CBI DIVISION DE
CIENCIAS BASICAS
E INGENIERIA
UAM - Azcapotzalco

DOI: 10.24275/uama.6738.8569

Síntesis de nuevas Estructuras Metal-Orgánicas (MOFs) multifuncionales para la eliminación de metales y fármacos en aguas residuales.

Tesis para obtener el grado de Doctorado en
Ciencias e ingeniería de Materiales

M.C. ALDO ARTURO CASTAÑEDA RAMÍREZ

Asesores:

Dra. Ana Marisela Maubert Franco (UAM-A)

Dr. Júlio César González Torres (UAM-A)

11 de octubre de 2021

Después de todo, ¿qué es un científico entonces? Es un Hombre curioso que mira a través del ojo de una cerradura, la cerradura de la naturaleza, tratando de saber qué es lo que sucede.

—Jacques Yves Cousteau

Dedicatorias

A mi familia quien ha sido la verdadera autora de este y muchos más episodios de logros aun no escritos.

Agradecimientos

A mi hogar; Universidad Autónoma Metropolitana.

A mi mentora; Dra. Ana Marisela Maubert Franco.

A mi asesor: Julio Cesar González Torres

*A mis compañeros y amigos; Carolina García, Javier Nicolás, Karen Montoya,
Karina Pulido.*

*A mi familia; Guadalupe González, Elizabeth Ramírez, Fidel Ramírez, Alan
Castañeda, Hugo Ramírez, Brenda Ramírez, Yessica López.*

Lista de acrónimos y abreviaturas

BET	Brunauer-Emmett-Teller	MIL	Material Instituto Lavoisier (Materiel Institute Lavoisier)
BDC	Bencen-dicarboxilato (Benzene dicarboxilate)	MOF's	Metal-Organic Frameworks (estructuras metal-orgánicas)
BTC	Bencen- tricarboxilato (Benzene tricarboxilate)	NMP	1-metil-2-pirrolidona
DFT	Teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory)	PPCP	Productos Farmacéuticos y de Aseo Personal (Pharmaceutical and Personal Care Products)
DMF	N, N' Dimetilformamida (N, N'-dimethylformamide)	PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
D-R	Dubinin-Radushkevich	Q _{st}	Calor isostérico de adsorción
FeBTC	MOF de Hierro-bencen tricarboxilato	RT	Temperatura ambiente (Room Temperature)
FT-IR	Infrarrojo por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared)	SBU's	Unidades de construcción secundaria (Secondary Building Units)
HK	Hovarth -Kawazoe	MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
HKUST	Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong-Kong (Hong-Kong University of Science and Technology)	(SEM)	(Scanning electron microscopy)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)	DRX	Difracción de rayos-X (X-Ray
MAPS	Software de Procesamiento de análisis en materiales (Materials Analysis Processing Software)	(XRD)	Diffraction)
MI	Metilimidazol (<i>Mthylimidazole</i>)	ZIF	Estructuras zeolíticas de imidazolatos (Zeolitic Imidazolate Framework)

Contenido

Dedicatorias	19
Agradecimientos	19
Lista de acrónimos y abreviaturas	21
Contenido	22
Resumen	27
Abstract	29
Capítulo 1 Introducción	31
1.1 Agua	31
1.2 Contaminantes.....	32
1.2.1 Fármacos.....	34
1.2.2 Metales	38
1.3 MOFs	43
1.3.1 ZIF-8.....	44
1.3.2 FeBTC.....	45
1.3.3 Magnetita	46
Capítulo 2 Justificación	47
Capítulo 3 Antecedentes	48
Capítulo 4 Estado del Arte.....	48
Capítulo 5 Objetivos e Hipótesis	52
5.1 Objetivo General.....	52
5.2 Objetivos específicos	52
5.3 Hipótesis	53
Capítulo 6 Detalles de síntesis y caracterización de los materiales	54
6.1 Síntesis de las MOFs.....	54
6.1.1 Síntesis de la FeBTC y la HKUST-1.....	54
6.1.2 Síntesis de la ZIF-8 y ZIF-67	55
6.1.3 Síntesis de las MOFs híbridas	55
6.2 Síntesis de las nanopartículas de magnetita.	56

6.3 Síntesis de las MOFs compósitas.....	56
6.4 Detalles de la caracterización de las MOF's.....	56
Capítulo 7 Metodología de adsorción	57
7.1 Metodología experimental.....	57
7.1.1 Adsorción de metales.....	58
7.1.2 Adsorción de fármacos.....	59
7.1.3 Cálculos de adsorción	60
7.2 Metodología computacional	62
7.2.1 Consideraciones teóricas generales	62
7.2.2 Optimización de la Estructura prístina de las MOF	63
7.2.3 Adsorción del contaminante en los materiales porosos	63
7.2.4 Optimización de las estructuras de la MOF con defectos y proceso de adsorción del arsenito.	64
Capítulo 8.- Caracterización de los materiales	66
8.1 Magnetita.	66
8.2 ZIF-8	67
8.2.1 Difracción de rayos-x.....	67
8.2.2 Espectroscopia Infrarroja y Raman	68
8.2.3 Adsorción-Desorción de nitrógeno	70
8.2.4 Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X.....	72
8.2.5 Punto isoelectrico	74
8.2.6 Estabilidad térmica seguida por espectroscopia Raman in situ	75
8.3 FeBTC	77
8.3.1 Difracción de rayos x.....	77
8.3.2 Espectroscopia infrarroja y Raman	78
8.3.3 Adsorción-desorción de nitrógeno.....	79
8.3.4 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de rayos x	81
8.3.5 Punto isoelectrico	83
8.3.6 Estabilidad térmica seguida por espectroscopia Raman in situ	83
8.4 Fe@CuBTC	85
8.4.1 Difracción de rayos x.....	85

8.4.2 Espectroscopia infrarroja y Raman	86
8.4.3 Adsorción-desorción de nitrógeno.....	87
8.4.4 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía dispersiva de rayos-X.....	89
8.4.5 Punto isoeléctrico	89
8.4.6 Estabilidad térmica seguida por espectroscopía Raman in situ	90
8.5 Conclusiones parciales.	91
Capítulo 9.- Adsorción de Fármacos	93
9.1 Cinéticas e isothermas de adsorción	95
9.1.1 Diclofenaco Sódico (DCS) para las MOFs a base de BTC.	95
9.1.2 Naproxeno Sódico (NS) para las MOFs a base de BTC.	101
9.1.3 Ibuprofeno (IB) para las MOFs a base de BTC.	105
9.2 Termodinámica de adsorción para las MOFs a base de BTC.	109
9.3 Adsorción multicomponente para las MOFs a base de BTC.	111
9.4 Caracterización después de la adsorción.	113
9.5 Conclusiones parciales	115
Capítulo 10.- Adsorción de Metales	116
10.1 Cinéticas e isothermas de adsorción	119
10.1.1 Adsorción de Cobre (Cu^{2+}) en las MOFs tipo ZIF.....	119
10.1.2 Adsorción de Plomo (Pb^{2+}) en las MOFs tipo ZIFs.....	122
10.1.3 Adsorción de Mercurio (Hg^{2+}) sobre las MOFs tipo ZIFs.....	126
10.1.4 Adsorción de Arsénico (As^{2+}) sobre las MOFs tipo ZIFs	129
10.2 Termodinámica de adsorción de los metales sobre las MOFs tipo ZIF. ...	133
10.3 Adsorción multicomponente de metales sobre las MOFs tipo ZIF.	133
10.4 Caracterización después de la adsorción.	135
10.5 Conclusiones parciales	137
Capítulo 11.- Cálculos teóricos.....	138
11.1 Estructura ZIF-8 ideal	139
11.1.1 Relajación de la estructura de la ZIF-8.....	139
11.1.2 Interacción del arsenito con la ZIF-8	139
11.2 Estructura ZIF-8 con defectos y efecto solvente.....	141
11.2.1 Optimización de la estructura ZIF-8 con defectos.	141
11.2.2 Efecto solvente sobre las MOFs.....	146

11.3 Conclusiones parciales	148
Conclusiones generales	149
Anexo 1	152
Cálculos de síntesis de HKUST-1	152
Cálculos de síntesis de FeBTC.....	154
Cálculos de síntesis de Fe@CuBTC	155
Cálculos de síntesis de ZIF-8	156
Cálculos de síntesis de ZIF-67	158
Cálculos de síntesis de ZIF8@67	160
Anexo 2	161
Análisis de costos para la síntesis del HKUST-1	161
Análisis de costos para la síntesis del FeBTC	163
Análisis de costos para la síntesis del ZIF-8.....	164
Anexo 3	165
Estudio rápido de adsorción de fármacos y metales	165
Anexo 4	166
Curva de calibración de los fármacos.....	166
Diclofenaco Sódico.	166
Naproxeno Sódico.....	167
Ibuprofeno.	167
Curva de calibración de los Metales.	168
Cobre	168
Plomo	168
Mercurio	169
Arsénico	169
Anexo 5	170
Caracterización de la ZIF-67.....	170
Difracción de rayos X	170
Espectroscopía Infrarroja y Raman.....	171
Adsorción-desorción de nitrógeno.....	172
Punto isoeléctrico	173
Caracterización de la ZIF8@67 y sus compósitas.....	174

