

Degradación fotocatalítica de colorantes usando nanopartículas de titanía soportadas en materiales metal-orgánicos basados en hierro

García Martínez Diana Carolina^{1*}, Rojas García Elizabeth², Rubio Marcos Fernando³,
López Medina Ricardo¹, Maubert Franco Ana Marisela¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco No. 186, col. Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

³Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Calle Kelsen 5, Campus de Cantoblanco, C.P. 28049, España (Madrid).

*Autor para correspondencia: ingcarolinagm@gmail.com

Recibido:
22/abril/2018

Aceptado:
12/julio/2018

Palabras clave:
Colorantes,
MOF,
TiO₂.

Keywords:
Dyes,
MOF,
TiO₂.

RESUMEN

Se estudiaron materiales compósitos de TiO₂ en materiales metal-orgánicos (MOFs) a diferentes porcentajes, para la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes (Orange II y Negro Reactivo 5). Los colorantes representan un daño al ecosistema, ya que son químicamente estables, no biodegradables y potencialmente cancerígenos. Recientemente, las MOFs se han estudiado como fotocatalizadores para llevar a cabo una serie de transformaciones orgánicas y proporcionar una oportunidad única para lograr un buen rendimiento en la degradación de colorantes. La MOF MIL-100 (Fe) y sus respectivos compósitos se sintetizaron y fueron caracterizados. El patrón DRX de TiO₂/MIL-100 mostró ser muy similar al reportado en la literatura; por lo que, la estructura de MIL-100 se conserva después de la incorporación del TiO₂. Se demostró que las MOF son muy activas en la degradación de los colorantes estudiados, por lo que estos materiales son muy prometedores para eliminar los colorantes de las aguas residuales.

ABSTRACT

The dyes represent a huge damage to the ecosystem, since they are chemically stable, non-biodegradable and potentially carcinogenic. The materials so-called metal-organic frameworks (MOFs) are a new class of crystalline materials formed by the coupling of metallic clusters through the organic ligands. Recently, the MOFs have been studied as photo catalysts to carry out a number of organic transformations and provide a unique opportunity to achieve a good performance in the dyes degradation. The MOF MIL-100 (Fe) and their respective composites have been synthesized. The synthesized materials were characterized. The spectrum of TiO₂/MIL-100 showed to be very similar to reported in the literature, so that the structure of MIL-100 is preserved after the incorporation of the TiO₂. The MOFs were shown to be very active in the degradation of Reactive Black 5 and Orange II dyes, so that these materials are very promising for eliminating dyes from the wastewater.

Introducción

En la actualidad y desde hace algunos años existe un deterioro ambiental que día con día va en continuo aumento, como el ocasionado en los ríos y lagos los cuales han sido objeto de una severa contaminación. Este problema es producto principalmente de las actividades humanas; sin embargo, el principal problema son las industrias las cuales generan grandes cantidades de aguas residuales que son desechadas a los ríos y mares contaminándolos, causando graves problemas ambientales, de salud y deteriorando los sistemas acuáticos. Actualmente, un gran número de contaminantes orgánicos se pueden encontrar; tales como: los colorantes, fenoles, aceites, grasas, pesticidas, detergentes, productos farmacéuticos, etc., siendo los colorantes los que se encuentran en mayor concentración, dado que del total de los contaminantes de las aguas residuales representan del 17 al 80 %.

Los colorantes son moléculas muy complejas, químicamente muy estables, no degradables en agua y causantes de una severa contaminación. Uno de los retos importante es disminuir este problema. En las últimas décadas, se han reportado varios métodos de eliminación de colorantes, algunas industrias han aceptado éstos; sin embargo, no han sido del todo efectivas. Por lo que hay una necesidad enorme de encontrar tratamientos alternativos que sean eficaces y rentables para la eliminación de los colorantes (Anjaneyulu et al., 2005). El estudio y desarrollo de nuevos procesos en la ciencia han alcanzado buenos resultados, aunque de limitada producción y por ende de elevado costo.

Entre los colorantes azoicos, el Orange II (Figura 1) representa más de 15% de la producción mundial de colorantes utilizados en la industria de fabricación textil. El Orange II es un tensioactivo aniónico clasificado como ácido. Es resistente a la degradación de la luz, a la acción de O_2 y ácidos o bases comunes (Riaza et al., 2012).

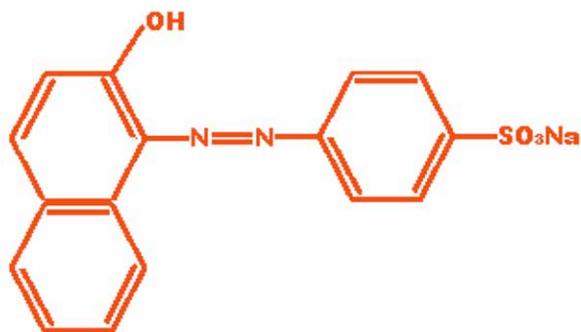


Figura 1. Estructura química del Orange II (Riaza et al., 2012).

El Negro Reactivo 5 (NR5) (Figura 2), es uno de los colorantes reactivos más utilizados para el acabado textil (Lucas & Peres, 2006), es un colorante orgánico muy tóxico, las aguas residuales sufren las consecuencias debido a que aproximadamente más del 15% de su contenido se desecha en éstas (Castellanos et al., 2012).

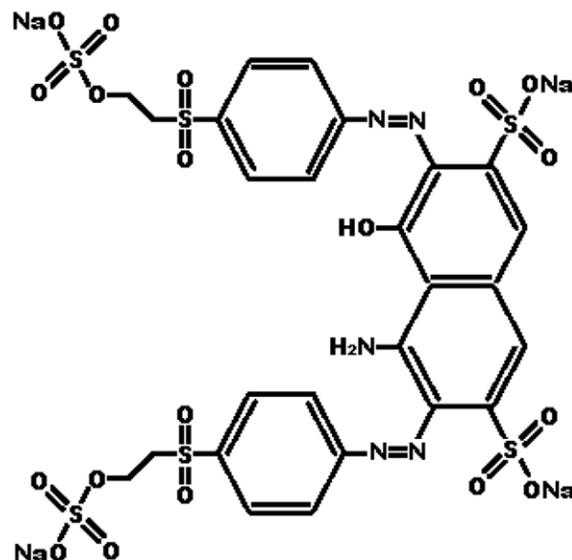


Figura 2. Estructura química del Negro Reactivo 5.

