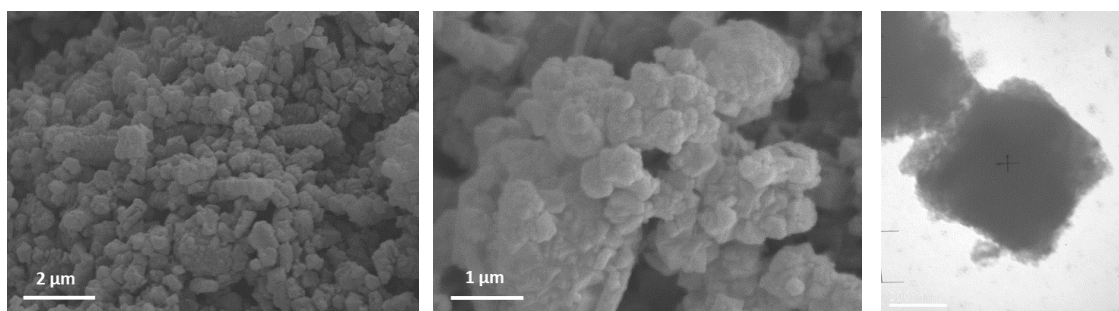


Figura 3.10. Micrografies electròniques de la mostra c-MIL-100(Fe)-HCl a diferents augments.

Mitjançant EDXS es va avaluar l'efecte del tractament amb àcid clorhídric sobre la composició química dels carbons obtinguts. Els espectres EDXS de les mostres c-ZIF-67 (figura 3.11) i c-MIL-100(Fe) (figura 3.12) mostren intenses senyals sobre 6,9 i 6,4 keV corresponents a les línies K $\alpha$  del cobalt i del ferro, respectivament, confirmant la presència d'aquestes espècies als carbons derivats. La intensitat d'aquestes senyals disminueix un cop realitzat el tractament amb àcid, arribant a desaparèixer completament en el cas del c-MIL-100(Fe)-HCl, indicant que aquest procés permet eliminar, parcialment en el cas de del carbó c-ZIF-67-HCl i quasi per complet en la mostra c-MIL-100(Fe)-HCl, les espècies metàl·liques.

De la figura 3.13 a la 3.16 es mostren els mapes EDXS de cobalt i ferro dels carbons c-ZIF-67 i c-MIL-100(Fe), respectivament, abans i després del tractament amb HCl. Com es pot observar, en ambdós casos, després de realitzar el procés de calcinació de les xarxes metal·loorgàniques precursors, les partícules metàl·liques es troben homogèniament



distribuïdes per tot el material. La disminució de la intensitat de senyal observada en els corresponents mapes després del tractament amb àcid confirma que el tractament provoca una reducció del contingut en metall d'aquests materials, especialment en el cas del c-MIL-100(Fe).

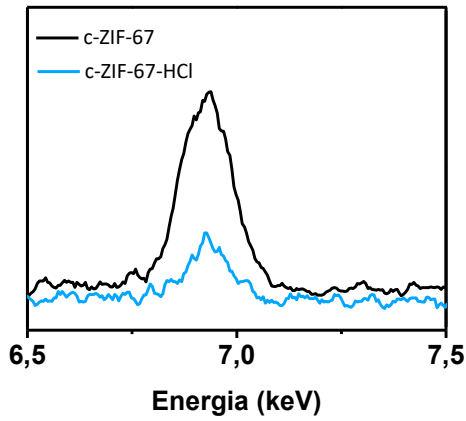


Figura 3.11. Espectres EDXS de les mostres c-ZIF-67 i c-ZIF-67-HCl en l'interval d'energies en el que apareix la senyal corresponent a la línia K $\alpha$  del cobalt.

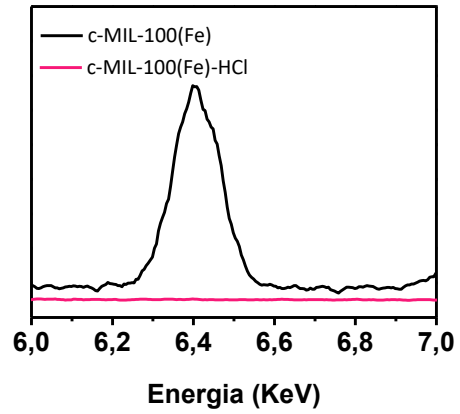


Figura 3.12. Espectres EDXS de les mostres c-MIL-100(Fe) i c-MIL-100(Fe)-HCl en l'interval d'energies en el que apareix la senyal corresponent a la línia K $\alpha$  del ferro.

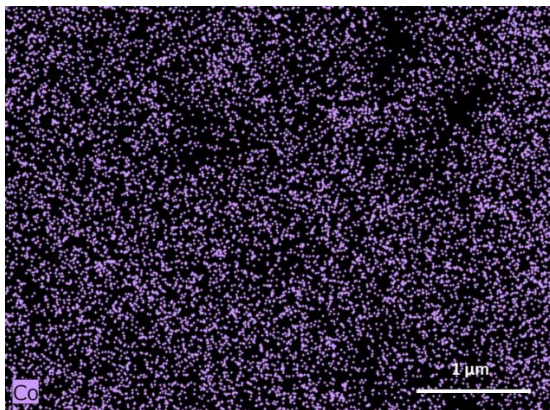


Figura 3.13. Mapa EDXS de distribució del cobalt a la mostra c-ZIF-67.

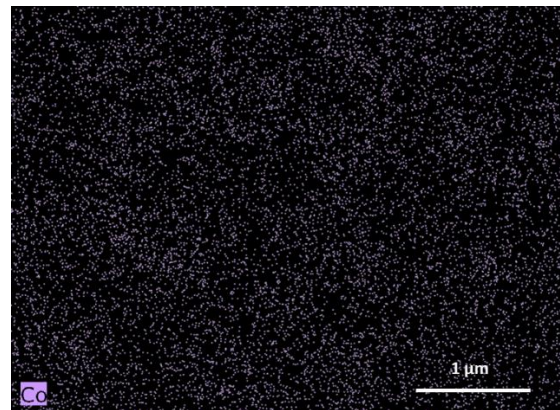


Figura 3.14. Mapa EDXS de distribució del cobalt a la mostra c-ZIF-67-HCl.

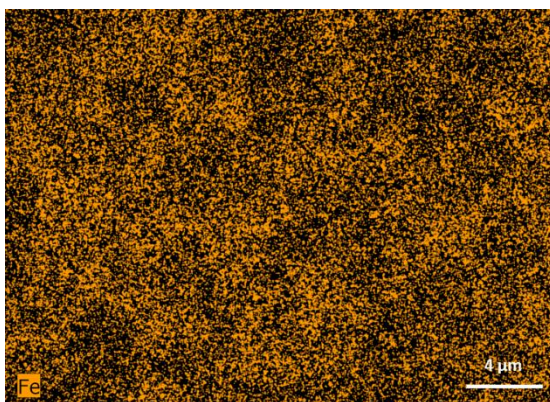


Figura 3.15. Mapa EDXS de distribució del ferro a la mostra c-MIL-100(Fe).

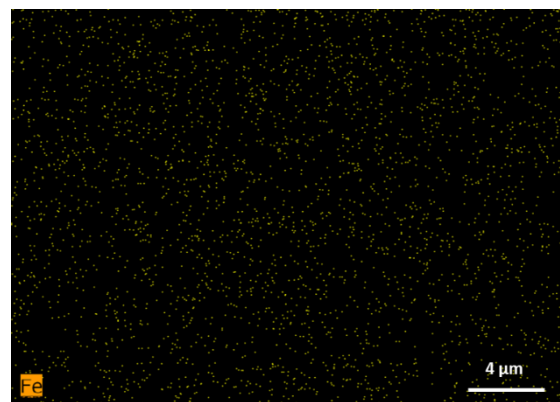


Figura 3.16. Mapa EDXS de distribució del ferro a la mostra c-MIL-100(Fe)-HCl.

### 3.1.4 Caracterització textural

Per determinar la superfície específica de les mostres en pols es van analitzar les isoterms d'adsorció-desorció de nitrogen a 77 K, obtingudes amb un instrument automàtic Micromeritics Tristar II 3020 analyser en les condicions de treball descrites a la secció 2.4. La superfície específica va ser calculada mitjançant l'aplicació del mètode BET<sup>106</sup> mentre que el volum i diàmetre de porus van ser determinats emprant el mètode 2D-NLDFT (*Two Dimensional Non-Local Density Functional Theory*).<sup>112</sup>

A les figures 3.17 i 3.18 es mostren les isoterms d'adsorció-desorció corresponents a les diferents xarxes metal·loorgàniques i als carbons obtinguts a partir d'elles.