Difracción de rayos-X.....	174
Espectroscopia Infrarroja y Raman	175
Adsorción-desorción de nitrógeno.....	176
Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de rayos-x.	177
Punto isoelectrico	178
Anexo 6	179
Adsorción de Fármacos	179
Diseños de experimentos para la adsorción de Fármacos.....	180
Estudio cinético y de adsorción para Naproxeno sódico (NS) en las MOF tipo ZIF.....	186
Estudio cinético y de adsorción de Ibuprofeno (IBU) en las MOF tipo ZIF ...	189
Termodinámica de adsorción para las MOFs tipo ZIF.	193
Adsorción multicomponente para las MOFs tipo ZIF.	194
Ciclos de adsorción para las MOF´s tipo ZIF.	195
Anexo 7	196
Diseños de experimentos de los Metales	196
Adsorción de Cobre (Cu^{2+}) para las MOFs a base de BTC.	199
Adsorción de Plomo (Pb^{2+}) sobre las MOFs a base de BTC	201
Adsorción de Mercurio (Hg^{2+}) sobre las MOFs a base de BTC	204
Adsorción de Arsénico (As^{3+}) sobre las MOFs a base de BTC.....	207
Termodinámica de adsorción de los metales sobre las MOFs a base de BTC.	210
Adsorción multicomponente de metales sobre las MOFs a base de BTC.	211
Anexo 8	213
Cálculos teóricos para la FeBTC.....	213
Cálculos teóricos para la ZIF8.....	218

Resumen

Este trabajo surge de la necesidad por resolver problemas ambientales graves, que como sociedad estamos enfrentado, problemas de origen antropogénico que están llevando a la devastación de nuestros recursos naturales y a comprometer el futuro del planeta. Uno de estos tantos, es la contaminación del agua, recurso vital para cualquier forma de vida de nuestro planeta. En los últimos años se han encontrado sustancias en los cuerpos de agua, a estas especies químicas que en el pasado no existían o cuyas concentraciones no eran tan importantes y que son nocivas para la preservación de los cuerpos de agua, a estas sustancias les llamamos “contaminantes emergentes”, y a ellos pertenecen los fármacos y metales pesados, entre otros. Los contaminantes emergentes seleccionados en este trabajo debido a su alta concentración y toxicidad fueron: ibuprofeno, naproxeno sódico, diclofenaco sódico, cobre, plomo, mercurio y arsénico.

En el presente documento, se sintetizaron cuatro materiales de estructuras metal-orgánicas (HKUST-1, FeBTC, ZIF-8 y ZIF-67), las cuales se combinaron entre sí para obtener dos materiales híbridos (Fe@CuBTC y ZIF8@67); a estos también se incorporaron con diferentes porcentajes de magnetita, esto con el objetivo de obtener materiales multifuncionales que fueran capaces de interactuar con diferentes contaminantes, además de incrementar las capacidades de remoción de estos, comparados con los materiales en estado prístino. Los materiales fueron caracterizados utilizando las técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopía Raman, espectroscopía dispersiva de rayos x, microscopía electrónica de barrido, adsorción-desorción de nitrógeno y determinación analítica del punto isoelectrónico.

La evaluación de los materiales se realizó mediante experimentos en *batch*, a distintas condiciones como: i) distintos intervalos de tiempo, ii) diferentes concentraciones iniciales, iii) distintas temperaturas para cada contaminante y, por otro lado, vi) en sistemas multicomponente. Finalmente, se realizaron cálculos teóricos a escala atómica utilizando el paquete de simulación computacional de primeros principios de la Universidad Tecnológica de Viena, con el objetivo de determinar los sitios de interacción, así como las características en la adsorción del arsénico con la estructura de la ZIF-8 (contaminante principal y MOF con mejores resultados generales).

Los métodos de caracterización evidenciaron la obtención satisfactoria de las cuatro MOFs en estado prístino, y de las dos MOFs híbridas. La incorporación de las nanopartículas de magnetita (las cuales también fueron sintetizadas satisfactoriamente) fueron confirmadas mediante espectroscopía Raman y espectroscopía Infrarroja, mientras que únicamente se confirmó el decorado de la ZIF-8 con estas nanopartículas mediante microscopia de barrido electrónico. Para

todos los adsorbentes y adsorbatos estudiados, el modelo cinético de adsorción que describe bien el proceso de adsorción, con correlaciones superiores al 99% fue el de pseudo segundo orden, donde el equilibrio de adsorción rondaba en promedio las 3 y 6 horas para los metales y los fármacos respectivamente. El modelo de adsorción que describió mejor a los materiales en general, fue el de Langmuir. Sin embargo, cuando los materiales fueron incorporados con magnetita, los mejores ajustes se dieron en los modelos de Freundlich y Temkin, lo cual demostró una modificación energética de la superficie que se tradujo en una mejor interacción y por ende, una mejor capacidad de adsorción.

El análisis por espectroscopía Raman *insitu* demostró un aumento en la estabilidad de los materiales a base de Bencentricarboxilato, esto debido a que quizá la incorporación de las nanopartículas de la magnetita ocurre en los sitios metálicos expuestos, lo cual refuerza la estructura de las MOFs. La caracterización posterior al proceso de adsorción mediante difracción de rayos-X y espectroscopías infrarrojas y Raman dieron evidencia de la preservación de la estructura tras la remoción de los contaminantes, pero además el análisis Raman reveló que los principales sitios de adsorción de los fármacos son los sitios metálicos y el anillo aromático del imidazol —a través de interacciones electrostáticas y apilamiento de enlaces *pi*—, mientras que para los metales contaminantes los sitios de coordinación son los hidrógenos de la parte orgánica (interacciones electrostáticas y enlace por transferencia de hidrógeno).

Los cálculos teóricos confirmaron como sitios de adsorción de arsénico en la ZIF-8 los anillos del imidazol, así como la interacción con los átomos de zinc; demostrando así, que para éste material, es de suma importancia el área específica, debido a que la molécula de arsenito prefiere el poro central como sitio de adsorción. Aún más importante, el estudio teórico reveló que la inclusión de defectos en los materiales es determinante en la capacidad de remoción del arsenito, siendo la vacancia de Zn la más probable energéticamente y la más eficiente para la adsorción. Así, debido a la alta correlación entre los espectros de rayos-X obtenidos experimentalmente y los generados teóricamente considerando los defectos en los cristales, se concluye que un factor de la alta eficiencia de remoción de contaminantes en los materiales sintetizados es debido a que el método de síntesis promueve las vacancias de Zn. Los cálculos teóricos también demuestran la susceptibilidad que la ZIF-8 posee en medio acuoso y cómo algunos defectos mejoran su estabilidad en estado acuoso.

Este trabajo resalta por la minuciosa caracterización, la vinculación de las propiedades de los materiales con el proceso de adsorción experimental y la correlación de los resultados experimentales con los teóricos, lo cual orienta a proponer materiales que equilibren una elevada área específica y una cantidad de defectos que potencialicen la adsorción, así como, también la inclusión de grupos específicos de grupos funcionales que eficienten el proceso, además facilitar la recuperación de los contaminantes.

Abstract

This work arises from the need to solve serious environmental problems, which as a society, we are facing, issues of anthropogenic origin that lead to the devastation of our natural resources and compromise the future of the planet. One of these many is water contamination, a vital resource for any form of life on our planet. In recent years, substances have been found in bodies of water that did not exist in the past or whose concentrations were not so significant and harmful to their preservation. We call these pollutants emerging, and they belong to drugs and heavy metals, among others. The emerging contaminants selected based on their significant presence and toxicity were ibuprofen, naproxen sodium, diclofenac sodium, copper, lead, mercury, and arsenic.

In this work, four materials of Metal-Organic Frameworks (HKUST-1, FeBTC, ZIF-8, and ZIF-67) were synthesized, which were combined to obtain two-hybrid materials (Fe@CuBTC and ZIF8@67). Different percentages of magnetite were incorporated in hybrid materials were to obtain multifunctional materials that could interact with various pollutants and increase their removal capabilities compared to materials in a pristine state. The materials were characterized through the techniques: X-ray Diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Raman Spectroscopy, Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, Nitrogen adsorption-desorption, and analytical determination of the isoelectric point.

The evaluation of the materials was carried out through batch experiments, at different time intervals, at different initial concentrations, at different temperatures for each pollutant, and in a multicomponent system. Finally, atomic-scale theoretical calculations were carried out using the early principles computational simulation package from the University of Vienna to determine the interaction sites and the main details of arsenic adsorption with the structure of the ZIF- 8 (primary pollutant and MOF with better overall results).

The characterization methods showed us the satisfactory obtaining of the four MOFs and the two-hybrid MOFs. The incorporation of Magnetite nanoparticles (which were also successfully synthesized) was confirmed by Raman spectroscopy and Infrared spectroscopy. At the same time, we confirmed by scanning electron microscopy that only the ZIF-8 decor was formed with these nanoparticles. The adsorption kinetic model describes the adsorption process well, with correlations more significant than 99% for all the adsorbents and adsorbates studied. The adsorption equilibrium was around 3 and 6 hours on average for metals and drugs, respectively. The adsorption models for pristine materials best described the materials, in general, was Langmuir's. Still, when the materials were incorporated with magnetite, the models became Freundlich and Temkin, which showed an energetic modification of the surface, which resulted in better interaction and, therefore, a better adsorption capacity.

The Raman *In situ* demonstrated an increase in the stability of the BTC-based materials; perhaps the incorporation of the magnetite nanoparticles occurs in the open-metal sites, which reinforces the structure of the MOF's. The characterization after the adsorption process by x-ray diffraction and infrared and Raman spectroscopies gave evidence of the preservation of the structure after the removal of contaminants. But also, the Raman revealed that the main adsorption sites of the drugs are the metallic and the aromatic ring of imidazole (electrostatic interactions and pi bond stacking), while for metals, the coordination site, and the hydrogens of the organic part (electrostatic interactions and hydrogen transfer bonding).