Las tecnologías industriales para el tratamiento de aguas residuales en la actualidad, tales como la adsorción y la coagulación, pueden separar estos contaminantes, pero no por completo “eliminarlos” o “destruirlos” en compuestos orgánicos biodegradables o menos tóxicos (Wang et al., 2014). Una alternativa ha sido utilizar la fotocatalisis por medio de catalizadores semiconductores, logrando oxidar las moléculas orgánicas en productos menos tóxicos o llevar a cabo la mineralización completa de los mismos (H_2O y CO_2).

Hasta la fecha, el TiO_2 ha sido el fotocatalizador de mayor éxito debido a su alta eficiencia, bajo costo y disponibilidad. Las últimas investigaciones sobre nuevos materiales fotocatalíticos, ya sean semiconductores o no, han emitido una serie de posibles sustitutos, en especial en el caso de las aplicaciones que hacen uso de la luz solar (Nasalevich et al., 2014).

La síntesis de nuevos materiales ha sido reconocida como el elemento más esencial en el avance de la tecnología, una amplia investigación en el diseño y síntesis de redes metal-orgánicas (MOFs) ha dado lugar a numerosos desarrollos prácticos y conceptuales (Yaghi et al., 2003).

Las MOFs son una nueva clase de materiales cristalinos, que actualmente son de gran interés para diferentes aplicaciones. Recientemente, también se han examinado como fotocatalizadores para conducir un número de transformaciones orgánicas (Wang et al., 2012).

Los materiales híbridos llamados Redes Metal-Orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés) son una clase de materiales cristalinos que se obtienen a partir de la unidad de construcción secundaria (SBU por sus siglas en inglés) constituida de iones metálicos o clústeres y ligandos orgánicos bien definidos, conectados por enlaces de coordinación de fuerza moderada (Nasalevich et al., 2014). La capacidad de diseñar redes extendidas micro o mesoporosas e incorporar moléculas competentemente funcionales, ha abierto la puerta a muchas aplicaciones potenciales a las MOFs (Wang et al., 2012).

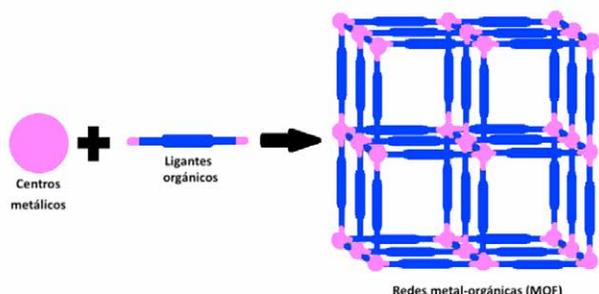


Figura 3. Estructura básica MOF (Nasalevich et al., 2014).

Las MOFs han probado ser materiales muy versátiles ya que, se pueden agregar diferentes funcionalidades, ya sea en su componente orgánico o en el clúster metálico por lo que su rango de aplicaciones ha ido desde la adsorción, separación de gases, catálisis y más recientemente la fotocatalisis, donde se han obtenido resultados muy prometedores.

Por lo general, las MOFs se sintetizan a baja temperatura (<250 °C). La síntesis hidrotermal/solvotermal es el método más utilizado para sintetizar estos materiales (Singh & Hardi, 2013; Yuan et al., 2010). En conjunto con el agua (es el solvente utilizado con mayor frecuencia en las síntesis), los principales disolventes son alcoholes, formamidas dialquilo y piridinas. Los parámetros químicos pertinentes de la síntesis son: el pH (principalmente ácido), las concentraciones de los precursores metálico y orgánico (que puede variar en un amplio rango) y la temperatura (parámetro fundamental) (Férey, 2008). Las síntesis con el método hidrotermal/solvotermal a menudo conducen a los problemas por el uso de disolventes, donde estas moléculas se quedan ocluidas en la red. Debido a su efecto plantilla,

la eliminación posterior del disolvente puede causar el colapso de la red (Klimakow et al., 2010).

Por lo que, la síntesis de las MOFs exige el desarrollo de nuevos métodos utilizando tiempos cortos de reacción y altos rendimientos (Tomislav & László, 2009). Además, se requiere que sean más ecológicas que las basadas en el método solvotermal convencional. La síntesis mecanoquímica tiene un potencial significativo en ese sentido, ya que ofrece tiempos de reacción cortos y evita el uso de grandes cantidades de solventes y de altas temperaturas (Pichon et al., 2006).

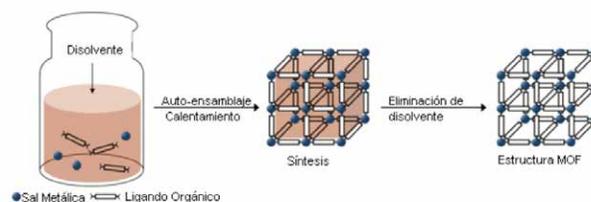


Figura 4. Síntesis hidrotermal/solvotermal de estructuras MOF (Kupplera et al., 2009).

Lo anterior motivado en gran parte por una demanda de solucionar los problemas de contaminación, en vista de sus aplicaciones potenciales en la degradación de contaminantes orgánicos. Está claro que las denominadas MOFs proporcionan una oportunidad única para explorar nuevos catalizadores y lograr un buen rendimiento frente a la degradación de contaminantes orgánicos (Wang et al., 2014).

Por ello en el presente proyecto se sintetizó la MOF MIL-100 basada en hierro y materiales compósitos basados en nanopartículas de TiO_2 y MOFs mediante el método hidrotermal/solvotermal. Éstos se caracterizaron para determinar sus propiedades fisicoquímicas y finalmente fueron evaluados en la reacción de degradación de colorantes.