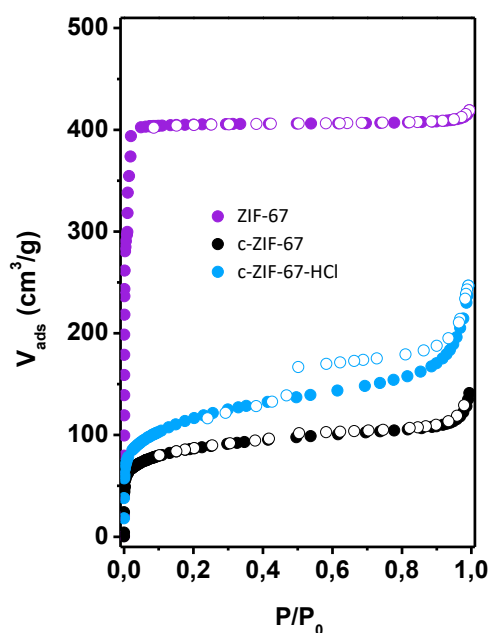


Figura 3.17. Isothermes d'adsorció-desorció de nitrogen a 77 K sobre les mostres ZIF-67, c-ZIF-67 i c-ZIF-67-HCl.

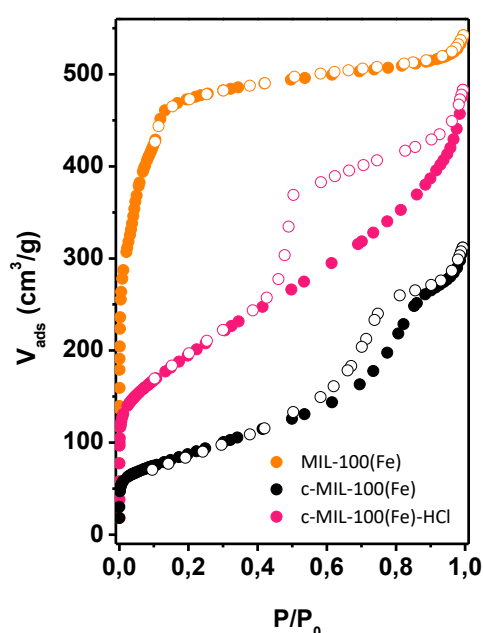


Figura 3.18. Isothermes d'adsorció-desorció de nitrogen a 77 K sobre les mostres MIL-100(Fe), c-MIL-100(Fe) i c-MIL-100(Fe)-HCl.

En el cas de la mostra ZIF-67, la isoterma correspon al tipus I d'acord amb la classificació BDDT,<sup>104</sup> particularment al tipus I(a), el que suggereix que el sòlid sintetitzat és microporós. En canvi, la isoterma de la xarxa metal·loorgànica MIL-100(Fe) presenta un perfil tipus I(b), indicant la presència de micro i mesoporus. Al seu torn, totes les isoterms corresponents als derivats de carboni mostren, a més, un cicle d'histèresi, el qual augmenta amb el tractament amb àcid, indicant que la calcinació de les xarxes metal·loorgàniques va acompanyada de la creació de mesoporus en forma d'esclètxes.

A partir de les isoterms d'adsorció obtingudes va ser possible la determinació de la superfície específica, així com del volum i el diàmetre de porus de cadascuna de les mostres. Tots els resultats es mostren a la taula 3.1.

Taula 3.1. Superfície específica, volum de porus i diàmetre de porus dels MOFs i dels carbons en estudi.

Mostra	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	Volum porus (cm <sup>3</sup> /g)	Diàmetre de porus (Å)	
			Microporus	Mesoporus
ZIF-67	1340	0,58	10	-
c-ZIF-67	320	0,22	10	15-50
c-ZIF-67-HCl	425	0,35	10	15-80
MIL-100(Fe)	1799	0,75	10	15-24
c-MIL-100(Fe)	312	0,20	10	15-60
c-MIL-100(Fe)-HCl	701	0,70	10	15-100

Ambdues xarxes metal-loorgàniques presenten superfícies específiques i volums de porus elevats, característics d'aquest tipus de materials.<sup>108,109</sup> En canvi, el procés de calcinació dona lloc a una reducció considerable dels valors d'àrea superficial, deguda principalment al col·lapse de l'estructura. No obstant, al tractar els carbons amb àcid clorhídric 1 M la superfície específica augmenta, obtenint valors de 425 i 701 m<sup>2</sup>/g per a les mostres c-ZIF-67-HCl i c-MIL-100(Fe), respectivament, probablement com a resultat de l'eliminació, parcial en el cas del carbó derivat del ZIF-67 i quasi completa en el carbó derivat del MIL-100(Fe), de les partícules metàl·liques que es troben retingudes a l'interior dels porus de l'estructura, que produeix l'augment dels espais buits a la xarxa del carbó i, en conseqüència, de l'àrea superficial.

Les corbes de distribució de porus obtingudes per a tots els materials en estudi es presenten a les figures 3.19 i 3.20.

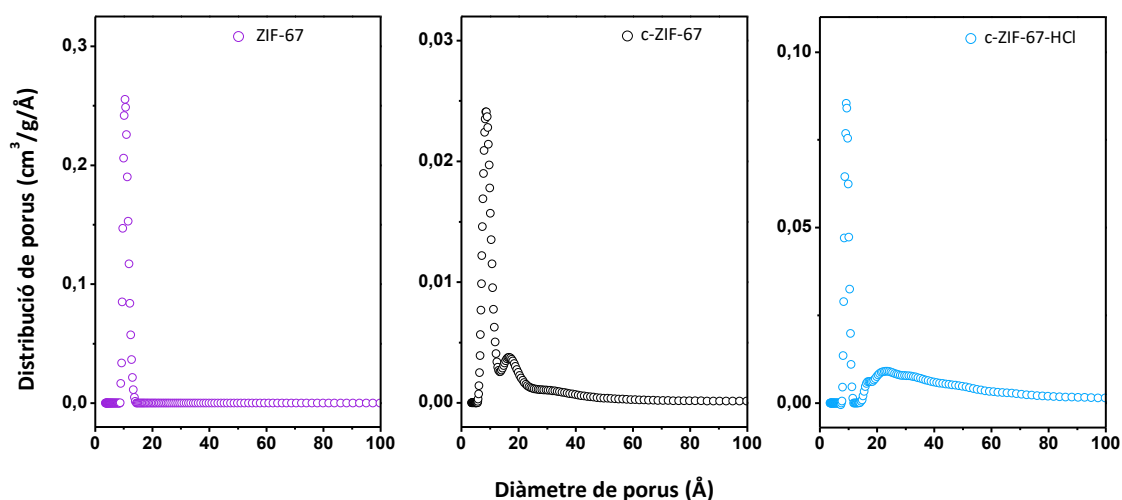


Figura 3.19. Corbes de distribució de porus de les mostres ZIF-67, c-ZIF-67 i c-ZIF-67-HCl obtingudes a partir de les branques d'adsorció de les respectives isoterms.

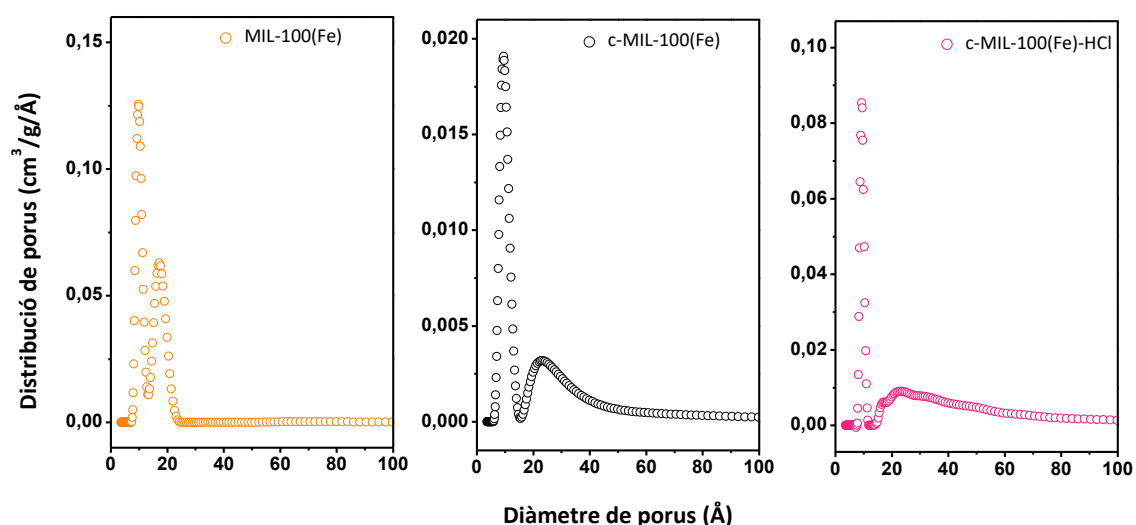


Figura 3.20. Corbes de distribució de porus de les mostres MIL-100(Fe), c-MIL-100(Fe) i c-MIL-100(Fe)-HCl obtingudes a partir de les branques d'adsorció de les respectives isoterms.