Theoretical calculations confirmed how arsenic adsorption interaction sites in ZIF-8 are the interaction sites of imidazole with zinc atoms. That shows the surface area is of utmost importance for this material since the arsenite prefers the central pore as an adsorption site. Still, the most interesting contributions of this study are that inclusion and defects are essential in the removal capacity of arsenite, being the Zn vacancy the most energetically and most efficient in this process. On the other hand, as the one obtained experimentally contains a good population of this type of defects, this was confirmed after analyzing the simulated diffractograms against the experimental one, supported by the synthesis method. Theoretical calculations also demonstrate the susceptibility that ZIF-8 possesses in an aqueous medium and how some defects improve its stability in an aqueous state.

This work stands out for the accurate characterization, the link of the properties of the materials with the experimental adsorption process, and the correlation of the experimental results with the theoretical findings. Characterization guides to propose materials with equilibrium between a high surface area and defects that potentiate adsorption and the inclusion of specific groups of functional groups that make the process more efficient and facilitate the recovery of contaminants.

Capítulo 1 Introducción

1.1 Agua

El agua es uno de los recursos fundamentales para la vida en el planeta Tierra. El porcentaje de este líquido conforma aproximadamente el 70% del planeta, donde casi el 60 % de la vida está en el agua, he aquí la importancia de este recurso.

Tabla 1.1 Distribución del agua en la Tierra [1]

Tipo de agua	Porcentaje del total	Porcentaje de agua dulce	Porcentaje de agua dulce líquida
Océanos (agua salda)	96.5 %		
Otras fuentes de agua salada	0.9%		
Agua dulce total	2.5%	100%	
Glaciares y capaz de hielo		68.7%	
Agua subterránea		30.1%	69.9%
Lagos			20.9%
Humedad terrestre			3.8%
Atmósfera			3%
pantanos			2.6%
Ríos y corrientes			0.49%

Aunque parte importante de la Tierra está compuesta de agua, no tenemos acceso a toda ella para cubrir nuestras necesidades. En la Tabla 1.1 se muestra la distribución del agua en nuestro planeta [2].

El agua es un fluido transparente sin olor, cuya composición química está dada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, formando una geometría tetraédrica con ángulos de 104.5° entre los enlaces, donde estos enlaces de tipo covalente presentan una hibridación sp^3 la cual es explicada por la teoría de los orbitales moleculares. Esta geometría surge, por una parte, de la distribución de los electrones y la densidad eléctrica negativa de los oxígenos, que provoca que la molécula de agua posea cargas parciales locales, es decir, una carga local parcial negativa en el átomo de oxígeno y positivas en las dos de hidrógeno. Lo cual explica las propiedades polares de esta molécula (con un valor de momento dipolar de 1.85×10^{-18} uec) que posibilita la formación de enlaces intermoleculares de tipo puentes de hidrógeno [3][4]. En la Tabla 1.2 se enlistan algunas de las propiedades más importantes del agua.

Tabla 1.2 Propiedades del agua a 1 atmósfera y 20°C

Propiedad	Valor
-----------	-------

Densidad	1 g/cm ³
Masa molar	18.015 g/mol
Punto de fusión	0°C
Punto de ebullición	100°C
Capacidad calorífica	1 cal/g K
viscosidad	1 poise
	5.5x10 ⁻⁶ S/m en agua ultrapura
conductividad	0.05 S/m en agua potable
	5 S/m agua del mar

Esta molécula es de suma importancia porque se sabe, que, de una solución acuosa, es de donde proviene la vida, y son sus propiedades físicas y químicas las que le dan ciertas características al planeta Tierra, pues alrededor de 71% de la superficie de éste está compuesta de este vital líquido. El hombre a través de la historia ha investigado acerca del agua, Parménides creía que el agua, como la tierra, el fuego y el viento eran elementos puros de la naturaleza y de los cuales emanaba toda la materia [4]. Posteriormente, se atribuyó la existencia del agua a la acción divina [4]. Pero no fue hasta 1783 cuando Lavoisier y Laplace realizaron la primera síntesis de agua a partir de oxígeno e hidrógeno, en este experimento mezclaron ambos gases en un recipiente de vidrio realizando una reacción de combustión accionada por una chispa [4].

1.2 Contaminantes

Los primeros pensadores han intentado resguardar y cuidar la calidad del agua, decía Platón que el agua podía ser corrompida y para ello propuso: *“aquel que corrompa el agua ajena, agua de manantial o de lluvia, o la desvíe de su cauce; además de la reparación del daño tendrá que limpiar la fuente o depósito conforme a las reglas prescritas por los intérpretes, según las exigencias de los casos y las personas”* [5].

La contaminación del agua representa un problema ambiental severo en la actualidad, y muchas de las enfermedades que sufre la población se derivan del uso de agua contaminada. La presencia de contaminantes —metales pesados, fármacos y compuestos inorgánicos— ha atraído problemas de salud pública, así como el deterioro en la calidad de los recursos naturales y la pérdida de la biodiversidad. De acuerdo con la OMS más de 2 millones de personas consumen agua contaminada, lo que causa aproximadamente 485 mil muertes anuales y se calcula que la mitad de la población mundial podría vivir en escases de agua para el 2025 [6].

Por otro lado, los problemas graves de contaminación de este recurso también traen como consecuencia el desabasto de este imprescindible recurso para una población mundial en continuo crecimiento. Una manera de intentar mitigar este problema es tratando las aguas residuales provenientes de la actividad antropogénica (industrias, viviendas, sector agrícola, etc.). Sin embargo, el tratamiento de éstas es un gran reto debido a que las concentraciones de metales pesados, fármacos y compuestos inorgánicos (fluoruros, nitratos y fosfatos) presentes en cuerpos de agua, son indetectables en los procesos estándar, debido a las concentraciones tan pequeñas de estos. Sin embargo, estos contaminantes en específico tienen una alta toxicidad inclusive a tan bajas concentraciones, lo cual hace imperioso mejorar los métodos de tratamientos de agua en las industrias que tengan como productos de desechos cualquiera de estos contaminantes. Aún más, debido al creciente consumo de fármacos, las plantas de tratamiento municipales deben estar equipadas para la remoción de los medicamentos más utilizados como el ibuprofeno entre otros.

Por ejemplo, el río Lerma (ver Fig. 1.1) es uno de los más importantes de México ya que recorre una distancia de 750 km y cruza los estados de Querétaro, Jalisco, Michoacán, Estado de México y Guanajuato, es decir tiene influencia por más del 15% de la población de la República Mexicana [7]. Así mismo es considerado una de las principales fuentes de contaminación debido a la gran descarga de contaminantes industriales en él, posee una mala calidad de agua, de hasta 150 puntos por encima de lo que establece la norma ambiental para concentraciones de metales y residuos peligrosos [8]. Actualmente este cuerpo de agua presenta problemas muy serios de contaminación debido a la actividad industrial que rodea la zona centro del país. La cuenca alta del Estado de México (Toluca-Lerma) es una de las más contaminadas, pues la actividad industrial, con más de 500 industrias, va desde la química, metalmecánica, textil farmacéutica, plástica, alimenticia, automotriz, hasta la agropecuaria. Los desechos de cada una son arrojados como aguas residuales a este gran cuerpo de agua, donde algunos de los componentes son nocivos a la salud humana y deterioran la calidad del ecosistema [9].

Figura 1.1 Niveles de calidad del agua en la Cuenca del Río Lerma [10].

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales incluyen la adsorción, la coagulación, la sedimentación, la filtración, los procesos químicos y las tecnologías de membrana. Aunque estos procesos se utilizan comúnmente, no eliminan completamente los residuos; además, algunos implican altos costos de operación y otros pueden generar contaminantes secundarios tóxicos [11].

Entre los métodos que se están estudiando ampliamente está la captura de los contaminantes en materiales porosos ya que es eficaz, amigable con el medio ambiente y económico. Existen materiales basados en nanopartículas, nanotubos de carbono, nano fibras de carbono, nanofibras, etc., que han demostrado ser útiles, en cierta medida, para solucionar este problema; sin embargo, las MOFs han mostrado ser excelentes materiales, e incluso mejores candidatos a resolver este problema debido a sus características porosas, elevada superficie específica, interacción metálica y propiedades multifuncionales.

1.2.1 Fármacos

Entre los contaminantes emergentes se encuentran los PPCPs, donde están englobados los productos cosméticos, fármacos de cuidado a la salud y productos de aseo personal. La utilización continua de estos productos en el sector residencial y la disposición final en aguas de desecho por parte de la industria, provocan que estas sustancias acaben en ríos, mares y aguas subterráneas [12].

Aunque los PPCPs han estado presentes en las aguas residuales durante décadas, se han comenzado a cuantificar y reconocer sus niveles en el medio ambiente como un peligro potencial para los ecosistemas y la salud pública. Esto ha llevado a la creación de un área de investigación nombrada *productos farmacéuticos en el medio ambiente* [13].

Dentro de la clasificación de los PPCPs se encuentran los medicamentos analgésicos no esteroideos (AINE) también denominados NSAID por sus siglas en inglés (non-steroidal anti-inflammatory drugs), en esta clasificación se encuentran: ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, ketorolaco, paracetamol, indometacina, naproxeno, entre algunos otros. Estos medicamentos poseen acción analgésica aliviando el dolor, acción antiinflamatoria reduciendo la inflamación y acción antipirética disminuyendo la fiebre, ejercen actividad bloqueando la producción de sustancias químicas (enzimas llamadas ciclooxigenasas) asociadas con el dolor y la inflamación en el cuerpo [14,15].

