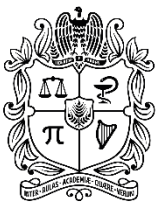

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes empleando una estructura metal orgánica de Circonio

Laura Camila León Manrique

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia

2025

Degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes empleando una estructura metal orgánica de Circonio

Laura Camila León Manrique

Trabajo de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Ambiental

Director:
Ph.D., Nelson Jair Castellanos Márquez

Línea de Investigación:
Catálisis ambiental

Grupo de Investigación:
Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES)

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de ingeniería, Departamento Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia
2025

Agradecimientos

Especial agradecimiento al profesor Nelson Jair Castellanos, mi tutor, por la gran paciencia y sabia dirección durante estos años; al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental y al Departamento de Química de la sede Bogotá de la Universidad Nacional de Colombia. A los profesores José Carriazo y Juan Torres por su dirección y orientación, a mis compañeros del Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES) por su acompañamiento, paciencia y atención presta a apoyarme en este proceso. Un especial agradecimiento a la Vicerrectoría de Investigaciones a través de la Dirección Nacional de Investigación y Laboratorios de la Universidad Nacional de Colombia por la financiación recibida en este proyecto a través del proyecto Hermes 63262.

Especial agradecimiento a mi familia, mis amigos y mis compañeros de trabajo porque gracias a su apoyo, he podido avanzar en mis proyectos académicos, personales y laborales.

Resumen

Título en español: Degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes empleando una estructura metal orgánica de Circonio

La contaminación producida por los productos farmacéuticos ha sido reconocida por muchos países como un problema ambiental. Este tipo de fármacos son resistentes a la degradación, muy persistentes en medio acuoso, y potencialmente capaces de producir efectos adversos en los organismos acuáticos, y en la salud humana debido al aumento de su concentración, su capacidad de bioacumulación y su presencia en fuentes hídricas. En esta investigación se evaluó el uso de estructuras metal-orgánicas (MOF) de circonio de la familia de los UiO para la remoción de IBU en agua mediante procesos de adsorción y fotodegradación. Se sintetizaron los MOF UiO-66 y UiO-66-NH_2, empleando el método de síntesis solvotérmico bajo dos procesos distintos, uno en reflujo (R) utilizando un reactor tipo Schlenk y el otro en un reactor autoclave de acero inoxidable revestido con teflón sin agitación (A). Mediante las técnicas de caracterización por IR y DRXP se confirmó la obtención de las estructuras cristalinas esperadas y mediante espectroscopía UV-Vis se logró calcular el band-gap de estas estructuras para su aplicación en procesos fotocatalíticos. Se obtuvieron valores de remoción del IBU por encima del 70%, alcanzando una remoción del 90% del IBU empelando el UiO-66-NH_2 (R). El modelo de isoterma de adsorción que mejor ajuste presentó a los datos obtenidos fue la isoterma de Langmuir, y la cinética de adsorción presentó una buena correlación con el modelo de pseudo segundo orden (PSO), lo que indica una adsorción de monocapa y un comportamiento similar a la quimisorción. El UiO-66 (A) fue el único MOF que presentó actividad fotocatalítica, con una fotodegradación cercana al 80% al cabo de 180 minutos de reacción en presencia de luz visible (λ=410 nm). En conclusión, el proceso de síntesis demostró tener un efecto directo en la estructura, actividad catalítica y aplicación de los MOF sintetizados.

Palabras clave: Estructuras Metal-Orgánicas (MOF), contaminantes emergentes, catálisis heterogénea; calidad del agua.

Abstract

Título en inglés: Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants Using a Zirconium Metal-Organic Framework

Pharmaceutical contamination has been recognized by many countries as a significant environmental problem. These drugs are resistant to degradation, highly persistent in aquatic environments, and have the potential to cause adverse effects on aquatic organisms and human health due to their increasing concentration, bioaccumulation potential, and presence in water sources.

This research evaluated the use of zirconium-based Metal-Organic Frameworks (MOFs) from the UiO family for the removal of ibuprofen (IBU) from water through adsorption and photodegradation processes. The UiO-66 and UiO-66-NH_2 MOFs were synthesized using a solvothermal method under two distinct processes: one by reflux (R) using a Schlenk-type reactor and the other in a non-agitated, Teflon-lined stainless steel autoclave reactor (A).The successful synthesis of the expected crystalline structures was confirmed by IR and XRD characterization techniques. UV-Vis spectroscopy was used to calculate the band gap of these structures for their application in photocatalytic processes. IBU removal values above 70% were obtained, reaching a maximum removal of 90% using the UiO-66-NH2 (R) sample. The Langmuir adsorption isotherm model provided the best fit for the obtained data, and the adsorption kinetics showed a good correlation with the pseudo-second-order (PSO) model, indicating monolayer adsorption and a chemisorption-like behavior.The UiO-66 (A) was the only MOF that exhibited photocatalytic activity, with photodegradation close to 80% after 180 minutes of reaction in the presence of visible light (λ=410 nm). In conclusion, the synthesis process was shown to have a direct effect on the structure, catalytic activity, and application of the synthesized MOFs.

Keywords: Metal-Organic Frameworks (MOFs), Emerging contaminants, Heterogeneous catalysis, Water quality.

Contenido

Pág.

Resumen ..... **IV**

Lista de figuras ..... **VIII**

Lista de tablas **10**

Introducción **11**

Objetivos **14**

1. Antecedentes y estado del arte **15**
1.1 Contaminantes emergentes 15
1.1.1 Impacto de los contaminantes emergentes en el ambiente 18
1.1.2 Estudio de contaminantes emergentes en Colombia 21
1.1.3 Ibuprofeno y amoxicilina: caracterización, uso e impacto ambiental 24
1.2 Visión general de la eliminación de contaminantes emergentes 27
1.2.1 Procesos de adsorción para la remoción y eliminación de contaminantes 31
1.2.2 Procesos de Oxidación Avanzada: Catálisis y fotocatálisis 33
1.3 Estructuras metal orgánicas (MOFs) 39
1.3.1 Antecedentes de estructuras MOFs de circonio (Zr) 45
1.3.2 Avances recientes en el uso de MOFs de Circonio (Zr) en la remoción y degradación de contaminantes emergentes 49

2. Sección experimental **59**
2.1 Reactivos y materiales 59
2.2 Equipos y técnicas espectroscópicas empleadas 59
2.3 Toma de datos de difracción en polvo 60
2.4 Síntesis de las estructuras metal-orgánicas 60
2.4.1 Síntesis de la estructura metal-orgánicas UiO-66 (Método a reflujo) 61
2.4.2 Síntesis de la estructura metal-orgánicas UiO-66 (Método en autoclave) 61
2.4.3 Síntesis de la estructura metal-orgánicas UiO-66-NH_2 (Método a reflujo) 61
2.4.4 Síntesis de la estructura metal-orgánicas UiO-66-NH_2 (Método en autoclave) 62
2.5 Condiciones analíticas para el seguimiento del contaminante modelo sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na) 62

3. Resultados y discusión **64**
3.1 Síntesis y caracterización 64
3.1.1 Análisis por espectroscopia infrarroja (FT-IR) 66

3.1.2 Análisis por difracción rayos X en polvo para muestras policristalinas (DRXP) 68
3.1.3 Análisis por Espectroscopía UV-Vis y determinación del Band gap 73
3.2 Evaluación de la actividad de las estructuras sintetizadas en el proceso de adsorción y fotodegradación 75
3.3 Reusabilidad de los adsorbentes..... 87

4. Conclusiones y recomendaciones.....91
4.1 Conclusiones..... 91
4.2 Recomendaciones..... 92

Referencias.....93

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: Fuentes de los contaminantes emergentes en el agua [84]. 16
Figura 1-2: Efectos adversos sobre la fauna acuática. 19
Figura 1-3: Transformación de AINEs en los microsomas celulares. 25
Figura 1-4: Esquema convencional de tratamiento en una PTAR. 27
Figura 1-5: Vía de degradación biológica del ibuprofeno. 29
Figura 1-6: Esquema propuesto para seleccionar un proceso de remoción. 30
Figura 1-7: Generación de radicales hidroxilos. 34
Figura 1-8: Principales métodos capaces de inducir la generación de ROS. 37
Figura 1-9: Representación del ensamble entre un ion metálico y un ligante para la obtención de un MOF 40
Figura 1-10: Esquema de la formación de una unidad de construcción secundaria SBU 41
Figura 1-11: Clasificación de los MOFs. 42
Figura 1-12: Representación de la estructura del MOF-5 y su topología. 42
Figura 1-13 Procesos transferencia de carga en la fotocatálisis en MOFs. 43
Figura 1-14: Estructura del UiO-66-NH_2 y mecanismo fotocatalítico de UIO-66-NH_2. en procesos de oxigenación aeróbica. 46
Figura 1-15: Esquema propuesto para la degradación fotocatalítica con luz solar de parabenos utilizando UiO-66-NH_2. 47
Figura 1-16: Estrategias de modificación para materiales basados en MOF. 49
Figura 1-17: Posibles mecanismos de adsorción de CE mediante MOF. 50
Figura 1-18: Defectos comunes en un MOF basado en el UiO-66. 53
Figura 1-19: Esquema del efecto de la funcionalización de los poros y el ligante 54
Figura 1-20: Transferencia de cargas en heteroestructuras convencionales 57
Figura 2-1: Registro de la sección experimental, a) Proceso de lavado del MOF, b) almacenamiento de los sólidos obtenidos y c) reacción bajo irradiación de luz 410nm. .. 63
Figura 3-1: Esquema de reacción para la síntesis de las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2. 65
Figura 3-2: Análisis comparativo por espectroscopía infrarroja del ácido tereftálico y los sólidos UiO-66. (R= síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave). ... 66
Figura 3-3: Análisis comparativo por espectroscopía infrarroja del ácido 4-amino-tereftálico y los sólidos UiO-66-NH_2. (R= síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en Autoclave) 67
Figura 3-4: Difractograma obtenido por DRXP para las estructuras metal-orgánicas UiO-66 R y UiO-66 A (R=síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave). ... 69

Figura 3-5: Representación de la estructura cristalina reportada para el UiO-66. La esfera naranja muestra el tamaño del poro primario y la esfera verde muestra el tamaño del poro secundario. Las imágenes fueron tomadas de [225]. 71
Figura 3-6: Difracto grama obtenido por DRXP para las estructuras metal-orgánicas UiO-66-NH_2 (R) y UiO-66-NH_2 (A) (R=síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave)..... 71
Figura 3-7: Espectro UV-Vis obtenido para las estructuras metal-orgánicas UiO-66y UiO-66-NH_2. 73
Figura 3-8: Evaluación de la actividad de las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2 en el proceso de remoción por adsorción usando como contaminante modelo la sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na). (R=síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave). 76
Figura 3-9: Determinación de la cantidad de Ibuprofeno adsorbido por gramo de las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2 (R=síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave)..... 78
Figura 3-10: Esquema adaptado de [135] del mecanismo de adsorción de Langmuir. .. 79
Figura 3-11: Representación de los tres modelos de isotermas aplicados a la adsorción del IBP (a) Langmuir, b) Freundlich y c) Temkin, empleando como adsorbentes las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2 (R=síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave)..... 80
Figura 3-12: Representación de los tres modelos cinéticos aplicados a la adsorción del IBP **a)** pseudo primer orden, **b)** pseudo segundo orden y **c)** intrapartícula empleando como adsorbentes las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2 (R=síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave). 82
Figura 3-13: Resultados de la degradación fotocatalítica de la sal sódica de Ibuprofeno (IBP-Na) empleando como fotocatalizador la estructura UiO-66 (R=síntesis realizada a reflujo, A= síntesis realizada en Autoclave). 85
Figura 3-14: Ciclos de reutilización de los MOF UiO-66 (A) y UiO-66-NH2 (R)..... 88

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1: Concentraciones farmacéuticas detectadas en plantas de tratamiento de aguas residuales antes y después del tratamiento [92]..... 17
Tabla 1-2: Ejemplos de la aplicación de MOFs de Zr en procesos de remoción de fármacos por catálisis y fotocatálisis. 48
Tabla 1-3: Ejemplos de la aplicación de MOFs de Zr en proceso de adsorción 51
Tabla 2-1: Reactivos empleados en el desarrollo experimental de la investigación. 59
Tabla 3-1: Índices de Miller de cada uno de los planos y distancias interplanares de la estructura UiO-66..... 68
Tabla 3-2: Continuación 69
Tabla 3-3: Parámetros de red refinados para los sólidos UiO-66 con celda unitaria cúbica. 70
Tabla 3-4: Índices de Miller de cada uno de los planos y distancias interplanares de la estructura UiO-66-NH_2. 72
Tabla 3-5: Parámetros de red refinados para los sólidos UiO-66-NH_2 con celda unitaria cúbica. 73
Tabla 3-6: Energía de banda prohibida (Band-gap) para los sólidos UiO-66 y UiO-66-NH2. 74
Tabla 3-7: Aplicación de las isotermas clásicas Langmuir, Freundlich y Temkin a la adsorción de IBP en presencia de los sólidos UiO-66 y UiO-66-NH_2..... 77
Tabla 3-8: Aplicación de los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pesudo segundo orden e intrapartícula a la adsorción de IBP en presencia de los sólidos UiO-66 y UiO-66-NH_2. 81

Introducción

En las últimas décadas se ha generado una preocupación por los contaminantes emergentes (CE) que incluyen un gran número de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP), que se conocen como sustancias químicas sintéticas o naturales que no se regulan [1,2] o se encuentran en proceso de regularización [3–7]. De las cuales se sospecha pueden causar efectos adversos medioambientales y sanitarios [8–10] debido a su uso y liberación continua al ambiente acuático en concentraciones en el intervalo de 0,01 a 990 mg /L [11].

Los productos farmacéuticos son un grupo de productos comerciales conformados por compuestos orgánicos diseñados para tener un efecto terapéutico en el cuerpo humano a bajas concentraciones [12]. Debido a que están diseñados intrínsecamente para ser activos y potencialmente estables en procesos metabólicos, eventualmente pueden ser capaces de producir efectos adversos en los organismos acuáticos y en la salud humana [13–16]. Se estima que hay más de 4.000 sustancias activas disponibles en el mercado como productos comerciales, aumentando la presencia de estos compuestos en el medio ambiente y el interés en el estudio de sus efectos nocivos [1,2,8,9,17].

Aunque los productos farmacéuticos han estado presentes en el agua durante décadas, sólo desde el año 2000 sus niveles han comenzado a ser cuantificados en el medio ambiente [18–21]. Las principales fuentes de contaminación farmacéutica que llegan al ambiente se descargan en forma no metabolizada o ligeramente modificada, es decir hidroxilados, conjugados y desechados a través del inodoro, llegando a Plantas de Tratamiento de Agua Residual (PTAR) donde no suelen removerse llegando a ser una fuente puntual importante en la propagación en el medio ambiente de estos contaminantes [14,22–25].

Se ha documentado principalmente la presencia de antibióticos, esteroides, reguladores de lípidos en la sangre, estrógenos, analgésicos, antiinflamatorios, antisépticos, fármacos antihipertensivos, antiepilépticos, agentes antineoplásicos y otras sustancias en cuerpos de aguas superficiales [26,27]. Evidenciando que la eliminación de estos compuestos mediante tratamientos convencionales no es eficiente, ya que algunos de ellos son resistentes a la degradación biológica y son estables, conservando su estructura química durante largo tiempo [28–30]. Asimismo, se han evidenciado efectos adversos asociados a la contaminación farmacéutica dentro de los cuales se incluyen la toxicidad acuática, la resistencia a antibióticos en bacterias, efectos adversos en la salud humana que incluyen genotoxicidad y alteración endocrina [24,31–33].

Es por esto por lo que se han evaluado y propuesto diferentes metodologías para la eliminación de CE en aguas contaminada reales, tales como el uso de biorreactores de membrana [34–36], el tratamiento de lodos activados [37–39], la oxidación catalítica [40,41], la ozonización catalítica [42–45], la adsorción simple o fisisorción [46,47]. Aunque algunos de ellos han resultado ser exitosos y reducen la concentración de algunos CE, se ha explorado como el diseño de nuevos materiales y procesos basados de oxidación avanzada (POA) pueden resultar más sostenibles y eficientes.

Estos procesos ocurren en condiciones de reacción que permiten la formación de especies reactivas del oxígeno (ROS), que son las encargadas de impulsar la degradación y descomposición de contaminantes [48–50]. Además, pueden emplear energía solar como fuente de energía alternativa y materiales recuperables y reutilizables [51,52], logrando un proceso de remoción completa.

En esta dirección, en los últimos años una nueva generación de materiales sólidos porosos conformados por estructuras metal-ligante orgánico (llamadas en inglés Metal-Organic Frameworks, MOF´s) han surgido con aplicaciones en múltiples áreas, entre ellas la fotocatálisis heterogénea [53,54]. Su aplicación en procesos de remoción de fármacos ha sido estudiada ya que poseen una actividad foto catalítica para la degradación de pesticidas y antibióticos, incluyendo la capacidad de generar especies reactivas, como radicales hidroxilos, que son responsables de la degradación de los contaminantes [53,55].

Entre la gran cantidad de estructuras MOF reportadas en la literatura se destacan los MOF de circonio (Zr) ya que exhiben una aplicación generalizada por su estabilidad en ambientes acuosos con diferentes rangos de pH, lo que los hace atractivos en procesos de tratamiento de aguas residuales, además de poseer una superficie específica que les permite tener una mayor capacidad de adsorción de contaminantes [56,57], asimismo presentan una estabilidad química, térmica y mecánica que los hace candidatos importantes como catalizadores heterogéneos [58,59].

Los MOF de Zr incluyen a las familias UiO, PCN, UN-1000 y MOF-808. En el caso de este trabajo la aplicación está enfocada en los UiO, ya que hay una amplia investigación en su aplicación en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos utilizando la serie UiO-66 y la serie UiO-67 debido a su notable actividad catalítica por poseer una mayor superficie específica y una mayor cantidad de poros en comparación con otros materiales y su estabilidad en medios acuosos [60–64].

En este proyecto se propuso sintetizar nuevas estructuras sólidas tipo MOF’s de Zr como catalizadores heterogéneos que fueron estudiados en la remoción y degradación fotocatalítica de un antiinflamatorio no esteroide (Ibuprofeno) como molécula modelo de un contaminante emergente de tipo farmacéutico.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar la degradación foto catalítica de contaminantes emergentes empleando estructuras metal-orgánica de circonio (Zr).

Objetivos específicos

- Elaborar un estado del arte sobre degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes empleando estructuras metal-orgánicas de circonio (MOF).
- Estudiar el efecto del método de síntesis y la composición de los MOFs de circonio (Zr) sintetizados en su actividad fotocatalítica.
- Evaluar el efecto de la concentración inicial de contaminante, la carga del catalizador y la presencia de dos diferentes agentes oxidantes en la reacción modelo de degradación fotocatalítica.

1. Antecedentes y estado del arte

1.1 Contaminantes emergentes

Se conoce desde finales del siglo pasado que los productos de las industrias químicas y farmacéuticas, productos de cuidado personal, plaguicidas, productos industriales y domésticos, metales, tensioactivos, aditivos industriales, aditivos alimenticios, retardantes de llama [65–67], disruptores endocrinos, sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS), microplásticos [68], inhibidores de corrosión y contaminantes relacionados con baterías, entre otros, constituyen un nuevo tipo de contaminación del medio ambiente [69,70].

Este tipo de contaminantes son compuestos denominados como contaminantes emergentes (CE o EP por sus siglas en inglés) también conocidos como contaminantes de preocupación emergente (CEC), se entiende como un compuesto previamente desconocido o no reconocido como tal, cuya presencia en el medio ambiente ha generado una preocupación por los posibles problemas medioambientales y sanitarios [66,71,72] que pueden ocasionar debido a su variada composición química. Sin embargo, las razones que impiden su regulación son la falta de información con respecto a su ocurrencia, la toxicidad, y la falta de métodos apropiados de análisis para su determinación y cuantificación [73,74].

Se ha establecido que una de las vías predominantes en la que estos contaminantes ingresan al medio ambientes es la excreción posconsumo, es decir las aguas residuales domésticas e industriales y las fuentes difusas provenientes del sector agropecuario y agrícola [22,23,75] este es el caso de los productos farmacéuticos [76–79].

Se ha identificado que los productos farmacéuticos ingresan principalmente al ambiente por su uso en animales y humanos [14,22–25]. Estos productos no se metabolizan por completo y se ha estimado que más de la mitad de las dosis de antibióticos se excretan a través de la orina del cuerpo de seres humanos y animales, ya que solo alrededor del 30%

puede ser absorbido [80,81], por lo que una parte significativa de ellos termina en el sistema de alcantarillado y permanece en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Figura 1-1). Otra causa es la eliminación inadecuada de estos productos, que sin ser consumidos son desechados a través de los sistemas sanitarios [82,83].

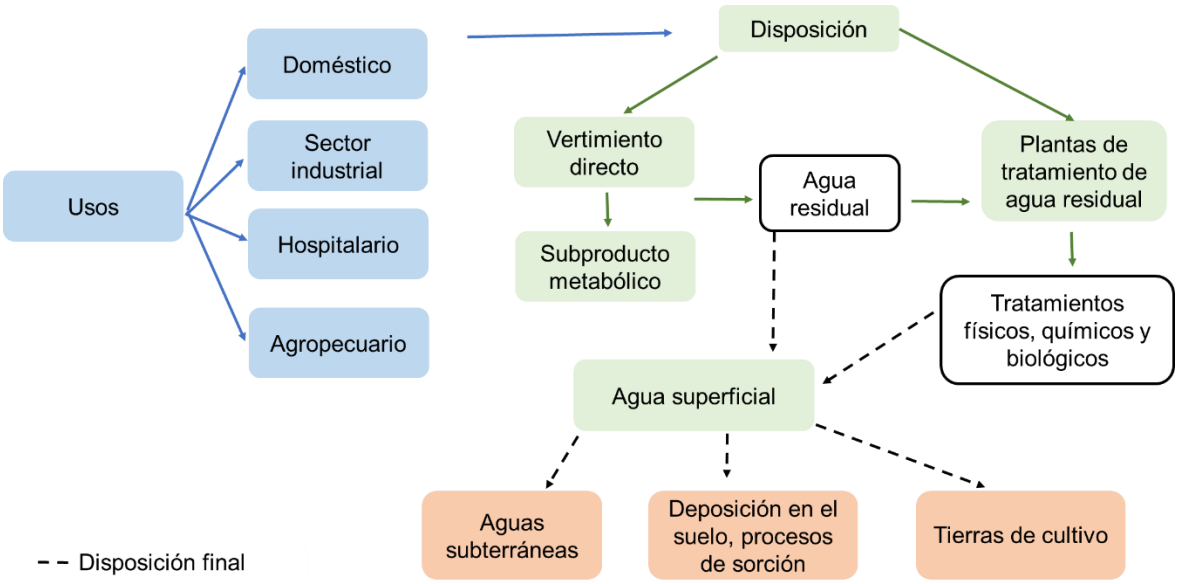

Figura 1-1: Fuentes de los contaminantes emergentes en el agua [84].

Por lo que llegan al medio ambiente de forma no metabolizada o ligeramente modificada [85,86]. Al ser compuestos orgánicos polares, pueden disolverse y transportarse fácilmente en agua [16,49], por lo que suelen ser persistentes en el ambiente y encontrarse en muestras de agua superficial, agua subterránea, suelo y sedimentos [1,26,27,75]. Esto puede causar procesos de bioacumulación afectando comunidades microbianas modificando su estructura y función, además de ingresar a la cadena alimentaria con posibles efectos a la salud humana [15,83,87].

Algunos de los efectos adversos causados por la contaminación farmacéutica incluyen la toxicidad acuática, el desarrollo resistente de las bacterias patógenas en el agua, la genotoxicidad, y algunas alteraciones endocrinas. Adicionalmente, la presencia de trazas farmacéuticas y otros compuestos xenobióticos[1] en el agua potable resulta ser un

[1] Xenobiótico: es todo compuesto químico que no forma parte de la composición de los organismos vivos y suelen ser contaminantes.

problema de salud pública, porque se pueden llegar a tener efectos de salud crónicos asociados con la ingestión a largo plazo de las mezclas de estos compuestos a través del agua potable [88–91].

Los compuestos farmacéuticos son resistentes a la degradación biológica y conservan su estructura química el tiempo suficiente con la posibilidad de generar un efecto adverso. Los principales fármacos que se han identificado en las aguas residuales son los antibióticos, antiácidos, esteroides, antidepresivos, analgésicos, antiinflamatorios, antipiréticos, bloqueadores beta, tranquilizantes y estimulantes [89,92].

Tabla 1-1: Concentraciones farmacéuticas detectadas en plantas de tratamiento de aguas residuales antes y después del tratamiento [92].

Producto farmacéutico	**Sustancia detectada**	**WWTP entrada (ng L^{-1})**	**WWTP salida (ng L^{-1})**
Analgésicos y antiinflamatorios	Ketoprofeno	451	318
	Naproxeno	99	108
	Ibuprofeno	516	266
	Diclofenaco	250	215
	Acetaminofén	10194	2102
Fármacos hipolipemiantes	Bezafibrato	23	10
	clofibrato	72	28
	Gemfibrozil	155	120
Antiepilépticos	Carbamazepina	420	410
Antiácidos	Ranitidina	188	135
Antibióticos	Azitromicina	152	96
	Metronidazol	80	43
	Sulfametoxazol	590	390
	Trimetoprima	1172	290
β-Bloqueantes	Atenolol	400	395
	Sotalol	185	167
	Propanolol	290	168

Actualmente, se trabaja en procesos alternativos para la eliminación o degradación de esta clase de contaminantes, ya que se conocen reportes que demuestran que estos

compuestos no son eliminados con eficacia durante el tratamiento convencional de aguas residuales (Tabla 1-1), por lo que se liberan en el agua para consumo humano o agrícola como mezclas de los compuestos originales, sus metabolitos, o subproductos de sus transformaciones [88].

1.1.1 Impacto de los contaminantes emergentes en el ambiente

Los fármacos son sustancias biológicamente activas, diseñadas para tener un efecto en organismos vivos, sin embargo, cuando se liberan al ambiente esta actividad puede afectar a organismos no objetivos teniendo consecuencias negativas en la flora, fauna y la salud de los ecosistemas.

La exposición continua a bajas concentraciones de fármacos en organismos acuáticos durante su ciclo de vida provoca efectos adversos [71,93] que van desde alteraciones en el crecimiento y la reproducción, hasta alteraciones morfológicas, genotoxicidad, resistencia a antibióticos en bacterias e incluso efectos adversos en la salud humana [31,33,71,94].

Su presencia continua en el ambiente puede llevar a una exposición crónica, causando daños ecológicos a largo plazo [67]. Se ha estimado que los efluentes hospitalarios son entre 5 y 15 veces más tóxicos que los urbanos [25] lo que puede afectar la calidad del agua, si estos vertimientos son dispuestos directamente a fuentes superficiales sin tratamientos previos. Sin embargo, existen contaminantes farmacéuticos como la carbamazepina, el ofloxacino, el paracetamol, entre otros, que persisten en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales [86,93].

Estudios han demostrado que varios fármacos, como la ciprofloxacina, la ofloxacina y el ibuprofeno, representan un riesgo para organismos como algas, daphnia y peces [25,79], además de otros productos farmacéuticos que pueden causar procesos de bioacumulación (ver Figura 1-2), biomagnificación y su afectar el comportamiento de organismos vivos [95]. Un ejemplo de esto es el triclosán, que es un agente antibacteriano y fungicida, utilizado en la fabricación de productos de cuidado personal, este es altamente bio acumulativo y tiene propiedades disruptivas endocrinas [65], es decir que tienen la capacidad de afectar el sistema hormonal [96].

Dentro de los fármacos que poseen una función endocrina, se incluyen anticonceptivos, tratamientos contra el cáncer, medicamentos para la tiroides, entre otros de uso veterinario, que a concentraciones muy bajas pueden tener efectos sobre la fauna acuática [97].

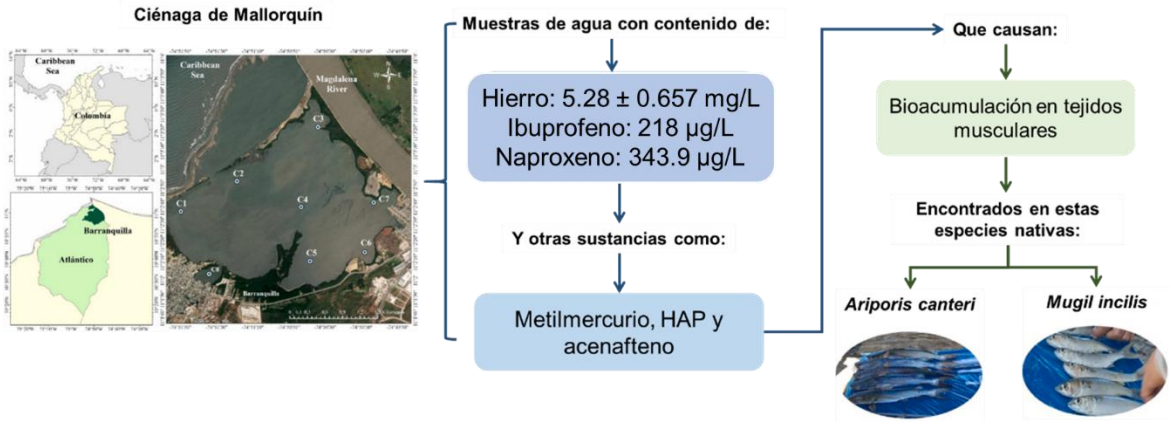

Figura 1-2: Efectos adversos sobre la fauna acuática.

Fuente: Figura adaptada del trabajo realizado por [97] en la Ciénaga de Mallorquín ubicada en el Caribe Colombiano.

Por ejemplo, la exposición crónica de peces como el pez cabeza gorda (*Pimephales promelas*) a bajas concentraciones (5-6 ng/L) de estrógenos sintéticos (17α-etinilestradiol, un anticonceptivo) pueden ocasionar impactos en el desarrollo gonadal, intersexualidad en machos y alteraciones de la oogénesis en hembras [75,96,97].

También se ha evaluado la exposición del pez mosquito (*Gambusia holbrooki*), a un esteroide anabólico-androgénico conocido como 17β-trenbolona utilizado como promotor del crecimiento del ganado. Después de 21 días, el pez presentó un cambió en el comportamiento pre copulatorio (tiempo dedicado a relacionarse con hembras) y en los rasgos espermáticos post copulatorios (porcentaje de esperma móvil) [98].

Otro ejemplo de exposición fue reportado en los trabajos realizados por [93,99], donde los autores mencionan como la exposición de *Danio rerio* (pez cebra) a la fluoxetina, causa un decremento en la producción de huevos, esto también ocurre con los caracoles *Potamopyrgus antipodarum,* y con las *Rana Pipiens* (rana leopardo) ocasionando un retraso en el desarrollo de renacuajos. Este no es el único efecto reportado, ya que también ocurren cambios comportamentales relacionados con preferencias de hábitat, atracción

anormal a la luz y respuestas territoriales menos agresivas que pueden tener consecuencias a nivel individual y poblacional [100].

En el caso de los medicamentos tipo AINE, aunque presentan bajas concentraciones, su elevada actividad biológica puede plantear un riesgo para especies no objetivo, generando procesos de acumulación en tejidos de organismos entre los que están crustáceos como el *Gammarus fossarum*, *Hyalella azteca*, moluscos *Utterbackia imbecillis* y *Corbicula fluminea* e insectos como *Chirinomus riparius*, que son utilizados como bioindicadores en estudios de ecotoxicidad y calidad del agua [101,102].

No obstante, la presencia de AINE en la red trófica, pueden afectar a otros organismos no objetivo, no solo en sistemas hídricos, si no también terrestres [15,103], como es el caso del descenso de la población de buitres en la India, a causa de insuficiencias renales causadas por el consumo de cadáveres de ganado tratado con diclofenaco [96]. Se ha documentado asimismo que la exposición a ibuprofeno y diclofenaco pueden ocasionar una disrupción del sistema de defensa antioxidante, manifestada por el aumento o disminución de enzimas como el superóxido dismutasa (SOD), catalasa (CAT) y glutatión peroxidasa [104]. Este es el caso del pez de agua dulce tenca (*Tinca tinca*), que después de la exposición a estos AINE mostro una disminución de estas actividades enzimáticas, lo que indica un estrés oxidativo como respuesta a la exposición a estos contaminantes [102].

De igual manera existe un potencial impacto en la salud humana, sin embargo, esto aún está en estudio. Se ha identificado que los residuos farmacéuticos pueden viajar a través de los compartimientos ambientales después de su uso siendo adsorbidos por la materia en suspensión, así como también puede llegar a utilizarse en agua de riego de algunos cultivos [14,15,105,106].

Otra preocupación está relacionada con la resistencia antimicrobiana (RAM), ya que la exposición a estos CE puede conducir al desarrollo de bacterias resistentes a antibióticos [105]. Además, la presencia de fármacos en el ambiente estaría afectando la sostenibilidad de las poblaciones de peces silvestres, con efectos que pueden manifestarse a lo largo de la vida de un organismo y tener implicaciones transgeneracionales, debido a que los efectos se reportan principalmente en los comportamientos reproductivos [93,95].

1.1.2 Estudio de contaminantes emergentes en Colombia

La técnica más común para la detección de CE es la espectrometría de masas acoplada a cromatografía líquida (LC-MS/MS), incluyendo sus variantes de alto rendimiento como la cromatografía líquida de ultra rendimiento acoplada a espectrometría de masas en tándem (UPLC-MS/MS) y la espectrometría de masas de tiempo de vuelo cuadrupolo (Q-ToF MS). También se emplea la espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases (GC-MS). Por otro lado, la extracción en fase sólida (SPE) es un paso común de preconcentración para preparar las muestras antes del análisis [67,68,75].

En el caso de Colombia, se han reportado diferentes investigaciones encaminadas a la identificación de CE farmacológicos en agua, destacándose la presencia de analgésicos, antibióticos, antidepresivos y antiepilépticos. Por ejemplo, en uno de los trabajos se analizaron muestras tomadas de aguas residuales urbanas de la PTAR el Salitre en Bogotá y la PTAR de Medellín antes y después del tratamiento [107]. Los fármacos identificados con mayor concentración en las PTAR fueron el paracetamol, la azitromicina y la carbamazepina, con concentraciones promedio de 39.2 µg/L, 6.32 µg/L y 0.07 µg/L respectivamente antes del tratamiento y de 29.6 µg/L, 3.99 µg/L y 0.065 µg/L después del tratamiento para la ciudad de Bogotá.

En el caso de Medellín, las concentraciones de paracetamol, la azitromicina y la carbamazepina antes del tratamiento fueron de 9.19 µg/L, 5.48 µg/L y 0.0153 µg/L y después del tratamiento fueron de 0.16 µg/L, 3.88 µg/L y 0.14 µg/L, respectivamente. En el caso de Bogotá, otro estudio realizado en los efluentes de la PTAR el salitre, los autores también reportan altas concentraciones de azitromicina con 6.53 µg/L y de carbamazepina 2.93 µg/L [108].

En otra ciudad principal del país, que es Bucaramanga, se encontró un estudio con muestras que se recolectaron directamente en cuerpos de agua superficiales. En este caso en las microcuencas del río de Oro y río Frío que tienen su recorrido por el Área Metropolitana de Bucaramanga (AMB) y reciben vertimientos directos y tratados de la PTAR de Floridablanca [87]. De los seis contaminantes farmacéuticos estudiados solo tres pudieron ser cuantificables mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas en tándem, de estos el ibuprofeno y la cefalexina fueron los

fármacos más abundantes presentando concentraciones entre 0.5 a 3.16 µg/L y 0.5 a 12.93 µg/L, respectivamente.

