

Nanoarquitecturas Metal-Organic Frameworks-arcilla conformadas como películas para uso en purificación de agua

Pilar Aranda (1*), Lourdes Boizas (1), Javier Corral (1), Javier Perez-Carvajal (1)

(1) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid (España)

* corresponding author: pilar.aranda@csic.es

Palabras Clave: montmorillonita, MOF, nanoarquitecturas, membranas. **Key Words:** montmorillonite, MOF, nanoarchitectonics, membranes.

INTRODUCCIÓN

La presencia de contaminantes de distinta naturaleza, especialmente los denominados emergentes, va aumentando con el paso de los años debido a factores humanos que incluyen las excreciones humanas y de animales de granja. Estos contaminantes, que se disuelven en el agua como moléculas o partículas de reducido tamaño (nanómetros) requiere de la búsqueda de alternativas para mitigar el problema asociado a su presencia en el agua. Tradicionalmente se han propuesto soluciones basadas en costosos sistemas de filtración que requieren el uso de presión externa para impulsarlos o a través de la adsorción de estos contaminantes en materiales microporosos cuya recuperación del medio acuoso es compleja. Para reducir el rango de presión necesario y permitir el flujo de agua de manera eficiente se utilizan películas finas y materiales porosos de alta difusión. En este contexto podrían ser especialmente útiles los compuestos del tipo de las denominadas redes metal-orgánicas (MOFs). Estos sólidos están formados por partículas cristalinas que suelen presentar alta porosidad debido a la organización estructural conferida por el enlace de coordinación entre los átomos de metales o agrupación de metales y las moléculas orgánicas que actúan como ligandos (Yan, et al., 2022). No obstante, el empleo extensivo de MOFs presenta un gran reto en relación a su procesado, por lo que habitualmente es necesario su combinación con materiales de otra naturaleza, generalmente agentes aglomerantes y polímeros. En este contexto, en el presente estudio nos hemos planteado el desarrollo de un nuevo sistema basado en el desarrollo de nanoarquitecturas (Ruiz-Hitzky, et. al. 2012) del tipo MOF/arcilla a fin de abordar su conformación como películas y su posterior su uso en eliminación de contaminantes. En concreto se ha explorado el uso de MOFs de la familia UiO-66, preparados a partir de $ZrCl_4$ y ácido tereftálico (Cavka, et al., 2008), ya que presenta una estructura cristalina con tamaño de poro del orden de 1 nm, además de alta estabilidad térmica y química. Este MOF se ha asociado a una arcilla laminar tipo esmectita, en concreto una montmorillonita de Wyoming y su heteroestructura ha sido conformado como películas, evaluando las propiedades de eliminación de azul de metileno, elegido como contaminante modelo, en aguas.

EXPERIMENTAL

Se ha utilizado una montmorillonita tipo Wyoming comercializada con el nombre Cloisita®Na por Southern Clay Products ($Na_{0.33}(AlMg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$; ccc: 93 mEq/100g). En la preparación del MOF UiO-66 se ha empleado $ZrCl_4$ (99 %, Aldrich), ácido tereftálico (98 %, Aldrich) y N,N-dimetilformamida (DMF) (99,8 %, Sigma-Aldrich). En la preparación de las membranas se han usado como soportes películas de policarbonato de 0,1 μm de poro y un tamaño de 25 mm y 47 de diámetro (Whatman). Para la preparación de la nanoarquitectura UiO-66/montmorillonita se a partir de los precursores de MOF disueltos en DMF y en presencia de la arcilla, en una relación para obtener una proporción en peso 1/4 MOF/arcilla. La mezcla se mantuvo a 120°C durante 24 h. A continuación, se centrifugó, se lavo 3 veces con DMF y finalmente el sólido recuperado se dispersó en metanol (99.5%, Scharlau) para intercambiar el disolvente. Finalmente, el sólido se secó a 120°C por 2 h. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (FE-SEM) y se determinaron las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para establecer sus características texturales. Las membranas UiO-66/montmorillonita se prepararon a partir de una dispersión inicial de 0,5% m/v de la nanoarquitectura en agua, preparando distintas diluciones a partir de las cuales se usan volúmenes conocidos para filtrar a vacío sobre los soportes de policarbonato, a fin de obtener membranas de distintas superficies y espesores.