Com es pot observar, el material ZIF-67 sintetitzat presenta únicament microporus amb un diàmetre intern d'uns 10 Å, mentre que la mostra MIL-100(Fe) exhibeix una distribució bimodal, confirmant l'existència de dos tipus de porus d'aproximadament 10 i 18 Å.

La calcinació d'ambdós MOFs provoca un augment de la mida del diàmetre de porus, de manera que els carbons obtinguts presenten tant micro com mesoporus. D'altra banda, el tractament amb àcid i la corresponent eliminació de partícules metàl·liques, provoquen un increment de l'heterogeneïtat en quant a la mida del porus, cobrint intervals de diàmetre més amplis, de 15 a 80 Å en el cas de la mostra c-ZIF-67-HCl i de 15 a 100 Å en el cas del carbó c-MIL-100(Fe)-HCl.

### 3.1.5 Anàlisi termogravimètrica

Per dur a terme la determinació dels percentatges de cobalt i ferro en les mostres de carbó derivades de ZIF-67 i MIL-100(Fe), respectivament, es va emprar la termogravimetria. Per a l'obtenció dels termogrames es va utilitzar un analitzador SDT 2960, operant en les condicions de treball descrites a l'apartat 2.3.

A la taula 3.2 hi apareixen els percentatges en pes del residu metàl·lic de les diferents mostres de carbó després de l'escalfament fins a 800 °C en aire.

Taula 3.2. Percentatge en pes del residu metàl·lic de les diferents mostres de carbó calcinades a 800 °C en aire.

Mostra	% Residu metàl·lic
c-ZIF-67	58
c-ZIF-67-HCl	17
c-MIL-100(Fe)	75
c-MIL-100(Fe)-HCl	2

A les mostres de carbó derivades de les xarxes metal·loorgàniques ZIF-67 i MIL-100(Fe) sense tractar amb àcid el residu final de metall és aproximadament d'uns 58 i 75 %, respectivament, percentatge que es redueix considerablement després del tractament amb la dissolució d'àcid. Així, el residu del carbó c-ZIF-67-HCl és aproximadament d'un 17 %, mentre que pel carbó c-MIL-100(Fe)-HCl és d'en torn a un 2 %, demostrant que el tractament amb àcid permet eliminar les partícules metàl·liques presents als carbons, essent especialment efectiu en el cas del carbó derivat de MIL-100(Fe).

## 3.2 Estudi de materials híbrids

### 3.2.1 Preparació dels materials híbrids

Els carbons derivats tractats amb àcid posseeixen una elevada estabilitat química i tèrmica i, a més, presenten mesoporositat. Aquestes característiques fan que siguin uns materials idonis per a la preparació de tintes líquides i el recobriment d'esponges comercials.

#### 3.2.1.1 Preparació de les esponges

Degut a la seva disponibilitat comercial i al seu baix preu, es van emprar esponges comercials de melamina-formaldehid (MFS, *Melamine-Formaldehyde Sponge*) com a suport per a la incorporació dels carbons derivats tractats amb àcid mitjançant un procés de tinció. Per al seu ús, les esponges van ser retallades amb unes dimensions aproximades d'1 cm x 1 cm x 2 cm.

#### 3.2.1.2 Preparació de les tintes

La fabricació de tintes es va dur a terme mitjançant l'adaptació d'un mètode descrit a la literatura.<sup>113</sup> Per a la preparació de la tinta, es van dispersar 0,15 g de c-MOF-HCl en 5 mL d'acetona en un bany d'ultrasons durant 30 minuts. A la dispersió resultant se li va afegir una solució polimèrica —1 g de dissolució de polifluorur de vinilidè (PVDF) en DMF (3 % en massa)— deixant la mescla així obtinguda al bany d'ultrasons durant 30 minuts més. A continuació, l'excés d'acetona es va evaporar fent ús d'una corrent de nitrogen fins a l'obtenció d'una dispersió concentrada.

#### 3.2.1.3 Recobriment de les esponges

Les esponges comercials de melamina-formaldehid es van impregnar de forma manual amb les tintes preparades. D'aquesta manera, a partir de les mostres c-ZIF-67-HCl i c-MIL-100(Fe)-HCl preparades a la secció 3.1.1, es van obtenir els següents materials híbrids: MFS-c-ZIF-67-HCl i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl, respectivament.

### 3.2.2 Caracterització cristal·logràfica

Els difractograms corresponents a les esponges, abans i després del recobriment amb les tintes preparades a partir dels diferents materials de carboni tractats amb àcid, es mostren a la figura 3.21. Les esponges comercials de melamina-formaldehid utilitzades com a suport són amorfes tal com demostra l'absència de pics de difracció en el seu corresponent difractograma. En canvi, als difractograms de les esponges impregnades MFS-c-ZIF-67-HCl i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl hi apareixen els pics corresponents al material precursor, c-ZIF-67-HCl (figura 3.3) i c-MIL-100(Fe)-HCl (figura 3.4), respectivament, posant de manifest que el procediment aplicat permet la correcta deposició a les esponges dels materials preparats.

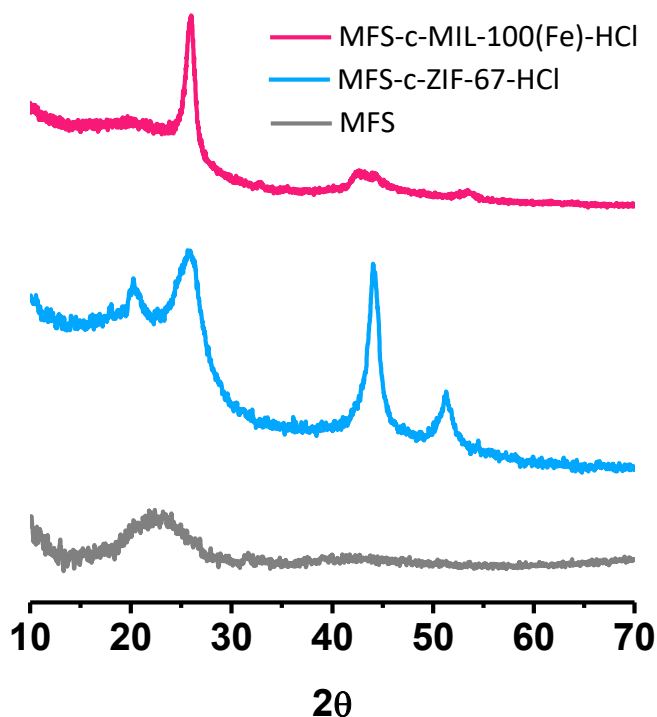


Figura 3.21. Diffractograms de raigs X de les esponges: MFS, MFS-c-ZIF-67-HCl i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl.

### 3.2.3 Caracterització morfològica

Per comprovar la correcta incorporació dels materials preparats a les esponges es va realitzar un estudi morfològic mitjançant microscòpia electrònica d'escombratge. A la figura 3.22 es mostren les micrografies electròniques, a diferents augments, de l'esponja comercial de melamina-formaldehid, mentre que a les figures 3.23 i 3.24 es mostren les micrografies electròniques de les esponges impregnades amb c-ZIF-67-HCl i c-MIL-100(Fe)-HCl, respectivament. Es pot observar que l'esponja MFS, que presenta una estructura tridimensional de fibres entrecruades amb una enorme quantitat d'espais buits, després del procediment de tinció, queda, en ambdós casos (MFS-c-ZIF-67-HCl i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl), recoberta del carbó corresponent. Aquests resultats corroboren que el procés d'impregnació permet la correcta deposició dels carbons derivats de les xarxes metal·loorgàniques sobre l'esquelet fibrós de l'esponja comercial.

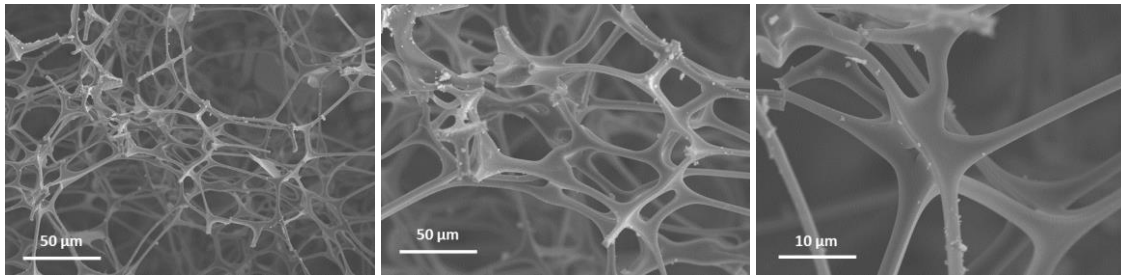


Figura 3.22. Micrografies electròniques de l'esponja comercial MFS a diferents augments.