Metodología

Síntesis de la MOF

Se sintetizó la MOF MIL-100 (Fe) por el método hidrotermal/solvotermal. Así como también se le incorporaron pequeñas cantidades de TiO_2 (0.5, 1 y 2.5%) a la MOF MIL-100 (Fe). El procedimiento que se siguió en la síntesis del MIL-100 (Fe) es el siguiente: se pesaron 1.6644 g del ligando orgánico (ácido tereftálico, $C_8H_6O_4$) y 1.9464 g de la sal metálica de hierro ($FeCl_3 \cdot 6 H_2O$) las cuales se disolvieron en 60 mL de agua. La mezcla fue colocada en un autoclave de 100 mL a 130 °C por 72 horas (Figura 5).

Finalmente, el sólido obtenido se filtró y lavó por 3 días con acetona, posteriormente se secó al aire (Canioni et al., 2011; Wang & Li, 2016).

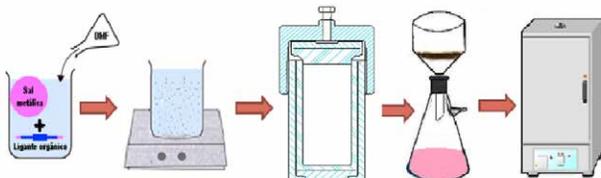


Figura 5. Síntesis hidrotérmica/solvotérmica con autoclave.

Síntesis de las nanopartículas de TiO₂

Las nanopartículas de TiO₂ se sintetizaron por el método sonoquímico. Se realizó una mezcla de 10 mL de acetona con 10 mL de metanol; posteriormente, ésta se incorporó a 30 mL de isopropóxido de titanio. La mezcla obtenida se expuso a una radiación ultrasónica a 38 KHz por 50 minutos. A los 40 minutos de haber aplicado la radiación ultrasónica se añadieron gota a gota 1.5 mL de H₂O₂; al término de la incorporación, se concluyó con los 10 minutos restantes de la radiación ultrasónica. El producto de síntesis obtenido se secó en una parrilla con agitación magnética a una temperatura no mayor a 120°C, hasta que se obtuvo el polvo libre de solvente. Éste se calcinó por 2 horas a 350°C en flujo de aire (Figura 6) (Reyes, 2009).

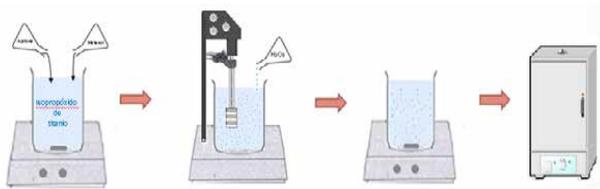


Figura 6. Síntesis sonoquímica.

Síntesis de los materiales soportados TiO₂/MOF por el método solvotérmico/hidrotérmico

Los materiales soportados con titanio se sintetizaron por el método solvotérmico/hidrotérmico. En este caso se utilizó la misma metodología usada en la síntesis de la MOF. Sin embargo, cuando la sal metálica (Fe) y el ligando orgánico (ácido trimésico) fueron disueltos completamente durante agitación continua, se adicionó la cantidad exacta correspondiente al porcentaje requerido (0.5%, 1% 2.5%) de TiO₂ (Figura 7). Posteriormente se continuó con la metodología de la síntesis de la MOF.

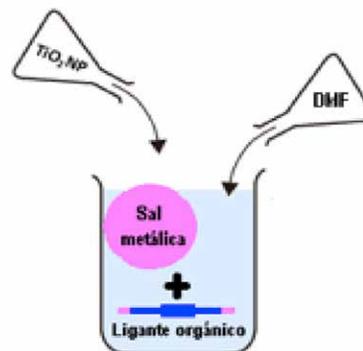


Figura 7. Incorporación de las nanopartículas de titanio.

Caracterización de los materiales

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por las diferentes técnicas que se muestran a continuación:

Tabla 1. Diferentes técnicas de caracterización de los materiales objeto de estudio.

Análisis	Equipo	Medición
Difracción de Rayos-X (DRX)	Philips X'Pert	Estructura cristalina y tamaño de cristal
Espectroscopia Raman	Renishaw InVia	Vibraciones de los grupos funcionales
Espectroscopia FTIR	Thermo Scientific Nicolet 750	Vibraciones de los grupos funcionales
Espectroscopia UV-Vis	Varian Cary 1G	Banda prohibida
Microscopia Electrónica de Barrido	Hitachi S-3500N	Morfología y análisis químico elemental

Evaluación catalítica convencional

La reacción fotocatalítica se realizó en un reactor de vidrio con sistema de recirculación para mantener la temperatura constante, en la parte superior del reactor se colocó a una distancia de 18.5 cm, una lámpara de 50 W y 50 Hz, en la región del visible (Figura 8). Para todas las pruebas fotocatalíticas con los diferentes materiales, se dispersaron 5 mg de fotocatalizador en 25 mL de colorante con una concentración de 25 mg/L a pH de 4.3. Antes de irradiar la solución con la lámpara, la reacción se dejó agitando durante 30 min en ausencia de luz para llevar a cabo el equilibrio del proceso de adsorción-desorción del colorante con el fotocatalizador (Chan et al., 2016).

Después de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción, se adicionó el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Posteriormente, se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de reacción (cada 15 min hasta terminar la degradación del colorante), y éstas se filtraron mediante una membrana Millipore Millex- LCR Hydrophilic con diámetro de poro de $0.45 \mu m$. Las concentraciones del colorante residual en las muestras obtenidas en función del tiempo de reacción, se analizaron en un espectrofotómetro UV-Vis (Agilent Technologies, serie Cary 100). Previamente, el equipo fue calibrado con soluciones de diferentes concentraciones (5, 10, 25, 50 y 70 mg/L), para determinar la concentración del colorante residual en las muestras, siguiendo la banda de absorción a 598 nm para el Negro Reactivo 5 y 485 nm para el Orange II.

