



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

FABRICACIÓN DE MATERIAL HÍBRIDO Ti-Zr-MOF/GO PARA SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE TINTAS MEDIANTE ADSORCIÓN Y FOTODEGRADACIÓN

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE
LA INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL
QUÍMICA

AMANDA SOFIA PAVEZ PARRA

PROFESOR GUÍA:
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

PROFESORA CO-GUÍA:
MÓNICA SOLER JAUMA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FRANCISCO GRACIA CAROCA
MAIBELIN ROSALES VERA

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto anillo ACT210059 y por el
Fondecyt 1231474.

SANTIAGO DE CHILE
2024

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO

DE: Magíster en Ciencias de la Ingeniería, mención Química

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL

TÍTULO DE: Ingeniera Civil Química

POR: Amanda Sofia Pavez Parra

FECHA: 2024

PROFESOR GUÍA: Rodrigo Espinoza González

FABRICACIÓN DE MATERIAL HÍBRIDO Ti-Zr-MOF/GO PARA SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE TINTAS MEDIANTE ADSORCIÓN Y FOTODEGRADACIÓN

La contaminación de aguas debido a procesos industriales representa una preocupación ambiental significativa, que conlleva consecuencias como la degradación del hábitat acuático, riesgos para la salud y aumento en la crisis de escasez de agua. Actualmente, uno de los principales factores de contaminación está asociado a tintes utilizados en industrias, por lo que estudiar métodos efectivos para eliminarlos es crucial. El presente trabajo estudió el uso de redes metal-orgánicas bimetálicas Ti-Zr-MOF y materiales híbridos de Ti-Zr-MOF/GO para la remoción de un tinte modelo, Rodamina B, mediante el proceso de adsorción y fotocatalisis.

Se sintetizó el Zr-MOF UiO66-NH₂, y luego se realizaron reemplazos de Zr por Ti a diferentes porcentajes, para obtener los materiales Ti₂₀-Zr-UiO66-NH₂, Ti₄₀-Zr-UiO66-NH₂ y Ti₆₀-Zr-UiO66-NH₂. Estos materiales se sintetizaron *in situ* con óxido de grafeno. Se realizaron una serie de caracterizaciones, como difracción de rayos X, estudios de morfología mediante microscopía SEM Y TEM, análisis BET, entre otras. Los principales resultados indicaron que a medida que se aumenta el porcentaje de reemplazo de Ti por Zr, el material se torna amorfo, disminuye su tamaño y área superficial, y aumenta el tamaño de poro, cambiando de microporos a mesoporos.

Sin irradiación, los ensayos de adsorción mostraron que los materiales con mayor cantidad de Ti (Ti₄₀-Zr-UiO66-NH₂ y Ti₆₀-Zr-UiO66-NH₂) removieron sobre el 90% del colorante en menos de una hora de reacción, atribuido a su porosidad y carga superficial. Los datos experimentales se ajustaron a una cinética de pseudo segundo orden con valores de la constante cinética mayores que algunos carbonos activados reportados. Además, tras cuatro ciclos de reciclabilidad el material mantuvo su eficiencia, alcanzando a remover sobre el 90% en cada ciclo, resultado prometedor para su uso como adsorbente.

Bajo irradiación UV-A, el Ti₄₀-Zr-UiO66-NH₂ presentó la mejor actividad catalítica entre los Ti-Zr-MOF tras 8 horas de reacción. Luego, con la adición del óxido de grafeno a este material, se obtuvo una mejora en la eficiencia, demostrando la sinergia entre ambos materiales. Sin embargo, comparaciones con el TiO₂ comercial, material comúnmente utilizado, demostraron que los materiales sintetizados presentan una actividad y velocidad de degradación inferior.

Como proyecciones se plantea continuar con el estudio de otros materiales híbridos de Ti-Zr-MOF, con el fin de obtener materiales que puedan combinar adsorción y degradación para la remoción de tintas contaminantes en aguas.

*“Jamás permitan que alguien les diga que no
pueden hacer algo por el hecho de ser mujeres”*
- María Teresa Ruiz

A mi familia

Agradecimientos

Al concluir esta etapa importante de mi vida, agradezco profundamente a todas las personas que hicieron posible este trabajo y me han acompañado en este camino.

Partir agradeciendo a mi familia. A mi núcleo familiar, mi mamá Susana y mi hermana Victoria, por su amor incondicional, por apoyarme en cada decisión y proyecto, por ser mi pilar y motivarme siempre. A mi abuela Juana, por ser una fuente constante de fortaleza y de admiración, por las llamadas en todo momento y por todo el cariño entregado. A mi papá Manuel, por su amor, preocupación constante, enseñanzas y estar siempre presente para mí. A mis tías, tíos, primas y primos y a toda mi familia que de alguna u otra forma estuvo presente acompañándome. A mi perrita Canela, por alegrar mis días con su presencia y amor por 14 años.

A mis amigas y amigos que me entregó este paso por la universidad, que permitieron en esta etapa, a veces tan difícil, tener momentos de alegría y mucha felicidad. A mis amigas queridas de Bachi-Plan Común, Vale, Dani, Pancha, Cami y Pauli, que sin duda no hubiera logrado sortear los primeros años sin ustedes; y a mis compañeros y compañeras del DIQBM que me inspiraron y ayudaron durante la carrera, en especial a mi círculo más cercano, con quienes tuve jornadas de estudios entre risas y sufrimientos, trabajos en equipo, y paseos a la playa, gracias Calde, Dani, Cárdenas y mis reinas Cata y Kiara por acompañarme en esta etapa. También a mis queridos amigos del colegio, Sofía, Ariel y Nibaldo, por su cariño y apoyo todos estos años.

Agradecer a mi profesor guía Rodrigo Espinoza por su ayuda, dedicación y comprensión, por confiar siempre en mis capacidades y alentarme durante el camino. A mi comisión evaluadora por sus comentarios, aprendizajes y aportes constructivos. A Adriana Blanco por su disposición, ayuda y consejos que fueron fundamentales en el desarrollo de esta tesis. Al equipo del LabMAM, quienes me han acompañado en este proceso y con quienes inicié mis pasos en la investigación, en especial a mis amigas, Xime, Tami y Nati, por su enorme cariño y ayuda en las crisis del trabajo en laboratorio. Además, a Deborah y Martín por su constante apoyo durante la tesis.

Finalmente agradezco al proyecto anillo ACT210059 y Fondecyt 1231474, por el financiamiento otorgado para el desarrollo de mi trabajo de investigación.

Tabla de Contenido

1. Introducción y motivación	1
1.1. Objetivos	3
1.1.1. Objetivo General.....	3
1.1.2. Objetivos Específicos.....	3
2. Marco teórico	4
2.1. Adsorción	4
2.1.1. Tipos de isothermas	5
2.1.2. Cinética de adsorción	6
2.2. Fotocatálisis	8
2.2.1. Materiales fotocatalíticos	9
2.2.2. Mecanismo de reacción	12
2.3. Tintas contaminantes modelo	15
2.3.1. Rodamina B.....	15
2.4. MOF	15
2.4.1. Síntesis solvotermal.....	16
2.4.2. Zr-MOF	17
2.4.3. Aplicación en adsorción	18
2.4.4. MOFs bimetálicos.....	19
2.4.5. Aplicación en fotocatálisis.....	20
2.5. Óxido de grafeno (GO)	22
3. Metodología	23
3.1. Reactivos y materiales.....	23
3.2. Síntesis de materiales	23
3.2.1. Síntesis de Zr-MOF.....	23
3.2.2. Síntesis de Ti-Zr-MOF	23
3.2.3. Síntesis de compuestos de grafito laminares	24
3.2.4. Preparación del material híbrido.....	24
3.3. Equipos y Técnicas de Caracterización	25
3.3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	25
3.3.2. Espectroscopía de absorción en el Infra Rojo (FT-IR).....	25

3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
3.3.4. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)	26
3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	26
3.3.6. Determinación de área superficial	27
3.3.7. Potencial zeta	27
3.3.8. Espectroscopia raman	28
3.3.9. Espectrofotometría UV-Visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)	29
3.3.10. Espectroscopía UV-Visible para determinación de tintas.....	30
3.4. Ensayos adsorción-desorción	31
3.4.1. Ensayos adsorción.....	31
3.4.2. Ensayos desorción	31
3.4.3. Curva de calibración	31
3.4.4. Determinación de su capacidad de adsorción	32
3.4.5. Reciclabilidad	32
3.5. Ensayos fotocatalíticos	32
3.5.1. Implementación de un reactor fotocatalítico.	32
3.5.2. Reacción de degradación de tintas modelo	33
4. Resultados y discusiones	35
4.1. Síntesis y caracterización	35
4.1.1. Difracción de rayos X (DRX).....	35
4.1.2. Espectroscopía de absorción en el Infra Rojo (FT-IR).....	37
4.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
4.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	43
4.1.5. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)	45
4.1.6. Área superficial (BET).....	46
4.1.7. Potencial zeta	48
4.1.8. Espectroscopia raman	51
4.1.9. Band gap óptico.....	52
4.1.10. Conclusiones de las caracterizaciones	54
4.2. Ensayos adsorción-desorción	56
4.2.1. Adsorción y desorción	56
4.2.2. Reciclabilidad	61
4.2.3. Conclusiones de los ensayos adsorción-desorción	62
4.3. Ensayos fotocatalíticos	63
4.3.1. Material Zr-MOF y Ti-Zr-MOF	63
4.3.2. Material híbrido.....	68

4.3.3. Conclusiones de los ensayos fotocatalíticos.....	71
5. Conclusiones	73
Bibliografía.....	75
Anexo A : Estado del Arte	86
A.1 MOFs utilizados en remoción por adsorción	86
A.2 Materiales híbridos utilizados en fotocatálisis	87
A.3 Materiales híbridos MOF/GO utilizados en fotocatálisis	88
Anexo B : Curva de calibración.....	89
Anexo C : Caracterizaciones	90
C.1 FT-IR: GO	90
C.2 FT-IR: híbridos	91
C.3 SEM y EDS GO	92
C.4 Área BET	93
Anexo D : Resultados	94
D.1 Desorción de Rodamina B.....	94
D.2 Comparación luz UV y simulador solar	95

Índice de Ilustraciones

Ilustración 1: Técnicas involucradas en la eliminación de tintes textiles. Adaptado de [6].....	2
Ilustración 2: Esquema de adsorción en (a) monocapa y (b) multicapa. Adaptado de [14].....	4
Ilustración 3: Tipos de Isotermas en un sistema adsorbato-adsorbente. Adaptado de [18].....	5
Ilustración 4: Esquema de la teoría de bandas para diferentes materiales. Adaptado de [23].....	8
Ilustración 5: Diagrama del Proceso de Fotocatálisis Heterogénea para la degradación de contaminante orgánico. Adaptado de [28].....	9
Ilustración 6: Posición de bandas de energía y banda prohibida de varios semiconductores [32].....	10
Ilustración 7: Representación de la estructura cristalina de TiO ₂ (a) anatasa y (b) rutilo [33].....	11
Ilustración 8: Diagrama del mecanismo de reacción de degradación de tinte. Adaptado de [41].....	14
Ilustración 9: (a) Estructura de la Rodamina B, (b) dimensión longitudinal y (c) transversal.	15
Ilustración 10: Representación esquemática de estructuras MOF reportadas [46].	16
Ilustración 11: Esquema de síntesis solvotermal de un material MOF. Adaptado de [50].....	17
Ilustración 12: Esquema de la coordinación y geometría de construcción en el UIO-66 [54].....	17
Ilustración 13: Representación de la familia Zr-MOF: a) UIO-66, b) UIO-67 y c) UiO-68 [56].	18
Ilustración 14: Estrategias de síntesis MOF Bimetálicos. Adaptado de [60].....	19
Ilustración 15: Esquema enlace (a) MOF y (b) los diferentes tipos de BMOF. Adaptado de [61].....	20
Ilustración 16: Mecanismo de transferencia de cargas en un BMOF. Adaptado de [12].....	20
Ilustración 17: Estructura del óxido de grafeno (GO) [70].....	22

Ilustración 18: Esquema de la fabricación de Ti_{α} -Zr-UiO66-NH ₂	24
Ilustración 19: Representación esquemática del potencial Z [84].	28
Ilustración 20: Montaje para los procedimientos realizados bajo Lámpara UV...	33
Ilustración 21: Patrón de DRX de la muestra UiO66-NH ₂	35
Ilustración 22: Patrón de DRX en escala logarítmica de los materiales UiO66-NH ₂ , Ti20-Zr-UiO66-NH ₂ , Ti40-Zr-UiO66-NH ₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH ₂	36
Ilustración 23: Patrón de DRX en escala logarítmica de los materiales Ti20-Zr- UiO66-NH ₂ , Ti40-Zr-UiO66-NH ₂ , Ti20-Zr-UiO66-NH ₂ /GO y Ti40-Zr-UiO66- NH ₂ /GO.	37
Ilustración 24: Espectro FT-IR del MOF UiO66-NH ₂ sintetizado.	38
Ilustración 25: Espectro FT-IR de los materiales UiO66-NH ₂ , Ti20-Zr-UiO66-NH ₂ , Ti40-Zr-UiO66-NH ₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH ₂	38
Ilustración 26: Imágenes SEM del Zr-MOF UiO66-NH ₂ a diferentes escalas.	39
Ilustración 27: Distribución de tamaño de partículas del Zr-MOF UiO66-NH ₂ ...	40
Ilustración 28: Imágenes SEM del MOF Ti20-Zr-UiO66-NH ₂ a 5 μ m y 500 nm de escala.	40
Ilustración 29: Distribución de tamaño de partículas (a) pequeñas, (b) grandes del MOF Ti20-Zr-UiO66-NH ₂	41
Ilustración 30: Imágenes SEM del MOF Ti40-Zr-UiO66-NH ₂ a 5 μ m de escala. ..	41
Ilustración 31: Distribución de tamaño de partículas del MOF Ti40-Zr-UiO66- NH ₂	42
Ilustración 32: Imágenes SEM del MOF Ti60-Zr-UiO66-NH ₂ a 5 μ m y 200 nm de escala.	42
Ilustración 33: Imágenes SEM (a) Ti20-Zr-UiO66-NH ₂ /GO y (b) Ti40-Zr-UiO66- NH ₂ /GO.	43
Ilustración 34: : Imágenes TEM de (a) Ti20-Zr-UiO66-NH ₂ y (b) Ti40-Zr-UiO66- NH ₂	43
Ilustración 35: Imágenes TEM del MOF Ti20-Zr-UiO66-NH ₂ con mapeo elemental de Zr y Ti.....	44
Ilustración 36: Imágenes TEM del MOF Ti40-Zr-UiO66-NH ₂ con mapeo elemental de Zr y Ti.....	44
Ilustración 37: : Imágenes TEM del MOF Ti60-Zr-UiO66-NH ₂	45
Ilustración 38: Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para los Zr-MOF y Ti.-Zr- MOF.....	47

Ilustración 39: Potencial Z del material UiO66-NH ₂	49
Ilustración 40: Potencial Z de los materiales (a) Ti ₂₀ -Zr-UiO66-NH ₂ , (b) Ti ₄₀ -Zr-UiO66-NH ₂ y (c) Ti ₆₀ -Zr-UiO66-NH ₂	50
Ilustración 41: Espectro Raman de la muestra de óxido de grafeno (GO).	51
Ilustración 42: Espectroscopía UV de Reflectancia Difusa para los materiales sintetizados.....	52
Ilustración 43: Estudio cinético de la capacidad de adsorción de los materiales UiO66-NH ₂ , Ti ₂₀ -Zr-UiO66-NH ₂ , Ti ₄₀ -Zr-UiO66-NH ₂ y Ti ₆₀ -Zr-UiO66-NH ₂	56
Ilustración 44: Ajuste lineal de la adsorción cinética por modelo de pseudo primer orden en (a) el tiempo completo de adsorción, (b) los primeros 60 minutos. 58	
Ilustración 45: Ajuste lineal de la adsorción cinética por modelo de pseudo segundo orden para (a) Zr-MOF y Ti-Zr-MOF, (b) Ti-Zr-MOF.....	60
Ilustración 46: Eficiencia de remoción tras reciclabilidad de 4 ciclos de Ti ₄₀ -Zr-UiO66-NH ₂	61
Ilustración 47: Estudio cinético para la degradación de RhB empleando los materiales UiO66-NH ₂ , Ti ₂₀ -Zr-UiO66-NH ₂ , Ti ₄₀ -Zr-UiO66-NH ₂ y Ti ₆₀ -Zr-UiO66-NH ₂	63
Ilustración 48: Porcentajes de remoción por adsorción, degradación y total de los materiales UiO66-NH ₂ , Ti ₂₀ -Zr-UiO66-NH ₂ , Ti ₄₀ -Zr-UiO66-NH ₂ y Ti ₆₀ -Zr-UiO66-NH ₂	64
Ilustración 49: Estudio cinético de degradación de los materiales Zr-MOF y Ti-Zr-MOF.....	64
Ilustración 50: Posiciones de energía de la VB y la CB para el TiO ₂ y Ti ₄₀ -Zr-UiO66-NH ₂	67
Ilustración 51: Ajuste lineal de pseudo primer orden para la degradación de RhB empleando los materiales UiO66-NH ₂ , Ti ₂₀ -Zr-UiO66-NH ₂ , Ti ₄₀ -Zr-UiO66-NH ₂ y Ti ₆₀ -Zr-UiO66-NH ₂	67
Ilustración 52: Estudio cinético para la degradación de RhB empleando los materiales Ti-Zr-MOF y sus respectivos materiales híbridos.	69
Ilustración 53: Estudio cinético de degradación de los materiales Ti-Zr-MOF y sus respectivos materiales híbridos.....	69
Ilustración 54: Ajuste lineal de pseudo primer orden para la degradación de RhB empleando los materiales Ti-Zr-MOF y sus respectivos materiales híbridos. 70	
Ilustración 55: Curva de calibración para la determinación de la concentración de Rodamina B.	89

Ilustración 56: Espectro FT-IR de los materiales (a)GO y (b) GO y UiO66-NH ₂ .	90
Ilustración 57: Espectro FT-IR de los materiales Ti20-Zr-UiO66-NH ₂ , Ti40-Zr-UiO66-NH ₂ , Ti20-Zr-UiO66-NH ₂ /GO y Ti40-Zr-UiO66-NH ₂ /GO.....	91
Ilustración 58: SEM y EDS del material híbrido MOF/GO.	92
Ilustración 59: Distribución de poros los materiales de los materiales UiO66-NH ₂ , Ti20-Zr-UiO66-NH ₂ , Ti40-Zr-UiO66-NH ₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH ₂	93
Ilustración 60: Ti40-Zr-UiO66-NH ₂ (a) inicial, (b) tras el proceso de adsorción..	94
Ilustración 61: Ti40-Zr-UiO66-NH ₂ luego del proceso de desorción.	94
Ilustración 62: Estudio cinético para la degradación de RhB empleando el material Ti60-Zr-UiO66-NH ₂ bajo luz UV y simulador solar.	95

Índice de Tablas

Tabla 1: Materiales híbridos de MOF para la degradación de tintas.	21
Tabla 2: Porcentajes másico y atómico de los elementos presentes en Zr-MOF y Ti-Zr-MOF.	45
Tabla 3: Porcentaje másico y atómico de la razón Ti/Zr.	46
Tabla 4: Resumen del área superficial específica BET, volumen total de poros y porcentaje de volumen de poro menor a 1,56 [nm].....	48
Tabla 5: Band-gap calculados mediante el método gráfico de Tauc y su respectiva longitud de onda de excitación.....	53
Tabla 6: Resumen de las eficiencias de adsorción y desorción.	58
Tabla 7: Parámetros calculados a partir del modelo de pseudo primer orden.	59
Tabla 8: Parámetros calculados a partir del modelo de pseudo primer orden (t=60 minutos).	59
Tabla 9: Parámetros calculados a partir del modelo cinético de pseudo segundo orden.	60
Tabla 10: Constante aparente y ajuste lineal de degradación de los Zr-MOF y Zr-Ti-MOF.....	68
Tabla 11: : Eficiencia, constante aparente y ajuste lineal de la curva de degradación de los materiales híbridos y su comparativo Ti-Zr-MOF.....	71
Tabla 12: Uso de MOFs utilizados para la adsorción de tintes.	86
Tabla 13: Materiales híbridos de MOF para fotocatalisis.....	87
Tabla 14: Materiales híbridos de MOF/GO para fotocatalisis.	88

1. Introducción y motivación

En las últimas décadas, debido al desarrollo industrial y al aumento de la población, la contaminación ambiental se ha convertido en un grave problema para el ecosistema y la salud pública [1]. Existen diversos tipos de contaminantes que implican riesgos, como la contaminación del agua y del aire causada por metales pesados y compuestos orgánicos. Por ejemplo, la presencia de microorganismos y sustancias químicas en el agua potable puede desencadenar enfermedades diarreicas, infecciones respiratorias agudas e incluso la formación de cálculos renales, entre otros problemas de salud [2].

La contaminación de aguas debido a procesos industriales representa una preocupación ambiental significativa, debido a la descarga de una variedad de contaminantes químicos y biológicos en cuerpos de agua cercanos. Las industrias alimentaria, láctea, textil, del papel y también del petróleo y el gas se encuentran entre las industrias contaminantes más importantes del mundo. Las consecuencias de sus procesos incluyen la degradación del hábitat acuático, la disminución de la biodiversidad, riesgos para la salud y contaminación del agua potable, lo que conduce a la grave crisis de escasez de agua actual, especialmente en países con escasas precipitaciones y reservas de agua insuficientes [3].

El acceso limitado al agua potable es un desafío crítico que enfrentan muchas comunidades, afectando a millones de personas y exacerbando las desigualdades socioeconómicas. Según cifras de la OMS, al 2023 más de 2.200 millones de personas carecen de acceso a servicios de agua potable gestionados de forma segura [4]. En este contexto, invertir en la mejora del acceso al agua y su tratamiento, no solo beneficia a las comunidades afectadas, sino que también contribuye al desarrollo sostenible.

Actualmente, uno de los principales factores de contaminación en aguas está asociado a tintes utilizados en industrias como la textil, cosmética, farmacéutica y de alimentos, los cuales les dan colores determinados a los productos. Se estima que cerca del 20% del total de tintes producidos a nivel mundial se pierden en el proceso de teñido y son vertidos a cuerpos de agua sin ningún tratamiento, lo cual supone un potencial riesgo para las comunidades cercanas a ellos [5].

Dependiendo de su estructura química los tintes se clasifican en: azoicos, de antraquinona, índigos, xantenos, ftalocianina, nitrados, difenilmetanos, polimetínicos, entre otros. Los pigmentos azoicos representan entre el 65-70% de la producción total de colorantes [5]. El impacto de estos en la salud humana ha causado preocupación por años, debido a que se le ha asociado a diversas anomalías como cáncer, sarcomas, entre otras [6]. Por esta razón, la implementación de métodos efectivos para eliminarlos del agua es crucial para el desarrollo sostenible del medio ambiente.

Existe una variedad de métodos utilizados en la actualidad para eliminar tintes en agua, los cuales pueden clasificarse en físicos, químicos y biológicos (Ilustración 1). Sin embargo, algunos de estos métodos no pueden purificar eficazmente aguas residuales de diversas concentraciones debido al alto costo y las limitaciones de aplicación.

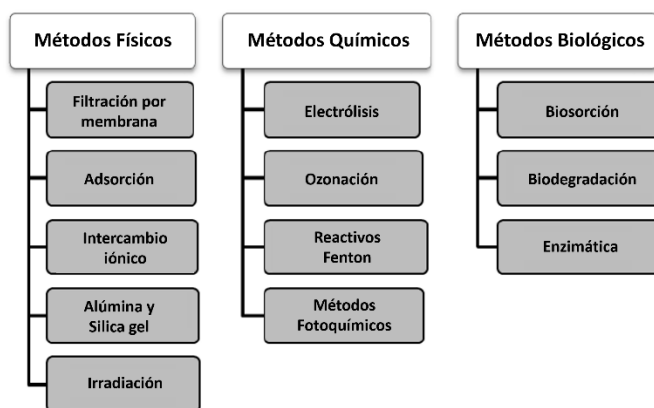


Ilustración 1: Técnicas involucradas en la eliminación de tintes textiles. Adaptado de [6].

Entre los métodos físicos, la adsorción es un método eficaz para remover tintes del agua, que implica la adhesión de moléculas de tinte a la superficie de un material adsorbente. Este proceso es ampliamente utilizado debido a su simplicidad, costo de operación, eficiencia, capacidad para tratar grandes volúmenes de agua, sumado a la posibilidad de regenerar los adsorbentes [7].

Los materiales comúnmente utilizados para este proceso son el carbón activado, zeolitas y arcillas, debido a su alta área superficial y eficiencia de remoción. Sin embargo, presentan algunas desventajas, como su costo y la generación de un efluente adicional durante su regeneración, lo cual conlleva una pérdida considerable del adsorbente [8]. La investigación actual se centra en la necesidad de encontrar una alternativa a estos como adsorbente rentable y eficiente.

Por otro lado, entre los métodos químicos se destaca la fotocatalisis, proceso en el cual un catalizador es activado mediante luz para acelerar, en este caso, la degradación de un tinte. Al compararlo con otros métodos, tiene como ventaja su costo, alta eficiencia y amabilidad con el medio ambiente al degradar tintes en componentes simples, como dióxido de carbono y agua [3].

En el tratamiento de aguas residuales, los semiconductores son materiales ampliamente empleados como fotocatalizadores, siendo el dióxido de titanio (TiO_2) uno de los más destacados, ya que es capaz de producir especies oxidativas reactivas capaces de degradar compuestos. Más en detalle, cuando la luz incide sobre la superficie del TiO_2 , se generan pares de electrones y huecos que participan en reacciones de oxidación y reducción con las moléculas presentes, descomponiéndolas en productos menos dañinos [9]. Pese a sus grandes ventajas, existen ciertas limitaciones en su uso como fotocatalizador, entre las que se encuentran que pese a ser muy favorable para la fotocatalisis ultravioleta, al someterlo a luz solar presenta bajos rendimientos; alta tendencia a la agregación; recombinación en la superficie de los electrones; y dificultad de separación y recuperación [9], [10]. Es por esto, que varias investigaciones se han enfocado en encontrar alternativas adecuadas a los materiales semiconductores con el fin de resolver algunas de sus limitaciones.

En este contexto, los MOF (en inglés llamados *Metal Organic Frameworks*) han emergido como una opción prometedora. Estas redes cristalinas, formadas por iones metálicos o clústers y moléculas orgánicas, en la que la elección de sus componentes define su aplicación, ofrecen alta porosidad y área superficial que facilita la interacción con moléculas líquidas y gaseosas [11]. Actualmente, los MOF de zirconia (Zr-MOF), debido a sus excelentes propiedades como: estabilidad

en agua, térmicamente estables, ligandos económicos y síntesis altamente reportada, han ampliado sus perspectivas de aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales, específicamente de adsorción y fotocátalisis. Sin embargo, los MOF todavía tienen deficiencias en fotocátalisis, como la lenta capacidad de generar pares electrón/hueco. En base a esto, que en los últimos años se ha evaluado el uso de MOF bimetálicos con el fin de mejorar este problema [12].

Sumado a esto, investigaciones sobre materiales híbridos de MOF abren la posibilidad de desarrollar materiales altamente eficientes. El óxido de grafeno (GO) es un material laminar de carbono que se caracteriza por su estructura en capas similar a la del grafeno, pero con grupos funcionales en su superficie, como epóxido, hidroxilo, carboxilo y carbonilo. Estas modificaciones en la superficie del GO le confieren propiedades únicas, complementando las características del grafeno, como su estabilidad en condiciones ambientales, y sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Las investigaciones sobre materiales híbridos con GO han demostrado que este interactúa con diferentes MOF gracias a la presencia de grupos funcionales, facilitando la integración e interacción efectiva entre los materiales, lo que mejora su estabilidad y propiedades eléctricas. Además, debido a la capacidad de ser aceptor de electrones muy fuerte, su uso previene la recombinación de portadores de carga, lo que se espera una mejora en la actividad fotocatalítica [3].

Considerando lo anterior, la propuesta del presente trabajo es la síntesis de MOF bimetálicos (Ti-Zr-MOF) para el estudio de sus propiedades como adsorbentes de una tinta modelo. Además, con las potenciales mejoras del GO en el campo de fotocátalisis, el estudio de híbridos de Ti-Zr-MOF/GO en la fotodegradación de una tinta modelo.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

Sintetizar diferentes materiales híbridos de Ti-Zr-MOF y óxido de grafeno, para el estudio de sus propiedades adsorbentes y fotocatalizadoras en la remoción de una tinta modelo del agua.

1.1.2. Objetivos Específicos

1. Sintetizar y caracterizar materiales Zr-MOF (UiO66-NH_2) y Ti-Zr-MOF mediante síntesis solvotermal, y óxido de grafeno (GO) mediante el método de Hummers-Offeman.
2. Sintetizar y caracterizar materiales híbridos Ti-Zr-MOF/GO que permitan una distribución homogénea del MOF sobre el óxido de grafeno.
3. Cuantificar la capacidad de adsorción de tinta modelo por los materiales sintetizados, evaluando su rendimiento como adsorbente.
4. Cuantificar la degradación fotocatalítica de tinta modelo por los materiales sintetizados, evaluando su rendimiento como fotocatalizador.

2. Marco teórico

2.1. Adsorción

La adsorción es un proceso en el que las moléculas de un gas o líquido (adsorbato) se adhieren a la superficie de un sólido, denominado adsorbente. Este proceso generalmente ocurre en capas interfaciales, que pueden dividirse en dos regiones principales: la capa superficial del adsorbente y el espacio de adsorción, donde puede ocurrir el enriquecimiento del adsorbato [13]. Las moléculas del adsorbato pueden adherirse tanto a la superficie del sólido como entre sí, lo que permite que el proceso se desarrolle en forma de monocapa o multicapa, como se presenta en la Ilustración 2.

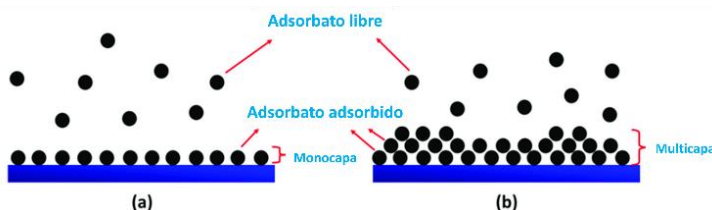


Ilustración 2: Esquema de adsorción en (a) monocapa y (b) multicapa. Adaptado de [14].

Puede clasificarse como física (fisisorción) o química (quimisorción) dependiendo de la naturaleza de las fuerzas involucradas. La fisisorción se basa en fuerzas de Van der Waals relativamente débiles entre el adsorbato y adsorbente, puede ocurrir en mono o multicapa y es generalmente reversible. Mientras que, la quimisorción involucra la formación de enlaces químicos entre moléculas o iones de adsorbato a la superficie adsorbente, que generalmente se debe al intercambio de electrones y, por ende, ocurre exclusivamente en monocapa y generalmente es irreversible [15].

Este proceso proporciona una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas contaminadas, especialmente si el adsorbente es económico y no requiere un paso de pretratamiento adicional antes de su aplicación. Sin embargo, existen una serie de factores fisicoquímicos que afectan la calidad del proceso, los cuales deben considerarse si se requiere para una aplicación industrial. Entre los factores se tienen propiedades del material adsorbido (tamaño molecular, punto de ebullición, masa molecular y polaridad), propiedades de la superficie del adsorbente (polaridad, tamaño de poro y espaciamiento), pH de la solución, temperatura y tiempo de contacto [13].

Bajo ciertas condiciones se puede lograr una liberación de las partículas adsorbidas, fenómeno llamado desorción. Este proceso es crucial pues permite la regeneración de los adsorbentes, restaurando su capacidad de adsorción y prolongando su vida útil. La capacidad de desorción de un material adsorbente resulta en un proceso más económico y sostenible, lo que es fundamental para que sea considerado como candidato comercial en la industria [16].

2.1.1. Tipos de isothermas

Las isothermas de adsorción describen la distribución entre la fase adsorbida y la fase adsorbente, y entregan una idea de la capacidad de adsorción. Estas representan la relación entre la cantidad de material adsorbido en la interfaz y la concentración o presión del adsorbato en el equilibrio a temperatura constante [17].

La cantidad de adsorbato que puede retener un adsorbente y su cinética dependen de las características del par específico adsorbato-adsorbente. En consecuencia, las isothermas de adsorción presentan formas diferentes según la naturaleza del sistema que se esté estudiando. Sin embargo, estas se pueden clasificar en seis tipos generales, las que se presentan en la Ilustración 3.

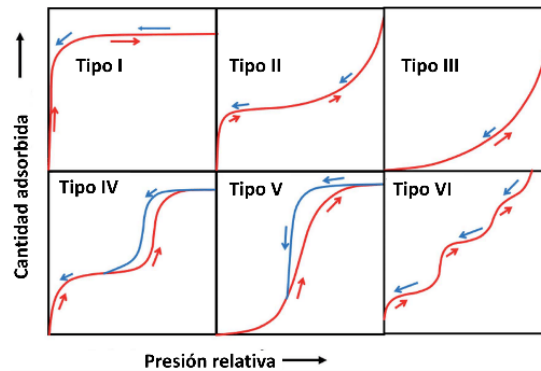


Ilustración 3: Tipos de Isothermas en un sistema adsorbato-adsorbente. Adaptado de [18].

La isoterma de tipo I es característica de sólidos microporosos, donde ocurre una rápida adsorción inicial que se nivela al completarse una monocapa. La isoterma de tipo II es típica de sólidos macroporosos o no porosos, presentando un punto de inflexión que indica la finalización de la monocapa y el inicio de la adsorción de capas adicionales. La isoterma de tipo III se observa cuando la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es muy baja. Las isothermas de tipo IV y V corresponden a las isothermas de tipo II y III, respectivamente, pero en sólidos mesoporosos. Este fenómeno da lugar a la histéresis, donde la ruta de adsorción difiere de la de desorción debido a la condensación capilar. La isoterma de tipo IV muestra un mecanismo de llenado de poros en multicapas. La isoterma de tipo V, similar a la de tipo III, se caracteriza por interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se distingue por un máximo más pronunciado asociado al llenado de poros. Finalmente, la isoterma de tipo VI se presenta en superficies uniformes no porosas, representando una adsorción capa a capa [17].

Existen varios modelos de isothermas de adsorción en la literatura, pero los más comunes son las ecuaciones planteadas por Langmuir y Freundlich.

2.1.1.1. Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir considera un modelo de adsorción en forma de monocapa, en el que adsorción ocurre en sitios específicos de la superficie del adsorbente. Además, asume que cada sitio puede adsorber solo una molécula de adsorbato y que no existe interacción entre moléculas de adsorbato. La ecuación de Langmuir se presenta a continuación:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} q_{max} \quad Ec. 1$$

Donde C_e es la concentración del adsorbato en equilibrio [mg/L], q_e la masa de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente en equilibrio [mg/g], K_L la constante de la isoterma de Langmuir [L/mg], y q_{max} se relaciona con la capacidad máxima de adsorción [mg/g] [19].

Considerando datos experimentales de C_e y q_e se puede linealizar la ecuación anterior de forma de obtener los valores de las constantes K_L y q_{max} . De forma que se tiene:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad Ec. 2$$

2.1.1.2. Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich, que se desarrolló originalmente como modelo empírico, describe la adsorción en superficies heterogéneas y no se limita a la formación de una monocapa. El modelo de Freundlich se describe según la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad Ec. 3$$

Donde K_F es la constante de la isoterma de Freundlich que se relaciona con la capacidad de adsorción y el valor $1/n$ es el exponente de Freundlich se utiliza como una medida de la heterogeneidad de la superficie [19].

De manera similar a la isoterma de adsorción de Langmuir, la forma lineal de la ecuación se utiliza para evaluar si el proceso de adsorción satisface la isoterma de Freundlich e identificar las constantes. La ecuación lineal es de la forma:

$$\log(q_e) = 1/n \cdot \log(C_e) + \log(K_F) \quad Ec. 4$$

2.1.2. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción describe la tasa a la que un adsorbato se adhiere a la superficie de un adsorbente. Dependiendo del estudio de la cinética que se realice, se puede obtener la tasa de adsorción, el rendimiento del adsorbente utilizado y los mecanismos de transferencia de masa. Conocer la cinética es esencial para el diseño de sistemas de adsorción [20].