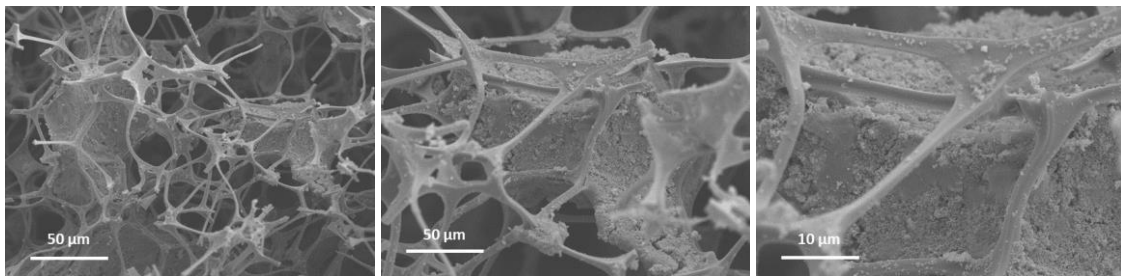


Figura 3.23. Micrografies electròniques de l'esponja modificada MFS-c-ZIF-67-HCl a diferents augments.

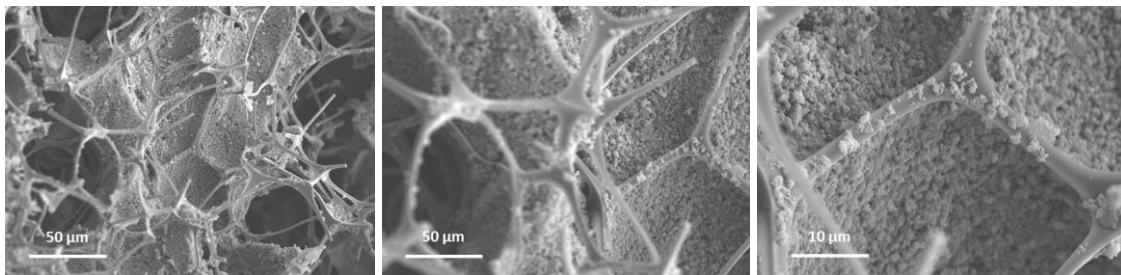


Figura 3.24. Micrografies electròniques de l'esponja modificada MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl a diferents augments.

### 3.3 Aplicació a l'extracció d'hidrocarburs

Un cop preparats i caracteritzats els materials híbrids, es va avaluar la seva aplicabilitat per a l'extracció d'hidrocarburs de l'aigua. Per això, en primer lloc, es va estudiar la hidrofobicitat de l'esponja comercial i de les esponges modificades amb carbons derivats de MOFs. Com es pot observar a la figura 3.25a, en dipositar una gota d'aigua sobre l'esponja comercial, aquesta va penetrar al seu interior en menys d'un segon, indicant el seu caràcter hidrofílic. En canvi, en el cas de les esponges MFS-c-ZIF-67-HCl i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl, la gota va romandre a la superfície de les esponges recobertes sense penetrar al seu interior (figura 3.25b,c), demostrant que el recobriment de l'esponja de melamina-formaldehid amb les tintes preparades amb els carbons augmenta la seva hidrofobicitat.

La hidrofobicitat dels materials preparats es va avaluar mitjançant la mesura de l'angle de contacte. Els valors de CA obtinguts per a les esponges MFS-c-ZIF-67-HCl i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl van ser de  $138 \pm 3^\circ$  i  $145 \pm 6^\circ$ , respectivament, el que indica, d'acord amb la bibliografia,<sup>94</sup> l'obtenció de materials d'elevada hidrofobicitat.

A les figures 3.26 i 3.27 es mostra el comportament de l'esponja comercial i les esponges impregnades quan són introduïdes en aigua i en una mescla d'hidrocarbur (emprant dodecà com a model) i aigua, respectivament. L'esponja comercial no modificada es va enfonsar ràpidament al fons del vas en ambdós casos, mentre que les esponges recobertes es van mantenir flotant sobre la superfície de l'aigua, i a l'interior del dodecà en la mescla hidrocarbur/aigua. Aquests resultats són indicatius de l'elevada oliofilicitat i hidrofobicitat dels materials obtinguts, i demostren que el recobriments de les esponges amb els carbons permet millorar la capacitat de separació d'una mescla hidrocarbur/aigua.



Figura 3.25. Imatges d'una gota d'aigua sobre les diferents esponges: a) MFS, b) MFS-c-ZIF-67-HCl i c) MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl.

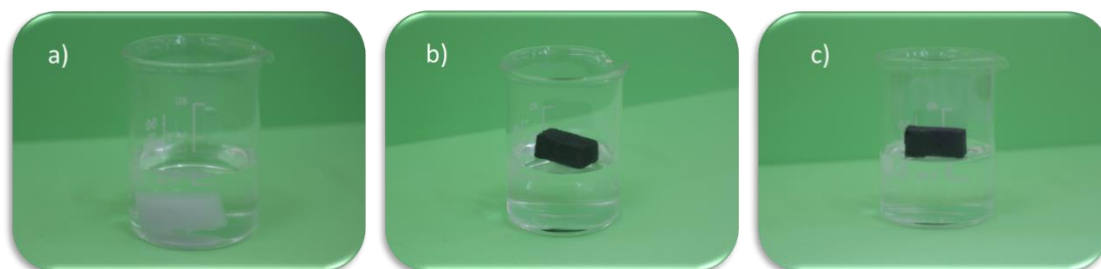


Figura 3.26. Comportament en aigua de les diferents esponges: a) MFS, b) MFS-c-ZIF-67-HCl i c) MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl.

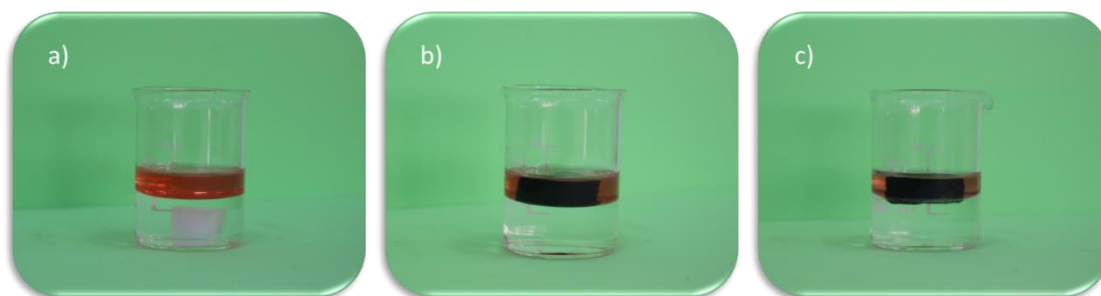


Figura 3.27. Comportament en una mescla hidrocarbur/aigua de les diferents esponges: a) MFS, b) MFS-c-ZIF-67-HCl i c) MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl. El dodecà es va tenyir amb Oil Red O per a una millor visualització.

Per avaluar la selectivitat i la capacitat d'absorció d'hidrocarburs en presència d'aigua de les diferents esponges es va dur a terme la separació dels components d'una mescla d'hidrocarbur i aigua. Per això, cada esponja (MFS-c-ZIF-67-HCl i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl) es va submergir en un vas de precipitats que contenia una mescla de dodecà i aigua 1:2 (v/v) durant 1 minut. Un cop transcorregut aquest temps l'esponja va ser pesada amb el líquid absorbit al seu interior i, seguidament, es va recuperar, mitjançant un procés de compressió mecànica, el líquid extret. Les proves d'extracció i separació es van realitzar tres vegades amb cada esponja.



Per comprovar amb un mètode fàcil i ràpid si s'havia dut a terme correctament la separació de les dues fases, es va mesurar la densitat de la fase extreta. Les densitats de les fases extretes amb les esponges MFS-c-ZIF-67-HCl i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl van ser  $0,752 \pm 0,007 \text{ g/cm}^3$  i  $0,751 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$ , respectivament, valors molt similars a la del dodecà pur ( $0,750 \text{ g/cm}^3$ ), mentre que la fase extreta amb l'esponja comercial té una densitat similar a l'aigua. Aquests resultats són indicatius de l'elevada eficiència dels materials híbrids preparats en la separació de mesclures hidrocarbur/aigua, resultat de la seva elevada hidrofobicitat. Amb el fi de confirmar els resultats obtinguts es va determinar el contingut en aigua de la fase extreta amb les esponges mitjançant FT-IR de líquids. A la figura 3.28 es mostren els espectres IR de les fases extretes amb les esponges impregnades. A mode de comparació es mostren també els espectres IR del dodecà pur i de la fase extreta amb una esponja comercial. Com es pot observar, els espectres del líquids extrets amb ambdues esponges modificades presenten bandes d'absorció a  $2850\text{-}2960 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ , i  $\sim 1377 \text{ cm}^{-1}$ , que es corresponen amb les vibracions característiques del dodecà, sense que s'hagin pogut detectar les bandes corresponents a l'aigua que si són clarament visibles en l'espectre corresponent a la fase extreta amb l'esponja comercial, confirmant la selectivitat vers els hidrocarburs (respecte a l'aigua) de les esponges modificades.