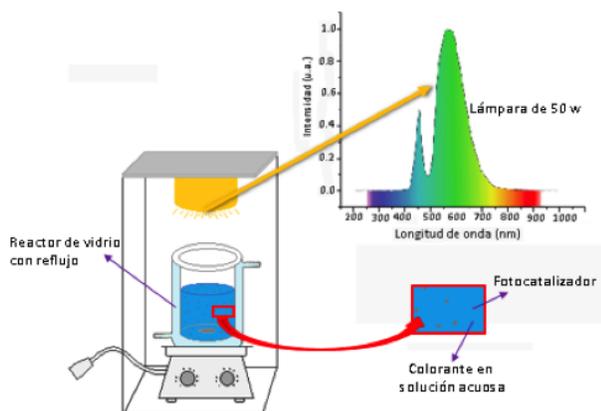


Figura 8. Instalación para la evaluación fotocatalítica.

Las curvas de calibración de los colorantes: Negro Reactivo 5 (Figura 9) y Orange II (Figura 10) se realizaron aplicando la ley de Lambert-Beer ($A = \epsilon bC$), y de ellas se obtuvo la pendiente ϵb , que sirvió para determinar la concentración del colorante sin reaccionar.

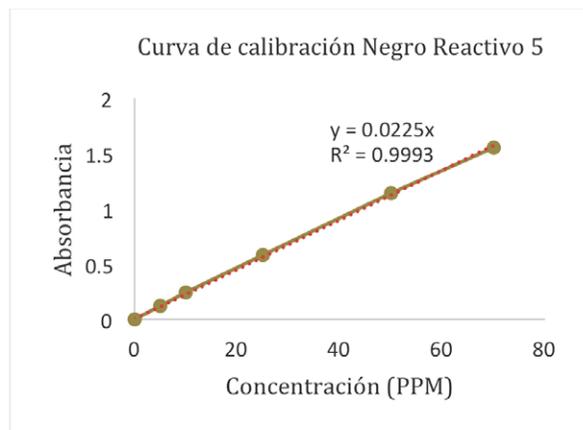


Figura 9. Curva de calibración para el colorante Negro Reactivo 5.

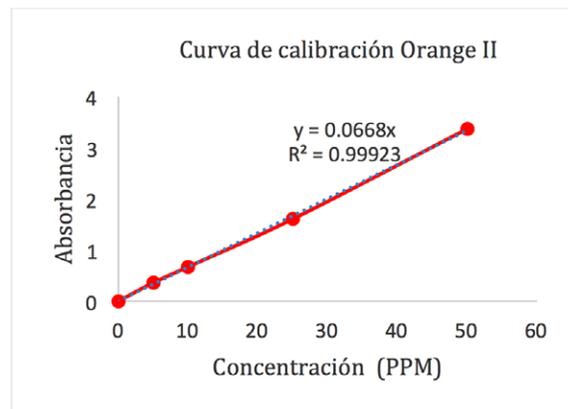


Figura 10. Curva de calibración para el colorante Orange II.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos-X de las nanopartículas de TiO_2

La Figura 11 muestra el patrón de difracción de Rayos-X de las NPs de TiO_2 (Preeti et al., 2013). Se observaron picos de difracción en $2\theta = 25, 37, 48, 54, 55, 62, 71$ y 75° , los cuales son característicos de la fase anatasa del TiO_2 . El tamaño de cristal calculado a partir de la ecuación de Sherrer utilizando el pico de mayor intensidad en $2\theta = 25^\circ$, correspondiente al plano (101), es de 43.1 nm, con lo cual se clasifica como un material nanoestructurado.

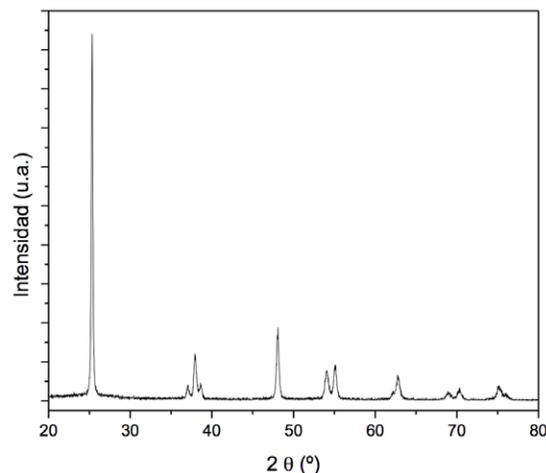


Figura 11. Patrón de difracción de NPs de TiO_2 sintetizado.

Difracción de Rayos-X MOF MIL-100 (Fe)

En la Figuras 12 se muestran los patrones de difracción de Rayos-X correspondientes a la MOF MIL-100 (Fe) y de los incorporados con las NPs de TiO_2 . Todos presentan los picos semejantes a los reportados en la literatura (Canioni et al., 2011). El pico más intenso mostrado en $2\theta = 10.97^\circ$, se utilizó para calcular el tamaño de cristal

con la ecuación de Scherrer, y todos los materiales mostraron un tamaño de cristal de 7.2 nm.

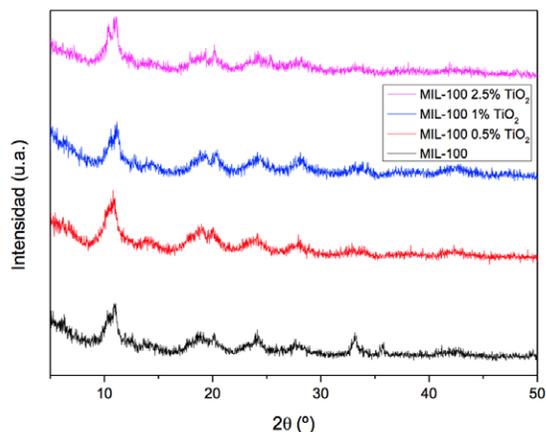


Figura 12. Patrones de difracción de la MOF MIL-100 (Fe) y materiales incorporados con diferentes porcentajes en peso de TiO₂.

Espectroscopia UV-Vis

La energía de banda prohibida (Eg) de las muestras se determinó a partir de la transformación de los espectros UV-Vis de reflectancia difusa tratados con la ecuación de Tauc (Bian et al., 2009). Para determinar la banda prohibida directa e indirecta de los sólidos, éste se obtiene dibujando una recta tangente a la pendiente generada en una transición electrónica como se muestra en la Figura 13. Los valores de Eg para los materiales se muestran en la tabla 2.