La transferencia de masa en la adsorción es un proceso complejo que involucra varias etapas antes de que las moléculas de adsorbato se fijen en la superficie del adsorbente. Se considera que hay tres pasos consecutivos principales en el transporte de masa vinculados con la adsorción del soluto en solución por un adsorbente poroso. El primer paso está asociado a una difusión externa, en la cual las moléculas de adsorbato migran hacia la superficie del sólido. El segundo paso es una difusión interna a través de los poros del material adsorbente. El tercero y último corresponde a la adsorción en los poros del material, en el interior de la partícula adsorbente [13].

Cada etapa del proceso de adsorción puede verse limitada por factores como la concentración del adsorbato, la temperatura, el tamaño de los poros, la superficie específica del adsorbente, la agitación del fluido, entre otros. Es crucial entender y controlar estos factores al diseñar y optimizar procesos de adsorción eficientes para diversas aplicaciones industriales y ambientales.

Se han desarrollado varios modelos cinéticos de adsorción, como el modelo de pseudo primer orden y el modelo de pseudo segundo orden, para describir el proceso cinético de adsorción. Sin embargo, es importante mencionar que pese a ser los más utilizados, son modelos empíricos y no es posible investigar el mecanismo de transferencia de masa a partir de ellos [20].

2.1.2.1. Modelo de pseudo primer orden

Lagergren (1898) presentó un modelo de pseudo de primer orden para describir el proceso cinético adsorción líquido-sólido, que se considera el modelo más antiguo relativo a la tasa de adsorción basada en la capacidad de adsorción [21]. El modelo asume que la tasa de ocupación de los sitios de adsorción es proporcional al número de sitios disponibles no ocupados, lo que se expresa en la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ec. 5}$$

Donde q_e y q_t [mg/g] son las capacidades de adsorción en equilibrio y en un tiempo t [min] cualquiera respectivamente y k_1 [min^{-1}] es la constante de velocidad de pseudo primer orden [21]. Integrando la ecuación anterior y linealizando, se obtiene:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \text{Ec. 6}$$

2.1.2.2. Modelo de pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden asume que la tasa de adsorción es proporcional al cuadrado del número de sitios no ocupados en la superficie del adsorbente, lo que se expresa en la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ec. 7}$$

Donde q_e y q_t [mg/g] son las capacidades de adsorción en equilibrio y en un tiempo t [min] cualquiera respectivamente y k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$] es la constante de velocidad de pseudo segundo orden [21]. De la misma forma que en el pseudo primer orden, es posible integrar la ecuación del modelo, linealizarla y reordenarla, de forma que se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ec. 8}$$

2.2. Fotocatálisis

La fotocatalisis es un proceso que consiste en la aceleración de una reacción química mediante la absorción de luz por un material catalizador. Este material, denominado específicamente fotocatalizador, es capaz de absorber energía de la luz generando pares de electrones (cargas negativas) y huecos (cargas positivas), los que participan en la reacción química. Cuando estos electrones y huecos difunden en la superficie del catalizador, pueden interactuar con las moléculas de los reactivos para promover la formación de productos deseados [10], [22].

Este proceso se puede clasificar en dos tipos: fotocatalisis homogénea y heterogénea. La homogénea ocurre cuando tanto el fotocatalizador como el reactivo están en la misma fase, generalmente líquida; mientras que la heterogénea cuando el fotocatalizador y el reactivo se encuentran en diferentes fases, siendo las más comunes sólido-líquido y sólido-gas [23].

La teoría electrónica de bandas es fundamental para comprender las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales, y por ende el comportamiento de cierto material, en fase sólida, en el proceso de fotocatalisis. La estructura de bandas está conformada por una banda de valencia (VB), la cual es una banda de energía más baja y que es ocupada por los electrones de valencia de los átomos; y por una banda de conducción (CB) es de energía más alta y se encuentra desocupada o parcialmente ocupada por electrones, los cuales pueden moverse libremente a través del material. Ambas bandas, dependiendo del material, se encuentran separadas por una brecha o energía de banda prohibida (*band-gap*) [24], como se observa en la Ilustración 4.

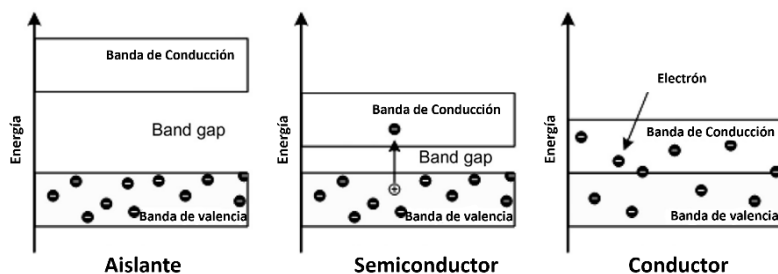
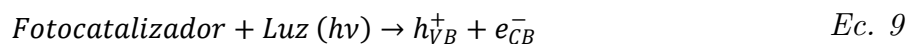


Ilustración 4: Esquema de la teoría de bandas para diferentes materiales. Adaptado de [23].

Para el caso de los semiconductores, materiales especialmente usados en fotocatalisis, estos poseen una brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción y, por lo tanto, necesitan una determinada cantidad de energía externa para promover los saltos electrónicos entre ellas. Una estimación precisa de esta brecha de energía (E_g) es crucial en fotocatalisis, pues determina la cantidad de energía de luz necesaria para excitar electrones y crear especies reactivas que participan en las reacciones químicas [25].

A grandes rasgos el mecanismo de la fotocatalisis en tintes consta de 5 pasos principales. El primero es el transporte de contaminantes desde el entorno hasta la superficie del fotocatalizador; el segundo es la adsorción de los tintes en la superficie del fotocatalizador; tercero, la reacción óxido-reducción (redox) por electrones fotogenerados en la banda de conducción (CB) y huecos en la banda de valencia (VB); cuarto la desorción de los productos; y quinto el transporte de los productos a la fase líquida [26].

Más en detalle en el tercer paso, cuando el catalizador sólido absorbe un fotón con energía ($h\nu$) de igual o mayor valor que el valor de la brecha de energía (E_g), un electrón (e^-_{CB}) de la banda de valencia se promueve a la banda de conducción, dejando un hueco (h^+_{VB}) y formando lo que se conoce como par hueco-electrón (Ec. 9). Estas especies pueden interactuar de diversas formas, siendo las principales: recombinarse en forma rápida liberando energía en forma de calor (Ec. 10); los huecos de la banda de valencia reaccionan con agua generando radicales hidroxilos ($\cdot OH$) (Ec. 11); y los electrones excitados reaccionan con oxígeno molecular para producir el anión superóxido ($\cdot O_2^-$) (Ec. 12) [26].



Estas especies reactivas de oxígeno (ROS) generadas durante la fotocatalisis juegan un papel crucial, ya que presentan suficiente reactividad para entrar en contacto con los contaminantes a través de la interfaz sólido-líquido y proceder a su degradación u oxidación [27]. La Ilustración 5 presenta un esquema que evidencia las principales reacciones redox involucradas en este proceso. El mecanismo de reacción se presenta con mayor detalle en la sección 2.2.2.

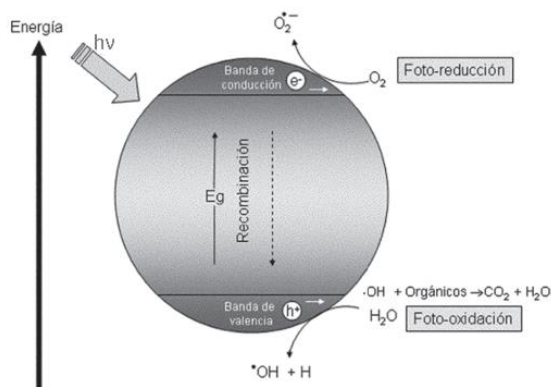


Ilustración 5: Diagrama del Proceso de Fotocatalisis Heterogénea para la degradación de contaminante orgánico. Adaptado de [28].

2.2.1. Materiales fotocatalíticos

En el contexto de la fotocatalisis, los materiales semiconductores juegan un papel crucial como catalizadores activos que pueden desencadenar reacciones químicas mediante la absorción de luz. Un material semiconductor tiene comportamiento intermedio entre un conductor y aislante eléctricos, dependiendo de la temperatura a la que se encuentre. Esta propiedad se debe en gran parte a su estructura electrónica, que está influenciada por su *band-gap*.

Se pueden clasificar en dos tipos: intrínseco o puro y extrínseco. Un semiconductor intrínseco es un material semiconductor en su forma pura (no dopada) y que presenta baja conductividad eléctrica. Por otro lado, un semiconductor extrínseco ha sido dopado con impurezas intencionalmente para modificar su conductividad eléctrica. Dependiendo de la impureza se tienen dos tipos: tipo p, en el cual presenta presencia de impurezas aceptoras trivalentes y por tanto predomina la existencia de “huecos”; mientras que el tipo n presenta impurezas donadoras tetravalentes y por esto, hay un exceso de electrones que podrían ser promovidos a la banda de conducción del semiconductor fácilmente [29].

El potencial de energía al que se encuentran las bandas no solo define el valor de la transición de banda prohibida, que es de suma importancia en el proceso, sino también determina si las reacciones redox llevadas a cabo con los electrones y huecos para generar los diferentes tipos de especies oxigenadas reactivas pueden ocurrir [30]. El nivel de energía de la banda de valencia se relaciona con la capacidad oxidante de los huecos y el de la banda de conducción con la capacidad reductora de los fotoelectrones [31]. En la Ilustración 6 se presenta la brecha de banda prohibida (E_g) de varios semiconductores junto con las posiciones de ambas bandas, donde el valor en el eje de las ordenadas representa el potencial [eV] respecto al electrodo de referencia. Para alcanzar altos grados de conversión, es necesario que la energía de transición de banda prohibida de los catalizadores abarque los potenciales de las reacciones necesarias para la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), siendo las reacciones de especies reactivas de oxígeno de mayor y menor potencial $H_2O/\cdot OH$ (2,32 [eV]) y $O_2/\cdot O_2$ (-0,16 [eV]) respectivamente.

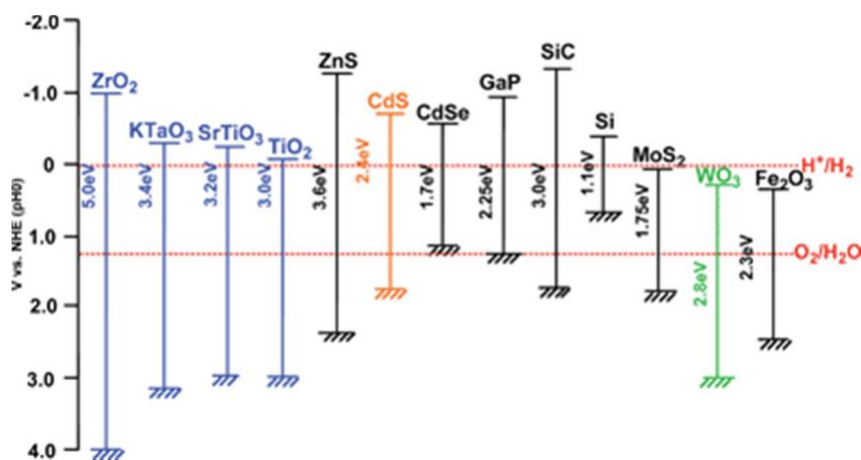


Ilustración 6: Posición de bandas de energía y banda prohibida de varios semiconductores [32].

2.2.1.1. Dióxido de titanio

Entre todos los semiconductores estudiados, el dióxido de titanio (TiO₂), también conocido como óxido de titanio (IV) o titania, ha sido el material estándar empleado para estudios de fotocatalisis, debido a su alto potencial de oxidación y a su gran eficacia cuando es irradiado por la luz ultravioleta (UV) [33]. Cuando se ilumina con luz UV, el TiO₂ genera pares de electrones y huecos, permitiendo producir especies reactivas de oxígeno (ROS) y desencadenando reacciones de oxidación y reducción, contribuyendo a la degradación de contaminantes orgánicos.

El dióxido de titanio es considerado como un semiconductor tipo n y puede existir en varias estructuras cristalinas, siendo las más comunes: anatasa y rutilo. Estas dos formas tienen propiedades físicas y químicas ligeramente diferentes, lo que afecta su comportamiento como fotocatalizador [34]. Las diferencias estructurales entre ambas fases se presentan en la Ilustración 7.

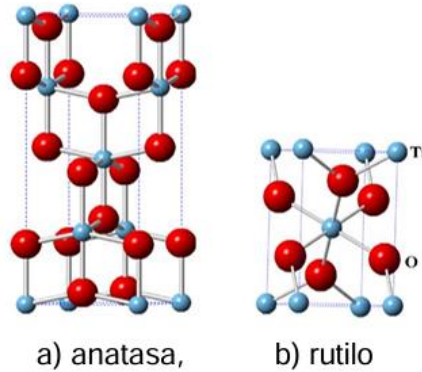


Ilustración 7: Representación de la estructura cristalina de TiO_2 (a) anatasa y (b) rutilo [33].

Las dos estructuras se diferencian por la distorsión dentro de cada octaedro y su ensamblaje. Para el caso de la anatasa, cada octaedro está en contacto con ocho vecinos, mientras que en la estructura de rutilo el número de coordinación es diez. En ambos casos cada octaedro cada ion Ti^{+4} está rodeado por seis iones O^{2-} [35].

Sus diferencias estructurales son la razón que la anatasa y el rutilo tengan diferencias en su densidad y brecha energética. La energía de transición de banda prohibida del rutilo y la anatasa son 3,0 y 3,2 [eV] respectivamente, lo que los hace ideales como catalizadores activos en el rango ultravioleta [36].

Pese a su mayor valor de brecha de energía (E_g), respecto al rutilo, la anatasa presenta un mejor desempeño como catalizador, debido a su alta densidad superficial de sitios activos para reacciones de adsorción y catálisis. Además, su estructura de bandas le permite mayor generación de especies oxigenadas reactivas debido a su alto nivel de energía en relación con los potenciales redox [37]. Por su parte, el rutilo tiene como ventaja una mayor estabilidad química y mayor resistencia a la corrosión.

En cuanto a su eficacia en la aplicación de fotocatalisis, ambas estructuras del dióxido de titanio son opciones viables para reacciones fotocatalíticas. No obstante, la anatasa suele mostrar una actividad fotocatalítica superior y, además, ha demostrado obtener mejores resultados en la degradación de pigmentos azoicos en agua [38]. Pese a su excelente rendimiento, existen ciertas limitaciones de la anatasa y los semiconductores en general, que corresponde a la recombinación en la superficie de los electrones, lo que disminuye la eficiencia del proceso [9], [10].

2.2.2. Mecanismo de reacción

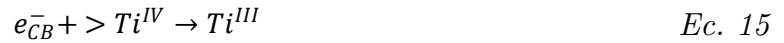
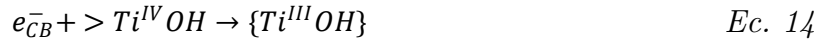
Como se menciona previamente, el óxido de titanio es un material ampliamente investigado para la degradación de tintes en agua mediante el proceso de fotocatalisis y, por tanto, su mecanismo de reacción para tintas modelos es el más documentado hasta la fecha. Este mecanismo se debe principalmente a la formación de especies reactivas de oxígeno que permiten una serie de reacciones complejas de oxidación y reducción.

La cinética electroquímica primaria (Ec. 13) corresponde a la reacción entre el TiO_2 y el fotón cuya energía $h\nu$ es igual o mayor a la energía de transición de banda prohibida del material semiconductor. A causa de la irradiación de luz, un electrón (e_{CB}^-) salta de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB), dejando atrás un hueco (h_{VB}^+).



Estas especies formadas son portadores de carga, es decir, son partículas o cuasipartículas cargadas que pueden moverse libremente y, en este caso, pueden interactuar de tres formas con especies de titanio funcionalizadas en la superficie a nivel local: captura de portador de carga, recombinación de portador de carga y transferencia de carga interfacial [39].

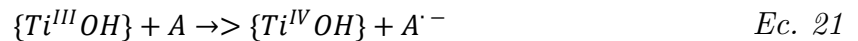
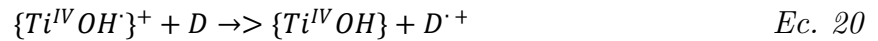
Captura de portador de carga:



Recombinación de portador de carga:



Transferencia de carga interfacial:



Donde $>TiOH$ representa la funcionalidad primaria superficial del TiO_2 hidratado, $\{Ti^{IV}OH\}^+$ es un hueco de la banda de valencia atrapado en la superficie, $\{Ti^{III}OH\}$ es un electrón de la banda de conducción atrapado en la superficie, D es un dador de electrones (agente reductor)

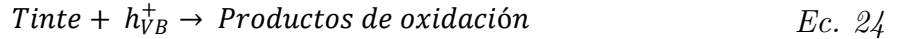
y A es un aceptor de electrones (agente oxidante) [30], [39]. Las especies formadas $D^{\cdot+}$ y $A^{\cdot-}$ corresponden a especies reactivas de oxígeno que pueden interactuar con el tinte para degradarlo.

Por otro lado, las reacciones secundarias dan origen a especies reactivas de oxígeno mediante una serie de reacciones de oxidación y reducción, que son responsables también de la degradación del tinte. Su mecanismo se plantea a continuación:

Oxidación

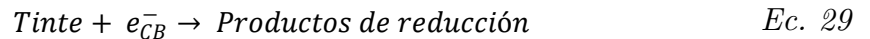
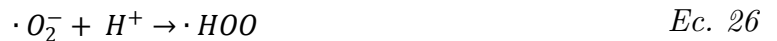
La superficie del fotocatalizador contiene agua absorbida, la cual se oxida mediante los huecos (h_{VB}^+) de la banda de valencia y permite la formación de radicales hidroxilos ($\cdot OH$). Posteriormente, estos radicales hidroxilos reaccionan con la materia orgánica presente en los tintes.

Si hay presencia de oxígeno, radicales intermediarios de los compuestos orgánicos, junto con las moléculas de oxígeno pueden experimentar reacciones en cadena y consumir oxígeno. En tal caso, la materia orgánica finalmente se descompone convirtiéndose en dióxido de carbono y agua. Por tanto, bajo estas condiciones se tiene que los compuestos orgánicos del tinte reaccionan directamente con los huecos (h_{VB}^+), lo que resulta en descomposición oxidativa [10]. Los procesos de oxidación completos se presentan en las siguientes ecuaciones [40], [41]:



Reducción

Debido a la adsorción de oxígeno presente en el aire, ocurre una serie de reacciones de reducción del oxígeno disuelto para formar aniones superóxidos. Esta reducción ocurre mediante los electrones de la banda de conducción (e_{CB}^-). Los aniones superóxido se unen a los productos intermedios en la reacción oxidativa, formando peróxido o cambiando a peróxido de hidrógeno y luego a agua [40], [41]. Los procesos de reducción completos se presentan en las siguientes ecuaciones:



En el caso de que ocurran de manera completa ambos procesos de oxidación y reducción, se tiene la degradación del tinte en productos simples (usualmente CO_2 y H_2O), de la forma:

En el siguiente esquema se representa el mecanismo de reacción con las correspondientes reacciones redox de formación de especies reactivas oxigenadas (ROS).

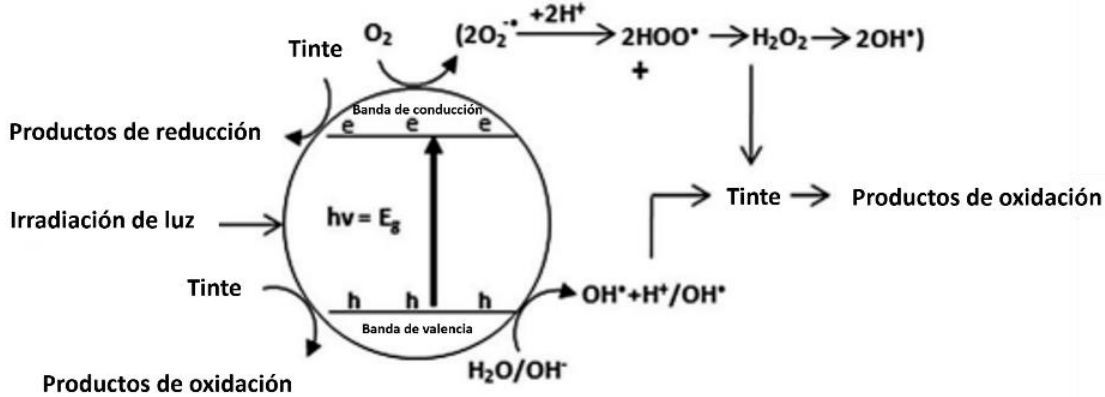


Ilustración 8: Diagrama del mecanismo de reacción de degradación de tinte. Adaptado de [41].

Es importante destacar que el mecanismo expuesto describe la dinámica de la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y los procesos que ocurren en la superficie del fotocatalizador. Sin embargo, estas reacciones ocurren en múltiples caminos y dependen de la naturaleza del tinte y del medio en el que estén ocurriendo.

Finalmente, varias investigaciones reportan que la velocidad de degradación de diversos tintes sobre TiO₂ se ajusta al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [40].

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kK_a C}{K_a C} \tag{Ec. 31}$$

Donde r es la velocidad de degradación, C es la concentración de la tinta en un tiempo determinado, k es la constante de reacción y K_a es la constante de equilibrio de adsorción. Sin embargo, si la concentración del tinte es baja (diluido), la reacción se considera de pseudo-primer orden, de la forma:

$$r = \frac{dC}{dt} \approx kK_a C \tag{Ec. 32}$$

Con ello, la constante se calcula utilizando la ecuación de velocidad integrada, considerando k_{app} la constante aparente de la reacción:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t \tag{Ec. 33}$$

2.3. Tintas contaminantes modelo

En el contexto de la remoción de tintes contaminantes, se utilizan varios tintes modelo para evaluar la eficacia de los adsorbentes y fotocatalizadores. Estos tintes modelo son compuestos orgánicos fácilmente detectables y representativos de contaminantes que se encuentran procesos químicos de industrias como la textil, cosmética, farmacéutica, entre otras [42].

2.3.1. Rodamina B

La Rodamina B (RhB), es un colorante catiónico de la familia de compuestos orgánicos heterocíclicos fluorescentes, basados en el xanteno. Es altamente soluble en agua y ha sido ampliamente usado como colorante textil y en productos alimenticios [43]. En la Ilustración 9 se muestra la estructura química de la RhB junto con sus dimensiones, en donde resalta la presencia de grupos carboxílicos, amino y metilo.

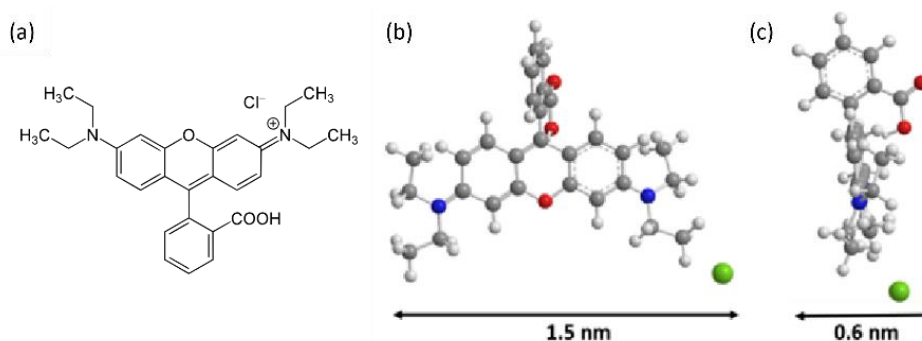


Ilustración 9: (a) Estructura de la Rodamina B, (b) dimensión longitudinal y (c) transversal.

Este tinte es nocivo si es ingerido por seres humanos y animales, causando irritación en la piel, los ojos y el tracto respiratorio. Además, se ha probado experimentalmente su carcinogenicidad, toxicidad para la reproducción y el desarrollo, la neurotoxicidad y la toxicidad crónica hacia humanos y animales [8].

2.4. MOF

Durante las últimas décadas se ha desarrollado una nueva clase de materiales porosos, los MOFs (*Metal Organic Frameworks*) o redes metal-orgánicas. Estos corresponden a una clase de material cristalino poroso, construidos a partir de una red de iones metálicos (unidad de construcción secundaria, SBU) y ligandos orgánicos, creando estructuras cristalinas abiertas con porosidad permanente [44].

En la Ilustración 10 se muestran las estructuras de algunos MOF reportados. Como se observa, dependiendo del metal y ligando utilizado, se crean compuestos con nodos de coordinación únicos, con geometrías tetraédricas, bipiramidales trigonales, planas cuadradas y octaédricas [45].

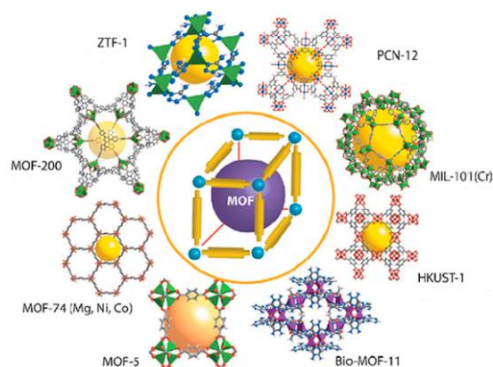


Ilustración 10: Representación esquemática de estructuras MOF reportadas [46].

Los MOF ofrecen una serie de ventajas y características únicas que los hacen muy atractivos en una variedad de aplicaciones. Algunas de estas ventajas son: alta área superficial, normalmente entre 1.000 y 10.000 m²/g, control de la porosidad alterando las unidades orgánicas y metálicas, diversidad de composición y estructura, estabilidad térmica y química, y alta capacidad de adsorción de moléculas [46].

Estos materiales han ganado gran interés en la investigación científica y la industria debido a su versatilidad y estructura porosa, con potencial para abordar desafíos en áreas claves como la catálisis heterogénea, el almacenamiento y liberación controlada de gases, la captura y separación de contaminantes, la liberación de fármacos y la conversión de energía. Además, el continuo desarrollo de nuevas estrategias de síntesis y la exploración de nuevas estructuras y aplicaciones continúan ampliando el campo de los MOFs y sus posibles usos [47].

2.4.1. Síntesis solvotermal

Los tres componentes principales para sintetizar un MOF son: un precursor metálico, que suele ser una sal inorgánica; un ligando orgánico; y un solvente, el cual puede ser agua, alcoholes u otros solventes orgánicos como por ejemplo DMF (N,N-dimetilformamida). Existen diversos métodos para sintetizar este material, pero en la mayoría de los casos se opta por la síntesis solvotermal [48].

La síntesis solvotermal es un método de síntesis química utilizado para producir materiales en condiciones de alta temperatura y presión en presencia de un solvente. Por lo general, los reactivos son introducidos en recipientes de teflón que son sellados a presión en el interior de un autoclave [49].

El proceso consiste en disolver el precursor metálico junto con el ligando en el solvente para llevarlo luego al reactor donde ocurre la reacción. Durante esta, los reactivos disueltos experimentan nucleación y crecimiento en el solvente, lo que resulta en la formación de partículas sólidas con una morfología y estructura específica. Una vez completada la reacción, el producto sólido se recupera, usualmente mediante centrifugación, seguido de un proceso de lavado y secado para obtener el material deseado con alta pureza y rendimiento. En la Ilustración 11 se presenta un esquema del proceso de síntesis solvotermal.

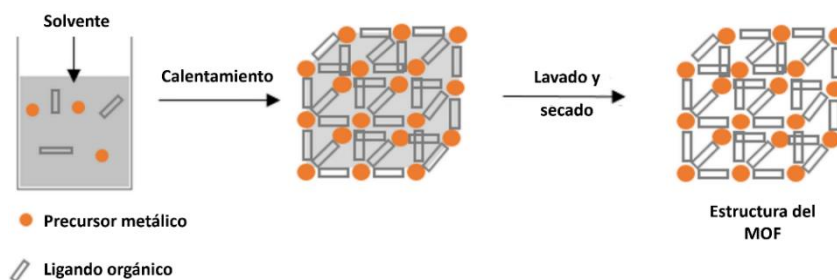


Ilustración 11: Esquema de síntesis solvotermal de un material MOF. Adaptado de [50].

En este tipo de síntesis, la elección de las variables como: solvente, temperatura, presión y tiempo de reacción, son determinantes para controlar las propiedades del producto final, tales como el tamaño de partícula, la cristalinidad y la composición química.

Existen ciertas variaciones de la síntesis donde se agrega además un ácido con los precursores, que actúa como agente modulante. Su principio de funcionamiento consiste en alterar el equilibrio de coordinación en la superficie del cristal durante el proceso de crecimiento, a través de interacciones competitivas que se originan a partir del modulante que presenta la misma funcionalidad química que el ligando. Con la adición de estos modulantes ácidos, es posible favorecer la obtención de cristales de MOF más homogéneos, definidos y dispersos [51].

2.4.2. Zr-MOF

Dentro del mundo de los MOF, las estructuras que presentan una mayor estabilidad térmica y química son los MOF de zirconia, denominados Zr-MOF. Investigadores de la Universidad de Oslo (UiO) fueron los primeros en reportar un MOF cuya red metal-orgánica se obtuvo a partir de la sal $ZrCl_4$ y de los ligandos tereftalatos, bajo condiciones solvotermales [52].

La coordinación del zirconio con los ligandos orgánicos generalmente sigue una geometría octaédrica, donde cada ion de zirconio está rodeado por seis grupos orgánicos, formando el clúster $\{Zr_6O_4(OH)_4\}^{+12}$. En estos clústers, los iones Zr están coordinados a ocho átomos de oxígenos provenientes de ligandos carboxilatos, ligandos oxo y ligandos hidroxilo. La estructura de los MOF UiO corresponden a la red en la cual cada octaedro de Zr está conectado 12 veces a un octaedro adyacente [53]. En la Ilustración 12 se presenta un esquema de coordinación específicamente del MOF UiO-66.

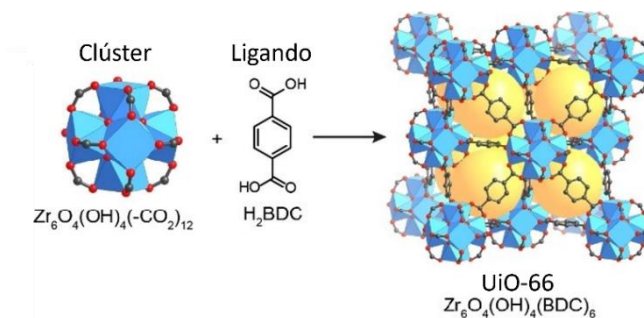


Ilustración 12: Esquema de la coordinación y geometría de construcción en el UiO-66 [54].

La alta estabilidad térmica y química de los Zr-MOF, se basa por un lado en los fuertes enlaces entre los átomos de Zr(IV) y los oxígenos del grupo carboxilato del ligando; y por otro lado en el enlace formado entre los clústeres de $Zr_6O_4(OH)_4$ y los ligandos de su estructura [52], [55]. La variación en las características de los ligandos orgánicos usados en la síntesis de los Zr-MOF da paso a las estructuras que se detallan en la Ilustración 13 correspondientes a los MOF UiO-66, UiO-67 y UiO-68, los que se diferencian en las longitudes de los ligandos que las conforman.

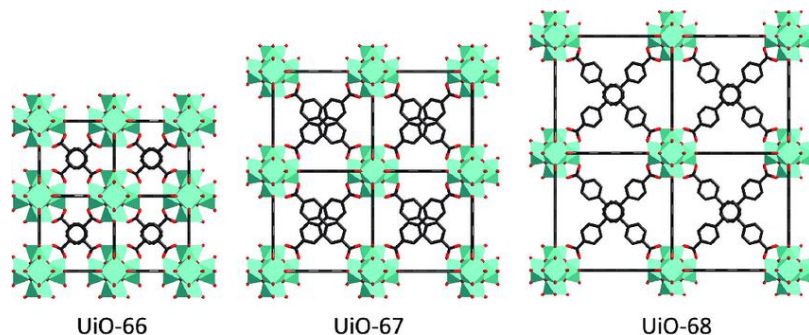


Ilustración 13: Representación de la familia Zr-MOF: a) UiO-66, b) UiO-67 y c) UiO-68 [56].

En la familia de los UiO, el UiO-66 y su derivado UiO66-NH₂ son los más estudiados. Demostrándose que son estables en diferentes solventes como agua, benceno, acetona, etanol, DMF y también en presencia de ácidos fuertes (HCl) y bases fuertes (NaOH); presentan alta estabilidad térmica, por sobre los 400°C; y presentan una estructura tolerante a la presión mecánica de 1 MPa [44]. Entre sus características, presentan un área superficial entre los 1.000-1.200 m²/g y un volumen de poro cercano a los 0,5 cm³/g [57].

2.4.3. Aplicación en adsorción

Los MOF han sido ampliamente investigados como adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas debido a su alta porosidad. Sin embargo, muchos de estos materiales son inestables en agua y sujetos a degradación mediante hidrólisis de sus ligandos [16]. Entre los MOFs reportados los de la familia UiO (Zr-MOF) exhiben alta estabilidad en agua y tienen excelentes propiedades de adsorción por lo que están recibiendo considerable atención en la eliminación por adsorción de contaminantes del agua [58].

Se ha estudiado este tipo de MOFs en la eliminación por adsorción de contaminantes en el agua como tintes, productos farmacéuticos e iones de metales pesados [16]. Además, al tener la capacidad de ser funcionalizados, es posible mejorar su selectividad y capacidad de adsorción para ciertos contaminantes.

Como los Zr-MOF presenta alta estabilidad química, se han investigado una serie de modificaciones en su modo de síntesis como también en la estructura del cristal (ligando y centro metálico), con el fin de mejorar selectividad y capacidad de adsorción para ciertos contaminantes. En esta línea el dopaje o reemplazo de centros metálicos de Zr con otro metal, también ha sido identificado como otro enfoque prometedor para aumentar los sitios activos para la adsorción y la selectividad hacia contaminantes específicos [59].

Varias investigaciones han reportado el uso de MOFs en la adsorción de contaminantes acuosos. En la Tabla 12 del Anexo A.1 se presentan algunos de estos trabajos, indicando la composición del material, aplicación, capacidad de remoción y las constantes de velocidad k_1 y k_2 de pseudo primer y segundo orden respectivamente.

2.4.4. MOFs bimetálicos

Como se ha mencionado previamente, los MOFs tienen un enorme interés en diferentes aplicaciones debido a su versatilidad química y porosidad intrínseca, lo que le permite adsorber moléculas y potencialmente adquirir funciones fotocatalíticas. Para el caso de adsorción resulta interesante el estudio de modificaciones del Zr-MOF y para el caso de fotocatalisis es necesaria la modificación, debido a que presentan baja capacidad de generar pares electrón/hueco. En base a esto, en los últimos años se ha evaluado en ambas aplicaciones el uso de MOFs bimetálicos.

Los MOF bimetálicos (BMOF) son una clase especial de *Metal Organic Frameworks* (MOF) que están compuestos por dos tipos de metales en su estructura. Estos MOF pueden tener diversas configuraciones y estructuras, dependiendo de los metales utilizados y su disposición en la red cristalina. La introducción de dos metales en la estructura de un MOF puede proporcionar propiedades y funcionalidades adicionales en comparación con los MOF monometálicos. Hay varias formas de sintetizar MOF bimetálicos en solución, incluida la síntesis directa y modificación post-síntesis [24]. En la Ilustración 14 se presenta un esquema de ambas.

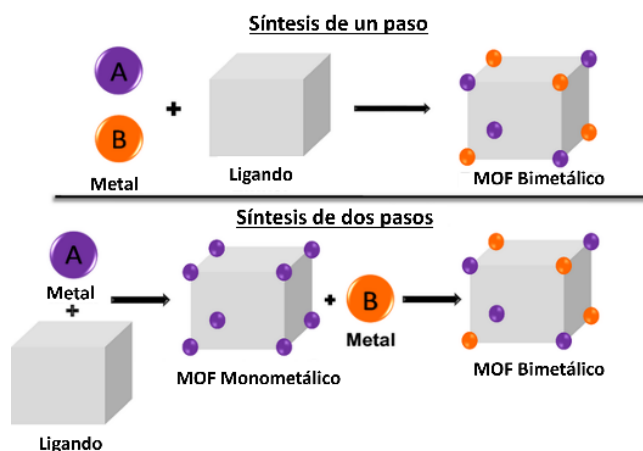


Ilustración 14: Estrategias de síntesis MOF Bimetálicos. Adaptado de [60].

La presencia de dos nodos metálicos puede clasificarse en tres tipos como se muestra en la Ilustración 15. El primero, el metal A puede ser reemplazado por el segundo metal, B, para formar un MOF en el que ambos los metales poseen el mismo entorno de coordinación; el segundo se obtiene por la extensión del nodo metálico debido a la inclusión del segundo metal, donde los dos metales poseen diferente coordinación ambiente; finalmente el tercer tipo de BMOF tiene el segundo metal coordinado con el ligando [61].