Considerando la información previa sobre la presencia de productos farmacéuticos encontrados en cuerpos de agua superficiales, [112] realizaron un estudio sobre CE farmacéuticos con muestras del efluente de la PTAR de Santiago de Cali, desde 2015 hasta 2022. Siendo los años 2021 y 2022 los que presentan una mayor concentración de analgésicos y antiinflamatorios. Al igual que en el estudio de [107] se encontró una mayor concentración de paracetamol, seguido de diclofenaco e ibuprofeno, con aumentos en su concentración desde 2015 de 91%, 89% y 70% respectivamente.

La investigación de [107] también considero las aguas residuales crudas del Hospital San Andrés en Tumaco, en el departamento de Nariño. Este análisis revelo la presencia de altas concentraciones de fármacos en lo que resalta el paracetamol, seguido por concentraciones de antibióticos superiores a 10 µg/L entre los que se encuentran la azitromicina, la ciprofloxacina y la claritromicina, entre otros. En otro estudio realizado en este departamento por [110] en la ciudad de Pasto, los autores tomaron muestras de cuatro puntos del rio Pasto, antes de ingresar a la ciudad, en su paso por la ciudad, y al salir de esta. Los puntos de muestreo del uno al tres corresponden a agua superficial y el punto cuatro a aguas residuales.

Encontraron e identificaron un amplio grupo de plaguicidas producto de su uso en la agricultura, en agua superficial y agua residual, este mismo fenómeno se evidenció con los productos farmacéuticos, en los que se resalta la presencia de antiinflamatorios/analgésicos como el paracetamol, diclofenaco y naproxeno. Concentraciones de ibuprofeno se han reportado en los embalses La Fe y Río Grande en Antioquia, también en zonas de estuarios y costeras del Golfo de Morrosquillo en Córdoba con concentraciones que pueden llegar hasta 1 µg/L [97].

En cuanto a los riesgos ambientales, en los estudios realizados por [87,108,109], se emplea la metodología descrita por la Unión europea siguiendo el enfoque del cociente de riesgo (RQ o HQ), estimado dividiendo la Concentración Ambiental Medida (MEC) en cada lugar de muestreo por la Concentración No Efecto Prevista (PNEC). Lo cual desde un

punto de vista ambiental es relevante para proporcionar una estimación de la peligrosidad ambiental de estos compuestos.

La interpretación del valor de RQ en estos estudios presenta que cuándo es mayor a 1, indica que el compuesto farmacéutico tiene la posibilidad de causar un efecto eco toxicológico sobre los organismos. Para el caso del ibuprofeno, en ambos estudios [87,109] el valor de RQ se clasifica como alto, esto pasa también con la azitromicina y el diclofenaco [108]. Lo que genera preocupación debido al impacto negativo de estos compuestos en la biota acuática del cuerpo de agua receptor.

Al igual que en el estudio realizado por [107,108] para la ciudad de Bogotá y Medellín, los estudios de [87,109,110] en otras ciudades del país, también encontraron carbamazepina en las muestras recolectadas. Los resultados de RQ, indican que este fármaco tiene un potencial medio para afectar la biota acuática, lo cual es motivo de preocupación, a pesar de que las concentraciones reportadas no sean tan altas comparadas con las de los analgésicos y antibióticos reportados en estas investigaciones. Además, ha demostrado ser persistente durante el tratamiento de aguas residuales [75].

Autores como [87,109], mencionan como la presencia de este grupo de fármacos terapéuticos mostró un mayor aumento de concentración en el periodo post-COVID 19 que otros compuestos, esto no solo ocurrió en Colombia, también en otros países como lo reportó el trabajo realizado por [102], donde los autores verificaron 70 artículos revisados por pares centrados en el análisis de las concentraciones de medicamentos antiinflamatorios no esteroideos en aguas residuales y aguas superficiales.

De igual manera [105] reporta que de 2019 a 2021, se detectó una variedad de medicamentos pertenecientes a los AINE en los sistemas de agua del mundo en concentraciones que van desde unos pocos nanogramos hasta cientos de microgramos por litro. Los fármacos detectados con mayor frecuencia fueron diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol y ketoprofeno.

Es importante mencionar que es limitado número de compuestos en los que las investigaciones han trabajado y los sesgos geográficos de estas investigaciones que tienden a concentrarse en Norteamérica, Europa y China [75]. En cuanto a la regulación, actualmente no existe una norma global que regule específicamente todos los CE, ni que determine sus concentraciones máximas admisibles en el ambiente, debido a que como

se mencionó anteriormente, el conocimiento del efecto de estas sustancias y su detección aún es escaso, en comparación con otros contaminantes [67,68,78].

Algunos países europeos abordan estas regulaciones ya sea porque son parte de la Unión Europea y se acogen a regulaciones como la Directiva Marco del Agua (DMA, 2000/60/EC) que previene la exposición de la vida acuática a diferentes compuestos bioacumulables, persistentes y tóxicos, a la decisión de ejecución (UE) 2025/439 de la comisión, que es una lista de observación con sustancias de interés por los efectos negativos en el agua [111,112], así como también estos países implementan sus propias regulaciones.

Estos datos nos indican que, hay una persistencia en la presencia de productos farmacéuticos en las aguas residuales afluentes y efluentes, a pesar de pasar por sistemas de tratamiento, dónde la remoción no es completa, impulsando la necesidad de implementar tratamientos terciarios.

Hay casos de degradación con UV reportados que tiene buenos resultados para algunos productos farmacéuticos como la benzoilecgonina, el sulfametoxazol, el ketoprofeno y la trimetoprima [72]. El uso de membranas y la nanofiltración también han sido satisfactorios, con tasas de eliminación que superan en algunos casos el 90%. Sin embargo, hay algunos desafíos como el *fouling* o ensuciamiento de la membrana, que puede reducir la eficiencia del proceso y aumentar los costos [66].

Con este contexto, se muestra que hay una necesidad de expandir investigaciones sobre la ocurrencia de los CE farmacéuticos, así como el uso de tecnologías avanzadas de tratamientos terciarios para mejorar la remoción y degradación de estos contaminantes.

1.1.3 Ibuprofeno y amoxicilina: caracterización, uso e impacto ambiental

Los antiinflamatorios no esteroideos (AINE) pertenecen a un amplio grupo de fármacos con perfiles estructurales diversos, pero modos de acción similares, propiedades antiinflamatorias, antipiréticas y analgésicas. Se encuentran entre los medicamentos más consumidos, ya sea con receta médica o sin receta [81,82,113].

El ibuprofeno (IBU) es un derivado quiral del ácido propiónico, que pertenece a la clase de fármacos antiinflamatorio no esteroideos (AINE) con propiedades analgésicas y

antipiréticas de venta libre [85,114–117], cuya acción principal consiste en detener la producción de prostaglandinas (PG) sustancias responsables de causar dolor, fiebre e inflamación [118].

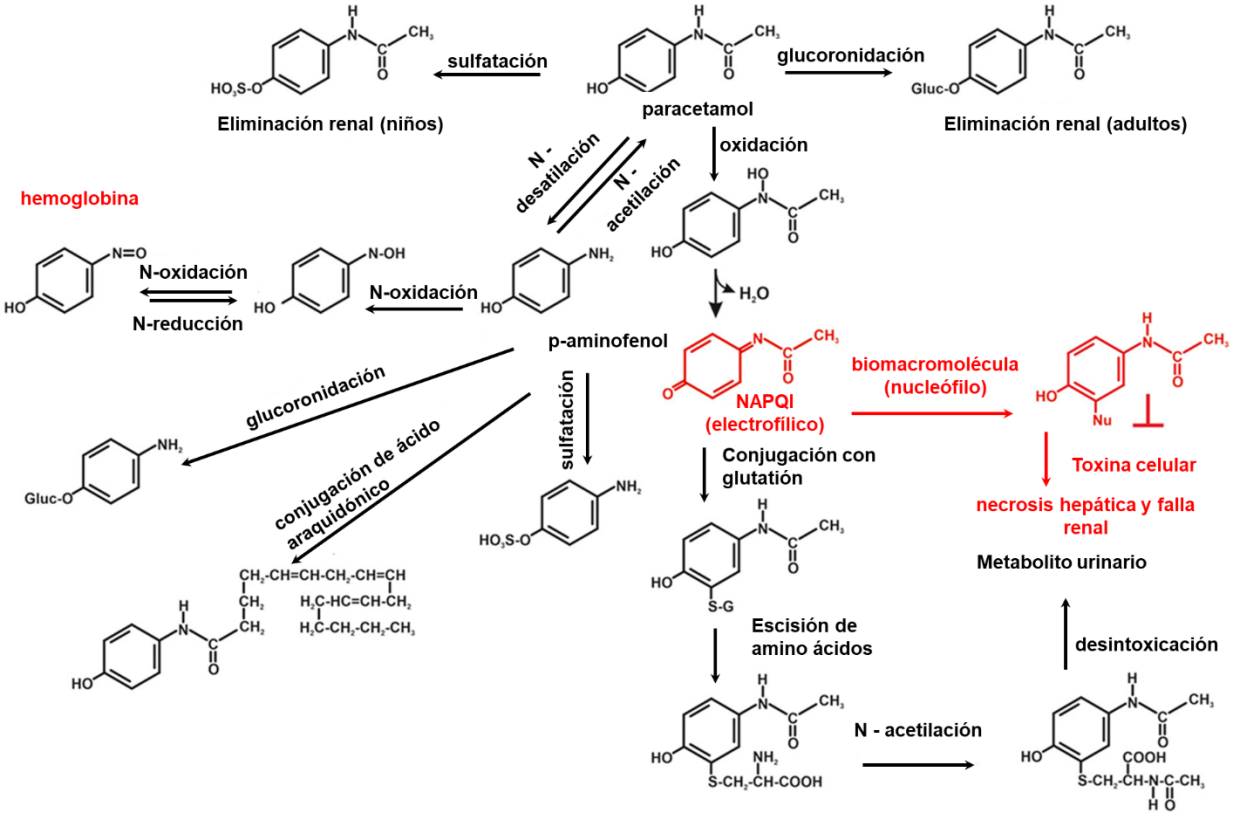

Figura 1-3: Transformación de AINEs en los microsomas celulares.

Fuente: Figura adaptada de [102]. Donde la conjugación del ácido glucurónico con los AINE carboxilados es catalizada por la uridina difosfoglucuronosiltransferasa y da lugar a acilglucurónidos.

Este medicamento es administrado por vía oral y se absorbe rápidamente en el tracto gastrointestinal y se excreta principalmente a través de los riñones [118], en forma de varios conjugados como, por ejemplo, hidroxi-IBP, carboxi-IBP y ácido carboxi-hidratrópico. Estos compuestos se metabolizan en el hígado de los seres humanos y otros mamíferos mediante reacciones de oxidación y conjugación como se muestra en la Figura 1-3 [102].

Se sospecha que los intermedios activos tienen actividad de alteración endocrina en humanos y animales silvestres [119] ya que de acuerdo con [101] estos intermedios

pueden dar lugar a enlaces covalentes con el ADN, las proteínas u otras macromoléculas causando efectos adversos.

Su consumo ha mostrado una tendencia al alza, se ha documentado que es el tercer fármaco más consumido a nivel global en la última década [105,120]. En Colombia, en una encuesta realizada por Audifarma en 2014 indicó que el 70% de los adultos mayores de 65 años eran recetados o se automedicaban con antiinflamatorios [113]. En Latinoamérica, durante el periodo de 2016 – 2018 se desarrollaron y seleccionaron indicadores de prescripción, en el caso del IBP este porcentaje estuvo alrededor del 50%, siendo superado por otros AINE como el diclofenaco y el meloxicam [121].

En general, los AINE se encuentran dentro de los grupos de fármacos frecuentemente prescritos, en especial en adultos mayores [122]. El mercado global del ibuprofeno fue valorado en 1,46 mil millones de dólares en 2024 y se proyecta un crecimiento cerca de 1,8 mil millones de dólares para 2033 siendo la región de Asia-Pacífico el mayor contribuyente [123].

Otro grupo de fármacos importante son los antibióticos, en este caso la amoxicilina, que es una penicilina semisintética que pertenece al grupo de los antibióticos β-lactámicos y es uno de los principales antibióticos recetados por su actividad de amplio espectro contra una variedad de organismos grampositivos [15,124]. La amoxicilina es ampliamente utilizada para infecciones respiratorias, de la piel, del oído y el tracto urinario, en Colombia es un antibiótico utilizado comúnmente para el tratamiento de neumonía ambulatoria en niños menores de 5 años [125].

Respecto al mercado global en 2021 se valoró en 4,70 mil millones de dólares y se espera alcance los 5,1 mil millones de dólares para 2029 [126], esta demanda se debe a la alta incidencia de enfermedades infecciosas, sin embargo, tiene restricciones debido a los efectos secundarios asociados y el costo estimado de los tratamientos [127].

Como se ha mencionado, una porción significativa de estos compuestos, es excretada a través de la orina, ya sea intacta o metabolizada, y considerando que su expulsión completa del cuerpo ocurre en 24 horas [96,118], indica que cada dosis consumida, contribuye a la carga ambiental desechada, por lo que terminan en PTAR que no logran remover por completo estos compuestos [14,22–25,128], dando como resultado un

porcentaje importante que se libera a las aguas superficiales a través de los efluentes de tratamiento. En el caso del IBP, este tiene un alto coeficiente de sorción, siendo trasferido al suelo como ruta de eliminación adicional [79,119].

La biodegradación - biotransformación de antiinflamatorios no esteroideos en el ambiente puede ser llevada a cabo por microorganismos fúngicos o bacterianos [85], sin embargo, cuando en el caso de los antibióticos, cuando las bacterias son expuestas incluso en cantidades no letales, pueden surgir mutaciones específicas. Un ejemplo de esto es la inducción de mutagénesis en E. coli después del tratamiento con dosis subletales de antibióticos bactericidas como norfloxacina, kanamicina y ampicilina. Donde la exposición a dosis subletales de antibióticos estimuló la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS) en esta bacteria, dando como resultó en el establecimiento de mutaciones, proporcionándole resistencia al tratamiento con antibióticos [86].

1.2 Visión general de la eliminación de contaminantes emergentes

Con base a las secciones anteriores, diferentes autores coinciden que las Plantas de Tratamiento de Agua Residual (PTAR) son la vía principal por la que los compuestos farmacéuticos llegan a diferentes cuerpos de agua. Las PTAR han sido diseñadas principalmente para la eliminación de materia orgánica, microorganismos y ciertos tipos de contaminantes.

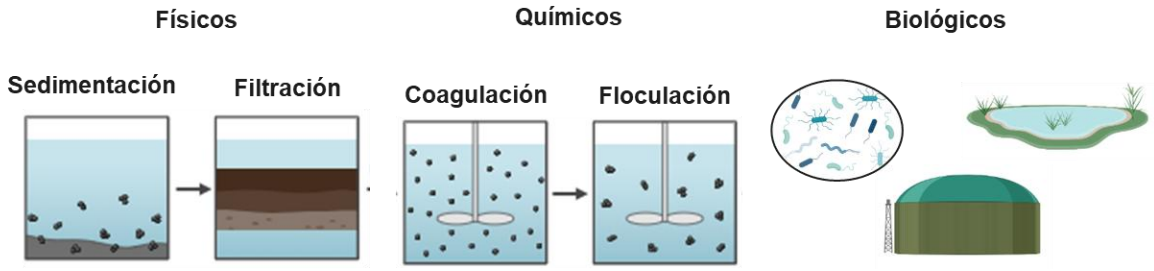

Figura 1-4: Esquema convencional de tratamiento en una PTAR.

Nota: Este es un esquema general del tren de tratamiento en una PTAR, que puede involucrar procesos fisicoquímicos y biológicos. Fuente: Gráficos adaptados de BioRender.

Los métodos de tratamiento tradicionales en una PTAR se pueden dividir en tratamientos físicos, químicos y biológicos, que tiene el objetivo de eliminar sedimentos y materia orgánica, que pueden variar dependiendo de la tecnología específica de cada planta

[119,129–131], como se ilustra en la Figura 1-4. Sin embargo, para la eliminación de CE se requieren procesos más avanzados, lo que ha llevado a explorar diferentes alternativas para mejorar la eficiencia de eliminación de estos contaminantes en agua residuales.

En la coagulación, el uso de sulfato de aluminio y sulfato férrico como coagulantes para remover la materia orgánica en suspensión resultan ineficientes para remover fármacos como el diclofenaco, la carbamazepina y el ibuprofeno [130]. Adicionalmente, los métodos físicos convencionales de adsorción y sedimentación que tienen una eficiencia significativa en términos de separación entre la fase líquida y sólida, pero causan una contaminación secundaria debido al producto obtenido de este proceso [8,31,111,132].

Considerando estos desafíos, se ha explorado el uso de materiales no convencionales como adsorbentes, entre los que se encuentran biopolímeros y partes de plantas, así como residuos agroindustriales y alimenticios [133].

Estos materiales son atractivos por su bajo costo, facilidad de uso, eficiencia y biodegradabilidad. Ejemplos incluyen cáscaras de frutas y vegetales (naranja, plátano, granada, ajo), que han mostrado ser eficaces en la eliminación de metales, tintes y compuestos orgánicos emergentes de las aguas residuales [133]. En cuanto a las aplicaciones no convencionales se encuentran los sistemas de membrana biológicos (MBR) o sintéticos, humedales construidos (CW), proceso de oxidación avanzada, entre otros [130].

La combinación de diferentes tecnologías ha sido aplicada con resultados satisfactorios. Un ejemplo de esto, son los procesos que acoplan sedimentación primaria, tratamiento de nitrógeno y/o fósforo, o un tratamiento terciario, con los que se han obtenido porcentajes de remoción de fármacos superiores al 90% [103]. Es importante aclarar que esto depende de las condiciones de operación como el tiempo de retención hidráulica y de lodos, que permiten que ocurran procesos de biodegradación y sorción.

Los tratamientos terciarios suelen utilizar la degradación microbiana como vía de eliminación de contaminantes [17], en el caso del IBP, la degradación de estos compuestos implica proceso de hidroxilación catalizada por oxigenasas tipo dioxigenasas o monooxigenasas y la ruptura del anillo aromático [85] y estos procesos pueden darse con cepas de *Bacillus thuringiensis* y *Sphingomonas* [120].

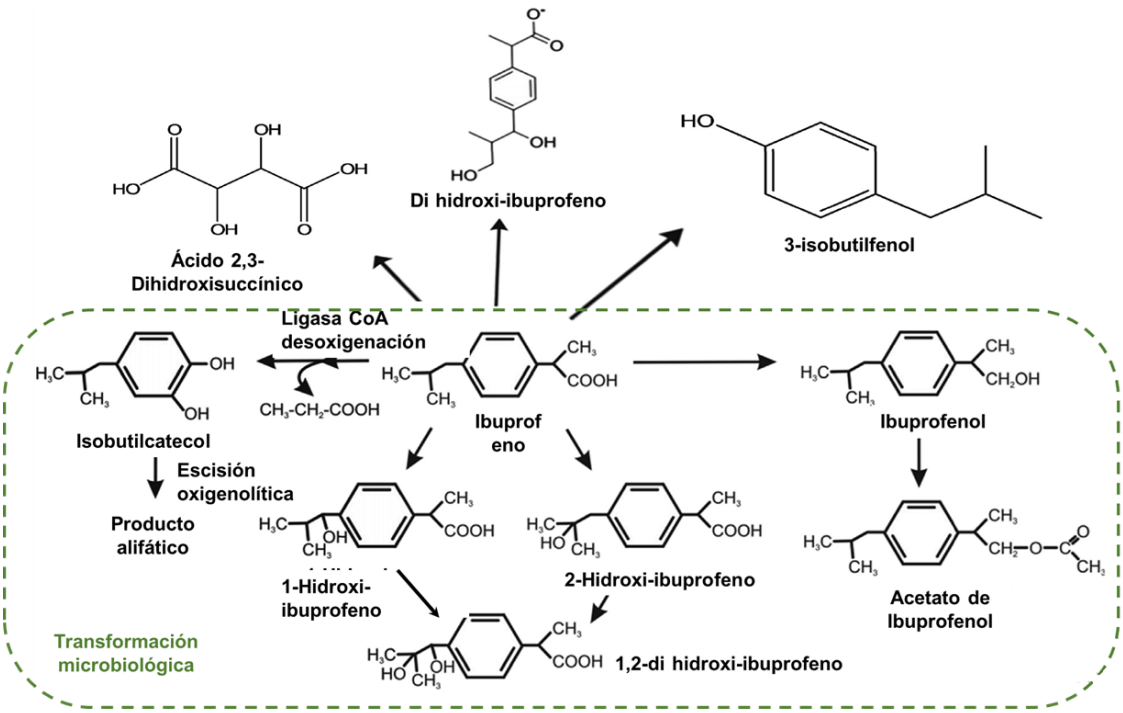

Figura 1-5: Vía de degradación biológica del ibuprofeno.

Fuente: Figura adaptada [85,120]. Esquema general de la degradación del ibuprofeno, indicando diversos productos intermedios producidos.

Algunos autores señalan que estos procesos pueden presentar inconvenientes debido a los efectos inhibitorios causados en algunos microorganismos dependiendo del grupo de fármaco al que estén expuestos [49,120,134]. Por lo que, para compensar estos inconvenientes, se suele acoplar la degradación microbiana con otros procesos, como la de fitorremediación.

Estos procesos suelen estudiarse en humedales artificiales y aunque en estos sistemas prevalecen las condiciones anaeróbicas, en las raíces de las plantas se pueden presentar escenarios aeróbicos, favoreciendo transformaciones simultáneas a través de procesos aeróbicos y anaeróbicos [79,130].

En el trabajo realizado por [79], los autores combinaron a escala de laboratorio un Humedal Artificial de Flujo Subsuperficial Horizontal plantado con *Cyperus ligularis* + Ozonización (HSSF CW + O_3), para estudiar la eliminación de productos farmacéuticos ácidos de IBP y naproxeno (NXP).

Los porcentajes de remoción obtenidos fueron de 97.2% para IBU y de 97.3% para NXP. Estos resultados pueden deberse a que el IBP tiene un comportamiento recalcitrante y al entrar en contacto con el ozono (O_3) se genera una reacción indirecta [79,130], ocasionando que el O_3 se descomponga en la solución generando otras especies de ROS de vida corta, obteniendo menos eficiencia en la remoción.

Los procesos avanzados pueden presentar un alto costo comparados con otros procesos, pero al utilizarlos como pretratamiento o post tratamiento pueden mejorar la biodegradabilidad de algunos CE [130]. Por esto, es importante tener en cuenta algunas consideraciones respecto a la aplicabilidad considerando una revisión global de los siguientes temas:

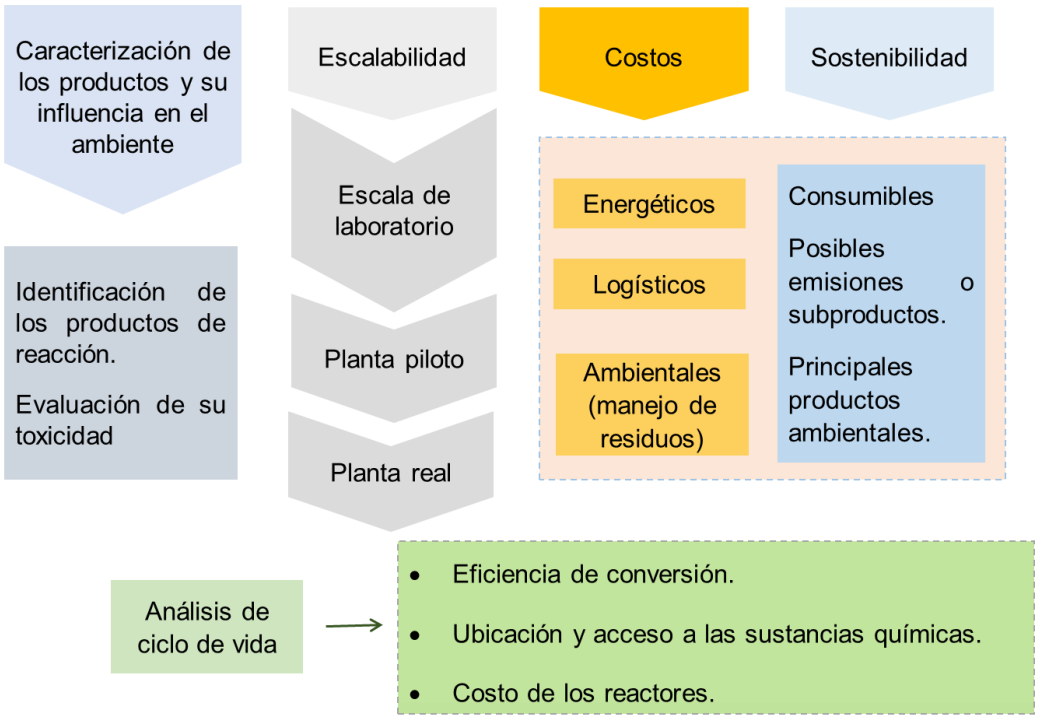

Figura 1-6: Esquema propuesto para seleccionar un proceso de remoción.

Fuente: Elaboración propia. Esquema con puntos a considerar al momento de implementar un proceso para la remoción de contaminantes en medio acuoso.

1.2.1 Procesos de adsorción para la remoción y eliminación de contaminantes

La adsorción es un proceso que se describe como el aumento en la concentración de una sustancia en la interfaz de una capa condensada debido a las interacciones superficiales. En este proceso actúan moléculas de soluto conocidas como adsorbatos, que se caracterizan por encontrase en fase líquida, sólida o gaseosa, que será adsorbida y el adsorbente [135].

Este es un mecanismo que puede clasificarse de dos maneras, de fisisorción y de quimisorción, la primera depende de un proceso físico dominado principalmente por fuerzas de Van der Waals y se da en multicapas con la ocupación de todos los sitios de adsorción y el segundo depende de la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente formando una sola capa y ocupando un solo sitio en la superficie [135].

Los estudios de adsorción generalmente contienen isotermas y cinéticas de adsorción. Los modelos de isotermas de adsorción proporcionan la descripción cuantitativa del proceso y dentro de los modelos clásicos de isotermas de adsorción se encuentran los de Langmuir, Freundlich y Temkin. Estos modelos ofrecen variables, como la capacidad máxima de adsorción, la constante de equilibrio y la cobertura del área superficial, que pueden describir la afinidad del contaminante por la superficie del sólido [50].

La isoterma de Langmuir (ver Ecuación (1-1)) fue formulado en 1918 por Irving Langmuir y se basa en las siguientes premisas; en la superficie del adsorbente, la adsorción se produce en ciertos lugares homogéneos. La superficie del adsorbente es uniforme y energéticamente homogénea; por lo tanto, la adsorción de una molécula no tiene relación con la adsorción de otras moléculas [50,136,137]. Puede ofrecer información importante sobre la capacidad de adsorción del adsorbente y la cobertura de la superficie.

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) \cdot C_e + \frac{1}{(K_L) \cdot (q_m)} \tag{1-1}$$

Donde q_e es la cantidad de moléculas de adsorbato adsorbidas por gramo de adsorbente (mg g^{-1}), q_m es la capacidad de la monocapa de adsorbente (mg g^{-1}), C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato (mg L^{-1}) y K_L es la constante de adsorción de Langmuir referida a la energía de adsorción.

La isoterma de Freundlich, por el contrario, no supone una adsorción monocapa ni sugiere sitios específicos para la adsorción, se basa en el supuesto de que el adsorbente tiene una superficie heterogénea y cada molécula tiene diferentes potenciales de adsorción, por lo que forma una multicapa en la superficie del adsorbente que permite la interacción entre las moléculas adsorbidas. En donde (ver Ecuación (1-2)), el valor de n proporciona información sobre la favorabilidad de la adsorción; Normalmente, un valor de n entre 1 y 10 designa una adsorción favorable [50,137].

$$\mathrm{Lnq_e} = \frac{1}{\mathrm{n}} \cdot \mathrm{LnC_e} + \mathrm{LnK_F} \tag{1-2}$$

Donde K_F es la constante de Freundlich, C_e es la concentración de adsorbato en condiciones de equilibrio (mg/L), q_e es la cantidad de adsorbato absorbido por unidad de adsorbente (mg/g), y n es el valor que indica el grado de linealidad entre la solución de adsorbato y la adsorción.

Y la isoterma de Temkin es una ecuación experimental y es posible que no pueda explicar completamente el procedimiento de adsorción a nivel molecular (ver Ecuación (1-3)). Se ha utilizado en varios campos, como la química de superficies, la ciencia de los materiales y la catálisis, y considera las interacciones entre los adsorbatos y las superficies sólidas [50,137,138].

$$\mathrm{q_e} = \mathrm{K}_T\ \mathrm{LnC_e} + \mathrm{B} \tag{1-3}$$

Por otro lado, la importancia de la porosidad se discute mediante la eficiencia del transporte de masa y se considera cinéticamente en algunos modelos como el de pseudo - primer orden, pseudo - segundo orden y difusión intrapartícula [139,140].

Los modelos cinéticos de pseudo - primer orden y pseudo - segundo orden están relacionados con la reacción adsorbato-adsorbente, en la que la adsorción-reacción del adsorbato en la superficie se considera el paso más importante de todo el proceso. Cuando los datos se ajustan utilizando el modelo de pseudo - segundo orden, la reacción química (adsorbato-adsorbente) que tiene lugar en la superficie puede considerarse como el paso limitante de la velocidad [141–144]. Las ecuaciones que describen estos modelos cinéticos son:

Pseudo – primer orden

$$\mathrm{Ln}(q_m - q_e) = -K_1.t + \mathrm{Ln}q_m \quad (1\text{-}4)$$

Pseudo – segundo orden

$$\frac{t}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) \cdot t + \frac{1}{(K_2) \cdot (q_m)^2} \quad (1\text{-}5)$$

Intrapartícula

$$q_e = (K_i) \cdot t^{1/2} + C \quad (1\text{-}6)$$

Comprender el comportamiento de la adsorción permite ajustar variables como el pH, la temperatura, la concentración inicial y el tiempo de contacto para maximizar la eficiencia de la adsorción y reducir el costo y el uso de energía [50].

1.2.2 Procesos de Oxidación Avanzada: Catálisis y fotocatálisis

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA o AOP por sus siglas en inglés), se basan en la generación *in situ* de agentes oxidantes como radicales aniónicos superóxidos (O_2^-), radicales hidroxilos ($\bullet OH^-$), hidroperóxido ($\bullet HOO$), anión carbonato ($\bullet CO_3^-$) y sulfato radical ($\bullet SO_4^-$) [24,51,131] que, con un tiempo de contacto y condiciones de operación adecuadas, pueden mineralizar todo el carbono orgánico a CO_2 y H_2O [119,145,146].

Los radicales hidroxilos ($\bullet OH$) fueron descubiertos en 1934 por Haber y Weiss en lo que se conoce como la reacción Fenton. Estos están compuestos por un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno que los hace altamente reactivos, permitiendo abstraer fácilmente átomos de hidrógeno de otras moléculas para formar moléculas de agua [147].

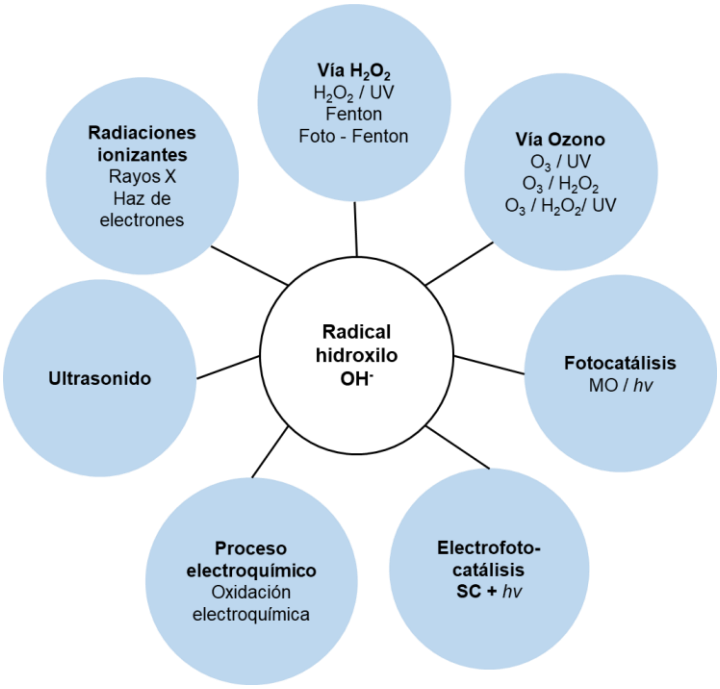

Figura 1-7: Generación de radicales hidroxilos.

Fuente: Figura adaptada de [140] capítulo 1 "*Características y propiedades fisicoquímicas de los radicales hidroxilo*".

Los •OH están catalogados como uno de los agentes oxidantes más fuertes y puede generarse a través de diferentes métodos, tal y como se muestra en la Figura 1-7. Tienen una fuerte actividad oxidante no selectiva [120,148,149] y un tiempo de vida muy corto, por lo que no sobreviven más de unas pocas coaliciones después de su formación [147]. Es importante mencionar que el espectro de absorción del •OH es de uso limitado en estudios de cinética, pues este absorbe en el rango bajo de ultravioleta (UV) con un pico a 230 nm [147].

Una de las vías para generar este radical es mediante el uso de peróxido de hidrógeno, un oxidante no selectivo, que se usa como precursor en procesos basados en ozono, en UV o electroquímicos. Este debe variarse a cada matriz acuosa, ya que en exceso provoca altas concentraciones de radical que pueden generar reacciones competitivas, causando un efecto inhibidor sobre la degradación de compuestos orgánicos [150,151].

Los POA incluyen varios tratamientos como lo son las oxidaciones tipo Fenton y foto-Fenton, electrólisis, sonólisis, foto catálisis, ultrasonido, sonocatálsis, UV/H_2O_2, Radiación ionizante, ozonización, entre otras [108,119,146,152,153].

El mecanismo detrás de la ozonización (O_3), es la generación de oxidantes secundarios, principalmente radicales •OH, a valores de pH altos se activa una vía de oxidación indirecta basada en la generación de •OH [154]. Esto ocurre mediante dos formas, la primera 1) La oxidación principal del O_3 se produce en condiciones ácidas 2) HO_2^- y O_2 son generados por el ozono en condiciones alcalinas, y luego HO_2^- pasa a ser el radical •OH_2 [131].

En presencia de grupos funcionales como -OH se facilita el ataque del ozono a los anillos aromáticos, lo que explica la alta degradabilidad de los productos farmacéuticos fenólicos por ozonización [119]. Pero, la eficiencia de esta reacción depende de la concentración de carbono orgánico disuelto (COD) en el orden de (mg L^{-1} > ng L^{-1} o µg L^{-1} de fármaco) y el pH del medio, los resultados de [79] muestran que cuanto mayor es el pH, mayor es la dosis de ozono que se requiere para destruir estas moléculas, porque la vida media del ozono se reduce considerablemente al aumentar el pH.

Estos •OH también presentan reactividad con metales, ya que permiten el acceso a los estados de oxidación de los metales. Este es el caso de los procesos Fenton que emplean peróxido de hidrógeno (H_2O_2) e iones ferrosos (Fe^{2+}) para generar •OH, los cuales actúan como agentes oxidantes ayudando a degradar los contaminantes (ver ecuación (1-7) a la (1-11)), las reacciones operan en condiciones ácidas y producen un producto de precipitación coloidal del ion férrico (FeO^{2+}) [148,149].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + H^- \quad (1\text{-}7)$$

$$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH_2 + H_2O \quad (1\text{-}8)$$

$$Fe^{2+} + \cdot OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (1\text{-}9)$$

$$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O \quad (1\text{-}10)$$

$$\text{contaminante} + \cdot OH \rightarrow \text{Producto de degradación} \quad (1\text{-}11)$$

Nota: Ecuaciones adaptadas de [131,147,149].