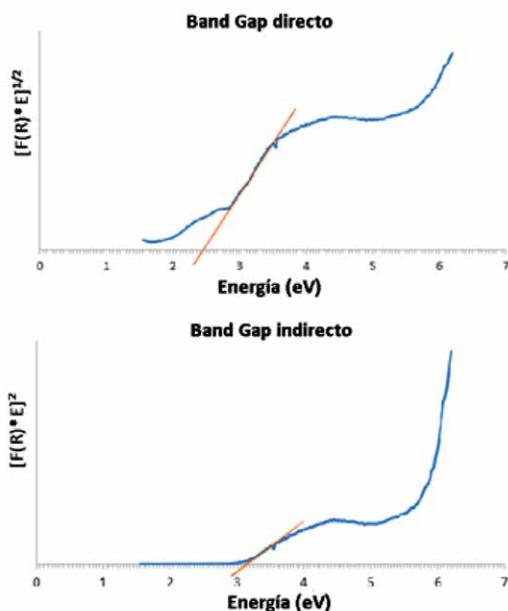


Figura 13. Determinación de la banda prohibida MOF.

Tabla 2. Banda prohibida de los materiales.

Materiales	Valores de Eg	
	Gap Directo	Gap Indirecto
MIL-100 (Fe)	1.95	2.72
MIL-100 0.5 %NPs TiO ₂	1.96	2.72
MIL-100 1 %NPs TiO ₂	1.94	2.72
MIL-100 2.5 %NPs TiO ₂	1.94	2.72

Debido a que la energía de banda prohibida es una referencia de la cantidad de energía mínima requerida para la generación de los portadores de carga, éste se considera un criterio importante en procesos fotocatalíticos.

La incorporación de óxido de titanio en los materiales compósitos disminuye ligeramente el Eg debido a que la cantidad añadida de titanio fue muy pequeña. Esta transferencia de carga suprime sustancialmente la recombinación del electrón-hueco en el semiconductor; así como, también suministra electrones de larga duración para la reducción de las moléculas adsorbidas en la MOF (Figura 14) (Crake et al., 2017).

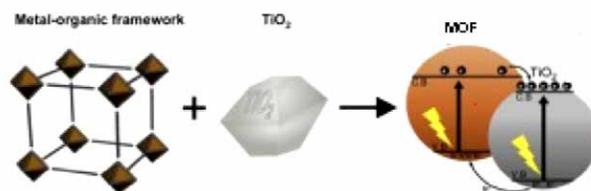


Figura 14. Material MOF/TiO₂

La disminución de la banda prohibida ayuda a una mejor degradación de los colorantes, siendo clave si los electrones fotoexcitados pueden transferirse efectivamente del semiconductor al MOF (Li et al., 2014).

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman mostrados en la Figura 15 son característicos de MOFs con ligando orgánico BTC (MIL-100). Las vibraciones que se muestran en todos los espectros pueden ser divididas en dos regiones. La primera zona por arriba de los 740 cm⁻¹ están asociadas al ligando orgánico, donde están presentes vibraciones C-H (entre 826 y 762 cm⁻¹) y vibraciones C=C (1612 y 1003 cm⁻¹) de los anillos del benceno y las vibraciones de los grupos carboxilato (1546 y 1461 cm⁻¹). En la segunda

región ubicada por debajo de 600 cm^{-1} , se logra observar la interacción del metal (Fe) coordinado con los átomos de oxígeno de la parte orgánica.

En el caso de las muestras con nanopartículas de TiO_2 , se muestran vibraciones ($148, 195, 396, 514, 637\text{ cm}^{-1}$) correspondientes a la fase anatasa de la titania (Lubas et al., 2014). La vibración principal ubicada en 148 cm^{-1} se muestra en los materiales incorporados, lo cual es indicativo de la presencia del TiO_2 en los materiales compósitos. La señal hace referencia a la presencia de la titania en su fase anatasa y se puede observar claramente en las MOFs que tienen 1% y 2.5% en peso de titania.

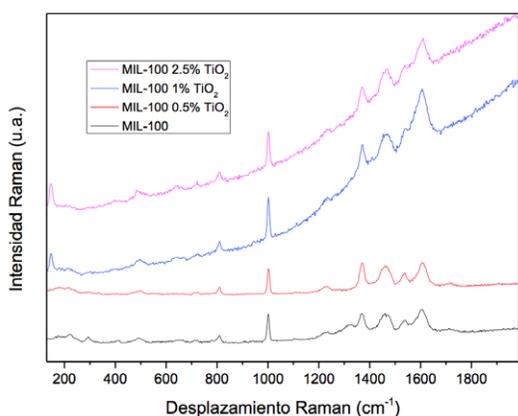


Figura 15. Espectro Raman MOF MIL-100 y materiales compósitos.

Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura 16 se observan las micrografías del MOF Mil-100 (Fe) y se pueden observar aglomeraciones constituidas por estructuras esféricas formadas por capas, dando a estos materiales la característica de ser muy porosos. Los resultados de los análisis EDS efectuados mostraron que está principalmente compuesto por C y Fe.

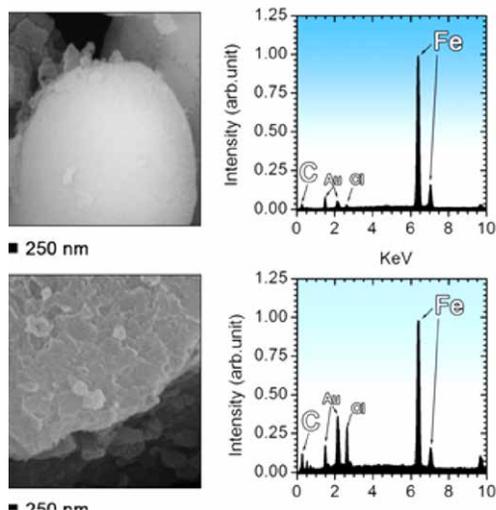
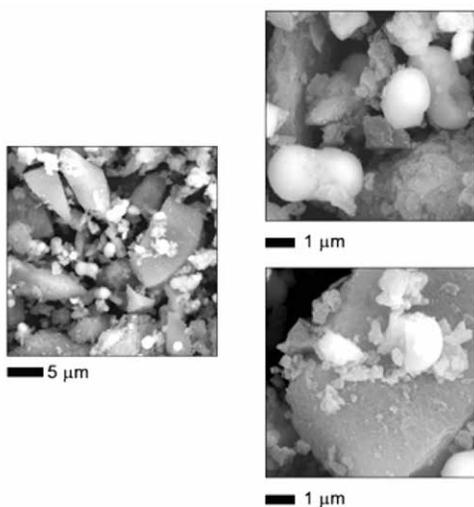


Figura 16. Microscopía MOF MIL-100 (Fe).