Debido a las propiedades analgésicas y antiinflamatorias que poseen los AINEs, son el grupo de fármacos más consumidos en el mundo, tanto en forma prescrita como de forma auto recetada. De acuerdo con los datos de la revista *Helthline*, en los Estados Unidos de América —país donde hay un mejor control de la venta y distribución de medicamentos comparado con México— se tienen registros de más de 41 mil hospitalizaciones y 3 mil trecientas muertes al año en adultos mayores a causa del uso prolongado o dosis elevadas de AINEs [16].

En numerosas investigaciones, artículos de divulgación científica, programas de difusión ciudadana y otros medios de información, advierten de los riesgos de salud pública que representa la exposición prolonga y/o las dosis altas de AINEs, desde síntomas leves (nauseas, vomito, acidez, diarrea, erupción o urticaria, mareos, moretones, sangrado, etc.) hasta graves o muy graves (ataque cardíaco, accidente cerebrovascular, problemas de riñón, aumento en la presión arterial, etc.) hasta llegar a la muerte [17].

Las investigaciones recientes han demostrado que los AINEs y en general los PPCPs presentan concentraciones importantes en aguas residuales y como consecuencia en productos alimenticios, cuerpos de agua en general y productos agrícolas (PPCPs presentes en alimentos como plantas regadas con aguas residuales [18]) esto a causa del consumo constante de estos [19, 20]. Se ha reportado que en las plantas de tratamiento de agua no existen los métodos ni la tecnología adecuada para la detección de estos contaminantes emergentes a la entrada y salida, mucho menos para su remoción y control [18, 21, 22].

a) Diclofenaco sódico (DFC)

El diclofenaco sódico es una sustancia en forma de polvo blanco, el cual forma parte de los fármacos antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) ya que posee la capacidad de actuar como inhibidor no selectivo, competitivo y reversible de la ciclooxigenasa (COX), inhibe la producción de prostaglandinas proveniente del ácido araquidónico, por lo tanto, no hay señal de dolor, inflamación o la fiebre [23]. Aunque el abuso de este medicamento por la exposición a altas concentraciones o uso prolongado puede traer graves afectaciones de salud (Ver Tabla 1.3).

Tabla 1.3 propiedades y características del Diclofenaco sódico.

Molécula
Fórmula	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂
Peso molecular	318.1 g/mol
Solubilidad max. En agua (20°C)	50 mg/g
pKa (25°C)	4
Banda de análisis en espectrometría UV	271 nm
Dimensiones	7 x 9 Å ²

b) Naproxeno sódico (NS)

El naproxeno presente comúnmente en sal sódica, la cual lo hace más soluble en solución acuosa, es un compuesto sólido blanco que pertenece a la clasificación de los fármacos antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) con propiedades analgésicas y antipiréticas, es comúnmente utilizado en el tratamiento de la artritis, dismenorrea y gota aguda [24], no obstante el uso prolongado o las dosis altas incrementa la probabilidad a sufrir problemas de fertilidad en mujeres, ataques cardíacos o cerebrales, por mencionar algunas complicaciones del abuso de este medicamento [25]. Las propiedades de este medicamento están plasmadas en la tabla 1.4.

Tabla 1.4 Propiedades del Naproxeno sódico.

Molécula
Fórmula	C ₁₄ H ₁₃ NaO ₃
Peso molecular	252.24 g/mol
Solubilidad max. En agua (20°C)	16 mg/g
pKa (25°C)	4.19
Banda de análisis en espectrometría UV	230 nm
Dimensiones	3.6 x 15.3 Å ²

c) Ibuprofeno (IBU)

El ibuprofeno al igual que el diclofenaco y el naproxeno sódicos es un fármaco que forma parte de los denominados antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) de acceso común sin receta. Aunque este medicamento se considera uno de los AINEs más seguros, la exposición continua por más de tres años a este medicamento ha mostrado como consecuencia: infartos de miocardio, episodios trombóticos cardiovasculares severos, y riesgo de problemas cerebrovasculares, enfermedades que tienden a ser fatales [26]. Las propiedades de este medicamento se observan en la Tabla 1.5.

Tabla 5 Propiedades y características del Ibuprofeno.

Molécula
Fórmula	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Peso molecular	206.28 g/mol
Solubilidad max. En agua (20°C)	21 mg/g
pKa (25°C)	4.9
Banda de análisis en espectrometría UV	221 nm
Dimensiones	6 x 9.4 Å ²

1.2.2 Metales

Hoy en día la contaminación por metales pesados es un problema de serio en muchos países del tercer mundo como México, aunque también afecta a países del primer mundo, los países en vías de desarrollo son los más afectados [27]. La descarga de desechos urbanos, aguas residuales industriales y aguas de riego en los cuerpos de agua abiertos y ríos, ha sido la causante de la parición en concentraciones dramáticas de estos contaminantes [28]. Este problema además de producir catástrofes ambientales irreversibles, la degradación de la calidad del agua, la destrucción del paisaje natural y la extinción de especies produce un riesgo potencial de salud pública, ya que los metales contaminantes han llegado al agua potable y a los alimentos de consumo humano [29].

En los últimos años se han registrado muchos metales pesados, que se clasifican como prioritarios por su potencial riesgo a la salud, aquí se considera su abundancia en aguas residuales o de desecho y el riesgo de exposición. La existencia de estos en muchos cuerpos acuáticos como en México y muchas partes del mundo han provocado una alerta en el sector salud, así como en el ambiental [27, 30–34], algunos de estos son: cadmio, mercurio, arsénico, cobre y plomo (ver Tabla 1.6), los cuales en altas concentraciones suele presentar problemas muy graves de

salud, como lo son: complicaciones pulmonares, intestinales, con el riñón, además de ceguera, cáncer y otras complicaciones que llevan a la muerte [30, 35].

Tabla 1.6 Metales peligrosos del tipo prioritario (donde D= al logaritmo natural de la dureza del agua) [2].

Metal	Vida acuática		Salud humana
	Toxicidad en agua dulce $\mu\text{g/L}$	Toxicidad en agua salada $\mu\text{g/L}$	Crónica $\mu\text{g/L}$
Antimonio	9000	-	7
Arsénico	440	508	0.02
Berilio	5.3	-	0.037
Cadmio	$e^{(1.05 \cdot D - 8.53)}$	-	10
Cobre	$e^{(0.94 \cdot D - 1.23)}$	23	1
Cromo	21	1260	50
Mercurio	8	3.7	0.2
Níquel	$e^{(0.76 \cdot D + 1.6)}$	140	13.4
Plata	-	2.3	50
Plomo	$e^{(1.22 \cdot D - 8 - 9.48)}$	668	50
Selenio	260	410	10
Talio	1400	2130	13

a) Arsénico

El arsénico es uno de los metales más peligrosos (relacionado con enfermedades neuronales, cardiovasculares, cutáneas, diabetes, cáncer, entre otras [36]) y cuya presencia en aguas lo hace de principal importancia y preocupación, ya que éste logra su presencia en los cuerpos de agua por la actividad antropogénica como la minería, la textil, vidriera, de la fabricación de municiones, pigmentos, la descarga de aguas residuales, dentro de las más importantes. Este ion está presente como As III (arsenito) y As VI (arseniato), siendo el primero mucho más venenoso [37], [38]. Por lo tanto, la Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés u OMS por sus siglas en español) lo clasifica entre las 10 sustancias químicas más peligrosas para el hombre y cuya concentración limite no debería rebasar los 10 $\mu\text{g/L}$ [39].

La distribución de las especies de arsénico presentes en agua depende del valor del pH de la solución (Fig. 1.2), ahí podemos observar como a un pH por debajo de 7, el arsénico III se encuentra formando una molécula con carga neutra (H_3AsO_3), después de un valor de pH de 7 esta molécula se comienza a desprotonar y a formar especies con carga eléctrica [40].

Figura 1.2 Distribución de especies de arsénico en agua en función del pH (Rajakovik et al) [39].

b) Cobre

El cobre (Cu) es un elemento que se utiliza ampliamente por sus propiedades maleables, dúctiles y conductoras, también es muy demandado en el ámbito de la construcción y la electrónica. Así también hacen imprescindible a este metal, en la fabricación de aleaciones (bronce y latón, principalmente) para mejorar diversas propiedades mecánicas, acústicas, eléctricas, entre otras. La enorme utilidad de este elemento, así como su disponibilidad lo han convertido en un recurso ampliamente demandado en numerosas aplicaciones y cuya disposición final no controlada lo lleva a los cuerpos de agua. Los principales sectores de los que procede son las industrias químicas como las de la madera, la piel, cuero, la minería, la electrónica y la metalúrgica.

El cobre es un metal tóxico en proporciones elevadas o en su continua exposición, tanto para animales, plantas y para el ser humano. La exposición excesiva al cobre en el agua potable puede causar copperiedus (envenenamiento por cobre), enfermedades mentales como: esquizofrenia y Alzheimer, además puede dañar los lípidos, las proteínas y el ADN. También daña la vida acuática atacando a los órganos respiratorios y reproductivos, el riñón y el hígado de los peces.

Al igual que para el arsénico, la distribución de especies en el agua es función del pH y no todas ellas son solubles en medios acuosos (ver Fig. 1.3), como lo son sus especies hidroxiladas, de tal manera que para garantizar el proceso de adsorción de este ion se debe trabajar en un pH por debajo de 6 para garantizar que todo el cobre sea soluble y pueda ser capturado en el proceso de adsorción acuoso.

