



**Universitat de les
Illes Balears**

Facultat de Ciències

Memòria del Treball de Fi de Grau

Síntesi i caracterització de xarxes metal·loorgàniques del tipus UiO-66 per al seu ús com a adsorbents

Maria Francesca Font Picó

Grau de Química

Any acadèmic 2014-15

DNI de l'alumne: 43211721B

Treball tutelat per Gemma Turnes Palomino
Departament de Química Inorgànica



S'autoritza la Universitat a incloure el meu treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació

Paraules clau del treball:

Xarxes metal·loorgàniques, UiO-66, estabilitat, adsorció

ÍNDIX

1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. XARXES METAL·LOORGÀNIQUES: CONSIDERACIONS GENERALS.....	1
1.2. DETALLS ESTRUCTURALS DE LES XARXES METAL·LOORGÀNIQUES DEL TIPUS UiO-66	2
1.3. SÍNTESI DE XARXES METAL·LOORGÀNIQUES	4
1.4. ANTECEDENTS I OBJECTIUS DEL PRESENT TREBALL	5
1.4.1. Antecedents	5
1.4.2. Objectius	6
2. TÈCNiques INSTRUMENTALS	7
2.1. DIFRACCIÓ DE RAIGS X	7
2.2. MICROSCOPIA ELECTRÒNICA	8
2.3. ADSORCIÓ FÍSICA DE GASOS	9
2.4. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.....	10
3. RESULTATS I DISCUSIÓ	12
3.1. PREPARACIÓ DE LES MOSTRES	12
3.1.1. Síntesi convencional	12
3.1.2. Síntesi assistida per microones.....	12
3.1.3. Síntesi modificada per a l'obtenció de nanopartícules	13
3.2. CARACTERITZACIÓ CRISTAL·LOGRÀFICA	14
3.3. CARACTERITZACIÓ MORFOLÒGICA	16
3.4. CARACTERITZACIÓ TEXTURAL	17
3.5. ESTUDI D'ESTABILITAT.....	19
3.6. APLICACIÓ A L'EXTRACCIÓ DE RODAMINA B.....	23
4. CONCLUSIONS	25
5. BIBLIOGRAFIA	26

1. INTRODUCCIÓ

1.1. XARXES METAL·LOORGÀNIQUES: CONSIDERACIONS GENERALS

Les xarxes metal·loorgàniques (MOFs, Metal-Organic Frameworks) són sòlids cristal·lins formats per la unió de ions o d'agregats metàl·lics mitjançant lligands orgànics multidentats (*Figura 1.1*). Com a resultat, s'obtenen materials de composició química i estructura molt variada que, a més, presenten elevada porositat i superfície específica.

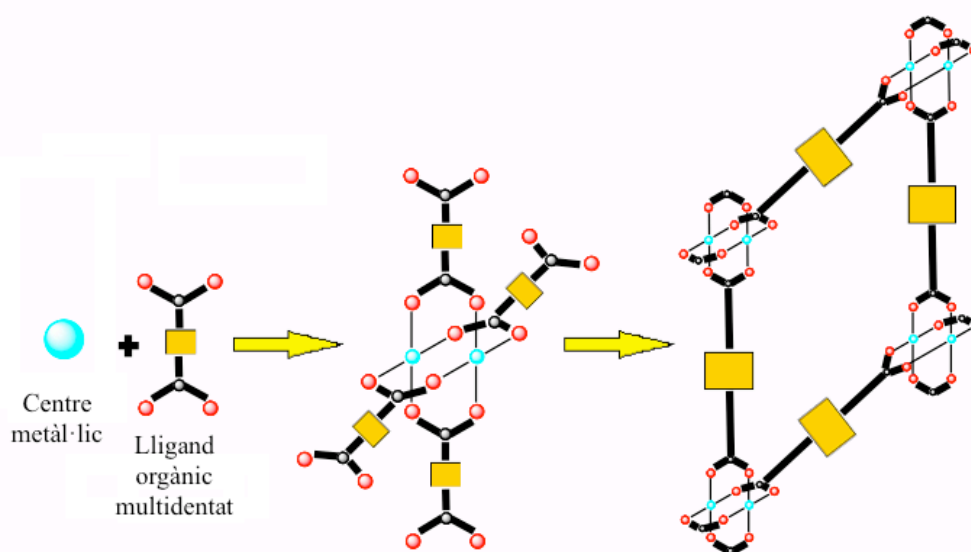


Figura 1.1. Formació de l'esquelet estructural de xarxes metal·loorgàniques amb agregats metàl·lics com a component inorgànic.

Per a la síntesi de MOFs s'han utilitzat una gran varietat d'àtoms metàl·lics, especialment metalls de transició,¹⁻⁴ encara que també podem trobar xarxes metal·loorgàniques formades per metalls alcalins^{5,6} i alcalinoterris.^{7,8} Això unit al fet que també es poden utilitzar un gran nombre de molècules orgàniques diferents per a unir els centres metàl·lics ha donat lloc a un gran nombre de materials diferents.^{4,9,10}

Les xarxes metal·loorgàniques solen presentar un sistema de canals ordenats de dimensions variables depenent de la naturalesa i longitud de les molècules de lligand utilitzades, així com de la química de coordinació dels centres metàl·lics presents, el que

permet modular la mida del porus mitjançant la selecció adequada del lligand i dels centres metàl·lics.¹⁰⁻¹⁴

Una altra de les característiques importants dels MOFs és la seva elevada superfície específica, que varia generalment entre els 1500 i els 4000 m² g⁻¹, encara que en alguns casos pot arribar a ser superior als 7000 m² g⁻¹.¹⁵ Com a conseqüència de l'elevada superfície i porositat, gran part del volum total d'aquests materials és espai buit, però tot i així presenten una moderada estabilitat tèrmica.

Gràcies a les característiques esmentades: elevada superfície específica i porositat, i estructura i composició química variables, les xarxes metal·loorgàniques són materials molt versàtils amb aplicacions potencials en camps molt diferents com per exemple separació i emmagatzematge de gasos,¹⁶ catàlisis,^{9,17-22} sensors químics²³⁻²⁵ i emmagatzematge i alliberació de fàrmacs.²⁶⁻²⁸

1.2. DETALLS ESTRUCTURALS DE LES XARXES METAL·LOORGÀNIQUES DEL TIPUS UiO-66

Les xarxes metal·loorgàniques UiO-66 i UiO-66-NH₂ pertanyen a la família de xarxes metal·loorgàniques denominada UiO (University of Oslo) que presenten totes elles agregats octaèdrics d'àtoms de zirconi, en els que les cares triangulars contenen alternativament grups μ_3 -O i μ_3 -OH (*Figura 1.2*).²⁹

Aquestes unitats octaèdriques estan unides mitjançant lligands orgànics que en el cas de les xarxes UiO-66 i UiO-66-NH₂ són el tereftalat i el 2-aminotereftalat, respectivament. El resultat és una estructura porosa que conté 2 tipus de cavitats de 11 i 8 Å a les que s'hi accedeix a través d'anells que presenten un diàmetre que es troba dins l'interval de 5 a 7 Å (*Figura 1.3*).²⁹

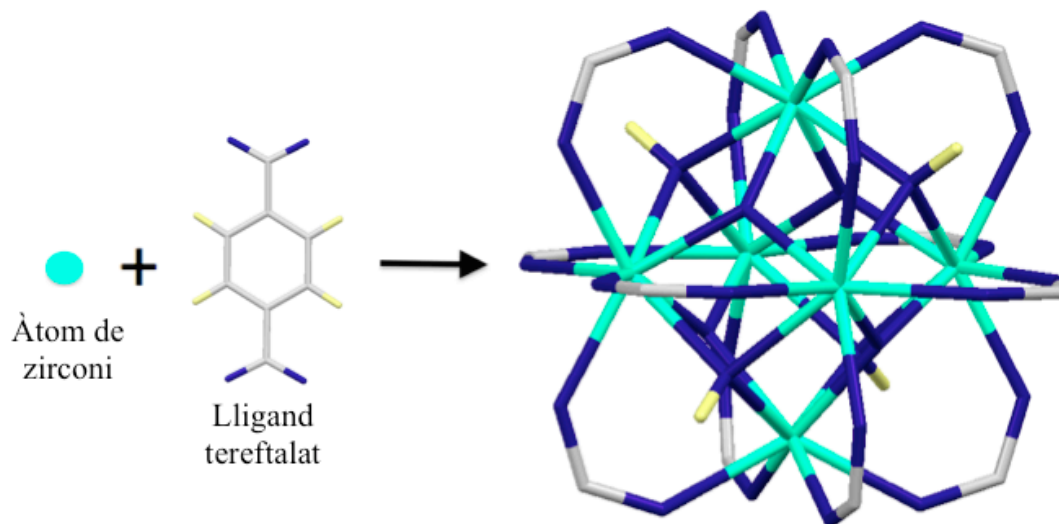


Figura 1.2. Detall de l'estructura UiO-66: agregat octaèdric d'àtoms de zirconi units per lligands tereftalat. Els àtoms de carboni, oxigen, hidrogen i del metall es representen en gris, blau, groc i verd, respectivament.