Espectroscopia IRTF

Los espectros IRTF de la MOF MIL-100 (Fe) y materiales compósitos son mostrados en la Figura 17, en donde se observan bandas anchas centradas alrededor de los 3450 y 3650 cm^{-1} , las cuales son atribuidas a vibraciones de los grupos OH y de los grupos $-\text{OH}$ de agua adsorbida en la superficie (Huang et al., 2017). También, se presentan bandas a 1644 y 1373 cm^{-1} correspondientes a los grupos vibracionales OCO- asimétricos y simétrico, respectivamente. Mientras que vibraciones de estiramiento correspondientes a las vibraciones C=C aparecen en 1587 y 1450 cm^{-1} , estas vibraciones son atribuidas al anillo bencénico del ligando orgánico y fueron observadas en todas las muestras. Además, las bandas en 762 y 712 cm^{-1} son asignadas a los grupos de estiramiento del anillo bencénico (C-H). Finalmente, se observan bandas de baja intensidad entre $500-700\text{ cm}^{-1}$ las cuales corresponden a las vibraciones M-O (M=metal). En las dos series se pueden observar estas bandas, lo cual indica que la estructura del material se mantiene después de la incorporación de las NPs del TiO_2 .

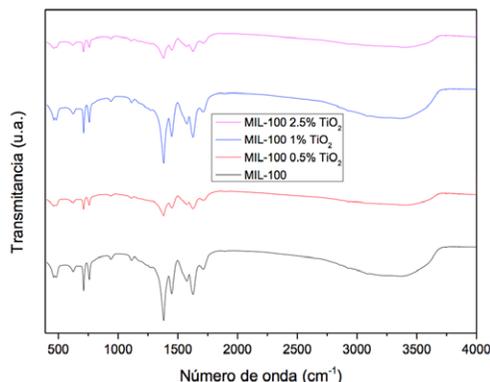


Figura 17. Espectros IRTF MIL-100 (Fe).

Reacción fotocatalítica

Evaluación catalítica del Negro Reactivo 5 (NR5)

En la Figura 18 se muestran los espectros UV-Vis del seguimiento de la degradación del colorante Negro Reactivo 5, utilizando el MOF MIL-100 2.5%TiO₂ en función del tiempo. En ésta se observa una banda intensa de absorción en 598 nm correspondiente al grupo cromóforo N=N, siendo éste el pico característico, el cual fue utilizado para seguir la cinética de la reacción. La tabla 3 muestra los porcentajes de degradación del colorante Negro Reactivo 5 (NR5) en función del tiempo de reacción.

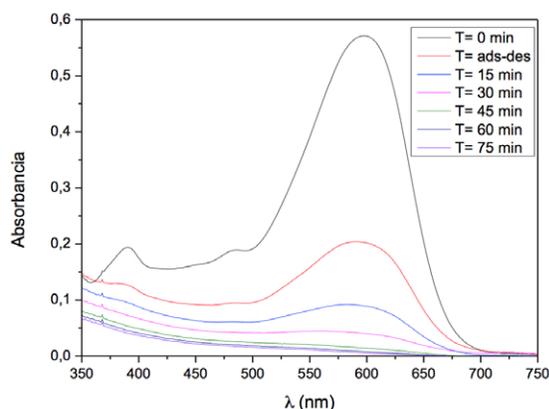


Figura 18. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF MIL-100/2.5%TiO₂.

Se observa que la incorporación de las NPs TiO₂ en la MOF mejora ligeramente el porcentaje de degradación del colorante Negro Reactivo 5, relacionado con una ligera disminución de la banda prohibida. Comparando todos los materiales en 105 minutos de reacción, se observó que el material MIL-100 2.5% TiO₂, mostró el mayor porcentaje de remoción del colorante.

Tabla 3. Degradación del colorante Negro reactivo 5.

Material	Tiempo (min)	Colorante removido (%)
MIL-100	105	92.5
	120	98.3
MIL-100 0.5% TiO ₂	105	93.7
	120	95.8
MIL-100 1% TiO ₂	105	97.7
	120	96.8
MIL-100 2.5% TiO ₂	105	99.0
	-----	-----

La degradación de la molécula del colorante Negro Reactivo 5 es compleja ya que sus anillos aromáticos y su grupo cromóforo la hace muy estable (Figura 2). La MOF logró degradar el colorante Negro Reactivo 5 en un tiempo máximo de 150 minutos; mostrando en la Figura 19, dos etapas importantes de la reacción: la primera fue a los 30 minutos, correspondiente al proceso de adsorción-desorción del colorante con la superficie del fotocatalizador sin el efecto de la luz, y la segunda etapa después del equilibrio adsorción-desorción, la degradación del colorante NR5.

Cuando la luz alcanzó la superficie de la MOF, ésta provocó la generación de electrones y huecos en las bandas. La incorporación de las NPs de titania ayudaron a que la degradación del colorante se incrementara; además, con el aumento de la concentración de titania se degradó mayor cantidad de colorante en un menor tiempo. El TiO₂ permitió que haya una separación más eficiente entre los pares electrón-hueco fotogenerados y por lo tanto, mejoró la actividad fotocatalítica.