Figura 1.3 Distribución de especies de Cobre en agua en función del pH [41].

c) Mercurio

El mercurio es un elemento presente de forma natural en la actividad volcánica y erosión de las rocas, pero las principales fuentes de contaminación de este peligroso metal son: la industrial de aguas residuales, la agrícola, la farmacéutica, la cementera, entre otras. El mercurio elemental y el metilmercurio, es la forma en que usualmente se encuentra en cuerpos de agua, y estos atacan directamente al sistema nervioso periférico y central, es altamente tóxico para el sistema digestivo e inmunológico, pulmones y riñones, llegando a producir la muerte.

El metilmercurio se produce a partir del mercurio inorgánico por metilación, un proceso microbiano controlado por ciertas bacterias y potenciado por variables químicas y ambientales, como la presencia de materia orgánica y la ausencia de oxígeno. Más del 95 por ciento de todo el mercurio en el pescado es metilmercurio, presentando el fenómeno de biomagnificación, tomando importante presencia en la parte superior de la cadena alimentaria [42].

De acuerdo con los reportes de la literatura, aunque la mayor parte de las especies de mercurio $2+$ se encuentran por debajo de un pH de 2, diversos estudios en la literatura garantizan la solubilidad de este metal en valores por debajo de $\text{pH}=6$ [43–46], para nuestro estudio de solubilidad, el cual consistió en medir la concentración de este metal a diversos valores de pH, se garantiza la concentración constante a valores de 5 (Ver Tabla 1.4).

Figura 1.4 Distribución de especies de Mercurio en agua en función del pH [43].

d) Plomo

El plomo (Pb) suele provenir principalmente de fuentes antropogénicas como la industria de las pinturas, baterías, gasolina, tuberías, revestimiento exterior de tanques, galvanoplastia y papel. La alta dosis de plomo puede causar problemas de anemia, daños severos al riñón, crisis hemolítica severa, etc. [47].

La solubilidad del plomo en agua depende en gran medida del pH. Por debajo de un pH de 6 prácticamente solo existen iones de Pb^{2+} completamente solubles, pero cuando el pH disminuye, estas especies comienzan a hidroxilarse a $Pb(OH)^+$. Debido a que las especies hidroxiladas de plomo no son solubles en medio acuoso, no se pueden adsorber en el material mediante esta técnica y, por ende, existe un error en la cuantificación de los resultados de adsorción cuando se trabaja por encima de este valor. Por lo tanto, el pH seleccionado es de 5.5, pH que de acuerdo con la Figura 1.5 sólo tenemos la presencia de Pb^{2+} soluble [48].

Figura 1.5 Distribución de especies de Plomo en agua en función del pH [49].

1.3 MOFs

Estructuras Metal-Orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés), son materiales superabsorbentes, los cuales pueden ser diseñados para poseer una elevada porosidad y flexibilidad mecánica, ambas propiedades ácidas y básicas, una estabilidad mecánica elevada y una excepcional área de interacción. Estas propiedades y características han creado creando nuevas oportunidades para su aplicación en diversos campos como: la separación, el almacenamiento y liberación controlada de gases de manera más segura, entre otras [49, 50].

La IUPAC sugiere como una definición más exacta de “marco metal-orgánico” MOF, como: *una red de coordinación con ligandos orgánicos que contienen vacíos potenciales* [50]. De tal manera que las MOFs son nanomateriales de propiedades multifuncionales cuya estructura híbrida inorgánica-orgánica está conformada de dos unidades de construcción básica (SBUs por sus siglas en inglés); un clúster metálico y un ligando orgánico. El clúster metálico consta de ya sea un óxido metálico, o uno o más cationes metálicos. Mientras que ligando orgánico consta de una molécula orgánica que podría ser bi, di, tri o polidentada, para así interactuar mediante enlaces de coordinación con el clúster metálico [51].

Los primeros registros de estos materiales se obtienen en los trabajos de Hoffman y Küspert en 1897, quienes, a través de la experimentación con benceno, $\text{Ni}(\text{CN})_2$ y amoníaco, lograron obtener polímeros de coordinación los cuales no fueron caracterizados adecuadamente por las limitaciones tecnológicas de aquella época. Pero 45 años más tarde Powell y sus colegas [52] caracterizaron estos materiales mediante difracción de rayos-X, aunque la capacidad que estos materiales presentaban para su formación, composición porosa y la relación entre sitios metálicos fue propuesto por Robson y colaboradores hasta 1989 [53].

Desde 1998 cuando el químico Omar Yaghi acuñó el término “Metal Organic-Framework” [54], se comenzó la carrera por el desarrollo de este tipo de materiales trayendo hasta la fecha más de 20,000 diferentes MOFs y más de 7,000 publicaciones al respecto. La gran cantidad de investigación acerca de estos nanomateriales metal-orgánicos radica en el potencial de aplicaciones en diferentes ramas, tales como: liberación controlada de fármacos, biosensores, catalizadores químicos, electro-catalizadores, fotocatalizadores, dispositivos optoelectrónicos, sensores y para la adsorción, separación y detección de gases, entre otros [55, 56].

Con la obtención de la IRMOF-1 [57] y la HKUST-1 [58] —ambas, son las MOFs más importantes de microporosidad permanente— se abrió la perspectiva de todo este mar de aplicaciones que las MOF's son capaces de tener. Esto gracias a sus estupendas propiedades fisicoquímicas, tales como: estabilidad térmica superior a 523 K, capacidad de inter-crecimiento de otros materiales, solidez estructural, versatilidad en la estructura y composición y centros de alta energía capaces de

interactuar electrónicamente [59]. Todas estas propiedades sugieren la posibilidad del diseño racional de MOFs con las propiedades geométricas, cristalinas y electrónicas para conferirles una aplicación específica que resuelva una necesidad.

Hasta entonces la comunidad científica sostenía que las MOFs eran de los poco materiales completamente sintéticos. Pero en agosto de 2016 fueron caracterizados dos minerales (la stephanovita y la zhemchuzhnikovita) previamente descubiertos cerca del río Lena al este de Siberia en 1968. Huskić y colaboradores [60] demostraron que estos dos minerales naturales formaban estructuras tridimensionales del tipo hexagonal contrada en el cuerpo, formadas de clusters metálicos mononucleares de hierro, sodio y magnesio en el caso de la stephanovita, y aluminio y hierro para la zhemchuzhnikovita.

Las MOFs son materiales que debido a sus propiedades son capaces de poseer propiedades multifuncionales, es decir, una capacidad de realizar dos o más funciones a la vez en una aplicación, por ejemplo: el secuestro y producción catalítica de gases [61], adsorción y degradación de un contaminante [62, 63]. En este trabajo se plantea la obtención de nuevos materiales MOF con esta propiedad, que sean capaces de poseer diferentes sitios funcionales en los cuales sea capaz de secuestrar y remover contaminantes de diferentes características (iones metálicos, iones inorgánicos y moléculas orgánicas) de aguas residuales.

Los materiales sólidos como: Zeolita Y dopada con óxido de hierro, materiales core-shell dopados con magnetita, carbones activados dopados, nanocompuestos metálicos, compuestos bimetálicos, óxidos metálicos, entre otros, han sido estudiados en los últimos días [12]. Sin embargo, estos materiales a pesar de poseer excelentes propiedades quedan limitados a su diseño en comparación con las MOFs. Por lo anterior, las MOF presentan una ventaja importante en cuanto a su aplicación en el proceso de adsorción-desorción de manera controlada de contaminantes, ésta radica en su elevada área específica, en que estos materiales suelen no reaccionar con el adsorbato y por lo tanto no existe posibilidad de generar contaminantes secundarios [64]; aunque también, estos materiales han demostrado ser buenos en la degradación de contaminantes por fotocátalisis [65–69], no obstante, el objeto de este trabajo es únicamente capturarlos y retirarlos.

1.3.1 ZIF-8

Estructuras zeolíticas de imidazol conocidas como ZIFs (*Zeolitic Imidazolate Frameworks* por sus siglas en inglés) pertenecen a una subclasificación de las MOFs. Se generan a partir de unidades tetraédricas formadas por cationes metálicos divalentes y cuatro aniones imidazolato (los ángulos de unión del imidazolato son muy similares a los ángulos de unión Si-O que se encuentran en las zeolitas) para formar estructuras de tipo zeolita con alta microporosidad (ver Fig 1.6), con gran área específica, y estabilidad química y térmica [70].

Una de las características que hacen a este tipo de estructuras unas excelentes candidatas para el proceso de adsorción a diferencia de otras MOF es su “hidrofobicidad”. Los estudios experimentales [71, 72] determinaron una baja energía de adsorción de agua en la estructura de la ZIF-8, debido a que los enlaces de imidazol en el ZIF-8 y los sitios metálicos, están saturados para tener una buena afinidad con las moléculas de oxígeno. Esta hidrofobicidad se traduce en una mejor estabilidad en medio acuoso y una mejor preservación del área específica.

Figura 1.6 Estructura de la MOF ZIF-8 (Zn-gris, N-nitrógeno y C-negro)

La ZIF-8 —así como otras estructuras tipo ZIF— poseen elevada estabilidad térmica (550°C en atmósfera de nitrógeno), estabilidad hidrotermal (58.5 kcal/mol de energía de activación de desplazamiento del ligando por las moléculas del agua) [73], y tienen una química (superficies ácidas y básicas) muy similar a la de las zeolitas; además de conservar propiedades clásicas de las MOFs: su elevada superficie específica (1630 m²/g BET), tamaño de poro de 0.34 nm (Ver Fig 8) [74]. Estas dimensiones pueden ser controlables con el uso de tensoactivos para llevarlo a la zona mesoporosa (~10 nm). Debido a todas estas características, la ZIF-8 se ha estudiado en varias aplicaciones tales como: separación de gases, catálisis heterogénea, degradación de colorantes y electro-catalizadores. [75–79].