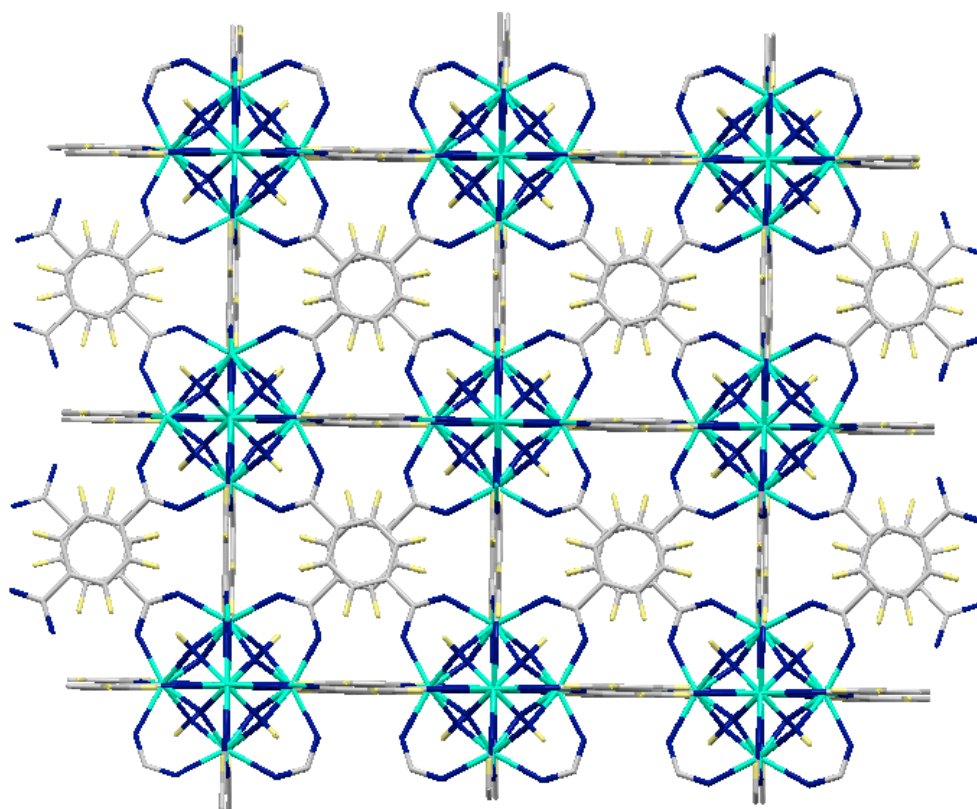


Figura 1.3. Estructura de les xarxes metal·loorgàniques del tipus UiO-66. El codi de colors és el mateix que a la figura anterior.

L'estructura d'aquesta família de xarxes metal·loorgàniques també es pot descriure simplement com a un empaquetament cúbic centrat a les cares de unitats estructurals secundàries (SBU, Structure Building Units) del tipus $[Zr_6O_{32}]$. L'índex de coordinació d'aquestes unitats és 12 el que dona lloc a estructures compactes i estables.

1.3. SÍNTESI DE XARXES METAL·LOORGÀNIQUES

La síntesi de xarxes metal·loorgàniques es porta a terme generalment mitjançant un mètode solvotermal; els cristalls van creixent lentament a partir d'una dissolució dels precursors orgànics i inorgànics, a pressió, temperatura i pH determinats.

Típicament es prepara una dissolució del lligand orgànic en un dissolvent o mescla de dissolvents com poden ser aigua, etanol, acetona, acetonitril, alquilformamides (DMF, DEF) o piridines. A aquesta dissolució se li afegeix una sal del metall, en forma sòlida o dissolta en un dissolvent adequat. La mescla, una vegada ajustat el pH, s'agita fins que sigui homogènia i es transfereix a un autoclau. Aquest es col·loca a una estufa a la temperatura adequada, creant-se així les condicions solvotermals que afavoreixen la nucleació i creixement dels cristalls de les xarxes metal·loorgàniques.

En aquest tipus de preparació s'han de tenir en compte principalment les següents variables:

1. La temperatura, que pot variar des de temperatura ambient fins a 250°C.
2. La pressió, autogenerada a l'autoclau i que depèn de la temperatura de síntesi i de la relació volum autoclau/volum de mescla de reacció.
3. La naturalesa de la sal metàl·lica i del lligand orgànic utilitzat, i la concentració relativa d'aquests.
4. El pH, que pot variar en un ampli interval depenent de la xarxa metal·loorgànica que es vulgui preparar, normalment s'ajusta afegint un àcid inorgànic o una base alcalina.

5. El temps de reacció, que pot variar des d'hores fins a dies.
6. La naturalesa del dissolvent utilitzat.

El mètode solvotermal presenta però alguns inconvenients com l'elevat temps de reacció i la dificultat de sintetitzar a gran escala, el que ha propiciat el desenvolupament d'altres mètodes de síntesi que necessitin menor temps de reacció i menor quantitat de dissolvent. El més destacat d'aquests mètodes alternatius és la síntesi mitjançant aplicació de microones,^{19,30} que permet l'obtenció de xarxes metal·loorgàniques en períodes de temps molt reduïts (minuts), i un major control de la forma i la mida dels cristalls obtinguts. En relació a aquest darrer aspecte, un altre mètode per controlar la morfologia dels cristalls és afegir a la mescla de síntesi moduladors, que competeixen pel centre metàl·lic amb els lligands que formen la xarxa metal·loorgànica modificant així les velocitats de nucleació i creixement i, per tant, la forma i mida final dels cristalls.³¹

1.4. ANTECEDENTS I OBJECTIUS DEL PRESENT TREBALL

1.4.1. Antecedents

La gran varietat pel que fa a topologia i composició química que poden presentar les xarxes metal·loorgàniques, juntament amb una elevada superfície específica i, en alguns casos, alta porositat converteixen a aquests materials en candidats apropiats per a la seva aplicació en diferents camps tecnològics. Per aquest motiu, les xarxes metal·loorgàniques estan sent objecte d'activa investigació orientada a una major comprensió de les seves propietats fisicoquímiques i a l'estudi de la seva potencial aplicació en diferents camps que inclouen el seu ús com a catalitzadors, sistemes de separació i emmagatzematge de gasos, sensors químics o per a l'emmagatzematge i alliberació de fàrmacs entre d'altres.^{9,16-28} En els darrers anys, s'han proposat també les primeres aplicacions analítiques d'aquest tipus de materials.³²

Entre els diferents aspectes a tenir en compte i que interessa caracteritzar a l'hora de la possible aplicació pràctica de les xarxes metal·loorgàniques com a adsorbents es troben la seva capacitat i cinètica d'adsorció, que depèn en gran mesura de les propietats químiques, morfològiques i texturals d'aquestes, així com de la seva estabilitat tèrmica i química. Encara que es coneixen un cert nombre de xarxes metal·loorgàniques amb una notable estabilitat tèrmica, existeix un gran nombre de MOFs que són molt inestables en front de l'aigua i d'altres dissolvents, i no són capaços de romandre per un llarg període exposats a la humitat ambiental sense sofrir transformació en altres estructures cristal·lines.^{33,34} En canvi, tot i la importància de l'estabilitat química de les xarxes metal·loorgàniques de cara a la seva aplicació industrial són pocs els estudis publicats al respecte fins al moment.

De les nombroses xarxes metal·loorgàniques que es coneixen a dia d'avui, aquelles que contenen àtoms de zirconi com a centres metàl·lics, entre les que es troben les del tipus UiO-66, han despertat gran interès en els darrers anys gràcies a les seves potencials aplicacions en la separació i adsorció de gasos i com a catalitzadors, principalment.³⁵⁻⁴¹ Les xarxes metal·loorgàniques del tipus UiO-66 presenten un avantatge i és la possibilitat de preparar-les mitjançant diferents mètodes de síntesi que permeten l'obtenció de materials amb diferents característiques morfològiques i per tant, potencials diferències en les seves propietats d'adsorció.^{31,42,43}

1.4.2. Objectius

En el present treball es proposa investigar la preparació de xarxes metal·loorgàniques del tipus UiO-66 mitjançant diferents rutes sintètiques per a obtenir així materials amb diferent composició química i morfologia i avaluar el seu ús com a adsorbents.

A més, una vegada obtinguts els materials es durà a terme la seva caracterització estructural, morfològica i textural mitjançant difracció de raigs X, microscòpia electrònica i adsorció-desorció de nitrogen a 77 K. En darrer lloc, s'estudiarà la seva estabilitat i es determinarà la seva capacitat d'extracció d'un colorant orgànic, la rodamina B, que constitueix un dels més importants contaminants de la indústria tèxtil.