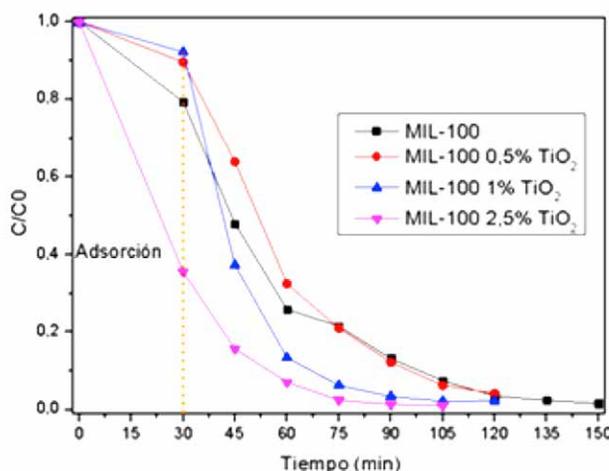


Figura 19. Concentración (C) entre concentración inicial (C₀) del colorante NR5 con la MOF MIL-100 (Fe).

Evaluación catalítica del Orange II

En la Figura 20 se muestran los espectros UV-Vis en su absorbancia máxima a 585 nm disminuyendo paulatinamente conforme aumenta el tiempo de degradación para el colorante Orange II, a los 150 minutos de estar expuesto a la luz se elimina casi por completo el colorante.

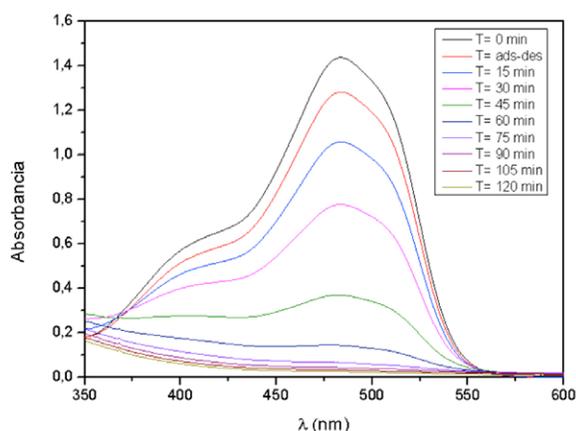


Figura 20. Degradación del colorante Orange II con la MOF MIL-100/2.5%TiO₂.

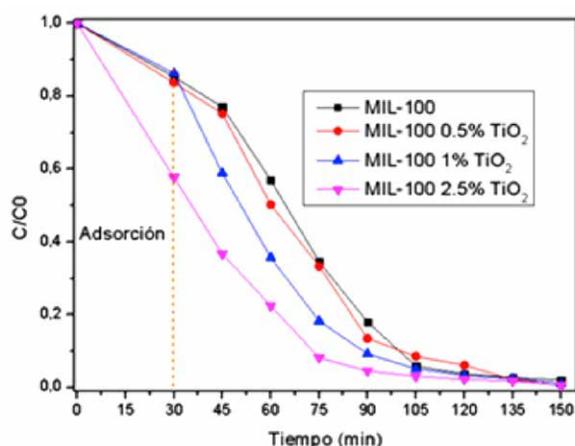


Figura 21. Gráficas de Concentración (C) entre concentración inicial (C₀) del Orange II.

En la Figura 21 y Tabla 4, se muestra que el fotocatalizador que removió la mayor cantidad del colorante Orange II (99.5% en 150 minutos de reacción) fue el MIL-100/2.5% TiO₂.

Tabla 4. Degradación del colorante Orange II.

Material	Tiempo (min)	Colorante removido (%)
MIL-100	150	97.9
MIL-100 0.5% TiO ₂	150	98.9
MIL-100 1% TiO ₂	150	98.9
MIL-100 2.5% TiO ₂	150	99.5

Cinética de degradación de los colorantes

El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood describe la cinética de degradación fotocatalítica y es expresado como sigue:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C}$$

donde: k_r es la constante de reacción intrínseca y K_{ad} es la constante de adsorción en el equilibrio. Si la adsorción es débil y la concentración del compuesto orgánico es baja, el factor $K_{ad} C$ puede ser despreciado de manera que la ecuación se simplifica a una cinética de pseudo-primer orden con una constante de reacción aparente $K_{app} = k_r K_{ad}$. Después de integrar en el intervalo $[C, C_0]$ se obtiene:

$$\ln \frac{C}{C_0} = K_{app} t$$

Así, al graficar el tiempo vs. $\ln(C/C_0)$ se obtiene una recta, donde la pendiente será la constante de reacción aparente. La Tabla 5 muestra las constantes de reacción aparente y los coeficientes de correlación R^2 , de la degradación del colorante Negro Reactivo 5 y Orange II.

Tabla 5. Parámetros cinéticos de la degradación.

Material	COLORANTE			
	Negro Reactivo 5		Orange II	
	K_{app} (min ⁻¹)	R^2	K_{app} (min ⁻¹)	R^2
MIL-100	0.255	0.95	0.0236	0.86
MIL-100/0.5% TiO ₂	0.0234	0.89	0.0244	0.86
MIL-100/1% TiO ₂	0.0335	0.92	0.027	0.93
MIL-100/2.5% TiO ₂	0.0453	0.98	0.0322	0.96

El catalizador MIL-100/2.5%TiO₂ es el que presentó la constante de reacción más alta para los dos colorantes siendo de 0.0453 min⁻¹ para el Negro Reactivo 5 y de 0.0322 min⁻¹ para el Orange II, siendo resultados coherentes a los mostrados en la actividad catalítica.

Conclusiones

La MOF fue exitosamente sintetizada por el método solvotermal/hidrotermal. La incorporación de las NPs de TiO₂ no afectó la estructura cristalina de la MOF.

La banda prohibida de los materiales logró disminuirse con la incorporación de las NPs de TiO₂, con lo cual una menor energía es necesaria para activarlos; además, todos los materiales mostraron que pueden ser activados en la región del visible.

Los fotocatalizadores propuestos en este trabajo mostraron ser una buena alternativa ya que mostraron resultados muy prometedores en la degradación de los colorantes con estructuras diferentes.