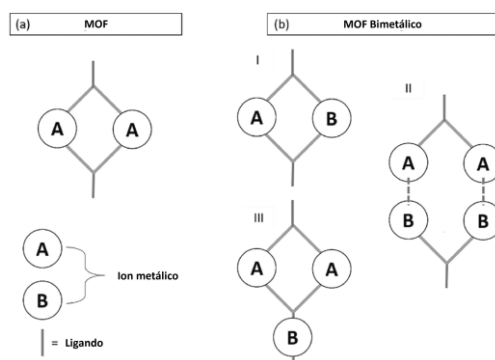


Ilustración 15: Esquema enlace (a) MOF y (b) los diferentes tipos de BMOF. Adaptado de [61].

La cantidad del segundo metal que se agrega es controlable y permite ajustar las propiedades del material. En general, la estructura y morfología del MOF se mantiene en el BMOF [61], sin embargo, propiedades como la carga y área superficial, porosidad y tamaño de partícula pueden verse modificadas, lo que resulta muy interesante para su uso como adsorbentes.

Los nanomateriales derivados de MOF bimetálicos pueden exhibir sitios activos importantes, así como una excelente estabilidad térmica y conductividad, lo que los convierte en excelentes candidatos para diversas aplicaciones, como por ejemplo fotocatalisis [60]. Específicamente para esta aplicación, debido a la diferencia de energía potencial entre varios metales centrales, los electrones fotogenerados se pueden separar y transferir mediante la transferencia de carga de metal a metal (MMCT), inhibiendo así eficazmente la recombinación de portadores fotogenerados. Luego, en los BMOF, se ha planteado que existe transferencia de electrones a través del ligando y el metal (LMCT), junto con la transferencia de electrones fotogenerados a través del proceso MMCT [12]. En la Ilustración 16 se representan estas transferencias.

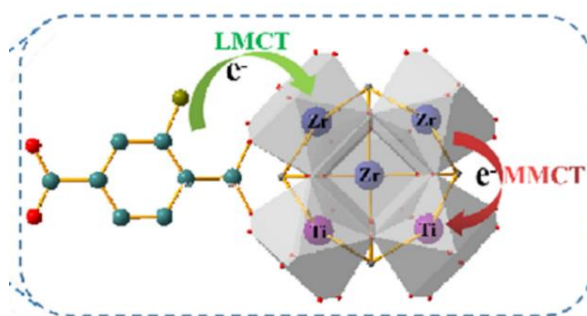


Ilustración 16: Mecanismo de transferencia de cargas en un BMOF. Adaptado de [12].

2.4.5. Aplicación en fotocatalisis

Los MOF han emergido como materiales prometedores en el campo de la fotocatalisis debido a su estructura porosa y alta superficie específica, que proporcionan sitios activos para la adsorción y la mejora de reacciones fotocatalíticas. La versatilidad de los MOF permite la incorporación de diferentes grupos funcionales y metales en su estructura, lo que permite ajustar sus propiedades fotocatalíticas para aplicaciones específicas.

Varias investigaciones han reportado el uso de diversos híbridos de MOF para fotocatalisis en: la degradación de diversos contaminantes en medios acuosos (cromo, tetraciclina, tolueno y compuestos nitroaromáticos); la oxidación de gases contaminantes; y la producción de H₂. En la Tabla 13 del Anexo A.2 se presentan una serie de investigaciones del uso de híbridos de MOF para fotocatalisis indicando la composición, aplicación, rendimiento, *band-gap* y luz utilizada.

Específicamente para la aplicación de degradación de tintes mediante fotocatalisis se han reportado una serie de materiales híbridos que utilizan MOF. En la Tabla 1 se presentan algunas de estas investigaciones. Es importante destacar que el valor de la brecha de energía corresponde a la brecha óptica y varía según el tipo de MOF y el material con el que se combine. Por lo tanto, hay investigaciones que realizan pruebas tanto con luz visible como con luz ultravioleta (UV).

Tabla 1: Materiales híbridos de MOF para la degradación de tintas.

Material	Aplicación	Rendimiento	<i>Band-gap</i>	Luz	Ref.
Bi ₂ O ₃ /MOF/ GO	Degradación tinta: Rodamina B	85%	≈2,4 eV	Visible	[62]
MIL/CoFe ₂ O ₄ / GO	Degradación tinta: Rojo directo 23 y Rojo reactiva 198	99%	≈2,3 eV	Visible	[3]
MOF/polímero de acrilato	Degradación tinta: Negro ácido	96%	2,1-3,2 eV	UV	[63]
MOF/ capas de triple hidró- xido (LTH)	Degradación tinta: Azul de metileno	≈98%	≈3,1 eV	UV-Visible	[64]
Zn-MOF@rGO	Degradación tinta: Rodamina B, naranja de metilo.	>90%	≈3,4 eV	Visible	[65]
NH ₂ -MIL- 125(Ti)/rGO	Degradación tinta: Azul de metileno	>90%	--	Visible	[66]
Ce-dopado UiO-66	Degradación tinta: Rodamina B, naranja de metilo.	98%	2,81 eV	UV	[67]
M/MIL 88B(Fe) (M =Ni, Mg y Sn)	Degradación tinta: Rodamina B	96%	2.49-2.76 eV	Visible	[68]
TiO ₂ /Cu- MOF/PPy	Degradación tinta: Rodamina B, naranja de metilo.	98%	2,65 eV	Visible	[69]

Sin duda el uso de materiales híbridos con MOF como fotocatalizadores ofrece ventajas significativas, como la mejora de estabilidad, modulación de la banda prohibida y capacidades multifuncionales. Sin embargo, también presenta desafíos importantes que son necesarios abordar, como la complejidad y costos elevados en la síntesis, problemas de compatibilidad entre los componentes, y potenciales dificultades de escalabilidad.

2.5. Óxido de grafeno (GO)

El óxido de grafeno (GO) es un material laminar derivado del grafeno, que es una forma bidimensional de carbono. Presenta una estructura compuesta por láminas de carbono que contienen una variedad de grupos funcionales con oxígeno en su superficie. Esta característica no solo provoca una expansión en la distancia entre las capas, sino que también confiere al óxido de grafeno propiedades hidrófilas [70]. En la Ilustración 17 se presenta un esquema de la estructura del GO.

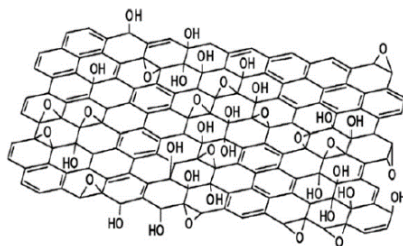


Ilustración 17: Estructura del óxido de grafeno (GO) [70].

En comparación con el grafeno, el GO tiene entre sus ventajas un bajo costo de producción, síntesis a gran escala y un fácil procesamiento [71]. Además, al tener grupos funcionales en su superficie le proporciona una mayor reactividad química y funcionalidad para aplicaciones específicas. Sin embargo, es mecánicamente menos resistente que el grafeno puro y también presenta propiedades eléctricas y ópticas disminuidas en comparación. Respecto al proceso de síntesis, el GO se prepara en base al método expuesto por Hummers y Offeman, en donde se oxida el grafito mediante una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y permanganato de potasio. Aunque algunos investigadores han propuesto ciertas modificaciones, la estrategia principal es la misma y el método generalmente se denomina Métodos Hummers-Offeman modificado [70].

Debido a sus propiedades únicas y su funcionalidad química, el material es valioso en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas y científicas, incluyendo la fotocatálisis. Se ha investigado que puede mejorar eficazmente el rendimiento fotocatalítico mediante la aceleración de la transferencia de electrones [72]. Se considera que el GO es capaz de capturar electrones, promover el intercambio de electrones y restringir la recombinación de portador generado por fotones [62]. Es por esto, que se ha estado investigando la preparación de materiales fotocatalizadores y/o adsorbentes combinados GO, para resolver problemas como por ejemplo la contaminación en aguas [62].

A modo de antecedentes, en la Tabla 14 del Anexo A.3 se presentan una serie de investigaciones del uso de híbridos de MOF/GO aplicado en fotocatálisis, indicando la composición del material, aplicación y rendimiento. Esto da bases para el trabajo propuesto, del uso de híbrido de Ti-Zr-MOF/GO como fotocatalizador para la degradación de tintas orgánicas.

3. Metodología

3.1. Reactivos y materiales

Para la síntesis del Zr-MOF (UIO66-NH₂) se emplearon los siguientes reactivos y solvente: Ácido Amino Tereftálico (H₂ABDC C₈H₅NO₄, Merck®), Tetracloruro de Zirconio (ZrCl₄, Merck®) y N,N-Dimetilformamida (DMF, C₃H₇NO, Merck®). Además, se utiliza como agente modulante Ácido Acético glaciar (C₂H₄O₂, Merck®). Por otro lado, en la síntesis del MOF bimetalico Ti-Zr-UIO66-NH₂ se emplearon los mismos reactivos previamente mencionados junto con Isopropóxido de Titanio (IPT C₁₂H₂₈O₄Ti, Merck®). Para realizar los lavados posteriores a la síntesis se empleó N,N-Dimetilformamida (DMF, C₃H₇NO, Merck®) Metanol (MeOH, Merck®) y tubos Falcon.

La síntesis de Óxido de grafeno (GO) se utiliza como reactivos Grafito (C, Sigma-Aldrich®), Permanganato de potasio (KMnO₄, Merck®), Ácido sulfúrico (H₂SO₄, Merck®), y Peróxido de hidrógeno 30% (Merck®). Para realizar los lavados posteriores a la síntesis se empleó ácido clorhídrico (HCl, Merck®) y agua destilada.

3.2. Síntesis de materiales

3.2.1. Síntesis de Zr-MOF

En un vial para síntesis solvotermal de 35 [ml], se añade el ligando H₂ABDC (0,67 mmol), la sal ZrCl₄ (0,67 mmol) y 12 [ml] de solvente DMF. Se facilita la dilución utilizando un baño de ultrasonido durante 5 a 10 minutos. Una vez disueltos los reactivos, se coloca el vial dentro de un horno a 120 °C durante 24 horas. Concluido el tiempo de reacción, se colecta la mezcla en tubos falcon y se centrifuga a 6.000 rpm por 10 minutos para separar el precipitado obtenido, correspondiente a los cristales del Zr-MOF UiO-66-NH₂. El sólido obtenido se lava 5 veces con 10 [ml] de DMF fresco a 6.000 rpm por 10 minutos y descartando el sobrenadante luego de cada centrifugación. El procedimiento de lavado se repite con metanol fresco 5 veces bajo las mismas condiciones anteriores. Al concluir el último lavado, los cristales se dejan en 5 [ml] de metanol en un *shaker* durante toda la noche, para luego remover el solvente. Finalmente, los cristales son secados en la estufa a 60°C y luego a vacío a 120 °C [73].

3.2.2. Síntesis de Ti-Zr-MOF

La síntesis de Ti-UIO-66-NH₂ se realiza de manera similar a Zr-MOF, excepto que se usan diferentes proporciones del precursor metálico, específicamente Isopropóxido de Titanio (IPT) y ZrCl₄ en lugar de ZrCl₄ puro. Los productos finales se denominan Ti_α-Zr-UiO66-NH₂, donde α corresponde al porcentaje de Ti respecto a la masa total de precursores metálicos. La reacción se deja por 48 horas y se realiza para valores de α de 20% (0,54 mmol de ZrCl₄ y 119 μl de IPT), 40% (0,4 mmol de ZrCl₄ y 40 μl de IPT) y 60% (0,27 mmol de ZrCl₄ y 79 μl de IPT [12]. En la Ilustración 18 se presenta un esquema de la preparación de Ti_α-Zr-UiO66-NH₂.

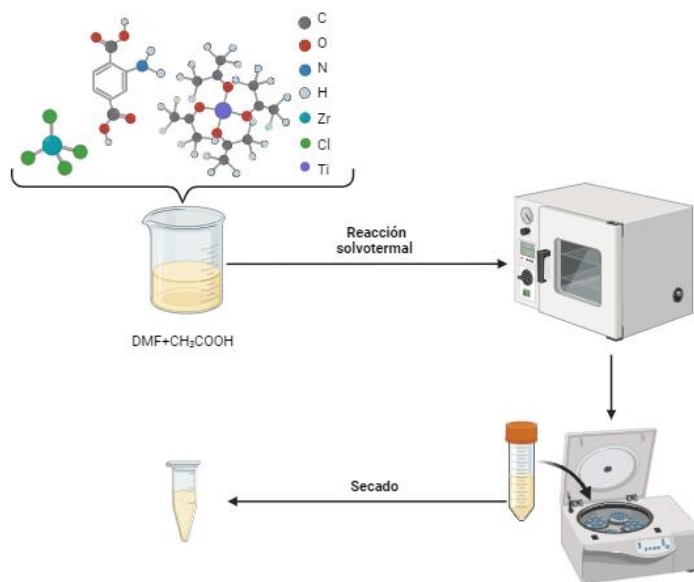


Ilustración 18: Esquema de la fabricación de $Ti_{\alpha}\text{-Zr-UiO66-NH}_2$.

3.2.3. Síntesis de compuestos de grafito laminares

Se prepara una dispersión de 1 [g] de grafito en 50 [ml] H_2SO_4 y se agita durante 30 minutos. Posteriormente se enfría la dispersión a 0°C usando un baño de hielo y se agregan 3 [g] KMnO_4 dosificados durante 1.5 horas, controlando que la temperatura no sobrepase los 10°C . Luego, se agita la dispersión resultante por 25 minutos seguido de 5 minutos en el baño de ultrasonido, repitiendo este paso 12 veces. La reacción es terminada diluyendo lentamente la dispersión en 200 [ml] de agua y dejando por 2 horas al baño de ultrasonido. Finalmente, se agregan 40 [ml] de peróxido de hidrógeno 30% y se deja agitando hasta que la reacción se detenga.

Los lavados se realizan al día siguiente con HCl y agua. Para esto se agrega a la solución 250 [ml] de 5% HCl y se deja agitando durante 2 horas. Luego, es lavado varias veces con agua destilada mediante centrifugación por 30 minutos a 10.000 rpm. Finalmente, el material es secado mediante liofilización por 48 horas [74].

3.2.4. Preparación del material híbrido

Para la síntesis del material híbrido del MOF con GO, se sigue un procedimiento similar al de la síntesis del Ti-Zr-MOF . En particular se agrega al vial ligando (H_2ABDC), los precursores metálicos (ZrCl_4 y IPT), DMF y una cantidad particular de GO (5% en masa con respecto a los precursores del Ti-Zr-MOF). Se facilita la dilución utilizando un baño de ultrasonido hasta que se dispersen los reactivos. Luego, se coloca el vial dentro de un horno a 120°C durante 48 horas. El material sólido obtenido se lava 5 veces DMF y 5 veces con metanol. Al igual que en la síntesis del Ti-Zr-MOF los cristales se dejan durante la noche en un *shaker* y finalmente, es secado en estufa a 60°C y a vacío a 120°C .

3.3. Equipos y Técnicas de Caracterización

Las técnicas de caracterización son métodos utilizados para estudiar y analizar las propiedades y estructuras de diversos materiales, permitiendo obtener información detallada sobre su composición, estructura, propiedades físicas y químicas. A continuación, se presenta una breve reseña de cada técnica utilizada en esta investigación.

3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

El análisis cristalográfico de difracción de rayos X, se utiliza para determinar la estructura cristalina de los materiales, lo que permite conocer cómo están dispuestos los átomos dentro de un cristal en términos de su posición y espaciado. En términos prácticos consiste en incidir la muestra de interés con rayos X, los que son difractados en diferentes direcciones por las capas cristalinas del material [75], [76].

Los sólidos cristalinos presentan una estructura periódica, donde se repite la celda unitaria, lo que resulta en patrones de difracción de rayos X característicos para cada material, con picos de intensidad dependiente de la longitud de onda y de la orientación del cristal en la medición. Esto cumple la Ley de Bragg (Ec. 34) que establece la relación entre el ángulo de difracción de los rayos (θ) con la distancia adicional recorrida (d) por el haz de luz con una determinada longitud de onda (λ) a través de los planos cristalinos sobre los que se difracta [75], [76].

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad \text{Ec. 34}$$

Los difractogramas de las muestras fueron obtenidos en un difractómetro de polvo marca Bruker modelo D8 Advance del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, registrando las mediciones de θ entre los 2° y 80° .

3.3.2. Espectroscopía de absorción en el Infra Rojo (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica analítica que utiliza la radiación infrarroja para estudiar las interacciones moleculares en una muestra. Se basa en la absorción de la radiación infrarroja por enlaces químicos específicos en las moléculas, lo que proporciona información sobre la estructura molecular y la composición de la muestra.

La energía transmitida es convertida en un espectro mediante un algoritmo computacional que utiliza la transformada de Fourier. Este algoritmo es empleado para transformar señales entre el dominio del tiempo y el dominio de la frecuencia [77]. La interpretación de las bandas de absorción del espectro infrarrojo permite identificar los grupos funcionales presentes en el analito a través de la caracterización de las frecuencias de sus vibraciones características [78].

Los espectros FT-IR se midieron en un Espectrofotómetro marca Thermo Scientific TM modelo NicoletTM iS TM 10, ubicado en el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) es una técnica de microscopía que utiliza electrones en lugar de fotones para obtener imágenes detalladas de la superficie de muestras. Su funcionamiento consiste en incidir la muestra por haz de electrones, lo que genera una serie de interacciones en el material, incluyendo la emisión de electrones secundarios y retrodispersados, los cuales son detectados por el equipo para crear una imagen.

La información recopilada se utiliza para crear una imagen detallada de la superficie de la muestra. Esto permite estudiar la morfología del material, de forma de poder analizar tamaño de partícula, grado de aglomeración y posibles impurezas presentes [79].

Las mediciones fueron realizadas en dos equipos diferentes. El primero un Microscopio Electrónico de Barrido de alta resolución (*High Resolution Scanning Electron Microscope*, HR-SEM) marca Termo Fisher modelo INSPECT-F50, perteneciente al Laboratorio de Nanobiotecnología, ubicado en el Departamento de Química Toxicológica de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de Chile. El segundo, un Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*, FE-SEM) marca Hitachi modelo SU-8230, perteneciente a la Universidad McGill de Montreal, Canadá.

3.3.4. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Esta técnica utiliza una configuración similar a un SEM, es común encontrar ambas técnicas acopladas en un mismo equipo. A partir de esta técnica (EDS, por su sigla en inglés, *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*) se puede obtener información sobre la composición elemental de muestras, esto al incidir la muestra con rayos X.

Las caracterizaciones de muestra se deben al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única, permitiendo una distribución única de picos en las emisiones de su espectro electromagnético. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración de este [80].

3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*) es una técnica avanzada de microscopía que utiliza haces de electrones en lugar de luz para obtener imágenes detalladas y altamente ampliadas de estructuras microscópicas. Su funcionamiento consiste en incidir la muestra por haz de electrones, pero a diferencia del SEM donde los electrones rebotan en la superficie de la muestra, en la TEM los electrones atraviesan la muestra. Los electrones que atraviesan la muestra interactúan con ella de diversas maneras, incluida la dispersión y la absorción, lo que genera un patrón de contraste que se utiliza para formar imágenes de alta resolución [81].

Esta técnica proporciona información detallada sobre la estructura interna de muestras a escalas microscópicas y nanométricas, permitiendo estudiar la morfología, la composición y la organización de los materiales a niveles extremadamente pequeños, hasta la escala atómica.

Las mediciones fueron realizadas en un Microscopio Electrónico de Transmisión de alta resolución (*High Resolution Transmission Electron Microscope, HR-TEM*) marca Termo Fisher modelo Tecnai ST F20, equipado con un detector EDS, STEM y cámara CCD, ubicado en el Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

3.3.6. Determinación de área superficial

La determinación de área superficial mediante la técnica BET (BET, por sus siglas en inglés, *Brunauer-Emmett-Teller*) es una metodología utilizada para medir la superficie específica de materiales sólidos, especialmente en el caso de sólidos porosos. La técnica se basa en la adsorción física de gases sobre la superficie del material sólido, lo que genera una monocapa de moléculas de gas sobre la superficie del material poroso. A medida que aumenta la presión de gas, se forman capas adicionales y la adsorción alcanza una etapa multicapa, lo que permite construir una isoterma de adsorción. La teoría de BET utiliza la isoterma de adsorción para calcular la superficie específica y distribución de tamaño de poro mediante relaciones matemáticas [82].

Las áreas superficiales específicas (BET) de las muestras fueron tomadas en un *Sorptómetro Micromeritics* modelo 3flex ubicado en Laboratorio de Catálisis perteneciente al Departamento de Ingeniería Civil Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

3.3.7. Potencial zeta

El potencial zeta es una técnica analítica que se aplica para la determinación de la carga superficial de partículas en solución. Este potencial es una indicación de la carga eléctrica de las partículas y su estabilidad en suspensión.

La superficie de una partícula cargada atrae una fina capa de carga opuesta y se une firmemente a ella, formando una fina capa líquida llamada capa de Stern. Cuando la partícula se difunde en solución, se genera una capa difusa externa que consta de iones débilmente asociados, como resultado de lo cual se crea una doble capa eléctrica. El potencial zeta lleva el nombre del potencial eléctrico de la doble capa y se determina mediante la medición de la velocidad de las partículas cargadas, que se mueven hacia el electrodo a través de la solución de muestra, en presencia de un campo eléctrico externo [83]. En la Ilustración 19 se representan las diferentes capas que rodean la partícula, siendo el plano de desplazamiento el correspondiente a la doble capa.

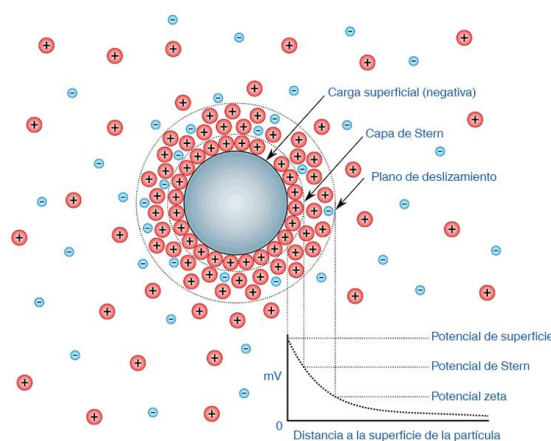


Ilustración 19: Representación esquemática del potencial Z [84].

El equipo consta de electrodos que se ponen en contacto con la solución a medir. La dispersión que tiene el material a medir se le aplica un campo eléctrico, provocando la migración de partículas hacia el electrodo de carga opuesta con una velocidad proporcional a la magnitud del potencial zeta [83].

El potencial zeta de las muestras fueron medidos empleando un analizador electrocinético con celda cilíndrica de la marca Anton Paar modelo SurPass 3, ubicado en Laboratorio de Catálisis perteneciente al Departamento de Ingeniería Civil Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Las muestras fueron dispersadas en una solución de 0,01 [mol/L] de KCl para fijar las fuerzas iónicas y el pH de las muestras se modificó con la adición de 0,05 [mol/L] de HCl o NaOH, lo que realiza de manera automática el equipo.

3.3.8. Espectroscopia raman

La espectroscopia raman es una técnica que se utiliza para obtener información sobre las vibraciones moleculares de una muestra. Esta técnica se basa en el fenómeno Raman, que ocurre cuando la luz monocromática (generalmente láser) interactúa con una muestra y cambia su frecuencia debido a las vibraciones moleculares [85].

El espectro Raman se registra midiendo la intensidad de la luz dispersada a diferentes frecuencias. Cada pico en el espectro Raman corresponde a una vibración molecular específica en la muestra, lo que permite la identificación y caracterización de materiales. Específicamente, mediante el espectro se puede: analizar grupos funcionales, caracterizar fases cristalinas, determinación de estructura molecular, análisis de estados de oxidación, entre otras.

Las mediciones fueron realizadas en un equipo *LabRAM HR Evolution* con capacidad de imagen 3D y rango del espectro de 200 a 2100 [nm], gracias a su láser HeNe 532 nm/17 mW y *DuoScan-HR*. El equipo está ubicado en el Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

3.3.9. Espectrofotometría UV-Visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

La Espectrofotometría UV-Visible por Reflectancia Difusa es una técnica analítica que se utiliza para medir la reflectancia de una muestra en función de la longitud de onda de la luz ultravioleta (UV) y visible. Su principio de funcionamiento consiste en irradiar la muestra con una luz de longitud de onda dentro del rango UV-Visible (típicamente dentro del rango de 200 - 800 [nm]) y recoger la luz reflejada desde un ángulo determinado. Dicha luz se puede considerar como la suma de dos componentes: reflectancia regular (o especular) que ocurre cuando la luz incide sobre una superficie plana y refleja con un ángulo equivalente al ángulo de incidencia; y la difusa (o no direccional) que la luz índice sobre una superficie irregular, por lo que la luz reflejada es el resultado de múltiples reflexiones y refracciones [86].

Mediante esta técnica y el método de Kubelka-Munk, es posible estimar la brecha de energía óptica de materiales. Este parámetro refiere a la energía mínima necesaria para excitar un electrón desde el nivel de energía más bajo (la banda de valencia) al nivel de energía más alto (la banda de conducción) [86].

A partir del espectro obtenido, se utiliza el método de Tauc (Ec. 35) para relacionar el coeficiente de absorción molar α y la energía de transición de la banda prohibida (E_g).

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad \text{Ec. 35}$$

Donde A es una constante de proporcionalidad, hv es la energía del fotón incidente y n un coeficiente que depende en el tipo de transición electrónica, siendo n 1/2, 3/2, 2 o 3 para transiciones directas permitidas, indirectas permitidas, directas prohibidas e indirectas prohibidas, respectivamente.

El valor de la brecha de energía de los nanomateriales se estimó mediante la función F(R) de Kubelka-Munk, que está relacionada con la reflectancia difusa (R) de la muestra de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Ec. 36}$$

Si el coeficiente de absorción α no depende de la longitud de onda, entonces es proporcional a F(R) , y se obtiene:

$$(F(R)hv)^{1/n} = \hat{A}(hv - E_g) \quad \text{Ec. 37}$$

Para la determinación del *band-gap*, se realiza el gráfico de Tauc con la corrección de Kubelka-Munk, graficando $(F(R)hv)^{1/n}$ vs hv. Luego, se determina el rango donde ocurre una transición lineal (segmento Tauc) y a partir de este se extrapola hasta encontrar el corte con el eje x corresponde al valor de E_g .

Las muestras se midieron en un Espectrofotómetro Thermo Scientific TM modelo Evolution 220, ubicado en el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

3.3.10. Espectroscopía UV-Visible para determinación de tintas

La Espectroscopía UV-Visible para la Determinación de Tintas es una técnica analítica utilizada para caracterizar tintas y colorantes mediante la medición de la absorbancia de luz ultravioleta-visible (UV-Visible) por parte de las moléculas presentes en la muestra. Esta técnica es especialmente efectiva en soluciones que presentan color, sin embargo, es útil para cualquier especie cuyas transiciones electrónicas de valencia sea en el rango de longitudes de onda de radiación electromagnética entre ultravioleta o el visible [77].

Su principio de funcionamiento consiste en incidir un haz de luz que es controlado en su longitud de onda mediante un filtro monocromador, el cual barre el rango de luz visible y ultravioleta. Cuando la luz pasa a través de una solución de tinta, dispuesta en una cubeta de cuarzo, algunas moléculas absorben selectivamente ciertas longitudes de onda de esta luz, mientras que otras la dejan pasar sin ser absorbidas. Una vez realizada la medida, la radiación llega a un detector y con esto el equipo entrega la absorbancia de la muestra, que corresponde a una medida relativa del haz de luz incidente con respecto al haz de luz excedente, de la forma:

$$Abs = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad Ec. 38$$

La absorbancia de la luz por parte de la solución de tinta se relaciona con la concentración de las moléculas presentes en la muestra y la longitud del camino óptico que recorre la luz a través de la muestra [87]. Esta relación se describe por la Ley de Lambert-Beer, que establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración (C) y al camino óptico (l) y al coeficiente de extinción molar (ϵ) mediante la ecuación:

$$Abs_{\lambda_{max}} = \epsilon l C \quad Ec. 39$$

Previo a las mediciones de absorbancia de la solución de tinte de interés, se requiere absorbancia del solvente para ajustar una línea base que permita descartar la interacción del solvente con la muestra. Además, se debe realizar una curva de calibración que consiste en determinar la absorbancia de soluciones de concentración conocida para obtener un set de datos linealizables que cumpla con la ley de Lambert-Beer, procedimiento que se detalla en la sección 3.4.3.

Las mediciones fueron realizadas en un Espectrofotómetro Jasco V-530 UV-Vis de UV-Visible ubicado en Laboratorio de Catálisis perteneciente al Departamento de Ingeniería Civil Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

3.4. Ensayos adsorción-desorción

En este apartado se describe el procedimiento de adsorción, desorción, reciclabilidad y técnicas analíticas utilizadas en los diversos estudios llevados a cabo para evaluar el comportamiento de adsorbente de cada uno de los materiales que comprende este trabajo.

3.4.1. Ensayos adsorción

Las pruebas de adsorción son realizadas utilizando los materiales UiO-66-NH₂ y Ti₆-Zr-UiO66-NH₂. Para todas las pruebas se utiliza una carga de adsorbente de 1 [g/L], específicamente 100 [mg] en 100 [ml] de tinte de concentración 10 [mg/L].

Para llevar a cabo los ensayos se comienza agregando la solución de 100 [ml] a un vaso precipitado recubierto con aluminio para mantener condiciones de oscuridad, el cual se ubica sobre una placa agitadora. Luego, con la agitación encendida, se agregan los 100 [mg] del material adsorbente y comienza el tiempo del ensayo. Se van tomando pequeñas alícuotas (4 ml) de la muestra por periodos de tiempo constantes hasta el final del experimento. Las muestras son centrifugadas a 6.000 rpm por 10 minutos y posteriormente se mide la absorbancia en el equipo Jasco V-530 a 553 [nm], para determinar la absorbancia en cada tiempo.

3.4.2. Ensayos desorción

La desorción del tinte adsorbidos en la superficie del material fue también evaluada. Para esto, considerando el carácter catiónico del tinte utilizado, se utiliza una solución de HCl/Etanol (1:9 v/v) [59].

Para llevar a cabo el proceso de desorción, se recupera el polvo tras el proceso de adsorción mediante centrifugación a 6.000 rpm por 10 minutos. Luego, se realiza un lavado con agua destilada fresca por centrifugación a las mismas condiciones anteriores. El adsorbente que se recupera de los tubos de centrífuga, que se encuentra humedecido con agua, se agrega a 100 [ml] de solución de HCl/Etanol y se deja agitando durante 2 horas. Finalmente, se toma una muestra, se centrifuga a 6.000 rpm por 10 minutos y se mide la absorbancia en el equipo Jasco V-530 UV-Vis de UV-Visible a 553 [nm], para determinar la absorbancia al final del proceso.

3.4.3. Curva de calibración

Para determinar la variación en la concentración de la tinta contaminante durante los ensayos, es necesario realizar una curva de calibración que relacione la absorbancia con la concentración. Para su realización, se preparó un set de soluciones a distintas concentraciones entre 0,25-10 [mg/L]. Luego, mediante un espectrofotómetro (UV-Visible) el espectro de absorbancia fue medido, mostrando el máximo de absorción para la Rodamina B ~ 553 [nm]. Finalmente, se obtuvo una curva de calibración que relaciona la absorbancia obtenida con la concentración del colorante (ver Ilustración 55 del Anexo B).

3.4.4. Determinación de su capacidad de adsorción

En base a los resultados obtenidos, los valores obtenidos de concentración de equilibrio son procesados para obtener la capacidad de adsorción definida como:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad \text{Ec. 40}$$

Donde C_0 y C_{eq} son las concentraciones iniciales y de equilibrio correspondientemente, V corresponde al volumen de solución y m la masa de adsorbente utilizado [88].

3.4.5. Reciclabilidad

La regeneración y reciclabilidad del adsorbentes es un proceso crítico en aplicaciones prácticas a gran escala. Por tanto, se evalúa la reciclabilidad de uno de los materiales utilizados, mediante ciclos de adsorción y desorción.

El proceso de adsorción se lleva a cabo de manera similar como se encuentra en la sección 3.4.1, sin embargo, esta vez solo se toma una muestra al inicio y final del proceso. Para asegurarse que se llega al equilibrio, la adsorción se deja durante la noche (15 horas).

Una vez terminada la adsorción, se procede con la desorción como se menciona en la sección 3.4.2. Los adsorbentes regenerados se lavaron 4 veces con agua mediante centrifugación para neutralizar el pH y se recuperaron como adsorbentes nuevos mediante secado a vacío a 120°C por al menos 2 horas. Se repite el procedimiento detallado de adsorción-desorción y se evalúa la reutilización del adsorbente hasta por 4 ciclos.

3.5. Ensayos fotocatalíticos

En este apartado se describe el montaje del reactor fotocatalítico, procedimientos y técnicas analíticas utilizadas en los diversos estudios llevados a cabo para evaluar el comportamiento fotocatalítico de cada uno de los materiales que comprende este trabajo de investigación.

3.5.1. Implementación de un reactor fotocatalítico.

Para el estudio de la capacidad para degradar tintes a través de un proceso fotocatalítico, se implementa el montaje mostrado en la Ilustración 20. Los procedimientos realizados se realizaron bajo lámpara ultravioleta utilizando una ampolla UV 365 [nm] de 115 [V] y 100 [W] sin filtro de luz visible.

Para el uso de lámpara UV se utiliza además una caja acrílica acondicionada con una puerta y pestillo, forrada con Lámina Sun-Gard de Interfilm®, para aislar el procedimiento de la luz exterior.

Las pruebas se realizan en un reactor de vidrio de 500 [ml] con chaqueta enfriadora diseñado especialmente para este trabajo por el Laboratorio de Catálisis perteneciente al Departamento de Ingeniería Civil Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Para agitar la solución durante el procedimiento se utiliza un agitador magnético que se ubica dentro del reactor.



Ilustración 20: Montaje para los procedimientos realizados bajo Lámpara UV.

3.5.2. Reacción de degradación de tintas modelo

En todas las pruebas realizadas se prepara solución de Rodamina B (1 litro) a una concentración de 10 [mg/L] [89], y una carga de fotocatalizador de 0,25 [g/L]. Más en detalle, se masan 50 [mg] de fotocatalizador y se agrega un volumen de 200 [ml] de solución de tinte. La mezcla es sonicada entre 5 minutos en condiciones de oscuridad en un baño de ultrasonido.

Antes de llevar a cabo los estudios fotocatalíticos, el primer paso es una optimización de los parámetros de adsorción en la oscuridad, con la finalidad de obtener el tiempo de equilibrio de adsorción-desorción para cada uno de los sólidos. Para esto, se agrega la solución del tinte con el fotocatalizador al reactor y, en oscuridad, se toman pequeñas alícuotas (4 ml) de la muestra por periodos de tiempo constantes hasta el tiempo final de la fase de adsorción. Estas alícuotas son centrifugadas para separar la solución contaminante del sólido y luego medir su absorbancia. Se determina que el tiempo en que demora en llegar al equilibrio es prolongado, por lo que las muestras se dejan un total de 15 horas de oscuridad.

Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción-desorción en oscuridad (15 horas), para llevar a cabo los estudios de actividad se comienza a irradiar luz desde la lámpara UV-A y se toman pequeñas alícuotas (4 ml) de la muestra por periodos de tiempo constantes hasta el final del experimento (8 horas). Las muestras son centrifugadas a 6.000 rpm por 10 minutos y posteriormente se mide la absorbancia para determinar la concentración en cada tiempo.

En base a los resultados obtenidos, se calcula la eficiencia de la degradación a través de la siguiente ecuación [90]:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) \cdot 100\% \quad \text{Ec. 41}$$

Donde η representa el rendimiento en porcentaje y C_0 y C_f corresponden a las concentraciones inicial y final de la solución utilizada en el ensayo respectivamente, calculadas a partir de la curva de calibración (ver Ilustración 55 del Anexo B).

4. Resultados y discusiones

Los resultados de los ensayos de la presente tesis se han dividido en tres etapas de acuerdo con la metodología experimental. Primeramente, se muestran los resultados de las diferentes técnicas de caracterización realizadas a las muestras de Zr-MOF (UiO66-NH₂), óxido de grafeno, Ti-Zr-MOF (Ti20-Zr-UiO66-NH₂, Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂) y de los materiales híbridos (Ti20-Zr-UiO66-NH₂/GO y Ti40-Zr-UiO66-NH₂/GO). Luego, se presentan los resultados de los ensayos de remoción de Rodamina B mediante adsorción de los materiales Zr-MOF y Ti-Zr-MOF, incluyendo el proceso de reciclabilidad del mejor material adsorbente. Finalmente, se describen los resultados obtenidos de los ensayos fotocatalíticos de los materiales sintetizados.