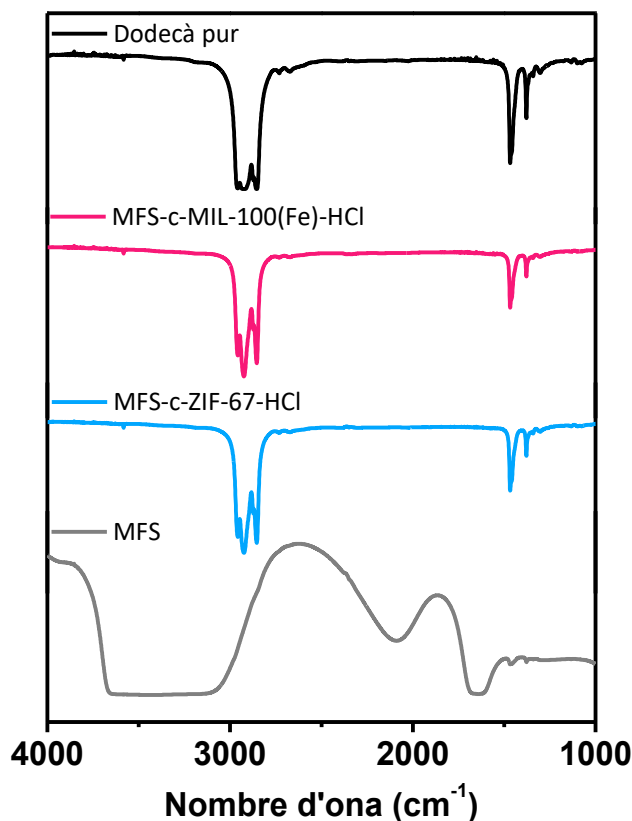


Figura 3.28. Espectres FT-IR de les fases extretes d'una mescla dodecà/aigua amb les esponges MFS, MFS-c-ZIF-67 i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl.

Amb l'objectiu d'ampliar l'estudi de l'aplicabilitat dels materials obtinguts en la separació i extracció d'hidrocarburs de l'aigua, es va dur a terme el procés de separació amb diferents hidrocarburs i composts orgànics, tals com oli de silicona, hexadecà, dodecà i heptà.

A més de la selectivitat, es va determinar la capacitat d'absorció de cadascun dels composts de les diferents esponges recobertes emprant l'equació 3.1:<sup>114</sup>

$$k = \frac{m_f - m_0}{m_0} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

on  $k$  és la capacitat d'absorció (g/g),  $m_f$  és el pes de l'esponja després de l'absorció (g) i  $m_0$ , el seu pes inicial (g). Els resultats obtinguts es presenten a la figura 3.29 i la taula 3.3.

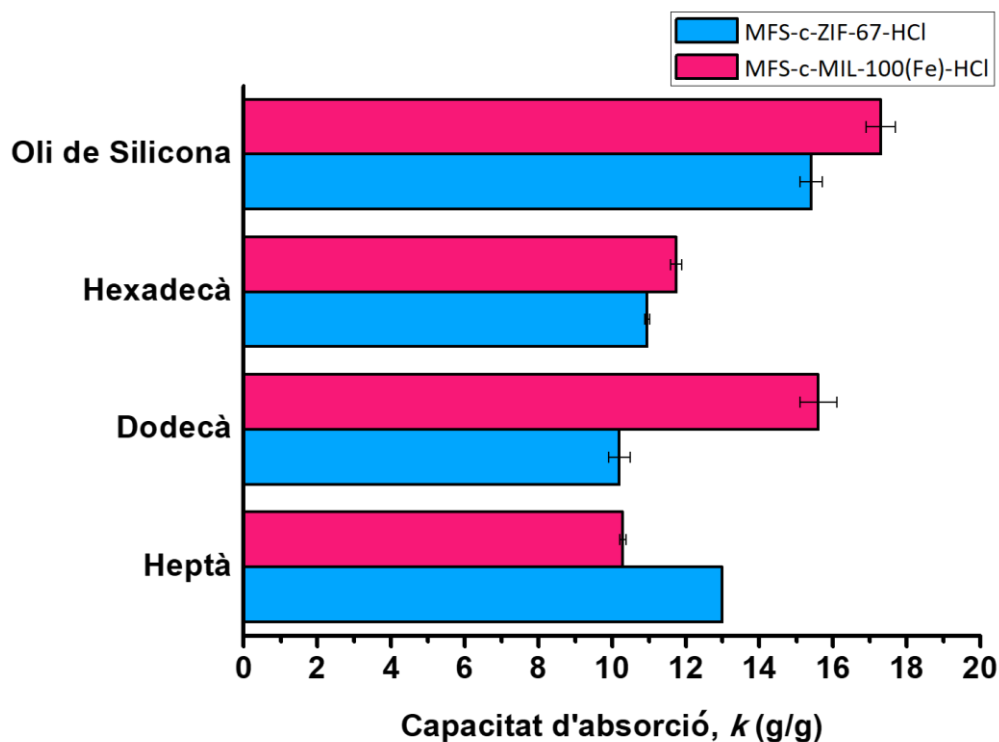


Figura 3.29. Capacitats d'absorció ( $k$ ) de quatre composts diferents per part de les esponges preparades.

Taula 3.3. Capacitats d'absorció ( $k$ , g/g) de les esponges preparades i densitats ( $\rho$ , g/cm<sup>3</sup>) de les fases extretes de diferents mescles.

Compost	MFS-c-ZIF-67-HCl		MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl	
	$\rho$	$k$	$\rho$	$k$
Oli de Silicona	0,949±0,007	15,4±0,3	0,960±0,014	17,3±0,4
Hexadecà	0,776±0,008	10,96±0,06	0,780±0,009	11,75±0,15
Dodecà	0,752±0,007	10,2±0,3	0,751±0,005	15,6±0,5
Heptà	0,6789±0,0019	12,984±0,011	0,686±0,003	10,30±0,09

Densitat ( $\rho$ ) en g/cm<sup>3</sup> dels composts oli de silicona, hexadecà, dodecà i heptà: 0,960, 0,774, 0,750 i 0,684, respectivament.

Es pot observar com les fases extretes en cada cas presenten una densitat molt similar a la dels composts purs, posant de manifest l'elevada eficiència de les dues esponges preparades en la separació de tots ells. A més, ambdues esponges també van exhibir en tots els casos una bona capacitat d'absorció, amb valors d'entre 10 i 20 vegades el seu pes inicial, depenent de la viscositat i densitat dels líquids absorbits.<sup>115</sup> L'alta eficiència demostrada per les esponges MFS-c-ZIF-67-HCl i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl es troba lligada tant a la hidrofobicitat i oliofilicitat d'aquestes com a l'estructura tridimensional porosa que posseeixen. Ara bé, en general, les

esponges MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl mostren un major rendiment, possiblement degut a la major presència de mesoporus en el carbó derivat de la xarxa metal·loorgànica MIL-100(Fe).

Una de les característiques més importants a tenir en compte a l'hora d'aplicar un material per a la separació d'hidrocarburs de l'aigua és la seva capacitat de regeneració. Per aquest motiu, i utilitzant el dodecà com a hidrocarbur model, el procediment de separació va ser repetit per a cada esponja deu vegades, obtenint així informació de la reciclabilitat de les esponges MFS-c-ZIF-67-HCl (figura 3.30) i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl (figura 3.31). Com es pot observar, en ambdós casos ni la capacitat d'absorció ni la densitat varien pràcticament després de 10 cicles, demostrant l'elevada estabilitat i reciclabilitat de les esponges preparades.

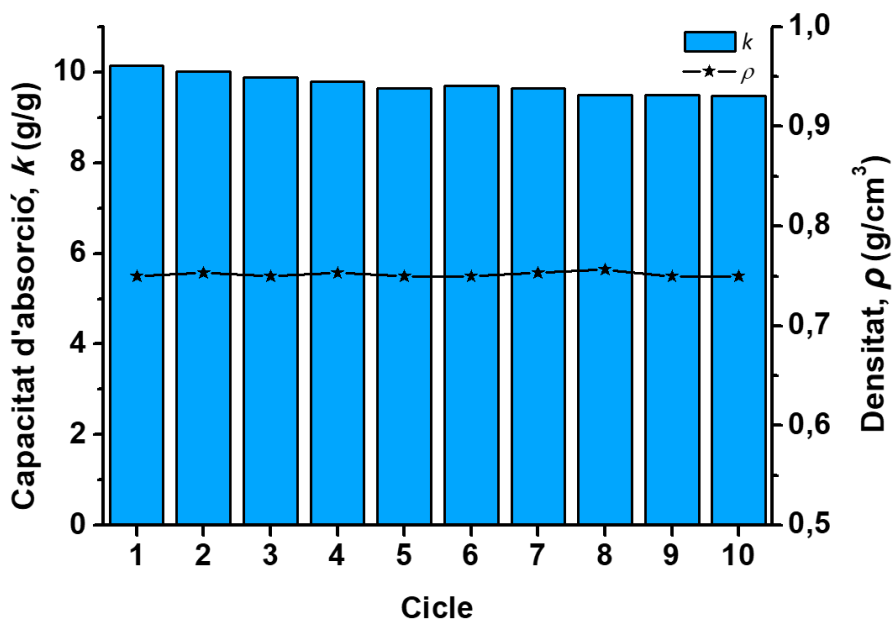


Figura 3.30. Reciclabilitat per a l'absorció del dodecà de l'esponja MFS-c-ZIF-67-HCl.