1.3.2 FeBTC

La FeBTC también llamada Basolita® F300 (comercializada por la empresa BASF) es una MOF que se forma de clústeres metálicos octaédricos híbridos de Fe (II) y Fe (III) coordinados por una molécula aromática aniónica tri-dentada (bencentricarboxilato). Esta MOF de fórmula C₉H₃FeO₆ no posee un difractograma que ofrezca la suficiente información para obtener su estructura cristalina debido a la posible micro-cristalinidad o semi-cristalinidad que posee [80]. La FeBTC cuenta con sitios metálicos expuestos o insaturados (del inglés, *open metal sites*) los cuales funcionan como sitios ácidos de Lewis que suele interactuar muy bien con la

humedad del ambiente y otras sustancias que pueden adsorberse de manera eficiente y servir de sitios catalíticos importantes [81].

En la Figura 1.7, la propuesta de la estructura de la FeBTC en términos microcristalinos tiende a ser muy semejante a la HKUST-1, de tal manera que incluso se puede ocupar el mismo método de síntesis la obtención de ambas de manera satisfactoria, utilizando como precursores; nitrato de hierro, ácido trimésico y una solución de N,N'-Dimetilformamida/agua/etanol [82–85].

Figura 1.7 Propuesta de la posible celda unitaria de la MOF FeBTC (O-rojo, C-gris y Fe-azul) [81].

Las propiedades morfológicas y texturales tales como un área específica BET de 1600 m²/g reportada por Sigma-Aldrich, volumen de poro de alrededor de 0.45 cm³/g y el diámetro en el límite del micro y mesoporo (2.1 nm) [86, 87] confieren a esta MOF propiedades multifuncionales tales como, adsorción, liberación controlada de fármacos, fotocatalisis, catálisis orgánica, secuestro de contaminantes y fotodegradación de contaminantes.

1.3.3 Magnetita

La magnetita (Fe₃O₄) es un material con excelentes propiedades magnéticas que comúnmente puede ser encontrada como mineral sólido en las formaciones rocosas en muchas partes del mundo, siendo Suecia, Rusia, Rumania, Siberia, Sudáfrica y Bolivia los países con los yacimientos más importantes [88]. Este mineral posee una estructura cristalina del tipo cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés), en esta estructura se hallan los cationes de oxígeno enlazados con Fe (II) ocupando los sitios tetraédricos, los cuales están coordinados con cationes de Fe en estados de oxidación mixto de 2+ y 3+ unidos a átomos de oxígeno y que ocupan

los sitios octaédricos, en estos últimos hay un continuo salto de los electrones, lo cual produce su carácter ferromagnético [89–91] (ver Fig. 1.8).

Figure 1.8 Estructura cúbica de Magnetita, (amarillo) átomos de oxígeno, (azul) átomos de Fe^{2+} ocupando los sitios tetraédricos y (gris rallado) átomos de $\text{Fe}^{2+/3+}$ ocupando sitios octaédricos [91] [92].

Además de las buenas propiedades magnéticas que posee la magnetita que han evidenciado ser un magnífico aspirante para la remoción de metales pesados y otras sustancias peligrosas [93–95], ésta tiene una importancia relevante en el rendimiento de recuperación del adsorbente del medio acuoso una vez logrado secuestrar a los contaminantes [96].

Capítulo 2 Justificación

Los contaminantes metálicos como: el plomo, el cobre, el arsénico y el mercurio; y los fármacos como: el ibuprofeno, el diclofenaco y el naproxeno, están siendo muy difíciles de remover de las aguas residuales; además, se consideran de los contaminantes emergentes más importantes, por el daño que ejercen o por las concentraciones tan altas en las que se encuentran en los cuerpos de agua, incluso después de pasar por las plantas de tratamiento.

Una opción para tratar de resolver esta problemática ambiental son los procesos de adsorción y las MOFs son excelentes materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes, ya que presentan una elevada superficie específica y gran

porosidad. Además, la posibilidad de conferirles modificaciones que mejoren sus propiedades morfológicas, texturales, magnéticas y eléctricas, hace de ellas una alternativa prometedora para remoción de contaminantes. De tal manera que, al momento de secuestrar los contaminantes, estos no sean degradados a otro tipo de sustancias más tóxicas, y, por otra parte, que el adsorbente sea capaz de regenerarse —después de desorber el contaminante— para que sea reutilizable, barato y sostenible.

Capítulo 3 Antecedentes

En trabajos anteriores se revisó cómo para diferentes MOF la cantidad de hidrógeno adsorbido es proporcional a su área específica y, por otro lado, a su grado de cristalinidad y cantidad de sitios metálicos libres. Se encontró que justamente en estos sitios (clúster metálico) es donde ocurre una mejor interacción entre el hidrogeno y la estructura de la MOF, este hallazgo fue realizado tras cotejar experimentalmente los espectros Raman *in situ* de adsorción de hidrogeno y teóricamente mediante el paquete computacional VASP [85, 97].

La incorporación de otras especies como nanotubos de carbono de pared múltiple y simple en MOFs mostraron ser satisfactorias y promover tanto la adsorción de hidrógeno, como CO₂ y además ser excelentes candidatos para aplicaciones foto catalíticas [83, 84]. Esto debido a que estas nanoestructuras de carbono lograron aumentar el área específica reduciendo los grados de libertad durante la síntesis *in situ*, lo cual permitió obtener tamaños de partícula más pequeños. Al reforzamiento de la estructura de la MOF a través de los sitios metálicos expuestos mediante los grupos carboxilato, oxo e hidroxilo, con los que se funcionalizó la MOF, lo cual se tradujo en una mejor estabilidad térmica y acuosa. Y finalmente, los anillos de los nanotubos de carbono sirvieron como antenas que impiden la recombinación hueco-electrón y así aumentar la eficiencia de conversión de CO₂ a metanol.

Estos trabajos previos sirven como preámbulo para proponer un grupo de materiales ya conocidos (MOFs), evaluar sus bondades y capacidades para proponer nuevas modificaciones y enfocarlo en la solución de otro problema ambiental de ultima preocupación, esto con el objetivo de buscar una multifuncionalidad sobre una MOF modificada, la cual sea capaz de emplearse en múltiples aplicaciones (adsorción de gases contaminantes, adsorción-desorción controlada de gases como sistema de almacenamiento sostenible, catálisis orgánica, fotocatálisis, adsorción de contaminantes peligrosos, etc.).

Capítulo 4 Estado del Arte

Los PPCPs han sido objeto de estudio como contaminantes a remover utilizando MOFs, principalmente el ibuprofeno, el naproxeno y el diclofenaco, ya que éstos son

algunos de los más abundantes en las aguas contaminadas. De acuerdo con Hasan y Jhung los mecanismos de remoción de fármacos del agua utilizados MOFs se pueden resumir en la Figura 4.1 [98].

Figura 4.1 Principales de mecanismos de adsorción de PPCPs en MOFs [98].

Las MOFs MIL-101(Cr) y MIL-100 (Fe) estudiadas por Jhung y colaboradores [99], demostraron ser buenas candidatas para la remoción de naproxeno y ácido clofibríco, tras analizar el proceso de captura de estos contaminantes llegaron a la conclusión de que la propiedad que domina en el proceso de adsorción es la interacción electrostática y la estereo selectividad porosa. Posteriormente, este mismo grupo de investigación [100], estudió la adsorción de estos mismos contaminantes sobre la MIL-101-Cr, pero adicionando moléculas ácidas y básicas para estudiar esta propiedad sobre el proceso, y tras esa investigación llegaron a la conjetura de que la propiedad más importante está regida por la interacción ácido-base.

Recientemente Jhung [101] desarrolló investigaciones sobre la ZIF-8 y un derivado de esta MOF. Tras recibir un tratamiento pirolítico (PCDMs), estos materiales mostraron ser mejores removiendo los contaminantes, hasta en 3 y 5 veces más que el carbón activado. Este grupo concluyó, tras haber estudiado el efecto del pH y el potencial Z en el proceso de adsorción, que el enlace por transferencia de hidrógeno (adsorbente-adsorbato como donador-aceptor) es el mecanismo principal que rige el proceso de la captura del contaminante en la MOF.

Yuan y colaboradores [102] propusieron crear microesferas tipo core-shell de magnetita con la MOF MIL-100 (Fe), y aplicarlos en la remoción de diclofenaco. Este trabajo demostró la eficacia de la magnetita para incrementar la estabilidad del material y al mismo tiempo incrementar la capacidad de remoción del contaminante que por sí mismo ya poseía la MIL-100 (Fe) este grupo de investigadores determinó que el mecanismo de adsorción predominante es el apilamiento de enlaces pi, así como también la interacción por enlaces de hidrógeno. Posteriormente, Hou y colegas [103] sintetizaron este mismo material mediante microondas, el cual demostró ser un método muy eficiente para ya no solo para eliminar el diclofenaco del medio acuoso sino también fotodegradarlo.

Muchos artículos han desarrollado importantes investigaciones acerca de la adsorción de metales pesados sobre MOFs [45, 104–108], algunos otros también se han centrado en la remoción de arsénico utilizando MOFs [109–111], Jlang-Bo propuso la ZIF-8 como núcleo envuelto en magnetita para la remoción de arsénico, así desarrolló un trabajo experimental cuyos resultados revelan mejores eficiencias comparado con la ZIF-8 en su estado prístino [112]. Además, la propuesta de Jlang-Bo de ZIF-8 con magnetita presentó importantes propiedades fisicoquímicas, de tal manera que otros investigadores han aplicado este material híbrido en: la separación y eliminación de otros metales [113, 114], catálisis [115–117], en la liberación controlada de fármacos [118], como material sensor [119, 120] y en la degradación de compuestos orgánicos [121].