4.1. Síntesis y caracterización

4.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

De las primeras técnicas de caracterización que se realizan a los materiales es la difracción de rayos X, pues permite demostrar que los cristales obtenidos de la síntesis corresponden efectivamente al MOF deseado. Se realizan las mediciones de los materiales en polvo, en el rango de 5 a 50° de 2θ . En la Ilustración 21 se presenta el patrón de DRX para el Zr-UiO66-NH₂.

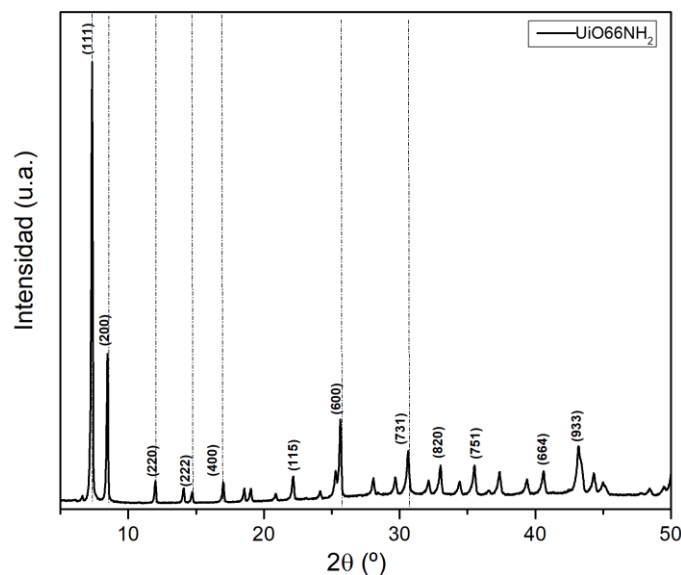


Ilustración 21: Patrón de DRX de la muestra UiO66-NH₂.

La muestra presenta como única fase cristalina el Zr-UiO66-NH₂, la cual es caracterizada por presentar picos de difracción en $2\theta = 7,4^\circ, 8,4^\circ, 12,1^\circ, 14,8^\circ, 17,1^\circ, 25,6^\circ, 33,1^\circ$, asociados a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 2), (4 0 0), (6 0 0) y (7 3 1), respectivamente, de acuerdo con trabajos previamente reportados [52],[91].

Como muestra la Ilustración 21, el material contiene las posiciones de las reflexiones presentes en el patrón reportado en bibliografía y además presenta picos agudos, lo que evidencia un alto grado de cristalinidad del MOF sintetizado. Luego, los resultados indican una correcta síntesis del material y, que no habría impurezas en su estructura.

Para poder evaluar la cristalinidad de los materiales Ti-Zr-MOF, se grafica la intensidad en escala logarítmica, de forma que sea más fácil comparar los resultados de los diferentes materiales sintetizados. En la Ilustración 22 se presentan los patrones.

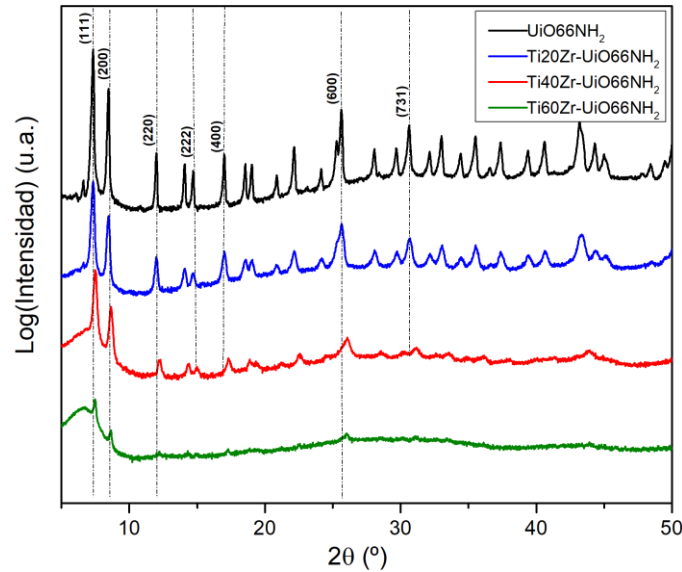


Ilustración 22: Patrón de DRX en escala logarítmica de los materiales UiO66-NH₂, Ti20-Zr-UiO66-NH₂, Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂.

Se observa que para las muestras Ti20-Zr-UiO66-NH₂ y Ti40-Zr-UiO66-NH₂ siguen observándose picos principales de difracción en $2\theta = 7,4^\circ, 8,4^\circ, 12,1^\circ, 14,8^\circ, 17,1^\circ, 25,6^\circ, 33,1^\circ$, sin embargo, la intensidad del pico se ve disminuida, lo que indica una menor cristalinidad. A su vez, en la muestra Ti40-Zr-UiO66-NH₂ se observa el corrimiento en 2θ de algunos de estos picos lo cual también puede asociarse a mayor amorfización. De todos modos, se considera con estos resultados que porcentajes bajos de dopaje de Ti en reemplazo de Zr, no afectan considerablemente la estructura del cristal.

Para el caso del material Ti60-Zr-UiO66-NH₂ es posible solo ver 4 picos característicos, asociados a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 2) y (6 0 0). Además, se observa una banda ancha entre los ángulos 7° y 15° , lo que se relaciona con una mayor amorfización del material. Esto puede deberse a que una alta proporción de Ti inhibe la cristalización, perturbando la estructura alrededor de los centros metálicos causada por la introducción de iones Ti.

Respecto a los materiales híbridos Ti20-Zr-UiO66-NH₂/GO y Ti40-Zr-UiO66-NH₂/GO, nuevamente se presenta el patrón de DRX en escala logarítmica, para poder comparar con sus MOF respectivos sin óxido de grafeno (GO). En la Ilustración 23 se presentan los correspondientes patrones.

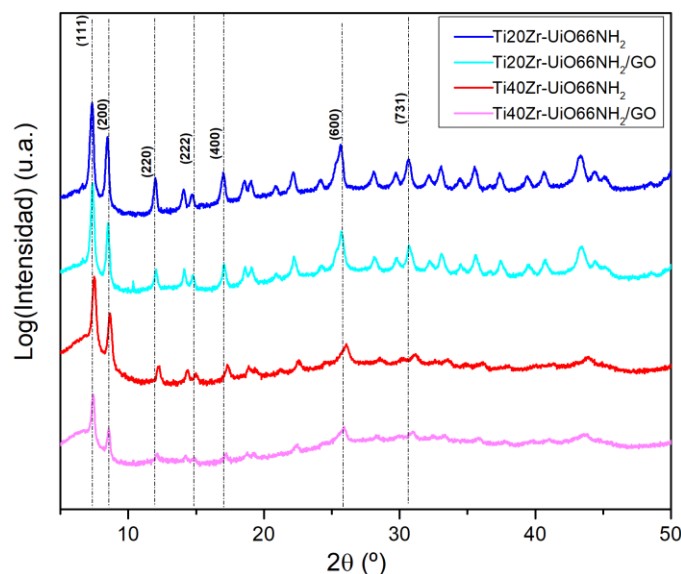


Ilustración 23: Patrón de DRX en escala logarítmica de los materiales $Ti_{20}\text{-Zr-UiO66-NH}_2$, $Ti_{40}\text{-Zr-UiO66-NH}_2$, $Ti_{20}\text{-Zr-UiO66-NH}_2/\text{GO}$ y $Ti_{40}\text{-Zr-UiO66-NH}_2/\text{GO}$.

Notar que el patrón de DRX del óxido de grafeno no se presenta de forma individual pues tiene un solo pico en $2\theta \approx 9^\circ$, asociado al plano (1 1 1) [74]. Este coincide con los picos principales del Zr-MOF, por lo que no se debería observar otro plano adicional en el material híbrido. Luego, al igual que su Ti-Zr-MOF respectivo, los materiales híbridos presentan los *peaks* característicos asociados al Zr-MOF. No se observan diferencias considerables entre el Ti-Zr-MOF y el material híbrido, por lo que se considera que un bajo porcentaje (5%) de óxido de grafeno al momento de la síntesis, no afecta la formación del cristal.

4.1.2. Espectroscopía de absorción en el Infra Rojo (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja (FT-IR) es una técnica analítica que permite estudiar la estructura molecular y la composición de la muestra, específicamente da información sobre la presencia de diferentes enlaces o grupos funcionales en el material.

En la Ilustración 24 se presenta el espectro FT-IR Zr-UiO66-NH₂, en el que distinguen distintas bandas espectrales correspondientes a las características estructurales del material. Las bandas a 1400-1767 cm^{-1} se atribuye a los grupos funcionales carboxílicos de UiO-66-NH₂, en particular la banda 1658 cm^{-1} se atribuye al estiramiento C=O. Las bandas 1573 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} están asociadas a vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de grupos O-C-O. La banda en 1256 cm^{-1} corresponde al enlace C-N entre el carbono aromático y el nitrógeno. Por último, por bibliografía se ha demostrado que las bandas entre 800–600 cm^{-1} se puede atribuir al grupo de Zr-O y que también se puede encontrar bandas cercanas al 480 cm^{-1} asociadas a las vibraciones Zr-O [92], [93], [94].

Como se muestra en la Ilustración 24, la muestra presenta las bandas asociadas respecto a lo que se reporta en bibliografía. No se tienen bandas asociadas al ligando del MOF, por lo que la

reacción ocurre de forma completa o en el caso de quedar trazas de este, son retiradas en los lavados que se realiza con DMF.

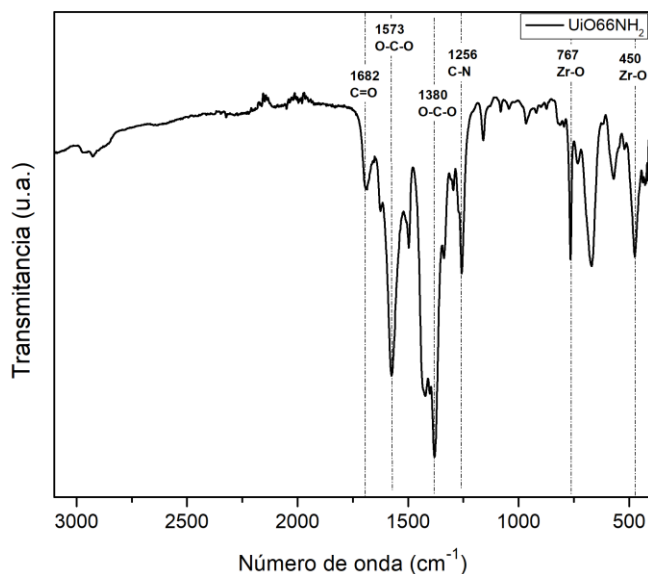


Ilustración 24: Espectro FT-IR del MOF $UiO66-NH_2$ sintetizado.

Para poder comparar el espectro FT-IR de los Ti-Zr-MOF, se opta por graficar entre los $2500-500\text{ cm}^{-1}$ pues se tienen las principales bandas asociadas al material. En la Ilustración 25 se presentan los espectros correspondientes.

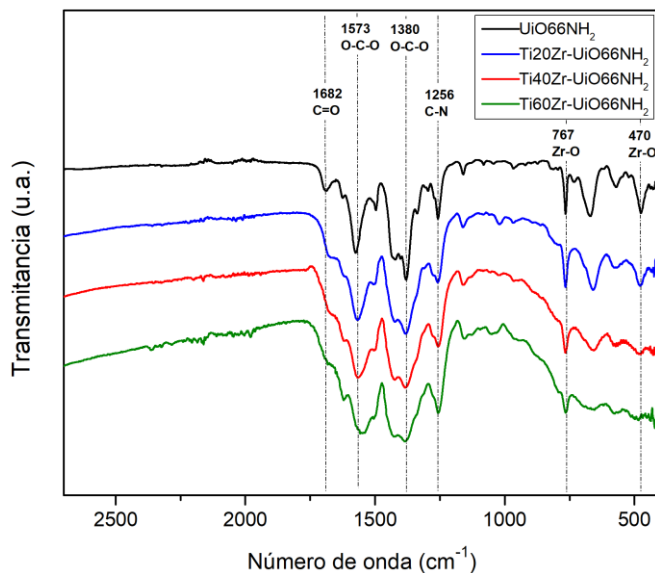


Ilustración 25: Espectro FT-IR de los materiales $UiO66-NH_2$, $Ti20-Zr-UiO66-NH_2$, $Ti40-Zr-UiO66-NH_2$ y $Ti60-Zr-UiO66-NH_2$.

Se observa que no hay cambios significativos en las bandas asociadas a los enlaces con carbono, pues en todos los casos se mantiene el ligando de la estructura y solo se realiza reemplazo de los centros metálicos. Respecto a las bandas asociadas a los metales, por referencia entre $400-$

800 cm^{-1} se asocia a vibraciones Ti-O [95], las cuales no se identifican en el espectro a bajos porcentajes de titanio. Sin embargo, las bandas asociadas a las vibraciones de enlaces Zr-O si presentan cambios, disminuyendo gradualmente acorde aumenta el porcentaje de titanio, lo que da evidencia del reemplazo de iones Ti por Zr.

Respecto al material híbrido, mediante FT-IR no es posible identificar una diferencia considerable respecto a su MOF respectivo sin GO. Esto se debe a que el espectro FT-IR del oxido de grafeno (Ilustración 56 del Anexo C.1) presenta bandas asociadas a enlaces que también presenta el MOF, como la banda C=O, por ejemplo. Luego, mediante esta técnica no es posible evaluar la correcta preparación del material híbrido. De todas formas, el espectro se encuentra en la Ilustración 57 del Anexo C.2.

4.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para el estudio de la morfología de los cristales se utiliza la microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Ilustración 26 se presentan imágenes SEM del Zr-MOF UiO66-NH₂ a diferentes escalas. En las dos superiores, se observa que los cristales están bastante aglomerados, pero bien definidos, lo que permite identificar claramente la forma de octaedro regular, junto con una distribución uniforme de tamaños. Por otro lado, analizando a una escala nanométrica con las dos imágenes inferiores, se observan cristales de forma octaédrica bien definidos y cuyo tamaño es menor a 500 [nm].

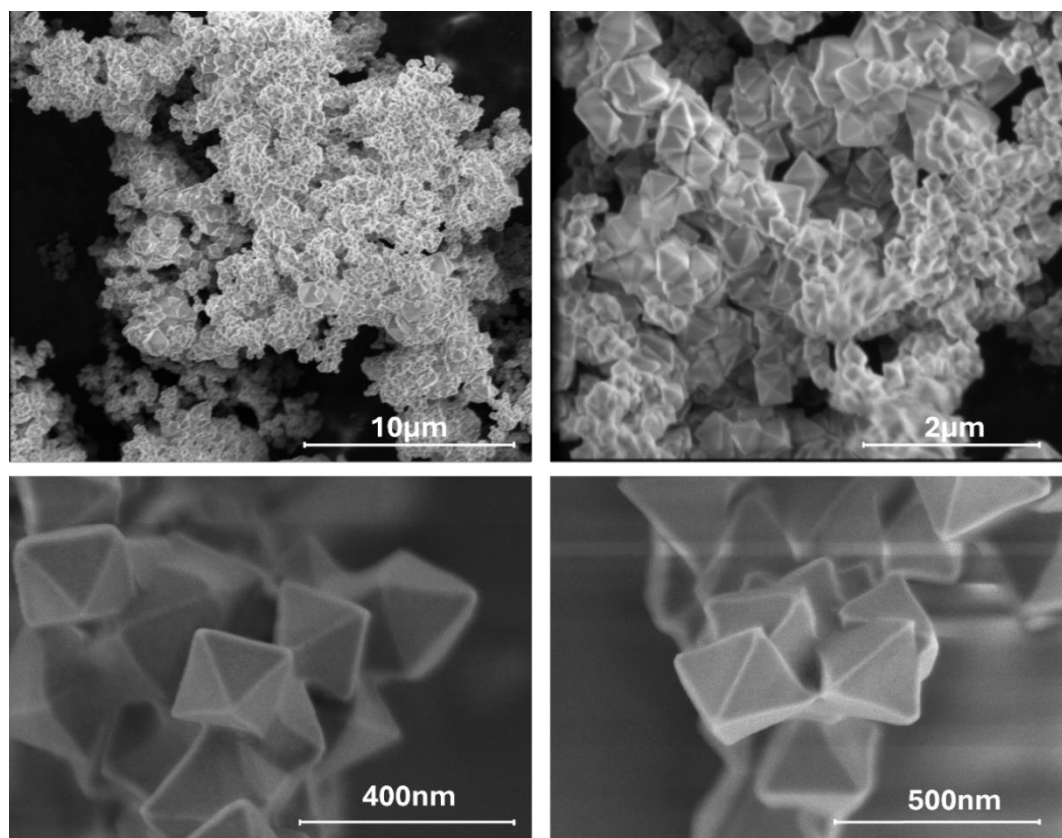


Ilustración 26: Imágenes SEM del Zr-MOF UiO66-NH₂ a diferentes escalas.

En la Ilustración 27 se muestra la distribución de tamaño de partícula, la cual indica que sigue una distribución de tamaño log-normal, tabulada a partir de la medición de 400 partículas de diversas imágenes. A partir de este resultado se puede observar que las nanopartículas se encuentran mayormente entre 200-500 [nm] y que se tiene un promedio de tamaño de partícula de 400 ± 131 [nm].

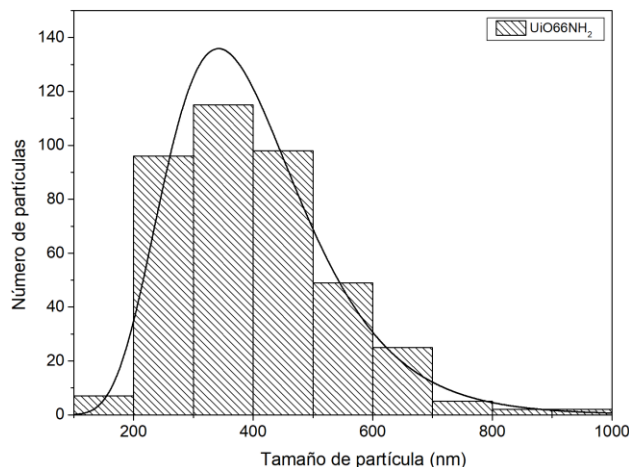


Ilustración 27: Distribución de tamaño de partículas del Zr-MOF UiO66-NH₂.

Con respecto al material Ti20-Zr-UiO66-NH₂, en la Ilustración 28 se presentan sus imágenes SEM. Se observa nuevamente material aglomerado pero esta vez la distribución de tamaños no es uniforme. Se ven cristales octaédricos de mayor tamaño, cercano a 500 [nm], bien definidos, como los que se observan en la muestra del UiO66-NH₂. Sin embargo, alrededor de estos cristales se presentan cristales de menor tamaño, cercano a 100 [nm], cuya forma mantiene la estructura de octaedro, pero menos definida.

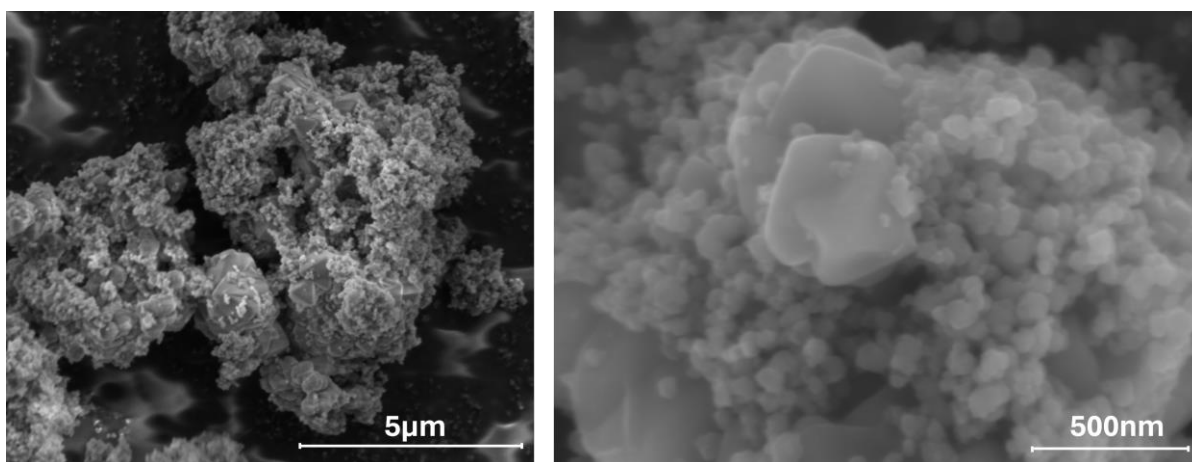


Ilustración 28: Imágenes SEM del MOF Ti20-Zr-UiO66-NH₂ a 5 μm y 500 nm de escala.

Como se obtienen dos promedios de tamaños diferentes, se realiza la distribución de tamaño log-normal para ambos casos (pequeños y grandes). En la Ilustración 29 se presentan estos resultados, donde se desprende que el promedio de partículas pequeñas es de 100 ± 42 [nm], mientras el de partículas grandes de 464 ± 94 [nm].

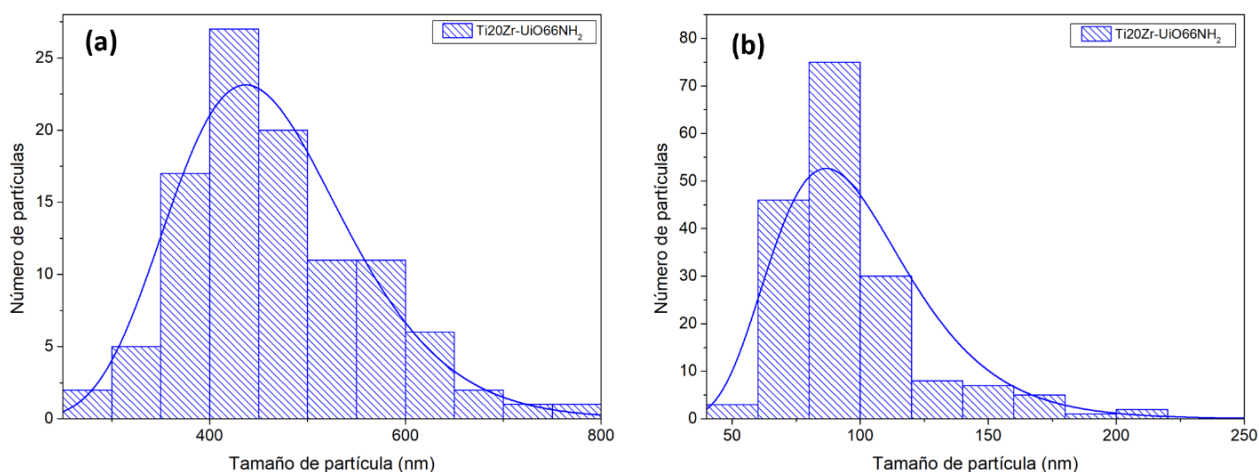


Ilustración 29: Distribución de tamaño de partículas (a) pequeñas, (b) grandes del MOF Ti₂₀-Zr-UiO₆₆-NH₂.

En la Ilustración 30 se presentan imágenes SEM del MOF Ti₄₀-Zr-UiO₆₆-NH₂. Se puede notar que a diferencia de la muestra anterior hay una distribución de tamaños uniforme, con partículas aglomeradas de pequeño tamaño cuya forma de octaedro es menos definida que el caso del Zr-MOF. Pese a la aglomeración y menor definición de las partículas se sigue distinguiendo cada partícula una de otra.

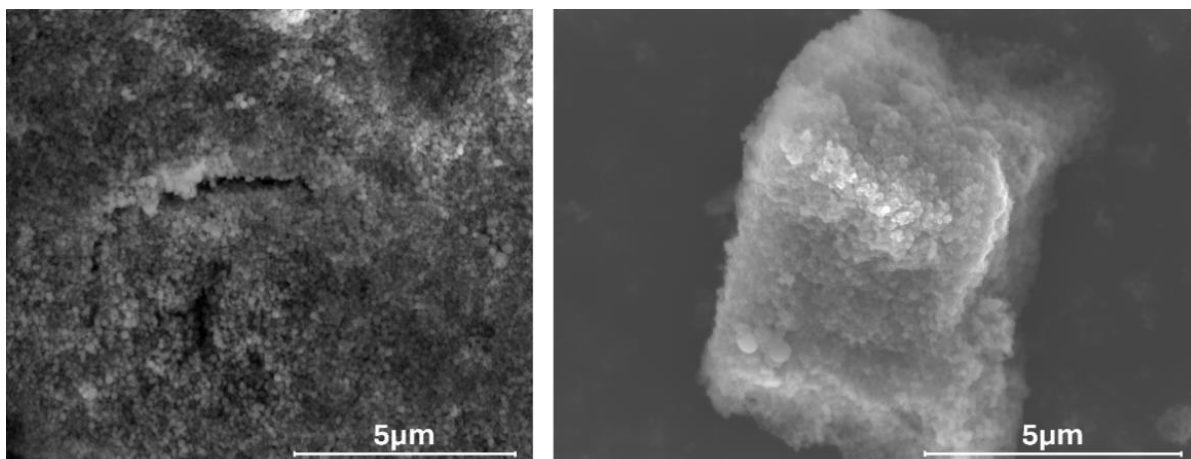


Ilustración 30: Imágenes SEM del MOF Ti₄₀-Zr-UiO₆₆-NH₂ a 5 μm de escala.

La distribución de tamaño de partícula de la muestra Ti₄₀-Zr-UiO₆₆-NH₂ se presenta en la Ilustración 31. Se observa que las partículas tienen tamaños predominantes entre 80-120 nm, con un promedio de 108 ± 22 [nm].

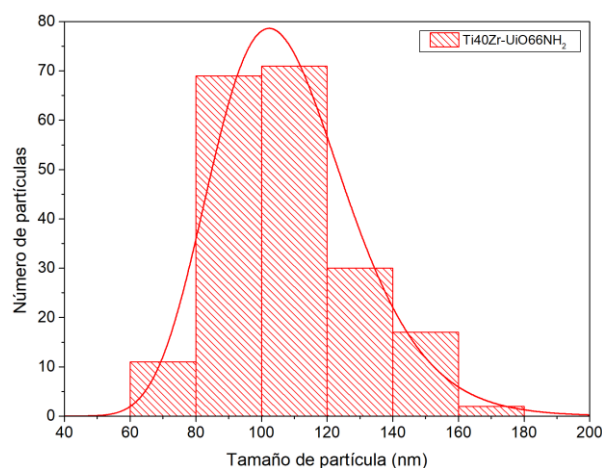


Ilustración 31: Distribución de tamaño de partículas del MOF $Ti_{40}Zr-UiO_{66}NH_2$.

El último material Ti-Zr-MOF corresponde al $Ti_{60}Zr-UiO_{66}NH_2$, cuyas imágenes SEM se presentan en la Ilustración 32. En este caso es difícil observar cristales independientes unos de otros, sino que se ve como una porosidad de material particulado. A una menor escala (200 [nm]) se ven partículas poco definidas y aglomeradas. En este caso, no se realiza una distribución de tamaño de partículas por la dificultad de diferenciar unas de otras. De todos modos, se considera que pese a ser amorfas son de menor tamaño que el caso del $Ti_{40}Zr-UiO_{66}NH_2$.

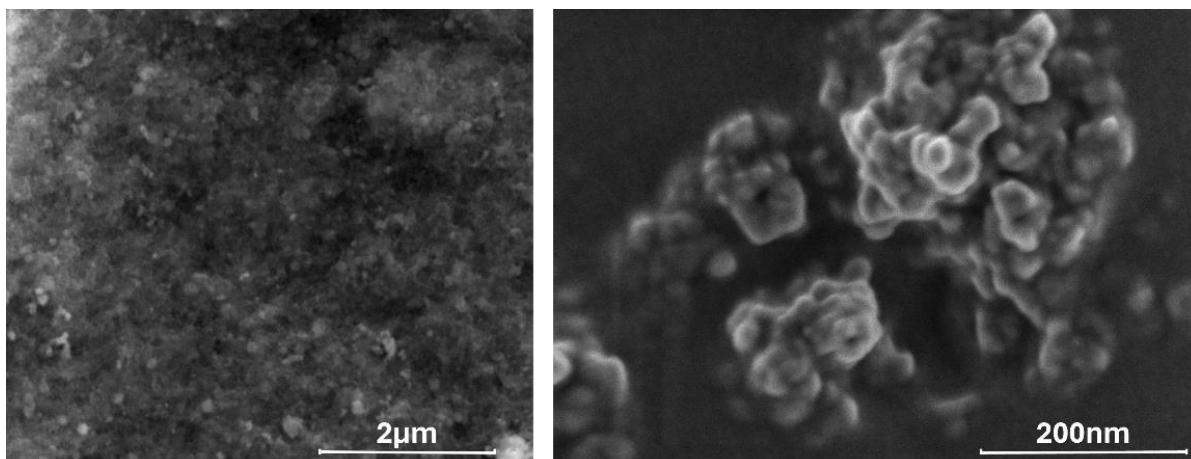


Ilustración 32: Imágenes SEM del MOF $Ti_{60}Zr-UiO_{66}NH_2$ a 5 μm y 200 nm de escala.

Para los materiales híbridos se tienen las imágenes SEM de $Ti_{20}Zr-UiO_{66}NH_2/GO$ y $Ti_{40}Zr-UiO_{66}NH_2/GO$ en la Ilustración 33 (a) y (b) respectivamente. En ambos materiales se puede distinguir claramente entre las láminas de óxido de grafeno y los cristales de Ti-Zr-MOF. Además, se observa que en los materiales híbridos hay un recubrimiento, que se podría denominar homogéneo, del Ti-Zr-MOF sobre el GO. Esto debido a que en la medición se observaron muy pocas zonas de GO no cubierto por el Ti-Zr-MOF. Respecto específicamente a la forma de los cristales, en ambos materiales híbridos, el tamaño y morfología se mantiene con la observada para el Ti-Zr-MOF. Luego, corroborando lo obtenido por difracción, la presencia de un bajo porcentaje de GO en la síntesis (*in situ*) no provoca cambios significativos en la estructura del cristal.

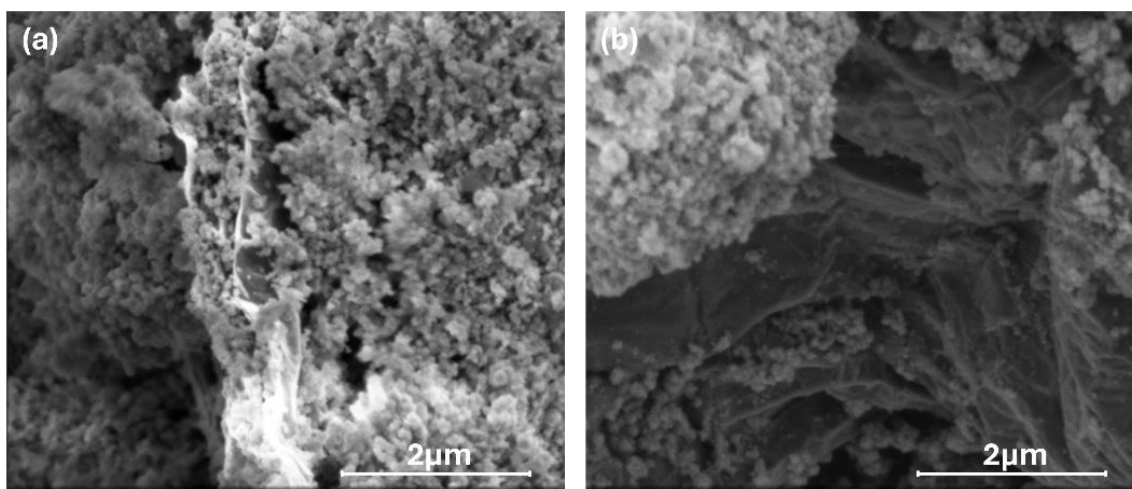


Ilustración 33: Imágenes SEM (a) $Ti_{20}\text{-Zr-UiO66-NH}_2/GO$ y (b) $Ti_{40}\text{-Zr-UiO66-NH}_2/GO$.

4.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Continuando con el estudio de morfología, se realiza la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para los materiales de Ti-Zr-MOF. El objetivo es ver a escala nanométrica las partículas de menor tamaño, junto con realizar análisis de composición químico elemental, específicamente mapeo, para identificar la distribución de los elementos Ti y Zr en los cristales.

En la Ilustración 34 se presentan imágenes TEM de los materiales $Ti_{20}\text{-Zr-UiO66-NH}_2$ y $Ti_{40}\text{-Zr-UiO66-NH}_2$ a escala nanométrica en campo claro (BF). Respecto a la morfología se observa lo presentado con las imágenes SEM, que a medida que se aumenta el porcentaje de Ti las partículas se tornan amorfas y disminuyen su tamaño. Para el $Ti_{20}\text{-Zr-UiO66-NH}_2$ (Ilustración 34 (a)) se observan tamaños diferentes de partículas, siendo la de mayor tamaño de octaedros definidos. Para el $Ti_{40}\text{-Zr-UiO66-NH}_2$ (Ilustración 34 (b)) las partículas pierden definición y disminuyen su tamaño.

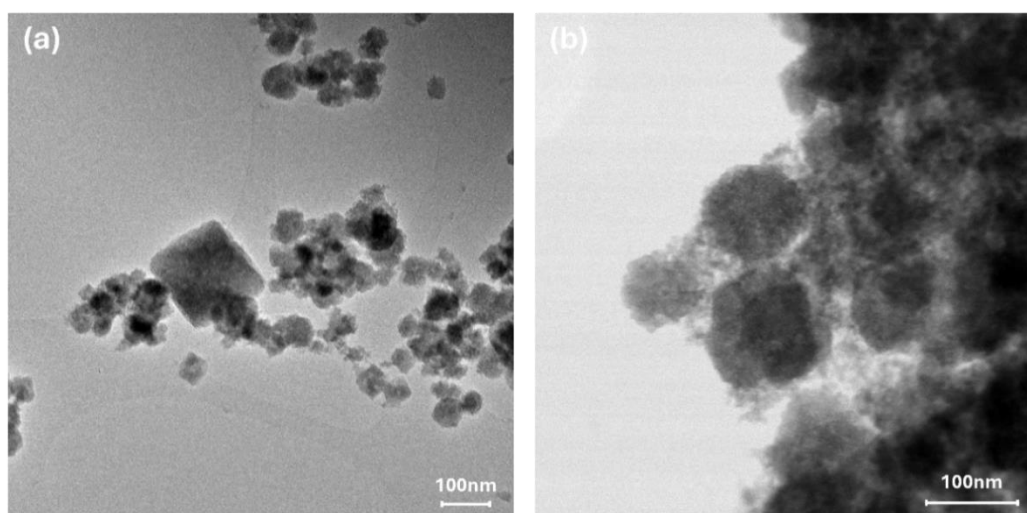


Ilustración 34: : Imágenes TEM de (a) $Ti_{20}\text{-Zr-UiO66-NH}_2$ y (b) $Ti_{40}\text{-Zr-UiO66-NH}_2$.

En la Ilustración 35 se presentan las imágenes TEM de la muestra Ti20-Zr-UiO66-NH₂ con su mapeo respectivo de los elementos de interés Zr y Ti. A modo general se observa una distribución homogénea de los elementos metálicos en los cristales. Además, se observan diferencias en el contraste de las partículas, lo que se asocia a que las partículas se encuentran aglomeradas y se posicionadas unas sobre otras.