Este proceso tiene un impacto ambiental asociado que es la generación de lodos de Fe y una caída de eficiencia a niveles bajos de pH [155]. Por lo que se han explorado otros procesos con el mismo fundamento que son las técnicas de foto-Fenton, Fenton-*like*, sono-Fenton y electro-Fenton, de los cuales se mencionan algunas a continuación.

La técnica foto-Fenton emplea la luz ultravioleta (UV) de 315 nm a 400 nm para acelerar la producción de radicales (ver Ecuación (1-12)). Sin embargo, este proceso también se ve directamente afectado por el pH que se recomienda debe ser en condiciones ácidas (pH 2-4) [151]. El uso de luz UV logra aumentar la eficiencia del proceso y logrando una mineralización completa del contaminante. [148,149].

$$Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + \cdot OH + H^+ \quad (1\text{-}12)$$

Nota: En el proceso se oxida el Fe^{2+} por H_2O_2 producción de Fe^{3+} generando •OH [149].

Este proceso podría ser más amigable con el ambiente si se empleara la radiación solar como fuente de radiación UV, con la posibilidad de utilizar pH cercanos a la neutralidad [151]. En el trabajo de [156], los autores presentan la técnica trabajar a pH casi neutro mediante la adición de una cantidad fraccionada de Fe^{2+} junto con H_2O_2, donde el Fe^{2+} reacciona casi inmediatamente mientras aumenta la presencia de •OH en el medio, reduciendo el consumo de ácidos y bases.

También está la reacción Electro – Fenton, que comprende la electro-generación del H_2O_2 en un cátodo carbonoso alimentado con oxígeno y se añade Fe^{2+} a la solución para que actuase como catalizador [147].

Otros POA contemplan el ultrasonido de alta frecuencia o sonólisis, que es el proceso de crear burbujas de cavitación en el agua utilizando vibraciones de ultrasonido de alta frecuencia. Cuando las burbujas estallan, provocan altas temperaturas (~5000 K) y presiones, lo que resulta en la producción de •OH. A pesar de sus ventajas, esta tecnología también presenta algunos desafíos por el uso de energía adicional, lo que puede afectar los costos operativos y la sostenibilidad a largo plazo [148,149].

Estos métodos suelen presentar dificultades en su implementación debido a los costos operativos asociados al consumo de energía, el uso de reactivos para la modificación del

pH, el consumo de peróxido de hidrógeno, entre otros, que dificultan su aplicación a largo plazo y a gran escala [132]. Por lo cual, algunos autores recomiendan acoplarlos con otros procesos como la filtración previa y los tratamientos biológicos, que podría disminuir el tiempo del tratamiento, los costos asociados y aumentar su eficiencia [131,154].

En la Figura 1-8 se muestran algunos de los métodos que se conocen como capaces de inducir una generación *in situ* de especies reactivas del oxígeno:

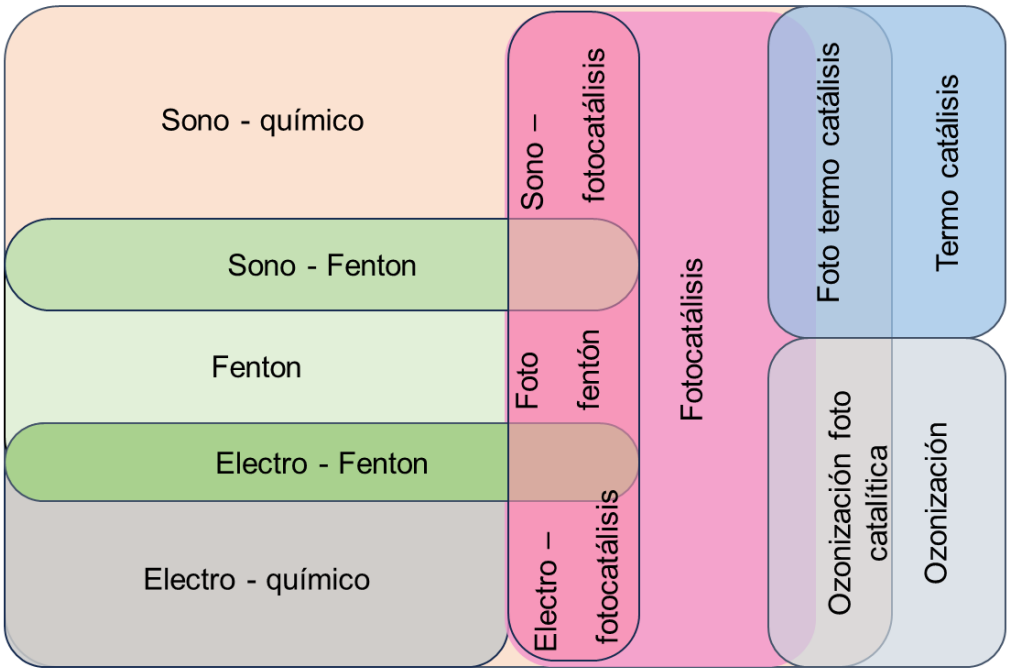

Figura 1-8: Principales métodos capaces de inducir la generación de ROS.

Fuente: Esquema adaptado de "*An Overview of Environmental Catalysis Mediated by Hydrogen Peroxide*" por [54].

La catálisis es un proceso mediante el cual se incorporan catalizadores para mejorar la actividad en algunos procesos, de los métodos mostrados anteriormente, se puede hacer una distinción entre estos, considerando si son procesos homogéneos o heterogéneos [51]. Se han evaluado procesos como la electrocatálisis, que es un proceso que busca producir especies oxidantes en la superficie de un electrodo utilizando una celda electroquímica [148], eliminando la necesidad de aditivos químicos y proporcionando escalabilidad para aplicaciones descentralizadas.

Por esta razón, los procesos de oxidación avanzada basados en fotocatálisis son una opción llamativa para la eliminación de contaminantes emergentes como los antibióticos, en algunos casos sin la adición de algún reactivo [49,155]. En la fotocatálisis, el proceso se inicia con la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o ultravioleta) por un fotocatalizador sólido, generalmente un semiconductor de banda ancha, que puede degradar contaminantes por acción de la ruptura de los enlaces químicos y en algunos se requiere el uso de peróxido de hidrógeno para llevar a cabo el proceso completo [150,157].

Este proceso combina el efecto de la luz como fuente de energía y un catalizador que acelera la reacción. Los semiconductores tienen dos estados de energía, la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), estos dos estados de energía están separaos por una brecha de energía llamada brecha de banda (E_g) [148,158]. En este proceso, lo primero es la absorción de luz con energía igual o mayor que la banda prohibida del semiconductor, promoviendo electrones de la BV a la BC, dejando huecos [159].

Basados en la fotosíntesis natural, se puede hacer un proceso llamado fotosíntesis artificial para producir H_2 y O_2, usando radiación solar y agua, como se muestra en la reacción OWS donde ocurre una reacción fotocatalítica (ver ecuación (1-13) a la (1-15)), mediante la combinación de dos reacciones HER y REA. En donde la reducción solo puede proceder si el potencial de la BC del semiconductor es mayor que el del protón (H^+/ H_2 = 0.00 V) frente al electrodo de hidrógeno normal (NHE) a pH 0). y para que se produzca la oxidación, el potencial de la BV debe ser mayor que el potencial de reducción del agua (O_2/H_2O = +1.23 V frente a NHE a pH 0) [159].

$$\text{Reacción OWS general: } 2H_2O + hv \rightarrow 2H_2 + O_2 \quad (1\text{-}13)$$

$$\text{Reacción } H_2 \text{ (HER): } 4H + 4e^- \rightarrow 2H_2\,, \qquad \Delta E° = 0V \quad (1\text{-}14)$$

$$\text{Reacción } O_2 \text{ (REA): } 2H_2O \rightarrow 4H + 4e^- + O_2\,, \qquad \Delta E° = 1{,}23V \quad (1\text{-}15)$$

Generalmente los electrones se encuentran en la BV, por lo que se espera que, al inducir energía al material, estos electrones migren a la CB dejando un agujero o hueco (h^+) en la BV, formando pares electrón-hueco (e^-/h^+) [160]. La formación de estos e^-/h^+ reaccionan con varios compuestos y generan radicales oxidantes, lo que resulta en la degradación de los contaminantes objetivo [148,161].

Este proceso puede dividirse en las siguientes etapas [158]:

1. Absorción de fotones para formar un par electrón – hueco. En este paso si la energía de la luz incidente es mayor que E_g, los electrones en la BV son excitados hacia la BC y dejan huecos en la banda.
2. Separación y migración de los portadores fotogenerados: en este paso se forman electrones y huecos fotogenerados, que pueden llegar a recombinarse.
3. Reacción superficial: después de la migración de los portadores a la superficie, necesitan ser transportados a los reactantes para la fotorreacción.
4. Recombinación.

Cuando se producen estos saltos se genera la promoción de un electrón desde un orbital lleno desde la BV a uno vacante en la BC, generando un par electrón-hueco, que no se recombina inmediatamente, lo que da espacio a que se produzcan reacciones de oxidación-reducción, sin embargo, tiene un tiempo de vida finito [160,161].

La brecha de banda entre el BV y el BC define cuánta energía se requiere para excitar los electrones del BV y el BC. Cuanto mayor sea la brecha de banda, más energía se necesita para que ocurra la reacción. Este requisito generalmente se cumple con la radiación UV, pero esta puede resultar costosa en aplicaciones a mayor escala [148].

Entre los POA, la fotocatálisis destaca por su eficiencia, sostenibilidad y escalabilidad. Este proceso utiliza semiconductores activados por luz (por ejemplo, TiO_2, ZnO, CuO) para producir pares electrón-hueco que generan especies reactivas para la degradación de contaminantes [162]. Autores sostienen que, la degradación de lo CE en los procesos de los POA debe ser completa, ya que esto reduce la posibilidad de generar subproductos de oxidación que pueden resultar más tóxicos que la molécula del fármaco original, por lo que después de estos tratamientos se recomienda evaluar la toxicidad del efluente [131,154].

1.3 Estructuras metal orgánicas (MOFs)

Las estructuras metal orgánicas, más conocidas como MOFs, son sólidos poliméricos porosos de coordinación generados por el ensamble de iones metálicos con ligandos de tipo orgánico generando estructuras que se extienden en el espacio en varias dimensiones [163,164] (Figura 1-9).

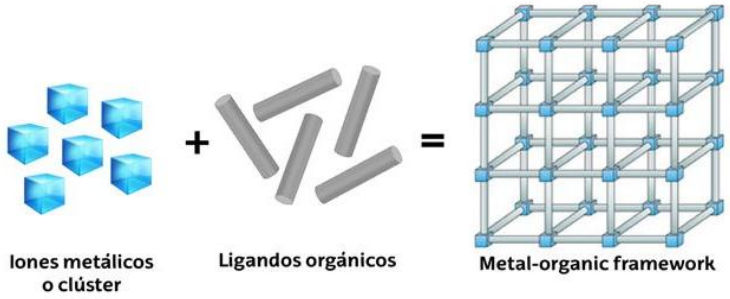

Figura 1-9: Representación del ensamble entre un ion metálico y un ligante para la obtención de un MOF

Fuente: Figura adaptada de [165].

Los MOF son materiales altamente cristalinos que presentan una topología definida [166], con atractivas características como una alta porosidad [167], enormes superficies internas que dan lugar a grandes áreas superficiales (hasta 7000 m^2 g^{-1}) [165,168], bajas densidades (hasta 0.13 g cm^{-1}), estabilidad térmica [165] y la posibilidad de incorporar un alto contenido metálico que ofrece valiosos sitios activos [169]. Debido al amplio espectro de propiedades que presentan son muchas las aplicaciones reportadas en la literatura, dentro de las que se encuentran el almacenamiento, detección, separación y remoción de gases [163,164,166,170], la dispensación de medicamentos [170,171], el desarrollo de materiales luminiscentes [172,173] y el desarrollo de catalizadores heterogéneos [163–165,174].

En el proceso de síntesis, el ensamble de las estructuras metal orgánicas sigue el enfoque de la ***química reticular*** para dar lugar a estructuras de topología definida mediante la identificación de como los bloques de construcción se unen para formar una red [164]. Los ligandos generalmente presentan estructuras aromáticas rígidas a las que se incorporan centros metálicos, conectados por medio de enlaces covalentes coordinados a los grupos funcionales del ligando, esta conectividad es la que define la estructura y geometría del MOF [164].

Las estructuras generadas tras la interacción metal-ligando se denominan unidades de construcción secundarias (SBUs), que tras su unión a través de ligandos orgánicos dan origen a redes con morfologías y topologías específicas (Figura 1-10) dependientes del tipo de ligando y de la conectividad y geometría de la SBU [164].

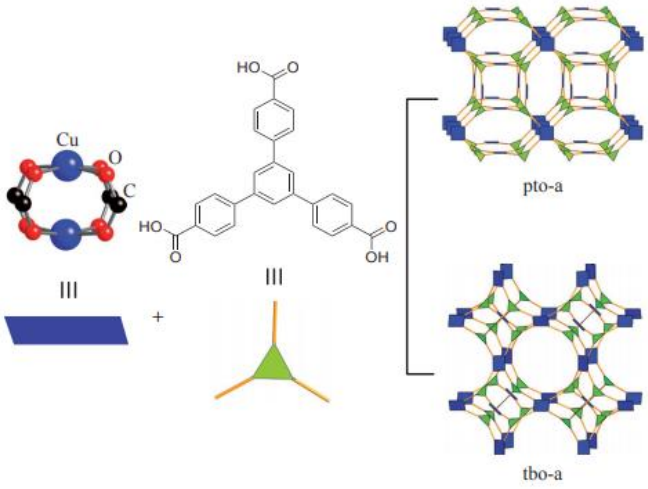

Figura 1-10: Esquema de la formación de una unidad de construcción secundaria SBU

Fuente: Figura tomada de [164], donde la SBU formada por 2 átomos de cobre unidos por 4 grupos carboxilato dan lugar a una estructura de geometría cuadrada. La unión de estas unidades con ligando triangular pue dar lugar a dos tipos de redes pto y tbo.

Los MOFs como catalizadores surgen a partir de las ventajas que presentan con respecto a las zeolitas, como sus grandes áreas superficiales y el no requerir una activación o regeneración a altas temperaturas [175]. Inicialmente se limitó el uso de MOF como catalizadores debido a su relativa baja estabilidad química y térmica (350 – 400 °C), pero el desarrollo de la ingeniería cristalina en cuanto a la funcionalización de sólidos cristalinos para formación de redes con topologías específicas ha permitido ampliar sus posibilidades de uso.

Con respecto a la porosidad de los MOFs, esto le confiere la posibilidad de ser usado en aplicaciones catalíticas al contener un mayor número de centros activos accesibles para reaccionar con el sustrato [164], así como también de la capacidad de transformación reversible en donde se mantenga la integridad estructural y cristalinidad en el medio de reacción [170]. Los MOFs se han clasificado en cuatro categorías relacionadas directamente con la porosidad del material, de las que se entiende su desarrollo hacia sistemas catalíticos. En la primera generación los MOFs presentaban una porosidad no permanente, en la segunda la porosidad paso a ser estable y robusta, en la tercera se desarrollan MOFs más flexibles con respecto a los sustratos y en la cuarta generación se exploró la modificación postsintética manteniendo la topología e integridad estructural (Figura 1-11) [170].

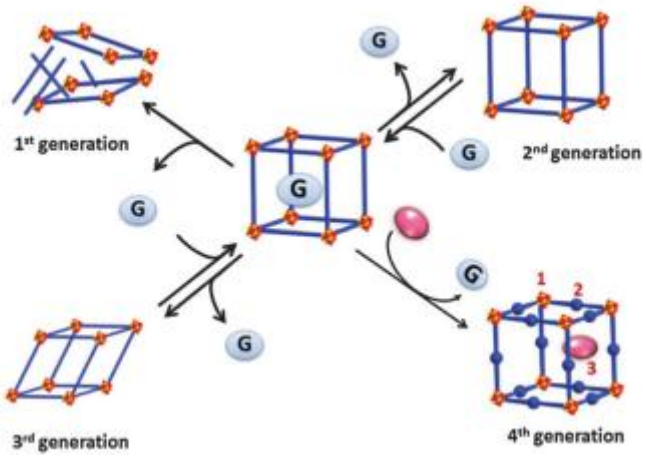

Figura 1-11: Clasificación de los MOFs.

Fuente: Figura adaptada de [170]. Dónde, 1. Sitios metálicos, 2. Ligandos orgánicos y 3. Espacio vacante. Las posiciones de modificación se dan en los MOF de cuarta generación.

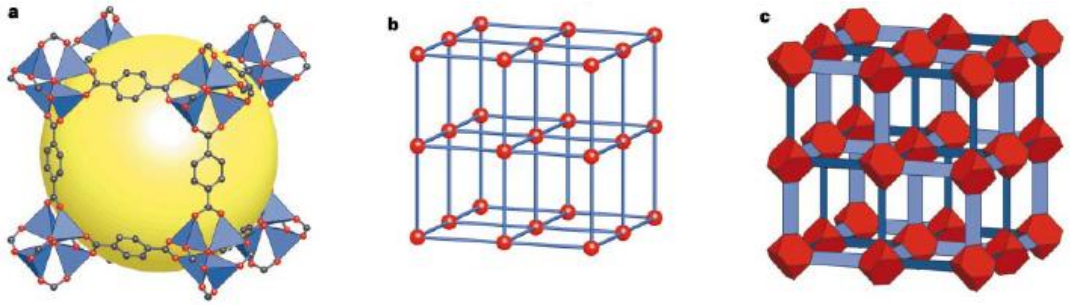

Figura 1-12: Representación de la estructura del MOF-5 y su topología.

Fuente: Figura adaptada de [176].

La estructura del MOF-5 es presentado en la Figura 1-12 como un ejemplo modelo de los factores geométricos de interés. La estructura MOF-5 consiste en tetraedros de ZnO_4 (poliedros azules) unidos por conectores dicarboxilato como sustituyentes en un anillo de benceno (O, rojo y C, negro) para dar un marco cúbico 3D ampliado, con poros interconectados de 8Å de ancho de apertura y 12Å de diámetro de poro (esfera amarilla-Figura 1-12a). La esfera amarilla representa la esfera más grande que pueden ocupar los poros. La topología de la estructura es cúbica primitiva neta Figura 1-12b). La Figura 1-12c representa la estructura haciendo énfasis en los tetraedros truncados rojos que forma el

clúster metálico $(OZn_4)O_{12}$ interconectado por los iones dicarboxilato sustituyentes del benceno (BDC) de color azul [176].

Por otro lado, estas estructuras también pueden emplearse en procesos de degradación fotocatalítica. Está ocurre con la generación de especies reactivas del oxígeno (ROS) a partir de moléculas de agua y oxígeno, en la superficie del semiconductor impulsando las reacciones redox [53,177,178]. Gracias a que se consideran semiconductores con un ancho de banda específico [179–181].

Así que, cuando son expuestos a una luz ultravioleta o visible, absorben fotones, que excitan los electrones de la BV a la BC, formando pares electrón-hueco, tal como se mencionó en la sección 1.2.2 [178–180]. Por ser moléculas dispuestas en una red cristalina, se adopta la terminología de orbital molecular, donde los fotones con energía igual o mayor que la banda prohibida excitan electrones desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) hasta el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) generando portadores de carga fotoinducidos o fotoexitados [53,162].

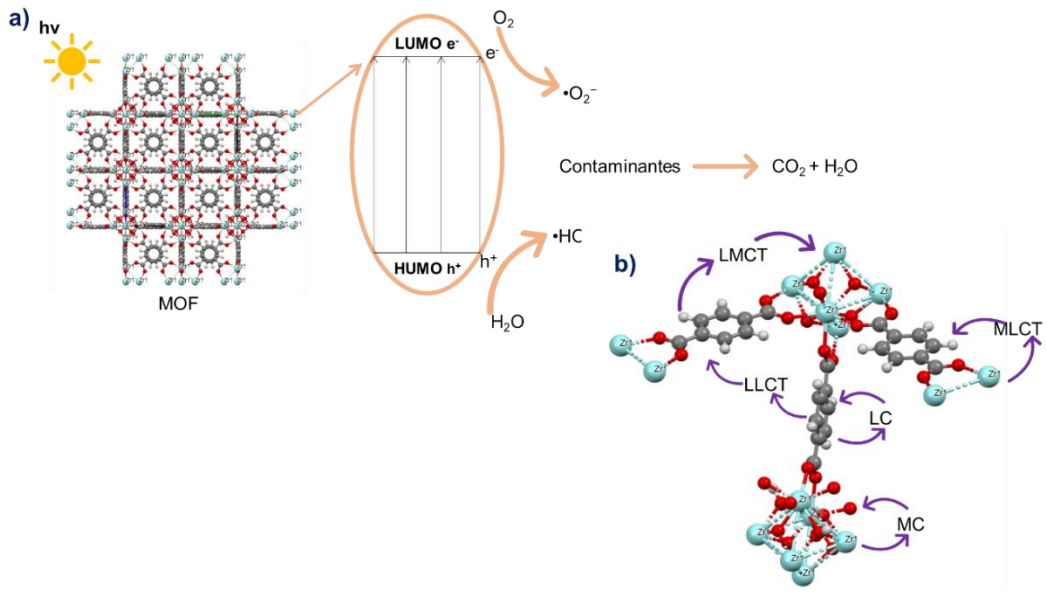

Figura 1-13 Procesos transferencia de carga en la fotocatálisis en MOFs.

Fuente: Adaptado de la figura 2 de [162], utilizando el diagrama del MOF UiO-66. **a)** MOF como semiconductor, **b)** Varias formas de transferencia de carga que se encuentran en los MOF que incluyen transferencia de carga de ligante a metal (LMCT), transferencia de carga

de metal a ligante (MLCT), transferencia de carga de ligante a ligante (LLCT), transferencia de carga centrada en el ligante (LC) y transferencia de carga centrada en metal (MC).

Tras la exposición a la luz en los MOF se generan electrones (e^-) excitados en el LUMO y huecos positivos (h^+) en el HOMO, así como otras especies reactivas [50]. Por ende, los h^+ reaccionan con moléculas de agua o iones hidroxilo en la superficie del catalizador para producir •OH, mientras que los e^- reaccionan con especies aceptoras de electrones como el oxígeno, para formar aniones radicales superóxido ($•O_2^-$) [157,160,162,178,180]. Estos son los agentes principales que actúan en la degradación de los contaminantes en este proceso, produciendo subproductos no tóxicos como el dióxido de carbono y agua, cuando el proceso es completo [178].

Los portadores de carga (electrón-hueco) pueden separarse a través de los límites inorgánico-orgánico, mediante varios procesos (ver Figura 1-13) incluidos los centrados en el ligando (LC), los centrados en el metal (MC), la transferencia de carga de metal a ligante (MLCT), la transferencia de carga de ligante a metal (LMCT) y la transferencia de carga de ligante a ligante (LLCT) o desde el metal a metal (MMCT) [53,158,182].

Es importante destacar que los procesos de transferencia de carga que atraviesan la interfaz orgánica-inorgánica, como LMCT y MLCT, facilitan la separación espacial de los portadores de carga [162,183]. Esto ocurre porque los ligantes orgánicos en los MOF cumplen el rol de recolectar luz y emitir electrones fotoexitados [179,181], que son transferidos a los nodos metálicos (LMCT). Mientras que la transferencia de carga del metal al ligando (MLCT) ocurre en ligantes con orbitales π, lo que puede mejorar la sensibilización de la transferencia de electrones y la regulación de la banda de energía [181].

Por lo tanto, el mecanismo dominante para evitar la recombinación electrón-hueco, es el mecanismo LMCT, en la que los electrones excitados se transfieren de los enlazadores a los nodos metálicos.

En este mecanismo los electrones fotogenerados migran a los clústeres metálicos de los MOF y depende en gran medida de la energía necesaria para transferir electrones desde el LUMO de los enlazadores al LUMO de los nodos metálicos. Esta energía es cercana a cero o negativa [53,158]. El mecanismo LLCT es poco frecuente porque los enlazadores vecinos están separados por grupos metálicos, lo que dificulta la transferencia directa de

carga entre enlazadores. Sin embargo, se ha observado que puede contribuir a la descomposición de colorantes, debido al sistema de coordinación de ligando mixto [181].

1.3.1 Antecedentes de estructuras MOFs de circonio (Zr)

Los MOF de Zr incluyen a las familias UiO, PCN, UN-1000 y MOF-808, siendo más comúnmente estudiados los MOF UiO-66, UiO-67, MOF-808 PCN-222, y NU-1000 [184]. De acuerdo con el trabajo de [62] cuando se trabaja con MOF de Zr esta la posibilidad de controlar el tamaño de estas estructuras. La serie UiO (Universidad de Oslo) que son los utilizados en este trabajo, se destacan por su estabilidad en condiciones de alta temperatura, alta presión y en diversos entornos de disolventes, incluidas las soluciones acuosas, lo que representa una ventaja para aplicaciones en procesos de la remediación ambiental [185] y en el tratamiento de aguas residuales [186,187].

Estos Zr-MOF pueden sintetizarse con una variedad de ligantes orgánicos y así mismo tienen nombres distintos para diferenciarlos, estos ligantes generalmente son el tereftalato (BDC), el 4,4-bifenildicarboxílato (BPDC) y el terfenil dicarboxilato (TPDC), respectivamente para el UiO-66, el UiO-67 y el UiO-68 [177,188]. En el caso del UiO-66 se tienen reportes de que se ha sintetizado con distintos ligantes, por ejemplo, el ácido 1,3,5-bifenil tricarboxilato (BTC) [57] y el 1,4-benceno-dicarboxilato [177].

Estos ligantes, les otorgan características de porosidad y áreas superficiales diferentes debido a los tamaños del enlazador. Por tanto, teóricamente, se han reportado áreas superficiales (BET) aproximadas de 970 m^2g^{-1}, 1580 m^2g^{-1}, y 2820 $m^2 g^{-1}$ para el para UiO-66, el UiO-67 y el UiO-68, respectivamente [189]. Evidenciando que los enlazadores o ligantes influencian el tamaño del poro y el área superficial [64].

Por ejemplo, el UIO-66-NH_2 es una estructura metal-orgánica de circonio que se obtiene por la reacción de $ZrCl_4$ con el ácido 2-amino-1tereftálico utilizado como ligante, usando como disolvente Dimetilformamida (DMF) (Figura 1-14) [190]. UiO-66-NH_2 se compone de unidades hexaméricas Zr_6O_{32} enlazadas por el 2-aminotereftalato (ATA) que actúa como grupo puente. El área superficial obtenida por la metodología BET fue de 832 m^2g^{-1}. Los grupos-NH_2 sobresalen en los microporos, y no cambian la topología, que puede ser confirmado por la uniformidad de las energías de enlace de los átomos de Zr, C, y O al ser comparados en el UiO-66 y UIO-66-NH_2 [190,191].

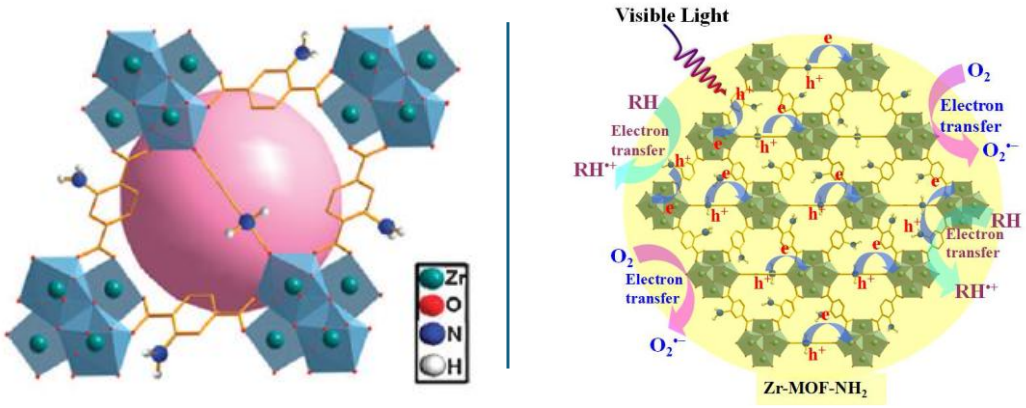

Figura 1-14: Estructura del UiO-66-NH_2 y mecanismo fotocatalítico de UIO-66-NH_2. en procesos de oxigenación aeróbica.

Fuente: Figura adaptada de la referencia [191].

El UiO-66-NH_2 ha sido reportado en la literatura como un fotocatalizador activo en procesos de oxigenación aeróbica de diversos alcoholes, olefinas y alcanos cíclicos, utilizando radiación visible, obteniéndose una alta eficiencia y selectividad [191]. Un mecanismo para la fotooxidación de compuestos orgánicos en presencia de UiO-66-NH_2 ha sido propuesto basado en mediciones por Resonancia Paramagnética electrónica (EPR) de las especies oxidantes generadas [191].

Como se menciona en la sección 1.2.2, el mecanismo se inicia con la transferencia electrónica foto inducida de electrones ubicados en el orbital HOMO que saltan al orbital LUMO, los cuales pueden ser transferidos a las moléculas de O_2 adsorbidos en los sitios Zr^{+3} generando radicales superóxidos, mientras que los orificios (“huecos” fotogenerados) reaccionan con los sustratos orgánicos adsorbidos oxidándolos (Figura 1-14).

Adicionalmente, los radicales superóxidos formados reaccionan con los carbocationes, obteniéndose los productos oxigenados. Las cavidades de tamaño nanométrico en UiO-66-NH_2 son excelentes microfotoreactores donde los intermediarios y las especies reactivas formadas pueden ser estabilizados por disolventes orgánicos polares debido al efecto de confinamiento.

De la misma forma, se ha investigado en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos utilizando MOF basados en Zr (como la serie UiO-66 y la UiO-67) debido a su

notable actividad y su estabilidad en medios acuosos [192–195]. Por ejemplo, se evaluó la conversión impulsada por energía solar de acetaminofén utilizando MOF basados en UiO-66 [196].

La presencia de un grupo amina en el ligando, que conduce a UiO-66-NH_2, resultó en una mayor captación de luz de la región visible y un mejor rendimiento fotocatalítico que el MOF sin modificar. Este MOF también demostró buena actividad en la fotodegradación de tetraciclina y parabenos (Figura 1-15) [197,198], así como se han reportado la síntesis exitosa de otros MOF de Zr (por ejemplo, el UiO-67) y su uso en la degradación completa del antibiótico ofloxacino después de 3 h de irradiación bajo luz solar [199].

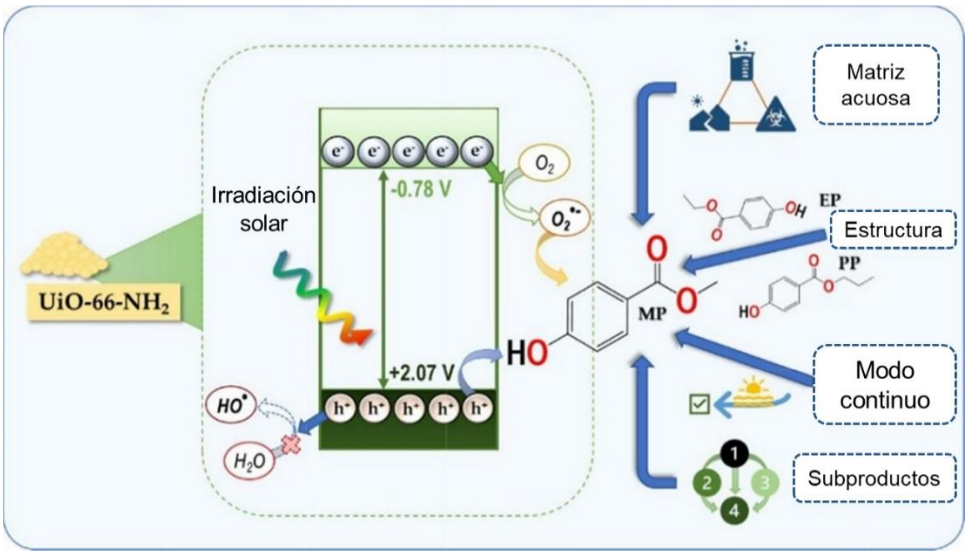

Figura 1-15: Esquema propuesto para la degradación fotocatalítica con luz solar de parabenos utilizando UiO-66-NH_2.

Fuente: Figura tomada de [198]. Los parabenos se utilizan ampliamente como conservantes y agentes antimicrobianos/antifúngicos en la formulación de cosméticos.

A continuación, en la Tabla 1-2 se mencionan algunos de los MOF-Zr utilizados en procesos eliminación de contaminantes presentes en medio acuoso mediante procesos catalíticos y fotocatalíticas. De los cuáles, se continúa investigando para que puedan ser capaces de trabajar en el espectro de luz visible para minimizar los costes del sistema [148].

Tabla 1-2: Ejemplos de la aplicación de MOFs de Zr en procesos de remoción de fármacos por catálisis y fotocatálisis.

MOF	Contaminante	Condiciones de reacción	Adsorción / degradación	Referencia
UiO-67	Metil prabeno (MeP), propil parabeno (PrP) y triclosán (TCS)	Radiación solar simulada (lámpara Xe 300-800 nm. ATLAS / Suntest XLS+) hasta 300 kJ/m2 (3 h) de energía acumulada y 30min de oscuridad.	Porcentajes de degradación: MeP: 9.8%. PrP: 92.5%. COT: 45.7%.	[177,200]
UiO-67 /CdS/rGO-1	Antibiótico: Ofloxacino OFL	Sistema de renovación de OFL de $5.44x10^{-3}$ $g \cdot min^{-1}$. pH: no especificado. CAT: 10 ppm t reacción: 30 min. Intensidad = $W \cdot m^{-2}$. ʎ de la fotodegradación: < 420 nm. ʎ concentración del contaminante: 288 nm.	Degradación del 93.4 % en la duración de las reacciones.	[49]
UiO-67	Metil prabeno (MeP), propil parabeno (PrP) y triclosán (TCS)	Radiación solar simulada (lámpara Xe 300-800 nm. ATLAS / Suntest XLS+) hasta 300 kJ/m2 (3 h) de energía acumulada y 30min de oscuridad.	Porcentajes de degradación: MeP: 96.8%. PrP: 92.5%. COT: 45.7%.	[177,200]
UiO-66-NH_2	Parabenos: Metilo MP Etilo EP Propilparabeno PP	Sistema de flujo continuo, alimentación de 0.8 $mL \cdot min^{-1}$. 5h para alcanzar el estado estacionario. pH: 4.0 a 8.5. CAT. catalizador: 0.75$g \cdot L^{-1}$ t reacción: 3h. Intensidad = 600 $W \cdot m^{-2}$.	Porcentaje de degradación > 70% en una muestra de Río y de una muestra de PTAR.	[198]
UiO-66-NH_2	Fármaco: Acetaminofén	Reactor de flujo continuo con agitación magnética en oscuridad durante 1h. pH: no especificado. CAT: 250 mg L^{-1} t reacción: 6h. Intensidad = 600 $W \cdot m^{-2}$.	Alcanza la conversión estable en 30h bajo irradiación solar simulada. Se alcanza una degradación del 90% después de 6h de reacción bajo irradiación.	[24]

1.3.2 Avances recientes en el uso de MOFs de Circonio (Zr) en la remoción y degradación de contaminantes emergentes

A pesar del potencial que tienen los MOF y su aplicación en múltiples procesos de fotocatálisis y adsorción, estos enfrentan desafíos principalmente en la recombinación de cargas y las limitaciones en la capacidad de absorción de luz, por lo que, diversos autores han desarrollado diversas estrategias como las que se mencionan en este capítulo.