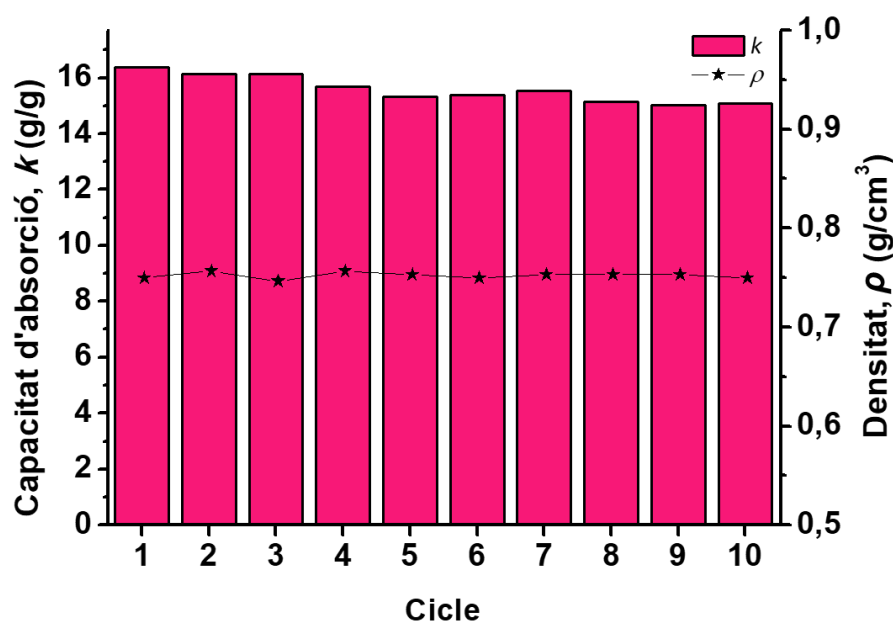


Figura 3.31. Reciclabilitat per a l'absorció del dodecà de l'esponja MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl.

D'acord amb els resultats obtinguts de selectivitat, capacitat d'absorció i reciclabilitat, l'esponja MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl constitueix un excel·lent candidat per a l'absorció d'hidrocarburs en el camp de l'extracció d'hidrocarburs de l'aigua. Per això, i tenint en compte la facilitat de la seva síntesi, que és, a més, més respectuosa amb el medi ambient, es va seleccionar aquest material per realitzar les següents proves de separació.

Com a mostra addicional de l'aplicabilitat del material preparat per a la separació d'hidrocarburs d'aigua, es va avaluar l'ús de l'esponja MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl en dos sistemes de separació diferents. En primer lloc, es va provar una esponja circular com a filtre en un sistema de filtració com el que es mostra a la figura 3.32. Es pot observar que quan s'aboca una mescla de dodecà i aigua (1:2, v/v) sobre el filtre, gràcies a que presenta una gran quantitat de porus i a la seva elevada hidrofobicitat, permet el pas ràpid de l'hidrocarbur al seu través per gravetat de forma totalment selectiva, quedant tota l'aigua a la part superior.

El segon sistema en que es va provar l'esponja MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl, amb l'objectiu de valorar la seva aplicació a la retirada de vessaments d'hidrocarburs, consisteix en la unió de l'esponja hidrofòbica a una bomba de buit (figura 3.33). Per això, es va col·locar una agulla connectada al buit a l'interior de l'esponja modificada i es va introduir l'esponja a una mescla de dodecà i aigua. Com es pot observar, l'esponja va ser capaç d'aspirar i absorbir de forma continua i totalment selectiva tota la capa superficial d'hidrocarbur, sense produir variacions en el nivell de la fase aquosa, indicant que el material preparat permet absorbir ràpidament l'hidrocarbur de la superfície de l'aigua de forma eficaç.



Figura 3.32. Sistema de filtració d'una mescla dodecà/aigua emprant com a filtre l'esponja MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl. El dodecà es va tenyir amb Oil Red O per a una millor visualització.

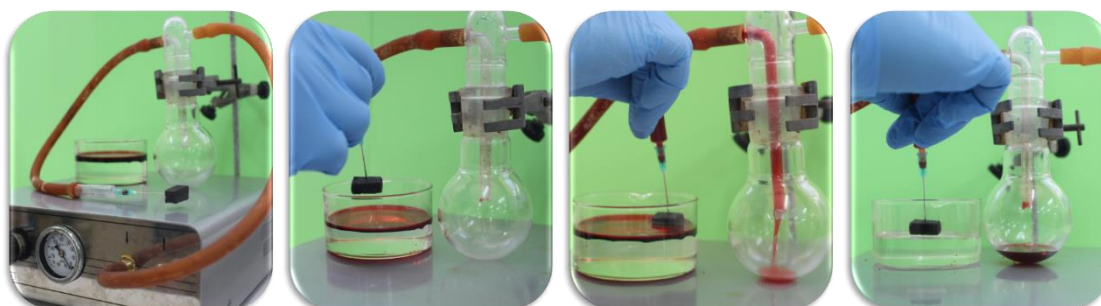
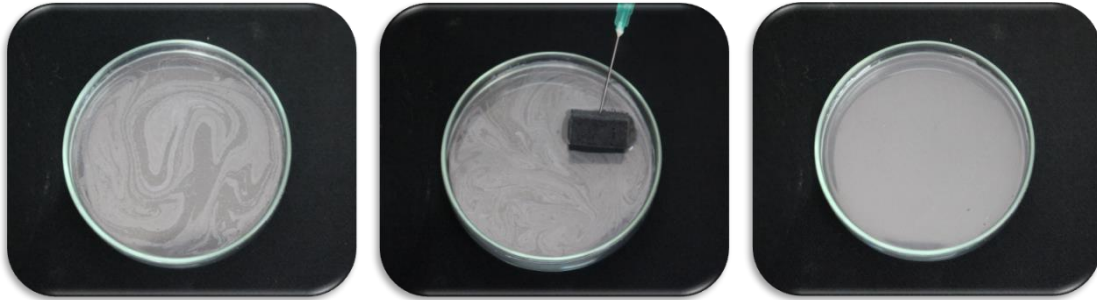


Figura 3.33. Dispositiu de buit per a la separació d'una mescla dodecà/aigua fent ús d'una esponja modificada. El dodecà es va tenyir amb Oil Red O per a una millor visualització.

Finalment, per demostrar l'aplicabilitat en la separació de mescles hidrocarbur/aigua en una mostra real, l'esponja MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl es va utilitzar per tractar una mostra d'aigua salada recuperada al port del Molinar, Palma, a la qual es podien observar zones amb restes d'hidrocarburs sobre la superfície. Tal i com es mostra a la figura 3.34, l'esponja va ser capaç d'absorbir i eliminar totes les restes d'hidrocarbur superficials en pocs segons. Seguidament, la mescla d'hidrocarburs absorbida va ser retirada de l'interior de l'esponja per compressió mecànica, gràcies a la seva excel·lent flexibilitat. Per tant, aquest procediment constitueix un mètode fàcil i eficient per a la retirada d'hidrocarburs d'àrees marines contaminades, demostrant el potencial d'aquest material híbrid per aplicacions reals.