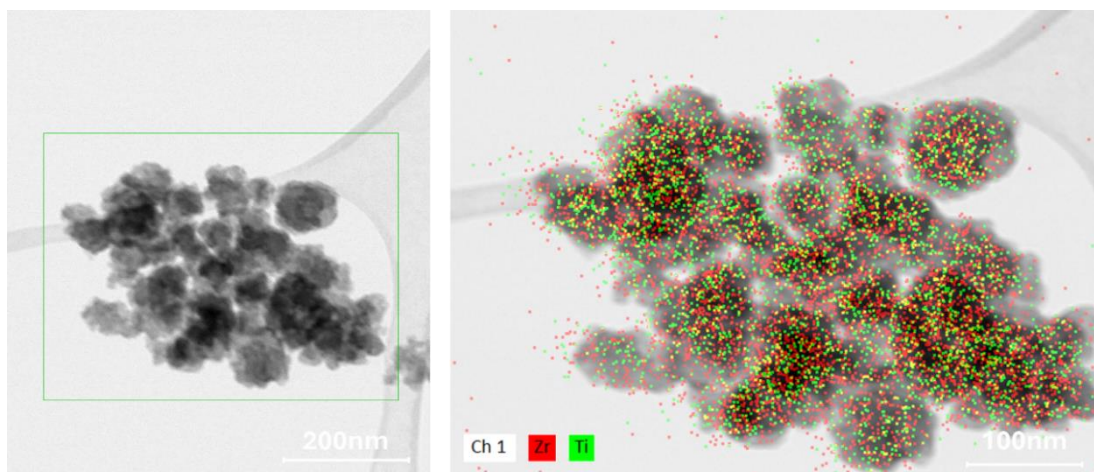


Ilustración 35: Imágenes TEM del MOF Ti20-Zr-UiO66-NH₂ con mapeo elemental de Zr y Ti.

Para el material Ti40-Zr-UiO66-NH₂ en la Ilustración 36 se presentan las imágenes TEM con su mapeo elemental de Zr y Ti. Nuevamente se observan diferencias de contraste de las partículas, en especial en las de mayor tamaño, lo que se asocia a aglomeración y posible recubrimiento del cristal por las partículas de menor tamaño. Además, se observa por el mapeo, que no hay segregación evidente de los elementos Zr y Ti. Sin embargo, se observa que el Ti se presenta de mayor forma en las partículas más pequeñas, mientras que el Zr se encuentra concentrado en las partículas de mayor tamaño.

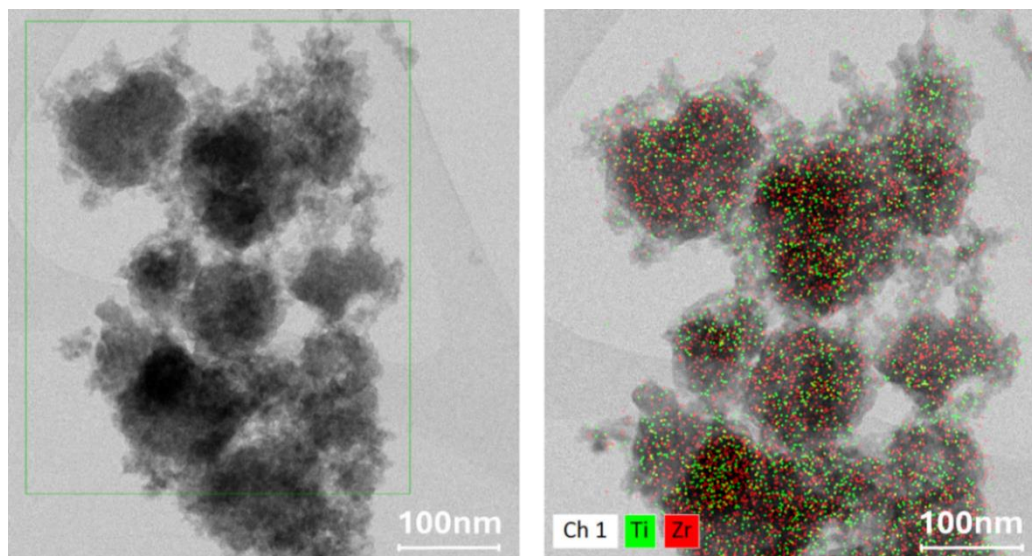


Ilustración 36: Imágenes TEM del MOF Ti40-Zr-UiO66-NH₂ con mapeo elemental de Zr y Ti.

En la Ilustración 37 se presentan las imágenes TEM de la muestra Ti60-Zr-UiO66-NH₂. Se observan partículas amorfas aglomeradas de pequeño tamaño, por debajo por 50 [nm], lo que dificulta distinguir una partícula de otra. En este material no fue posible realizar un mapeo debido a que el tamaño de partícula que genera inestabilidad en el equipo, lo que imposibilita la medición.

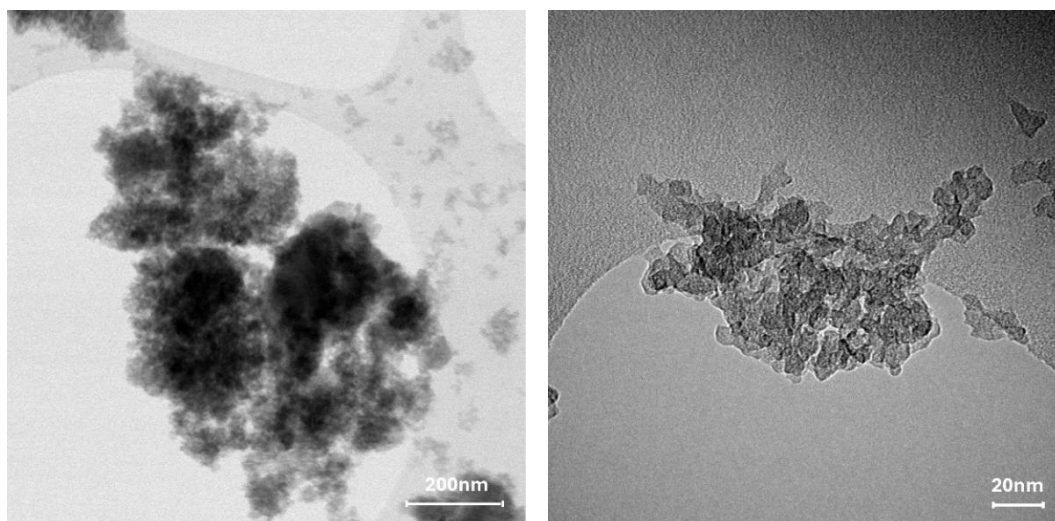


Ilustración 37: : Imágenes TEM del MOF Ti60-Zr-UiO66-NH₂.

4.1.5. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

La composición elemental de las muestras Zr-MOF y Ti-Zr-MOF fue determinada mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) utilizando el detector acoplado al microscopio electrónico de barrido (SEM) del equipo ubicado en la Facultad de Química y Farmacia. Los resultados de los porcentajes en peso y atómicos de los elementos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Porcentajes másico y atómico de los elementos presentes en Zr-MOF y Ti-Zr-MOF.

	Porcentaje másico						Porcentaje atómico					
	C	O	N	Zr	Ti	Cl	C	O	N	Zr	Ti	Cl
UiO66-NH₂	17,7	24,1	5,2	52,1	--	0,8	37,2	37,5	9,2	15,5	--	0,6
Ti20-Zr-UiO66-NH₂	28,9	26,7	6,0	35,8	2,3	0,5	47,4	34,1	8,3	9,0	1,3	0,4
Ti40-Zr-UiO66-NH₂	15,9	32,5	4,9	37,8	9,0	--	30,7	47,1	8,1	9,7	4,4	--
Ti60-Zr-UiO66-NH₂	15,0	37,0	5,2	29,7	12,0	--	27,6	50,9	8,1	7,6	5,3	--

Se puede observar que se presentan los elementos propios de la red metal orgánica (Zr,C,O,N) para el caso del Zr-MOF. En el caso de los Ti-Zr-MOF, con el aumento del porcentaje de titanio utilizado en la síntesis, se tiene un aumento del porcentaje de este elemento. Además, se encuentran en algunas de las muestras pequeñas cantidades de átomos de cloro, menores al 1%, proveniente del precursor $ZrCl_4$. La presencia de cloro puede estar asociada a deficiencias en la red, lo que se traduce en la formación de defectos en la estructura del MOF.

Para analizar la relación entre los centros metálicos y evaluar su reemplazo, en la Tabla 3 se presenta el porcentaje másico y atómico de la razón Ti/Zr. Se observa que el porcentaje atómico de Ti/Zr obtenido a partir del análisis elemental, se aproxima mejor al porcentaje de reemplazo realizado en la síntesis en base a la masa de precursores (sección 3.2.2). Considerando esto, para el Ti20-Zr-UiO66-NH₂ se tiene un valor menor al 20% fijado en síntesis, mientras que para el Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂ los porcentajes son mayores.

Tabla 3: Porcentaje másico y atómico de la razón Ti/Zr.

	% Masico de la razón Ti/Zr	% Atómico de la razón Ti/Zr
Ti20-Zr-UiO66-NH₂	6,4	14,3
Ti40-Zr-UiO66-NH₂	23,8	45,4
Ti60-Zr-UiO66-NH₂	40,4	69,8

Para el caso de los materiales híbridos, la composición elemental de las muestras no se ve considerablemente afectada respecto a los resultados ya observados para los Ti-Zr-MOF. Esto debido a que el óxido de grafeno se encuentra casi completamente recubierto y, por tanto, la medida de composición que realiza el equipo es al Ti-Zr-MOF. De todas formas, en la Ilustración 58 del Anexo C.3 se presenta una imagen de un material híbrido con su respectivo EDS, para evidenciar que en las zonas donde se observa GO libre este presenta una composición exclusiva de elementos carbono y oxígeno.

4.1.6. Área superficial (BET)

Una de las propiedades estudiadas en este trabajo es el área superficial específica, obtenida mediante el método de fisisorción de nitrógeno (Método BET). Específicamente se requiere comparar para los materiales tipo MOF, por lo que se mide para para los materiales Zr-UiO66-NH₂, Ti20-Zr-UiO66-NH₂, Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂.

La Ilustración 38 presenta las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los nanomateriales sintetizados, lo que permite identificar el tipo de isoterma mediante la forma de la curva y la presencia o no de histéresis.

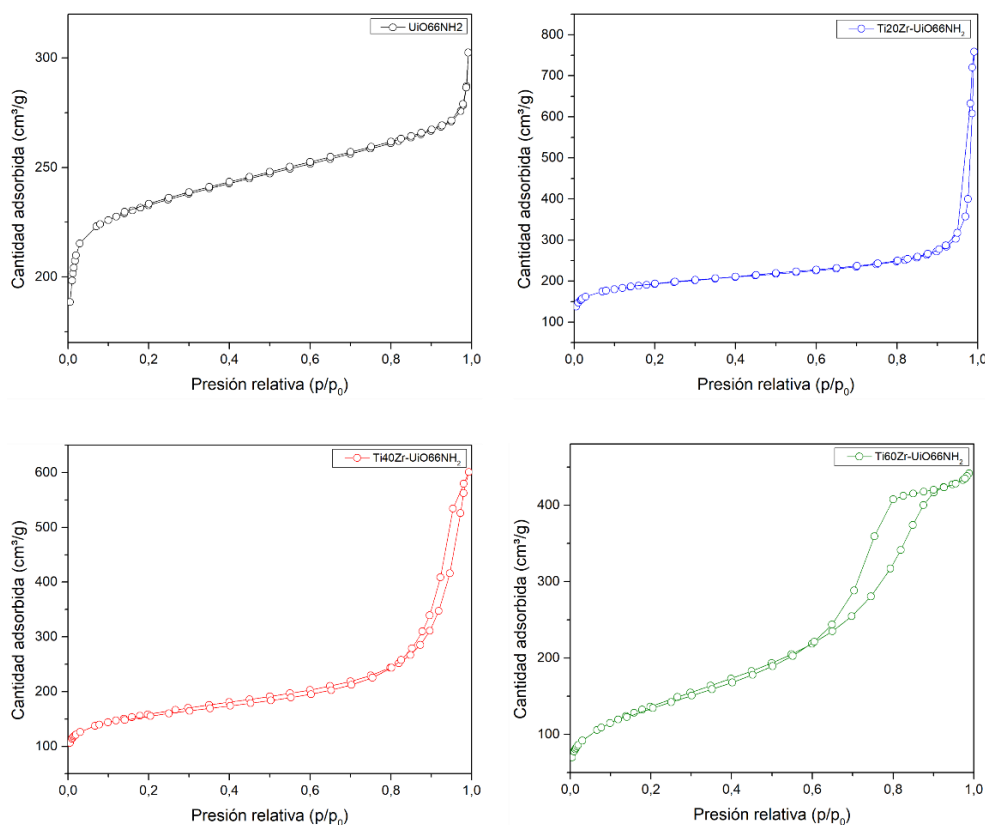


Ilustración 38: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los Zr-MOF y Ti.-Zr-MOF.

Respecto a la forma de la isoterma, se observa que el Zr-UiO66-NH₂ presenta una isoterma del tipo I, con un aumento considerable de la cantidad adsorbida a bajas presiones ($P/P_0 < 0,01$), característica de materiales microporosos. Sin embargo, se puede notar un cambio en la forma de la isoterma a medida que se incrementa el porcentaje de Ti. Se observa que el aumento de Ti incrementa también el fenómeno de histéresis, dando forma a una isoterma del tipo IV para el material Ti60-Zr-UiO66-NH₂, característica de materiales con mesoporos. Luego, el reemplazo de ciertos centros metálicos de Zr por Ti genera cambios considerables en la porosidad del material.

Si se considera el radio iónico de los centros metálicos se tiene que $Zr > Ti$, lo que hace sentido con la disminución de tamaño observada por microscopía (SEM y TEM) a medida que se aumenta el porcentaje de reemplazo de Ti. Luego, el considerable cambio de porosidad puede no estar solamente asociado al reemplazo de los centros metálicos, sino que puede existir un depósito de los cristales de menor tamaño o un taponamiento de estos mismos en los poros más pequeños.

Otro parámetro entregado por esta técnica es el área superficial específica, también conocida como área BET, y el volumen total de poros. Los MOF pueden tener diferentes tipos de poros, dependiendo de su estructura cristalina y de los ligandos y centros metálicos que lo componen, lo que les otorga gran versatilidad para diversas aplicaciones. En este caso, para el caso del volumen de poro se considera el volumen total medido a $P/P_0 = 0,99$, junto con el parámetro de volumen de poro acumulativo con un tamaño de poro menor a 1,56 [nm], ambos valores entregados el método DFT. Los resultados para las muestras Zr-MOF y Ti-Zr-MOF se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4: Resumen del área superficial específica BET, volumen total de poros y porcentaje de volumen de poro menor a 1,56 [nm].

	Area BET [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Porcentaje de volumen de poro < 1,56 [nm]
UiO66-NH ₂	944,4	0,4141	84,2%
Ti20-Zr-UiO66-NH ₂	719,8	0,4271	44,0%
Ti40-Zr-UiO66-NH ₂	574,6	0,5373	26,7%
Ti60-Zr-UiO66-NH ₂	498,3	0,6511	3,0%

La distribución del tamaño de poros revela la proporción de poros de diferentes tamaños presentes en la muestra. En la figura Ilustración 59 del Anexo C.4, se presentan las distribuciones de poro de los materiales Zr-MOF y Ti-Zr-MOF, corroborando lo presentado anteriormente respecto a que los materiales UiO66-NH₂ y Ti20-Zr-UiO66-NH₂ presentan microporos (diámetros <2 [nm]), mientras que los materiales Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂ presentan mayoritariamente mesoporos (diámetros entre 2-50 [nm]).

De los resultados de la Tabla 4 se puede notar que el área presentada por el Zr-MOF UiO66-NH₂ es de a 944 m²/g, con un volumen de poro de 0,41 [cm³/g], valores acordes a los reportados, donde se han encontrado máximos de 1.200 [m²/g] y 0,51 [cm³/g] [96]. Además, se observa que a medida que aumenta el porcentaje de Ti se tiene una disminución del área superficial y un aumento del volumen de poro. Respecto al porcentaje de volumen de poro de menor tamaño (<1,56 [nm]) se tiene que para el Zr-UiO66-NH₂ presenta un 84% de su volumen de poro, por poros pequeños. Sin embargo, con el aumento del porcentaje de Ti este va disminuyendo, llegando al caso del Ti60-Zr-UiO66-NH₂, donde solo 3% del volumen total de poro corresponden a poros pequeños. Esta información se condice con lo que se observa de las isotermas y la distribución del tamaño de los poros, donde el material cambia de microporoso a mesoporoso con el aumento del Ti, y puede estar relacionado a lo mencionado previamente que los cristales de menor tamaño obstruyen los poros pequeños del material.

4.1.7. Potencial zeta

Determinar la carga superficial es un parámetro importante para los procesos de adsorción, ya que el pH afecta la especiación de las especies iónicas, así como las características de la superficie de los absorbentes. Luego, las medidas de carga superficial de los materiales y la determinación punto de carga cero o conocido también como punto isoeléctrico (IEP) de los materiales Zr-MOF y Ti-Zr-MOF se realizaron evaluando el potencial zeta en función del pH.

En la Ilustración 39 se observa la variación del potencial zeta en función del Zr-MOF UiO66-NH₂, cuyo punto de carga cero (IEP) se encuentra a pH 6, lo que se condice con valores reportados

entre pH 6 y 7 [96]. Luego, para mejorar la adsorción, si se desea remover tintes catiónicos se debe trabajar sobre pH 6 y para tintes aniónicos bajo pH 6.

El cambio de la carga superficial viene dado por la estructura de la red, específicamente por el tipo de ligando (ácido amino tereftálico). En ambiente ácido ($\text{pH} < 6$) se tiene el ligando protonado, debido a la captura de protones por parte de: los grupos amino, convirtiéndose en grupos NH_3^+ ; y de los carboxilatos, pasando a grupos ácido carboxílico COOH , lo que se traduce en una carga superficial positiva. Además, a pH extremadamente ácidos se tiene desintegración parcial o total del ligando, por lo que la carga superficial que se mide es prácticamente la del centro metálico (Zr^{+4}). Por otra parte, en solución básica ($\text{pH} > 6$) el ligando se desprotona y, por tanto, el grupo amino permanece como NH_2 y los grupos carboxílicos se convierten en grupos ion carboxilatos COO^- , lo que puede generar una carga negativa.

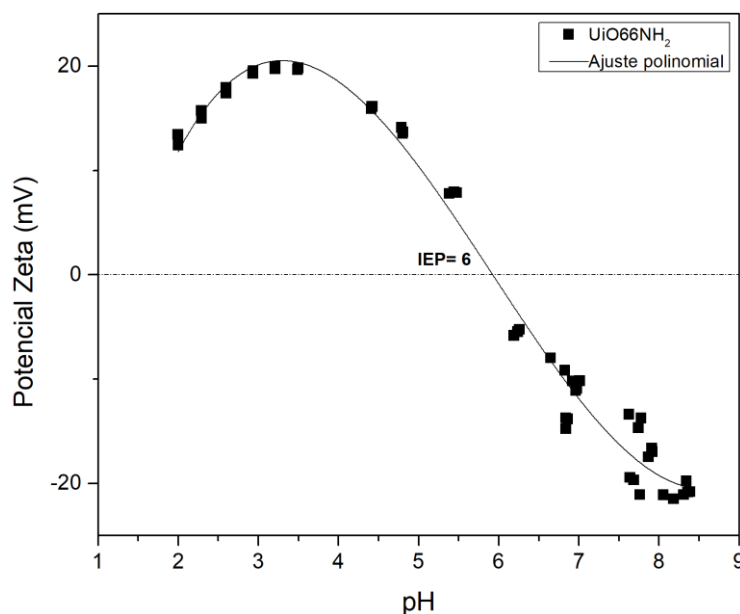


Ilustración 39: Potencial Z del material UiO66-NH₂.

Para el caso de los Ti-Zr-MOF, sus potenciales Z en función del pH se presentan en la Ilustración 40. Se observa que en el Ti20-Zr-UiO66-NH₂ el punto de carga cero no se ve afectado significativamente con la adición de un 20% de Ti, sin embargo, la forma de la curva si presenta cambios importantes, siendo menos pronunciada que el caso del Zr-MOF. Para el caso de los materiales Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂ hay una disminución del punto de carga cero llegando a un pH cercano a 5 en ambos casos, y como ocurre en el caso anterior la curva cambia su forma, tendiendo a la horizontal con la adición de titanio.

Este cambio en la forma de la curva se puede asociar a un cambio en la química superficial del material, la cual afectan las propiedades de la superficie, la distribución de carga y la estabilidad del material. En este caso, la curva tendiendo a la horizontal, podría indicar una estabilización de la carga superficial a diferentes condiciones de pH. A medida que se incorpora más Ti en el MOF, la cantidad de centros metálicos de Ti en la superficie aumenta, y al tener una química diferente al Zr, puede alterar la distribución de cargas en la superficie del material.

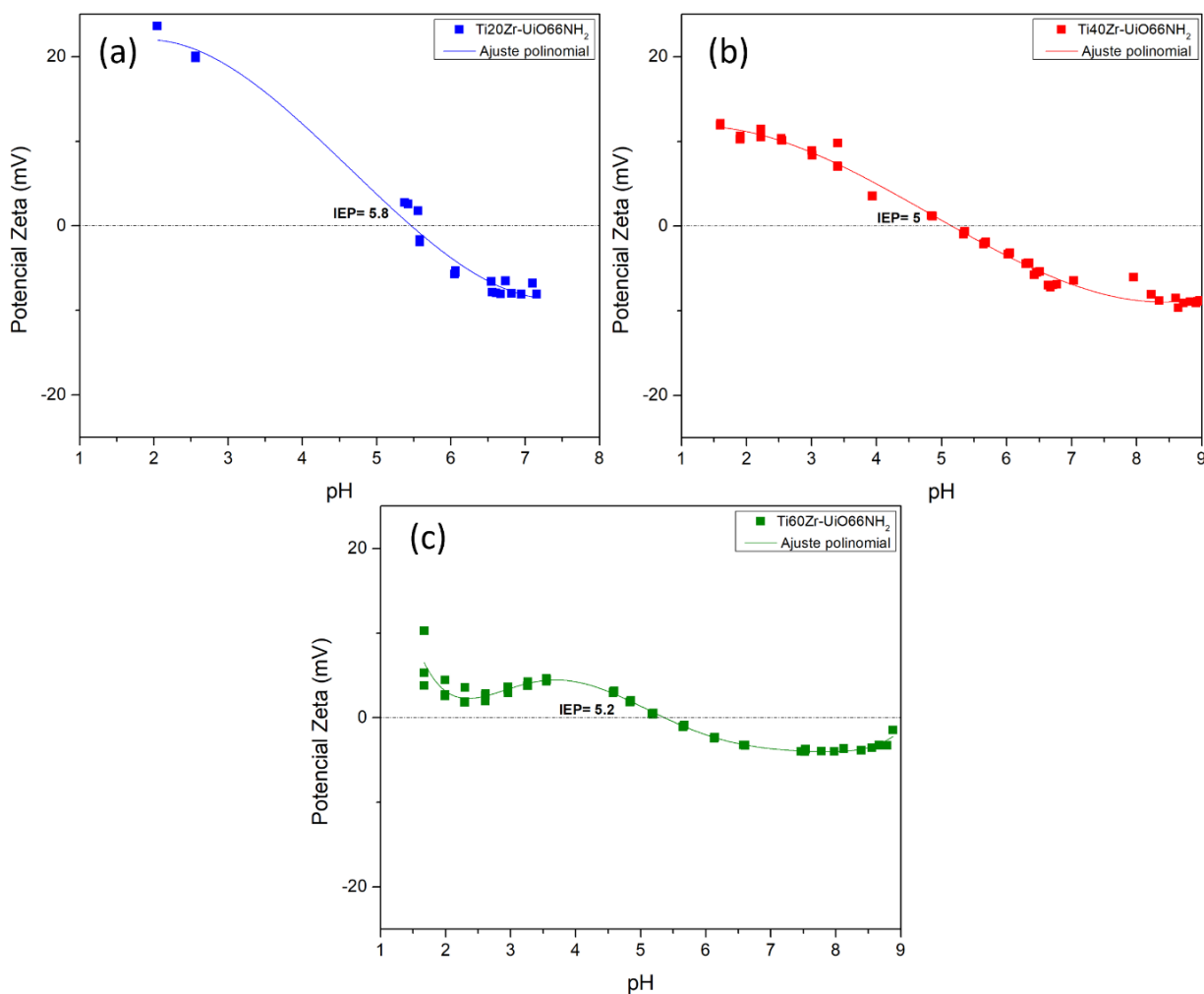


Ilustración 40: Potencial Z de los materiales (a) $Ti_{20}Zr-UiO_{66}NH_2$, (b) $Ti_{40}Zr-UiO_{66}NH_2$ y (c) $Ti_{60}Zr-UiO_{66}NH_2$.

Es importante destacar que para los experimentos de adsorción se trabaja a un pH fijo. El tinte es preparado con agua destilada por lo que el pH inicial es cercano a 5.8, sin embargo, se comprueba experimentalmente midiendo el pH, que la adición de los MOF modifica el pH de la solución. Para determinar el valor inicial de los experimentos, se agrega el MOF respectivo y se espera varios minutos hasta que se estabilice la medición, con lo que se determina que el pH inicial del ensayo de todas las muestras es cercano a pH 4. A este pH el UiO66-NH₂ tiene un potencial de +18,7 [mV], el Ti20-Zr-UiO66-NH₂ de +11,5 [mV], el Ti40-Zr-UiO66-NH₂ de +4,5 [mV] y el Ti60-Zr-UiO66-NH₂ de +4,2 [mV]. Es importante conocer los potenciales al pH de trabajo pues como se menciona previamente, esto indica la carga superficial que tiene el material y por tanto se puede analizar su afinidad con el tinte de interés.

Para las medidas de potencial Z en materiales porosos, el valor que se entrega es un promedio entre la carga externa superficial y la de los poros, los cuales pueden tener cargas distintas. En este caso, se considera que, al pH de trabajo de la solución, el UiO66-NH₂ tiene una carga positiva considerable; mientras que, Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y el Ti60-Zr-UiO66-NH₂ se podrían considerar prácticamente neutros.

4.1.8. Espectroscopia raman

La espectroscopia Raman es una herramienta ampliamente utilizada para la caracterización de productos de carbono, especialmente considerando el hecho de que los enlaces carbono-carbono producen altas intensidades Raman, permitiendo identificar con esta técnica las diversas formas estructurales de redes de hibridación (sp^1 , sp^2 y sp^3) que puede presentar el carbono.

Para el óxido de grafeno (GO) se espera ver dos bandas principales en el espectro Raman, la primera denominada banda D que se encuentra cercano al 1355 cm^{-1} y se asocia al grado de desorden y defectos y desórdenes en la estructura del grafeno, debido a la presencia de numerosos grupos funcionales oxigenados que presenta en la superficie. La segunda banda, denominada G, se encuentra por entre $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ y se debe al estiramiento del enlace sp^2 de átomos de carbono hibridados [97], [98].

En la Ilustración 41 se presenta el espectro Raman de la muestra sintetizada de óxido de grafeno. Se puede observar ambas bandas (D y G) en las posiciones correctas, por lo que se concluye una correcta síntesis.

Otro parámetro importante analizar a partir del gráfico, es la relación entre la intensidad relativa de la banda D en comparación con la banda G (I_D/I_G), pues indica el grado de oxidación y la cantidad de defectos presentes en el óxido de grafeno. Un aumento en la relación I_D/I_G generalmente sugiere un mayor grado de defectos y oxidación. Como se presenta en la Ilustración 41 la relación $I_D/I_G=0.98$, lo que se condice con lo reportado en bibliografía [99].

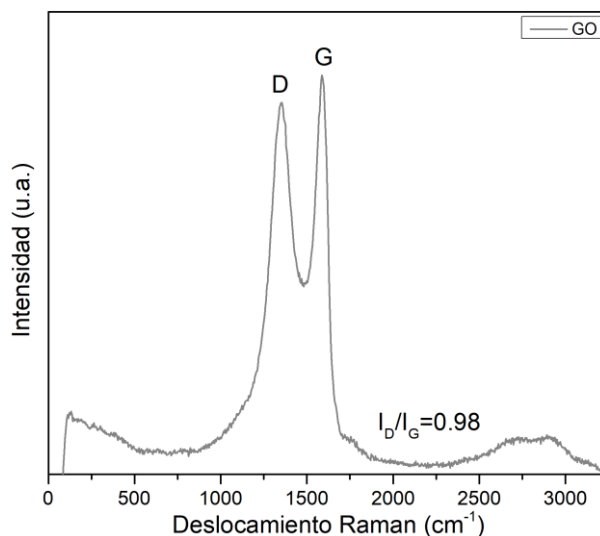


Ilustración 41: Espectro Raman de la muestra de óxido de grafeno (GO).

Esta medida no se realiza para los Zr-MOF, Ti-Zr-MOF ni para los materiales híbridos, pues se prioriza su uso para caracterizar el óxido de grafeno. De todas formas, se considera interesante como proyección utilizar esta herramienta para profundizar la caracterización de los materiales sintetizados.

4.1.9. Band gap óptico

En esta sección se presenta el desarrollo realizado para determinar la energía de banda prohibida de cada una de las muestras, mediante el método gráfico de Tauc descrito en la sección 3.3.9. Este método utiliza la ecuación siguiente (Ec. 42) para relacionar la energía E de la luz irradiada con su longitud de onda λ en [nm].

$$E \text{ (ev)} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}} \quad \text{Ec. 42}$$

Posteriormente, con los datos graficados correctamente, se busca alguna zona de ascenso o descenso de la función en la que los datos se comportan linealmente, según lo expuesto por el método de Tauc. Se traza una recta que extrapole estos datos hasta al neutro de la ordenada para encontrar el valor del *band-gap* óptico. En los gráficos presentados en la Ilustración 42 se presentan los resultados de este método, donde la recta extrapolada se representa con una flecha de color rojo y el valor de la brecha de energía (E_g) se encuentra rotulado.

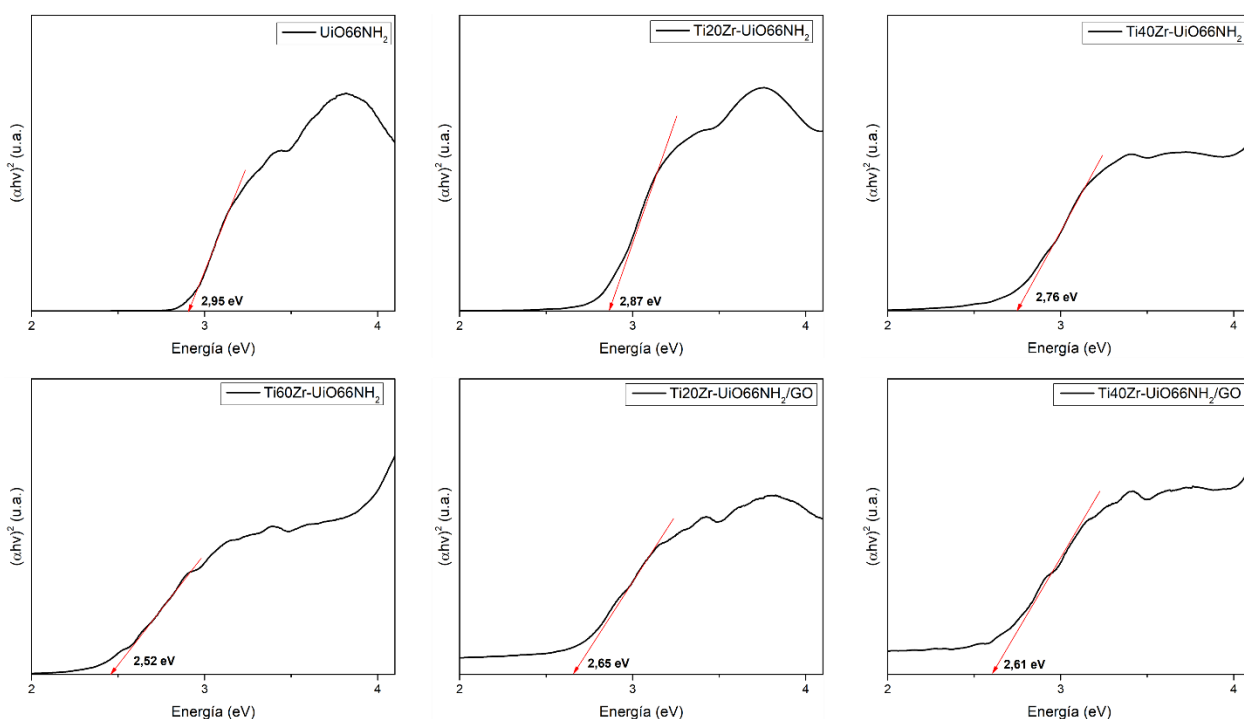


Ilustración 42: Espectroscopía UV de Reflectancia Difusa para los materiales sintetizados.

En la Tabla 5 se presenta un resumen de la brecha de energía de banda prohibida calculada a partir de los gráficos para cada uno de los materiales sintetizados, junto a la longitud de onda respectiva para cada uno de estos valores. Resulta importante mencionar que al ser un método gráfico tiene errores asociados, y por tanto los valores obtenidos esperan ser solo una estimación de la brecha de energía.

Tabla 5: Band-gap calculados mediante el método gráfico de Tauc y su respectiva longitud de onda de excitación.

	Band-gap óptico (E_g) [eV]	Longitud de onda [nm]
UiO66-NH₂	2,95	420,27
Ti20-Zr-UiO66-NH₂	2,87	431,99
Ti40-Zr-UiO66-NH₂	2,76	449,21
Ti60-Zr-UiO66-NH₂	2,52	491,99
Ti20-Zr-UiO66-NH₂/GO	2,65	467,85
Ti40-Zr-UiO66-NH₂/GO	2,61	475,02

En los resultados obtenidos se observa una tendencia a disminuir el valor de E_g a medida que se aumenta el porcentaje de Ti. Algunos trabajos han reportado que esto puede atribuirse a un estrechamiento del band gap debido a la hibridación de los estados electrónicos de Zr y Ti. Para el caso del Zr-MOF la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB) están compuestas por estados 3d del Zr, mientras que la VB y CB del material dopado, están ocupadas por estados 3d del Zr que están ligeramente hibridados con estados 2p del Ti, para lograr la modulación de los bordes de la banda, reduciendo así el valor de la brecha de energía [12].

Respecto a los materiales híbridos, se observa que la presencia de GO provoca una disminución del valor de la banda prohibida, lo que se asocia con una alteración de las propiedades ópticas. Esto puede deberse a varias razones, entre las cuales se incluye la interacción entre los grupos funcionales del GO, como los carboxilatos, y los centros metálicos (Ti y Zr) del MOF, o con sus ligandos [72]. Además, la incorporación de GO podría introducir defectos en la red cristalina, creando estados intermedios que facilitan la transición de electrones. Notar, que la disminución de la brecha de energía se asocia además al desplazamiento de las bandas de conducción y de valencia, y por tanto, no solo afecta a la energía mínima necesaria sino el tipo de reacciones de especies oxigenadas que pueden ocurrir.

Estos valores de E_g se relacionan con longitudes de onda con el rango de luz visible (entre 400 y 700 [nm]), por lo que sugiere que es posible activar los materiales utilizando luz visible. Sin embargo, considerando que los valores se encuentran cercanos al límite con el rango de UV-A (315-400 [nm]), que la brecha de energía calculada es una estimación de la energía de transición requerida, y que la luz que se dispone es de este tipo, se opta por probar todos los materiales con luz ultravioleta de 365 [nm].

4.1.10. Conclusiones de las caracterizaciones

A partir de los resultados y discusiones presentadas en esta sección, se desprenden las siguientes conclusiones:

De la difracción de rayos X se obtiene una única fase cristalina correspondiente al material UiO66-NH₂. Con la adición de un bajo porcentaje de Ti (20% y 40%) se observa una disminución de la intensidad en los picos y por ende pérdida de cristalinidad. Para el caso del Ti60-Zr-UiO66-NH₂ solo se ven 4 picos principales y con baja intensidad, por lo que la adición de mayores porcentajes de Ti inhibe la cristalización. Por último, los materiales híbridos con GO presentan un patrón similar a su respectivo Ti-Zr-MOF, por lo que la presencia de un bajo porcentaje de GO en la síntesis no afecta la formación del cristal.

A partir de la espectroscopía de absorción en el Infra Rojo (FT-IR) se observa que para el UiO66-NH₂ se presentan las bandas espectrales reportadas asociadas a los enlaces de la red, y que además no quedan bandas asociadas a precursores del MOF. Para el caso de los Ti-Zr-MOF no se observan cambios significativos en el espectro, sin embargo, si se observa una leve disminución de las bandas asociadas a los enlaces Zr-O con el aumento del reemplazo de iones Ti por Zr. Para los materiales híbridos no es posible identificar una diferencia respecto a su Ti-Zr-MOF respectivo sin GO, debido a que el óxido de grafeno tiene bandas espectrales asociadas a enlaces que también presenta el Ti-Zr-MOF.