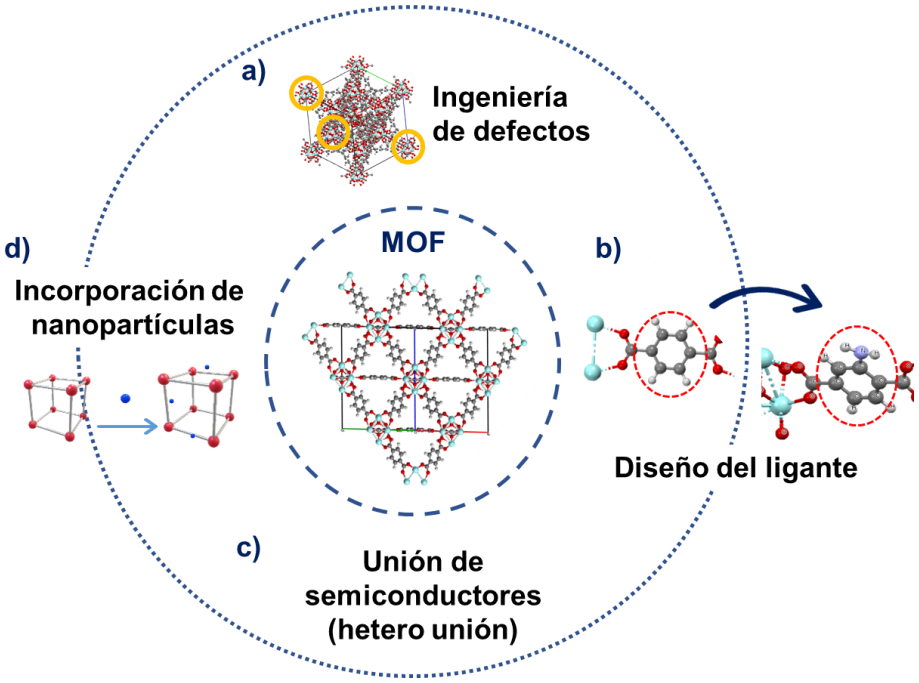

Figura 1-16: Estrategias de modificación para materiales basados en MOF.

Fuente: Figura adaptada de [162,184] **a)** ingeniería de defectos, **b)** diseño del ligante: sistemas de un solo ligante y configuraciones múltiples ligantes que crean sitios activos heterogéneos, e ingeniería de nodos metálicos; **c)** construcción de hetero uniones de interfaz para combinaciones sinérgicas de materiales; **d)** funcionalización con la introducción de nanopartículas.

Las superficies específicas de los MOF proporcionan abundantes sitios de adsorción de contaminantes, además de la cavidad interna de estas estructuras, que permite la difusión de los contaminantes y la interacción sustrato catalizador, lo que posibilita que las especies reactivas choquen y reacciones [50,53]. El proceso de adsorción es un método flexible y versátil que generalmente no deja subproductos o residuos peligrosos, lo que reduce los efectos ambientales negativos del tratamiento [50,178]. Donde los materiales adsorbentes pueden eliminarse de forma segura o recuperarse para su reutilización.

Puede atribuirse una amplia variedad de mecanismo para el proceso de adsorción de contaminantes en los MOF, entre los cuales está la atracción electroestática que depende del pH por las cargas positivas y negativas, los enlaces con el grupo hidroxilo (OH^-) o amina (NH_2^-), el llenado de poros que favorece la adsorción física basada en el tamaño y forma del contaminantes [178,201], las interacciones π-π entre los grupos aromáticos de los contaminantes y los ligantes de los MOF, las interacciones hidrofóbicas, la complejación superficial, las interacciones de Van der Waals y enlaces de hidrógeno (ver Figura 1-17) [50,201].

Estas interacciones no son exclusivas y pueden ocurrir en conjunto, ya que todas dependen en mayor medida de las propiedades fisicoquímicas de los MOF, la naturaleza de los contaminantes y los parámetros ambientales de las reacciones.

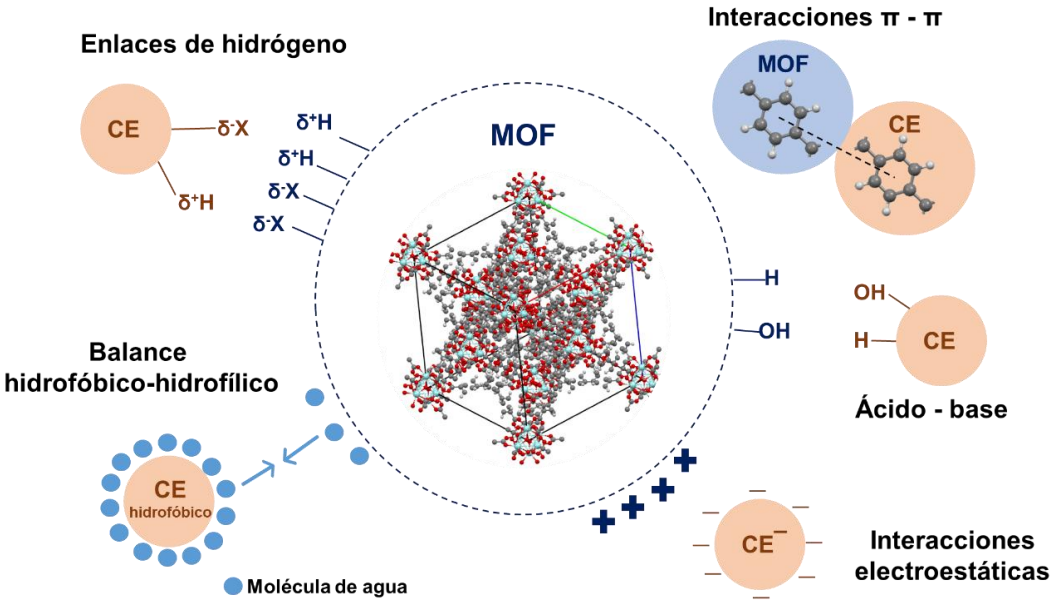

Figura 1-17: Posibles mecanismos de adsorción de CE mediante MOF.

Fuente: Adaptado del esquema 2 de [185]. La adsorción de CE mediante MOFs ocurre por una combinación de efectos entre el adsorbato y el adsorbente, y pueden estar dominadas por interacciones electrostáticas, balance hidrofílico-lipofílico, interacciones ácido-base, interacciones π-π y enlaces de hidrógeno.

A continuación, se mencionan algunos de los MOF-Zr utilizados en procesos de adsorción para la eliminación de contaminantes presentes en medio acuoso:

Tabla 1-3: Ejemplos de la aplicación de MOFs de Zr en proceso de adsorción

MOF	Contaminante	Condiciones de reacción	Adsorción / degradación	Referencia
UiO-66	Alizarina S (colorante)	Metodología de adición del colorante durante la síntesis del MOF, en diferentes fases, M(metal), O(orgánica) y Post.	Resultados de la adsorción de acuerdo con cada metodología: M: 93.4%. O: 93.8%. Post: 83.8%.	[57]
UiO-66	Arsénico (III) Arsénico(V)	pH: 7 – 9 pH: 1 -11	Capacidad de adsorción: Arsénico (III): 205 mg/g Arsénico(V): 68.2 mg/g	[202]
UiO-66-NH_2	Fluoruro	Adsorción impulsada entre el F y el sitio metálico de la red impulsado por la presencia de grupos amino a un pH preferiblemente de 7.	Adsorción máxima: 58.8 mg/g	[202]
UiO-66-NH_2	Fármaco: Amoxicilina	pH: 6.5 CAT: 543.62 ± 107.51 g μg^{-1} t reacción: 240 min. Equilibrio de adsorción.	71.6% de remoción por adsorción, con valores de ***qe*** entre 2.3 ± 0.4 mg g^{-1}.	[203]

Estos mecanismos son susceptibles a ser mejorados, por eso algunas de las investigaciones sobre el uso de MOF para el tratamiento de aguas residuales se apoyan en los MOF modificados, como por ejemplo los MOF magnéticos, los geles metal orgánicos (MOG) y las membranas a base de MOF [145]. También, se han desarrollado estrategias como el dopaje de elementos, el acoplamiento de semiconductores y la sensibilización por colorantes, para mejorar la aplicación de estas estructuras.

Anclar MOF a superficies y membranas como los hidrogeles pueden brindarles aplicaciones más estables en procesos de adsorción y catálisis, ya que estas estructuras poseen una alta área superficial, son de baja densidad, presentan una alta porosidad y conductividad térmica, ofreciendo numerosos sitios de adsorción [145,204]. Adicionalmente, en contacto con el agua no pierden su integridad estructural, lo que facilita su separación y reciclaje.

Las membranas se pueden clasificar en tres categorías principales según los materiales, incluidas las poliméricas, las inorgánicas, las de matriz mixta (MMM) y las de película

delgada. Las membranas nanoestructuradas de película delgada pueden ser del tipo TFC ("*thin film composite*"), TFN ("*thin film nanocomposite*") y de poliamida [188]. Estas también presentan una alta porosidad, baja densidad, gran superficie específica y topología única. [183], fabricaron membranas TNF incorporando MIL-101(Cr) como nanorelleno, con esto, mejoró la porosidad selectiva y permeabilidad al agua, en este caso para el tratamiento de aguas simuladas con presencia de disruptores endocrinos (EDC).

[182] realizó la síntesis del MOF ZIF-8, ZIF-93, MIL-101(Cr), HKUST-1 y UiO-66 para funcionalizarlos con membranas de película delgada TFC, TFN y de poliamida (PA), logrando resultados de remoción de contaminantes como el diclofenaco y naproxeno en flujos de más de 20 L/m con la membrana PA/HKUST-1 BTFC. La autora concluye que la permeación está relacionada con el espesor de la capa final, la porosidad del MOF, la hidrofobicidad de la membrana y la rugosidad de esta.

Otra aplicación emergente es el uso de MOF defectuosos acoplados a membranas. En el trabajo realizado por [206], se muestra como las membranas que contienen UiO-66 poseen un alto rendimiento en términos de permeabilidad al agua y rechazo de sal. Los autores hacen la mención que, el comportamiento deseable de intrusión de agua de las muestras defectuosas se puede mejorar mediante la presentación de ligandos compensadores hidrófilos.

Y esto es algo que en la investigación de Lyu et al. Reportada por [207] se hace mención, en esa investigación se evaluó el potencial del UiO-66 defectuoso y como esos defectos pueden compensarse por moduladores como cloruro, hidróxido o mono carboxilatos, durante la síntesis de MOF. Lo que abre la posibilidad de explorar la ingeniería de defectos en MOF como membranas en procesos de ósmosis inversa en procesos de desalinización.

La incorporación de soportes a los MOF también ha sido utilizada, mostrando mejoras en los procesos. [59], utilizo este enfoque mediante membranas de matriz mixta (MMM) de celulosa y poliestireno, como soporte del UiO-66 para la adsorción de contaminantes fenólicos en agua. Logrando porcentajes de adsorción de hasta un 85%. Soportes de celulosa también se han reportado con catalizadores de cobre para la remoción de fenoles en agua [208] obteniendo conversiones de carbono orgánico total (COT) mayores al 80 % y mineralizaciones del 50 %. También muestran rendimientos de adsorción de

contaminantes hasta después de cinco ciclos, en comparación con las estructuras sin modificar [209].

Desde el descubrimiento por Fujishima y Honda en 1972 de utilizar TiO_2 fotocatalizador para la división del agua impulsada por energía solar para generar hidrógeno, se ha invertido una gran cantidad de esfuerzos en la búsqueda de fotocatalizadores eficientes y estables. La ingeniería de defectos ha ganado atención debido a su potencial para mejorar las propiedades estructurales y superficiales (ver Figura 1-18). Pueden incluir clústeres faltantes, enlazadores faltantes o reordenamientos estructurales que crean un comportamiento dinámico dentro del material relacionado con la unión metal-enlazador [159,162,207].

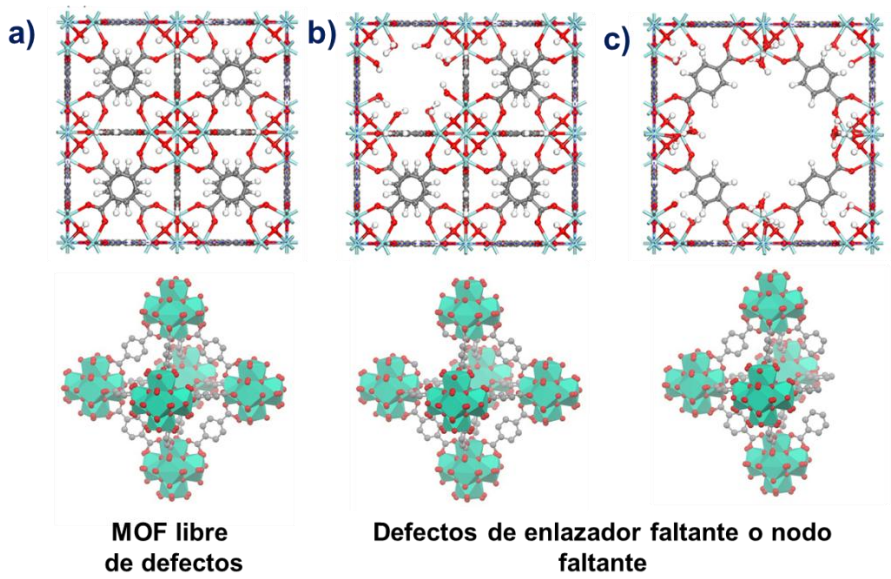

Figura 1-18: Defectos comunes en un MOF basado en el UiO-66.

Fuente: Figura adaptada de [206,207]. Representación de **a)** marco UiO-66 sin defectos, **b)** y **c)** defectuosos, con enlazadores y un clúster faltantes, respectivamente. Código de colores: carbono, gris; hidrógeno, blanco; oxígeno, rojo; circonio, cian.

Dentro de la ingeniería de defectos (ver Figura 1-18), la síntesis de modulación es una de las técnicas más conocidas y reportadas. Como se mencionó anteriormente permite generar modificaciones, no solo para mejorar defectos, sino también para aumentarlos. En estudios como los de [210–213] los investigadores postulan que la densidad de defectos, la porosidad y el área superficial parecen aumentar con la disminución de la constante de equilibrio *pK* de los ácidos empleados como moduladores.

Esto permite crear sitios activos adicionales, reduciendo la recombinación electrón-hueco [158,214]. El diseño de ligantes permite la síntesis de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos con morfologías, distribuciones de tamaño de poro y propiedades fisicoquímicas personalizadas (ver

Figura 1-19). La incorporación del grupo amino $–NH_2$, el uso de ligantes conjugados, el dopaje con metales de transición puede extender la región de absorción de luz desde el ultravioleta (UV) hacia la luz visible [162,181].

A nivel de adsorción también mejora la porosidad, como es el caso del UiO-66-NH_2, mejorando la capacidad de adsorción comparado con el UiO-66 [185]. En el trabajo realizado por [215], el autor describe como la funcionalización con el grupo amino permite una mejoría en el proceso de adsorción de fluoruros en agua comparando el MOF UiO-66 y el UiO-66-NH_2, con una capacidad de adsorción de 41.3 mg g^{-1} y 58.8 mg g^{-1} respectivamente. Se considera que esto se debe principalmente a la fuerte interacción entre fluoruro y el sitio metálico de la red, también se menciona la influencia del pH, ya que la adsorción disminuye en pH superiores a 7.

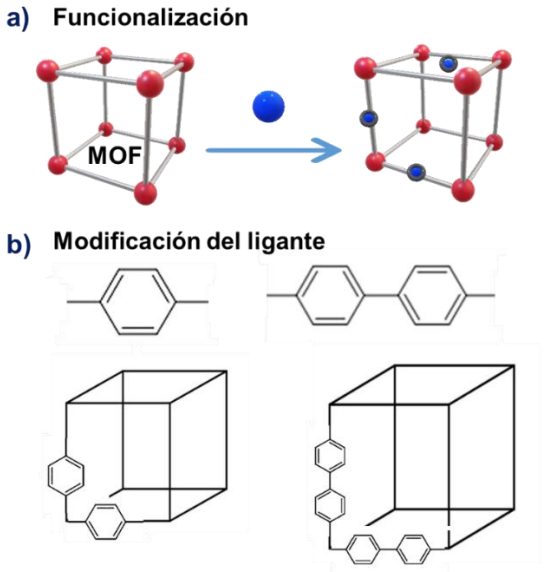

Figura 1-19: Esquema del efecto de la funcionalización de los poros y el ligante

Fuente: Adaptado de [58] **a)** funcionalización de los poros, **b)** cambio en el tamaño de poro y área superficial mediante el ligante.

La funcionalización con aminas no ha sido la única estudiada, también se ha implementado la modificación post síntesis para el UiO-66 con la adición de otros grupos funcionales como amidas con o sin ácido carboxílico y ligantes con contenido de fósforo y azufre para mejorar los procesos de adsorción, alcanzando valores superiores al 70% en eficiencia de captura de uranio en condiciones básicas [216].

Con el fin de investigar el efecto de los ligantes orgánicos en la absorción de luz de los fotocatalizadores, se utilizó UiO-66-X como modelo, Kevin Hendrickx y sus colaboradores investigaron el enlazador de funcionalidad simple y doble (X = OH, NH_2 "g-C_3N_4 (o SH)). El estudio identificó la transferencia de carga de ligando a metal influenciada por la funcionalización, revelando que las modificaciones del enlazador pueden ajustar la banda prohibida de UiO-66 de 4.0 a 2.2 eV [214].

Es así como la introducción del grupo amino en el UiO-66 para preparar UiO-66-NH_2, sustituyendo a H_2BDC con NH_2-H_2BDC, da como resultado la extensión del borde de la banda de absorción del UiO-66-NH_2 de 300 nm a un rango de absorción de 300 a 440 nm [214], mejorando la adsorción de la luz. Esto no solo ocurre en el UiO-66-NH_2, sino también en el MIL-125-NH_2, mejorando su rendimiento bajo irradiación con luz visible [158,181]. Otro método estudiado es utilizar anillos de porfirina, que como ligante ha mostrado mejoras de la fotosensibilidad en materiales como el ZrPP-n-M y el PCN-222 [181].

La interacción sinérgica entre múltiples ligantes y centros metálicos también ha sido estudiada. Los ligantes de ácido carboxílico flexible pueden sufrir cambios conformacionales durante el autoensamblaje, lo que da como resultado arquitecturas MOF únicas con sitios de coordinación no saturados [162]. Sin embargo, la síntesis de MOF de ligando mixto sigue siendo un desafío, particularmente en el control de la homogeneidad estructural y la escalabilidad.

Regular los sitios activos de los MOF, es decir los iones metálicos también es una forma de funcionalizar defectos. Estos permiten mejorar la separación de cargas y reducir la recombinación electrón-hueco es vitales para aumentar la actividad fotocatalítica [178]. Por ejemplo, la introducción de metales altamente activos o átomos individuales (como Co o Zn en centros de porfirina) incrementa el número de sitios activos y mejora la eficiencia de separación de carga [179,181] y la incorporación de (Ni y Cu), permiten una mayor selectividad [214].

En estos procesos de introducción de iones metálicos, se trabaja la funcionalización utilizando los MOF como huéspedes de nanopartículas (NP) metálicas, debido a que estas tienen actividad catalítica por sus propiedades electrónicas y su área superficial [184]. Este mecanismo se divide en cinco categorías principales, siendo los métodos más utilizados "envío en botella", "botella alrededor del barco" y "reacción en un solo recipiente". Dependiendo de la aplicación del compuesto, todas las estrategias mencionadas son capaces de sintetizar compuestos dentro de la estructura (NP@MOF) o sobre la superficie (NP/MOF).

Se han realizado estas modificaciones con la introducción de metales nobles como Pd, Pt y Ag, ya que pueden actuar como aceptores de electrones para mejorar la eficiencia de separación del portador de carga, mejorando así la eficiencia catalítica del material MOF [159]. En el UiO-66-NH_2, esta funcionalización ha permitido utilizar este MOF como huésped de nanopartículas como Au y Pt, para aplicaciones fotocatalíticas. Aumentando la transferencia de electrones. Además de servir como ancla para otros compuestos orgánicos como el tiol, incorporado en proceso de modificación post sintética (PSM) [184,216].

Autores como [189], han evaluado el crecimiento de NP de sulfuro de cadmio (CdS) en UiO-66. Que mostraron una reducción en la banda *Eg* del compuesto a valores intermedios demostrando una mayor reactividad fotocatalítica por encima del nivel de mezclas físicas de CdS y UiO-66.

Mejorar la separación y transferencia de carga también tiene gran influencia, se ha demostrado que la sustitución de Ti en NH_2-UiO-66(Zr/Ti) mejora la transferencia de electrones del ligando al Zr^{4+} a través del mediador de Ti [181].

Este proceso de también incluye el acoplamiento de semiconductores para la formación de hetero uniones o heteroestructuras, que son ampliamente estudiadas ya que permiten extender la absorción de radiación, aumentar el área superficial específica y la densidad de sitios activos [177,217].

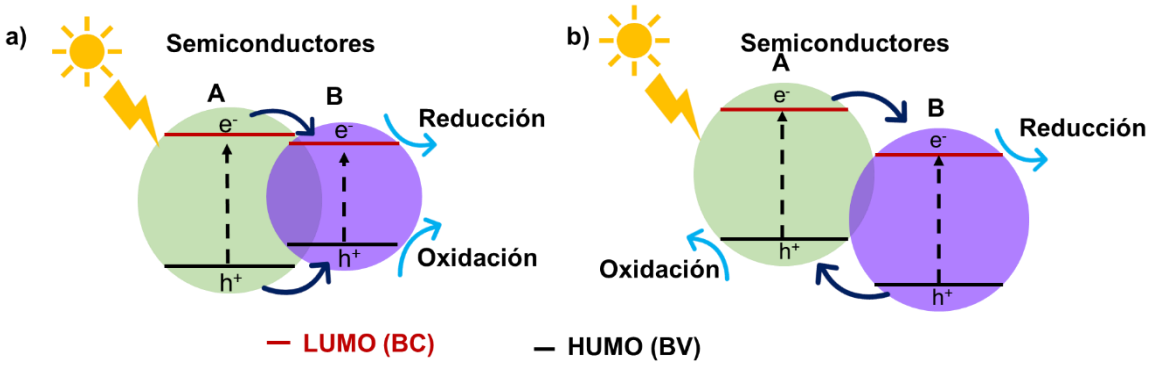

Figura 1-20: Transferencia de cargas en heteroestructuras convencionales

Fuente: Adaptado de la figura 14 de [177], **a)** hetero unión tipo I (stradding gap), **b)** hetero unión tipo II (staggered gap).

Estas se pueden agrupar según el tipo de acoplamiento, ya sean tradicionales tipo I, II y III y esquema Z, diseñados para optimizar el comportamiento de los portadores de carga durante la fotocatálisis. En las de tipo I donde los electrones fotogenerados y los huecos pueden fluir de un semiconductor de mayor valencia, a otro de menor valencia. La de tipo II los electrones de transfieren a un semiconductor con BC más baja, mientras los huecos se transfieren al semiconductor con una BV más alta, siendo este el mejor sistema para mejorar la separación de pares electrón – hueco (ver Figura 1-20) [162,217,218].

Un ejemplo de esto es la incorporación del g-C_3N_4, que es un tipo de material semiconductor orgánico compuesto de carbono y nitrógeno a los MOF UiO-66 y UiO-67. Este semiconductor no metálico es activo en la región visible ($E_g \approx 2.7$ eV) y posee un área superficial específica de ≈ 20 m^2/g, es de bajo costo y no es tóxico. Cuando se hace esta hetero unión con el UiO-66 se observa un incremento en la actividad fotocatalítica, comparado con su uso por separado reduciendo el ancho de banda del UiO-66 a E_g= 2.92 eV [177].

En cuanto a la funcionalización de los MOF UiO-66 y UiO-67 con g-C_3N_4 muestran efectos positivos en la transferencia de carga (absorción de luz) y retraso en la recombinación de los pares electrón – hueco, lo que aumenta la actividad fotocatalítica de estas estructuras [177]. Esto también ocurre otras estructuras, como con el semiconductor $Bi_2Mo_3O_{12}$ [217].

También se encuentran estudios de MOF no cristalinos como lo son los MOF amorfos, líquidos y de vidrio. Esta caracterización se basa en la diferenciación en la estructura de

estos materiales en términos de sus fuerzas intermoleculares y disposición de las moléculas.

Los MOF amorfos son nodos inorgánicos conectados por ligantes orgánicos que se extienden por dos o tres dimensiones, poseen propiedades que generalmente se encuentran en los MOF cristalinos. Sin embargo, contario a sus homólogos cristalinos, no muestran un orden periódico dentro de toda la estructura [219], por lo que tienen una disposición más aleatoria de átomos y moléculas lo que les brinda propiedades como la abundancia de sitios activos.

El proceso para obtener un MOF amorfo se ha llevado a cabo sometiendo a un MOF cristalino a presiones estáticas e hidrostáticas, calentamiento, tensión mecánica, radiación, entre otras para inducir su colapso. Los métodos para sintetizar MOF amorfos influyen en las aplicaciones que estos pueden tener.

Otra tendencia es formular empaquetados de los MOF para mejorar la manipulación y recuperación de estos. Se han utilizado técnicas de modelado para aplicaciones en reactores como la peletización (prensado), extrusión (producción “pasta”), granulación y secado por pulverización (formación de microesferas) [209]. Sin embargo, estas técnicas no pueden ser aplicables a todos los MOF, ya que dependen del estado de coordinación del metal y el ligante.

Estas son algunas de las tendencias y técnicas de modificación de la ingeniería de defectos que se han utilizado y se siguen explorando, para ajustar las características de los MOF a aplicaciones específicas.

2. Sección experimental

En este capítulo se describe con detalle los insumos, equipos y métodos empleados para la síntesis y caracterización de todos los materiales preparados en esta investigación, así como la metodología analítica empleada para el seguimiento de la concentración de los contaminantes estudiados.

2.1 Reactivos y materiales

Las sustancias relacionadas en la Tabla 2-1 fueron empleadas sin previa purificación y usadas en la síntesis de las estructuras metal-orgánicas, la preparación de soluciones patrones, procesos de calibración, en el desarrollo de las reacciones de adsorción y para la cuantificación de los productos de reacción.

Tabla 2-1: Reactivos empleados en el desarrollo experimental de la investigación.

Reactivo	Marca	Pureza (%)
Cloruro de circonio	PanReac	99
Ácido tereftálico	Sigma-Aldrich	98
Ácido 2-amino tereftálico	Sigma-Aldrich	99
Ácido fórmico	PanReac	99
Dimetil formamida	Loba Chemie PVT. LTD	99.8
Ibuprofeno	PanReac	99

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada.

2.2 Equipos y técnicas espectroscópicas empleadas

- *Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)*

Los análisis IR fueron llevados a cabo en un espectrómetro Perkin-Elmer 1720XFT en un rango entre 4000-600 cm^{-1}. Las muestras fueron analizadas bajo la metodología de

reflectancia y las transmitancias se reportan como porcentajes en función del número de onda (cm^{-1}).

- *Espectros UV-Vis*

Los espectros UV-Vis fueron tomados en un espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 10S en el rango de 200-800 nm y se registraron utilizando soluciones acuosas de cada uno de los contaminantes.

2.3 Toma de datos de difracción en polvo

Las muestras en polvo de las estructuras sólidas estudiadas fueron molturadas y homogeneizadas cada una de ellas en un mortero de ágata y posteriormente montadas en un disco de silicio con cavidad, aplicando la técnica de llenado frontal. Posteriormente, el disco de silicio se ajustó en un porta-muestras de acero inoxidable para cada muestra por separado.

Previo al registro de datos, el difractómetro fue alineado y verificado utilizando una pastilla sinterizada de silicio. Los perfiles de difracción fueron registrados a temperatura ambiente (298.15 K) en un difractómetro de rayos X marca Panalytical modelo X´PERT PRO equipado con un goniómetro de radio primario y secundario de 240 mm, una fuente de rayos X con ánodo de Cu (CuKα1.2 λ= 1.54056 Å), un detector lineal PIXcel y un filtro de níquel con un espesor de 0.020 mm para eliminar la radiación Beta (β). El registro de datos se realizó con una geometría convencional Bragg-Brentano en un rango de barrido de 7.0° a 50.0° 2Theta con un tamaño de paso de 0.026° 2Theta, un tiempo de conteo de 97.920 s, un voltaje de 45 kV y un amperaje de 40 mA.

2.4 Síntesis de las estructuras metal-orgánicas

Durante el desarrollo experimental de este trabajo se sintetizaron cuatro estructuras metal-orgánicas MOFs de Circonio (Zr) de la familia de los UiO. Se sintetizaron los sólidos UiO-66 y UiO-66-NH_2 empleando el método solvotérmico bajo dos condiciones de preparación que fueron en reflujo con agitación y la otra en una autoclave. Esto se realizó con el objetivo de estudiar la influencia del ligante y la influencia de la modificación en el método de síntesis, en la actividad de cada sólido.

2.4.1 Síntesis de la estructura metal-orgánicas UiO-66 (Método a reflujo)

Inicialmente en un Schlenk, se disuelve ácido tereftálico (0.2275 g, 1.394 mmol) bajo agitación en 12 mL de N,N'-dimetilformamida (DMF) a temperatura ambiente, a esta disolución fue adicionado 0.298 g (1.24 mmol) de cloruro circonio (IV) y 3.0 mL de ácido fórmico bajo atmosfera de N_2. La mezcla fue agitada y calentada a reflujo (150 °C) por 48 h observándose la formación de un sólido de color blanco. Para eliminar el posible ligante remanente en los poros del MOF obtenido se realizó una extracción soxhlet por 72 h empleando metanol como solvente. Posteriormente se realizó un segundo lavado del sólido con agua destilada durante 24 h bajo agitación empleando un balón de dos bocas. Finalmente, el sólido purificado fue filtrado, lavado con acetona y secado a 80 °C con vacío durante toda la noche. Obteniendo un porcentaje de rendimiento del 22.76% (0.2584 g).

2.4.2 Síntesis de la estructura metal-orgánicas UiO-66 (Método en autoclave)

La síntesis del UiO-66 fue llevada a cabo a partir de un procedimiento previamente reportado en la literatura [220,221], mezclando ácido tereftálico (0.2039 g, 1.25 mmol) y cloruro circonio (IV) (0.312 g, 1.34 mmol) en 12 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) y adicionando 3.0 mL de ácido fórmico como modulador. La mezcla se agitó suavemente durante 5 min a temperatura ambiente y, a continuación, se colocó en un tubo de teflón dentro de un autoclave y se calentó a 150 °C durante 24 h. Tras la reacción, la suspensión resultante se filtró, se lavó con DMF, agua y acetona, respectivamente, y se secó a 80 °C con vacío durante la noche para obtener un producto sólido blanco. Obteniendo un porcentaje de rendimiento del 35.80% (0.3643 g).

2.4.3 Síntesis de la estructura metal-orgánicas UiO-66-NH_2 (Método a reflujo)

La síntesis del UiO-66-NH_2 por el método solvotérmico fue llevada a cabo utilizando el mismo método descrito para el UiO-66 presentado en el numeral 2.4.1 pero empleando como ligante el ácido 2-amino tereftálico (AT-NH_2). Obteniendo un porcentaje de rendimiento del 32.69% (0.3882 g).

2.4.4 Síntesis de la estructura metal-orgánicas UiO-66-NH_2 (Método en autoclave)

La síntesis del UiO-66-NH_2 por el método hidrotérmico fue llevada a cabo utilizando el mismo método descrito para el UiO-66 presentado en el numeral 2.4.2 pero empleando como ligante el ácido 2-amino tereftálico (AT-NH_2). Obteniendo un porcentaje de rendimiento del 28.17% (0.306 g).

2.5 Condiciones analíticas para el seguimiento del contaminante modelo sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na)

La actividad catalítica de cada uno de los sólidos preparados fue evaluada en reacciones de adsorción y en reacciones fotocatalíticas empleando una solución de la sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na) a una concentración de 100 ppm. En el diseño experimental se empleó como reactor un balón de fondo redondo, 20 mL de solución del agente contaminante y 20 mg de sólido empleado como adsorbente o fotocatalizador conservando una relación de 1mg de catalizador/1 mL de solución. La reacción se llevó a cabo bajo agitación e irradiación constante durante 3 horas.

El seguimiento de la remoción de ibuprofeno se realizó tomaron alícuotas de la reacción de 1ml cada 30 minutos de reacción calculando la concentración de este, empleando una curva de calibración previamente elaborada con ibuprofeno en fase acuosa utilizando un rango de concentraciones entre 100 a 2 ppm por medio de espectroscopia Ultravioleta Visible en un espectrofotómetro GENESYS 10S UV-Vis a partir de una curva de calibración previamente elaborada empleando la longitud de onda de máxima absorción a 222 nm. Los patrones de la curva de calibración fueron preparados a partir de la sal sódica de ibuprofeno comercial (Sigma-Aldrich).

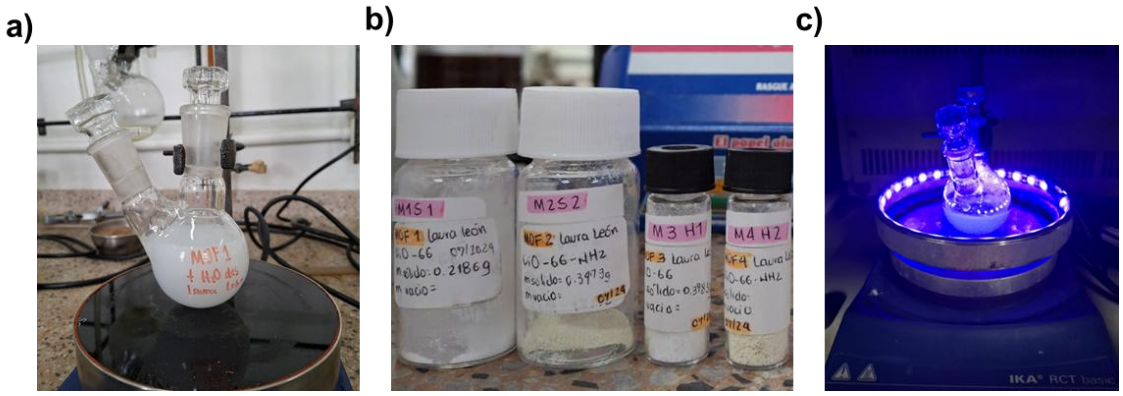

Figura 2-1: Registro de la sección experimental, a) Proceso de lavado del MOF, b) almacenamiento de los sólidos obtenidos y c) reacción bajo irradiación de luz 410nm.

En todos los casos se realizaron reacciones de control en la oscuridad y en ausencia de catalizador. El reactor utilizado tenía adaptado un anillo de iluminación con luz LED con diferentes longitudes de onda de irradiación. (λ= 410nm y λ= 430nm) marca Sigma - Aldrich. Las longitudes de onda son las reportadas por el proveedor de las lámparas LED.

3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y se discuten los principales resultados obtenidos dentro del desarrollo del componente experimental llevado a cabo en este trabajo final de Maestría de profundización en Ingeniería Ambiental. Este trabajo experimental fue estructurado en tres secciones así: 1- Síntesis y caracterización de los materiales, 2- Evaluación de la actividad de las estructuras sintetizadas y 3- Evaluación de la estabilidad de los materiales en reacciones de reúso como adsorbentes.

3.1 Síntesis y caracterización

La síntesis de las estructuras metal-orgánicas UiO-66 y UiO-66-NH_2 se llevaron a cabo haciendo reaccionar $ZrCl_4$ como precursor metálico con el respectivo ligando orgánico dicarboxílico disuelto en un disolvente amídico polar como N,N-dimetilformamida (DMF) y un modulador o aditivo como el ácido fórmico. Todos los materiales fueron preparado a 150 °C durante 48 horas de reacción empleando una metodología solvotérmica. En la Figura 3-1 se presenta un esquema de reacción que incluye los precursores empleados en la síntesis y las estructuras obtenidas.