*Figura 3.34. Procés d'absorció de restes d'hidrocarburs sobre una mostra real fent ús d'una esponja MFS-c-M-100(Fe)-HCl.*

## 4. Conclusions

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

- 1 S'han preparat xarxes metal-loorgàniques del tipus ZIF-67 i MIL-100(Fe) a temperatura ambient. L'estructura, morfologia i estructura porosa dels materials obtinguts s'ha caracteritzat mitjançant adequades tècniques instrumentals que han demostrat l'obtenció de materials cristal·lins amb elevada porositat.
- 2 Per mitjà de la calcinació en atmosfera inert de les xarxes metal-loorgàniques s'han obtingut carbons porosos, els quals s'han tractat amb àcid clorhídric per tal de modificar les seves propietats texturals. La caracterització dels carbons ha demostrat que ni el procés de calcinació ni el posterior tractament amb àcid afecten significativament a la morfologia dels materials, però sí provoquen un efecte important sobre l'àrea superficial dels mateixos.
- 3 La preparació de tintes amb derivats de carboni tractats amb àcid dels diferents MOFs ha permès la deposició d'aquests materials sobre esponges de melamina-formaldehid. Les esponges obtingudes s'han caracteritzat estructural i morfològicament, el que ha permès comprovar l'eficient recobriment de les mateixes amb els carbons porosos.
- 4 S'ha pogut demostrar el caràcter altament hidrofòbic i oliofílic de les esponges MFS-c-ZIF-67-HCl i MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl mitjançant la mesura de l'angle de contacte i l'estudi del comportament d'aquestes esponges en ser depositades sobre l'aigua i una mescla hidrocarbur/aigua.
- 5 Els estudis de capacitat d'absorció i densitat de les fases extretes amb les esponges ha permès demostrar que els materials híbrids preparats presenten notables capacitats d'absorció (10 i 20 vegades el seu pes inicial) i una elevada eficiència de separació de diferents hidrocarburs, a més d'una bona estabilitat i reciclabilitat. Cal destacar la millor capacitat d'absorció de l'esponja MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl, probablement degut a la presència de mesoporus, el que fa d'aquest material un perfecte candidat per a l'extracció d'hidrocarburs.
- 6 Finalment, l'esponja c-MFS-MIL-100(Fe)-HCl s'ha provat en dos sistemes de separació diferents, un sistema de filtració per gravetat i un altre emprant una bomba de buit, obtenint-se en ambdós casos una absorció ràpida i eficaç de l'hidrocarbur. A més, s'ha demostrat l'aplicabilitat de l'esponja MFS-c-MIL-100(Fe)-HCl sobre una mostra marina real, demostrant el potencial d'aquest material híbrid per a l'extracció d'hidrocarburs de l'aigua.

## 5. Bibliografia

- 1 Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M.; *Chem. Rev.* **2012**, 112, 673-674.
- 2 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. Ö.; Hupp, J. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15016-15021.
- 3 Zhou, H.-C.; Kitagawa, S.; *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5415-5418.
- 4 Devic, T.; Serre, C.; *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6097-6115.
- 5 Roztoki, K.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Matoga, D.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4450-4456.
- 6 Saha, S.; Becker, U.; *RSC Adv.* **2015**, 5, 26735-26748.
- 7 Bhattacharya, S.; Goswami, A.; Gole, B.; Ganguly, S.; Bala, S.; Sengupta, S.; Khanra, S.; Mondal, R.; *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 2853-2865.
- 8 Xu, Y.; Liu, W.; Li, D.; Chen, H.; Lu, M.; *Dalton Trans.* **2017**, 46, 11046-11052.
- 9 Cohen, S. M.; *Chem. Rev.* **2012**, 112, 970-1000.
- 10 Huang, A.; Caro, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4979-4982.
- 11 Blatov, V. A.; Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M.; *CrystEngComm* **2004**, 6, 377-395.
- 12 Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334-2375.
- 13 Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319-330.
- 14 Schneemann, A.; Bon, V.; Schwedler, I.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Fischer, R. A.; *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6062-6096.
- 15 Mason, J. A.; Veenstra, M.; Long, J. R.; *Chem. Sci.* **2014**, 5, 32-51.
- 16 Peng, Y.; Krungleviciute, V.; Eryazici, I.; Jupp, J. T.; Farha, O. K.; Yildirim, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11887-11894.
- 17 Li, H.; Wang, K.; Sun, Y.; Lollar, C. T.; Li, J.; Zhou, H.-C.; *Mater. Today* **2018**, 21, 108-121.
- 18 Liedana, N.; Galve, A.; Rubio, C.; Tellez, C.; Coronas, J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 5016-5021.
- 19 Xu, M.-X.; Yang, Y.-W.; *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1606134-1606153.
- 20 Zheng, H.; Zhang, Y.; Liu, L.; Wan, W.; Guo, P.; Nyström, A. M.; Zou, X.; *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 962-968.

- 21 Lu, G.; Hupp, J. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7832-7833.
- 22 Lustig, W. P.; Mukherjee, S.; Rudd, N. D.; Desai, A. V.; Li, J.; Ghosh, S. K.; *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 3242-3285.
- 23 Zhang, Y.; Yuan, S.; Day, G.; Wang, X.; Yang, X.; Zhou, H.-C.; *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 354, 28-45.
- 24 Corma, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F. X.; *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4606-4655.
- 25 Platero Prats, A. E.; de la Peña O'Shea, V. A.; Iglesias, M.; Snejko, N.; Monge, A.; Gutiérrez-Pluebla, E.; *ChemCatChem* **2010**, 2, 147-149.
- 26 Zhu, L.; Liu, X.-Q.; Jiang, H.-L.; Sun, L.-B.; *Chem. Rev.* **2017**, 117, 8129-8176.
- 27 Huang, Y.-B.; Liang, J.; Wang, X.-S.; Cao, R.; *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 126-157.
- 28 Gu, Z.-Y.; Yang, C.-X.; Chang, N.; Yan, X.-P.; *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 734-745.
- 29 Hashemi, B.; Zohrabi, P.; Raza, N.; Kim, K.-H.; *TrAC Trends Anal. Chem.* **2017**, 97, 65-82.
- 30 Vikrant, K.; Kumar, V.; Kim, K.-H.; Kukkar, D.; *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 22877-22896.
- 31 Li, J.; Wang, X.; Zhao, G.; Chen, C.; Chai, Z.; Alsaedi, A.; Hayat, T.; Wang, X.; *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 2322-2356.
- 32 Kobielska, P. A.; Howarth, A. J.; Farha, O. K.; Nayak, S.; *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 358, 92-107.
- 33 Hassa, Z.; Jhung, S. H.; *J. Hazard. Mater.* **2015**, 283, 329-339.
- 34 Pi, Y.; Li, X.; Xia, Q.; Wu, J.; Li, Y.; Xiao, J.; Li, Z.; *Chem. Eng. J.* **2018**, 337, 351-371.
- 35 Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 58-67.
- 36 Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2006**, 103, 10186-10191.
- 37 Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Science* **2008**, 319, 939-943.
- 38 First, E. L.; Floudas, C. A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 165, 32-39.
- 39 Horcajada, P.; Surblé, S.; Serre, C.; Hong, D.-Y.; Seo, Y.-K.; Chang, J.-S.; Grenèche, J.-M.; Margiolaki, I.; Férey, G.; *Chem. Commun.* **2007**, 2820-2822.
- 40 Jung, D.-W.; Yang, D.-A.; Kin, J.; Kim, J.; Ahn, W.-S.; *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2883-2887.
- 41 Campagnol, N.; Assche, T. V.; Boudewijns, T.; Denayer, J.; Binnemons, K.; De Vos, D.; Franssaer, J.; *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 5827-5830.



- 42 Stock, N.; Biswas, S.; *Chem. Rev.* **2012**, 112, 933-969.
- 43 Rubio-Martinez, M.; Hadley, T. D.; Batten, M. P.; Constanti-Carey, K.; Barton, T.; Marley, D.; Mönch, A.; Lim, K.-S.; Hill, M. R.; *ChemSusChem* **2016**, 9, 938-941.
- 44 Klinowski, J.; Almeida Paz, F. A.; Silva, P.; Rocha, J.; *Dalton Trans.* **2011**, 40, 321-330.
- 45 Sindoro, M.; Yanai, N.; Jee, A.; Granick, S.; *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 459-469.
- 46 Reinsch, H.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 27, 4290-4299.
- 47 Cravillon, J.; Münzer, S.; Lohmeier, S. J.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M.; *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1410-1412.
- 48 Torad, N. L.; Hu, M.; Ishihara, S.; Sukegawa, H.; Belik, A. A.; Imura, M.; Ariga, K.; Sakka, Y.; Yamauchi, Y.; *Small* **2014**, 10, 2096-2107.
- 49 Colmenares, J. C.; Varma, R. S.; Lisowski, P.; *Green Chem.* **2016**, 18, 5736-5750.
- 50 Salunkhe, R. R.; Kamachi, Y.; Torad, N. L.; Hwang, S. M.; Sun, Z. Q.; Dou, S. X.; Kim, J. H.; Yamauchi, Y.; *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 19848-19854.
- 51 Jayakumar, A.; Antony, R. P.; Wang, R.; Lee, J.-M.; *Small* **2017**, 13, 1603102-1603113.
- 52 Sun, D.; Tang, Y.; Ye, D.; Yan, J.; Zhou, H.; Wang, H.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 5254-5262.
- 53 Torad, N. L.; Li, Y.; Ishihara, S.; Ariga, K.; Kamachi, Y.; Lian, H.-Y.; Hamoudi, H.; Sakka, Y.; Chaikittisilp, W.; Wu, K. C.-W.; Yamauchi, Y.; *Chem. Lett.* **2014**, 43, 717-719.
- 54 Li, F.; Du, J.; Yang, H.; Shi, W.; Cheng, P.; *RSC Adv.* **2017**, 7, 20062-20067.
- 55 Zhou, H.; *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2018**, 29, 7857-7866.
- 56 Jiao, W. W.; Cai, Y. M.; Liu, W. B.; Yang, F.; Jiang, L.; Jiao, W. C.; Wang, R. G.; *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 439, 88-95.
- 57 Liu, X. D.; Feng, J. N.; Li, Y.; *Talanta* **2018**, 182, 405-413.
- 58 Huang, Y. F.; Peng, J. H.; Huang, X. J.; *J. Chromatogr. A* **2018**, 1546, 28-35.
- 59 Li, D. S.; Wang, D. Y.; Rui, K.; Ma, Z. Y.; Xie, L.; Liu, J. H.; Zhang, Y.; Chen, R. F.; Yan, Y.; Lin, H. J.; Xie, X. J.; Zhu, J. X.; Huang, W.; *J. Power Sources* **2018**, 384, 27-33.
- 60 Guo, X. H.; Zhu, Y. P.; Ma, T. Y.; *J. Energy Chem.* **2017**, 26, 1107-1116.
- 61 Gao, T.; Zhou, F.; Ma, W.; Li, H. B.; *Electrochim. Acta* **2018**, 263, 85-93.
- 62 Li, Z.-X.; Zou, K.-Y.; Zhang, X.; Han, T.; Yang, Y.; *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6552-6562.