2. TÈCNiques INSTRUMENTALS

2.1. DIFRACCIÓ DE RAIGS X

La caracterització cristal·logràfica de les xarxes metal·loorgàniques es va dur a terme mitjançant difracció de raigs X en la seva modalitat de pols microcristal·lina.^{44,45} En els sòlids cristal·lins el fenomen de la difracció de raigs X compleix la llei de Bragg.^{46,47}

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

On n és un número enter, λ és la longitud d'ona de la radiació incident, d és l'espaiat interplanar, θ és l'angle d'incidència i (hkl) són els índex de Miller de la línia de difracció considerada.

La llei de Bragg permet calcular els espaiats interplanars, d (si es coneix la longitud d'ona de la radiació utilitzada, λ) a partir del difractograma, on es troba representada la intensitat del feix difractat en front de l'angle de difracció (2θ) corresponent a les distintes reflexions del feix de raigs X. Coneguts els espaiats, es possible assignar els índex a les reflexions, i així determinar la simetria cristal·lina i els paràmetres de xarxa, que són les dimensions de la cel·la unitat i els angles entre els eixos.

La difracció de raigs X permet, entre d'altres, identificar sòlids per comparació amb els difractogrames que es troben a la bibliografia i determinar el grau d'ordre i puresa d'una mostra.

Les mesures de difracció realitzades sobre els diferents sòlids sintetitzats es varen dur a terme en atmosfera lliure i a temperatura ambient utilitzant un difractòmetre de raigs X Siemens D5000 equipat amb un monocromador secundari i un detector de centelleig. A la *taula 2.1.* s'hi especifiquen les condicions experimentals utilitzades.

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

Radiació	CuK _α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)
Interval angular (2θ)	5-50°
Tamany de pas	0,01°, 2θ
Temps de residència	1 segon/pas
Voltatge	40 kV
Intensitat	30 mA
Obertura de les esclatxes col·limadores	2,0.2,0.2,2 mm

2.2. MICROSCOPIA ELECTRÒNICA

Per a la caracterització morfològica dels materials sintetitzats es va utilitzar la microscòpia electrònica en la seva modalitat de rastreig (SEM). Aquesta tècnica és capaç de proporcionar imatges amb una gran profunditat de camp, ja que permet enfocar simultàniament zones més o menys elevades de la mostra, produint una sensació de relleu característica d'aquest tipus de microscòpia. Fent ús d'aquesta tècnica es poden obtenir imatges tridimensionals de gran qualitat, que permeten conèixer la morfologia, la mida dels cristalls i l'hàbit cristal·lí, si és el cas, dels sòlids en estudi, el que la converteix en una tècnica molt útil per a la posada a punt de mètodes de síntesi.

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

2.3. ADSORCIÓ FÍSICA DE GASOS

Els processos d'adsorció de gasos sobre la superfície d'un sòlid es divideixen en dues categories en funció de la fortalesa de la interacció adsorbent-adsorbat: física, que dóna lloc a l'adsorció física o fisorció; i química, que condueix a l'adsorció química o quimisorció. Per a la caracterització textural d'un sòlid s'utilitzen gasos que s'adsorbeixen físicament, sent el nitrogen un dels més utilitzats.

L'adsorció física implica només forces dispersives, pel que els calors d'adsorció són baixos, de l'ordre del calor latent de vaporització o sublimació de l'adsorbat. La fisorció és reversible, podent-se estudiar tant el fenomen d'adsorció com el de desorció; és a més inespecífica, produint-se en totes les posicions superficials; i pot progressar més allà de la monocapa, produint-se així l'adsorció en multicapes.

La representació gràfica de la quantitat de gas adsorbida, x , en funció de la pressió relativa, P/P_0 , a temperatura constant es coneix com a isoterma d'adsorció. La forma de l'isoterma depèn de la textura porosa del sòlid i dels valors relatius de les energies de interacció adsorbat-adsorbent i adsorbat-adsorbat. En funció de la seva forma, la majoria de les isoterms d'adsorció es poden agrupar en un dels sis tipus representats a la *figura 2.1*. Les primeres cinc isoterms, del tipus I al V, apareixen a la classificació proposada per *Brunauer, Deming, Deming i Teller* (classificació BDDT).⁴⁸ La isoterma VI va ser identificada posteriorment.

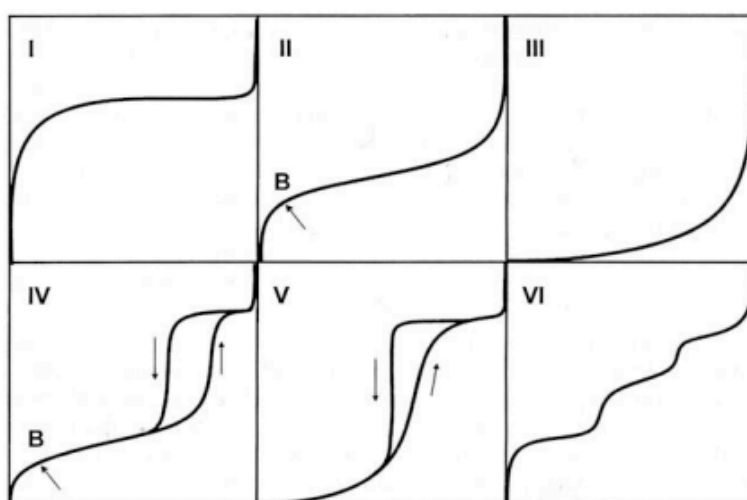


Figura 2.1. Tipus d'isoterms d'adsorció segons la IUPAC.

Quan les interaccions adsorbat-adsorbat són menyspreables en front a les interaccions adsorbat-adsorbent, s'obtenen isoterms del tipus I, II, IV i VI; en el cas contrari, s'obtenen les del tipus III i V. Les isoterms del tipus I es presenten en sòlids microporosos, mentre que les del tipus II i III s'obtenen amb adsorbents sense porus i amb una superfície específica molt alta o amb adsorbents que posseeixin un espectre continu de meso i macroporus fins a una pressió relativa pròxima a 1. Les isoterms del tipus IV i V són típiques d'adsorbents mesoporosos. En darrer lloc, la isoterma del tipus VI és característica de sòlids no porosos amb una superfície molt uniforme. 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. La determinació d'aquest paràmetre requereix la interpretació de la isoterma mitjançant l'ús de models més o menys simplificats. Entre ells el més utilitzat per a la determinació de superfícies específiques és el mètode Brunauer-Emmet-Teller (BET).⁴⁹

La determinació experimental de les isoterms d'adsorció que es presenten en aquesta memòria va ser realitzada per la Dra. Gloria Berlier de la Universitat di Torino amb un instrument automàtic Micromeritics ASAP 2020, utilitzant N₂ com a adsorbat i He per a calibrar els volums morts que no són susceptibles de mesura directa. Abans de dur a terme l'adsorció de N₂, les mostres varen ser prèviament desgasificades a 150°C durant 6 hores.

2.4. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

L'espectre ultravioleta-visible (UV-Vis) s'origina en les transicions electròniques de les molècules. L'espectroscòpia UV-Vis s'utilitza freqüentment en la determinació quantitativa de la concentració d'una espècie absorbent en dissolució. Per

això, es fa ús de la llei de Lambert-Beer, que estableix que l'absorbància, A , és proporcional a la concentració de l'espècie absorbent, c , segons l'equació:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

On ε és el coeficient d'absorció molar (característic de cada substància) i l és el camí òptic.

En aquest treball s'ha utilitzat l'espectroscòpia UV-Vis per a quantificar la molècula rodamina B. Les mesures espectroscòpiques es varen dur a terme a una longitud d'ona de 553 nm amb un espectrofotòmetre UV-Vis HP8452A (Hewlett-Packard, Waldbronn, Germany).

3. RESULTATS I DISCUSIÓ

3.1. PREPARACIÓ DE LES MOSTRES

La síntesi de les xarxes metal·loorgàniques UiO-66 i UiO-66-NH₂ es va dur a terme mitjançant l'adaptació de mètodes descrits a la literatura.^{42,43,50} A fi d'obtenir materials amb diferent morfologia, es varen seguir tres rutes de síntesi: síntesi convencional, síntesi assistida per microones i síntesi modificada per a l'obtenció de nanopartícules.

3.1.1. Síntesi convencional

La mostra UiO-66 es va preparar mitjançant l'adició, amb agitació constant, de 0,17 g (1,05 mmol) d'àcid tereftàlic (99%, Fluka) a una dissolució de 0,25 g (1,05 mmol) de ZrCl₄ (98%, Acros Organics) en 12 ml de dimetilformamida (DMF, 99,5%, Scharlau) en un autoclau de 45 ml de capacitat. Després d'agitar la dissolució resultant durant uns 5 minuts, es va introduir l'autoclau a l'estufa durant 24 hores a 120°C. Una vegada transcorregut aquest temps, el sòlid de color blanc obtingut va ser filtrat, rentat amb etanol (96%, Scharlau), per després deixar-lo eixugar en un dessecador al buit. A ell em referiré com a UiO-66 (CH).