Respecto a la morfología de los materiales sintetizados, a partir de las imágenes SEM y la distribución de tamaños realizadas, para el Zr-UiO66-NH₂ se obtienen cristales octaédricos bien definidos de un tamaño promedio de 400 [nm]; en el caso del Ti20-Zr-UiO66-NH₂ se observan cristales octaédricos menos definidos de dos tamaños diferentes (464 [nm] y 100 [nm]); para el Ti40-Zr-UiO66-NH₂ se observan cristales de tamaño promedio 108 [nm] menos definidos; finalmente para el Ti60-Zr-UiO66-NH₂ se observa un material amorfo, en el que es difícil identificar una partícula de otra. Finalmente, para los materiales híbridos, se ve una correcta integración de ambos, en donde las láminas de GO se encuentran recubiertas por los Ti-Zr-MOF y se pudieron identificar pocas zonas de óxido de grafeno libre.

De las imágenes TEM, se corroboran las morfologías presentadas por SEM y el comportamiento que el aumento de porcentaje de Ti genera un efecto de reducción de tamaño, impidiendo la formación y el ordenamiento del cristal. Además, del análisis de composición elemental a través de mapeo, se concluye que los elementos metálicos (Zr y Ti) se encuentran distribuidos por todo el material. Sin embargo, se considera que el Zr se encuentra principalmente concentrado en las partículas de mayor tamaño, mientras que el Ti en las de menor tamaño.

Mediante los resultados de EDS, se confirma que solo hay elementos propios de la red (Zr,Ti,C,O,N), con la presencia de bajos porcentajes de Cl, menos a un 1%, asociados a trazas del precursor de ZrCl₄. Además, se corrobora que con la adición de Ti aumenta el porcentaje de este elemento en los cristales, dando un porcentaje atómico similar al porcentaje de reemplazo planteado a partir de la síntesis.

El estudio de porosidad y área de los materiales se realizó mediante análisis BET. De este se obtiene que el UiO66-NH₂ presenta una isoterma tipo I propia de material con microporos, pero a medida que se aumenta el porcentaje de Ti, se modifica la isoterma hacia una del tipo IV, correspondiente a materiales con mesoporos. Respecto a otros parámetros, se tiene que el área BET de los materiales disminuye con el aumento de Ti, mientras que el tamaño de los poros aumenta.

De las medidas de potencial zeta se obtiene una disminución del punto de carga cero (IEP) a medida que se agrega Ti y un cambio en la curva, siendo cada vez menos pronunciada y tendiendo a la horizontal. Este cambio podría indicar una estabilización de la carga superficial a diferentes condiciones de pH, asociado a una modificación de la química superficial del material.

Respecto a la espectroscopia raman, se confirma la correcta síntesis del óxido de grafeno, con la presencia de las bandas D y G en las posiciones reportadas y un grado de oxidación acorde al material. No se realiza esta técnica de caracterización para los MOF sintetizados.

Por último, de las medidas de la brecha de energía (E_g) se tiene una disminución de su valor a medida que se agrega Ti, lo cual puede atribuirse a un estrechamiento del band gap debido a la hibridación de los estados electrónicos de Zr y Ti. Con la adición de GO también se ve una disminución de la banda prohibida, por lo que hay una alteración de las propiedades ópticas del material. Esta disminución de la brecha de energía de los materiales se asocia además al desplazamiento de las bandas de conducción y de valencia y, por tanto, no solo afecta a la energía mínima necesaria, sino también a las reacciones de especies oxigenadas que pueden ocurrir. Los valores obtenidos se relacionan con longitudes de onda en el espectro visible, sin embargo, se encuentran cercanos al límite con luz UV-A, por lo que se decide usar esta última para los ensayos fotocatalíticos.

4.2. Ensayos adsorción-desorción

Posterior a la síntesis y caracterización de los materiales Zr-MOF y Ti-Zr-MOF, se estudia su capacidad como adsorbente de tintas, específicamente Rodamina B, según la metodología descrita en la sección 3.4. Se prepara una solución de carga 100 [mg] de material adsorbente disueltos en 100 [mL] (1:1) de Rodamina B (10 [mg/L]) y se deja en agitación bajo oscuridad durante todo el tiempo del ensayo, mientras se toman pequeñas alícuotas por periodos de tiempo constantes. La elección de la carga se realiza a partir de pruebas preliminares de adsorción, cuyo objetivo era minimizar el tiempo del proceso. Para el caso de la concentración de Rodamina B (10 [mg/L]) esta se fija de forma arbitraria para que coincida con la utilizada en el proceso de fotodegradación.

4.2.1. Adsorción y desorción

Los resultados de la cinética de adsorción del Zr-MOF y los Ti-Zr-MOF se presentan en la Ilustración 43, donde q_t [mg/g] representa la capacidad de adsorción, o en otras palabras la masa de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente, a un tiempo t [min].

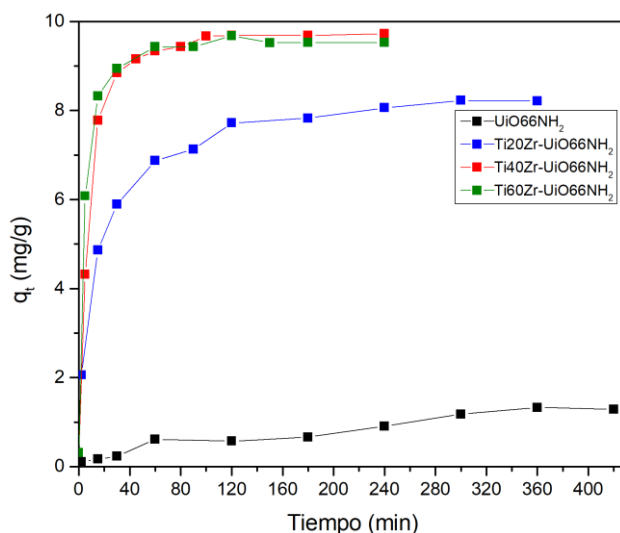


Ilustración 43: Estudio cinético de la capacidad de adsorción de los materiales UiO66-NH_2 , $\text{Ti20-Zr-UiO66-NH}_2$, $\text{Ti40-Zr-UiO66-NH}_2$ y $\text{Ti60-Zr-UiO66-NH}_2$.

Del estudio cinético se nota que el menor rendimiento de adsorción es del material Zr-UiO66-NH_2 , llegando a una capacidad de adsorción en el equilibrio q_e de aproximadamente 1,31 [mg/g], lo que corresponde a un 12% de remoción en 6 horas. Para el $\text{Ti20-Zr-UiO66-NH}_2$ se tiene un q_e de 8,3 [mg/g], lo que corresponde a una adsorción cercana a un 80% en 240 minutos (4 horas). Por último, para el $\text{Ti40-Zr-UiO66-NH}_2$ y $\text{Ti60-Zr-UiO66-NH}_2$ se tienen cinéticas de adsorción similares, llegando ambos al 90% de remoción ($q_e=9,7$ [mg/g]) en menos de 1 hora.

Otro punto importante que destacar es la forma de las curvas de adsorción que se presentan en la Ilustración 43. Se puede comparar el caso del $\text{Ti20-Zr-UiO66-NH}_2$ respecto a los otros dos de mejor rendimiento, que además de presentar un porcentaje menor de remoción también tiene una

curva menos pronunciada en los primeros minutos de experimento, lo que indica que el proceso es más lento que con los materiales Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂.

Para explicar el comportamiento observado es importante analizar los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones. Considerando el área BET, se observa que los materiales con menor área Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂ son los que presentan un mejor desempeño, por lo que se concluye que el área no es una característica determinante en el proceso. Si se considera el carbón activado comercial, material ampliamente utilizado para esta aplicación, se reportan áreas entre los 500-1500 m²/g [100], [101]. Por lo que, pese a que hay una disminución en el área con la adición del Ti, siguen siendo significativas para sus usos como materiales adsorbentes.

Luego, como el área no es una limitante, se considera que el proceso de la transferencia de masa de difusión a través de los poros puede serlo, ya que, se observa no solo una mejora en la cantidad absorbida en el equilibrio, sino una mayor rapidez del proceso a medida que se aumenta el tamaño de poros. Es relevante para la discusión considerar el tamaño de la molécula a adsorber, cuyas dimensiones se presentan en la Ilustración 9. Se observa una dimensión longitudinal de 1,5 [nm] y por tanto para tamaños de poros mayores a 1,5 [nm] es posible que la molécula se adsorba en este.

Analizando el Zr-UiO66-NH₂ se tiene como antecedente una alta área superficial (944 m²/g), un porcentaje de volumen total de poros del 84% que corresponden a poros menores a 1,5 [nm] y un potencial Z que al pH de trabajo de +18,7 [mV]. En base a esto, pese a tener una alta área, como sus poros son pequeños y la dimensión longitudinal de la rodamina es del mismo tamaño que el promedio de los poros, la adsorción presenta un bajo porcentaje, el cual puede estar asociado a adsorción a nivel superficial del cristal. Sumado a esto, como el tinte utilizado es catiónico y el potencial Z es de +18,7 [mV], la adsorción no se ve favorecida en términos de carga.

Para el material Ti20-Zr-UiO66-NH₂ se tiene una adsorción cercana al 80% pero en un tiempo de aproximadamente 4 horas. Entre sus caracterizaciones se tiene alta área superficial (720 m²/g) un 44% de poros pequeños y un potencial Z al pH de trabajo de +11,5 (mV). Considerando esto, pese a que hay poros pequeños y que el material sigue siendo microporoso, hay un porcentaje considerable de poros mayores a 1,5 nm, por lo que es posible adsorción de rodamina en estos. Sin embargo, como la presencia de poros pequeños es alta, el proceso difusivo es lento, que se condice con el tiempo de equilibrio del ensayo. Respecto al potencial Z, al ser positivo la adsorción no se encuentra en el pH óptimo, pero como se comentaba en la sección de caracterizaciones, la carga del poro puede ser diferente que la de la superficie, por lo que ocurre el proceso de todas formas.

Para los materiales Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂ sus caracterizaciones consideran una menor área que los anteriores, cercana a los 500 [m²/g]; una porosidad característica de materiales con mesoporos, con una distribución de tamaños entre 2-50 [nm]; y un valor de potencial Z al pH de trabajo positivo pero cercano al neutro. Con estas características el material tiene las condiciones de adsorber con rapidez en sus poros de mayor tamaño, sin embargo, a una condición de pH más favorable el proceso se vería aún más beneficiado, sobre todo si la adsorción es del tipo química.

Como los materiales Ti-Zr-MOF presentan porcentajes de remoción relevantes, se les realiza un proceso de desorción con HCl/Etanol como se indica en la sección 3.4.2. Para el cálculo de la eficiencia de desorción, se realiza un balance de masa de la cantidad de tinte adsorbida y en base a esto se determina la concentración de tinte máxima esperada en el medio luego del proceso de desorción. Los resultados de la eficiencia de adsorción y desorción se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6: Resumen de las eficiencias de adsorción y desorción.

	Eficiencia de adsorción (%)	Eficiencia de desorción (%)
UiO66-NH ₂	11,96	--
Ti20-Zr-UiO66-NH ₂	78,98	87,74
Ti40-Zr-UiO66-NH ₂	95,66	99,98
Ti60-Zr-UiO66-NH ₂	91,99	95,67

Se presenta la capacidad de adsorción comentada previamente, donde los materiales Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂ alcanzan por sobre un 90%. En términos de desorción estos mismos materiales son los que presentan el mayor porcentaje y, a nivel visual como se observa en la Ilustración 61 del Anexo D.1, recuperan prácticamente el color del material previo a la adsorción. Considerando que el Ti40-Zr-UiO66-NH₂ es el que presenta el mejor desempeño en términos de adsorción y desorción, es el material que se escoge para realizar pruebas de reciclabilidad.

Para continuar con el estudio de la cinética, se plantean los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, con el fin de evaluar cuál se ajusta y poder comparar las constantes cinéticas obtenidas. En la Ilustración 44 se presenta el gráfico del ajuste lineal de pseudo primer orden para los 4 materiales MOF estudiados, según lo expuesto en la sección 2.1.2.1 para el tiempo completo del experimento (a) y para un tiempo acotado de los primeros 60 minutos (b).

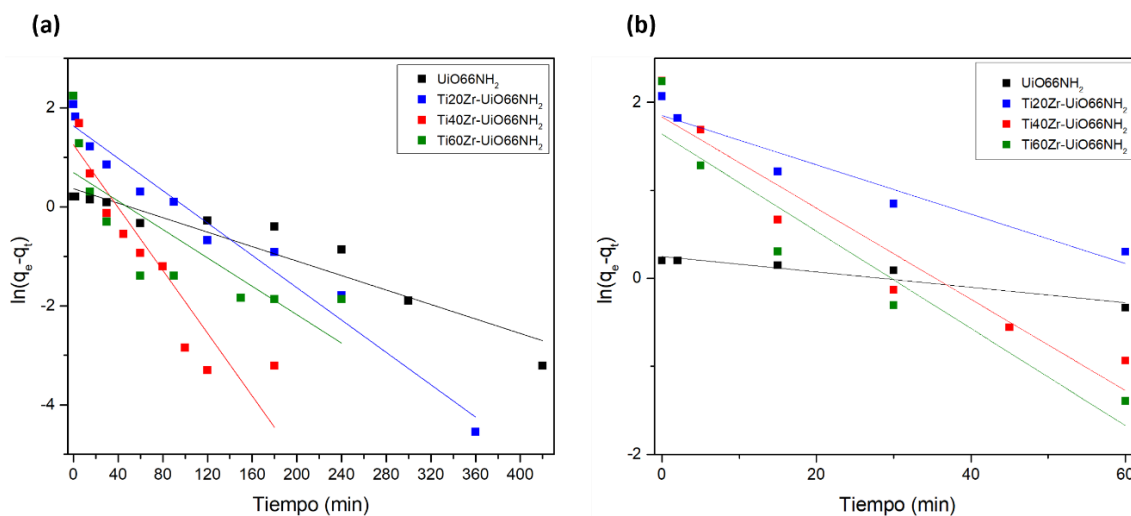


Ilustración 44: Ajuste lineal de la adsorción cinética por modelo de pseudo primer orden en (a) el tiempo completo de adsorción, (b) los primeros 60 minutos.

A partir de la gráfica se obtiene la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e [mg/g], la constante de velocidad de adsorción de pseudo primer orden k_1 [min^{-1}] y el valor de R^2 para determinar que tan bien se ajustan los datos experimentales al modelo. Estos valores se encuentran en la Tabla 7 para el rango completo de tiempo y en la Tabla 8 para los primeros 60 minutos.

Tabla 7: Parámetros calculados a partir del modelo de pseudo primer orden.

	Pseudo primer orden			
	$q_{e,\text{exp}}$ [mg/g]	q_e [mg/g]	k_1 [min^{-1}]	R^2
UiO66-NH₂	1,327	1,438	0,007	0,90
Ti20-Zr-UiO66-NH₂	8,227	5,117	0,016	0,97
Ti40-Zr-UiO66-NH₂	9,726	3,502	0,032	0,85
Ti60-Zr-UiO66-NH₂	9,680	1,991	0,014	0,61

Tabla 8: Parámetros calculados a partir del modelo de pseudo primer orden ($t=60$ minutos).

	Pseudo primer orden			
	$q_{e,\text{exp}}$ [mg/g]	q_e [mg/g]	k_1 [min^{-1}]	R^2
UiO66-NH₂	1,327	1,2819	0,0087	0,882
Ti20-Zr-UiO66-NH₂	8,227	6,3606	0,0280	0,910
Ti40-Zr-UiO66-NH₂	9,726	6,2541	0,0518	0,904
Ti60-Zr-UiO66-NH₂	9,680	5,1466	0,0552	0,868

Comparando los valores de q_e [mg/g] obtenidos experimentalmente a partir del gráfico presente en la Ilustración 43 con los del modelo de pseudo primer orden de la Tabla 7, se observa que son considerablemente diferentes. Lo cual, sumado a los bajos valores de R^2 , se considera los datos experimentales no se ajustan a este modelo todo el rango temporal. Sin embargo, si se considera un tiempo acotado al inicio del experimento, como los primeros 60 minutos de adsorción, se puede notar de la Tabla 8 que se aproximan de mejor forma los valores de q_e a los obtenidos experimentalmente y además se presenta un mejor valor de R^2 . Por tanto, se considera que el modelo de pseudo primer orden permite describir la fase inicial de la adsorción. De todas formas, se considera probar con otro modelo que permita un mejor ajuste para todo el rango temporal.

Luego, se procede a ajustar los datos al modelo de pseudo segundo orden, según las ecuaciones expuestas en la sección 2.1.2.2. En la Ilustración 45 se presenta el ajuste lineal para los 4

materiales estudiados (a) y en (b) solo de los Ti-Zr-MOF para ver en más detalle la diferencia entre las rectas.

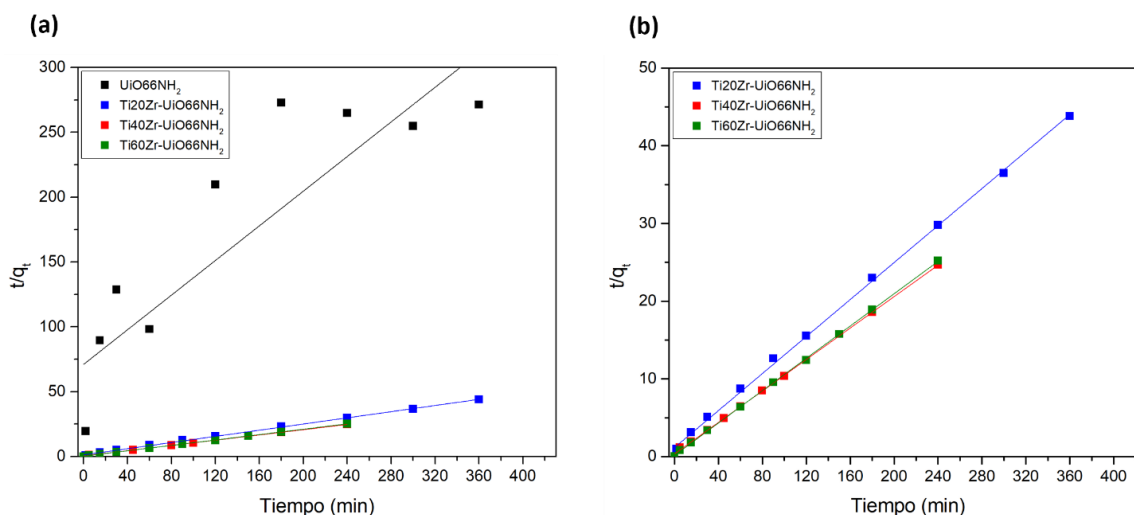


Ilustración 45: Ajuste lineal de la adsorción cinética por modelo de pseudo segundo orden para (a) Zr-MOF y Ti-Zr-MOF, (b) Ti-Zr-MOF.

Al igual que en el pseudo primer orden, a partir de la gráfica se puede obtener la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e [mg/g], la constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden k_2 [g/(mg · min)] y el valor de R^2 para determinar si es un buen ajuste. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9: Parámetros calculados a partir del modelo cinético de pseudo segundo orden.

	Pseudo segundo orden			
	$q_{e,exp}$ [mg/g]	q_e [mg/g]	k_2 [g/(mg · min)]	R^2
UiO66-NH ₂	1,327	1,497	0,006	0,80
Ti20-Zr-UiO66-NH ₂	8,227	8,399	0,012	0,99
Ti40-Zr-UiO66-NH ₂	9,726	9,879	0,030	0,99
Ti60-Zr-UiO66-NH ₂	9,680	9,618	0,068	0,99

Para el caso de los Ti-Zr-MOF se observa que el q_e (mg/g) experimental es prácticamente el mismo que el q_e [mg/g] del ajuste, con un error entre los valores de no más de un 2%. Además, el valor del R^2 es de 0,99 en los tres casos, por lo que el ajuste de pseudo segundo orden es confiable. Sin embargo, para el caso del Zr-MOF UiO66-NH₂ el modelo no se ajusta correctamente ya que el valor de R^2 es bajo, menor que para el caso de pseudo primer orden.

El ajuste de los Ti-Zr-MOF a un modelo cinético de pseudo segundo orden indica que el proceso de adsorción es más complejo, generalmente implicando adsorción química o quimisorción,

donde las interacciones son fuertes y específicas. Aunque pueden ocurrir tanto adsorción física como química, se considera que predomina la quimisorción debido a fuerzas de atracción generadas por el intercambio de electrones entre el tinte y los grupos funcionales presentes en la superficie del material.

Luego, como para los Ti-Zr-MOF se considera que el modelo de pseudo segundo orden se ajusta a los datos experimentales, es posible comparar los valores de la constante de velocidad de adsorción k_2 con otros materiales. En específico resulta interesante compararlo con valores de la constante de adsorción de tintas del carbono activado comercial, debido a su amplio uso en la remoción de tintas contaminantes. Según lo reportado para un tipo de carbón activado comercial (CWZ-22), el valor de la constante de adsorción de pseudo segundo orden para la rodamina B es de 0,01 [g/(mg · min)] [102], para el azul de metileno 0,0078 [g/(mg · min)] [103] y para el naranja de metilo 0,0011 [g/(mg · min)] [103]. En base a esto, al ver los valores de k_2 presentes en la Tabla 9 para los Ti-Zr-MOF, se tiene que en todos los casos son mayores a los reportados y por tanto los materiales presentan una cinética más rápida que el carbón activado comercial.

De todos modos, existen ciertas modificaciones que se han investigado para el carbón activado, como también investigaciones de nuevos materiales para la adsorción que pueden tener iguales o mejores resultados que los presentados en este trabajo. Sin embargo, con la información disponible se considera que los Ti-Zr-MOF sintetizados son potenciales adsorbentes para tintas contaminantes.

4.2.2. Reciclabilidad

La reciclabilidad o regeneración del material adsorbente es un factor importante para minimizar los costos de tratamiento, de modo que el mismo adsorbente pueda reutilizarse varias veces sin perder eficiencia considerable en la remoción. Como se menciona previamente las pruebas se realizan con el material Ti₄₀-Zr-UiO₆₆-NH₂ según la metodología expuesta en la sección 3.4.5. Para evaluar la reciclabilidad se realizan 4 ciclos de adsorción y desorción, cuyo resultado de eficiencia de adsorción en cada ciclo se presentan en la Ilustración 46.

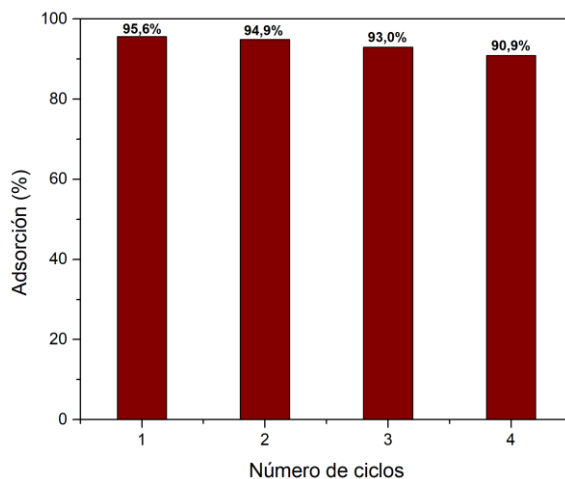


Ilustración 46: Eficiencia de remoción tras reciclabilidad de 4 ciclos de Ti₄₀-Zr-UiO₆₆-NH₂.

Se observa que la desorción va disminuyendo a medida que pasan los ciclos, pero entre un 1-3%, manteniéndose por sobre el 90% de remoción de Rodamina B al cuarto ciclo, lo que da indicios de ser un buen material adsorbente. Sin embargo, es importante comentar que a medida que se realizan los ciclos de adsorción-desorción hay una pérdida de entre un 30%-40% del material en cada ciclo. Por lo que para evaluar su efectividad como adsorbente se debe considerar esta pérdida en el análisis técnico económico y/u optimizar el procedimiento experimental de reciclabilidad con el objetivo de disminuir este porcentaje de pérdida.

4.2.3. Conclusiones de los ensayos adsorción-desorción

A partir de los resultados y discusiones presentadas en esta sección, se desprenden las siguientes conclusiones:

El proceso de adsorción no se ve limitado por el área específica de los materiales, que en todos los casos es suficiente para un material adsorbente, sino por la porosidad debido al fenómeno de difusión a través de los poros. Considerando la dimensión longitudinal de 1,5 [nm] de la Rodamina B, se requiere un mayor tamaño de poro para que ocurra rápidamente la adsorción en estos.

Respecto a los resultados de los materiales, se tiene que el Zr-UiO66-NH₂ adsorbe en un bajo porcentaje (12%), el Ti20-Zr-UiO66-NH₂ adsorbe cerca de un 80% en un largo tiempo (4 horas), y finalmente los materiales Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂ presentan los mejores resultados con una adsorción sobre el 90% en menos de 1 hora. Esto se debe a que, al aumentar el porcentaje de Ti, se optimizan ciertas condiciones para la adsorción de un tinte catiónico del tamaño de la Rodamina B, como lo son la porosidad y la carga superficial. Específicamente, el tamaño de los poros aumenta, pasando de microporos (isoterma tipo I) a mesoporos (isoterma tipo IV), y la carga superficial del material se modifica, tendiendo a la neutralidad.

Para el caso de los Ti-Zr-MOF los resultados experimentales se ajustan a una cinética de pseudo segundo orden, lo que da valores de la constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden k_2 iguales o mayores que algunos carbonos activados comerciales reportados. Esto indica una alta velocidad de adsorción en comparación con materiales utilizados a nivel industrial. A nivel fisicoquímico este resultado sugiere que el proceso está controlado por la adsorción química.

Respecto a la reciclabilidad del Ti40-Zr-UiO66-NH₂, se concluye que luego de 4 ciclos de adsorción y desorción, el porcentaje de adsorción se mantiene por sobre el 90%, lo cual es positivo para su uso como adsorbente. Sin embargo, es importante considerar que existe una pérdida de material de entre un 30-40% en cada ciclo, asociado principalmente al proceso de recuperación del adsorbente tras las diversas centrifugaciones que se realizan.

Finalmente, se considera que los Ti-Zr-MOF son potenciales adsorbentes, en especial el Ti40-Zr-UiO66-NH₂. Sin embargo, se deben realizar mayores ensayos para determinar parámetros óptimos de operación, como ajustar el pH inicial de la solución dependiendo del tinte de interés. Además, se puede estudiar la optimización del proceso de reciclabilidad para perder menor cantidad de material en cada ciclo.

4.3. Ensayos fotocatalíticos

Posterior a la síntesis y caracterización de los materiales Zr-MOF, Ti-Zr-MOF e híbridos, se procede a estudiar su capacidad de degradación de tintas, específicamente Rodamina B, según la metodología descrita en la sección 3.5. A grandes rasgos, se prepara una solución de 50 [mg] de material catalizador disueltos en 200 [mL] (1:4) de Rodamina B (10 [mg/L]) y se deja en agitación en oscuridad durante 15 horas. Luego, se irradia con la lámpara UV durante 8 horas mientras se toman pequeñas alícuotas de la muestra por periodos de tiempo constantes hasta el final del ensayo de fotodegradación.

Para estos ensayos la carga es 1:4 entre masa de catalizador y volumen de tinta, a diferencia de las pruebas de adsorción que la razón es 1:1. Este cambio se realiza para que el material no adsorba sobre el 70% del tinte y se pueda observar la presencia o no del fenómeno de fotodegradación. Por lo mismo, se escoge dejar las muestras un tiempo considerable (15 horas) en oscuridad para asegurar que se llegue al equilibrio de adsorción.

4.3.1. Material Zr-MOF y Ti-Zr-MOF

En la Ilustración 47 se presenta el gráfico C_t/C_0 vs tiempo, donde C_t es la concentración de la tinta en un momento determinado y C_0 es la concentración inicial de la tinta. En el gráfico se presenta la fase de oscuridad (15 horas), en la que el proceso de remoción es adsorción, y también la fase de luz UV, donde predomina el proceso de degradación. El gráfico se utiliza para ilustrar la cinética de degradación de RhB al utilizar los materiales tipo MOF y poder comparar el efecto del reemplazo de centros de Zr por Ti.

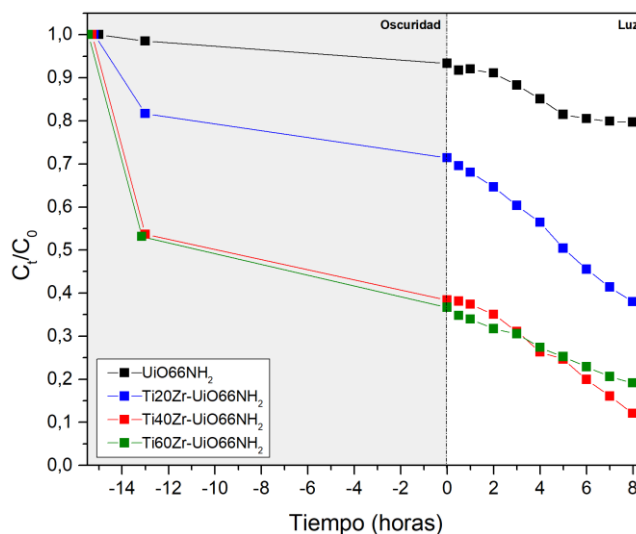


Ilustración 47: Estudio cinético para la degradación de RhB empleando los materiales $UiO66-NH_2$, $Ti20-Zr-UiO66-NH_2$, $Ti40-Zr-UiO66-NH_2$ y $Ti60-Zr-UiO66-NH_2$.

Respecto a la zona de oscuridad, el comportamiento de los materiales es acorde con lo presentado en la sección 4.2.1, en el que el Zr-UiO66-NH₂ adsorbe en baja cantidad y los materiales

Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂ presentan el mejor desempeño. Es importante notar que la adsorción sigue siendo un porcentaje considerable de la remoción total, sobre todo en los casos con mayor porcentaje de titanio. En la Ilustración 48 se presenta un gráfico de barras los porcentajes de adsorción, degradación y remoción total (suma de los dos anteriores), de los materiales Zr-MOF y Ti-Zr-MOF. Los porcentajes son calculados en base a la concentración inicial de tinte de 10 [mg/L].

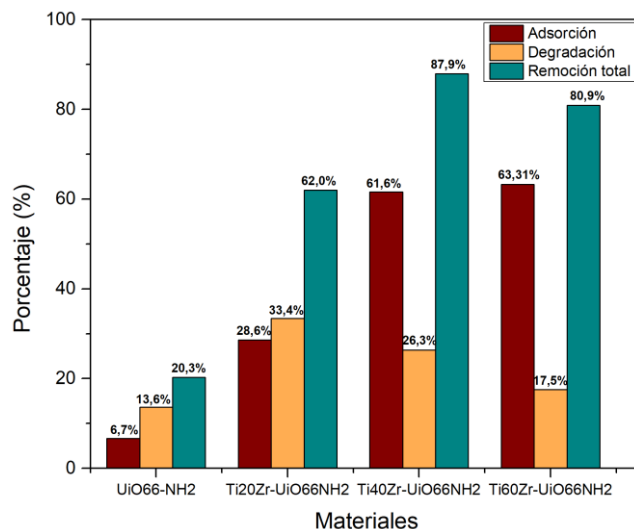


Ilustración 48: Porcentajes de remoción por adsorción, degradación y total de los materiales

UiO66-NH₂, Ti20-Zr-UiO66-NH₂, Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂.

Para poder comparar solo la remoción fotocatalítica, se presenta en la Ilustración 49 el gráfico $C_d/C_{0,d}$ vs tiempo, donde C_d es la concentración de la tinta en un momento determinado del proceso de degradación y $C_{0,d}$ es la concentración al tiempo de inicio de la luz UV. Notar que todos los materiales inician a una concentración diferente en el tiempo 0, por lo que cada uno es normalizado con su $C_{0,d}$ respectiva.

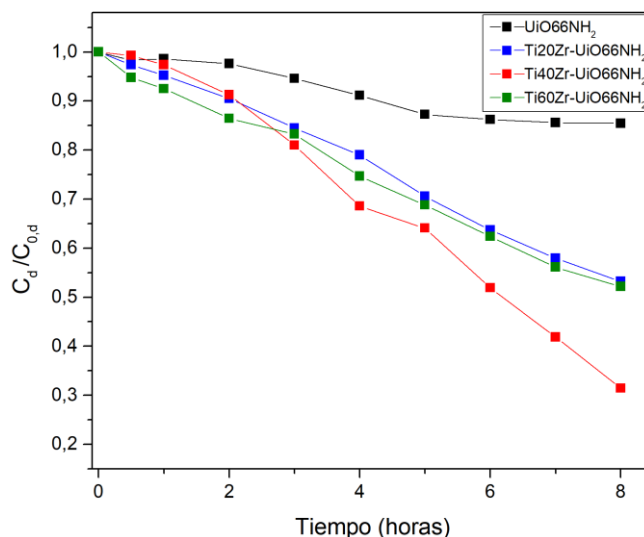


Ilustración 49: Estudio cinético de degradación de los materiales Zr-MOF y Ti-Zr-MOF.

A partir del gráfico de la Ilustración 49 es posible notar que el Ti40-Zr-UiO66-NH₂ es el que presenta el mejor desempeño en la degradación, disminuyendo cerca de un 70% respecto a su valor inicial de concentración; los materiales Ti20-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂ presentan entre sí un comportamiento similar, disminuyendo a la mitad; y el material UiO66-NH₂ presenta, al igual que la adsorción, una baja remoción.

A partir de estos resultados se pueden notar algunos aspectos similares con respecto al desempeño en la aplicación de adsorción, en el que el Zr-UiO66-NH₂ presenta bajo desempeño y el Ti40-Zr-UiO66-NH₂ alto. Respecto al Zr-UiO66-NH₂ al indicar un potencial Z de +18,7 [mV] al pH de trabajo y ser además el tinte catiónico, no hay condiciones favorables para el proceso. Esto debido a que las reacciones que dan paso a la degradación del tinte ocurren a nivel superficial en el catalizador y por tanto se requiere que las moléculas de tinte se encuentren próximas al material. Para los materiales Ti-Zr-MOF como se menciona en la sección 4.2.1, se podría trabajar a un pH que sea más favorable, pero de todos modos la carga es más afín que para el caso del Zr-MOF, lo que podría ser una de las explicaciones del mejor desempeño.

Estudios reportan que las propiedades estructurales de los materiales, como área y porosidad, afectan el desempeño en fotocatalizadores. Factores como menor tamaño de partícula, presencia de poros y una mayor proporción de superficie expuesta, mejoran la cantidad de sitios activos disponibles para que las reacciones de óxido-reducción sean llevadas a cabo, evitando de esta forma los posibles procesos de recombinación de carga [104]. Sin embargo, como se menciona para el caso de adsorción, pese a que con el aumento del porcentaje de titanio disminuye el área superficial, esta sigue siendo considerable y por tanto no es una limitante del proceso.

El reemplazo de centros metálicos de Zr por Ti se puede considerar como la formación de defectos en la estructura del Zr-MOF original, lo que se condice con lo presentado en la sección 4.1.1, donde un mayor porcentaje de Ti implica en el patrón de DRX una pérdida de cristalinidad. Los tipos de defectos incluyen defectos de coordinación en los centros metálicos, donde algunos átomos metálicos (Zr y Ti) pueden no estar completamente coordinados con los ligandos, o pueden estar distribuidos de manera heterogénea. También, pueden presentarse defectos en los ligandos, como vacancias o ligandos incompletos, que afectan la estructura porosa y las propiedades electrónicas [105]. Además, pueden existir defectos en la red cristalina, como vacancias de oxígeno [106].

Se ha reportado que la presencia de defectos en la red de los MOF puede traer beneficios en el proceso de fotocátalisis, ya que no solo enriquece los sitios activos, sino que también pueden servir como sitios de trampa de electrones para inhibir la recombinación de los portadores, lo que se traduce una mejora en el desempeño de la fotocátalisis [106], [107]; además, reducen la banda prohibida del material para absorber más fotones y mejorar la absorción de luz [106]. Sin embargo, se reporta que los defectos presentan un máximo para mejorar la actividad catalítica, pues si están en un porcentaje muy alto, la red se perturba al nivel de bloquear los sitios activos y el paso de las cargas [106]. Bajo esta premisa, la presencia de defectos en la red del MOF pueden ser una de las razones por las cuales los Ti-Zr-MOF presentan mejores resultados. Además, se condice que exista un máximo de actividad para el caso del Ti40-Zr-UiO66-NH₂, ya que al aumentar el porcentaje de Ti (Ti60-Zr-UiO66-NH₂) el material se torna amorfo y baja la actividad catalítica.