La degradación fotocatalítica de los colorantes es una buena alternativa para mineralizar éstos completamente mediante el uso de los materiales compósitos como los estudiados en este trabajo, requiriendo 150 minutos para eliminar completamente los colorantes en disoluciones de 25 ppm.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana por permitirme cumplir una de mis metas y llenarme de aprendizajes.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar estudios de posgrado (Diana Carolina García Martínez).

A las doctoras Ana Marisela Maubert Franco y Elizabeth Rojas García por brindarme la oportunidad de desarrollar la investigación de este proyecto, por el apoyo, compromiso y facilidades que me fueron otorgadas.

Al Dr. Fernando Rubio Marcos por su apoyo y asesoría.

Referencias

Ana Lazuen Garay, Anne Pichon & Stuart L. James, 2006. Solvent-free synthesis of metal complexes. *Chemical Society Reviews*, 36(6), 846-855.

Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N. & Suman Ray, S., 2005. Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4, 245 -273.

Bian, L., Song, M., Zhou, T. & Zhao, X., 2009. Band gap calculation and photo catalytic activity of rare earths doped rutile TiO₂. *J. Rare Earths*, 27(3), 461-468.

Canioni, R., Roch-Marchal, C. & Horcajada, P., 2011. Stable polyoxometalate insertion within the mesoporous metal organic framework MIL-100(Fe). *Journal of Materials Chemistry*, 21(4), 1226-1233.

Castellanos, M., Uscátegui, Á., Fernández, J., Pedroza, A., & Daza, C., 2012. Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe₂O₃ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas. *Universitas Scientiarum*, 17(3), 303 -314.

Chan, W. S., Joon, C. J. & Chin, W. L., 2016. Fe-doped mesoporous anatase-brookite titania in the solar-light-induced photodegradation of Reactive Black 5 dye. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 153-161.

Crake, A., Christoforidis, K., Kafizas, A., Zafeiratos, S., & Petit, C., 2017. CO₂ capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO₂/MOF nanocomposites under UV-Vis irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 210, 131-140.

Férey, G., 2008. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews*, 31(1), 191-214.

González Reyes, L., 2009. *Síntesis sonoquímica de TiO₂ y estudio de sus propiedades optoelectrónicas*. Tesis Doctoral ESQIE, IPN.

Huang, S., Yang, K.-L., Liu, X.-F., Pan, H., Zhang, H., & Yan, S., 2017. MIL-100(Fe)-catalyzed efficient conversion of hexoses to lactic acid. *Royal Society of Chemistry RSC Advances*, 7, 5621-5627.

Klimakow, M., Klobes, P. & Thünemann, A. F., 2010. Mechanochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas. *Chemistry of Materials*, 22(18), 5216-5221.

Kupplera, R. J., Timmons, D. J., Fanga, Q.-R., Lia, J.-R., Makala, T. A., Younga, M. D., Zhoua, H.-C., 2009. Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(23), 3042 - 3066.

Li, R., Hu, J., Deng, M., Wang, H., Wang, X., Hu, Y., . . . Xiong, Y., 2014. Integration of an Inorganic Semiconductor with a Metal-Organic Framework: A Platform for Enhanced Gaseous Photocatalytic Reactions. *Advanced Materials*, 26(28), 4783-4788.

Lubas, M., Jasinski, J., Sitarz, M., Kurpaska, L., Podsiad, P., & Jasinski, J., 2014. Raman spectroscopy of TiO₂ thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 1-892.

Lucas, M. S. & Peres, J. A., 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71(3), 236 -244.

Nasalevich, M. A., van der Veen, M., Kapteijin, F. & Gascon, J., 2014. Metal-organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges. *Cryst Eng*

Comm, 16(23), 4919 -4926.

Nasalevich, M., Veen, M. v. d. & Kapteijn, F., 2014. Metal-organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges. *Cryst Eng Comm*, 16(23), 4919 -4926.

Pichon, A., James, S. L. & Garay, L. A., 2006. Solvent-free synthesis of metal complexes. *Chemical Society Reviews*, 36(6), 846-855.

Preeti, S. M., Jignasa, N. S. & Murthy, Z., 2013. TiO₂ nanoparticles synthesis for application in proton exchange membranes. *Crystal Research y Technology*, 48(11), 969-976.

Riaza, N., Chong, F.K. & Dutta, B.K., 2012. Photodegradation of Orange II under visible light using Cu-Ni/TiO₂: Effect of calcination temperature. *Chemical Engineering Journal*, 185 - 186, 108 - 119.

Romain Canioni, Catherine Roch-Marchal, Patricia Horcajada Christian Serre, Menaschi Hardi-Dan, Gérard Férey, Jean Marc Grenéche, Frédérique Lefebvre, Jong-San Chang, Young-Kyu Hwang, Oleg Lebedev, Stuart Turner and Gustaaf Van Tendeloo, 2011. Stable polyoxometalate insertion within the mesoporous metal organic framework MIL-100(Fe). *Journal of Materials Chemistry*, 21(4), 1226-1233.

Singh, N. K. & Hardi, M., 2013. Mechanochemical synthesis of an yttrium based metal-organic framework. *Chemical Communications*, 49(10), 972-974.

Tomislav, F. & László, F., 2009. Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG). *Cryst Eng Comm*, 11(5), 743-745.

Wang, C.-C., Li, J.-R., Lv, X.-L., Zhang, Y.-Q., & Guo, G., 2014. Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks. *Energy & Environmental Science*, 7, 2831 - 2867.

Wang, D. & Li, Z., 2016. Coupling MOF-based photocatalysis with Pd catalysis over Pd@MIL-100(Fe) for efficient N-alkylation of amines with alcohols under visible light. *Journal of Catalysis*, 342, 151-157.

Wang, J.-L., Wang, C. & Lin, W., 2012. Metal-Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis. *ACS Catalysis*, 2(12), 2630 - 2640

Yaghi, O., O'Keeffe, M., Ockwing, N., Chae, H., Eddaoui, M.,

& Kim, J., 2003. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705-714.

Yuan, W., O'Conno, J. & James, S. L., 2010. Mechanochemical synthesis of homo- and hetero-rare-earth(III) metal-organic frameworks by ball milling. *Cryst Eng Comm*, 12(11), 3515-3517