Las membranas se caracterizaron mediante FE-SEM y se emplearon en la eliminación de azul de metileno en agua en concentración de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ mediante un proceso de filtración por gravedad. Para establecer la capacidad de adsorción de azul de metileno por las películas, se realizaron experimentos donde la membrana se mantuvo en un volumen similar de la disolución durante 24 h.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La Fig. 1 muestra un esquema del proceso de preparación de las nanoarquitecturas UiO-66/montmorillonita y el aspecto de las membranas preparadas a partir de ella. Mediante DRX se confirma la formación del UiO-66 y el mantenimiento de la estructura de la montmorillonita si bien se produce un ligero desplazamiento del pico 001. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 confirman la naturaleza porosa de las nanoarquitecturas obtenidas y las imágenes de FE-SEM confirman que el MOF se presenta en forma de nanopartículas de unos 200 nm que se asocian sobre las partículas de la arcilla que aparecen desorganizadas. La efectividad de separación de azul de metileno en el proceso de membrana varía con el espesor de la misma, observándose que para un volumen similar de líquido la velocidad de paso y la concentración del azul metileno en el líquido permeado la película con un espesor de 86 micras de espesor y 1,7 cm de diámetro alcanza un flujo de 155 L/h m^2 y se consigue la total eliminación del contaminante. Cuando se compara con la eficacia en un proceso de adsorción puro, manteniendo inmersa la película en una la disolución de azul metileno hasta equilibrio, se comprueba que no es posible eliminar por completo este de la disolución. Este resultado sugiere que en el proceso de separación utilizando la película como membrana deben concurrir varios fenómenos asociados a la conformación como película en el proceso de eliminación de sistemas procesados a partir de la heteroestructura MOF-arcilla. Estos resultados confirman el potencial de este tipo de heteroestructuras tanto en la fabricación de películas como su uso posterior en procesos eficientes de eliminación de contaminantes en agua.

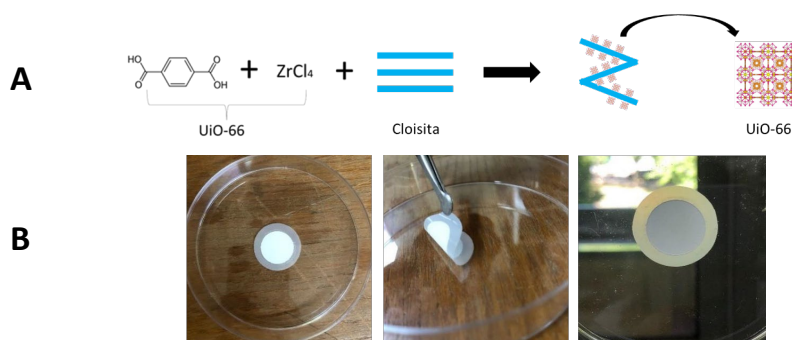


Fig. 1. Esquema del proceso de formación de las nanoarquitecturas MOF/arcilla (A) e imágenes del aspecto de las membranas formadas (B).

AGRADECIMIENTOS

El estudio es parte del proyecto de I+D+i PID2022-137889OB-I00, financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033/ y “FEDER Una manera de hacer Europa”. J. P.-C. agradece la ayuda Ramon y Cajal ref. RYC-2022-037460-I, financiada por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y FSE+.

REFERENCIAS

- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. & Lillerud, K. P. (2008): A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J. Amer. Chem. Soc.*, **130**, 13850–13851. DOI: 10.1021/ja8057953.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Bolver, C. (2012): Nanoarchitectures based on clay materials. Capítulo 4 en: “Manipulation of Nanoscale Materials: An Introduction to Nanoarchitectonics”, K. Ariga, ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 87–111.
- Yan, C., Jin, J., Wang, J., Zhang, F., Tian, Y., Liu, C., Zhang, F., Cao, L., Zhou, Y., Han, Q. (2022): Metal–organic frameworks (MOFs) for the efficient removal of contaminants from water: Underlying mechanisms, recent advances, challenges, and future prospects. *Coord. Chem. Rev.*, **468**, art. #214595. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214595.