Por otro lado, considerando los resultados de UV-DRS es posible analizar la respuesta catalítica en base a los resultados de la brecha de energía (E_g) presente en la Tabla 5. Como se menciona en la sección 4.1.9 de las caracterizaciones, los valores obtenidos se relacionan con longitudes de onda con el rango de luz visible (entre 400 y 700 [nm]), por lo que sugiere que es posible activar los materiales utilizando luz visible. Considerando esto, el uso de luz UV-A proporciona por sobre la energía que necesita el material, con una potencia de 100 [W] y una longitud de onda específica de 365 [nm], por lo no debería ser un problema. De todas formas, se decide probar con el simulador solar disponible, que presenta una mayor potencia (300 [W]), en el material Ti60-Zr-UiO66-NH₂, pues este presenta su longitud de onda más alta y por ende se encuentra más lejos del rango UV-A. Los resultados de este ensayo se presentan en la Ilustración 62 de Anexo D.2 y se observa que con el uso del simulador disminuye la actividad catalítica. Luego, la luz utilizada se considera la adecuada y por tanto los resultados no se asocian al tipo de luz.

Respecto a los valores de la brecha de energía E_g , como se menciona previamente hay una tendencia a disminuir el valor a medida que se aumenta el porcentaje de Ti. Sin embargo, esto no se relaciona de forma directa con los resultados obtenidos. Lo que es importante considerar más que el valor de la banda prohibida, es la posición relativa que tiene la banda de conducción y la banda de valencia. Como se menciona en la sección 2.2.1, el nivel de energía de la banda de valencia se relaciona con la capacidad oxidante de los huecos y el de la banda de conducción con la capacidad reductora de los fotoelectrones [31]. Esto determina si las reacciones redox son llevadas a cabo, pues los potenciales de las reacciones de formación de especies oxigenadas se espera que se encuentren dentro de las bandas de valencia y conducción del material catalítico.

Se ha reportado que las reacciones de especies reactivas de oxígeno de mayor y menor potencial corresponden a H₂O/·OH (2,32 [eV]) y O₂/·O₂ (-0,16 [eV]) respectivamente. Además, se ha discutido que los radicales ·OH producidos por el material son la vía de oxidación predominante de degradación de moléculas orgánicas [108]. Existen ciertas metodologías que permiten estimar las posiciones de las bandas, una de ellas es el análisis de Mott-Schottky. Para el presente estudio no se realizan las mediciones, pero si se obtiene por bibliografía una estimación para el mejor caso que corresponde al material Ti40-Zr-UiO66-NH₂. Se obtiene un valor para la banda de conducción (CB) de -0,4 [eV] y de 2,3 [eV] para la banda de valencia (VB). Es importante notar que los materiales Ti20-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂ presentan diferentes valores de la banda prohibida, lo que trae consigo diferencias en las posiciones de las bandas, por lo que para un mejor estudio se propone como proyección la estimación de las bandas de los materiales sintetizados.

Luego, para alcanzar altos grados de conversión, es necesario que la energía de transición de banda prohibida de los catalizadores abarque los potenciales de las reacciones necesarias para la formación de especies reactivas de oxígeno, tal y como lo hace el TiO₂-P25 comercial. En la Ilustración 50 se presentan las posiciones de las bandas para el TiO₂ y el material sintetizado Ti40-Zr-UiO66-NH₂, junto con los potenciales de las reacciones de ROS.

De manera gráfica en la Ilustración 50 y con el valor de 2,3 [eV] para la banda de valencia, se tiene que la reacción de especie oxigenada para producir los radicales ·OH queda fuera del rango de la brecha del material Ti40-Zr-UiO66-NH₂ sintetizado. En base a esto, se puede comprender los

bajos rendimientos del material con respecto a la anatasa TiO_2 , que logra degradar prácticamente la totalidad de las tintas en menos de 1 hora [109]. De esto, se podría concluir que la degradación obtenida se debe principalmente a las otras reacciones de ROS. De todas formas, se debe considerar que la remoción puede seguir siendo afectada por la adsorción, pese al prolongado tiempo en oscuridad y, por tanto, el porcentaje observado estar asociado una combinación de ambos procesos. Sin embargo, se espera que en irradiación el proceso que predomine sea la degradación.

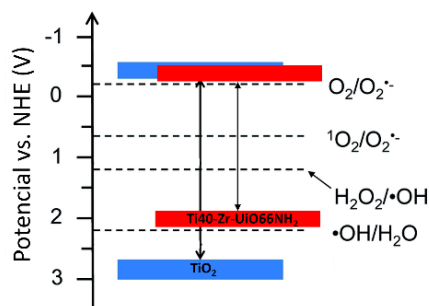


Ilustración 50: Posiciones de energía de la VB y la CB para el TiO_2 y $\text{Ti}_{40}\text{-Zr-UiO}_{66}\text{-NH}_2$.

Un análisis interesante que se plantea como proyección, que permitiría profundizar más en el proceso catalítico, es la cuantificación de especies reactivas de oxígeno. Estas especies son las que promueven las reacciones de óxido-reducción y por tanto conocer no sólo de capacidad del sólido para generar estas especies, sino de la cantidad máxima que es posible generar por cada uno de ellos, es vital para una mejor comprensión del comportamiento. Para el caso de la cuantificación de los radicales $\cdot\text{OH}$, es posible realizarla mediante espectroscopía de fluorescencia.

Continuando con el estudio cinético, como se menciona en la sección 2.2.2 se considera el modelo de Langmuir-Hinshelwood y una reacción de pseudo primer orden. Luego, linealizando el modelo (Ec. 33) se puede graficar $\ln(C_t/C_0)$ en función del tiempo y así obtener la constante aparente de la reacción k_{app} . Los resultados se presentan a continuación:

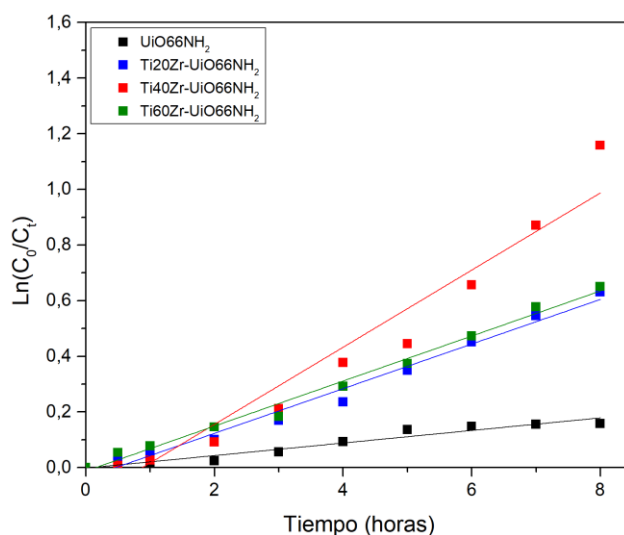


Ilustración 51: Ajuste lineal de pseudo primer orden para la degradación de RhB empleando los materiales $\text{UiO}_{66}\text{-NH}_2$, $\text{Ti}_{20}\text{-Zr-UiO}_{66}\text{-NH}_2$, $\text{Ti}_{40}\text{-Zr-UiO}_{66}\text{-NH}_2$ y $\text{Ti}_{60}\text{-Zr-UiO}_{66}\text{-NH}_2$.

A partir de la linealización del modelo Langmuir-Hinshelwood (Ec. 33), se obtienen los valores de la constante aparente de velocidad (k_{app}) para la degradación de RhB, correspondiente a la pendiente de la recta. Se observa gráficamente lo que se concluía previamente, que el material Ti40-Zr-UiO66-NH₂ presenta el mejor desempeño.

Los valores de k_{app} representan una buena aproximación de la velocidad de fotodegradación de estos contaminantes y sirve conocer su valor para comparar el desempeño con otros materiales reportados. En la Tabla 10 se presenta el resultado de la constante k_{app} , el error R^2 del ajuste y la eficiencia de la fotodegradación de los materiales estudiados.

Tabla 10: Constante aparente y ajuste lineal de degradación de los Zr-MOF y Zr-Ti-MOF.

	k_{app} [1/h]	R^2
UiO66-NH₂	0,023	0,94
Ti20-Zr-UiO66-NH₂	0,080	0,98
Ti40-Zr-UiO66-NH₂	0,139	0,94
Ti60-Zr-UiO66-NH₂	0,081	0,99

Respecto a los valores de R^2 , se considera que el modelo de pseudo primer orden se ajusta a los datos experimentales correctamente. Los resultados de k_{app} se condicen con lo que se comenta anteriormente, que la velocidad de fotodegradación en los materiales sintetizados sigue el orden: Ti40-Zr-UiO66-NH₂ > Ti60-Zr-UiO66-NH₂ = Ti20-Zr-UiO66-NH₂ > Zr-UiO66-NH₂. Sin embargo, si se compara con la velocidad aparente del TiO₂-P25 comercial, esta ronda 1,5 [1/h] [109], [110], lo cual es más de 10 veces mayor que los valores de k_{app} de los materiales sintetizados.

Pese a que los materiales presentan una eficiencia y rapidez de degradación muy por debajo del óxido de titanio TiO₂, se realiza el estudio de los materiales híbridos Ti20-Zr-UiO66-NH₂/GO y Ti40-Zr-UiO66-NH₂/GO, con el fin de evaluar si la adición de GO efectivamente mejora el desempeño de la fotocatalisis.

4.3.2. Material híbrido

Al igual que en la sección anterior, en la Ilustración 52 se presenta el gráfico C_t/C_0 vs tiempo, esta vez para los materiales híbridos Ti20-Zr-UiO66-NH₂/GO y Ti40-Zr-UiO66-NH₂/GO, junto con sus respectivos Ti-Zr-MOF a modo de comparación. El gráfico se utiliza para ilustrar la cinética de degradación de RhB y poder comparar el efecto de la presencia de óxido de grafeno.

Se observa de la Ilustración 52 que en la zona de oscuridad los porcentajes de adsorción finales (tiempo 0) son similares en los híbridos respecto a su Ti-Zr-MOF respectivo. Luego, la presencia de óxido de grafeno no aporta considerablemente en la capacidad adsorbente del material.

Sin embargo, en la zona de luz si se diferencian los materiales híbridos de sus Ti-Zr-MOF respectivo.

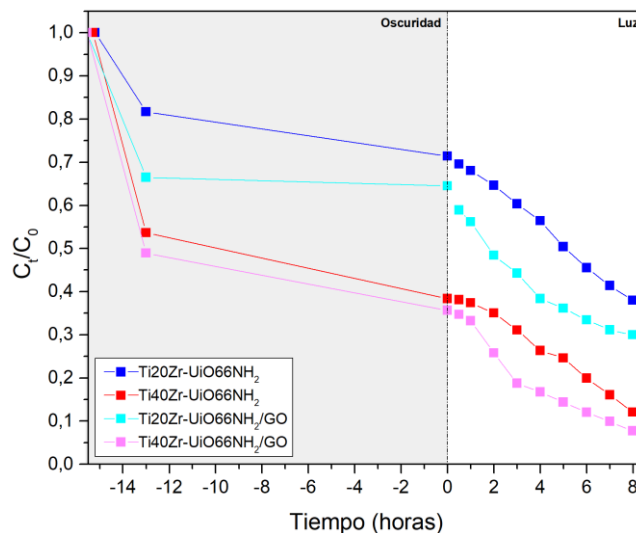


Ilustración 52: Estudio cinético para la degradación de RhB empleando los materiales Ti-Zr-MOF y sus respectivos materiales híbridos.

Nuevamente, para poder comparar a más detalle solo la remoción fotocatalítica, se presenta en la Ilustración 53 el gráfico $C_d/C_{0,d}$ vs tiempo, donde C_d es la concentración de la tinta en un momento determinado del proceso de degradación y $C_{0,d}$ es la concentración al tiempo de inicio de la luz UV. Al igual que en la sección anterior, notar que todos los materiales inician a una concentración diferente en el tiempo 0, por lo que cada uno es normalizado con su $C_{0,d}$ respectiva.

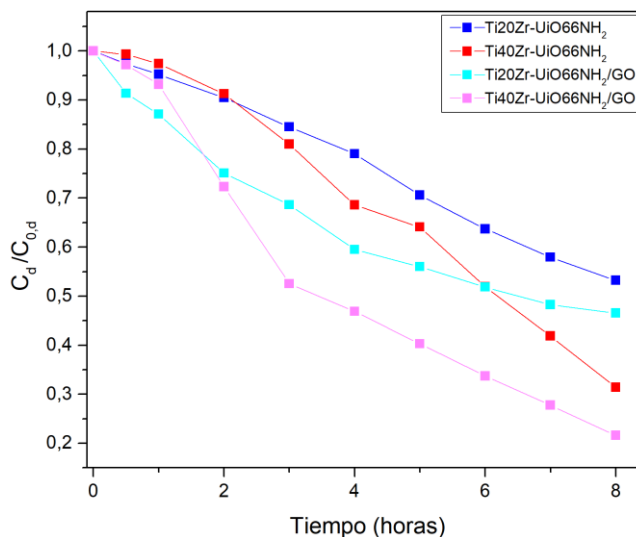


Ilustración 53: Estudio cinético de degradación de los materiales Ti-Zr-MOF y sus respectivos materiales híbridos.

A partir de los resultados expuestos en la Ilustración 53, se puede observar que la presencia de GO en las muestras de Ti-Zr-MOF efectivamente mejora la respuesta catalítica en un tiempo de 8 horas. Lo que se aprecia gráficamente es que la pendiente de las curvas es más pronunciada y por tanto la respuesta es más rápida. Estos resultados se condicen con lo planteado en el marco teórico (sección 2.5), donde se reporta que el GO debido a su estructura y propiedades eléctricas, es capaz de capturar electrones, promover el intercambio de electrones y restringir la recombinación de portador generado por fotones, lo que se traduce en mejores rendimientos del proceso.

Relacionando los resultados con el valor de banda prohibida del material (sección 4.1.9), la adición de GO disminuye la brecha de energía y por tanto es menos la energía que se requiere para activar el material, pero además implica corrimiento de las bandas de conducción y valencia. En este sentido, la mejora en la respuesta catalítica puede estar asociada a que ciertas reacciones de especies oxigenadas, como la de los radicales $\cdot\text{OH}$, queden esta vez dentro del rango de la brecha del material. Para poder profundizar de mejor manera, se plantea continuar con el estudio del material híbrido, específicamente con la estimación de las posiciones de las bandas.

Como se menciona en la sección 2.2.2, para el estudio de la cinética se considera el modelo de Langmuir-Hinshelwood y una reacción de pseudo primer orden linealizada (Ec. 33). Los resultados de esto se presentan a continuación:

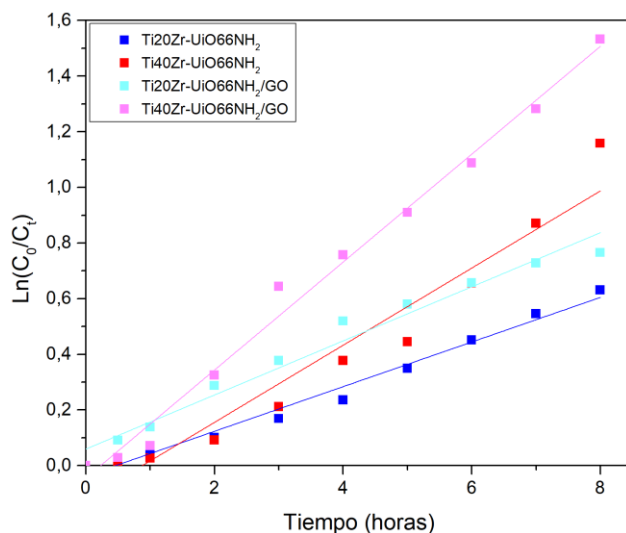


Ilustración 54: Ajuste lineal de pseudo primer orden para la degradación de RhB empleando los materiales Ti-Zr-MOF y sus respectivos materiales híbridos.

A partir de la linealización del modelo Langmuir-Hinshelwood (Ec. 33), se obtienen los valores de la constante aparente de velocidad (k_{app}) para la degradación de RhB, que representa la pendiente de las rectas de la Ilustración 54. Se observa lo comentado previamente, que los materiales híbridos presentan una mayor pendiente que su respectivo Ti-Zr-MOF, y por ende una degradación más rápida. En la Tabla 11 se presenta el resultado de la constante k_{app} , el error R^2 del ajuste y la eficiencia de la fotodegradación de los materiales estudiados.

Tabla 11: : Eficiencia, constante aparente y ajuste lineal de la curva de degradación de los materiales híbridos y su comparativo Ti-Zr-MOF.

	k_{app} [1/h]	R^2
Ti20-Zr-UiO66-NH₂	0,080	0,98
Ti20-Zr-UiO66-NH₂/GO	0,097	0,97
Ti40-Zr-UiO66-NH₂	0,139	0,94
Ti40-Zr-UiO66-NH₂/GO	0,194	0,99

A partir de los resultados presentes en la Tabla 11 se obtiene que el ajuste de pseudo primer orden modela de manera correcta los datos experimentales de los materiales híbridos. Además, según lo esperado, el material que presenta una mayor velocidad aparente de degradación es el Ti40-Zr-UiO66-NH₂/GO, siendo el valor de k_{app} un 40% mayor que para su Ti-Zr-MOF respectivo. De todos modos, pese a que el óxido de grafeno mejora el desempeño del material como fotocatalizador, sigue presentando una respuesta catalítica por debajo del TiO₂.

En base a lo expuesto se considera que los Ti-Zr-MOF por sí solo no cumplen con las características para ser buen fotocatalizador. Quizás la prueba de otros materiales híbridos, por ejemplo, con bajos porcentajes de anatasa impregnada, podrían ser materiales interesantes para la remoción de tintes en agua, combinando adsorción y degradación.

4.3.3. Conclusiones de los ensayos fotocatalíticos

A partir de los resultados y discusiones presentadas en esta sección, se desprenden las siguientes conclusiones:

Pese a que se disminuye la carga de material con respectos a los ensayos de adsorción-desorción, la adsorción sigue siendo un porcentaje considerable de la remoción total, llegando a un 60% tras 15 horas de oscuridad en los materiales con mayor porcentaje de titanio. Es importante considerar que es posible que el equilibrio de adsorción no haya sido alcanzado en todos los materiales, y por tanto que el fenómeno que se observa en irradiación sea una suma de ambos procesos. Sin embargo, considerando el prolongado tiempo en oscuridad se espera que la fotodegradación predomine por sobre la adsorción.

Se infiere que la presencia de defectos en la red de MOF mejora la actividad catalítica, presentando en este caso un máximo en el material Ti40-Zr-UiO66-NH₂. Sin embargo, los materiales presentan una eficiencia y rapidez de degradación por debajo del TiO₂, que se puede atribuir a la posición relativa de las bandas de conducción y de valencia, que no fomentan todas las reacciones de especies reactivas de oxígeno, dejando fuera de la brecha de energía (E_g) la de radicales $\cdot OH$, correspondientes a la vía de oxidación predominante de degradación de moléculas orgánicas.

Finalmente, la adición de óxido de grafeno en los materiales híbridos mejora la respuesta catalítica, lo que se condice con lo reportado por bibliografía. Se considera que la disminución de la brecha de energía no solo se traduce en una menor energía necesaria para activar el material, sino que se asocia a un desplazamiento de las bandas. Esto puede provocar que ciertas reacciones de especies oxigenadas queden esta vez dentro del rango de la brecha del material, dando como resultado una mejora en la actividad catalítica.

De todas formas, los materiales sintetizados no son comparables con la respuesta del catalizador comúnmente usado TiO_2 y por tanto se requiere mayor estudio de los materiales, como la estimación de las posiciones de las bandas de conducción y valencia, para proponer mejoras en su uso como fotocatalizadores.

5. Conclusiones

En base a la investigación realizada, se cumple con el objetivo de sintetizar diferentes materiales híbridos de Ti-Zr-MOF y óxido de grafeno, para el estudio de sus propiedades como adsorbentes y fotocatalizadores de Rodamina B, tinta contaminante modelo.

La síntesis desarrollada permitió obtener cristales octaédricos de Zr-MOF UiO66-NH₂ de tamaño promedio 400 [nm] y un área superficial de 944 [m²/g]. Además, se obtuvieron cristales de Ti-Zr-MOF que, dependiendo de la cantidad de Ti, presentan tamaños entre los 100 y 500 [nm] y área superficial entre 498 y 719 [m²/g]. Se concluye que a medida que se aumenta el porcentaje de reemplazo de Ti por Zr, el material se torna amorfo, disminuye su tamaño y área superficial, y aumenta el tamaño de poro, cambiando de microporos (isoterma tipo I) a mesoporos (isoterma tipo IV). Respecto a los materiales híbridos, la adición de óxido de grafeno *in situ* en la síntesis no afecta la formación de los cristales y se observa, mediante el análisis de microscopía, una buena integración entre ambos materiales

El comportamiento de los materiales Zr-MOF y Ti-Zr-MOF en la remoción mediante adsorción de la tinta mostró los mejores resultados en los materiales con mayor porcentaje de titanio (Ti40-Zr-UiO66-NH₂ y Ti60-Zr-UiO66-NH₂), con una adsorción sobre el 90% en menos de una hora. Se concluye que el proceso se ve limitado por la difusión en los poros y no por el área, ya que todos los materiales presentan área significativa y, por tanto, los materiales con mayor tamaño de poro se desempeñan mejor como adsorbentes. Sobre el estudio cinético, los resultados se ajustan a una cinética de pseudo segundo orden y presentan valores de orden k_2 iguales o mayores que algunos carbonos activados reportados. Además, se demostró la reciclabilidad del Ti40-Zr-UiO66-NH₂ en cuatro ciclos de adsorción-desorción, pero con una pérdida de material entre un 30-40% en cada ciclo.

A modo de proyecciones con esta aplicación, es importante seguir con estudios que permitan mejorar su capacidad como adsorbente, ya que presenta resultados prometedores. Se plantea evaluar un pH óptimo de operación para diferentes tintes contaminantes (catiónicos y aniónicos); aumentar los ciclos de reciclabilidad para evaluar su vida útil; y optimizar el proceso de regeneración, modificando el proceso para perder menos material por ciclo.

Por otro lado, el comportamiento de los materiales Ti-Zr-MOF en la remoción mediante fotocatalisis mostró que el Ti40-Zr-UiO66-NH₂ presenta la mejor actividad catalítica y valor de constante aparente de velocidad de degradación entre los MOF sintetizados, lo que se asocia a la presencia de defectos en la red cristalina. Con la adición de óxido de grafeno se tiene una mejora de la eficiencia de los materiales híbridos, siendo el Ti40-Zr-UiO66-NH₂/GO el que presenta la mejor respuesta, lo que se condice con lo reportado que el GO promueve el intercambio de electrones y restringe la recombinación de portadores de carga. Sin embargo, los materiales sintetizados presentan una eficiencia y rapidez de degradación muy por debajo del TiO₂. El bajo desempeño puede atribuirse a una serie de factores, entre los que destaca las posiciones de las bandas de

conducción y de valencia, que no propician la reacción $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$, la cual es sumamente relevante pues es la vía de oxidación predominante de degradación de moléculas orgánicas.

Para continuar con el estudio de los Ti-Zr-MOF, se plantea la cuantificación de especies reactivas de oxígeno, $\cdot\text{OH}$ y $^1\text{O}_2$, mediante espectroscopía de fluorescencia y espectrofotometría respectivamente, con el fin de conocer no sólo de capacidad del sólido para generar estas especies, sino de la cantidad máxima que es posible generar; junto con realizar un estudio mediante espectroscopía Mott Schottky para estimar las posiciones de las bandas de conducción y valencia de los materiales sintetizados, y en base a esto proponer mejoras en la síntesis que favorezcan la actividad catalítica.

Otras posibles proyecciones del trabajo realizado pueden enfocarse en estudiar otros materiales híbridos, que integren los Ti-Zr-MOF, por ejemplo, con TiO_2 , con el fin de obtener materiales que puedan combinar adsorción y degradación para la remoción de tintas contaminantes en aguas.

Bibliografía

- [1] X. Fang, B. Zong, y S. Mao, “Metal–Organic Framework-Based Sensors for Environmental Contaminant Sensing”, 2018. doi: 10.1007/s40820-018-0218-0.
- [2] Organizacion Panamericana de la Salud (OPS), “Agua y Saneamiento”. Accedido: 13 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.paho.org/es/temas/agua-saneamiento#:~:text=Las%20enfermedades%20causadas%20por%20el,%2C%20las%20intoxicaciones%2C%20entre%20otras>.
- [3] S. B. Bagherzadeh, M. Kazemeini, y N. M. Mahmoodi, “Preparation of novel and highly active magnetic ternary structures (metal-organic framework/cobalt ferrite/graphene oxide) for effective visible-light-driven photocatalytic and photo-Fenton-like degradation of organic contaminants”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 602, 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2021.05.181.
- [4] Naciones Unidas (UN), “Desafíos Globales- Agua”. Accedido: 13 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.un.org/es/global-issues/water>
- [5] M. Farhan Hanafi y N. Sapawe, “A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes”, en *Materials Today: Proceedings*, 2020. doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.258.
- [6] J. J. Gnanadoss, “BIOREMEDIATION OF TEXTILE DYE USING WHITE ROT FUNGI: A REVIEW”, 2013.
- [7] D. V. Mousavi *et al.*, “Adsorption performance of UiO-66 towards organic dyes: Effect of activation conditions”, *J Mol Liq*, vol. 321, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114487.
- [8] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, y A. Mittal, “Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments”, *J Environ Manage*, vol. 85, n° 4, 2007, doi: 10.1016/j.jenvman.2006.11.002.
- [9] J. Gomes, J. Lincho, E. Domingues, R. M. Quinta-Ferreira, y R. C. Martins, “N-TiO₂ photocatalysts: A review of their characteristics and capacity for emerging contaminants removal”, 2019. doi: 10.3390/w11020373.
- [10] R. Saravanan, F. Gracia, y A. Stephen, “Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis”, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-62446-4_2.
- [11] T. Ayyavu, H. Arasappan, F. Gracia, y M. Soler, “The key role of metal nanoparticle in metal organic frameworks of UiO family (MOFs) for the application of CO₂ capture and heterogeneous catalysis”, en *Fundamentals and Properties of Multifunctional Nanomaterials*, 2021. doi: 10.1016/B978-0-12-822352-9.00006-7.

- [12] Y. Gao *et al.*, “Ti-doped Zr-UiO-66-NH₂ boosting charge transfer for enhancing the synergistic removal of Cr (VI) and TC-HCl in wastewater”, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 172, 2023, doi: 10.1016/j.psep.2023.02.090.
- [13] K. Y. Foo y B. H. Hameed, “An overview of dye removal via activated carbon adsorption process”, *Desalination Water Treat*, vol. 19, n° 1–3, pp. 255–274, jul. 2010, doi: 10.5004/dwt.2010.1214.
- [14] A. Gamage *et al.*, “Recent Application Prospects of Chitosan Based Composites for the Metal Contaminated Wastewater Treatment”, *Polymers (Basel)*, vol. 15, n° 6, p. 1453, mar. 2023, doi: 10.3390/polym15061453.
- [15] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, y H. M. Ang, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review”, *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 209, pp. 172–184, jul. 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [16] K. Mirzaei, E. Jafarpour, A. Shojaei, S. S. Khasraghi, y P. Jafarpour, “An investigation on the influence of highly acidic media on the microstructural stability and dye adsorption performance of UiO-66”, *Appl Surf Sci*, vol. 618, p. 156531, may 2023, doi: 10.1016/j.apusc.2023.156531.
- [17] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)”, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, n° 4, pp. 603–619, ene. 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.
- [18] K. V. Kumar *et al.*, “Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, n° 17, pp. 10104–10137, 2019, doi: 10.1039/C9TA00287A.
- [19] H.-K. Chung, W.-H. Kim, J. Park, J. Cho, T.-Y. Jeong, y P.-K. Park, “Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 28, pp. 241–246, ago. 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.02.021.
- [20] J. Wang y X. Guo, “Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods”, 2020. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- [21] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, y Q. Zhang, “Critical review in adsorption kinetic models”, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, vol. 10, n° 5, pp. 716–724, may 2009, doi: 10.1631/jzus.A0820524.
- [22] A. Mills y S. Le Hunte, “An overview of semiconductor photocatalysis”, *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 108, n° 1, pp. 1–35, jul. 1997, doi: 10.1016/S1010-6030(97)00118-4.
- [23] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, y S. C. Ameta, “Chapter 6 - Photocatalysis”, en *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, 2018.

- [24] R. B. P. Marcelino y C. C. Amorim, “Towards visible-light photocatalysis for environmental applications: band-gap engineering versus photons absorption—a review”, 2019. doi: 10.1007/s11356-018-3117-5.
- [25] P. Makuła, M. Pacia, y W. Macyk, “How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra”, 2018. doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- [26] H. Anwer, A. Mahmood, J. Lee, K. H. Kim, J. W. Park, y A. C. K. Yip, “Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges”, 2019. doi: 10.1007/s12274-019-2287-0.
- [27] A. Fujishima, T. N. Rao, y D. A. Tryk, “Titanium dioxide photocatalysis *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*”, 2000.
- [28] D. A. M. Benavides y A. C. M. Benavides, “Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales generadas en laboratorios con presencia del indicador verde de bromocresol”, *Rev Lasallista Investig*, vol. 8, n° 1, 2011.
- [29] “Semiconductores: Materiales semiconductores intrínsecos”, Santa Fe, 2017.
- [30] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, y D. W. Bahnemann, “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”, *Chem Rev*, vol. 95, n° 1, 1995, doi: 10.1021/cr00033a004.
- [31] J. Highfield, “Advances and recent trends in heterogeneous photo(electro)-catalysis for solar fuels and chemicals”, 2015. doi: 10.3390/molecules20046739.
- [32] A. Kudo y Y. Miseki, “Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting”, *Chem Soc Rev*, vol. 38, n° 1, 2009, doi: 10.1039/b800489g.
- [33] R. E. Medina Ramírez, “Preparación y caracterización de dióxido de titanio dopado con cromo para aplicaciones fotocatalíticas”, 2021, *Universidad del Tolima*. Accedido: 13 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://repository.ut.edu.co/handle/001/3497>
- [34] S. Di Mo y W. Y. Ching, “Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite”, *Phys Rev B*, vol. 51, n° 19, 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.13023.
- [35] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, y F. Lévy, “Electronic structure of anatase TiO₂ oxide”, *J Appl Phys*, vol. 75, n° 6, 1994, doi: 10.1063/1.356190.
- [36] M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, y M. Anpo, “Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts”, 2007. doi: 10.1016/j.apcata.2007.03.013.
- [37] A. Sclafani y J. M. Herrmann, “Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in

- aqueous solutions”, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, n° 32, 1996, doi: 10.1021/jp9533584.
- [38] C. E. Zubieta, P. V. Messina, y P. C. Schulz, “Photocatalytic degradation of acridine dyes using anatase and rutile TiO₂”, *J Environ Manage*, vol. 101, 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.02.014.
- [39] R. Qian *et al.*, “Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview”, *Catal Today*, vol. 335, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.10.053.
- [40] I. K. Konstantinou y T. A. Albanis, “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review”, 2004. doi: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010.
- [41] A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss, y M. A. Nadeem, “Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview”, 2014. doi: 10.1039/c4ra06658h.
- [42] O. Johanna, “Estado del arte sobre la ocurrencia y riesgos de los colorantes en efluentes de fabricas textiles y su remocion a traves de fotocatalisis heterogenea”, *Universidad de Cuenca*, 2020.
- [43] L. B. Jiménez Bermúdez, “Estudio de la melanina como fotocatalizador para la degradación de colorantes: Rodamina B”, Tesis de Máster, Instituto potosino de investigación científica y tecnológica, San Luis Potosí, 2013.
- [44] Y. Han *et al.*, “Facile synthesis of morphology and size-controlled zirconium metal-organic framework UiO-66: the role of hydrofluoric acid in crystallization”, *CrystEngComm*, vol. 17, n° 33, 2015, doi: 10.1039/c5ce00729a.
- [45] M. S. Khan, Y. Li, D. S. Li, J. Qiu, X. Xu, y H. Y. Yang, “A review of metal-organic framework (MOF) materials as an effective photocatalyst for degradation of organic pollutants”, 2023. doi: 10.1039/d3na00627a.
- [46] Y. Zhao *et al.*, “Metal organic frameworks for energy storage and conversion”, 2016. doi: 10.1016/j.ensm.2015.11.005.
- [47] I. Arce Aix, “Materiales tipo MOF bimetálicos obtenidos a través de procesos de intercambio. Métodos y estudio de propiedades”, Tesis de Máster, Universitat Politècnica de València, Valencia, 2019.
- [48] A. Echarte Villeras, “Síntesis de catalizadores híbridos (MOFS-óxidos-nanopartículas metálicas) para la conversión fotocatalítica de CO₂”, Tesis de Máster, Universidad de Valladolid, 2021.
- [49] B. I. Lee y S. Komarneni, *Chemical processing of ceramics*, 2^a ed. 2005.

- [50] S. Gwardiak, B. Szczeńsiak, J. Choma, y M. Jaroniec, “Benzene adsorption on synthesized and commercial metal–organic frameworks”, *Journal of Porous Materials*, vol. 26, n° 3, 2019, doi: 10.1007/s10934-018-0678-0.
- [51] S. Diring, S. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka, y S. Kitagawa, “Controlled multiscale synthesis of porous coordination polymer in nano/micro regimes”, *Chemistry of Materials*, vol. 22, n° 16, 2010, doi: 10.1021/cm101778g.
- [52] J. H. Cavka *et al.*, “A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability”, *J Am Chem Soc*, vol. 130, n° 42, 2008, doi: 10.1021/ja8057953.
- [53] L. M. Orozco Arboleda, “Transposición del Epóxido de B-Pineno en Mirtanal usando catalizadores ácidos alternativos al empleo de zeolitas beta sustituidas con Zr, Sn”, Tesis de Máster, Universitat Politècnica de València, Valencia, 2013.
- [54] A. M. Abdel-Mageed *et al.*, “Unveiling the CO Oxidation Mechanism over a Molecularly Defined Copper Single-Atom Catalyst Supported on a Metal–Organic Framework”, *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 62, n° 30, 2023, doi: 10.1002/anie.202301920.
- [55] J. Ren, H. W. Langmi, B. C. North, M. Mathe, y D. Bessarabov, “Modulated synthesis of zirconium-metal organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 39, n° 2, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.087.
- [56] S. Yuan *et al.*, “Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications”, 2018. doi: 10.1002/adma.201704303.
- [57] C. Bautista, “Degradación fotocatalítica de una mezcla de productos de cuidado personal en medio acuoso bajo radiación solar simulada empleando el catalizador UiO-67/g-C₃N₄”, Doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2022.
- [58] S. N. Tambat, P. K. Sane, S. Suresh, N. Varadan O., A. B. Pandit, y S. M. Sontakke, “Hydrothermal synthesis of NH₂-UiO-66 and its application for adsorptive removal of dye”, *Advanced Powder Technology*, vol. 29, n° 11, 2018, doi: 10.1016/j.appt.2018.07.010.
- [59] R. M. Rego, G. Sriram, K. V. Ajeya, H. Y. Jung, M. D. Kurkuri, y M. Kigga, “Cerium based UiO-66 MOF as a multipollutant adsorbent for universal water purification”, *J Hazard Mater*, vol. 416, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125941.
- [60] S. Kevat, B. Sutariya, y V. N. Lad, “Microfluidics-assisted, time-effective and continuous synthesis of bimetallic ZIF-8/67 under different synthesis conditions”, *J Mater Sci*, vol. 58, n° 12, 2023, doi: 10.1007/s10853-023-08342-5.
- [61] I. Saini, V. Singh, S. Hamad, y S. Ram, “Recent development in bimetallic metal organic frameworks as photocatalytic material”, 2024. doi: 10.1016/j.inoche.2023.111897.