Per a la síntesi de la xarxa metal·loorgànica UiO-66-NH₂ es va seguir el mateix procediment utilitzant com a lligand 0,19 g (1,05 mmol) d'àcid 2-aminotereftàlic (99%, Aldrich). Com a resultat es va obtenir un sòlid de color groc al que em referiré com a UiO-66-NH₂ (CH).

3.1.2. Síntesi assistida per microones

En aquest cas, el procediment de síntesi per a la preparació de la mostra UiO-66 va ser el següent: es van dissoldre 0,15 g (0,644 mmol) de ZrCl₄ (98%, Acros Organics) en 40 ml de dimetilformamida (DMF, 99,5%, Scharlau) en un autoclau de 80 ml de capacitat. Després d'agitar la dissolució resultant durant 30 minuts se li varen afegir,

amb agitació magnètica constant, 0,12 g (0,723 mmol) d'àcid tereftàlic (99%, Fluka). L'autoclau que contenia la mescla de reacció es va introduir en un forn microones Stard D (Milestone) durant 2 hores a 120°C. Una vegada transcorregut aquest temps, el sòlid de color blanc obtingut es va filtrar, rentar amb etanol (96%, Scharlau) i finalment es va deixar eixugar en un dessecador al buit. A ell em referiré com a UiO-66 (MW).

El mateix procediment, substituint l'àcid tereftàlic, per 0,13 g (0,723 mmol) d'àcid 2-aminotereftàlic (99%, Aldrich), es va seguir per a l'obtenció de la mostra UiO-66-NH₂. Al sòlid groc obtingut em referiré com a UiO-66-NH₂ (MW).

3.1.3. Síntesi modificada per a l'obtenció de nanopartícules

Per a la preparació de la mostra UiO-66 es van dissoldre 0,23 g (1 mmol) de ZrCl₄ (98%, Acros Organics) en 18 ml de dimetilformamida (DMF, 99,5%, Scharlau) en un autoclau de 45 ml de capacitat. A aquesta dissolució se li varen afegir, amb agitació magnètica constant, 0,16 g (1 mmol) d'àcid tereftàlic (99%, Fluka), 1,22 g (10 mmol) d'àcid benzoic (98%, Probus) com a modulador i 0,165 ml (2 mmol) d'HCl (37 %, Scharlau). Després d'agitar la dissolució resultant 5 minuts més, es va introduir l'autoclau a l'estufa durant 48 hores a 120°C. Una vegada passat aquest temps, el sòlid de color blanc obtingut va ser recuperat i rentat dues vegades amb DMF mitjançant centrifugació i es va deixar eixugar en un dessecador al buit. A ell em referiré com a UiO-66 (NP).

Per a la preparació de la xarxa metal·loorgànica UiO-66-NH₂ es va seguir el mateix procediment substituint l'àcid tereftàlic per 0,17 g (1 mmol) d'àcid 2-aminotereftàlic (99%, Aldrich), obtenint un sòlid groc al que em referiré com a UiO-66-NH₂ (NP).

3.2. CARACTERITZACIÓ CRISTAL·LOGRÀFICA

L'anàlisi cristal·logràfic es va dur a terme, una vegada moltes les mostres, mitjançant difracció de raigs X en la seva modalitat de pols microcristal·lina. Per a les mesures de difracció es va utilitzar un difractòmetre Siemens D5000, operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.1.

Les figures 3.1., 3.2. i 3.3. mostren els difractograms de les mostres UiO-66 i UiO-66-NH₂, a més del difractograma simulat de l'estructura UiO-66, obtingudes seguint cada un dels tres mètodes de síntesi utilitzats: síntesi convencional, síntesi assistida per microones i síntesi modificada per a l'obtenció de nanopartícules, respectivament.

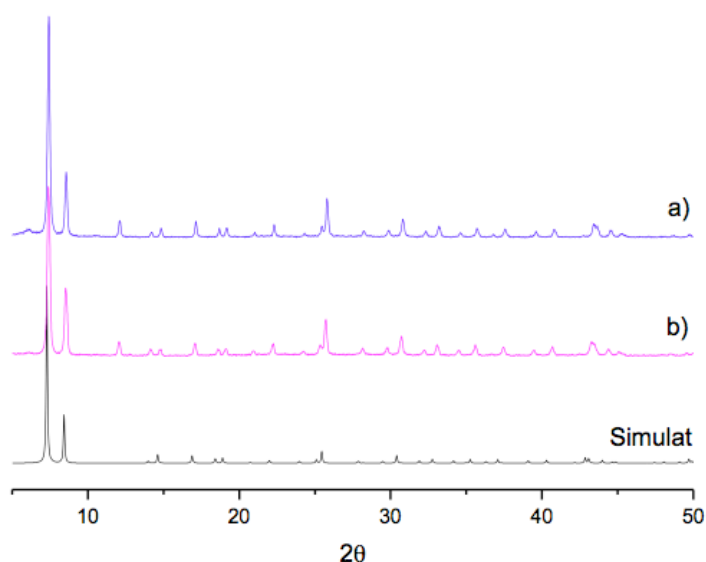


Figura 3.1. Difractograma de raigs X de les mostres a) UiO-66 (CH) i b) UiO-66-NH₂ (CH); s'ha representat també el difractograma simulat obtingut a partir de les dades cristal·logràfiques.²⁹

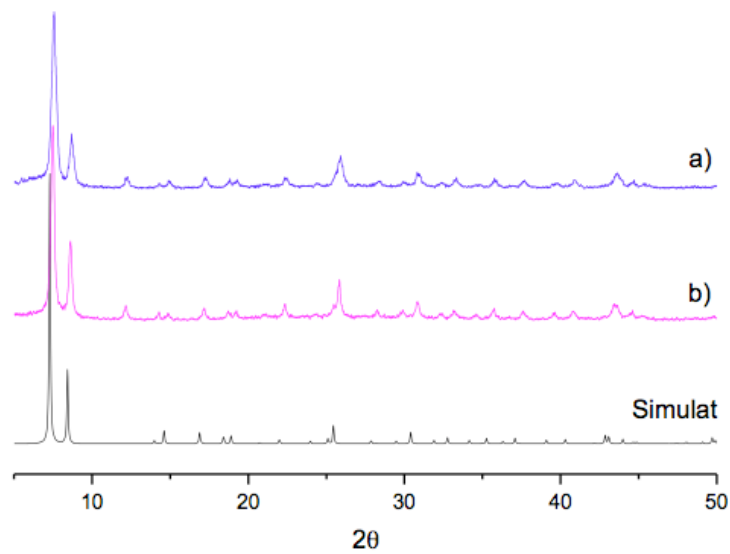


Figura 3.2. Diffractograma de raigs X de les mostres a) UiO-66 (MW) i b) UiO-66-NH₂ (MW); s'ha representat també el diffractograma simulat obtingut a partir de les dades cristal·logràfiques.²⁹

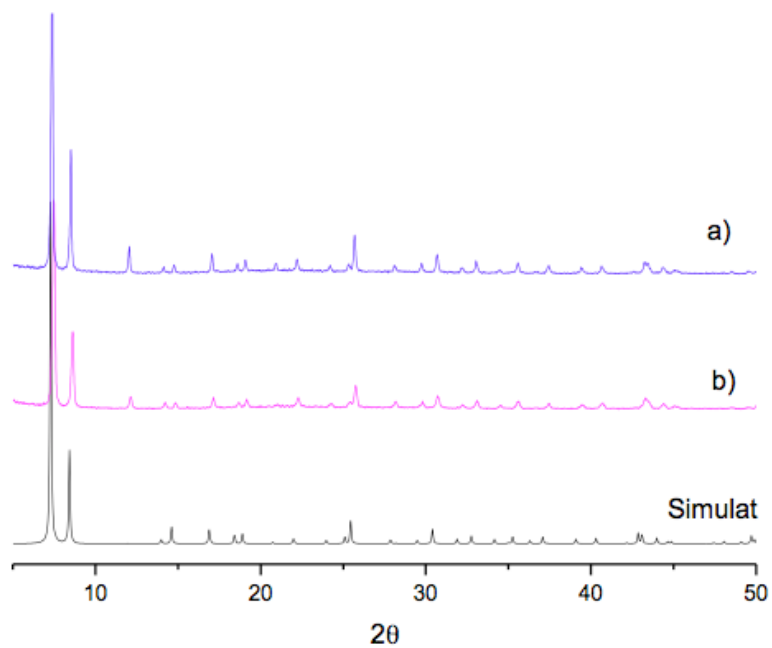


Figura 3.3. Diffractograma de raigs X de les mostres a) UiO-66 (NP) i b) UiO-66-NH₂ (NP); s'ha representat també el diffractograma simulat obtingut a partir de les dades cristal·logràfiques.²⁹

Tots els diffractogrames resultaren ser els corresponents a l'estructura tipus UiO-66 sense que s'hagin pogut detectar pics corresponents a altres fases cristal·lines. Els pics estrets i intensos així com l'elevada relació senyal/fons són indicatius de l'obtenció de materials amb una elevada cristal·linitat.