Es importante mencionar que en la metodología de síntesis se realizaron dos preparaciones para cada estructura metal-orgánica variando el tipo de reactor donde se llevó a cabo la síntesis. La primera síntesis se llevó a cabo en un Schlenk bajo agitación a reflujo (R) y la segunda en un reactor autoclave de acero inoxidable revestido con teflón sin agitación (A), con el objetivo de estudiar el método de síntesis en las propiedades superficiales y por ende en su actividad catalítica como adsorbente o fotocatalizador. Es reconocido en reportes de la literatura que la síntesis hidrotermal estática da lugar a estructuras con menor área superficial y superficies menos desarrolladas. Por el contrario, los métodos que implican agitación favorecen la nucleación y el crecimiento de los

cristales, con áreas superficiales más elevadas y mayor desarrollo de micro y meso porosidad en comparación con la hidrotermal donde se favorecen los microporos [213].

Una vez finalizado el tiempo de reacción de 48 horas, se empleó un procedimiento de purificación y activación en tres pasos para eliminar las moléculas del ligante remanente encapsuladas en los poros de todos los compuestos sintetizados. En primer lugar, las moléculas del ligante presentes fueron eliminadas por un lavado del sólido con un disolvente polar como DMF. En un segundo paso, las moléculas de DMF se intercambiaron con moléculas de metanol, más volátiles y, por lo tanto, fácilmente eliminables, realizando un tratamiento Soxhlet en este último disolvente.

En un tercer paso, las moléculas de metanol se eliminaron de los poros mediante calentamiento a baja temperatura (65 °C) bajo alto vacío durante 12 h para obtener los compuestos activados térmicamente. Todos los sólidos preparados fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja (IR) para confirmar la formación de la respectiva estructura metal-orgánica MOF y por Difracción de Rayos X en polvo para muestras policristalinas (DRXP) para su respectiva caracterización cristalográfica y los resultados se presentan a continuación.

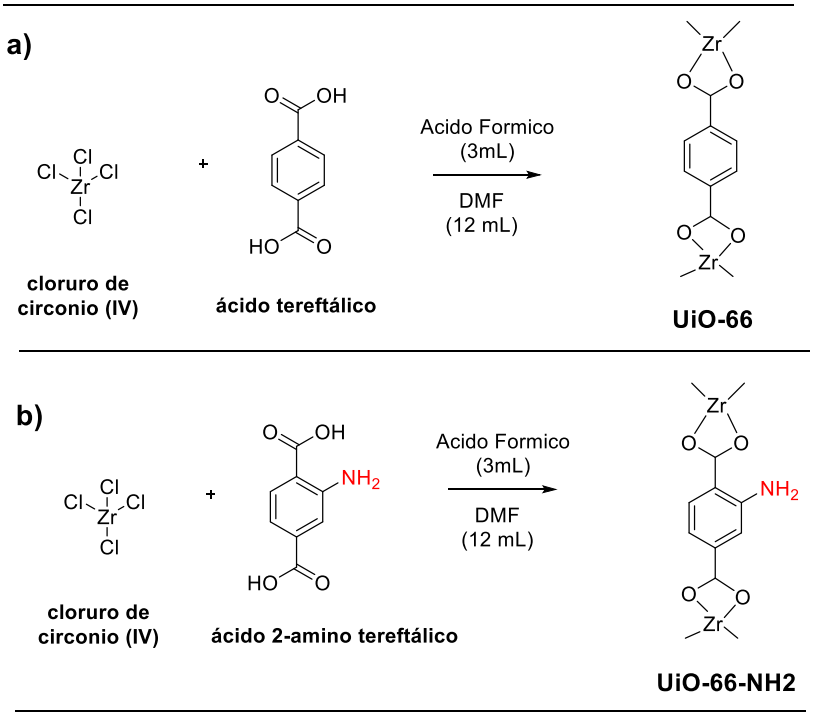

Figura 3-1: Esquema de reacción para la síntesis de las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2.

3.1.1 Análisis por espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Inicialmente, una caracterización por espectroscopia infrarroja permitió corroborar o descartar la formación de las respectivas estructuras metal-orgánicas UiO-66 y UiO-66-NH_2 en cada uno de los procesos de síntesis evaluados. Para esto se realizó un análisis comparativo entre el respectivo ligando dicarboxílico libre y el producto obtenido después de cada reacción. Los resultados de este análisis para el sólido UiO-66 son presentados en la Figura 3-2.

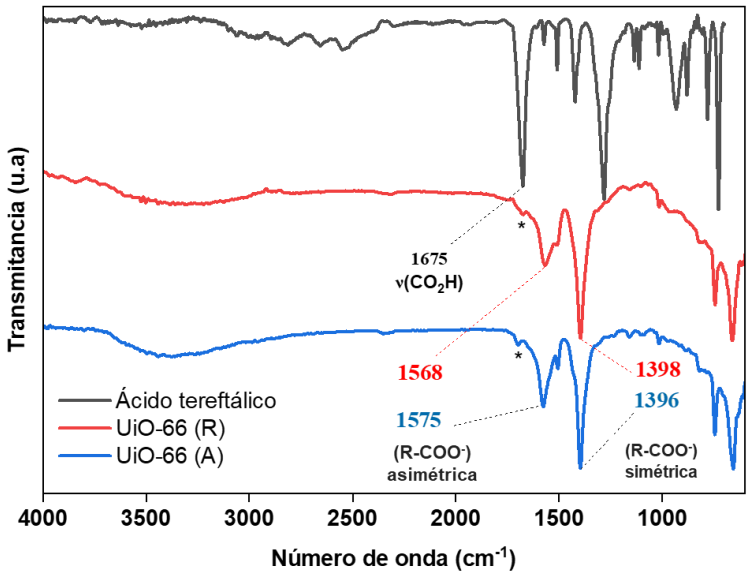

Figura 3-2: Análisis comparativo por espectroscopía infrarroja del ácido tereftálico y los sólidos UiO-66. (R= síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave).

La señal típica e intensamente característica de la vibración grupo carboxílico (R-COOH) presente en ácido tereftálico observada a 1675 cm^{-1} presentó un cambio significativo como consecuencia de la interacción y su respectiva quelación con el centro metálico de Zr, confirmando la formación de la estructuras metal-orgánica por la aparición de las respectivas señales simétricas a asimétricas del grupo carboxilato (R-COO-), que en el caso del UiO-66 (R) se pueden observar a 1568 y 1398 cm^{-1}, y en el caso del UiO-66 (A) a 1575 y 1396 cm^{-1}, respectivamente.

En el análisis comparativo también se puede observar señalado con un asterisco la característica banda de absorción de la forma protonada del grupo (R-COO-) presente en ligantes coordinados parcialmente o que no reaccionaron.

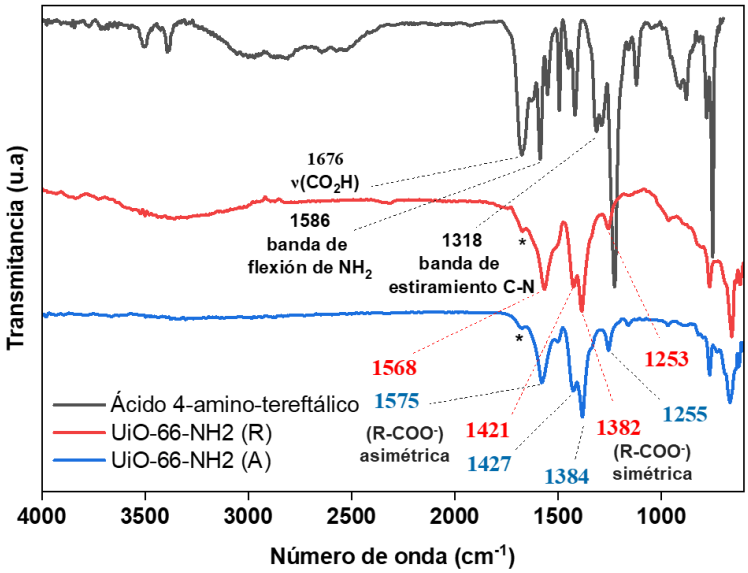

Figura 3-3: Análisis comparativo por espectroscopía infrarroja del ácido 4-amino-tereftálico y los sólidos UiO-66-NH_2. (R= síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en Autoclave).

En el caso del UiO-66-NH_2 los resultados de este análisis son presentados en la Figura 3-3 y son espectroscópicamente similares a los obtenidos con el UiO-66, pero con la diferencia que en la estructura del ligando está presente el grupo amino (NH_2) como sustituyente del anillo bencénico.

En este caso es posible evidenciar la banda de flexión del grupo N-H a 1586 cm^{-1} y la banda de estiramiento del grupo C-N a 1318 cm^{-1} en el ligante y su respectivo desplazamiento al formar la estructura metal-orgánica pasando a valores a 1421 y 1427 cm^{-1} para el grupo N-H y a 1253 y 1255 cm^{-1} para la vibración C-N en los sólidos UiO-66-NH_2 (R) y UiO-66-NH_2 (A), respectivamente [222].

Es importante mencionar que se corroboró igualmente la formación de la estructura de Circonio por la presencia del grupo carboxilato $-COO^-$ generado por la quelación del ligando con el átomo metálico, lo que da lugar a la presencia de las señales simétricas y

asimétricas del carboxilato alrededor de 1380 y 1420 cm^{-1} en cada uno de los sólidos UiO-66-NH_2 sintetizados [222].

3.1.2 Análisis por difracción rayos X en polvo para muestras policristalinas (DRXP)

Se realizó el respectivo análisis por DRXP con el objetivo de evaluar la influencia del método de síntesis en la formación de estructuras cristalinas o amorfas, realizar su respectiva caracterización cristalográfica y evaluar la reproducibilidad según los métodos de síntesis para obtener este tipo de estructuras metal-orgánicas objeto de estudio.

Tabla 3-1: Índices de Miller de cada uno de los planos y distancias interplanares de la estructura UiO-66.

No.	h	k	l	dobs (Å)	dcal (Å)	2θ obs	2θ cal	Δ2θ
1	1	1	1	11.62	11.62	7.599	7.60	0.000
2	0	0	2	10.11	10.11	8.743	8.74	0.001
3	0	2	2	7.20	7.20	12.279	12.28	-0.001
4	1	1	3	6.16	6.16	14.359	14.37	-0.012
5	2	2	2	5.90	5.90	15.009	15.00	0.006
6	0	0	4	5.12	5.12	17.297	17.30	-0.008
7	1	3	3	4.70	4.70	18.857	18.85	0.007
8	0	2	4	4.59	4.59	19.325	19.34	-0.014
9	2	2	4	4.19	4.19	21.197	21.18	0.015
10	1	1	5	3.95	3.95	22.471	22.47	0.002
11	3	3	3	3.95	3.95	22.497	22.47	0.028
12	0	4	4	3.63	3.63	24.473	24.47	0.003
13	1	3	5	3.48	3.48	25.591	25.60	-0.008
14	0	0	6	3.43	3.43	25.955	25.97	-0.010
15	2	4	4	3.43	3.43	25.981	25.97	0.016
16	0	2	6	3.25	3.25	27.385	27.38	0.002
17	3	3	5	3.14	3.14	28.399	28.40	-0.005
18	2	2	6	3.10	3.10	28.737	28.74	0.001
19	4	4	4	2.97	2.97	30.037	30.03	0.004
20	1	1	7	2.88	2.88	30.973	30.97	0.001
21	1	5	5	2.88	2.88	30.999	30.97	0.027
22	0	4	6	2.86	2.86	31.285	31.28	0.005
23	2	4	6	2.75	2.75	32.481	32.48	-0.002
24	1	3	7	2.68	2.68	33.365	33.36	0.005

Tabla 3-2: Continuación

No.	h	k	l	dobs (Å)	dcal (Å)	2θ obs	2θ cal	Δ2θ
25	3	5	5	2.68	2.68	33.391	33.36	0.031
26	0	0	8	2.58	2.58	34.769	34.78	-0.009
27	3	3	7	2.52	2.52	35.601	35.60	-0.004
28	0	2	8	2.50	2.50	35.887	35.88	0.010
29	4	4	6	2.50	2.50	35.913	35.88	0.036
30	0	6	6	2.43	2.43	36.953	36.95	0.007

En la Figura 3-4 se presentan los difractogramas de las estructuras tipo UiO-66 sintetizados por los dos métodos descritos previamente y denominadas UiO-66 (R) y UiO-66-(A) permitiendo evidenciar la formación de estructuras cristalinas. A partir de los datos obtenidos se realizó el respectivo indexado, el cual es un proceso mediante el cual, a partir de las posiciones de las reflexiones observadas Kα (en valores de 2Theta o en valores de la distancia interplanar d en unidades de Angstrom) en un perfil de difracción de rayos X de polvo, se determina el sistema de cristalización y los parámetros de la celda unidad del compuesto cristalino obtenido [223].

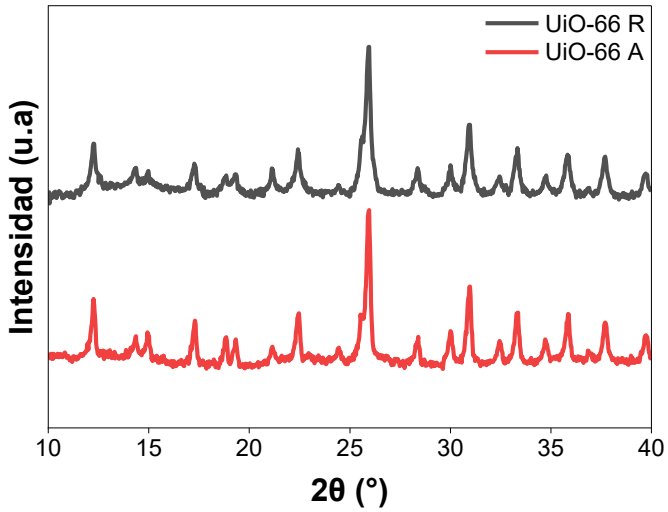

Figura 3-4: Difractograma obtenido por DRXP para las estructuras metal-orgánicas UiO-66 R y UiO-66 A (R=síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave).

Los resultados obtenidos del proceso de indexación, cálculo de los índices de Miller de cada uno de los planos y la determinación de las distancias interplanares de la estructura UiO-66, los cuales son presentados en la Tabla 3-3. Para analizar los difractogramas

obtenidos, se utilizó la herramienta X'Pert HighScore Plus, con la cual se realizó además el respectivo refinamiento de Rietveld para la determinación del sistema cristalino y las constantes de celda refinadas que fueron comparadas con los valores reportadas para el patrón de UiO-66 utilizando la base de datos del International Centre for Diffraction Data - ICDD [224].

Tabla 3-3: Parámetros de red refinados para los sólidos UiO-66 con celda unitaria cúbica.

Grupo espacial	**UiO-66 patrón**	**UiO-66 (R)***	**UiO-66 (A)****
a (Å)	20.8926	20.8631	20.7631
A	90.0	90.0	90.0
V($Å^3$)	9119.64	9081.06	8951.14
Grupo espacial	F m 3 m (225)	F m 3 m (225)	F m 3 m (225)

Nota: *síntesis por reflujo y **síntesis en autoclave.

Los parámetros de celda refinados de estructuras obtenidas en la síntesis realizada a reflujo (UiO-66-R) y la síntesis realizada en autoclave (UiO-66-A) determinados a partir de sus patrones de DRXP, son similares a los del compuesto UiO-66 reportado (ICDD PDF-4 card #71-0285), que corresponden a un sistema cristalino cúbico con un grupo espacial Fm3m y los cuales son presentados en la Tabla 3-3.

Esta estructura UiO-66 (UiO=Universitetet i Oslo) es una estructura metal-orgánica que ha sido descrita previamente en la literatura y corresponde a unidades o clústeres Hexa nucleares de circonio [$Zr_6O_4(OH)_4$], en las que las caras triangulares del octaedro de Zr_6 están compensadas alternativamente por grupos μ3-O y μ3-OH. Los poliedros de Zr_6 están interconectados a lo largo de los bordes mediante carboxilatos de doce enlaces provenientes del ligando dicarboxílico para formar una estructura cúbica tridimensional con cavidades tetraédricas y octaédricas Figura 3-5.

Cada átomo de Zr reside en una geometría cuadrada - antiprismática, coordinada con ocho átomos de O. Una cara cuadrada del antiprisma cuadrado está formada por átomos de O de los grupos carboxilato, mientras que la segunda cara cuadrada está formada por átomos de O de los grupos μ3-O y μ3-OH.

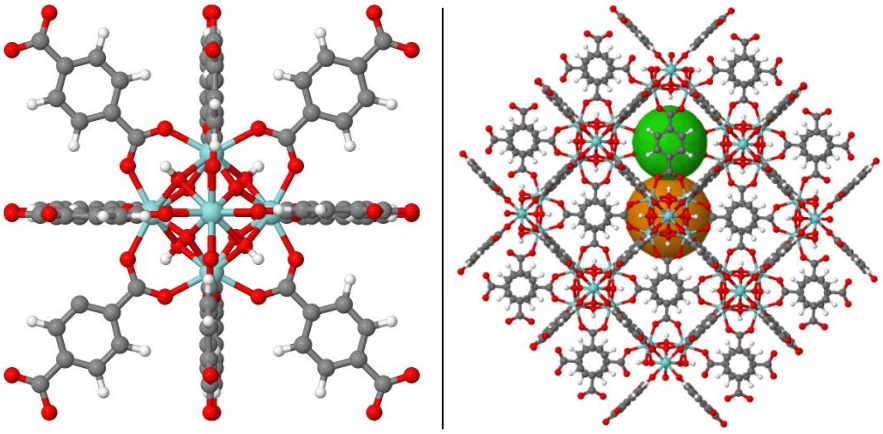

Figura 3-5: Representación de la estructura cristalina reportada para el UiO-66. La esfera naranja muestra el tamaño del poro primario y la esfera verde muestra el tamaño del poro secundario. Las imágenes fueron tomadas de [225].

En el caso de la estructura metal-orgánica UiO-66-NH_2 la estructura también corresponde a una estructura cubica y los patrones de difracción obtenidos en ambos métodos de síntesis presentados en la Figura 3-6 permiten evidenciar la formación de estructuras cristalinas. En este caso se realizó igualmente el proceso de indexado y determinación de los índices de Miller de cada uno de los planos identificados en el análisis y los resultados son presentados en la Tabla 3-4.

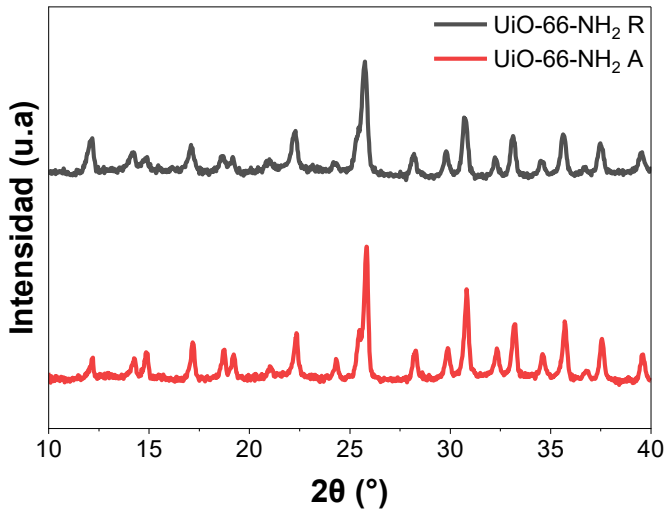

Figura 3-6: Difracto grama obtenido por DRXP para las estructuras metal-orgánicas UiO-66-NH_2 (R) y UiO-66-NH_2 (A) (R=síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave).

Tabla 3-4: Índices de Miller de cada uno de los planos y distancias interplanares de la estructura UiO-66-NH_2.

No.	h	k	l	dobs (Å)	dcal (Å)	2θ obs	2θ cal	Δ2θ
1	0	1	0	12.39	12.41	7.131	7.12	0.012
2	0	1	0	12.34	12.41	7.157	7.14	0.020
3	0	1	-1	12.12	12.12	7.287	7.29	-0.003
4	0	1	-1	12.08	12.12	7.313	7.31	0.005
5	1	0	0	12.04	12.05	7.339	7.33	0.009
6	1	0	-1	11.99	12.03	7.365	7.35	0.020
7	1	0	0	11.95	12.05	7.391	7.35	0.042
8	1	0	-1	11.91	12.03	7.417	7.36	0.053
9	1	1	-1	10.54	10.54	8.379	8.38	-0.003
10	1	1	-1	10.51	10.54	8.405	8.40	0.002
11	1	-1	0	10.48	10.51	8.431	8.41	0.026
12	1	-1	0	10.45	10.51	8.457	8.43	0.031
13	0	0	1	10.41	10.46	8.483	8.44	0.041
14	0	0	1	10.38	10.46	8.509	8.46	0.045
15	0	2	-1	7.52	7.53	11.759	11.75	0.012
16	0	2	-1	7.50	7.53	11.785	11.78	0.008
17	1	1	0	7.49	7.48	11.811	11.82	-0.014
18	1	1	0	7.47	7.48	11.837	11.85	-0.017
19	1	-1	-1	7.45	7.46	11.863	11.86	0.003
20	1	-1	-1	7.44	7.46	11.889	11.89	0.000
21	1	-1	1	7.37	7.34	11.993	12.05	-0.056
22	1	1	-2	7.36	7.34	12.019	12.05	-0.032
23	2	0	-1	7.34	7.32	12.045	12.07	-0.029
24	1	-1	1	7.33	7.34	12.071	12.08	-0.008
25	1	1	-2	7.31	7.34	12.097	12.08	0.015
26	2	0	-1	7.29	7.32	12.123	12.10	0.018
27	1	2	-1	6.42	6.42	13.787	13.78	0.002
28	1	2	-1	6.41	6.42	13.813	13.82	-0.006
29	1	-2	0	6.39	6.40	13.839	13.82	0.018
30	1	-2	0	6.38	6.40	13.865	13.86	0.009

Los resultados obtenidos en el difractograma para el caso de la estructura UiO-66-NH_2 representan un perfil similar a los obtenidos para el UiO-66, lo que indica que la presencia del grupo amino (-NH_2) en el ligante ácido 2-amino-tereftálico no afecta la formación de la estructura reticular. Las constantes de celda, el grupo espacial, el volumen de la celda para los datos obtenidos del UiO-66-NH_2 son presentados en la Tabla 3-5 y confirmando la formación de la estructura cubica esperada.

Tabla 3-5: Parámetros de red refinados para los sólidos UiO-66-NH_2 con celda unitaria cúbica.

Grupo espacial	UiO-66 patrón	UiO-66-NH_2 (R)*	UiO-66-NH_2 (A)**
a (Å)	20.8926	20.7953	20.7982
A	90.0	90.0	90.0
V(Å^3)	9119.64	8992.8	8896.58
Grupo espacial	P m 3 m (221)	P m 3 m (221)	P m 3 m (221)

Nota: *síntesis por reflujo y **síntesis en autoclave.

3.1.3 Análisis por Espectroscopía UV-Vis y determinación del Band gap

Finalmente, un análisis por espectroscopia UV-Vis de los sólidos UiO-66 y UiO-66-NH_2 bajo los dos métodos preparados, fue realizado dispersando 5 mg de cada muestra en 3 mL de metanol como solvente y sometiéndolos a sonificación durante 5 minutos.

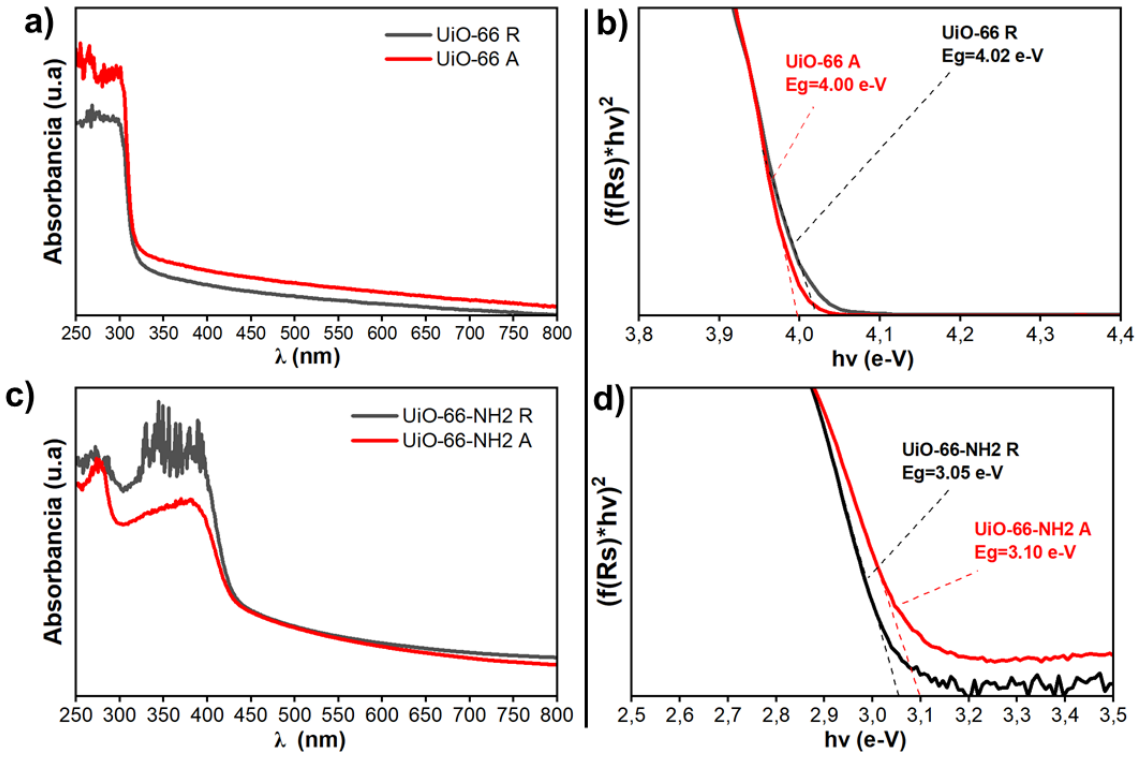

Figura 3-7: Espectro UV-Vis obtenido para las estructuras metal-orgánicas UiO-66y UiO-66-NH_2.

Nota: (R=síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en Autoclave). b) Determinación del band-gap empleando la función de Kubelka-Munk.

La energía de la banda prohibida (Band-gap) se calculó a partir del espectro UV-Vis de reflectancia difusa de acuerdo con la teoría de Kubelka-Munk [226,227] (Figura 3-7b) y el valor experimental obtenido de cada uno de los sólidos es presentado en la Tabla 3-6.

Tabla 3-6: Energía de banda prohibida (Band-gap) para los sólidos UiO-66 y UiO-66-NH2.

Sólido	Band-gap
UiO-66 (R)	4.02
UiO-66 (A)	4.00
UiO-66-NH_2 (R)	3.05
UiO-66-NH_2 (A)	3.10

Los resultados obtenidos mediante esta técnica son presentados en la Figura 3-7 y evidencian la región de máxima absorción, la cual para el caso del UiO-66 está claramente asociada a la región del ultravioleta, mientras que en el caso del UiO-66-NH_2 se observa un desplazamiento de la señal de máxima absorción hacia la región visible.

De acuerdo con el valor experimental obtenido (ver Tabla 3-6), el UiO-66 (R y A) presentan un ancho de banda $E_g \approx 4.0$, que es el valor reportado en la literatura. Lo que indica que este MOF requiere de una irradiación con luz UV de alta energía para producir efectos fotocatalíticos [189,228]. En el caso del UiO-66-NH_2, teóricamente se reporta que la adición de este grupo amino desplaza eficazmente la absorción de luz del MOF de la región ultravioleta (UV) característica del UiO-66, al espectro de luz visible con un $E_g \approx 2.89$ eV [143,229]. En este caso, experimentalmente el valor del ancho de banda fue de 3.0 eV.

Se ha descrito que la presencia de este grupo funcional da lugar a una mayor captación de luz de la región visible en el UiO-66-NH_2, así como también un mejor rendimiento fotocatalítico comparado con el UiO-66 [24,49,53,198]. Esto se evalúa en el capítulo 3.2.

3.2 Evaluación de la actividad de las estructuras sintetizadas en el proceso de adsorción y fotodegradación

La evaluación de la actividad de las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2 fue inicialmente estudiada en el proceso de remoción por adsorción usando como contaminante modelo la sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na). La medición del pH se realizó antes de añadir el adsorbente y durante el proceso de adsorción y los valores observados estuvieron en un rango de 4.5 hasta 6.0.

En ninguna de las pruebas llevadas a cabo se realizó una modificación externa del pH y la temperatura de las reacciones se mantuvo a 18 °C a la presión atmosférica de la ciudad de Bogotá. El tiempo cero se tomó en el momento que se añadió el sólido (adsorbente) a la solución del contaminante y cada una de estas reacciones se sometió a una agitación de 320 rpm durante 4 horas. Los porcentajes de eliminación (adsorción) se calcularon de acuerdo con la ecuación (3-1) donde C_i es la concentración inicial y C_o es la concentración en un tiempo t de adsorción.

$$\text{Remoción}\ (\%) = \frac{(\mathrm{C_i} - \mathrm{C}_o)}{\mathrm{C}_i} \cdot 100 \qquad (3\text{-}1)$$

Para poder evaluar la relación entre la concentración inicial (Ci) y la concentración en cada uno de los intervalos de tiempo (Co), se utilizó la relación Ci/Co (ppm), como se muestra en la Figura 3-8, donde se presentan los resultados obtenidos de la actividad como adsorbentes de los sólidos UiO-66 y UiO-66-NH_2. Inicialmente se puede confirmar que el equilibrio de adsorción en ambos casos se estabiliza alrededor de los primeros 60 min independiente del tipo de método de síntesis utilizado y del tipo de estructura metal-orgánica empleada en este estudio.

En el caso del UiO-66 (Figura 3-8a), el sólido obtenido bajo síntesis a reflujo (UiO-66-(R)) alcanzo un porcentaje de remoción por adsorción cercano al 28%, mientras que el sólido preparado en autoclave (UiO-66-(A)) presento un valor mayor llegando a un 86% de adsorción al cabo de las 4 horas de tratamiento, lo que permite evidenciar la influencia del método de preparación en su capacidad de interaccionar con la molécula modelo de Ibuprofeno.

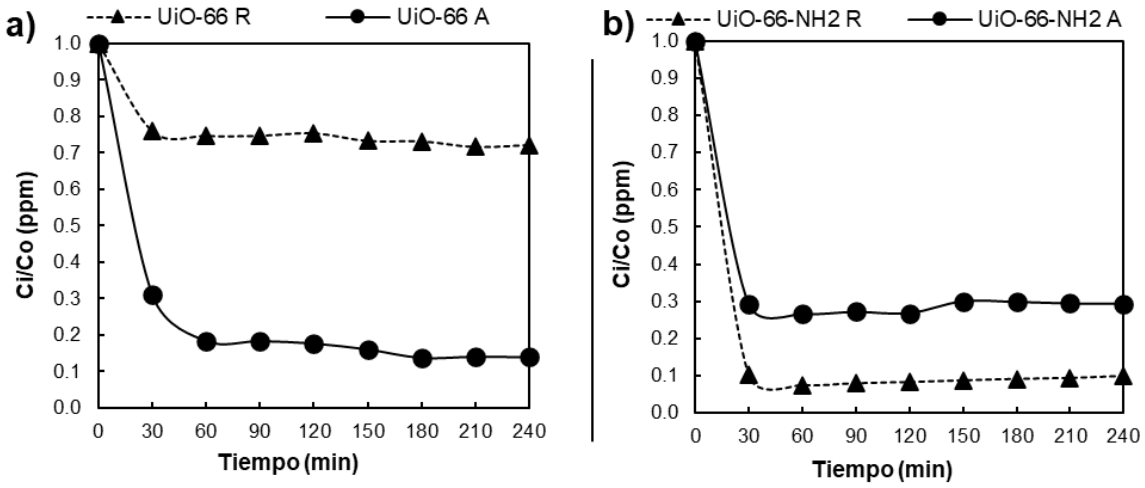

Figura 3-8: Evaluación de la actividad de las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2 en el proceso de remoción por adsorción usando como contaminante modelo la sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na). (R=síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave).

Con respecto a los resultados obtenidos para el MOF UiO-66-NH_2 (Figura 3-8 b)), los resultados evidenciaron que el método de síntesis origino un comportamiento contrario al presentado por el UiO-66 y la capacidad de adsorción se ve favorecida para el sólido obtenido bajo la síntesis solvotérmica UiO-66-NH_2 (R) a reflujo alcanzando cerca de un 90% de remoción. Sin embargo, es importante mencionar que la remoción del sólido UiO-66-NH_2 (A) logro eliminar el 70% aproximadamente de la carga de contaminante presente en el medio.

Los procesos de adsorción pueden describirse mediante varios modelos semiempíricos para ajustar los datos y aumentar la comprensión de los fenómenos. Los modelos de isotermas de adsorción evaluados fueron los de Langmuir, Freundlich y Temkin, isotermas que habitualmente permiten describir los procesos de equilibrio y adsorción. Los resultados obtenidos de este análisis son presentados en la Tabla 3-7.

Tabla 3-7: Aplicación de las isotermas clásicas Langmuir, Freundlich y Temkin a la adsorción de IBP en presencia de los sólidos UiO-66 y UiO-66-NH_2.

Modelo	Ecuación	Adsorbente	R^2	Constantes
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) \cdot C_e + \frac{1}{(K_L)\cdot(q_m)}$	UiO-66 R	0.9979	qm = 6.22 (mg g^{-1})
		UiO-66 A	0.9965	qm = 56.18 (mg g^{-1})
		UiO-66-NH_2 R	0.9999	qm = 79.13 (mg g^{-1})
		UiO-66-NH_2 A	0.9999	qm = 49.02 (mg g^{-1})
Freundlich	$Lnq_e = \frac{1}{n} \cdot LnC_e + LnK_F$	UiO-66 R	0.9999	KF = 90.78 (mg g^{-1}) (L $mg^{-1})^{1/n}$
		UiO-66 A	0.9360	KF = 142.11 (mg g^{-1}) (L $mg^{-1})^{1/n}$
		UiO-66-NH_2 R	0.9848	KF = 99.92 (mg g^{-1}) (L $mg^{-1})^{1/n}$
		UiO-66-NH_2 A	0.9958	KF = 223.39 (mg g^{-1}) (L $mg^{-1})^{1/n}$
Temkin	$q_e = K_T\, LnC_e + B$	UiO-66 R	0.9999	B = 308.12 (mg $^{-1}$)
		UiO-66 A	0.9840	B = 133.08 (mg $^{-1}$)
		UiO-66-NH_2 R	0.9979	B = 103.22 (mg $^{-1}$)
		UiO-66-NH_2 A	0.9999	B = 157.20 (mg $^{-1}$)

Para determinar estos valores, se requiere calcular la cantidad de IBP adsorbida por gramo de material adsorbente, que se denomina q_e (mg g^{-1}) y se obtiene mediante la ecuación (3-2), en la que las concentraciones (C_0 y C_e) se dan como mg L^{-1}, donde V es el volumen de la reacción (L), y m_a es la masa (gramos) de adsorbente.

$$qe = \frac{(C_0 - C_e)}{m_a} \cdot V \qquad (3\text{-}2)$$

Con esto, se pudo determinar la capacidad máxima de adsorción de contaminante por gramo de adsorbente, denominada capacidad de adsorción máxima (q_m), evaluada en condiciones de equilibrio de la reacción entre los procesos de adsorción – desorción. El cálculo de *qe* se realizó únicamente para los procesos de adsorción en condiciones de oscuridad y los resultados son presentados en la Figura 3-9.