- [62] Y. Chen, B. Y. Zhai, Y. N. Liang, y Y. Li, “Hybrid photocatalysts using semiconductor/MOF/graphene oxide for superior photodegradation of organic pollutants under visible light”, *Mater Sci Semicond Process*, vol. 107, 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2019.104838.
- [63] C. Brahmi *et al.*, “New hybrid MOF/polymer composites for the photodegradation of organic dyes”, 2021. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110560.
- [64] K. Bhuvaneswari, G. Palanisamy, T. Pazhanivel, T. Maiyalagan, P. Shanmugam, y A. N. Grace, “In-situ development of metal organic frameworks assisted ZnMgAl layered triple hydroxide 2D/2D hybrid as an efficient photocatalyst for organic dye degradation”, *Chemosphere*, vol. 270, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128616.
- [65] Q. V. Thi, M. S. Tamboli, Q. Thanh Hoai Ta, G. B. Kolekar, y D. Sohn, “A nanostructured MOF/reduced graphene oxide hybrid for enhanced photocatalytic efficiency under solar light”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 261, 2020, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114678.
- [66] L. Huang y B. Liu, “Synthesis of a novel and stable reduced graphene oxide/MOF hybrid nanocomposite and photocatalytic performance for the degradation of dyes”, *RSC Adv*, vol. 6, n° 22, 2016, doi: 10.1039/c5ra25689e.
- [67] D. Zhao y C. Cai, “Cerium-based UiO-66 metal-organic framework for synergistic dye adsorption and photodegradation: A discussion of the mechanism”, *Dyes and Pigments*, vol. 185, 2021, doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108957.
- [68] H. T. T. Nguyen *et al.*, “Microwave-assisted solvothermal synthesis of bimetallic metal-organic framework for efficient photodegradation of organic dyes”, *Mater Chem Phys*, vol. 272, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125040.
- [69] G. Liu, Y. Wang, Q. Xue, Y. Wen, X. Hong, y K. Ullah, “TiO₂/Cu-MOF/PPy composite as a novel photocatalyst for decomposition of organic dyes”, 2021. doi: 10.1007/s10854-020-05151-3.
- [70] S. Pei y H. M. Cheng, “The reduction of graphene oxide”, *Carbon N Y*, vol. 50, n° 9, pp. 3210–3228, ago. 2012, doi: 10.1016/J.CARBON.2011.11.010.
- [71] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, y L. Jie, “Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review”, 2020. doi: 10.1039/d0ra01068e.
- [72] X. Li *et al.*, “Graphene oxide enhanced amine-functionalized titanium metal organic framework for visible-light-driven photocatalytic oxidation of gaseous pollutants”, *Appl Catal B*, vol. 236, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.05.052.
- [73] J. Iribarra Araya y F. Gracia Caroca, “Estudio de la actividad catalítica de catalizadores de Ni soportados sobre redes cristalinas de un compuesto metal-orgánico de Zr (UIO-66)”, Universidad de Chile, Santiago, 2020.

- [74] S. Abdolhosseinzadeh, H. Asgharzadeh, y H. Seop Kim, “Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide”, *Sci Rep*, vol. 5, n° 1, p. 10160, may 2015, doi: 10.1038/srep10160.
- [75] Y. Waseda, E. Matsubara, y K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography; Introduction, examples and solved problems*. 2011.
- [76] G. C. Wang y T. M. Lu, *RHEED transmission mode and pole figures: Thin film and nanostructure texture analysis*, vol. 9781461492870. 2014. doi: 10.1007/978-1-4614-9287-0.
- [77] C. Bawell y E. McCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 4^a ed. McGraw Hill Education, 2017.
- [78] Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (UAEM–UNAM), “Espectroscopía de Infrarrojo/ATR”. Accedido: 4 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: http://www.cciqs.unam.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=113&Itemid=86
- [79] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, y D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2017. doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9.
- [80] Thermo Fisher, “Espectroscopia de energía dispersiva”. Accedido: 4 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/eds-technology.html>
- [81] D. B. Williams y C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. 2009. doi: 10.1007/978-0-387-76501-3.
- [82] K. S. W. Sing, “Adsorption methods for the characterization of porous materials”, *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 76–77, 1998, doi: 10.1016/S0001-8686(98)00038-4.
- [83] A. J. Shnoudeh *et al.*, “Synthesis, Characterization, and Applications of Metal Nanoparticles”, en *Biomaterials and Bionanotechnology*, Elsevier, 2019, 15, pp. 527–612. doi: 10.1016/B978-0-12-814427-5.00015-9.
- [84] Acniti, “El potencial zeta cosas importantes para las nanoburbujas”. Accedido: 19 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.acniti.com/es/tecnolog%C3%ADa/potencial-zeta-burbujas-ultrafinas/>
- [85] J. M. Hollas, “Modern Spectroscopy, 4th Edition”, *J Chem Educ*, vol. 82, 2005.
- [86] P. Morozzi *et al.*, “Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in particulate matter filters”, *Atmos Environ*, vol. 252, 2021, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118297.

- [87] S. Yurdakal, C. Garlisi, L. Özcan, M. Bellardita, y G. Palmisano, “(Photo)catalyst characterization techniques: Adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations”, en *Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*, 2019. doi: 10.1016/B978-0-444-64015-4.00004-3.
- [88] F. Ahmadijokani *et al.*, “Superior chemical stability of UiO-66 metal-organic frameworks (MOFs) for selective dye adsorption”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 399, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125346.
- [89] J. Kaur, S. Bhukal, K. Gupta, M. Tripathy, S. Bansal, y S. Singhal, “Nanocomposite of CeO₂ and ZnO: An active material for the treatment of contaminated water”, *Mater Chem Phys*, vol. 177, 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.04.063.
- [90] J. Kaur y S. Singhal, “Facile synthesis of ZnO and transition metal doped ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of Methyl Orange”, *Ceram Int*, vol. 40, n° 5, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.12.088.
- [91] X. Zhang, M. Liu, y R. Han, “Adsorption of phosphate on UiO-66-NH₂ prepared by a green synthesis method”, *J Environ Chem Eng*, vol. 9, n° 6, p. 106672, dic. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106672.
- [92] X. Fang *et al.*, “High-efficiency adsorption of norfloxacin using octahedral UiO-66-NH₂ nanomaterials: Dynamics, thermodynamics, and mechanisms”, *Appl Surf Sci*, vol. 518, p. 146226, jul. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146226.
- [93] J. Lee, D. Ka, H. Jung, K. Cho, Y. Jin, y M. Kim, “UiO-66-NH₂ and Zeolite-Templated Carbon Composites for the Degradation and Adsorption of Nerve Agents”, *Molecules*, vol. 26, n° 13, p. 3837, jun. 2021, doi: 10.3390/molecules26133837.
- [94] X. Shi *et al.*, “Effective toluene adsorption over defective UiO-66-NH₂: An experimental and computational exploration”, *J Mol Liq*, vol. 316, p. 113812, oct. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113812.
- [95] H. Guo, F. Lin, J. Chen, F. Li, y W. Weng, “Metal-organic framework MIL-125(Ti) for efficient adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution”, *Appl Organomet Chem*, vol. 29, n° 1, pp. 12–19, ene. 2015, doi: 10.1002/aoc.3237.
- [96] X. Xu *et al.*, “Dually charged polyamide nanofiltration membrane incorporated UiO-66-(NH₂)₂: Synergistic rejection of divalent cations and anions”, *Sep Purif Technol*, vol. 311, p. 123223, abr. 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2023.123223.
- [97] D. A. Jasim, N. Lozano, y K. Kostarelos, “Synthesis of few-layered, high-purity graphene oxide sheets from different graphite sources for biology”, *2d Mater*, vol. 3, n° 1, p. 014006, feb. 2016, doi: 10.1088/2053-1583/3/1/014006.

- [98] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, y R. Car, "Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets", *Nano Lett*, vol. 8, n° 1, 2008, doi: 10.1021/nl071822y.
- [99] S. Eigler, C. Dotzer, y A. Hirsch, "Visualization of defect densities in reduced graphene oxide", *Carbon N Y*, vol. 50, n° 10, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.03.039.
- [100] D. Li, Y. Tian, Y. Qiao, y L. Wen, "Conversion of powdered active carbon into monoliths without reducing specific surface area using H₃PO₄-impregnated waste sawdust", *Mater Lett*, vol. 125, pp. 175–178, jun. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.03.125.
- [101] Z. Hu y M. P. Srinivasan, "Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 27, n° 1, pp. 11–18, ene. 1999, doi: 10.1016/S1387-1811(98)00183-8.
- [102] K. Jedynek, D. Wideł, y N. Rędzia, "Removal of Rhodamine B (A Basic Dye) and Acid Yellow 17 (An Acidic Dye) from Aqueous Solutions by Ordered Mesoporous Carbon and Commercial Activated Carbon", *Colloids and Interfaces*, vol. 3, n° 1, p. 30, feb. 2019, doi: 10.3390/colloids3010030.
- [103] C. Djilani *et al.*, "Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon", *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 53, pp. 112–121, ago. 2015, doi: 10.1016/j.jtice.2015.02.025.
- [104] X. Hu, G. Li, y J. C. Yu, "Design, Fabrication, and Modification of Nanostructured Semiconductor Materials for Environmental and Energy Applications", *Langmuir*, vol. 26, n° 5, pp. 3031–3039, mar. 2010, doi: 10.1021/la902142b.
- [105] Y. Wang, C. Peng, T. Jiang, y X. Li, "Research progress of defect-engineered UiO-66(Zr) MOFs for photocatalytic hydrogen production", *Frontiers in Energy*, vol. 15, n° 3, pp. 656–666, sep. 2021, doi: 10.1007/s11708-021-0765-9.
- [106] Z. Qian *et al.*, "Trace to the Source: Self-Tuning of MOF Photocatalysts", *Adv Energy Mater*, vol. 13, n° 23, jun. 2023, doi: 10.1002/aenm.202300086.
- [107] X. Ma, L. Wang, Q. Zhang, y H. Jiang, "Switching on the Photocatalysis of Metal–Organic Frameworks by Engineering Structural Defects", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, n° 35, pp. 12175–12179, ago. 2019, doi: 10.1002/anie.201907074.
- [108] M. Mukthar Ali, J. S. Arya Nair, y K. Y. Sandhya, "Role of reactive oxygen species in the visible light photocatalytic mineralization of rhodamine B dye by P25–carbon dot photocatalyst", *Dyes and Pigments*, vol. 163, 2019, doi: 10.1016/j.dyepig.2018.11.057.
- [109] M. M. Mahlambi, A. K. Mishra, S. B. Mishra, R. W. Krause, B. B. Mamba, y A. M. Raichur, "Comparison of rhodamine B degradation under UV irradiation by two phases of

- titania nano-photocatalyst”, *J Therm Anal Calorim*, vol. 110, n° 2, pp. 847–855, nov. 2012, doi: 10.1007/s10973-011-1852-7.
- [110] N. Singh, M. S. Rana, y R. K. Gupta, “Modelling studies for photocatalytic degradation of organic dyes using TiO₂ nanofibers”, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, n° 21, 2018, doi: 10.1007/s11356-017-0053-8.
- [111] Q. He, Q. Chen, M. Lü, y X. Liu, “Adsorption behavior of rhodamine B on UiO-66”, *Chin J Chem Eng*, vol. 22, n° 11, 2014, doi: 10.1016/j.cjche.2014.09.009.
- [112] H. Zhang, X. Shi, J. Li, P. Kumar, y B. Liu, “Selective dye adsorption by zeolitic imidazolate framework-8 loaded UiO-66-NH₂”, *Nanomaterials*, vol. 9, n° 9, 2019, doi: 10.3390/nano9091283.
- [113] H. Konno y A. Tsukada, “Size- and ion-selective adsorption of organic dyes from aqueous solutions using functionalized UiO-66 frameworks”, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 651, 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.129749.
- [114] Z. Yang *et al.*, “Fabrication of Ce doped UiO-66/graphene nanocomposites with enhanced visible light driven photoactivity for reduction of nitroaromatic compounds”, *Appl Surf Sci*, vol. 420, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.05.158.
- [115] J. Cao *et al.*, “One-step synthesis of Co-doped UiO-66 nanoparticle with enhanced removal efficiency of tetracycline: Simultaneous adsorption and photocatalysis”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 353, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.07.060.
- [116] J. Lin, H. Hu, N. Gao, J. Ye, Y. Chen, y H. Ou, “Fabrication of GO@MIL-101(Fe) for enhanced visible-light photocatalysis degradation of organophosphorus contaminant”, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 33, 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.101010.
- [117] Z. Zhang, X. Li, B. Liu, Q. Zhao, y G. Chen, “Hexagonal microspindle of NH₂-MIL-101(Fe) metal–organic frameworks with visible-light-induced photocatalytic activity for the degradation of toluene”, *RSC Adv*, vol. 6, n° 6, pp. 4289–4295, 2016, doi: 10.1039/C5RA23154J.
- [118] P. Karthik, R. Vinoth, P. Zhang, W. Choi, E. Balaraman, y B. Neppolian, “ π - π Interaction between Metal-Organic Framework and Reduced Graphene Oxide for Visible-Light Photocatalytic H₂ Production”, *ACS Appl Energy Mater*, vol. 1, n° 5, 2018, doi: 10.1021/acsaem.7b00245.
- [119] J. Tang *et al.*, “Z-scheme metal organic framework@graphene oxide composite photocatalysts with enhanced photocatalytic degradation of tetracycline”, *Adv Compos Hybrid Mater*, vol. 6, n° 6, p. 190, dic. 2023, doi: 10.1007/s42114-023-00771-9.
- [120] J. Jin *et al.*, “Hierarchical pore enhanced adsorption and photocatalytic performance of graphene oxide/Ti-based metal-organic framework hybrid for toluene removal”, *Appl Catal B*, vol. 317, p. 121751, nov. 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121751.

- [121] Y. Wu, H. Luo, y H. Wang, “Synthesis of iron(III)-based metal–organic framework/graphene oxide composites with increased photocatalytic performance for dye degradation”, *RSC Adv.*, vol. 4, n° 76, pp. 40435–40438, 2014, doi: 10.1039/C4RA07566H.
- [122] S. Abdollahzadeh, M. H. Sayadi, y H. Shekari, “Synthesis of biodegradable antibacterial nanocomposite (metal–organic frameworks supported by chitosan and graphene oxide) with high stability and photocatalytic activities”, *Inorg Chem Commun*, vol. 156, p. 111302, oct. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111302.

Anexo A: Estado del Arte

A.1 MOFs utilizados en remoción por adsorción

Tabla 12: Uso de MOFs utilizados para la adsorción de tintes.

Material	Aplicación	Capacidad de remoción	k_1 (min^{-1})	k_2 (g/mg-min)	Ref.
(Ce)-UiO-66	Remoción tintes aniónicos y catiónicos	Rojo Congo (CR) = 793 mg/g Azul de metileno (MB) = 110 mg/g	CR= 0.013 MB= 0.014	CR= 0.003 MB= 0.019	[59]
UiO-66	Remoción de tintes	Rojo de metilo (MR) = 384 mg/g Naranja de metilo (MO) 454 mg/g Verde de malaquita (MG)=133 mg/g Azul de metileno (MB) = 370 mg/g	--	MR = 0.0017 MO = 0,0062 MG =0,0058 MB= 0,0062	[88]
NH ₂ -UiO-66	Remoción tintes: Safranin	Safranin = 390 mg/g	0.0078	0.00023	[58]
UiO-66	Remoción tintes (Rodamina B) a diferentes temperaturas	Rodamina B (273 K) = 53.307 mg/g Rodamina B (303 K) = 70.679 mg/g Rodamina B (323 K) = 75.850 mg/g	0,0083	0,000057	[111]
UiO-66	Remoción tintes (Azul de metileno) bajo la influencia de medios altamente ácidos	Azul de metileno = 74.88 mg/g Azul de metileno (3h) = 56,49 mg/g Azul de metileno (6h) = 29.94 mg/g Azul de metileno (24h) = 12,35 mg/g	--	0,0043	[16]
UiO-66-NH ₂ cargado con ZIF-8	Remoción tintes (Azul de metileno)	Azul de metileno = 173 mg/g	0.0099	0.00039	[112]
UiO-66 activado	Remoción tintes (Rojo de metileno)	Rojo de metilo = 243 mg/g	--	MR = 0.0038 MB = 0,0017	[7]
UiO-66	Remoción en mezcla de tintes	Mezcla de 2 tintes: Rodamina B = 0,04 mmol/g Azul de metileno = 0,1 mmol/g	--	--	[113]

A.2 Materiales híbridos utilizados en fotocatalisis

Tabla 13: Materiales híbridos de MOF para fotocatalisis.

Material	Aplicación	Rendimiento	Band-gap	Luz	Ref.
Ce-dopado UiO66/grafeno	Reducción de compuestos nitroaromáticos	≈80%	--	Visible	[114]
Co- dopado UiO66	Remoción de tetraciclina	≈94%	≈3,6 eV	Visible	[115]
GO@MIL-101(Fe)	Degradación de contaminante organofosforado	≈95%	2.17 eV	Visible	[116]
NH2-MIL-101(Fe)	Degradación de tolueno	≈79%	≈1,32 eV	Visible	[117]
GO/NH2-MIL-125(Ti)	Oxidación de gases contaminantes	≈60%	2,8-3,7 eV	Visible	[72]
NH2-MIL-125(Ti)/rGO	Producción de H ₂	≈66%	--	Visible	[118]
Ti-dopado Zr-UiO-66-NH2	Remoción de cromo Cr (VI) y clorhidrato de tetraciclina TC-HCl	80.9% para Cr (VI) y 99.8% para TC-HCl	≈2,6 eV	Visible	[12]

A.3 Materiales híbridos MOF/GO utilizados en fotocatalisis

Tabla 14: Materiales híbridos de MOF/GO para fotocatalisis.

Material	Aplicación	Rendimiento	Ref.
Ce-dopado UiO66/grafeno	Reducción de compuestos nitroaromáticos	≈80%	[114]
GO@MIL-101(Fe)	Degradación de contaminante organofosforado	≈95%	[116]
GO/NH2-MIL-125(Ti)	Oxidación de gases contaminantes	≈60%	[72]
NH2-MIL-125(Ti)/rGO	Producción de H ₂	≈66%	[118]
MIL-125(Ti)/GO	degradación de la tetraciclina	≈81%	[119]
MIL-125(Ti)/GO	Remoción de tolueno	≈79%	[120]
MIL-88(Fe)@GO	Degradación de tintes	≈99%	[121]
MIL-101(Fe) /CoFe2O4/GO	Degradación de contaminantes (tintes y tetraciclina)	≈99%	[3]
MOF/ quitosano/GO	Degradación de tintes	≈90%	[122]

Anexo B: Curva de calibración

Las siguiente Ilustración se muestra la curva de calibración empleadas para determinar la concentración durante el tiempo del tinte modelo c estudiados en la adsorción y las reacciones fotocatalíticas.

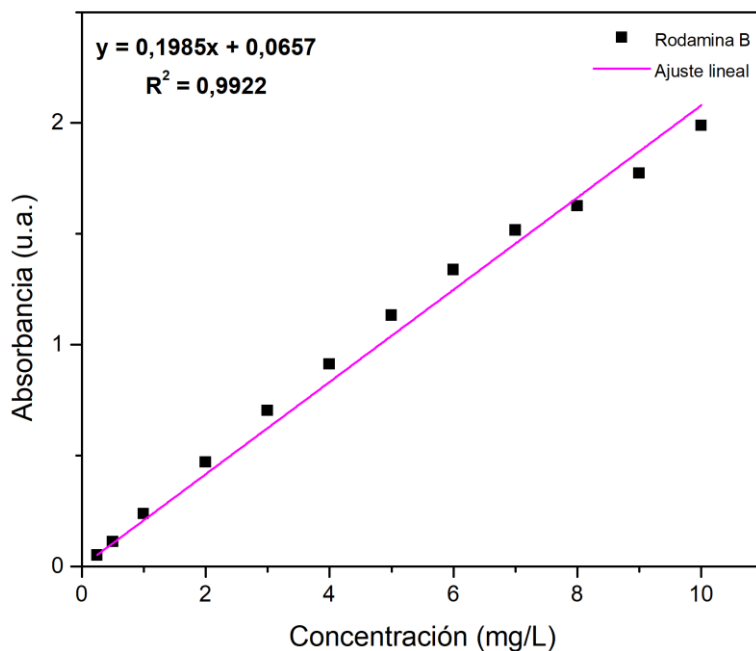


Ilustración 55: Curva de calibración para la determinación de la concentración de Rodamina B.

Anexo C: Caracterizaciones

En esta sección se presentan una serie de caracterizaciones adicionales a las que se presentan en la sección 4.1.

C.1 FT-IR: GO

En la se Ilustración 56 presentan los espectros del (a) GO y (b) del GO junto con el UiO66-NH₂ a modo de comparación. Se observa que, pese a tener diferentes intensidades, las bandas espectrales del GO y del Zr-MOF coinciden, debido a la presencia del mismo tipo de enlaces.

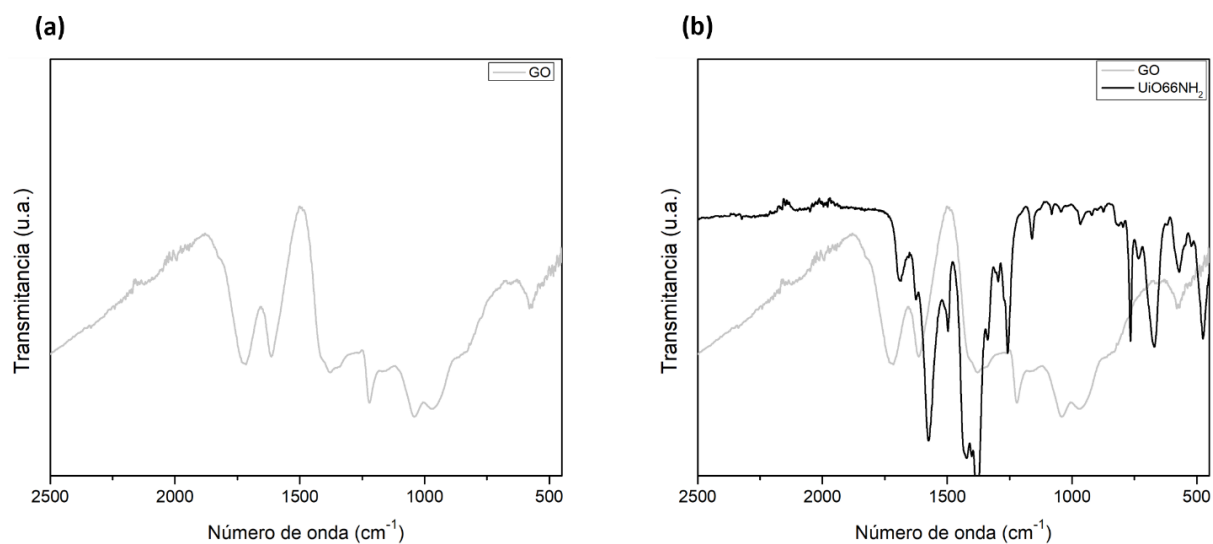


Ilustración 56: Espectro FT-IR de los materiales (a)GO y (b) GO y UiO66-NH₂.

C.2 FT-IR: híbridos

En la Ilustración 57 se presentan los espectros de los materiales híbridos $\text{Ti}_{20}\text{-Zr-UiO66-NH}_2/\text{GO}$ y $\text{Ti}_{40}\text{-Zr-UiO66-NH}_2/\text{GO}$, junto con sus MOF respectivos sin óxido de grafeno (GO) a modo de comparación.

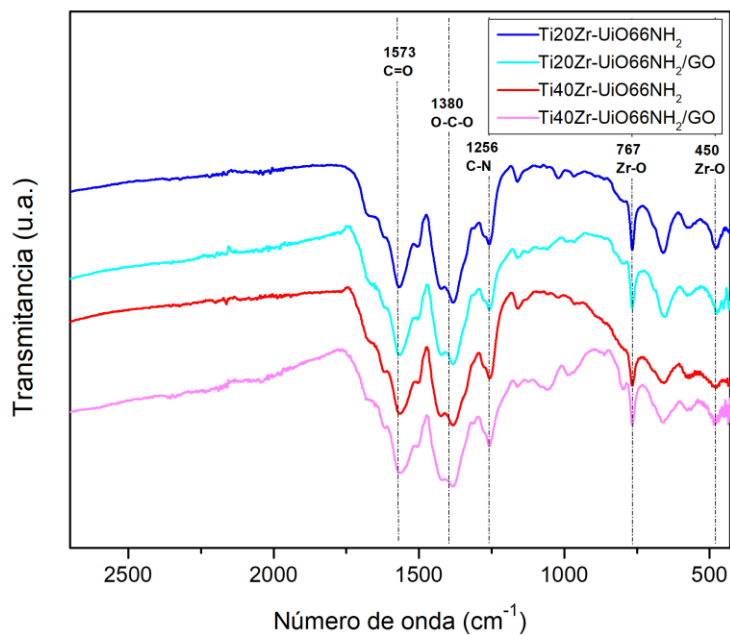


Ilustración 57: Espectro FT-IR de los materiales $\text{Ti}_{20}\text{-Zr-UiO66-NH}_2$, $\text{Ti}_{40}\text{-Zr-UiO66-NH}_2$, $\text{Ti}_{20}\text{-Zr-UiO66-NH}_2/\text{GO}$ y $\text{Ti}_{40}\text{-Zr-UiO66-NH}_2/\text{GO}$.

Al igual que su MOF respectivo, los materiales híbridos no presentan cambios significativos en las bandas asociadas a los enlaces con carbono, pues en todos los casos se mantiene el ligando de la estructura y solo se realiza reemplazo de los centros metálicos. La adición de GO representa enlaces que coinciden con los del MOF, por lo que no existe una banda característica que permita, mediante FT-IR, evaluar la correcta síntesis del material híbrido.

C.3 SEM y EDS GO

En la Ilustración 58 se presenta una imagen SEM de un material híbrido Zr-MOF/GO. Se observa a partir del EDS que, en la zona marcada, donde hay óxido de grafeno libre, la composición elemental es únicamente de carbono y oxígeno.

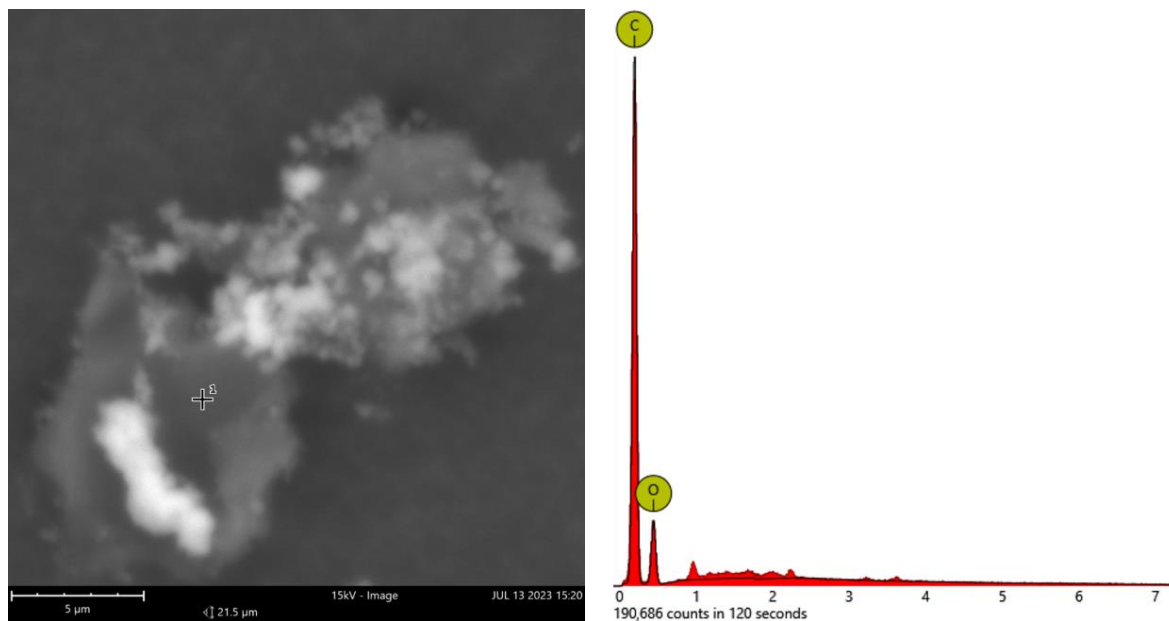


Ilustración 58: SEM y EDS del material híbrido MOF/GO.

C.4 Área BET

En la Ilustración 59 se presenta la distribución de poros obtenida del análisis BET de las muestras UiO66NH_2 , $\text{Ti20-Zr-UiO66-NH}_2$, $\text{Ti40-Zr-UiO66-NH}_2$ y $\text{Ti60-Zr-UiO66-NH}_2$. Se observa lo que se desprende de las isoterma, que para el caso del UiO66NH_2 y $\text{Ti20-Zr-UiO66-NH}_2$ el material se podría clasificar como microporoso, con un tamaño de poro de 1,6 (nm). Mientras que para el $\text{Ti40-Zr-UiO66-NH}_2$ y $\text{Ti60-Zr-UiO66-NH}_2$ se tiene una distribución de poros de mayor tamaño, propio de un material mesoporoso.

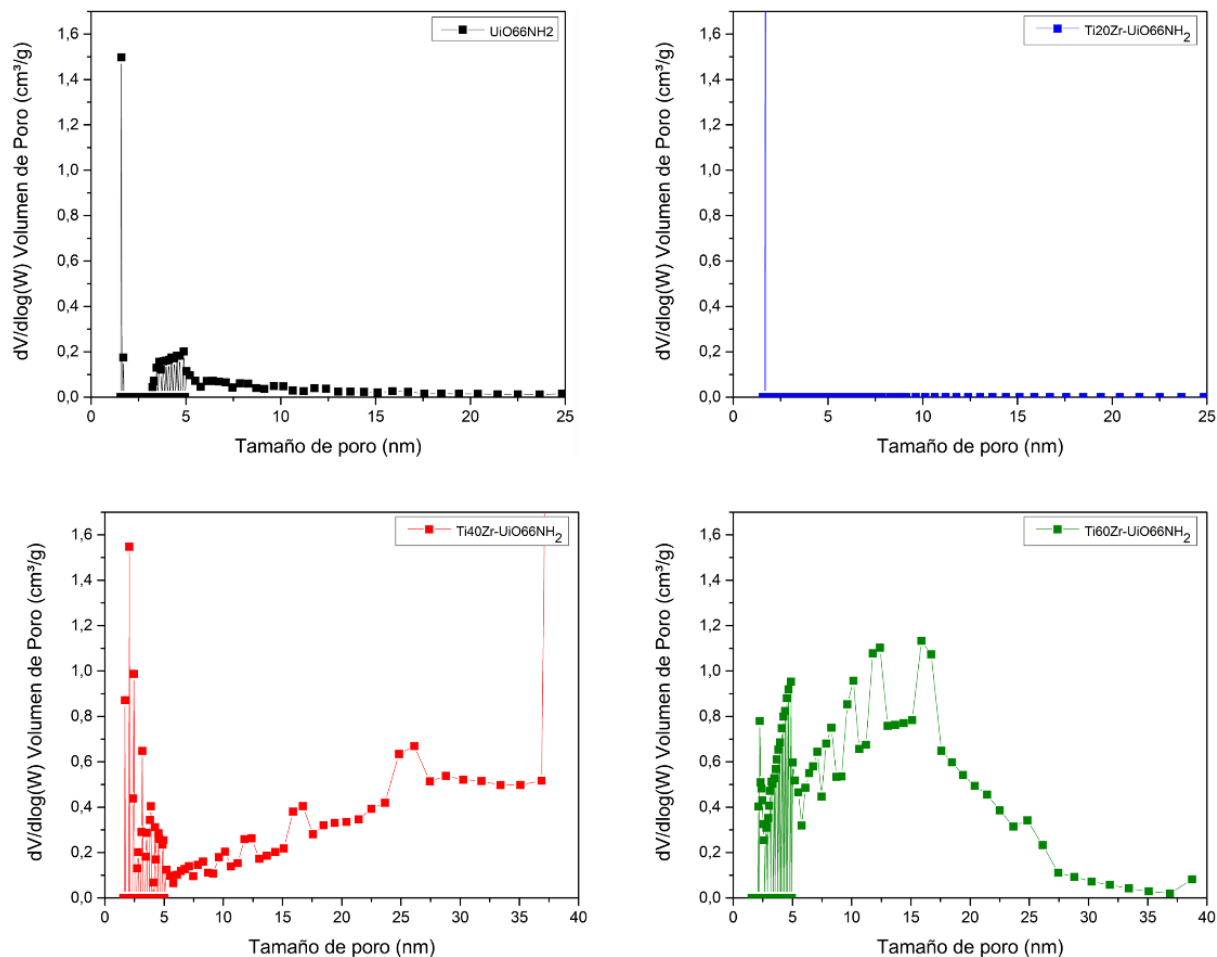


Ilustración 59: Distribución de poros los materiales de los materiales UiO66-NH_2 , $\text{Ti20-Zr-UiO66-NH}_2$, $\text{Ti40-Zr-UiO66-NH}_2$ y $\text{Ti60-Zr-UiO66-NH}_2$.

Anexo D: Resultados

D.1 Desorción de Rodamina B.

En el proceso de desorción se tiene que a nivel visual los materiales Ti-Zr-MOF, recuperan prácticamente el color del material previo a la adsorción. Considerando que el $\text{Ti}_4\text{O-Zr-UiO66-NH}_2$ es el que presenta el mejor desempeño en términos de adsorción y desorción, es el material que se escoge para presentar las evidencias visuales.

En las Ilustración 60 se presentan las imágenes del polvo previo al proceso de adsorción (a) y luego de una adsorción (b). Se puede observar que luego de la adsorción de rodamina B, el material se torna completamente rosado, correspondiente al color del tinte.

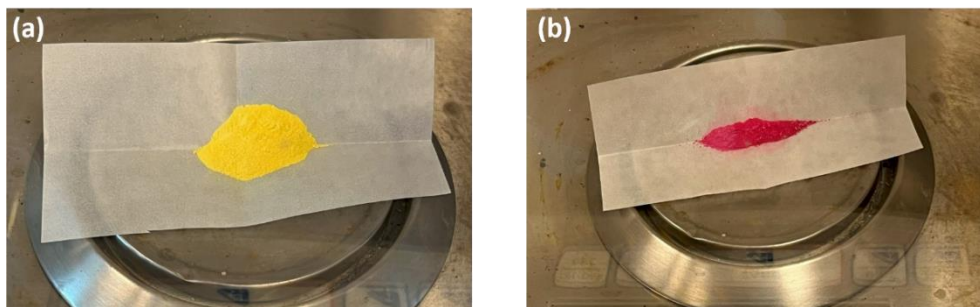


Ilustración 60: $\text{Ti}_4\text{O-Zr-UiO66-NH}_2$ (a) inicial, (b) tras el proceso de adsorción.

En la Ilustración 61 se presenta una imagen del tubo de ensayo una vez centrifugada parte de la muestra luego de la desorción. Se observa que el medio se torna completamente rosado, lo que evidencia la presencia del tinte en este, y que el material torna a su color amarillento inicial, similar al obtenido tras la síntesis.



Ilustración 61: $\text{Ti}_4\text{O-Zr-UiO66-NH}_2$ luego del proceso de desorción.

D.2 Comparación luz UV y simulador solar

En la Ilustración 62 se presenta el gráfico C_t/C_0 vs tiempo, donde C_t es la concentración de la tinta en un momento determinado y C_0 es la concentración inicial de la tinta. En el gráfico se presenta la fase de oscuridad (15 horas), en la que el proceso de remoción es adsorción, y también la fase de luz UV y solar, donde predomina el proceso de degradación.

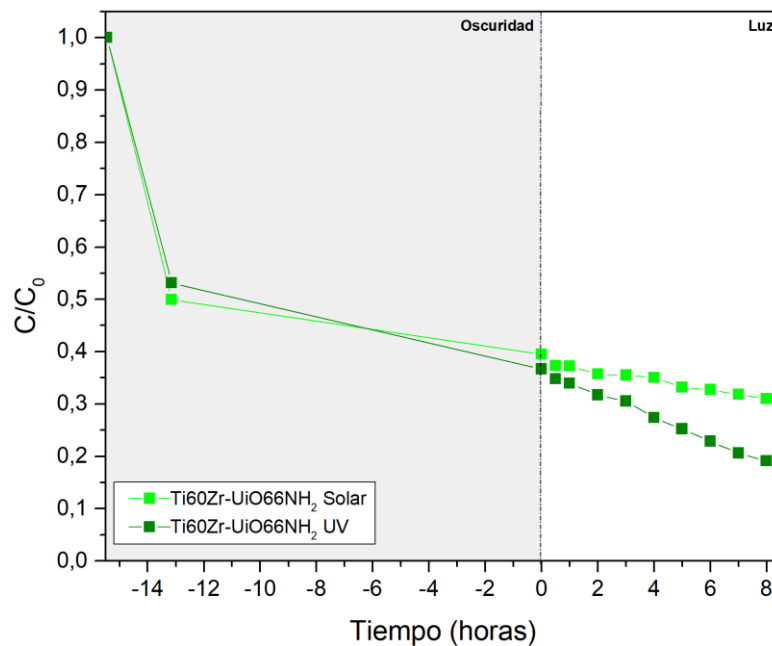


Ilustración 62: Estudio cinético para la degradación de RhB empleando el material $Ti60-Zr-UiO66-NH_2$ bajo luz UV y simulador solar.

A partir de los resultados se observa que en la fase de oscuridad no hay mayores diferencias por ser el mismo material, sin embargo, en la zona de luz se diferencian las rectas y se aprecia que la con luz UV presenta un mejor desempeño fotocatalítico.