3.3. CARACTERIZACIÓ MORFOLÒGICA

La morfologia de les mostres sintetitzades es va examinar mitjançant microscòpia electrònica de rastreig. Per aquest estudi es va utilitzar un instrument Hitachi S-3400N, operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.2.

A les *figures 3.4. a 3.9.* es mostren les micrografies de les diferents xarxes metal·loorgàniques en estudi. Es pot observar que els sòlids obtinguts estan formats, en tots els casos, per agregats de partícules esferoïdals però de mida diferent. Així, les mostres obtingudes segons la síntesi convencional estan formades per partícules d'uns 300 nm, mentre que els sòlids preparats per microones tenen una mida aproximada de 200 nm. Finalment, les xarxes metal·loorgàniques sintetitzades seguint una metodologia especial per a l'obtenció de nanopartícules estan formades, efectivament, per partícules d'aproximadament 90 nm.

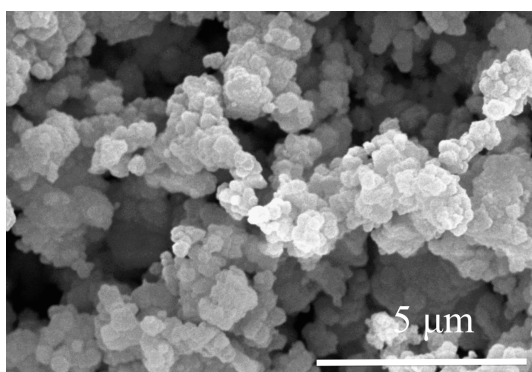


Figura 3.4. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66 (CH).

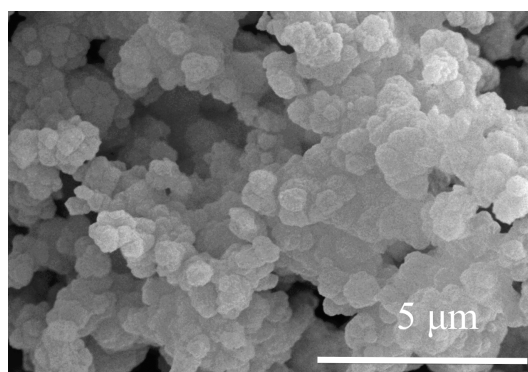


Figura 3.5. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66-NH₂ (CH).

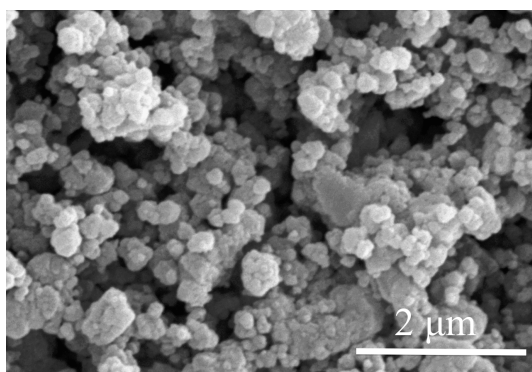


Figura 3.6. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66 (MW).

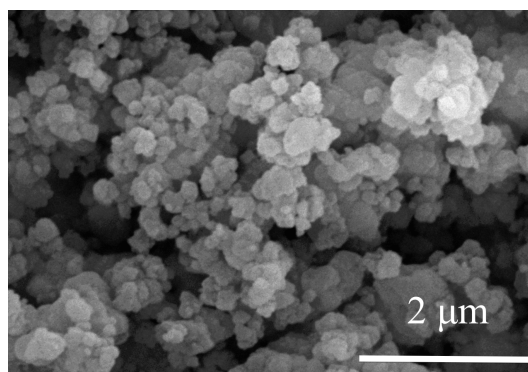


Figura 3.7. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66-NH₂ (MW).

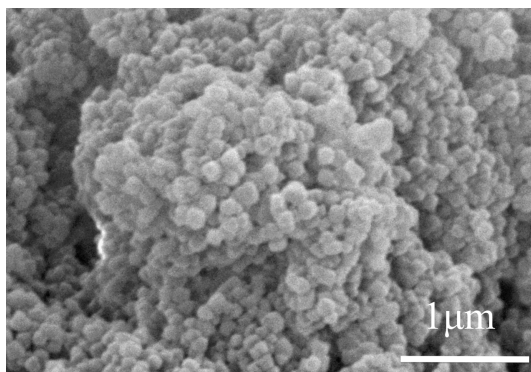


Figura 3.8. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66 (NP).

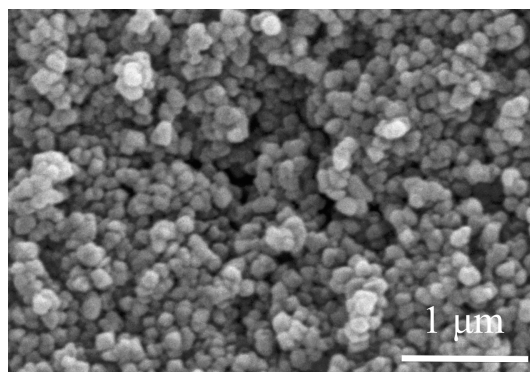


Figura 3.9. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66-NH₂ (NP).

3.4. CARACTERITZACIÓ TEXTURAL

La superfície específica de les mostres sintetitzades es va determinar a partir de les isoterms d'adsorció-desorció de nitrogen, les quals es van obtenir a 77 K amb un instrument automàtic Micromeritics ASAP 2020, operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.3.

A les *figures 3.10.* i *3.11.* es mostren les isoterms obtingudes. Totes elles corresponen al tipus I de la classificació BDDT,⁴⁸ el que suggereix que els materials en estudi són, fonamentalment, microporosos.

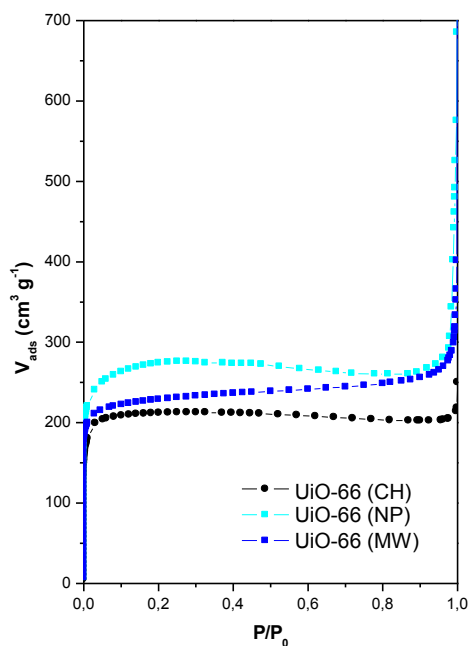


Figura 3.10. Isothermes d'adsorció de nitrogen sobre les mostres UiO-66.

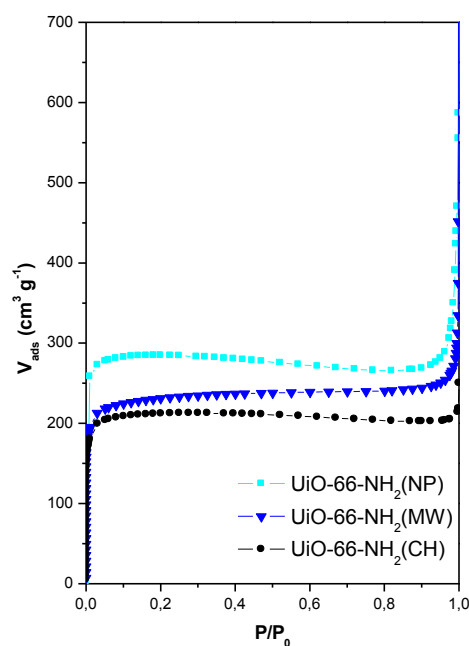


Figura 3.11. Isothermes d'adsorció de nitrogen sobre les mostres UiO-66-NH₂.

A partir de les isothermes d'adsorció es va determinar la superfície específica de cada una de les mostres utilitzant el mètode BET (*Taula 3.1.*).⁴⁹

<i>Taula 3.1. Superfície específica dels MOFs en estudi</i>	
Mostra	Superfície específica (m² g⁻¹)
UiO-66 (CH)	938
UiO-66-NH ₂ (CH)	928
UiO-66 (MW)	1031
UiO-66-NH ₂ (MW)	1028
UiO-66 (NP)	1251
UiO-66-NH ₂ (NP)	1238

Els valors obtinguts concorden amb les dades publicades per a les xarxes metal·loorgàniques del tipus UiO-66.^{42,43,50} Es pot observar que la superfície específica varia amb el mètode de síntesis obtenint els valors més alts en el cas de les mostres preparades en forma de nanopartícules i els més baixos en el cas de les xarxes

metal·loorgàniques sintetitzades segons el mètode convencional. La variació observada està d'acord amb les diferències en la mida de les partícules obtingudes al utilitzar un o altre mètode, observant-se un augment de la superfície específica a mesura que disminueix la mida dels cristalls.