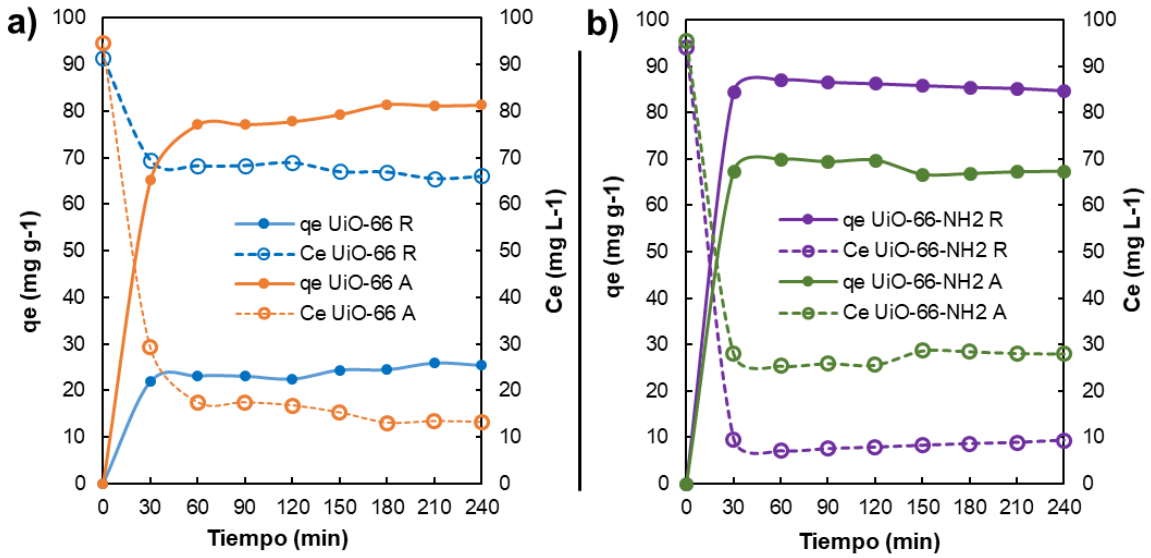

Figura 3-9: Determinación de la cantidad de Ibuprofeno adsorbido por gramo de las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2 (R=síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave).

La adsorción de un contaminante sobre un adsorbente o catalizador es en muchos casos, el primer proceso que ocurre en las reacciones catalíticas [230], en cuanto inicia la reacción las moléculas de adsorbato comienzan a adsorberse y se dan dos procesos que ocurren simultáneamente que son de adsorción y desorción, hasta que se alcanza el equilibrio, este es el valor de *qe*, calculado para todos los intervalos de tiempo durante la reacción (ver Figura 3-9), y es utilizado para determinar cada una de las variables de las isotermas utilizadas.

Debido a que se está trabajando a escala de laboratorio, se emplea un estudio de adsorción por lotes [135,231], que se ajusta a las isotermas clásicas reportadas y estudiadas en este trabajo que son (Langmuir, Freundlich y Temkin) en la adsorción de IBP, utilizando 20 mg de adsorbente y una concentración de 100 mg L^{-1} de IBP.

Se utilizaron dos indicadores para evaluar la isoterma que se ajusta a los datos experimentales que son; la suma de errores al cuadrado (SSE) y la correlación R^2. Ya que mientras la SSE refleja el error de la predicción total de un modelo, R^2 proporciona una medida más intuitiva. Por esta razón, la discusión se centra en los valores de R^2. Sin

embargo, debe tenerse en cuenta que, en unas pocas excepciones, los valores *de* SSE obtenidos para los ajustes de modelos individuales son del mismo orden de magnitud.

Los mejores coeficientes de correlación R^2 para todas las estructuras se obtuvieron con la isoterma de Langmuir (ver Tabla 3-7.), por lo que se puede inferir que la adsorción tiene lugar en una superficie homogénea por sorción de monocapa (cada sitio puede adsorber una sola molécula) con un número finito de sitios de adsorción idénticos [232]. Esta relación está determinada por la concentración inicial de soluto y la concentración equivalente de capacidad adsorbente (Co β), así como también por el producto de la constante de equilibrio de Langmuir y la concentración equivalente de capacidad adsorbente (K_L β) [233].

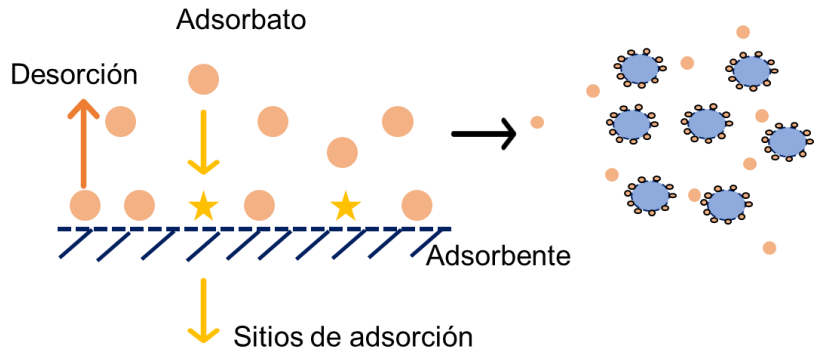

Figura 3-10: Esquema adaptado de [135] del mecanismo de adsorción de Langmuir.

Este modelo sugiere que el proceso se da por adsorción química en la superficie sólida, donde las moléculas de adsorbato se adsorben en los sitios de adsorción del adsorbente, como se muestra en este esquema de la Figura 3-10, estos sitios son finitos, por lo que la tasa de adsorción está controlada en parte por el grado en que se llenan estos sitios [135,234].

Esto puede evidenciarse en la Figura 3-11 donde ya sea el valor del intercepto o el valor de la pendiente en cada uno de los modelos tiene un valor negativo, esto puede deberse a que en el sistema los valores de C_e y qe alcanzan un punto de equilibrio rápidamente durante los primeros 60 minutos de reacción, después de esto ocurren unos procesos de adsorción y desorción, hasta que el adsorbente presenta una saturación. Por lo cual los valores de C_e y qe permanece casi constantes desde ese punto.

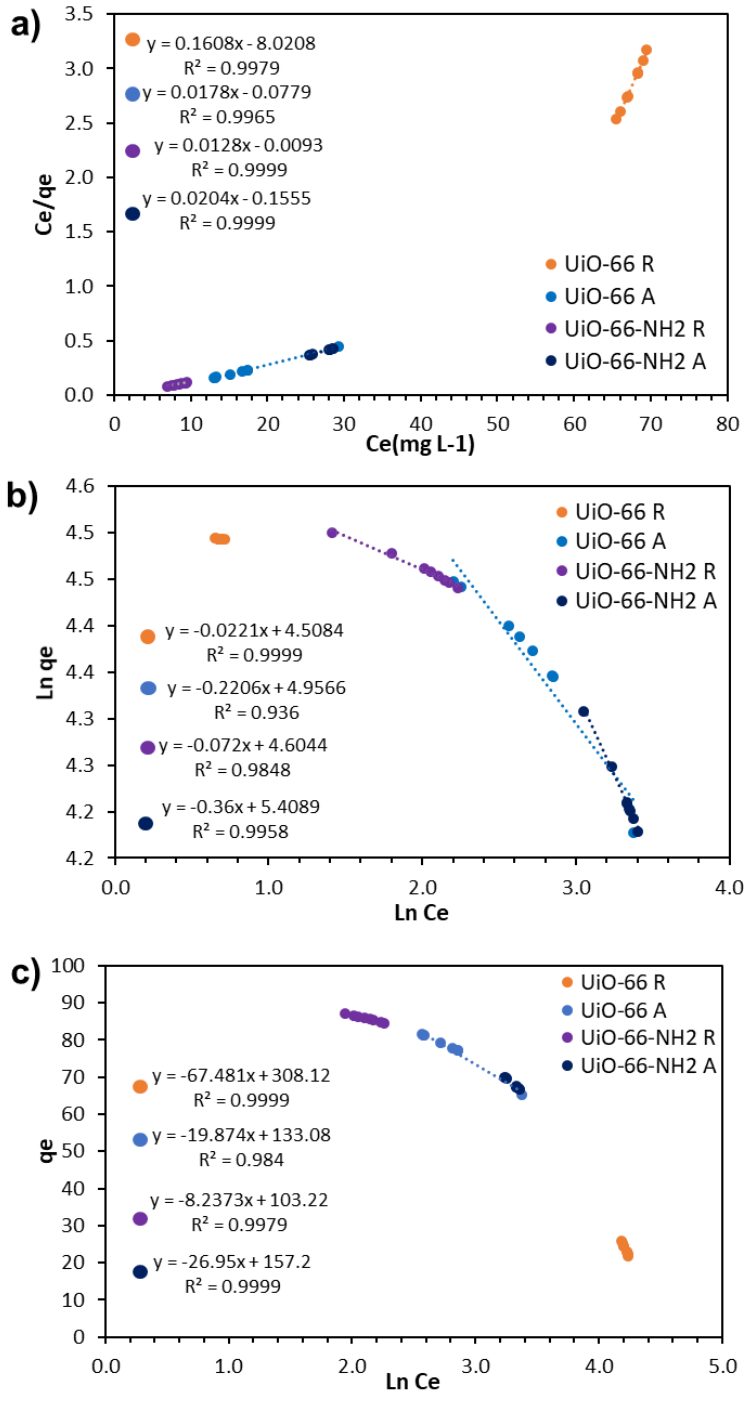

Figura 3-11: Representación de los tres modelos de isotermas aplicados a la adsorción del IBP (a) Langmuir, b) Freundlich y c) Temkin, empleando como adsorbentes las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2 (R=síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave).

Por otro lado, las superficies rara vez exhiben homogeneidad, por lo que cabe la posibilidad de que este proceso también ocurra debido a la dispersión de los sitios de adsorción y la progresión de la adsorción en la superficie de sitios altamente energéticos a menos energéticos [235].

Considerando los valores de SSE para los modelos de isotermas se puede esperar que el proceso de adsorción que se presenta en estas reacciones puede implicar una combinación de mecanismos [236], incluida la adsorción monocapa en sitios relativamente homogéneos, así como la adsorción en superficies heterogéneas con diferentes afinidades (modelo de Freundlich). No obstante, los valores marcadamente más bajos de SEE obtenidos para el modelo de Langmuir sugieren un predominio de la adsorción monocapa.

Matemáticamente de acuerdo con el trabajo de [231,237], se puede expresar a la isoterma de Langmuir como una combinación lineal de las cinéticas de primer y segundo orden, característicos del sistema adsorbato-adsorbente involucrado, que se relacionan con los modelos cinéticos para evaluar los comportamientos de la adsorción. Para explicar el mecanismo de adsorción del ibuprofeno se evaluaron los modelos cinéticos de pseudo - primer orden, pseudo - segundo orden y difusión intrapartícula, con cada adsorbente. Los resultados son presentados en la Tabla 3-8.

Tabla 3-8: Aplicación de los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pesudo segundo orden e intrapartícula a la adsorción de IBP en presencia de los sólidos UiO-66 y UiO-66-NH_2.

Modelo	Ecuación	Adsorbente	R^2	Constantes
Pseudo primer orden	$\mathrm{Ln}(q_m - q_e) = -K_1.t + \mathrm{Ln}q_m$	UiO-66 R	0.5233	qm = 7.98 (mg g^{-1})
		UiO-66 A	0.9639	qm = 69.42 (mg g^{-1})
		UiO-66-NH_2 R	0.1738	qm = 5.14 (mg g^{-1})
		UiO-66-NH_2 A	0.0634	qm = 4.01 (mg g^{-1})
Pseudo segundo orden	$\frac{t}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) \cdot t + \frac{1}{(K_2) \cdot (q_m)^2}$	UiO-66 R	0.9951	qm = 25.77 (mg g^{-1})
		UiO-66 A	0.9990	qm = 82.64 (mg g^{-1})
		UiO-66-NH_2 R	0.9999	qm = 84.75 (mg g^{-1})
		UiO-66-NH_2 A	0.9950	qm = 67.11 (mg g^{-1})
Intra partícula	$q_e = (K_i) \cdot t^{1/2} + C$	UiO-66 R	0.7960	C = 19.73 (mg g^{-1})
		UiO-66 A	0.8528	C = 62.50 (mg g^{-1})
		UiO-66-NH_2 R	0.9875	C = 86.52 (mg g^{-1})
		UiO-66-NH_2 A	0.6096	C = 70.12 (mg g^{-1})

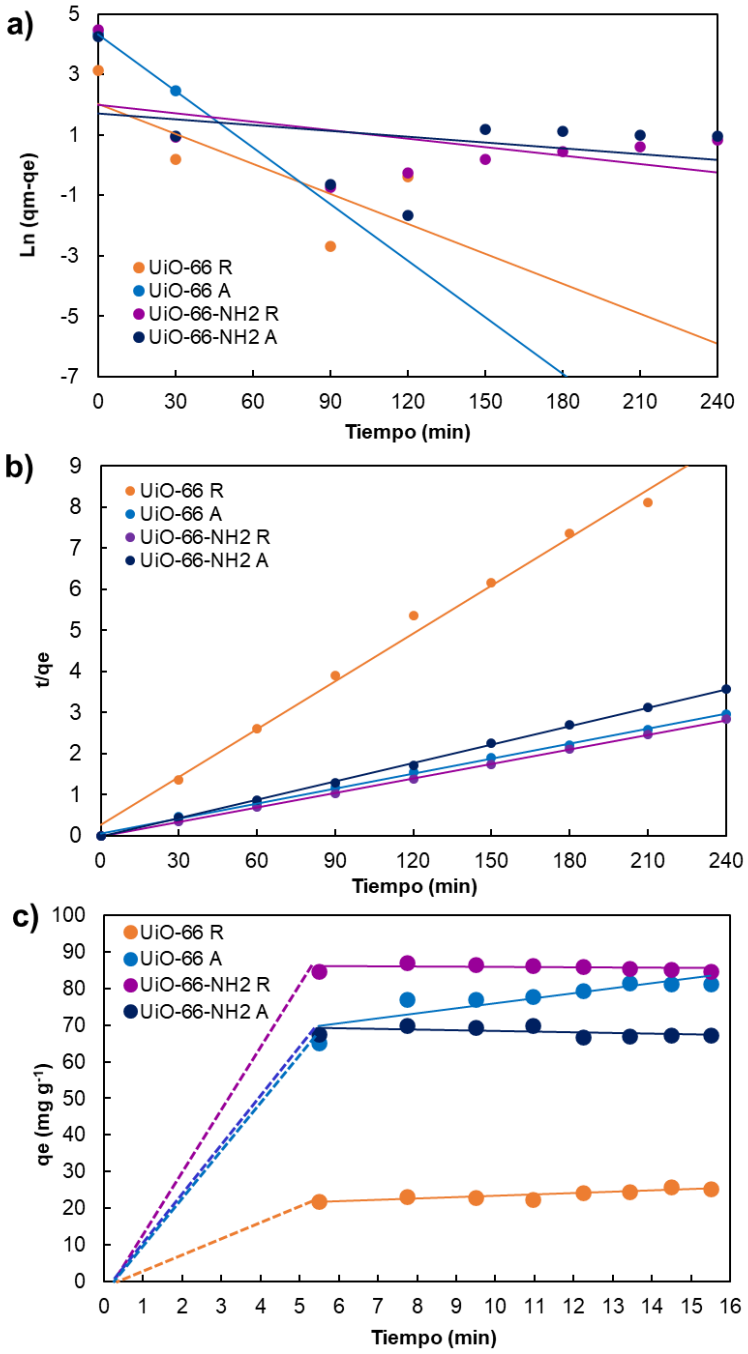

Figura 3-12: Representación de los tres modelos cinéticos aplicados a la adsorción del IBP **a)** pseudo primer orden, **b)** pseudo segundo orden y **c)** intrapartícula empleando como adsorbentes las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2 (R=síntesis realizada a reflujo y A= síntesis realizada en autoclave).

La cinética de adsorción se ha estudiado ampliamente y se han desarrollado varios modelos, entre los cuales, los más utilizados para describir la cinética de adsorción de sustancias farmacéuticas en superficies sólidas son los de pseudo primer orden (PFO), pseudo segundo orden (PSO) y difusión intrapartícula [236].

Considerando los mismos indicadores utilizados para el análisis del ajuste estadístico de los modelos de adsorción, al observarse los valores de correlación R^2 obtenidos para los modelos cinéticos, el modelo de PSO parece tener un mejor ajuste a los datos cómo se observa en la Tabla 3-8 y en el ajuste de la regresión lineal de la Figura 3-12b. Al considerar la suma de errores al cuadrado (SSE) como criterio complementario de ajuste, se corroboro esta información.

Ya que mientras en el ajuste con el modelo PSO el sólido UiO-66 R presentó un valor de SSE de 0.0021, con el modelo de difusión intrapartícula arrojó un SSE de 3.008. Esto ocurre con los demás sólidos, donde el error puede ser hasta tres veces mayor en el modelo de difusión intrapartícula, comparado con el de PSO. Esto indica que, el modelo de PSO describe con mejor precisión la cinética de la reacción, lo que sugiere que la fisisorción no es el mecanismo dominante, ni tampoco la difusión dentro de los poros del adsorbente [236].

Esto puede estar relacionado a que se empleó la ecuación linealizada del modelo, y en el caso del modelo de PSO esta ecuación se adapta cuando los datos experimentales se trabajan por lotes, donde la cantidad de adsorción (qe) suele ser una constante y la relación entre el tiempo y la cantidad de adsorción t/qe es una función lineal del t [231]. Esta linealización permite que el modelo se pueda aplicar a cualquier $t > 0$ [237].

Que los datos se ajusten al modelo de PSO, complementa los resultados obtenidos con el análisis de las isotermas de adsorción. Ya que el proceso fisicoquímico de adsorción superficial involucra quimisorción, que es un paso limitante de la velocidad, debido a que la capacidad de sorción está controlada por el número de sitios de activos del adsorbente [141,142,234]. Este modelo depende de las condiciones experimentales del sistema incluida la concentración inicial del adsorbato en solución, el pH de la solución, la temperatura, la velocidad de agitación y las características del adsorbente [135,234].

Contemplando estas condiciones experimentales, como se mencionó anteriormente el pH de las reacciones estuvo en un rango entre 4.5 – 6, lo que permitió un proceso de adsorción de IBP adecuado ya que, aunque algunos autores mencionan que con valores superiores a 4 se reduce la capacidad de remoción de este compuesto por adsorción [144], cuando este proceso se lleva a cabo con MOFs de la familia de los UiO, estos han presentado buenos resultados en presencia de este compuesto en reacciones donde el pH es menor a 7 [216].

En cuanto a las características de los adsorbentes, en la Figura 3-8 a y b, los resultados muestran que los materiales sintetizados por autoclave (A) presentan una mayor eficiencia de adsorción de ibuprofeno en comparación con sus contrapartes sintetizadas por reflujo (R). No obstante, en el caso del UiO-66 (R), estos resultados mejoran con la presencia del grupo funcional amino, siendo el UiO-66-NH_2 (R), el sólido con el que se alcanza una remoción del 90% del ibuprofeno.

Por un lado, los mecanismos de adsorción de contaminantes farmacológicos siguen el orden de las interacciones electrostáticas, las interacciones de enlace de hidrógeno y las interacciones π – π [201,238,239], donde pueden ocurrir otros mecanismos, pero estos son los más comunes y dependen de la naturaleza del adsorbente y del contaminante.

El UiO-66 ha sido estudiado ampliamente y se destaca por tener una alta capacidad de adsorción, atribuida principalmente a su área superficial [143,239–241], mientras que, el UiO-66-NH_2, aunque presenta una menor área superficial [241], de acuerdo con [143,229] presenta buenos resultados en procesos de remoción de contaminantes por adsorción, gracias a su porosidad [185,215,240].

En cuanto a la naturaleza del contaminante, el ibuprofeno tiene un valor del coeficiente de reparto octanol-agua $K_{ow} \approx 3.2$ lo que le confiere un carácter hidrófobo, por lo que prefiere incorporarse a sedimentos [79]. Esto puede indicar porque su remoción se da principalmente por mecanismos de adsorción.

Los autores [242], describen que el mecanismo de adsorción del ibuprofeno con el UiO-66 se atribuye a la adsorción química y a la alta interacción electrostática entre el Zr catiónico incompletamente coordinado en el grupo y los grupos carboxilo del IBP, en combinación

con la interacción π-π entre el anillo de benceno de los AINE y el ligante del MOF. [201,207,242].

Mientras que en el UiO-66-NH_2 este proceso puede estar principalmente dominado relacionado con el ligante, que mejora las capacidades de adsorción [213], aunque puede reducir ligeramente el tamaño del poro efectivo y el área superficial específica [143,243]. El grupo de este ligante puede protonarse cuando el pH del medio es lo suficientemente bajo, formando sitios cargados positivamente como (-NH^{3+}), que interaccionan con sustancias aniónicas, es decir moléculas cargadas negativamente como el IBP [143,211], impulsando el mecanismo de adsorción por interacciones electroestáticas en sitios específicos.

Estos resultados son consistentes con los resultados obtenidos de los ajustes con los modelos de isotermas y los modelos cinéticos y con los trabajos reportados por [143,144], que también trabajaron con MOF de la familia de los UiO para la adsorción de AINE.

Por otra parte, la evaluación de la actividad de las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2 fue estudiada también en el proceso de degradación fotocatalítica de la sal sódica de Ibuprofeno (IBP-Na) usado como contaminante modelo, empleando luz visible (λ=410 nm).

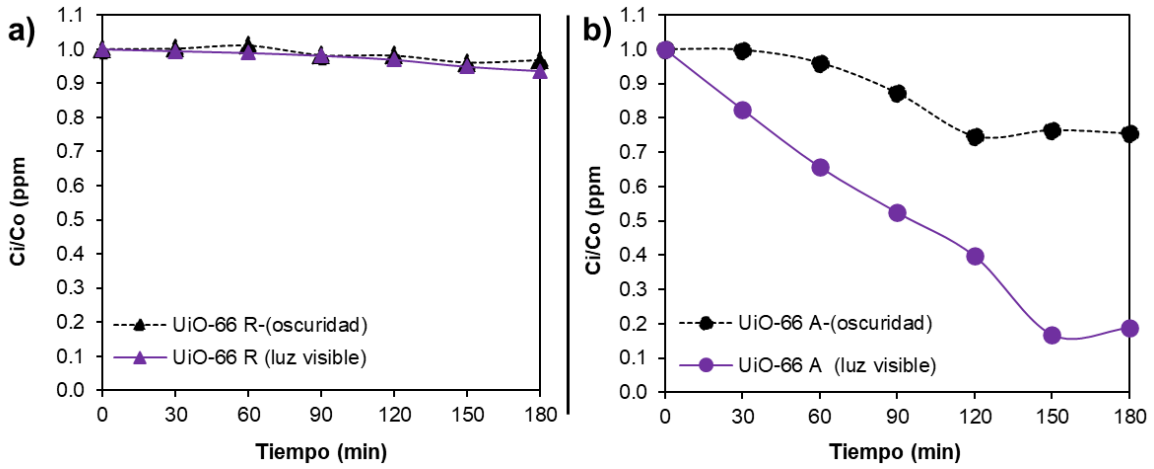

Figura 3-13: Resultados de la degradación fotocatalítica de la sal sódica de Ibuprofeno (IBP-Na) empleando como fotocatalizador la estructura UiO-66 (R=síntesis realizada a reflujo, A= síntesis realizada en Autoclave).

Para evidenciar la actividad de los sólidos preparados, se realizó una comparación con los resultados obtenidos de la actividad de los sólidos en los procesos de adsorción, que en este caso son llamados en “oscuridad”.

Tal como se aprecia en la (Figura 3-13a), no se observa un efecto significativo en la conversión del contaminante en presencia de luz visible cuando se evaluó el sólido UiO-66 preparado por el método a Reflujo (R). Sin embargo, en el caso del sólido UiO-66 (A), se puede apreciar una fotodegradación cercana al 80% al cabo de 180 minutos de reacción en presencia de luz. Este cambio de actividad está directamente asociado al método de síntesis, el cual por su misma naturaleza puede alterar las propiedades superficiales, la cristalinidad y su respectivo band-gap.

Las condiciones de síntesis, como la temperatura, el tiempo y la presencia de moduladores, tienen un impacto directo en la cristalinidad y la morfología del MOF [244] Un alto grado de cristalinidad, aunque deseable en algunas aplicaciones, puede ser perjudicial para la fotocatálisis. El UiO-66 prístino, altamente cristalino se caracteriza por tener una actividad fotocatalítica deficiente bajo irradiación de luz visible [245] debido a la energía de *band-gap* tan alta de 4.0 eV [189,228] que se correlaciona con la absorción de luz en el rango UV (aproximadamente 304 nm), lo que hace que el material sea prácticamente inactivo a 410 nm.

Es por esto por lo que el alto rendimiento fotocatalítico del UiO-66 (A) obtenido en este trabajo, puede ser consecuencia de defectos estructurales durante la síntesis. La densidad de defectos parece aumentar con la disminución de la constante de equilibrio *pK* del modulador empleado [210–213], en este caso el modulador fue el ácido fórmico con un *pK*= 3.77 [207], que puede generar efectos como el aumento del área superficial [246].

Entre estos defectos también es probable que ocurriera una alteración en la estructura causando un estrechamiento en el band-gap del material en sitios específicos [247] , permitiendo la absorción de luz en longitudes de onda más largas, como 410 nm. Activando el material para la fotocatálisis bajo luz visible. Por lo que la actividad fotocatalítica del UiO-66(A) no es una propiedad intrínseca del MOF ideal, sino posiblemente un resultado directo de una síntesis permitió la formación de una estructura defectuosa funcional

Por otro lado, en el caso del sólido UiO-66NH_2 los resultados obtenidos para ambos sólidos preparados no revelaron ningún efecto de la luz en la conversión y por ende en la fotodegradación. Este resultado es contrario a lo que se esperaba de su fotoactividad.

Esto debido a que se ha reportado que la funcionalización del UiO-66 con la incorporación del (-NH2) puede reducir la energía de su *band-gap* de aproximadamente 3.6 – 4.0eV al espectro de luz visible con el UiO-66-NH_2 con $E_g \approx 2.89$ eV [143,229]. Este valor de 2.68eV se corresponde con una longitud de onda de aproximadamente 462 nm, lo que confirma que el UiO-66-NH_2 es un material activable por luz visible y que la irradiación a 410 nm debería haber sido suficiente para inducir la fotodegradación [248]. Dado que la inactividad observada va en contra de esta evidencia, la causa debe radicar en un factor externo o en una propiedad no aparente de las muestras evaluadas.

La inactividad fotocatalítica, puede relacionarse con la ineficiencia en la separación de portadores de carga. A pesar de que la energía de fotón sea suficiente para excitar los electrones y generar pares e^-/h^+, es probable que la eficiencia de separación de estos portadores de carga haya sido extremadamente baja [249].

En un semiconductor, los pares e^-/h^+ fotogenerados pueden recombinarse rápidamente, reduciendo la actividad fotocatalítica [178]. Teóricamente esto ocurre en el UiO-66-NH_2 prístino, por lo que, si la tasa de recombinación es significativamente mayor que la tasa de migración de portadores a la superficie, el catalizador se volvería inactivo, incluso si el band-gap fuera ideal para la longitud de onda de luz utilizada [250]. Por lo que la inactividad del UiO-66-NH_2 no refleja un fracaso inherente del diseño del material, sino que probablemente es un resultado de condiciones de reacción no ideales.

3.3 Reusabilidad de los adsorbentes

Para evaluar la estabilidad como adsorbentes de las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2, el catalizador sólido fue recuperado del medio de reacción por filtración después de un ciclo de 4h, posteriormente se lavó con agua y acetona, y finalmente fue secado al vacío.

Del primer proceso de adsorción se obtuvieron los siguientes porcentajes de remoción de mayor a menor: 90% con el UiO-66-NH_2 (R), 86% con el UiO-66 (A), 70.6% con el UiO-66-NH_2 (A) y 28% con el UiO-66 (R). Teniendo en cuenta estos resultados, se seleccionaron

los sólidos UiO-66-NH_2 (R) y UiO-66 (A), con los cuales se realizaron las pruebas de reutilización de los catalizadores en tres ciclos de remoción adicionales y los resultados son presentados en la Figura 3-14.

En estos ensayos se utilizaron 10 mL de solución de ibuprofeno a una concentración de 100 mg L^{-1}, en presencia de 10 mg de cada adsorbente. Cada una de estas reacciones se sometió a una agitación de 320 rpm durante 4 horas. Para determinar la concentración de iburpofeno se tomaron alícuotas de 2 mL, al momento cero de la reacción (cuando se adiciona el adsorbente) y a las cuatro horas, las muestras se filtraron con una membrana Millipore de 0.22 µm y se analizaron en un espectrofotómetro GENESYS 10S UV-Vis.

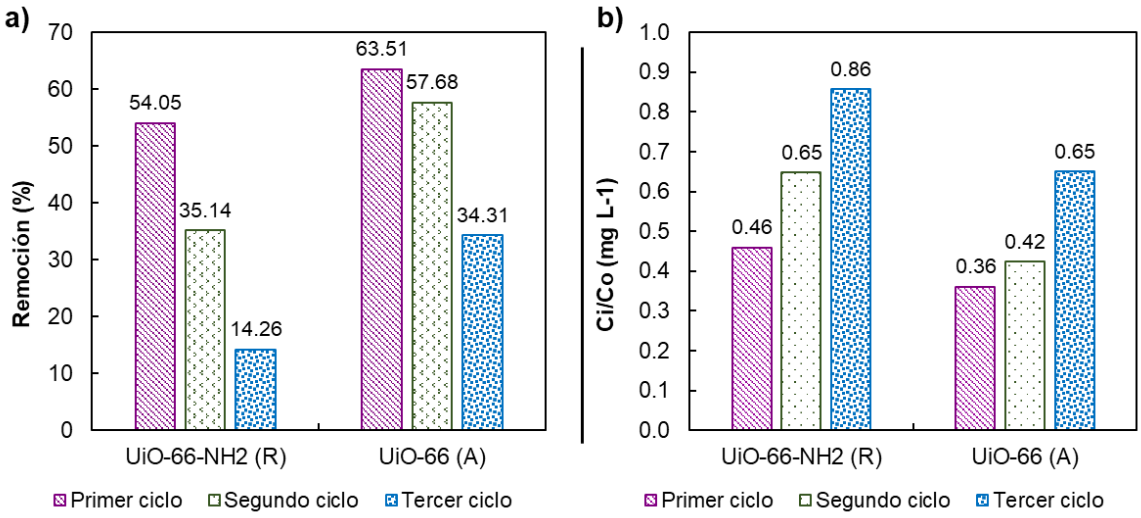

Figura 3-14: Ciclos de reutilización de los MOF UiO-66 (A) y UiO-66-NH2 (R).

Comparando los resultados obtenidos, la diferencia en el comportamiento de ambos materiales es notoria. Tanto el UiO-66(A) como el UiO-66-NH_2(R) presentaron una disminución de su rendimiento aproximadamente en un 40% y un 26% respectivamente. Sin embargo, los resultados del UiO-66(A), muestran que este rendimiento disminuye de manera gradual, comparado con el UiO-66-NH_2(R).

La relación C_i/C_o, que refleja la reducción en la concentración (Figura 3-14b), también muestra una tendencia favorable para la reutilización del UiO-66(A), lo que indica una mejor capacidad de remoción residual a lo largo de los ciclos con este sólido.

Esto puede estar relacionado a factores como el proceso de síntesis, la degradación estructural de los sólidos y la saturación de la superficie. Durante la activación térmica de los sólidos es probable que, además de perder agua, también se eliminaran grupos hidroxilo (OH) ligados a los átomos de Zr. Este proceso de deshidroxilación, puede generar vacíos y modificar la carga del marco, afectando la estabilidad mecánica y química del MOF, disminuyendo su capacidad de adsorción debido a la pérdida de sitios coordinativos activos y alteraciones químicas en los centros de coordinación [251].

Por otro lado, aunque la naturaleza del enlace circonio-carboxilato le confieren a estos MOF una integridad estructural que los hace resistentes a la hidrólisis y a la degradación en solventes [236] y en el caso del UiO-66-NH_2 (R) la adición de este grupo funcional mejora esta característica [252] . En medios acuosos pueden sufrir procesos de lixiviación del ligante, lo que conduce a la formación de sitios metálicos abiertos en las unidades secundarias de construcción (SBUs) que puede actuar en beneficio de incrementar la capacidad de adsorción debido a la creación de nuevos sitios activos y a la vez comprometer la estabilidad estructural del MOF a largo plazo [253].

La saturación de los adsorbentes a causa del bloqueo de los poros también puede ser un factor que reduzca la capacidad de remoción por adsorción. Ya que, si las interacciones entre el contaminante y el sólido son demasiado fuertes, las moléculas adsorbidas pueden no ser completamente eliminadas durante la etapa de lavado, permaneciendo en los poros y bloqueando los sitios de adsorción activos para futuros ciclos [254].

[201] señala que el UiO-66 debido a su estructura y resistencia química, puede ser reutilizado varias veces sin pérdida apreciable en su capacidad de adsorción. Sin embargo, condiciones como el proceso de síntesis que brinda propiedades de estabilidad térmica y química [255,256], la naturaleza de los contaminantes y las condiciones de la reacción afectan este proceso.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Modificar los procesos y las condiciones de un método de síntesis para la obtención de un MOF tiene un impacto directo en su rendimiento en procesos de adsorción y fotocatalíticos. Las estructuras UiO-66 y UiO-66-NH_2 obtenidas en autoclave (A), presentan en general un mejor desempeño comparadas con las estructuras obtenidas bajo la síntesis solvotérmica mediante reflujo (R). No solo en la remoción del contaminante objetivo mediante adsorción, alcanzando valores superiores al 90% con el UiO-66-NH_2, si no también mostrando una alta eficiencia fotocatalítica, alcanzando valores de fotodegradación del ibuprofeno del 80%, a las 4 horas de reacción.

Las propiedades fotocatalíticas del UiO-66 para la degradación del ibuprofeno bajo luz visible no son un atributo fijo, sino una función de su microestructura y estado electrónico, los cuales están directamente relacionados por el método de síntesis y las condiciones de reacción.

La modificación en la síntesis del UiO-66(A) da como resultado un sólido con las características estructurales macroscópicas del sólido esperado (UiO-66), así como también sugiere la posibilidad de la formación de sitios activos capaces de absorber fotones en la región de la luz visible, lo cual, de acuerdo con los resultados obtenidos, favoreciendo su aplicación en el proceso fotocatalítico empleado, en comparación con el material ideal libre de defectos. En contraste, la inactividad del UiO-66-NH_2 no refleja un fracaso inherente del diseño del material, sino que probablemente es un resultado de condiciones de reacción no ideales, principalmente un pH que inhibe la adsorción del contaminante o un problema de eficiencia de separación de portadores de carga.

La evaluación del efecto de parámetros operacionales sobre las reacciones permitió identificar tendencias relevantes en la eficiencia del proceso, que en la mayoría de los

casos tuvo un comportamiento de dos etapas; una fase inicial de adsorción rápida, seguida de un proceso de eliminación más lenta, lo que sugiere una combinación de adsorción superficial y procesos limitados por la difusión. La carga del catalizador se mantuvo constante durante los ensayos, lo que garantiza que las diferencias observadas se atribuyen principalmente a la concentración del contaminante y a las interacciones entre el contaminante objetivo y el adsorbente.

4.2 Recomendaciones

Se recomienda evaluar otras isotermas de adsorción que puedan tener un mejor ajuste con los datos experimentales. Ya que estadísticamente los modelos utilizados, aunque tienen un buen ajuste, limitan la capacidad de analizar el proceso en conjunto por su aplicación lineal a un conjunto de datos que no presenta esa tendencia.