Morsali y su equipo de investigación [122] estudiaron diversas MOF de lantanos con el ligando BTC, encontrando que la mayor influencia para el proceso de captura de los metales (Cu y Pb) son el pH, el área y tamaño de poro en la MOF.

De entre los materiales que estudiaron, el Dy-BTC mostró mejores resultados con 0.4 y 0.26 mg/L para Pb (II) y Cu (II), respectivamente. Rivera y colaboradores [60] estudiaron la captura de plomo sobre la MOF-5, ellos determinaron que el pH es uno de los parámetros primordiales que afectan la adsorción, modificando o activando los sitios ácidos y básicos en la estructura del material. Aunque la MOF-5 es muy susceptible al colapso al contacto con el agua, la pérdida de la estabilidad de la MOF en este medio no limita su aplicación.

Se ha demostrado que la capacidad de fisisorción de gases está fuertemente ligada a un área específica elevada [84, 85, 123], y ésta a su vez, está relacionada con una MOF de elevada cristalinidad libre de defectos en lo posible, no obstante, en aplicaciones como catálisis, adsorción de moléculas orgánicas y metales, la inclusión de defectos cobra mayor importancia para incrementar la eficiencia en estas aplicaciones. Las MOFs están lejos de ser materiales libres de defectos, las investigaciones han concluido que los defectos más representativos son: vacancias (metal, clúster metálico, ligando orgánico), sustituciones (metal, clúster metálico, ligando orgánico), intersticiales (moléculas dentro de los poros de la MOF, que

alteran la estructura electrónica del MOF), enlaces colgantes (inclusión de una molécula, generalmente agua en la formación de una esfera interna y algunas otras de ataque químico como ácido sulfúrico etc.) [124, 125] defectos de Frenkel (una vacancia y un intersticio que compensan la carga), y defectos de Schottky (múltiples vacancias catiónicas y aniónicas para mantener la compensación de cargas en el cristal igual a cero) [126].

Aunque múltiples estudios teóricos han demostrado que la inclusión de defectos estructurales promueve la capacidad de remoción de metales y otras especies orgánicas, la estabilidad mecánica queda comprometida con la cantidad de defectos que contenga el material, los cuales conducen hacia la degradación del material en medio acuoso y a una irreversible pérdida del rendimiento [125, 127].

A través de estudios teóricos se ha concluido que los defectos estructurales de la ZIF-8 (vacancias de ligando y de metal) no representan cambios significativos en la energía del sistema comparados con la estructura en estado prístino [128]. A pesar de ello, no se han establecido correlaciones entre los defectos producidos por vacancias y la capacidad de adsorción del contaminante, que sean contundentes.

Jie y colaboradores estudiaron teórica y experimentalmente los posibles defectos creados por la inclusión y sustitución de diversas moléculas, lo cual demostró que al dopar su UIO-66 con la molécula de HCl aumentó significativamente la energía de adsorción de oxoaniones de selenio [38]. Zhou y colaboradores estudiaron teórica y experimentalmente la importancia de los defectos en la UIO-66 para la adsorción de gases, ellos determinaron que la vacancia de ligando orgánico es uno de los defectos más comunes, el cual favorece la adsorción ya que este tipo de defecto aumenta el volumen de poro, y por tanto la superficie disponible para la adsorción [129]. Nguyen y su grupo de investigación investigaron la adsorción de arsénico en MOF's de la familia UIO, donde demostró que las vacancias de ligando son afines al arseniato con una energía de quimisorción [130].

Maurin y colaboradores proponen a la ZIF-8 incorporada con un polímero para estudiar mediante DFT y dinámica molecular los defectos estructurales en el proceso de incorporación de ambos materiales, ellos llegan a la conclusión que tras introducir vacancia de hidrógeno y de poca coordinación del clúster metálico, no hay cambios significativos en la forma de incorporación de los materiales [131].

En la tabla 4.1 se resumen los resultados de mayor relevancia reportados en la literatura de adsorción de metales pesados y NSAIDs utilizando MOFs.

Tabla 4.1 Resultados reportados en la literatura de adsorción de metales y NSAIDs en MOFs.

Material	Contaminante	Adsorción máxima q_0 (mg/g)	Referencia
SO ₃ H-UIO-66	Dicofenaco	266	[130]
Fe ₃ O ₄ -MIL-101(Fe)	Dicofenaco	337.4	[102]
PCDM-1000	Dicofenaco	400	[101]

UIO-66-NH ₂	Dicofenaco	555	[133]
PCDM-1000	Ibuprofeno	320	[101]
MIL-53 (Fe)	Ibuprofeno	10	[134]
Zn-Nano_MOF	Ibuprofeno	163.9	[135]
MIL-100-Fe/MIL-101-Fe	Naproxeno	115/132	[99]
MIL-101-Cr	Naproxeno	119	[100]
MOF ST-A-P	Naproxeno	300	[136]
MOF-NC	Cobre	34	[137]
MOF-5	Cobre	193	[138]
ZIF8/ZIF67	Cobre	454/617	[139]
MOF74-Zn	Mercurio	75	[44]
ZSM-5	Mercurio	172	[140]
Fe ₃ O ₄	Mercurio	240	[45]
MIL-53(Al)-GO	Arsénico III	65	[109]
UIO-66	Arsénico III	205	[141]
Fe ₃ O ₄ @ZIF8/ZIF8	Arsénico III	88/100	[112]
MOF5/ZIF8	Plomo	226/499	[142]
Tb-MOF	Plomo	635	[143]
Zr-MOF-NH ₂	Plomo	166	[144]

Capítulo 5 Objetivos e Hipótesis

5.1 Objetivo General

Obtener nuevos materiales MOFs con propiedades multifuncionales que sean capaces de capturar diferentes contaminantes de las aguas residuales: Metales (plomo, cobre, arsénico y mercurio) y fármacos (ibuprofeno, diclofenaco y naproxeno), que sean reutilizables, baratos, eficientes y que no generen contaminantes secundarios.

5.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar las cuatro MOFs: HKUST-1, FeBTC, ZIF-8 y la ZIF-67 mediante el método hidrotermal/solvotermal.
2. Sintetizar la MOF híbrida Fe-Cu (BTC) por la vía directa y por el método post-sintético, por intercambio de iones en diferentes porcentajes de Fe y Cu.
3. Incorporar diferentes porcentajes de magnetita en las MOFs convencionales e híbridas, a través de la síntesis in situ.
4. Determinar las propiedades estructurales, morfológicas y texturales de las MOFs sintetizadas mediante difracción de rayos-X, microscopia electrónica

de barrido, espectroscopia infrarroja y Raman, adsorción-desorción de N₂ y determinación de punto isoelectrico.

5. Obtener los parámetros cinéticos y termodinámicos de la adsorción de los contaminantes (Pb, Cu, As, Hg, ibuprofeno, diclofenaco y naproxeno) en la MOF con mejor respuesta de captura de contaminantes.
6. Determinar la estabilidad térmica de los materiales mediante espectroscopía Raman in situ.
7. Determinar los posibles sitios de adsorción mediante espectroscopías Raman y FTIR.
8. Simular la estructura de la MOF con los mejores resultados de multifuncionalidad (eliminación de diversos contaminantes) y la interacción de un contaminante (el de mayor grado de remoción, en términos de concentración por gramo de material) mediante el paquete computacional VASP.

5.3 Hipótesis

La síntesis de nuevas MOFs y la incorporación de dopantes con propiedades magnéticas modificarán sus propiedades texturales, estructurales, electrostáticas, y su estabilidad en medio acuoso confiriéndole propiedades multifuncionales (diferentes sitios de interacción para la captura de diferentes contaminantes), incrementando su capacidad de adsorción de diversos contaminantes de manera simultánea en estado acuoso.

Capítulo 6 Detalles de síntesis y caracterización de los materiales

6.1 Síntesis de las MOFs

En este trabajo se sintetizaron 24 MOFs, que surgen de cuatro principales: HKUST-1, FeBTC, ZIF-8 y ZIF-67. Se obtuvieron 2 MOFs híbridas que consistieron en combinar en una relación 9:1 la FeBTC con la HKUST-1 (Fe@CuBTC) y en la misma relación la ZIF-8 con la ZIF-67 (ZIF8@67). Además, estas MOFs fueron incorporadas a diferentes porcentajes de magnetita (2, 5 y 8 %peso). Observe la tabla 6.1 que ejemplifica la matriz experimental.

Tabla 6.1 matriz experimental de síntesis de materiales; prístinos, híbridos e incorporados con magnetita.

HKUST-1	2%Fe ₃ O ₄ -CuBTC	5%Fe ₃ O ₄ -CuBTC	8%Fe ₃ O ₄ -CuBTC
FeBTC	2%Fe ₃ O ₄ -FeBTC	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC	8%Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Fe@CuBTC	2%Fe ₃ O ₄ -Fe@CueBTC	5%Fe ₃ O ₄ -Fe@CueBTC	8%Fe ₃ O ₄ -Fe@CueBTC
ZIF-8	2%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	8%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
ZIF-67	2%Fe ₃ O ₄ -ZIF67	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF67	8%Fe ₃ O ₄ -ZIF67
ZIF8@67	2%Fe ₃ O ₄ -ZIF8@67	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8@67	8%Fe ₃ O ₄ -ZIF8@67

Como se puede observar en la tabla anterior, el prefijo numérico seguido del símbolo porcentaje, corresponde al porciento en peso que contiene de magnetita, posteriormente un guion y el tipo de material base.