3.5. ESTUDI D'ESTABILITAT

Per a comprovar l'estabilitat en aigua de l'estructura cristal·lina dels diferents materials obtinguts, 100 mg de cada mostra es varen introduir en 100 ml d'aigua i es varen deixar, amb agitació constant, durant 24 h. Transcorregut aquest temps, cada una de les mostres es va filtrar i deixar eixugar en un dessecador. L'estudi es va dur a terme amb tres tipus diferents d'aigua: aigua destil·lada, aigua mineral Aquabona i aigua de l'aixeta comparant els patrons de difracció abans i després de cada tractament.

A les figures 3.12. a 3.17. es mostren els difractograms corresponents per a cada una de les diferents xarxes metal·loorgàniques preparades.

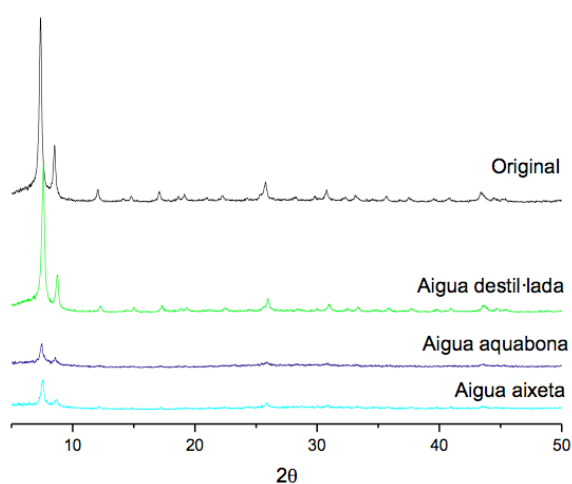


Figura 3.12. Diffractograms de raigs X de la mostra UiO-66 (CH) abans i després del tractament amb aigua durant 24 h.

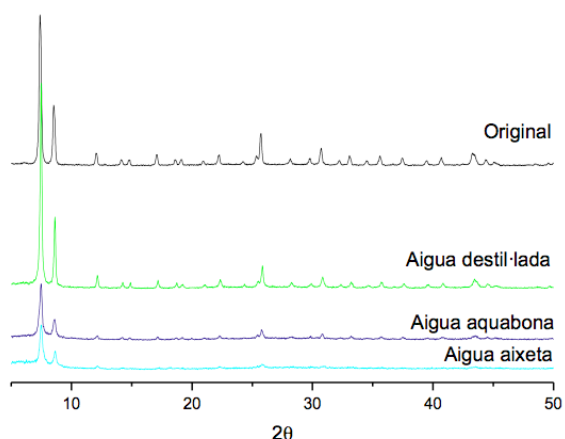


Figura 3.13. Diffractograms de raigs X de la mostra UiO-66-NH₂ (CH) abans i després del tractament amb aigua durant 24 h.

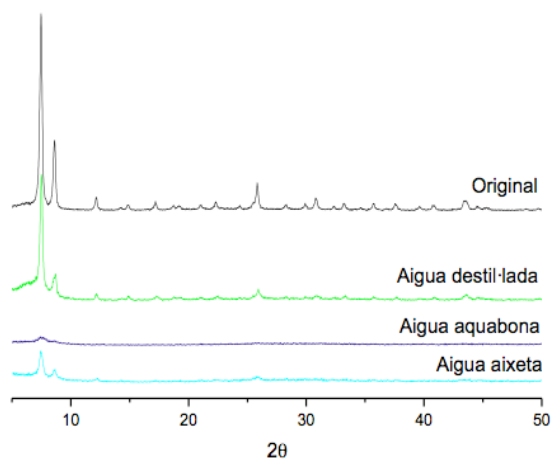


Figura 3.14. Difractogrames de raigs X de la mostra UiO-66 (MW) abans i després del tractament amb aigua durant 24 h.

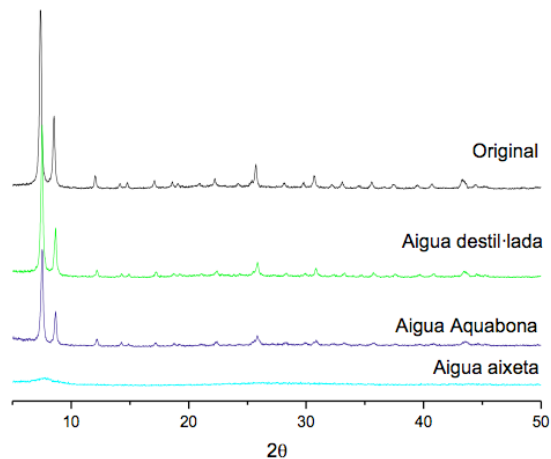


Figura 3.15. Difractogrames de raigs X de la mostra UiO-66-NH₂ (MW) abans i després del tractament amb aigua durant 24 h.

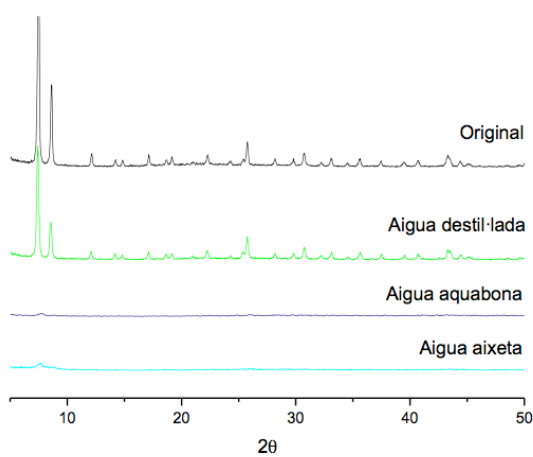


Figura 3.16. Difractogrames de raigs X de la mostra UiO-66 (NP) abans i després del tractament amb aigua durant 24 h.

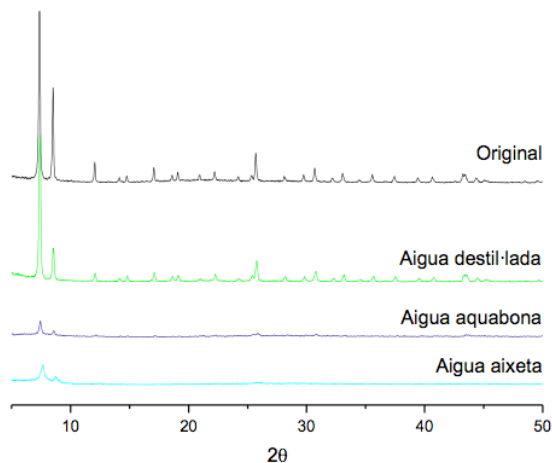


Figura 3.17. Difractogrames de raigs X de la mostra UiO-66-NH₂ (NP) abans i després del tractament amb aigua durant 24 h.

Els patrons de difracció de les mostres tractades amb aigua destil·lada pràcticament són idèntics als de les mostres sense tractar, el que demostra que aquest tractament no afecta a l'estructura i cristal·linitat dels materials preparats. En canvi, no ocorre el mateix en el cas del tractament amb aigua mineral o aigua de l'aixeta. Tot i que, en general, el difractograma manté els pics principals corresponents a l'estructura del tipus UiO-66, la seva intensitat disminueix considerablement,

especialment en el cas de la mostra en forma de nanopartícules. L'absència de línies de difracció addicionals suggereix que el tractament produeix una pèrdua de l'estructura cristal·lina i no la transformació en altres fases cristal·lines.

En el cas de l'aigua destil·lada, es va estudiar també l'estabilitat en front de tractaments més prolongats, concretament 1, 3 i 7 dies. A les figures 3.18. a 3.23. es mostren els difractogrames corresponents, en els que es pot observar que totes les xarxes metal·loorgàniques preparades varen resultar ser estables sense que s'apreciïn variacions importants de cristal·linitat tot i haver estat sotmeses a una setmana de tractament. Prova d'això és el fet de que els patrons de difracció són molt similars als de les mostres originals, tant en les posicions com en la intensitat dels màxims de difracció presents.