- 63 Haldorai, Y.; Choe, S. R.; Huh, Y. S.; Han, Y.-K.; *Carbon* **2018**, 127, 366-373.
- 64 Wang, C. H.; Liu, C.; Li, J. S.; Sun, X. Y.; Shen, J. Y.; Han, W. Q.; Wang, L. J.; *Chem. Commun.* **2017**, 53, 1751-1754.
- 65 Tang, J.; Salunkhe, R. R.; Liu, J.; Torad, N. L.; Imura, M.; Furukawa, S.; Yamauchi, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1572-1580.
- 66 Shi, L.; Li, Y.; Cai, X.; Zhao, H.; Lan, M.; *J. Electroanal. Chem.* **2017**, 799, 512-518.
- 67 Lin, Y.; Kong, C.; Zhang, Q.; Chen, L.; *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7, 1601296-1601324.
- 68 Cao, X. H.; Tan, C. L.; Sindoro, M.; Zhang, H.; *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 2660-2677.
- 69 Maya, F.; Cabello, C. P.; Frizzarin, R. M.; Estela, J. M.; Palomino, G. T.; Cerdà, V.; *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2017**, 90, 142-152.
- 70 Wu, H.; Thibault, C. G.; Wang, H.; Cychosz, K. A.; Thommes, M.; Li, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 219, 186-189.
- 71 Khan, I. A.; Qian, Y.; Badshah, A.; Nadeem, M. A.; Zhao, D.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 17268-17275.
- 72 Xiao, L. L.; Xu, R. Y.; Yuan, Q. H.; Wang, F.; *Talanta* **2017**, 167, 39-43.
- 73 Pan, Y.; Zhao, Y.; Mu, S.; Wang, Y.; Jiang, C.; Liu, Q.; Fang, Q.; Xue, M.; Qiu, S.; *J. Mater. Chem. A.* **2017**, 5, 9544-9552.
- 74 Hu, M.; Reboul, J.; Furukawa, S.; Torad, N. L.; Ji, Q.; Srinivasu, P.; Ariga, K.; Kitagawa, S.; Yamauchi, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2864-2867.
- 75 Abbasi, Z.; Shamsaei, E.; Leong, S. K.; Ladewig, B.; Zhang, X.; Wang, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 236, 28-37.
- 76 Ma, S.; Goenaga, G. A.; Call, A. V.; Liu, D. J.; *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2063-2067.
- 77 Toyoda, M.; Inagaki, M.; *Spill Sci. Technol. Bull.* **2007**, 8, 467-474.
- 78 Dalton, T.; Jin, D.; *Mar. Pollut. Bull.* **2010**, 60, 1939-1945.
- 79 Wilkinson, J.; Beegle-Krause, C. J.; Evers, K.-V.; Hugher, N.; Lewis, A.; Reed, M.; Wadhams, P.; *Ambio* **2017**, 46, 423-441.
- 80 Padaki, M.; Murali, R. S.; Abdullah, M. S.; Misdan, N.; Moslehyani, A.; Kassim, M. A.; Hilal, N.; Ismail, A. F.; *Desalination* **2015**, 357, 197-207.
- 81 Gupta, R. K.; Dunderdale, G. J.; England, M. W.; Hozumi, A.; *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 16025-16058.
- 82 Zhu, H.; Qiu, S.; Jiang, W.; Wu, D.; Zhang, C.; *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 4527-4531.

- 83 Adebajo, M. O.; Frost, R. L.; Kloprogge, J. T.; Carmody, O.; Kokot, S.; *J. Porous. Mater.* **2003**, *10*, 159-170.
- 84 Deschamps, G.; Caruel, H.; Borredon, M. E.; Bonnin, C.; Vignoles, C.; *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 1013-1015.
- 85 Xue, Z.; Cao, Y.; Liu, N.; Feng, L.; Jiang, L.; *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 2445-2460.
- 86 Ma, Q.; Cheng, H.; Fane, A. G.; Wang, R.; Zhang, H.; *Small* **2016**, *12*, 2186-2202.
- 87 Gu, J.; Xiao, P.; Chen, J.; Liu, F.; Huang, Y.; Li, G.; Zhang, J.; Chen, T.; *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15268-15272.
- 88 Xue, Z.; Wang, S.; Lin, L.; Chen, L.; Liu, M.; Feng, L.; Jiang, L.; *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4270-4273.
- 89 Feng, L.; Zhang, Z.; Mai, Z.; Ma, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2012-2014.
- 90 Chen, C.; Li, R.; Xu, L.; Yan, D.; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 17393-17400.
- 91 Wang, H.; Wang, E.; Liu, Z.; Gao, D.; Yuan, R.; Sin, L.; Zhu, Y.; *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 266-273.
- 92 Wang, C.-F.; Lin, S.-J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 8861-8864.
- 93 Zhu, O.; Chu, Y.; Wang, Z.; Chen, N.; Lin, L.; Liu, F.; Pan, Q.; *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5386-5393.
- 94 Choi, S.-J.; Kwon, T.-H.; Im, H.; Moon, D.-I.; Baek, D. J.; Seoi, M.-L.; Duarte, J. P.; Choi, Y.-K.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4552-4556.
- 95 Li, J.; Shi, L.; Chen, Y.; Zhang, Y.; Guo, Z.; Su, B.-L.; Liu, W.; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9774-9781.
- 96 Wang, B.; Li, J.; Wang, G.; Liang, W.; Zhang, Y.; Shi, L.; Guo, Z.; Liu, W.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1827-1839.
- 97 Libo, S.; Cai, X.; Li, H.; He, H.; Zhao, H.; Lan, M.; *Electroanalysis* **2018**, *30*, 466-473.
- 98 Chaikittiskilp, W.; Ariga, K.; Yamauchi, Y.; *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14-19.
- 99 Azároff, L. V.; Buerger, M. J.; *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill, New York, **1985**.
- 100 Klug, H. P.; Alexander, L. E.; *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York, **1974**.
- 101 Bragg, W. H.; *Nature* **1915**, *95*, 561.
- 102 Gregg, S. J.; *The Surface Chemistry of Solids*, Chapman & Hall, Londres, **1965**.

- 103 Garratt-Reed, A. J.; Bell, D. C.; *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*, Springer-Verlag, New York, **2003**.
- 104 Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723-1732.
- 105 Sing, K. S. W.; Rouquerol, J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Olivier, J. P.; Neimark, A. V.; Kaneko, K.; Thommes, M.; *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 1051-1069.
- 106 Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- 107 Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619.
- 108 Lin, K. A.; Chang, H.-A.; *Chemosphere* **2015**, 139, 624-631.
- 109 Yuan, B.; Wang, X.; Zhou, X.; Xiao, J.; Li, Z.; *Chem. Eng. J.* **2019**, 355, 679-686.
- 110 Qiang, R.; Du, Y.; Zhao, H.; Wang, Y.; Tian, C.; Li, Z.; Han, X.; Xu, P.; *J. Mater. Chem. A.* **2015**, 3, 13426-13434.
- 111 Zhou K.; Mousavi B.; Luo, Z.; Phatanasri, S.; Chaemchuen, S.; Verpoort, F.; *J. Mater. Chem A* **2017**, 5, 952-957.
- 112 Ravikovitch, P. I.; Haller, G. L.; Neimark, A. V.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 76-77, 203-226.
- 113 Denny Jr, M. S.; Cohen, S. M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9029-9032.
- 114 Stolz, A.; Floch, S. L.; Reinert, L.; Ramos, S. M. M.; Tuallion-Combes, J.; Soneda, Y.; Chaudet, P.; Baillis, D.; Blanchard, N.; Duclaux, L.; San-Miguel, A.; *Carbon* **2016**, 107, 198-208.
- 115 Liu, C.; Yang, J.; Tang, Y.; Yin, L.; Tang, H.; Li, C.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2015**, 468, 10-16.