Debido a que los resultados obtenidos son favorables para entender el proceso de interacción entre el contaminante objetivo escogido y los adsorbentes obtenidos, es recomendable con el fin de estudiar la aplicación de estas estructuras a otros compuestos evaluar su actividad en matrices que contengan múltiples contaminantes, con el propósito de investigar su selectividad, reutilización y posible escalamiento.

En base a los resultados obtenidos del proceso fotocatalítico con el UiO-66, se abre la posibilidad de investigar la ingeniería de defectos en estas estructuras que presentan una actividad atípica con la reportada en la literatura y otros trabajos experimentales. Así como también evaluar de ser posible, cuáles son los defectos estructurales presentes en estas estructuras.

Referencias

[1] S. Vaz, Analytical Chemistry Applied to Emerging Pollutants, 1st ed., Springer Cham, 2018. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-74403-2.

[2] V. Borova, B. Μπορόβα, Detection and identification of emerging contaminants and their metabolites in wastewater and sewage sludge by mass spectrometric techniques, (2018). https://doi.org/10.12681/EADD/43404.

[3] T. aus der Beek, F.A. Weber, A. Bergmann, S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein, A. Küster, Pharmaceuticals in the environment-global occurrences and perspectives, Environ Toxicol Chem 35 (2016) 823–835. https://doi.org/10.1002/etc.3339.

[4] S.D. Kayode-Afolayan, E.F. Ahuekwe, O.C. Nwinyi, Impacts of pharmaceutical effluents on aquatic ecosystems, Sci Afr 17 (2022) e01288. https://doi.org/10.1016/J.SCIAF.2022.E01288.

[5] H. Tan, G. Polverino, J.M. Martin, M.G. Bertram, S.C. Wiles, M.M. Palacios, C.L. Bywater, C.R. White, B.B.M. Wong, Chronic exposure to a pervasive pharmaceutical pollutant erodes among-individual phenotypic variation in a fish, Environmental Pollution 263 (2020) 114450. https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.114450.

[6] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, Science of The Total Environment 473–474 (2014) 619–641. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.12.065.

[7] J. Wang, S. Wang, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review, J Environ Manage 182 (2016) 620–640. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049.

[8] Y. Yang, Y.S. Ok, K.H. Kim, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review, Science of The Total Environment 596–597 (2017) 303–320. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.04.102.

[9] B.M. Sharma, J. Bečanová, M. Scheringer, A. Sharma, G.K. Bharat, P.G. Whitehead, J. Klánová, L. Nizzetto, Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial

sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India, Science of The Total Environment 646 (2019) 1459–1467. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.07.235.

[10] P. Barathe, K. Kaur, S. Reddy, V. Shriram, V. Kumar, Antibiotic pollution and associated antimicrobial resistance in the environment, Journal of Hazardous Materials Letters 5 (2024) 100–105. https://doi.org/10.1016/j.hazl.2024.100105.

[11] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, Desalination 239 (2009) 229–246. https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2008.03.020.

[12] P. Bottoni, S. Caroli, A.B. Caracciolo, Pharmaceuticals as priority water contaminants, Toxicol Environ Chem 92 (2010) 549–565. https://doi.org/10.1080/02772241003614320.

[13] J. Choina, H. Kosslick, Ch. Fischer, G.-U. Flechsig, L. Frunza, A. Schulz, Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst, Appl Catal B 129 (2013) 589–598. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.09.053.

[14] N. Pérez-Lemus, R. López-Serna, S.I. Pérez-Elvira, E. Barrado, Analytical methodologies for the determination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in sewage sludge: A critical review, Anal Chim Acta 1083 (2019) 19–40. https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.06.044.

[15] L. Rodríguez-González, A. Núñez-Delgado, E. Álvarez-Rodríguez, E. García-Campos, Á. Martín, M. Díaz-Raviña, M. Arias-Estévez, D. Fernández-Calviño, V. Santás-Miguel, Effects of ciprofloxacin, trimethoprim, and amoxicillin on microbial structure and growth as emerging pollutants reaching crop soils, Environ Res 214 (2022) 113916. https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.113916.

[16] G. Mceneff, W. Schmidt, B. Quinn, Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Short Summary of Current Knowledge and the Potential Impacts on Aquatic Biota and Humans, (2014). https://www.epa.ie/publications/research/water/Research-142-Report-FINAL.pdf (accessed September 16, 2023).

[17] J. Martín, M. del M. Orta, S. Medina-Carrasco, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Evaluation of a modified mica and montmorillonite for the adsorption of ibuprofen from aqueous media, Appl Clay Sci 171 (2019) 29–37. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.02.002.

[18] D. Kolpin, E. Furlong, M. Meyer, E. Michael Thurman, S. Zaugg, E. Michael, Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance, Contaminants in U.S. Streams (1999). https://doi.org/10.1021/es011055j.

[19] T. Brodin, S. Piovano, J. Fick, J. Klaminder, M. Heynen, M. Jonsson, Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic systems—impacts through behavioural alterations, Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 369 (2014). https://doi.org/10.1098/RSTB.2013.0580.

[20] J.M. Martin, M.G. Bertram, P.J. Blanchfield, J.A. Brand, T. Brodin, B.W. Brooks, D. Cerveny, M. Lagisz, I.Y. Ligocki, M. Michelangeli, S. Nakagawa, J.T. Orford, J. Sundin, H. Tan, B.B.M. Wong, E.S. McCallum, Evidence of the impacts of pharmaceuticals on aquatic animal behaviour: a systematic map protocol, Environ Evid 10 (2021) 1–10. https://doi.org/10.1186/S13750-021-00241-Z/FIGURES/2.

[21] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C.U. Pittman, D. Mohan, Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods, Chem Rev 119 (2019) 3510–3673. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299.

[22] H.W. Leung, T.B. Minh, M.B. Murphy, J.C.W. Lam, M.K. So, M. Martin, P.K.S. Lam, B.J. Richardson, Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China, Environ Int 42 (2012) 1–9. https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2011.03.004.

[23] K. Ikehata, N. Jodeiri Naghashkar, M. Gamal El-Din, Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, Https://Doi.Org/10.1080/01919510600985937 28 (2007) 353–414. https://doi.org/10.1080/01919510600985937.

[24] Y.L. Wang, S. Zhang, Y.F. Zhao, J. Bedia, J.J. Rodriguez, C. Belver, UiO-66-based metal organic frameworks for the photodegradation of acetaminophen under simulated solar irradiation, J Environ Chem Eng 9 (2021) 106087. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106087.

[25] D.A. Pino Sandoval, DETERMINACIÓN DE FÁRMACOS EN AGUA RESIDUAL HOSPITALARIA Y APLICACIÓN DEL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA SOLAR PARA SU DEGRADACIÓN, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN, 2018. http://eprints.uanl.mx/17074/1/1080252220.pdf (accessed July 16, 2025).

[26] J.O. Tijani, O.O. Fatoba, L.F. Petrik, A Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds: Sources, Effects, Removal, and Detections, Water Air Soil Pollut 224 (2013). https://doi.org/10.1007/S11270-013-1770-3.

[27] L. Yin, B. Wang, H. Yuan, S. Deng, J. Huang, Y. Wang, G. Yu, Pay special attention to the transformation products of PPCPs in environment, Emerg Contam 3 (2017) 69–75. https://doi.org/10.1016/J.EMCON.2017.04.001.

[28] R. Hernández-Tenorio, E. González-Juárez, J.L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, A. Hernández-Ramírez, Review of occurrence of pharmaceuticals worldwide for estimating concentration ranges in aquatic environments at the end of the last decade, Journal of Hazardous Materials Advances 8 (2022) 100172. https://doi.org/10.1016/J.HAZADV.2022.100172.

[29] T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, Toxicol Lett 131 (2002) 5–17. https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3.

[30] R.R. Singh, A. Lai, J. Krier, T. Kondić, P. Diderich, E.L. Schymanski, Occurrence and Distribution of Pharmaceuticals and Their Transformation Products in Luxembourgish Surface Waters, ACS Environmental Au 1 (2021) 58–70. https://doi.org/10.1021/ACSENVIRONAU.1C00008/SUPPL_FILE/VG1C00008_SI_001.XLSX.

[31] B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lützhøft, S.E. Jørgensen, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review, Chemosphere 36 (1998) 357–393. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8.

[32] K. Kummerer, Resistance in the environment, Journal of Antimicrobial Chemotherapy 54 (2004) 311–320. https://doi.org/10.1093/jac/dkh325.

[33] J. Narvaez, C. Jimenez, PHARMACEUTICAL PRODUCTS IN THE ENVIRONMENT: SOURCES, EFFECTS AND RISKS, Vitae 19 (2012) 92–108. https://doi.org/10.17533/udea.vitae.10865.

[34] Y. Kaya, G. Ersan, I. Vergili, Z.B. Gönder, G. Yilmaz, N. Dizge, C. Aydiner, The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times, J Memb Sci 442 (2013) 72–82. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2013.03.059.

[35] B. Tiwari, Y. Ouarda, P. Drogui, R.D. Tyagi, M.A. Vaudreuil, S. Sauvé, G. Buelna, R. Dubé, Fate of Pharmaceuticals in a Submerged Membrane Bioreactor Treating Hospital Wastewater, Frontiers in Water 3 (2021) 730479. https://doi.org/10.3389/FRWA.2021.730479/BIBTEX.

[36] J. Jiang, J. Guo, Treatment Performance of Municipal Sewage in a Submerged Membrane Bioreactor (SMBR) and Mechanism of Biochar to Reduce Membrane Fouling, Sustainability 2023, Vol. 15, Page 9239 15 (2023) 9239. https://doi.org/10.3390/SU15129239.

[37] J. Radjenović, M. Petrović, D. Barceló, Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and

advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, Water Res 43 (2009) 831–841. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2008.11.043.

[38] E. Sahar, R. Messalem, H. Cikurel, A. Aharoni, A. Brenner, M. Godehardt, M. Jekel, M. Ernst, Fate of antibiotics in activated sludge followed by ultrafiltration (CAS-UF) and in a membrane bioreactor (MBR)., Water Res 45 (2011) 4827–4836. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2011.06.023.

[39] Y. Li, X. Niu, C. Yao, W. Yang, G. Lu, Distribution, Removal, and Risk Assessment of Pharmaceuticals and Their Metabolites in Five Sewage Plants, International Journal of Environmental Research and Public Health 2019, Vol. 16, Page 4729 16 (2019) 4729. https://doi.org/10.3390/IJERPH16234729.

[40] N.N. Roslan, H.L.H. Lau, N.A.A. Suhaimi, N.N.M. Shahri, S.B. Verinda, M. Nur, J.W. Lim, A. Usman, Recent Advances in Advanced Oxidation Processes for Degrading Pharmaceuticals in Wastewater—A Review, Catalysts 2024, Vol. 14, Page 189 14 (2024) 189. https://doi.org/10.3390/CATAL14030189.

[41] Ö. Berkün Olgun, B. Palas, S. Atalay, G. Ersöz, Photocatalytic oxidation and catalytic wet air oxidation of real pharmaceutical wastewater in the presence of Fe and LaFeO3 doped activated carbon catalysts, Chemical Engineering Research and Design 171 (2021) 421–432. https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2021.05.017.

[42] Y. Teng, K. Yao, W. Song, Y. Sun, H. Liu, Z. Liu, Y. Xu, Preparation and Characterization of Cu-Mn-Ce@γ-Al2O3 to Catalyze Ozonation in Coal Chemical Wastewater-Biotreated Effluent, International Journal of Environmental Research and Public Health 2019, Vol. 16, Page 1439 16 (2019) 1439. https://doi.org/10.3390/IJERPH16081439.

[43] Q. Dai, Z. Zhang, T. Zhan, Z.T. Hu, J. Chen, Catalytic Ozonation for the Degradation of 5-Sulfosalicylic Acid with Spinel-Type ZnAl2O4 Prepared by Hydrothermal, Sol-Gel, and Coprecipitation Methods: A Comparison Study, ACS Omega 3 (2018) 6506–6512. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.8B00263/ASSET/IMAGES/LARGE/AO-2018-00263H_0008.JPEG.

[44] Q. Dai, J. Wang, J. Yu, J. Chen, J. Wang, J. Chen, Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO2 nanometer catalyst particles, Appl Catal B 144 (2014) 686–693. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2013.05.072.

[45] Y. Zhao, W. Ding, X. Chen, S. Chen, CeO2-modified monolithic ceramic foams for efficient catalytic ozonation of refractory organic pollutants in a continuous-flow reactor, Catal Sci Technol (2024). https://doi.org/10.1039/D4CY00710G.

[46] V. Arya, L. Philip, Removal of Pharmaceuticals from Water Using Adsorption, Trends in Asian Water Environmental Science and Technology (2017) 105–114. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39259-2_9.

[47] V. Rakić, N. Rajić, A. Daković, A. Auroux, The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin, Microporous and Mesoporous Materials 166 (2013) 185–194. https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2012.04.049.

[48] A. Mojiri, M. Vakili, H. Farraji, S.Q. Aziz, Combined ozone oxidation process and adsorption methods for the removal of acetaminophen and amoxicillin from aqueous solution; kinetic and optimisation, Environ Technol Innov 15 (2019) 100404. https://doi.org/10.1016/J.ETI.2019.100404.

[49] S. Zhang, Y. Wang, Z. Cao, J. Xu, J. Hu, Y. Huang, C. Cui, H. Liu, H. Wang, Simultaneous enhancements of light-harvesting and charge transfer in UiO-67/CdS/rGO composites toward ofloxacin photo-degradation, Chemical Engineering Journal 381 (2020) 122771. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122771.

[50] B.H. Alshammari, K.D. Alanazi, O.A.S. Ahmad, S. Sallam, A.H. Al-Bagawi, A.H. Alsehli, B.M. Alshammari, N.M. El-Metwaly, Tailoring magnetic Sn-MOFs for efficient amoxicillin antibiotic removal through process optimization, RSC Adv 14 (2024) 5875–5892. https://doi.org/10.1039/D3RA08676C.

[51] M. Rigoletto, E. Laurenti, M.L. Tummino, An Overview of Environmental Catalysis Mediated by Hydrogen Peroxide, Catalysts 14 (2024) 267. https://doi.org/10.3390/catal14040267.

[52] A. Corma, H. García, F.X. Llabrés i Xamena, Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis, Chem Rev 110 (2010) 4606–4655. https://doi.org/10.1021/cr9003924.

[53] Y. Wen, M. Feng, P. Zhang, H.-C. Zhou, V.K. Sharma, X. Ma, Metal Organic Frameworks (MOFs) as Photocatalysts for the Degradation of Agricultural Pollutants in Water, ACS ES&T Engineering 1 (2021) 804–826. https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00051.

[54] J.A. Claudio-Rizo, L.F.C. Salazar, T.E. Flores-Guia, D.A. Cabrera-Munguia, Estructuras metal-orgánicas (MOFs) nanoestructuradas para la liberación controlada de fármacos, Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología 14 (2021) 1e–29e. https://doi.org/10.22201/CEIICH.24485691E.2021.26.69634.

[55] A. Abbasnia, A. Zarei, M. Yeganeh, H.R. Sobhi, M. Gholami, A. Esrafili, Removal of tetracycline antibiotics by adsorption and photocatalytic-degradation processes in aqueous solutions using metal organic frameworks (MOFs): A systematic review,

Inorg Chem Commun 145 (2022) 109959. https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2022.109959.

[56] S.D. Cabrera González, Preparación de dispositivos de película delgada en soportes de celulosa basados en redes metal-orgánicas, Universidad de la Laguna, 2021. https://riull.ull.es/xmlui/handle/915/27862 (accessed August 1, 2025).

[57] L. Carina Camargo Orduño, S. Loera Serna, Adsorción de alizarina S en redes metal orgánicas, Revista Tendencias En Docencia e Investigación En Química 7 (2021). www.cd-bioparticles.net/p/9159/hkust-1.

[58] A. Hossein Vahabi, F. Norouzi, E. Sheibani, M. Rahimi-Nasrabadi, Functionalized Zr-UiO-67 metal-organic frameworks: Structural landscape and application, Coord Chem Rev (2021). https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214050.

[59] J. Jiang, Synthesis and Characterization of New Metal-Organic Frameworks for Gas Adsorption Studies and as Solid Superacids, UC Berkeley (2016). https://escholarship.org/uc/item/3ts7p1z5 (accessed March 11, 2024).

[60] C. Du, Z. Zhang, G. Yu, H. Wu, H. Chen, L. Zhou, Y. Zhang, Y. Su, S. Tan, L. Yang, J. Song, S. Wang, A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis, Chemosphere 272 (2021) 129501. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129501.

[61] X.-D. Du, X.-H. Yi, P. Wang, W. Zheng, J. Deng, C.-C. Wang, Robust photocatalytic reduction of Cr(VI) on UiO-66-NH2(Zr/Hf) metal-organic framework membrane under sunlight irradiation, Chemical Engineering Journal 356 (2019) 393–399. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.084.

[62] X. Mu, J. Jiang, F. Chao, Y. Lou, J. Chen, Ligand modification of UiO-66 with an unusual visible light photocatalytic behavior for RhB degradation, Dalton Transactions 47 (2018) 1895–1902. https://doi.org/10.1039/C7DT04477A.

[63] S. Wang, X. Teng, C. Liu, H. Zhu, H. Cheng, J. Yan, L. Wang, Z. Liang, J. Ouyang, Ultrafast piezo-photocatalytic degradation of dye pollutants using UiO-66-NH2(Hf) metal-organic framework-based nanoparticles, Opt Mater (Amst) 147 (2024) 114758. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114758.

[64] Mengdie Wu, Feifan Qi, Ren Qiu, Jing Feng, Xinshui Ren, Shengzhong Rong, Hongkun Ma, Hongzhi Pan, Dong Chang, Electrochemical Detection of Nuciferine in the Lotus Leaf Based on Efficient Catalysis by Zirconium-MOFs, J AOAC Int 105 (2022) 1175–1182. https://doi.org/https://doi.org/10.1093/jaoacint/qsac024.

[65] A. Kumar, A. Swatantra, P. Singh, A. Tarun, G. Shihabudheen, M. Maliyekkal Editors, New Trends in Emerging Environmental Contaminants, Springer Singapore, 2022. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-981-16-8367-1.

[66] F. García-Ávila, A. Zambrano-Jaramillo, C. Velecela-Garay, K. Coronel-Sánchez, L. Valdiviezo-Gonzalez, Effectiveness of membrane technologies in removing emerging contaminants from wastewater: Reverse Osmosis and Nanofiltration, Water Cycle (2024). https://doi.org/10.1016/J.WATCYC.2024.12.004.

[67] W. Sim, K.E. Muambo, J. Choi, S. Park, J.E. Oh, Occurrence, distribution, and prioritization of unregulated emerging contaminants including battery-related chemicals in drinking water systems across South Korea, Science of The Total Environment 967 (2025) 178799. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2025.178799.

[68] Y. Du, T. Tang, D. Song, R. Wang, H. Liu, X. Du, Z. Dang, G. Lu, Prediction of chlorination degradation rate of emerging contaminants based on machine learning models, Environmental Pollution 372 (2025) 125976. https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2025.125976.

[69] K. Kümmerer, Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review, Chemosphere 45 (2001) 957–969. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00144-8.

[70] K. Kümmerer, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges, J Environ Manage 90 (2009) 2354–2366. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2009.01.023.

[71] N. Kaur, Briefing: A new wave of pollution: the challenge of emerging contaminants, Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Civil Engineering (2025) 1–4. https://doi.org/10.1680/JCIEN.25.00039.

[72] A. Chiavola, C. Di Marcantonio, S. Lamberti, A. Frugis, V. Gioia, S. Leoni, M. Spizzirri, A full-scale evaluation of the effects of different disinfection methods on the removal of contaminants of emerging concern, Journal of Water Process Engineering 73 (2025) 107686. https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2025.107686.

[73] R. Kumar, M. Qureshi, D.K. Vishwakarma, N. Al-Ansari, A. Kuriqi, A. Elbeltagi, A. Saraswat, A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering 6 (2022) 100219. https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2022.100219.

[74] D.A. Birkholz, S.M. Stilson, H.S. Elliott, Analysis of Emerging Contaminants in Drinking Water – A Review, Comprehensive Water Quality and Purification (2014) 212–229. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382182-9.00035-9.

[75] S.R. Hughes, P. Kay, L.E. Brown, Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems, Environ Sci Technol 47 (2013) 661–677. https://doi.org/10.1021/ES3030148/ASSET/IMAGES/LARGE/ES-2012-030148_0008.JPEG.

[76] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, Int J Hyg Environ Health 214 (2011) 442–448. https://doi.org/10.1016/J.IJHEH.2011.08.002.

[77] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S.E.A.T.M. van de Zee, C.J. Ritsema, Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management, International Soil and Water Conservation Research 3 (2015) 57–65. https://doi.org/10.1016/J.ISWCR.2015.03.002.

[78] A.R. Bracamontes-Ruelas, D. Ibarra-Rodríguez, J. Rodríguez-Campos, J.B. Velázquez-Fernández, Y. Reyes-Vidal, L. Reynoso-Cuevas, Evaluation of the presence of emerging contaminants in a municipal wastewater treatment plant in Durango, Mexico, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering 11 (2025) 101218. https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2025.101218.

[79] J.C. Lancheros, C.A. Madera-Parra, A. Caselles-Osorio, W.A. Torres-López, X.M. Vargas-Ramírez, Ibuprofen and Naproxen removal from domestic wastewater using a Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland coupled to Ozonation, Ecol Eng 135 (2019) 89–97. https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2019.05.007.

[80] P. Bottoni, S. Caroli, A.B. Caracciolo, Pharmaceuticals as priority water contaminants, Toxicol Environ Chem 92 (2010) 549–565. https://doi.org/10.1080/02772241003614320.

[81] E.A. Serna-Galvis, Y.L. Martínez-Mena, J. Porras, R.A. Torres-Palma, E.A. Serna-Galvis, Y.L. Martínez-Mena, J. Porras, R.A. Torres-Palma, Antibióticos de alto consumo en Colombia, excreción en orina y presencia en aguas residuales - una revisión bibliográfica, Ingeniería y Competitividad 24 (2022). https://doi.org/10.25100/IYC.24I1.11267.

[82] OMS, Controla el uso indebido de antibióticos o los medicamentos no funcionarán, advierten expertos de la OMS, (2023). https://www.who.int/europe/news/item/23-11-2023-control-antibiotic-misuse-or-the-drugs-won-t-work--warn-who-experts (accessed July 16, 2025).

[83] T. Wieczorko Barán, E. Rodríguez Portillo, Fármacos y desreguladores endócrinos en plantas de tratamiento de aguas residuales de ciudades brasileñas, Revista Impacto En Ciencia y Tecnología 2 (2022). https://revistas.uni.edu.py/index.php/impacto/article/view/352/391 (accessed July 16, 2025).

[84] A. Nikolaou, Pharmaceuticals and related compounds as emerging pollutants in water: Analytical aspects, Global Nest Journal 15 (2013) 1–12. https://doi.org/10.30955/GNJ.000969.

[85] A. Marchlewicz, U. Guzik, D. Wojcieszyńska, Over-the-Counter Monocyclic Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Environment - Sources, Risks, Biodegradation, Water Air Soil Pollut 226 (2015) 1–13. https://doi.org/10.1007/S11270-015-2622-0/FIGURES/2.

[86] P. Barathe, K. Kaur, S. Reddy, V. Shriram, V. Kumar, Antibiotic pollution and associated antimicrobial resistance in the environment, Journal of Hazardous Materials Letters 5 (2024) 100105. https://doi.org/10.1016/j.hazl.2024.100105.

[87] A. Cerón-Vivas, G.A. Peñuela Mesa, Environmental risk assessment of pharmaceutical pollutants in the Oro River Sub-basin (Colombia), Environ Res 252 (2024) 118951. https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2024.118951.

[88] S. Vaz, Analytical chemistry applied to emerging pollutants, Analytical Chemistry Applied to Emerging Pollutants (2018) 1–122. https://doi.org/10.1007/978-3-319-74403-2/COVER.

[89] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C.U. Pittman, D. Mohan, Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods, Chem Rev 119 (2019) 3510–3673. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.8B00299.

[90] S.D. Richardson, T.A. Ternes, Water analysis: Emerging contaminants and current issues, Anal Chem 86 (2014) 2813–2848. https://doi.org/10.1021/AC500508T/ASSET/AC500508T.FP.PNG_V03.

[91] D. Barceló, Emerging pollutants in water analysis, TrAC Trends in Analytical Chemistry 22 (2003) xiv–xvi. https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01106-3.

[92] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, Chemosphere 93 (2013) 1268–1287. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.07.059.

[93] V. Sonkar, S.S. Sasidharan, S.C. Jambu, A.K. Rengan, J.-U. Kreft, S. Thatikonda, A multi-endpoint approach to ecotoxicological assessment of wastewater polluted rivers using zebrafish, Environ Res 282 (2025) 121996. https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.121996.

[94] K. Kümmerer, Resistance in the environment, Journal of Antimicrobial Chemotherapy 54 (2004) 311–320. https://doi.org/10.1093/JAC/DKH325.

[95] H. Tan, Impacts of common pharmaceutical pollutants on behaviour and other fitness-related traits in freshwater fish, Monash University, 2023. https://doi.org/10.26180/24571450.v1.

[96] F.-A. Weber, T. Aus der Beek, A. Bergmann, A. Carius, G. Grüttner, S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein, A. Küster, J. Rose, J. Koch-Jugl, H.-C. Stolzenberg, Fármacos en el medio ambiente – la perspectiva global Incidencia, efectos y acción cooperativa potencial bajo el SAICM, 2014. www.umweltbundesamt.de/umweltbundesamt.de/umweltbundesamt (accessed July 21, 2025).

[97] C. Elles-Pérez, M. Guzman-Tordecilla, Y. Ramos, M. Castillo-Ramírez, A. Moreno-Ríos, C. Garzón-Rodríguez, J. Rojas-Solano, Assessment of water quality and emerging pollutants in two fish species from the mallorquin swamp in the Colombian Caribbean, Heliyon 10 (2024) e39005. https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2024.E39005.

[98] F. Ma, D. Liu, 17β-trenbolone, an anabolic-androgenic steroid as well as an environmental hormone, contributes to neurodegeneration, Toxicol Appl Pharmacol 282 (2015) 68–76. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.taap.2014.11.007.

[99] F. Diaz Diaz, Remoción de fármacos emergentes en aguas residuales mediante un biorreactor con biomasa inmovilizada acoplado a un sistema de filtración con membranas sumergidas., Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2020. http://repositorio.imta.mx/bitstream/handle/20.500.12013/2246/T_094.pdf?sequence=1 (accessed July 21, 2025).

[100] A.S. Moreno-Barragán, C.A. Benalcázar-Pozo, A. Bermúdez-del Sol, Contaminación ambiental por productos farmacéuticos y su impacto en la salud humana, Revista de Ciencias Médicas de Pinar Del Río 27 (2023). http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1561-31942023000400021 (accessed July 21, 2025).

[101] M. Parolini, Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review, Science of The Total Environment 740 (2020) 140043. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.140043.

[102] D. Wojcieszyńska, H. Guzik, U. Guzik, Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the era of the Covid-19 pandemic in the context of the human and the environment, Science of The Total Environment 834 (2022) 155317. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.155317.

[103] C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery, Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants –

Conception of a database and first results, Environmental Pollution 157 (2009) 1721–1726. https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2008.11.045.

[104] C. Salazar Montenegro, Efectos tóxicos derivados de la contaminación ambiental por fármacos. Revisión de alcance, Tesis, Universidad Nacional de Colombia, 2023. https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/85252 (accessed July 21, 2025).

[105] M. Alzola-Andrés, S. Domingo-Echaburu, M. Nogales-Garcia, I. Palacios-Zabalza, A. Urrutia-Losada, L. Arteche-Elguizabal, A. Lopez de Torre Querejazu, A. Quintana Basterra, G. Orive, U. Lertxundi, El impacto ambiental de los medicamentos: una mirada desde la farmacia hospitalaria, Farmacia Hospitalaria 48 (2024) S13–S20. https://doi.org/10.1016/J.FARMA.2023.09.010.

[106] J. Choina, H. Kosslick, Ch. Fischer, G.-U. Flechsig, L. Frunza, A. Schulz, Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst, Appl Catal B 129 (2013) 589–598. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.053.

[107] A.M. Botero-Coy, D. Martínez-Pachón, C. Boix, R.J. Rincón, N. Castillo, L.P. Arias-Marín, L. Manrique-Losada, R. Torres-Palma, A. Moncayo-Lasso, F. Hernández, 'An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater,' Science of The Total Environment 642 (2018) 842–853. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.06.088.

[108] D. Martínez-Pachón, R.A. Echeverry-Gallego, E.A. Serna-Galvis, J.M. Villarreal, A.M. Botero-Coy, F. Hernández, R.A. Torres-Palma, A. Moncayo-Lasso, Treatment of wastewater effluents from Bogotá – Colombia by the photo-electro-Fenton process: Elimination of bacteria and pharmaceutical, Science of The Total Environment 772 (2021) 144890. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.144890.

[109] E.M. Jiménez-Bambague, C.A. Madera-Parra, F. Machuca-Martinez, The occurrence of emerging compounds in real urban wastewater before and after the COVID-19 pandemic in Cali, Colombia, Curr Opin Environ Sci Health 33 (2023) 100457. https://doi.org/10.1016/J.COESH.2023.100457.

[110] F. Hernández, M. Ibáñez, T. Portoles, A. Hidalgo-Troya, J.D. Ramírez, M.A. Paredes, A.F. Hidalgo, A.M. García, L.A. Galeano, High resolution mass spectrometry-based screening for the comprehensive investigation of organic micropollutants in surface water and wastewater from Pasto city, Colombian Andean highlands, Science of The Total Environment 922 (2024) 171293. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2024.171293.

[111] D.A. Martín Escobar, CONTAMINANTES EMERGENTES: ORIGEN Y DESTINO, Tesis de Maestría, Universidad Rey Juan Carlos, 2019.

https://ebuah.uah.es/dspace/bitstream/handle/10017/41874/TFM_Martin_Escobar_2019.pdf?sequence=1 (accessed July 20, 2025).

[112] UE, DECISIÓN DE EJECUCIÓN (UE) 2025/439 DE LA COMISIÓN , Lista de Observación de Sustancias a Efectos de Seguimiento a Nivel de La Unión, de Conformidad Con El Artículo 8 Ter de La Directiva 2008/105/CE (2025) 1–6. https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/contaminantes-emergentes-1/lista-de-observaci%C3%B3n/L00001-00006.pdf (accessed July 20, 2025).

[113] El Espectador, Colombia consume ibuprofeno en exceso, (2014). https://www.elespectador.com/salud/colombia-consume-ibuprofeno-en-exceso-article-506051/ (accessed October 12, 2024).

[114] Z. Wang, V. Srivastava, I. Ambat, Z. Safaei, M. Sillanpää, Degradation of Ibuprofen by UV-LED/catalytic advanced oxidation process, Journal of Water Process Engineering 31 (2019) 100808. https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2019.100808.

[115] Y. Ma, X. Zhang, Z. Zhu, Y. Wang, J. Gao, P. Cui, Process intensification and waste minimization for ibuprofen synthesis process, J Clean Prod 194 (2018) 396–405. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.05.131.

[116] Y.A. Londoño, G.A. Peñuela, Biological Removal of Different Concentrations of Ibuprofen and Methylparaben in a Sequencing Batch Reactor (SBR), . . Water, Air, & Soil Pollution 226 (2015). https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11270-015-2654-5.

[117] S. Shanavas, A. Priyadharsan, E.I. Gkanas, R. Acevedo, P.M. Anbarasan, High efficient catalytic degradation of tetracycline and ibuprofen using visible light driven novel Cu/Bi2Ti2O7/rGO nanocomposite: Kinetics, intermediates and mechanism, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 72 (2019) 512–528. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.01.008.

[118] BASF, Información técnica: Lisinato de ibuprofeno racémico y Dihidrato de ibuprofeno sódico, Información Técnica (n.d.). www.pharma.basf.com (accessed July 22, 2025).

[119] A. Ziylan, N.H. Ince, The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes, J Hazard Mater 187 (2011) 24–36. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2011.01.057.

[120] S. Chopra, D. Kumar, Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation, Heliyon 6 (2020) e04087.

https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2020.E04087/ASSET/74F69561-899B-42B5-BDF2-7D75CE9330C6/MAIN.ASSETS/GR3.JPG.

[121] C.M. Dorati, P.M. Buschiazzo, G.H. Marín, H.O. Buschiazzo, R. Rojas-Cortés, M.J.A. Arvez, J.M. Cardozo, D. Marin, G.I.H. de Hernández, N.L. Maldonado, H.M. Piva, J. Rego, S. Dussault, L.P. Velandia, A. Porrás, J.L. Castro, Indicadores de prescripción racional de medicamentos: factibilidad de aplicación en instituciones de las Américas, Revista Panamericana de Salud Pública 45 (2021). https://doi.org/10.26633/RPSP.2021.152.

[122] P.J. Saturno-Hernández, O. Poblano-Verástegui, O. Acosta-Ruiz, A.C. Bautista-Morales, P.M. Gómez-Cortez, J.L. Alcántara-Zamora, L.M. Gutiérrez-Robledo, Potentially inappropriate prescribing in older adults in Mexico, Rev Saude Publica 55 (2021) 80. https://doi.org/10.11606/S1518-8787.2021055003311O.

[123] D. Bora, Ibuprofen Market Size, Growth, Trends & Demand Report by 2033, (2024). https://straitsresearch.com/report/ibuprofen-market (accessed July 22, 2025).

[124] Melek Koç Keşir, Zekeriya Bıyıklıoğlu, Peripherally tetra-substituted zinc (II) phthalocyanine sensitized TiO2 composite: Monitoring with tandem LC/MS and photocatalytic degradation of amoxicillin, J Organomet Chem 1005 (2024) 122969. https://doi.org/10.1016/J.JORGANCHEM.2023.122969.

[125] L.M. Ariza, B. Ochoa, H.D. Shewade, J.K. Edwards, J.T. Trujillo, C.M. Cuellar, J. Rodríguez, K. Hann, M. Sanchez, Adherence to guidelines on the use of amoxicillin for treatment of ambulatory pneumonia in children younger than 5 years, Colombia, 2017–2019, Rev Panam Salud Publica 47 (2023). https://doi.org/10.26633/RPSP.2023.52.

[126] Data Bridge - Market reserch, Cuota de mercado de la Amoxicilina, Mercado Mundial de Amoxicilina: Tendencias de La Industria y Pronóstico Hasta 2029 (2022). https://www.databridgemarketresearch.com/es/reports/global-amoxicillin-market (accessed July 22, 2025).

[127] Business Research Insights, Cuota de mercado de amoxicilina sodio, crecimiento, pronóstico [2025 - 2033], Tamaño Del Mercado, Participación, Crecimiento y Análisis de La Industria de Amoxicilina, Por Tipo (Cápsula, Tableta e Inyección), Por Aplicación (Farmacia Hospitalaria, Farmacia Minorista y Farmacia En Línea) y Información Regional y Se Pronostican Hast… (2024). https://www.businessresearchinsights.com/es/market-reports/amoxicillin-sodium-market-114723 (accessed July 22, 2025).

[128] J.P. Candido, S.J. Andrade, A.L. Fonseca, F.S. Silva, M.R.A. Silva, M.M. Kondo, Ibuprofen removal by heterogeneous photocatalysis and ecotoxicological

evaluation of the treated solutions, Environmental Science and Pollution Research 23 (2016) 19911–19920. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6947-z.

[129] C. Tixier, H.P. Singer, S. Oellers, S.R. Müller, Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters, Environ Sci Technol 37 (2003) 1061–1068. https://doi.org/10.1021/es025834r.

[130] J. Roig Bondia, Eliminación de contaminantes emergentes mediante humedales artificiales como sistema alternativo o complementario a un tratamiento de aguas convencional, Universidad Politécnica de Valencia, 2014. https://riunet.upv.es/handle/10251/44470 (accessed July 23, 2025).