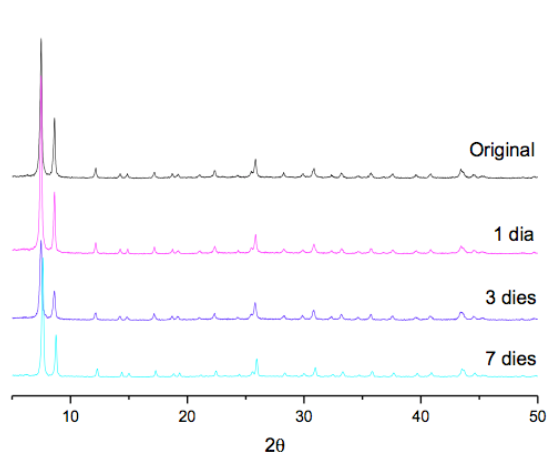


Figura 3.18. Difractogrames de raigs X de la mostra UiO-66 (CH) abans i després del tractament amb aigua destil·lada durant 1,3 i 7 dies.

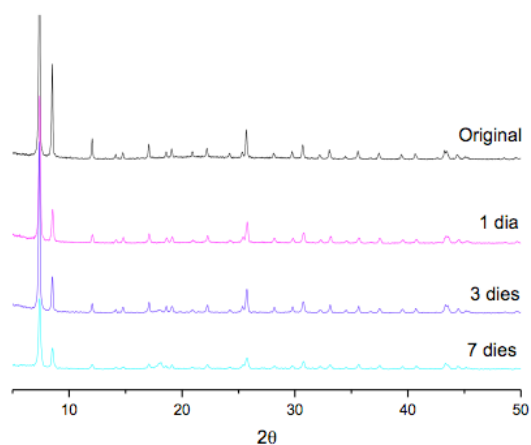


Figura 3.19. Difractogrames de raigs X de la mostra UiO-66-NH₂ (CH) abans i després del tractament amb aigua destil·lada durant 1,3 i 7 dies.

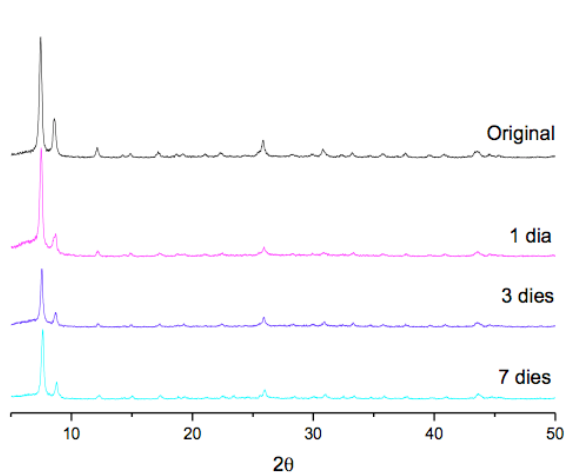


Figura 3.20. Difractogrames de raigs X de la mostra UiO-66 (MW) abans i després del tractament amb aigua destil·lada durant 1,3 i 7 dies.

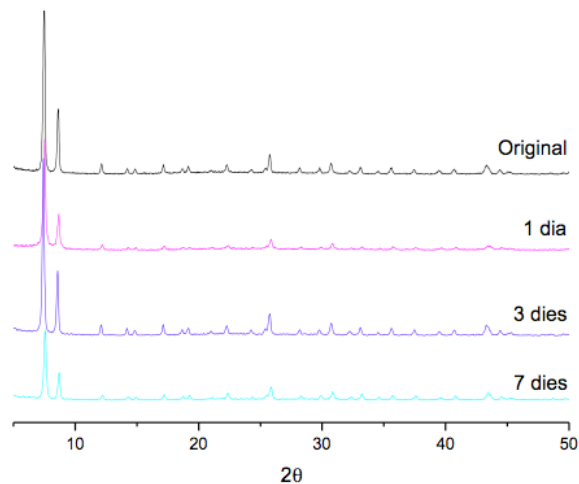


Figura 3.21. Difractogrames de raigs X de la mostra UiO-66-NH₂ (MW) abans i després del tractament amb aigua destil·lada durant 1,3 i 7 dies.

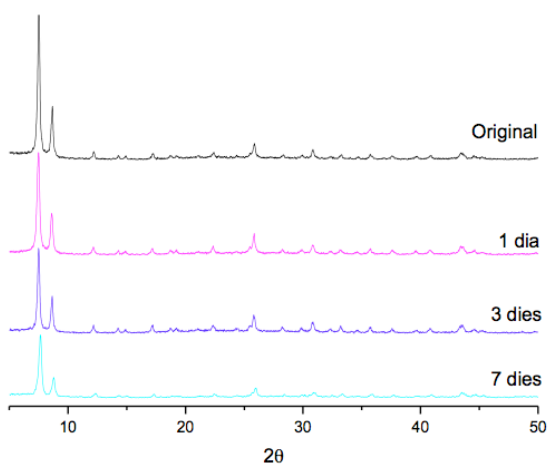


Figura 3.22. Difractogrames de raigs X de la mostra UiO-66 (NP) abans i després del tractament amb aigua destil·lada durant 1,3 i 7 dies.

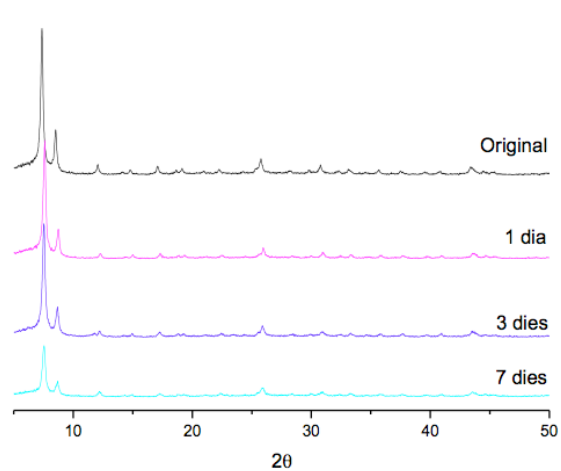


Figura 3.23. Difractogrames de raigs X de la mostra UiO-66-NH₂ (NP) abans i després del tractament amb aigua destil·lada durant 1,3 i 7 dies.

3.6. APLICACIÓ A L'EXTRACCIÓ DE RODAMINA B

La rodamina B (*Figura 3.24.*) és un colorant molt utilitzat en la indústria tèxtil i un dels principals contaminants que aquesta produeix.⁵¹ Per tant, és interessant disposar de materials adsorbents que permetin la seva eliminació i la preconcentració de la mateixa abans de la seva detecció i anàlisi. Per aquest motiu, es va triar aquesta molècula per a avaluar la capacitat d'adsorció de les xarxes metal·loorgàniques preparades.

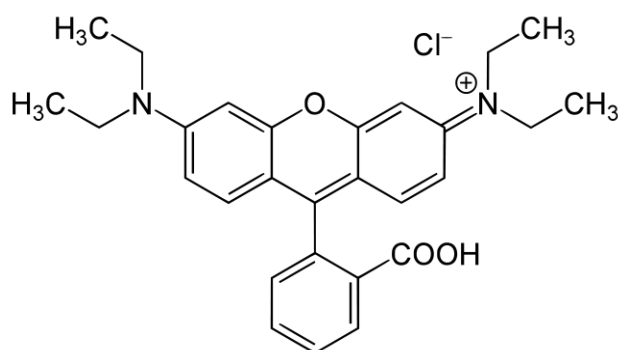


Figura 3.24. Estructura de la molècula de rodamina B.

Amb l'objectiu d'estudiar la capacitat d'adsorció de les xarxes metal·loorgàniques preparades, es va preparar una dissolució de rodamina B de 10 mg/L de concentració i es va determinar l'absorbància de la dissolució inicial mitjançant espectroscòpia UV-Vis. A continuació, 100 ml d'aquesta dissolució es varen posar en contacte amb 100 mg de cada una de les mostres, amb agitació constant, durant 15 min. Transcorregut aquest temps, la mescla es va centrifugar per a separar el sòlid i es va quantificar la quantitat de rodamina B que roman a la fase aquosa determinant l'absorbància de la dissolució obtinguda. La mesura de l'absorbància es va dur a terme fent ús d'un espectrofotòmetre d'UV-Vis HP8452A (Hewlett-Packard, Waldbronn, Germany) operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.4. Per diferència respecte l'absorbància de la dissolució inicial es va determinar el tant per cent de colorant adsorbit per cada mostra (*Taula 3.2.*).

Taula 3.2. Percentatge de colorant adsorbit pels MOFs en estudi

Mostra	Colorant adsorbit (%)
UiO-66 (CH)	17,52
UiO-66-NH ₂ (CH)	27,29
UiO-66 (MW)	43,87
UiO-66-NH ₂ (MW)	53,31
UiO-66 (NP)	78,83
UiO-66-NH ₂ (NP)	89,88

Com es pot observar, les mostres amb major capacitat d'adsorció són les obtingudes en forma de nanopartícules, que en cas de la mostra UiO-66-NH₂ (NP) és capaç d'adsorbir pràcticament el 90% del colorant en només 15 minuts.