[131] Z. Li, J. Wang, J. Chang, B. Fu, H. Wang, Insight into advanced oxidation processes for the degradation of fluoroquinolone antibiotics: Removal, mechanism, and influencing factors, Science of The Total Environment 857 (2023) 159172. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.159172.

[132] D. Li, W. Zhang, Y. Huang, H. Feng, Z. Wang, Z. Yang, J. Chen, X. Zhang, G. Zhang, Y. Chen, Visible light-induced catalytic performance of composite photocatalyst synthesized with nanomaterials WO 3 and two-dimensional ultrathin g-C 3 N 4, Water Science & Technology 88 (1910). https://doi.org/10.2166/wst.2023.313.

[133] M.G. Valladares-Cisneros, C. Valerio Cárdenas, P. de la Cruz Burelo, R.M. Melgoza Alemán, Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales, Revista Ingenierías Universidad de Medellín 16 (2017) 55–73. https://doi.org/10.22395/rium.v16n31a3.

[134] I.M. Oliveira, A. Borges, F. Borges, M. Simões, Repurposing ibuprofen to control Staphylococcus aureus biofilms, Eur J Med Chem 166 (2019) 197–205. https://doi.org/10.1016/J.EJMECH.2019.01.046.

[135] R.A. Ramírez Moriano, Comportamiento de la adsorción de iones (en soluciones acuosas) de lantano, cerio, y europio en adsorbentes orgánicos: revisión de estudios cinéticos, isotérmicos y termodinámicos., 2021. http://repositoriodspace.unipamplona.edu.co/jspui/bitstream/20.500.12744/5547/1/Ram%C3%ADrez_2021_TG.pdf (accessed September 12, 2025).

[136] S. Castro, R. Cerda, N. Betanco, F. Canelo, X. López, A. García, M. Benavente., Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd(II), Ni(II) y Cr(VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre, (2013) 56–68. https://camjol.info/index.php/NEXO/article/view/1285/1111 (accessed July 16, 2025).

[137] R. Ragadhita, A. Bayu, D. Nandiyanto, Curcumin adsorption on zinc imidazole framework-8 particles: isotherm adsorption using langmuir, freundlich, temkin, and dubinin-radushkevich models, Journal of Engineering Science and Technology 17 (2022) 1078–1089. https://jestec.taylors.edu.my/Vol%2017%20Issue%202%20April%20%202022/17_2_19.pdf (accessed July 16, 2025).

[138] F.A. Vega, E.F. Covelo, M.L. Andrade, Applying freundlich, langmuir and Temkim Models in cu and pb soil sorption experiments, Spanish Journal of Soil Science 1 (2011) 20–37. https://doi.org/10.3232/SJSS.2011.V1.N1.02.

[139] J. Wang, X. Guo, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, J Hazard Mater 390 (2020) 122156. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122156.

[140] S. Chowdhury, P. Das, Mechanistic, kinetic, and thermodynamic evaluation of adsorption of hazardous Malachite Green onto conch shell powde, Sep Sci Technol 46 (2011) 1966–1976. https://doi.org/10.1080/01496395.2011.584930;JOURNAL:JOURNAL:LSST19;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:LSST20;WGROUP:STRING:PUBLICATION.

[141] H. Qiu, L. Lv, B.C. Pan, Q.J. Zhang, W.M. Zhang, Q.X. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, Journal of Zhejiang University: Science A 10 (2009) 716–724. https://doi.org/10.1631/JZUS.A0820524/METRICS.

[142] L.C. Paredes-Quevedo, C. González-Caicedo, J.A. Torres-Luna, J.G. Carriazo, Removal of a Textile Azo-Dye (Basic Red 46) in Water by Efficient Adsorption on a Natural Clay, Water Air Soil Pollut 232 (2021) 1–19. https://doi.org/10.1007/S11270-020-04968-2/METRICS.

[143] N. Sultana, P. Priyadarshini, K. Parida, UiO-66-NH 2 and its functional nanohybrids: unlocking photocatalytic potential for clean energy and environmental remediation, Sustain Energy Fuels (2025). https://doi.org/10.1039/D5SE00150A.

[144] A. Esmaeili Nasrabadi, B. Ramavandi, Z. Bonyadi, Review on the utilization of metal organic frameworks (MOFs) for eliminating ibuprofen and naproxen from water sources, Environmental Science and Pollution Research 2025 (2025) 1–23. https://doi.org/10.1007/S11356-025-36165-1.

[145] S. Sağlam, F.N. Türk, H. Arslanoğlu, Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption: Review, J Environ Chem Eng 11 (2023). https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110568.

[146] C.A. Delgado-Vargas, J.S. Barreneche-Vasquez, N.G. Cógua, A.M. Botero-Coy, F. Hernández, D. Martínez-Pachón, A. Moncayo-Lasso, Optimization and application of a continuous flow photo-electro-Fenton system for the removal of

pharmaceutical active compounds detected in irrigation water of Bogotá – Savanna (Colombia) Crops, J Environ Chem Eng 11 (2023) 111030. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.111030.

[147] M. Rodríguez Peña, C.E. Barrera Díaz, Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua, © Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, 2020. https://core.ac.uk/download/344751791.pdf (accessed July 25, 2025).

[148] R. Singh, A. Sinha, A critical review of recent advancements in the photocatalysis process, mechanism, and degradation pathways for the removal of phthalates from the contaminated water matrix, J Environ Manage 377 (2025) 124663. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2025.124663.

[149] J.S. Triviño-Pineda, J.E. Sánchez Ramírez, Wastewater treatment systems in Colombia: A systematic review of advanced oxidation processes for the removal of microbial agents, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering 8 (2023) 100470. https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2023.100470.

[150] M. Ferre, M.J. Moya-Llamas, E. Dominguez, N. Ortuño, D. Prats, Advanced Oxidation Processes and Adsorption Technologies for the Removal of Organic Azo Compounds: UV, H2O2, and GAC, Water (Basel) 17 (2025) 212. https://doi.org/10.3390/W17020212.

[151] A. Della-Flora, M.L. Wilde, D. Lima, E.C. Lima, C. Sirtori, Combination of tertiary solar photo-Fenton and adsorption processes in the treatment of hospital wastewater: The removal of pharmaceuticals and their transformation products, J Environ Chem Eng 9 (2021) 105666. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105666.

[152] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, M. Dezotti, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, J Hazard Mater 149 (2007) 631–642. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.07.073.

[153] M.S. Lucas, J.A. Peres, Removal of Emerging Contaminants by Fenton and UV-Driven Advanced Oxidation Processes, Water Air Soil Pollut 226 (2015). https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11270-015-2534-z.

[154] F. Audino, J. Arboleda, M. Petrovic, R.G. Cudinach, S.S. Pérez, Pharmaceuticals Removal by Ozone and Electro-Oxidation in Combination with Biological Treatment, Water (Basel) 15 (2023) 3180. https://doi.org/10.3390/W15183180.

[155] A.A.S. Maya, P. Akhtar, M.A. Hossen, M.J. Alam, H. AlMohamadi, Y. Ahmed, Heterogeneous Fenton-assisted antibiotic removal from wastewater: Effect of FeWO4 nanomaterial morphology across four Fenton processes, Water Res X 29 (2025) 100354. https://doi.org/10.1016/J.WROA.2025.100354.

[156] I. Carra, J.L. Casas López, L. Santos-Juanes, S. Malato, J.A. Sánchez Pérez, Iron dosage as a strategy to operate the photo-Fenton process at initial neutral pH, Chemical Engineering Journal 224 (2013) 67–74. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.09.065.

[157] L.I. Castaño, Revisión sistemática del proceso de degradación de contaminantes orgánicos persistentes en aguas residuales, provenientes de la industria farmacéutica por fotocatálisis, Universidad Nacional Abierta y a Distancia - UNAD, 2020. https://repository.unad.edu.co/bitstream/handle/10596/36791/licastano.pdf?sequence=3 (accessed July 22, 2025).

[158] Y. An, L. Wang, W. Jiang, X. Lv, G. Yuan, X. Hang, H. Pang, Metal–organic framework-based materials for photocatalytic overall water splitting: Status and prospects, Polyoxometalates (2023) 9140030. https://doi.org/10.26599/POM.2023.9140030.

[159] N. Sultana, P. Priyadarshini, K. Parida, UiO-66-NH2 and its functional nanohybrids: unlocking photocatalytic potential for clean energy and environmental remediation, Sustain Energy Fuels 9 (2025) 3458–3494. https://doi.org/10.1039/D5SE00150A.

[160] C. Martínez Castillo, Diseño de un reactor fotocatalítico para la degradación de contaminantes emergentes presentes en el efluente de una Estación Depuradora de Aguas Residuales, Universitat Jaume I, 2020. https://core.ac.uk/download/344689746.pdf (accessed July 22, 2025).

[161] J.F. Góngora, P. Elizondo, A. Hernández-Ramírez, Photocatalytic degradation of ibuprofen using TiO2 sensitized by Ru(ii) polyaza complexes, Photochemical and Photobiological Sciences 16 (2017) 31–37. https://doi.org/10.1039/c6pp00222f.

[162] M.H. Abdurahman, B. Rhimi, S.A. El-Khodary, A.Z. Abdullah, P. Okoye, M.R. Asghar, Q. Liu, Structural tailoring of metal–organic frameworks for photocatalytic degradation of contaminant emergence concern: recent advances and perspectives, Sep Purif Technol 376 (2025) 134016. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2025.134016.

[163] Y. He, B. Chen, Metal-Organic Frameworks: Frameworks Containing Open Sites, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry (2014) 1–23. https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2213.

[164] F. Gándara, Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades, Anales de La Real Sociedad Española de Química 108 (2012) 190–196.

[165] A.J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T.C. Wang, J.T. Hupp, O.K. Farha, Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks, Nat Rev Mater 1 (2016) 1–15. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.18.

[166] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal-organic frameworks: A new class of porous materials, Microporous and Mesoporous Materials 73 (2004) 3–14. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034.

[167] X.L. Ni, J. Liu, Y.Y. Liu, K. Leus, H. Depauw, A.J. Wang, P. Van Der Voort, J. Zhang, Y.K. Hu, Synthesis, characterization and catalytic performance of Mo based metal- organic frameworks in the epoxidation of propylene by cumene hydroperoxide, Chinese Chemical Letters 28 (2017) 1057–1061. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2017.01.020.

[168] T. Ríos Carvajal, Síntesis y caracterización de redes metal--orgánicas (MOF) a partir de ligantes orgánicos tipo Fenilenvinileno modificados con grupos electrodonores, Universidad Nacional de Colombia, 2014. https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/52813 (accessed December 10, 2025).

[169] K. Leus, I. Muylaert, V. Van Speybroeck, G.B. Marin, P. Van Der Voort, A coordinative saturated vanadium containing metal organic framework that shows a remarkable catalytic activity, Elsevier B.V., 2010. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75053-9.

[170] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.Y. Su, Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis, Chem Soc Rev 43 (2014) 6011–6061. https://doi.org/10.1039/c4cs00094c.

[171] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate, J Am Chem Soc 131 (2009) 10857–10859. https://doi.org/10.1021/ja903726m.

[172] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, Luminescent functional metal-organic frameworks, Chem Rev 112 (2012) 1126–1162. https://doi.org/10.1021/CR200101D.

[173] J. Heine, K. Müller-Buschbaum, Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks, Chem Soc Rev 42 (2013) 9232–9242. https://doi.org/10.1039/C3CS60232J.

[174] J. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, Metal-organic framework materials as catalysts, Chem Soc Rev 38 (2009) 1450–1459. https://doi.org/10.1039/b807080f.

[175] Z.M. Rojas, Estructuras metal orgánicas de titanio (MIL-125 y MIL-125-NH 2): síntesis, caracterización y evaluación de la actividad en procesos fotocatalíticos, 2017.

[176] Y. Sun, H.C. Zhou, Recent progress in the synthesis of metal–organic frameworks, Sci Technol Adv Mater 16 (2015) 54202. https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/5/054202.

[177] K.I. Bautista Cano, Degradación fotocatalítica de una mezcla de productos de cuidado personal en medio acuoso bajo radiación solar simulada empleando el catalizador UiO-67/g-C3N4, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2022. http://eprints.uanl.mx/id/eprint/25237 (accessed March 8, 2024).

[178] N.A. El-Mahdy, S.R.H. El-Gharkawy, M.A. Akl, Concurrent photocatalytic degradation of organic pollutants using smart magnetically cellulose-based metal organic framework nanocomposite, Sci Rep 15 (2025) 1–33. https://doi.org/10.1038/S41598-025-03256-5;SUBJMETA=11,169,638,639,898,92;KWRD=ANALYTICAL+CHEMISTRY,CHEMICAL+BIOLOGY,CHEMICAL+ENGINEERING,ENVIRONMENTAL+CHEMISTRY.

[179] T.D. Doan, N.N. Vu, T.L.G. Hoang, P. Nguyen-Tri, Metal-organic framework (MOF)-based materials for photocatalytic antibacterial applications, Coord Chem Rev 523 (2025) 216298. https://doi.org/10.1016/J.CCR.2024.216298.

[180] D. Chen, Y.T. Zheng, N.Y. Huang, Q. Xu, Metal-organic framework composites for photocatalysis, EnergyChem 6 (2024) 100115. https://doi.org/10.1016/J.ENCHEM.2023.100115.

[181] J. Gao, Q. Huang, Y. Wu, Y.Q. Lan, B. Chen, Metal–Organic Frameworks for Photo/Electrocatalysis, Advanced Energy and Sustainability Research 2 (2021) 2100033. https://doi.org/10.1002/AESR.202100033;SUBPAGE:STRING:FULL.

[182] Y. An, Y. Liu, H. Bian, Z. Wang, P. Wang, Z. Zheng, Y. Dai, M.-H. Whangbo, B. Huang, Improving the photocatalytic hydrogen evolution of UiO-67 by incorporating Ce 4+-coordinated bipyridinedicarboxylate ligands, (2019). https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.07.030.

[183] M. Gutierrez, B. Cohen, F. Sánchez, A. Douhal, Photochemistry of Zr-based MOFs: ligand-to-cluster charge transfer, energy transfer and excimer formation, what else is there?, Physical Chemistry Chemical Physics 18 (2016) 27761–27774. https://doi.org/10.1039/C6CP03791G.

[184] M. Chalermnon, S.R. Thomas, J.M. Chin, M.R. Reithofer, Rational design of metal–organic frameworks (MOFs) as hosts for nanoparticles in catalytic applications: concepts, strategies, and emerging trends, Inorg Chem Front (2025). https://doi.org/10.1039/D5QI01201E.

[185] I. Rincón, J. García-González, S. Rojas, Redes metal-orgánicas como agentes prometedores en remediación ambiental, La Revista de La Real Sociedad Española de Química 119 (2023) 1–9. https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/8869677.pdf (accessed July 23, 2025).

[186] T. Li, Y. Li, J. Mao, Transition metal supported UiO-67 materials and their applications in catalysis, Front Chem 13 (2025) 1596868. https://doi.org/10.3389/FCHEM.2025.1596868.

[187] Y. Sun, UiO-66 Metal-Organic Framework Membranes: Structural Engineering for Separation Applications, Membranes 2025, Vol. 15, Page 8 15 (2025) 8. https://doi.org/10.3390/MEMBRANES15010008.

[188] L. Paseta Martínez, Desarrollo de membranas nanocompuestas de película delgada basadas en materiales metal-orgánicos porosos y grafeno para su aplicación en nanofiltración, Universidad de Zaragoza, 2021. http://zaguan.unizar.es (accessed August 3, 2025).

[189] S.C. Moore, I.L. Hubble, A.L. Ritchie, J.E. Barzach, M.L. Sarazen, UiO(Zr)-based MOF catalysts for light-driven aqueous pollutant degradation, React Chem Eng 9 (2024) 2333–2344. https://doi.org/10.1039/D4RE00172A.

[190] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, J Am Chem Soc 130 (2008) 13850–13851. https://doi.org/10.1021/JA8057953/SUPPL_FILE/JA8057953_SI_001.PDF.

[191] J. Long, S. Wang, Z. Ding, S. Wang, Y. Zhou, L. Huang, X. Wanga, Amine-functionalized zirconium metal–organic framework as efficient visible-light photocatalyst for aerobic organic transformations, Chemical Communications 48 (2012) 11656–11658. https://doi.org/10.1039/C2CC34620F.

[192] X.D. Du, X.H. Yi, P. Wang, W. Zheng, J. Deng, C.C. Wang, Robust photocatalytic reduction of Cr(VI) on UiO-66-NH2(Zr/Hf) metal-organic framework membrane under sunlight irradiation, Chemical Engineering Journal 356 (2019) 393–399. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.09.084.

[193] X. Mu, J. Jiang, F. Chao, Y. Lou, J. Chen, Ligand modification of UiO-66 with an unusual visible light photocatalytic behavior for RhB degradation, Dalton Transactions 47 (2018) 1895–1902. https://doi.org/10.1039/C7DT04477A.

[194] C. Du, Z. Zhang, G. Yu, H. Wu, H. Chen, L. Zhou, Y. Zhang, Y. Su, S. Tan, L. Yang, J. Song, S. Wang, A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis, Chemosphere 272 (2021) 129501. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129501.

[195] S. Wang, X. Teng, C. Liu, H. Zhu, H. Cheng, J. Yan, L. Wang, Z. Liang, J. Ouyang, Ultrafast piezo-photocatalytic degradation of dye pollutants using UiO-66-NH2(Hf) metal-organic framework-based nanoparticles, Opt Mater (Amst) 147 (2024) 114758. https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2023.114758.

[196] Y.L. Wang, S. Zhang, Y.F. Zhao, J. Bedia, J.J. Rodriguez, C. Belver, UiO-66-based metal organic frameworks for the photodegradation of acetaminophen under simulated solar irradiation, J Environ Chem Eng 9 (2021) 106087. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106087.

[197] Q. Du, P. Wu, Y. Sun, J. Zhang, H. He, Selective photodegradation of tetracycline by molecularly imprinted ZnO@NH2-UiO-66 composites, Chemical Engineering Journal 390 (2020) 124614. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124614.

[198] M. Peñas-Garzón, M.J. Sampaio, Y.L. Wang, J. Bedia, J.J. Rodriguez, C. Belver, C.G. Silva, J.L. Faria, Solar photocatalytic degradation of parabens using UiO-66-NH2, Sep Purif Technol 286 (2022) 120467. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120467.

[199] S. Zhang, Y. Wang, Z. Cao, J. Xu, J. Hu, Y. Huang, C. Cui, H. Liu, H. Wang, Simultaneous enhancements of light-harvesting and charge transfer in UiO-67/CdS/rGO composites toward ofloxacin photo-degradation, Chemical Engineering Journal 381 (2020) 122771. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122771.

[200] Yang An, Yuanyuan Liu, Hongtao Bian, Zeyan Wang, Peng Wang, Zhaoke Zheng, Ying Dai, Myung-Hwan Whangbo, Baibiao Huang, Improving the photocatalytic hydrogen evolution of UiO-67 by incorporating Ce4+-coordinated bipyridinedicarboxylate ligands, Sci Bull (Beijing) 64 (2019). https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.07.030.

[201] A. Iqbal, H. Ullah, M. Iqbal, M.S. Khan, R.S. Ullah, Z. Gul, R. Rehman, A.A. Altaf, S. Ullah, MOF UiO-66 and its composites: design strategies and applications in drug and antibiotic removal, Environmental Science and Pollution Research (2025). https://doi.org/10.1007/S11356-025-35922-6.

[202] D. Haldar, P. Duarah, K. Purkait, MOFs for the treatment of arsenic, fluoride and iron contaminated drinking water: A review, (2020). https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126388.

[203] L. Liu, W. Cui, C. Lu, A. Zain, W. Zhang, G. Shen, S. Hu, X. Qian, Analyzing the adsorptive behavior of Amoxicillin on four Zr-MOFs nanoparticles: Functional groups dependence of adsorption performance and mechanisms, J Environ Manage 268 (2020) 110630. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110630.

[204] T. Shuxian, Y. Wang, P. He, Y. Wang, G. Wei, Recent Advances in Metal–Organic Framework (MOF)-Based Composites for Organic Effluent Remediation, Materials 17 (2024) 2660. https://doi.org/10.3390/ma17112660.

[205] R. Dai, H. Guo, C.Y. Tang, M. Chen, J. Li, Z. Wang, Hydrophilic Selective Nanochannels Created by Metal Organic Frameworks in Nanofiltration Membranes Enhance Rejection of Hydrophobic Endocrine-Disrupting Compounds, Environ Sci Technol 53 (2019) 13776–13783. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05343.

[206] Y. Cheng, S.J. Datta, S. Zhou, J. Jia, O. Shekhah, M. Eddaoudi, Advances in metal–organic framework-based membranes, Chem Soc Rev 51 (2022) 8300–8350. https://doi.org/10.1039/D2CS00031H.

[207] S. Daliran, A.R. Oveisi, C.W. Kung, U. Sen, A. Dhakshinamoorthy, C.H. Chuang, M. Khajeh, M. Erkartal, J.T. Hupp, Defect-enabling zirconium-based metal–organic frameworks for energy and environmental remediation applications, Chem Soc Rev 53 (2024) 6244–6294. https://doi.org/10.1039/D3CS01057K.

[208] N. Exequiel, G. V Olmos, A. Devard, F. Albana Marchesini, M.C. Taleb, Desarrollo de catalizadores de cobre soportados sobre esferas de celulosa para eliminar contaminantes emergentes en agua, Repositorio Institucional CONICET Digital (2020). https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/145497/CONICET_Digital_Nro.cdba345f-edf9-40ea-821a-0a6c4fdbcfb9_A.pdf?sequence=2 (accessed August 1, 2025).

[209] B. Yeskendir, J.P. Dacquin, Y. Lorgouilloux, C. Courtois, S. Royer, J. Dhainaut, From metal–organic framework powders to shaped solids: recent developments and challenges, Mater Adv 2 (2021) 7139–7186. https://doi.org/10.1039/D1MA00630D.

[210] Y. Cao, X. Chen, X. Li, B. Wang, Tuning Surface Functionalization and Pore Structure of UiO-66 Metal-Organic Framework Nanoparticles for Organic Pollutant Elimination, ACS Appl Nano Mater 4 (2021) 5486–5495. https://doi.org/10.1021/ACSANM.1C00796/SUPPL_FILE/AN1C00796_SI_001.PDF.

[211] H.Y. Chi, S. Song, K. Zhao, K.J. Hsu, Q. Liu, Y. Shen, A.F. Sido Belin, A. Allaire, R. Goswami, W.L. Queen, K.V. Agrawal, Non-van-der-Waals Oriented Two-Dimensional UiO-66 Films by Rapid Aqueous Synthesis at Room Temperature, J Am Chem Soc 147 (2025) 46. https://doi.org/10.1021/JACS.4C11134/ASSET/IMAGES/LARGE/JA4C11134_0004.JPEG.

[212] M.J. Katz, Z.J. Brown, Y.J. Colón, P.W. Siu, K.A. Scheidt, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, O.K. Farha, A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, Chemical Communications 49 (2013) 9449–9451. https://doi.org/10.1039/C3CC46105J.

[213] M. Stawowy, M. Róziewicz, E. Szczepańska, J. Silvestre-Albero, M. Zawadzki, M. Musioł, R. Łuzny, J. Kaczmarczyk, J. Trawczyński, A. Łamacz, The Impact of Synthesis Method on the Properties and CO2 Sorption Capacity of UiO-66(Ce), Catalysts 2019, Vol. 9, Page 309 9 (2019) 309. https://doi.org/10.3390/CATAL9040309.

[214] W. Ma, L. Yu, P. Kang, Z. Chu, Y. Li, Modifications and Applications of Metal-Organic-Framework-Based Materials for Photocatalysis, Molecules 2024, Vol. 29, Page 5834 29 (2024) 5834. https://doi.org/10.3390/MOLECULES29245834.

[215] E. Uribe Vega, Adsorción de fluoruro en HKUST-1 funcionalizada con aminoácidos, Universidad Autónoma Metropolitana (México), 2022. https://zaloamati.azc.uam.mx/collections/9ba85880-36d6-45b4-a59a-854c2679137d/browse/title?value=Adsorci%C3%B3n%20de%20fluoruro%20en%20HKUST-1%20funcionalizada%20con%20amino%C3%A1cidos (accessed August 1, 2025).

[216] S. Tripathi, B. Sreenivasulu, A. Suresh, C.V.S.B. Rao, N. Sivaraman, Assorted functionality-appended UiO-66-NH2 for highly efficient uranium(VI) sorption at acidic/neutral/basic pH, RSC Adv 10 (2020) 14650–14661. https://doi.org/10.1039/D0RA00410C.

[217] J.S. Rodríguez Girón, Desarrollo de compósitos a base de Bi2Mo3O12 mediante molienda mecánica para la degradación fotocatalítica de tetraciclina y levofloxacino, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2023. http://eprints.uanl.mx/id/eprint/26812 (accessed August 1, 2025).

[218] R. Tai, R. Wu, M. Zhang, J. Yuan, J. Tressel, Y. Tang, Q. Wang, S. Chen, Metal–organic framework–based heterojunctions for photocatalysis, Curr Opin Chem Eng 45 (2024) 101033. https://doi.org/10.1016/J.COCHE.2024.101033.

[219] J. Fonseca, T. Gong, L. Jiao, H.L. Jiang, Metal-organic frameworks (MOFs) beyond crystallinity: amorphous MOFs, MOF liquids and MOF glasses, J Mater Chem A Mater 9 (2021) 10562–10611. https://doi.org/10.1039/d1ta01043c.

[220] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites, Chem Rev 112 (2012) 933–969. https://doi.org/10.1021/CR200304E.

[221] S. Biswas, P. Van Der Voort, A General Strategy for the Synthesis of Functionalised UiO-66 Frameworks: Characterisation, Stability and CO2

Adsorption Properties, Eur J Inorg Chem 2013 (2013) 2154–2160. https://doi.org/10.1002/EJIC.201201228.

[222] P. Ponce Peña, M.Á. Escobedo Bretado, M.A. González Lozano, R.H. Lara Castro, D.M. Núñez Ramírez, Espectroscopía de infrarrojo Análisis e interpretación de compuestos, UJED, Durango, 2023. https://www.researchgate.net/publication/389747263_Espectroscopia_de_infrarrojo_Analisis_e_interpretacion_de_compuestos_UNIVERSIDAD_JUAREZ_DEL_ESTADO_DE_DURANGO (accessed December 10, 2025).

[223] D. Louër, A. Boultif, Some further considerations in powder diffraction pattern indexing with the dichotomy method, in: Powder Diffr, 2014: pp. S7–S12. https://doi.org/10.1017/S0885715614000906.

[224] COD, Crystallography Open Database, (2024). https://www.crystallography.net/cod/new.html (accessed August 7, 2025).

[225] Chemtube, UiO-66 Metal Organic Framework, Metal Organic Framework (n.d.). https://www.chemtube3d.com/mof-uio66/ (accessed September 11, 2025).

[226] L. Yang, B. Kruse, Revised Kubelka–Munk theory I Theory and application, Journal of the Optical Society of America A 21 (2004) 1933. https://doi.org/10.1364/josaa.21.001933.

[227] M. Nowak, B. Kauch, P. Szperlich, Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy, Review of Scientific Instruments 80 (2009) 046107. https://doi.org/10.1063/1.3103603.

[228] Y.S. Abdel Aziz, M.M.S. Sanad, R.M. Abdelhameed, A.H. Zaki, In-situ construction of Zr-based metal-organic framework core-shell heterostructure for photocatalytic degradation of organic pollutants, Front Chem 10 (2023) 1102920. https://doi.org/10.3389/FCHEM.2022.1102920/FULL.

[229] G. Healing, M. Zakharzhevskii, I. Nadinov, L. Gutiérrez-Arzaluz, S.A. Alomar, J. Gascon, O.F. Mohammed, Excited-State Rotational Dynamics of Amine-Functionalized Terephthalic Acid Derivatives as Linker Models for Metal-Organic Frameworks, Journal of Physical Chemistry A 129 (2025) 836–847. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCA.4C03827/ASSET/IMAGES/LARGE/JP4C03827_0006.JPEG.

[230] S. Azizian, S. Eris, Adsorption isotherms and kinetics, Interface Science and Technology 33 (2021) 445–509. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00011-4.

[231] J. Zhang, Physical insights into kinetic models of adsorption, Sep Purif Technol 229 (2019) 115832. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.115832.

[232] M. Hamzaoui, Bestani B., Benderdouche N., The use of linear and nonlinear methods for adsorption isotherm optimization of basic green 4-dye onto sawdust-based activated carbon, Journal of Materials and Environmental Sciences 9 (2018) 1110–1118. https://www.researchgate.net/publication/322896771_The_use_of_linear_and_nonlinear_methods_for_adsorption_isotherm_optimization_of_basic_green_4-dye_onto_sawdust-based_activated_carbon (accessed September 12, 2025).

[233] A. Syafiuddin, S. Salmiati, J. Jonbi, M.A. Fulazzaky, Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents, J Environ Manage 218 (2018) 59–70. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.03.066.

[234] T.M. Berhane, J. Levy, M.P.S. Krekeler, N.D. Danielson, Kinetic sorption of contaminants of emerging concern by a palygorskite-montmorillonite filter medium, Chemosphere 176 (2017) 231–242. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.02.068.

[235] K.A. Babatunde, B.M. Negash, S.R. Jufar, T.Y. Ahmed, M.R. Mojid, Adsorption of gases on heterogeneous shale surfaces: A review, J Pet Sci Eng 208 (2022) 109466. https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2021.109466.

[236] D. Polak, S. Kamocki, M. Szwast, Evaluation of the Potential of Metal–Organic Compounds ZIF-8 and F300 in a Membrane Filtration–Adsorption Process for the Removal of Antibiotics from Water, Antibiotics 2025, Vol. 14, Page 619 14 (2025) 619. https://doi.org/10.3390/ANTIBIOTICS14060619.

[237] E.D. Revellame, D.L. Fortela, W. Sharp, R. Hernandez, M.E. Zappi, Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review, Clean Eng Technol 1 (2020) 100032. https://doi.org/10.1016/J.CLET.2020.100032.

[238] M. Luty-Błocho, A. Podborska, The Diversity of MOF Structures and Their Impact on Photoelectrochemical Sensors for Monitoring Environmental Pollution, Crystals (Basel) 14 (2024) 626. https://doi.org/10.3390/cryst14070626.

[239] M. Ahmadi, S.M. Ayyoubzadeh, F. Ghorbani-Bidkorbeh, S. Shahhosseini, S. Dadashzadeh, E. Asadian, M. Mosayebnia, S. Siavashy, An investigation of affecting factors on MOF characteristics for biomedical applications: A systematic review, Heliyon 7 (2021) e06914. https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2021.E06914.

[240] H. Tong, Y. Ji, T. He, R. He, M. Chen, J. Zeng, D. Wu, Preparation and photocatalytic performance of UIO-66/La-MOF composite, Water Science and Technology 86 (2022) 95–109. https://doi.org/10.2166/WST.2022.197.

[241] M. Fayyazi, A.R. Solaimany Nazar, M. Farhadian, S. Tangestaninejad, Adsorptive removal of ibuprofen to binary and amine-functionalized UiO-66 in the aquatic environment: synergistic/antagonistic evaluation, Environmental Science and Pollution Research 29 (2022) 69502–69516. https://doi.org/10.1007/S11356-022-20703-2/METRICS.

[242] S. Lal, P. Singh, A. Singhal, S. Kumar, A.P. Singh Gahlot, N. Gandhi, P. Kumari, Advances in metal–organic frameworks for water remediation applications, RSC Adv 14 (2024) 3413–3446. https://doi.org/10.1039/D3RA07982A.

[243] L. Liu, W. Cui, C. Lu, A. Zain, W. Zhang, G. Shen, S. Hu, X. Qian, Analyzing the adsorptive behavior of Amoxicillin on four Zr-MOFs nanoparticles: Functional groups dependence of adsorption performance and mechanisms, J Environ Manage 268 (2020) 110630. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.110630.

[244] I.Q. Jhovany, M. Cabrera, D. Sandra, L. Serna, M. Alejandra, S. Cruz, Adsorción de penicilina G potásica en redes metal orgánicas, (2021). https://doi.org/10.24275/UAMA.6737.9422.

[245] H. Liu, M. Cheng, Y. Liu, G. Zhang, L. Li, L. Du, B. Li, S. Xiao, G. Wang, X. Yang, Modified UiO-66 as photocatalysts for boosting the carbon-neutral energy cycle and solving environmental remediation issues, Coord Chem Rev 458 (2022) 214428. https://doi.org/10.1016/J.CCR.2022.214428.

[246] T.K. Vo, J. Kim, J. Park, D.Q. Dao, H.B. Truong, Aminobenzoate-defected UiO-66(Zr)–NH2 frameworks: Scalable synthesis and characterizations for adsorptive denitrogenation from model fuel, Chemical Engineering Journal 481 (2024) 148570. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.148570.

[247] M. Stojković, I.A. Pašti, Strain Engineering for Tuning the Photocatalytic Activity of Metal-Organic Frameworks-Theoretical Study of the UiO-66 Case, Catalysts 2021, Vol. 11, Page 264 11 (2021) 264. https://doi.org/10.3390/CATAL11020264.

[248] L. Shen, S. Liang, W. Wu, R. Liang, L. Wu, CdS-decorated UiO–66(NH2) nanocomposites fabricated by a facile photodeposition process: an efficient and stable visible-light-driven photocatalyst for selective oxidation of alcohols, J Mater Chem A Mater 1 (2013) 11473–11482. https://doi.org/10.1039/C3TA12645E.

[249] M. Shanmugam, N. Agamendran, K. Sekar, Efficient Charge Transfer of p-n Heterojunction UiO-66-NH2/CuFe2O4 Composite for Photocatalytic Hydrogen Production, Catalysts 14 (2024) 341. https://doi.org/10.3390/CATAL14060341/S1.

[250] A. Haryanto, L. Mukaromah, Y. Permana, A. Patah, Photocatalytic activity of cubdc and uio-66 mofs for methyl orange degradation, Journal of Chemical Technology and Metallurgy 56 (2021).

[251] M. Vandichel, J. Hajek, A. Ghysels, A. De Vos, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, Water coordination and dehydration processes in defective UiO-66 type metal organic frameworks, CrystEngComm 18 (2016) 7056–7069. https://doi.org/10.1039/C6CE01027J.

[252] L. Mohammadi, M. Hosseinifard, M.R. Vaezi, Stabilization of Palladium-Nanoparticle-Decorated Postsynthesis-Modified Zr-UiO-66 MOF as a Reusable Heterogeneous Catalyst in C–C Coupling Reaction, ACS Omega 8 (2023) 8505–8518. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C07661.

[253] D. Bužek, J. Demel, K. Lang, Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66: Stability in an Aqueous Environment and Its Relevance for Organophosphate Degradation, Inorg Chem 57 (2018) 14290–14297. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.8B02360.

[254] D. Usuerguía Borja, Recuperación de metano a partir de corrientes de venteo en minas de carbón utilizando MOFs como adsorbentes, (2023). https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/71748 (accessed September 13, 2025).

[255] G.L. Denisov, P. V. Primakov, A.A. Korlyukov, V. V. Novikov, Y. V. Nelyubina, Solvothermal Synthesis of the Metal-Organic Framework MOF-5 in Autoclaves Prepared by 3D Printing, Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya 45 (2019) 836–842. https://doi.org/10.1134/S1070328419120030/METRICS.

[256] B. Kebede Gurmessa, A.M. Taddesse, E. Teju, UiO-66 (Zr-MOF): Synthesis, Characterization, and Application for the Removal of Malathion and 2, 4-D from Aqueous Solution, Environmental Pollutants and Bioavailability 35 (2023). https://doi.org/10.1080/26395940.2023.2222910.