La quantitat extreta de rodamina B augmenta a mesura que disminueix la mida de les partícules, el que està probablement relacionat amb l'augment concordant de la superfície. D'altra banda, les mostres que presenten grup amino mostren sempre una major capacitat d'adsorció, el que es deu probablement a l'existència d'interaccions més favorables entre les molècules de rodamina B i la superfície d'aquest tipus de mostres.

4. CONCLUSIONS

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

1. Utilitzant diferents mètodes de síntesi s'han preparat xarxes metal·loorgàniques del tipus UiO-66 amb diferent composició i morfologia. L'estructura i morfologia dels materials obtinguts s'ha caracteritzat mitjançant adequades tècniques instrumentals que han demostrat l'obtenció de materials cristal·lins formats per partícules esferoïdals de mida variable entre els 90 nm i els 300 nm.
2. S'ha demostrat que les xarxes metal·loorgàniques preparades són estructuralment estables en aigua destil·lada, mostrant una estabilitat inferior en el cas de l'aigua mineral i de l'aigua de l'aixeta.
3. Els estudis sobre la capacitat d'adsorció han demostrat que existeix una correlació directa entre la mida de les partícules i la quantitat de rodamina adsorbida. La capacitat d'adsorció és major en el cas de les mostres sintetitzades amb grup amino el que és probablement degut a una major interacció de la rodamina amb la superfície d'aquest tipus de mostres.

5. BIBLIOGRAFIA

- 1 Sumida, K.; Stück, D.; Mino, L.; Chai, J. D.; Bloch, E. D.; Zavorotynska, O.; Murray, L. J.; Dinca, M.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Head-Gordon, M.; Long, J. R. (2013)
J. Am. Chem. Soc., **135**, 1083.
- 2 Van de Voorde, B.; Boulhout, M.; Vermoortele, F.; Horcajada, P.; Cunha, D.; Lee, J. S.; Chang, J. S.; Gibson, E.; Daturi, M.; Lavalley, J. C.; Vimont, A.; Beurroies, I.; De Vos, D. E. (2013)
J. Am. Chem. Soc., **135**, 9849.
- 3 Colombo, V.; Galli, S.; Choi, H. J.; Han, G. D.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Long, J. R. (2011)
Chem. Sci., **2**, 1311.
- 4 Noro, S.; Kitagawa, S.; Akutagawa, T.; Nakamura, T. (2009)
Prog. Polym. Sci., **34**, 240.
- 5 Frigoli, M.; El Osta, R.; Marrot, J.; Medina, M. E.; Walton, R. I.; Millange, F. (2013)
Eur. J. Inorg. Chem., **7**, 1138.
- 6 Banerjee, D.; Parise, J. (2011)
Cryst. Growth. Des., **11**, 13006.
- 7 Lim, W. X.; Thornton, A. W.; Hill, A. J.; Cox, B. J.; Hill, M. R.; (2013)
Langmuir, **29**, 8524.
- 8 Saha, D.; Maity, T.; Kouer, S. (2014)
Dalton Trans., **43**, 13006.
- 9 Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. (2013)
Science, **341**, 1230444.
- 10 Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.; Liu, T.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle III, T.; Bosch, M.; Zhou H. (2014)
Chem. Soc. Rev., **43**, 5561.
- 11 Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O’Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. (2012)
Science, **336**, 1018.
- 12 Padial, N. M.; Quartapelle-Procopio, E.; Montoro, C.; López, E.; Oltra, J. E.; Colombo, V.; Maspero, A.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. (2013)

- Angew. Chem. Int. Ed., **52**, 8290.
- 13 Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. (2010) *Science*, **329**, 424.
 - 14 Férey, G. (2008) *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 191.
 - 15 Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; Yazaydin, A. O.; Hupp, J. T. (2012) *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15016.
 - 16 Li, J.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. (2009) *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1477.
 - 17 Schneemann, A.; Henke, S.; Schwedler, I.; Fischer, R. A. (2014) *ChemPhysChem*, **15**, 823.
 - 18 Mason, J. A.; Veenstra, M.; Long, J. R. (2014) *Chem. Sci.*, **5**, 32.
 - 19 Kim, S. N.; Kim, J.; Kim, H. Y.; Cho, H. Y.; Ahn, W. S. (2013) *Catal. Today*, **204**, 85.
 - 20 Valvekens, P.; Vermoortele, F.; De Vos, D. E. (2013) *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 1435.
 - 21 Jayaramulu, K.; Reddu, S. K.; Hazra, A.; Balasubramanian, S.; Maji, T. K. (2012) *Inorg. Chem.*, **51**, 7103.
 - 22 Corma, A.; Garcia, H.; Llabrés i Xamena, F. X. (2010) *Chem. Rev.*, **110**, 4606.
 - 23 Chem, Y.; Ma, S. (2012) *Rev. Inorg. Chem.*, **32**, 81.
 - 24 Li, Y. W.; Li, J. R.; Wang, L. F.; Shou, B. Y.; Chen, Q.; Bu, X. H. (2013) *J. Mater. Chem. A*, **1**, 495.
 - 25 Yi, F. Y.; Yang, W.; Sun, Z. M. (2012) *J. Mater. Chem.*, **22**, 23201.
 - 26 Cunha, D.; Yahia, M. B.; Hall, S.; Miller, S. R.; Chevreau, H.; Elkaïm, E.; Maurin, G.; Horcajada, P.; Serre, C. (2013) *Chem. Mater.*, **25**, 2767.

- 27 Rojas, S.; Wheatley, P. S.; Quartapelle-Procopio, E.; Gil, B.; Marszalek, B.; Morris, R. E.; Barea, E. (2013)
CrystEngComm, **15**, 9364.
- 28 Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. (2012)
Chem. Rev., **112**, 1232.
- 29 Yang, Q.; Guillerm, V.; Ragon, F.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Zhong, C.; Devic, T.; Serre, C.; Maurin, G. (2012)
Chem. Commun., **48**, 9831.
- 30 Klinowski, J.; Paz, F. A. A.; Silva, P.; Roncha, J. (2011)
Dalton Trans., **40**, 321.
- 31 Sindoro, M.; Yanai, N.; Jee, A.; Granick, S. (2014)
Acc. Chem. Res., **47**, 459.
- 32 Gu, Z.; Yang, C.; Chang, N.; Yan, X. (2012)
Acc. Chem. Res., **45**, 734.
- 33 Cychosz, K.; Matzger, A. (2010)
Langmuir, **26**, 17198.
- 34 Burtch, N.; Jasuja, H.; Walton, K. (2014)
Chem. Rev., **114**, 10575.
- 35 Silva, C.; Luz, I.; Llabres i Xamena, F.; Corma, A.; Garcia, H. (2010)
Chem. Eur. J., **16**, 11133.
- 36 Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Vimont, A.; Serre, C.; De Vos, D. (2011)
Chem. Commun., **47**, 1521.
- 37 Yang, Q.; Jobic, H.; Salles, F.; Kolokolov, D.; Guillerm, V.; Serre, C.; Maurin, G. (2011)
Chem. Eur. J., **17**, 8882.
- 38 Yang, Q.; Wiersum, A.; Jobic, H.; Guillerm, V.; Serre, C.; Llewellyn, P.; Maurin, G. (2011)
J. Phys. Chem. C, **115**, 13768.
- 39 Abid, H.; Pham, G.; Ang, H.; Tade, M.; Wang, S. (2012)
J. Colloid Interface Sci., **366**, 120.
- 40 Abid, H.; Ang, H.; Wang, S. (2012)
Nanoscale, **4**, 3089.

- 41 Biswas, S.; Van Der Voort, P. (2013)
Eur. J. Inorg. Chem., 2154.
- 42 Garibay, S.; Cohen, S. (2010)
Chem. Commun., **46**, 7700.
- 43 Li, Y.; Liu, Y.; Gao, W.; Shang, L.; Liu, W.; Lu, J.; Wang, Z.; Deng, Y.
(2014)
CrystEngComm, **16**, 7037.
- 44 Klug, H. P.; Alexander, L. E. (1974)
“X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials”
Wiley: New York.
- 45 Azároff, L. V.; Buerger, M. J. (1958)
“The Powder Method in X-ray Crystallography”
McGraw Hill: New York.
- 46 James, R. W. (1962)
“The Optical Principles of the diffraction of X-rays”
G. Bell and Sons: London.
- 47 Bragg, W. H. (1915)
Nature, **95**, 561.
- 48 Brunauer, S.; Deming, L.; Deming, W.; Teller, E. (1940)
J. Am. Chem. Soc., **62**, 1723.
- 49 Brunauer, S.; Emmet, P.; Teller, E. (1938)
J. Am. Chem. Soc., **60**, 309.
- 50 Zhu, X.; Gu, J.; Wang, Y.; Li, B.; Li, Y.; Zhao, W.; Shi, J. (2014)
Chem. Commun., **50**, 8779.
- 51 Wilhelm, P.; Stephan, D. (2007)
J. Photochem. Photobiol. A, **185**, 19.