6.1.1 Síntesis de la FeBTC y la HKUST-1

Para la síntesis de la FeBTC [84], se pesó una cantidad del nitrato de hierro hexahidratado (8.7 mmol) y ácido trimésico (H₃BTC, 8.3 mmol) para posteriormente mezclarse en 30 mL de N,N'-dimetilformamida (DMF) y sonicar en un baño de ultrasonido por 5 minutos. Posteriormente, 30 mL de etanol fueron agregados a la

mezcla anterior para ser sonicada por 5 minutos más. Subsecuentemente, 30 mL de agua desionizada se agregan a la solución anterior, para agitarse en baño ultrasónico por 30 min más, esto con el objetivo de asegurar la completa disolución de los componentes y obtener los centros de nucleación. Posteriormente, la mezcla fue sometida a calentamiento en un baño de arena por 24 h a 358 K bajo una agitación constante, una vez transcurrido el tiempo de síntesis, se dejó enfriar y se filtró para activar los cristales de color rojizo mediante 3 lavados con agua/etanol en una relación 3:4, para finalmente, secar los cristales rojizos en una estufa a 353 K por 24 h.

Para la síntesis de la HKUST-1 fue desarrollado el mismo procedimiento descrito que para la FeBTC, lo único que difirió fue la cantidad de precursores utilizados, los cuales corresponden a 14.7 mmol de nitrato de cobre hexahidratado y 8.4 mmol de ácido trimésico, el resto de los disolventes de síntesis fueron los mismos [84].

6.1.2 Síntesis de la ZIF-8 y ZIF-67

La síntesis de la ZIF-8 está basada en los trabajos de Lai y colaboradores [145]. Se disolvieron 6.17 mmol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 8 g de agua desionizada, y, por otro lado, se disolvieron 276.5 mmol g de 2-metilimidazol en 80 g de agua desionizada. Posteriormente, se mezclaron ambas soluciones y se agitaron en un baño de ultrasonido por 30 min. Inmediatamente después de poner en contacto ambas soluciones, se observó la formación de una solución turbia de color blanco. Todos los pasos de síntesis se realizaron a temperatura ambiente. Después de agitar, el producto durante un día fue recuperado por centrifugación y luego se lavó con agua desionizada por triplicado, para finalmente secar por 24 h a 353 K.

En la síntesis de la ZIF-67 fueron seguidos los mismos pasos que para la ZIF-8, lo único que cambio fue el tipo de nitrato empleado, el cual corresponde a nitrato de cobalto hexahidratado (6.17 mmol), todas las cantidades de reactivos y disolvente mantuvieron sus proporciones. El color morado al que torna la solución inmediatamente al poner en contacto los precursores y que nos da indicios de que se está formando, al igual que en la ZIF-8, se hizo presente al poner en contacto las soluciones con el nitrato y el metilimidazol.

6.1.3 Síntesis de las MOFs híbridas

Para la síntesis de una MOF híbrida tipo *core-shell* MOF-MOF [146, 147]. El método se basa en colocar en un matraz la MOF previamente sintetizada (core) junto con los precursores para formar la otra MOF (shell) utilizando las mismas condiciones de síntesis que las individuales.

Para la síntesis de la Fe@CuBTC se agregó en un matraz de bola 10% peso (0.36 mmol) de HKUST-1 previamente sintetizada que será el *core* en 30 mL de DMF y se colocan en agitación, como paso siguiente se adicionan 8.3 mmol de ácido

trimésico y 8.7 mmol de nitrato de hierro hexahidratado y se dejan en agitación por 30 min más, a continuación se le agrega 30 mL de etanol y se coloca en agitación por sonicación por 5 min, a continuación, se agregan 30 mL de agua y se somete nuevamente a agitación por sonicación por 30 min, para finalizar la síntesis solvotermal, la solución se coloca en un baño de arena a 358 K por 24 h. El material híbrido se filtra y se lava tres veces con metanol con un tiempo de reposo de 24 horas en el disolvente entre cada filtración. Finalmente, los cristales del material híbrido son secados en una estufa a 353 K por 24h [148].

Para la síntesis de la ZIF67@8, se siguió la misma lógica en la metodología para la MOF híbrida anterior, 0.185 mmol de ZIF-67 previamente sintetizada fueron adicionados a una solución de 80 g de agua con 276.5 mmol g de 2-metilimidazol previamente disuelto y sonicado por 30 min, para posteriormente juntarlo con una solución de 8 g de agua que contenía 6.17 mmol de nitrato de zinc hexahidratado previamente disuelto en baño de ultrasonido durante 5 min. Tras juntar ambas soluciones la solución vira a una tonalidad lila, la cual hace alusión al comienzo de la formación del complejo. La solución se mantuvo en agitación durante 1 día a temperatura ambiente. Finalmente, los cristales lilas fueron filtrados y secados en una estufa por 24 h a 353 K.

6.2 Síntesis de las nanopartículas de magnetita.

La magnetita fue obtenida siguiendo el método de postsíntesis de Liu y colaboradores [148] modificándolo para la obtención aislada de la magnetita únicamente. Cristales de cloruro férrico (8.44 mmol) y acetato de sodio anhidro (23.64 mmol) se mezclaron bien con etilenglicol (50 mL) en una autoclave de acero revestida de teflón. La autoclave se colocó en una mufla a 473 K durante 10 h. La fase sólida se lavó por triplicado con etanol y agua para eliminar las impurezas. Finalmente, la magnetita se secó en una estufa a 353 K durante 12 h.

6.3 Síntesis de las MOFs compósitas

Las MOF's incorporadas con nanopartículas de magnetita fueron obtenidas pesando las mismas cantidades descritas de sal metálica y ligando orgánico para la MOF correspondiente (apartado 6.1) además se adicionaron un porcentaje en peso de nanopartículas de magnetita previamente sintetizadas (apartado 6.2) justo al momento de mezclar los nitratos y) Del mismo modo, los materiales compósitos fueron filtrados y secados en una estufa durante 24 h a 353 K durante 12 h [84] (consultar los cálculos de síntesis en el anexo 1).

6.4 Detalles de la caracterización de las MOF's

Los patrones de difracción de rayos-X de polvos se obtuvieron de un difractómetro X'Pert Philips empleando una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.1541$ nm). Las muestras se analizaron en un rango de 5 a 50° (2 θ) con un tamaño de paso de 0.02°.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) fue realizada en un Thermo Nicolet Magna-IR 750, por el método de pastilla utilizando cantidades controladas de KBr.

Los espectros Raman, así como la estabilidad térmica de los materiales fueron seguidos por medio de espectroscopia Raman en un equipo Renishaw InVia utilizando como línea de excitación un láser verde y rojo ($\lambda = 532$ y 785 nm, respectivamente), con una potencia de láser de 1% y con una rampa de calentamiento de 5 K/min en flujo de nitrógeno.

Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas en un equipo BELSORP-Max (BEL JAPAN Inc.) mediante la fisisorción de N_2 a 77K. Las áreas específicas se determinaron usando el método BET y la distribución del tamaño y volumen de los poros a partir de la rama de desorción por el método BJH. Los materiales fueron pretratados para limpiar la superficie del material aplicando temperatura (423 K) y flujo continuo de nitrógeno durante 24 horas.

Las microscopías electrónicas fueron obtenidas mediante un microscopio de barrido electrónico Zeiss SUPRA 55 VP con detector de electrones secundarios y detector de presión variable con lecturas a 5 000 y 10 000 aumentos con una distancia de trabajo promedio de 2 mm y una diferencia de potencial de 2 kV. En este mismo equipo se realizaron estudios de difracción de rayos X por energía dispersiva EDS, para la semi-cuantificación elemental de los materiales utilizando una distancia de trabajo promedio de 8 mm.

Para la obtención del punto isoeléctrico se prepararon 10 soluciones acuosas, a diferentes valores de pH entre 2 y 12, los cuales fueron regulados mediante la adición de soluciones de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico 0.1 M. Una vez obtenidas estas soluciones, a cada una le fueron adicionados 15 mg de MOF. Posteriormente, se sometió a agitación durante 72 h a una temperatura de 298 K. Finalmente, se tomó la medición del pH. El punto isoeléctrico es aquel punto que resulta de la intersección de la curva obtenida tras graficar los puntos de pH inicial contra pH final y la línea recta con pendiente =1 y que pasa por punto de origen [149-151].

Capítulo 7 Metodología de adsorción

7.1 Metodología experimental

Debido a que la cantidad de materiales sintetizados fue muy grande y el tiempo para estudiarlos todos era insuficiente, se realizó una selección de los materiales cuyos resultados de remoción de contaminantes era más importante, partiendo de los resultados de la caracterización y de los resultados de una prueba rápida de adsorción de todos los contaminantes (ver anexo 2), de tal manera que se emplee

un estudio más minuciosos de los parámetros cinéticos, termodinámicos e isotérmicos de adsorción y recuperación a los materiales más importantes.

7.1.1 Adsorción de metales

Se prepararon soluciones madre de cada metal disolviendo el precursor que contiene cada especie en agua (120, 40 y 16 mg/L, para arsénico, mercurio, plomo y cobre respectivamente), ajustando el pH a 3.5 con ayuda de ácido nítrico (HNO_3). Con ésta se prepararon 6 disoluciones con diferentes concentraciones para construir una curva de calibración (ver anexo 3) mediante la ecuación de Lambert Beer (Ecuación 1).

$$A_\lambda = \epsilon C \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde, C es la concentración [mg/L], A_λ es la absorbancia a una longitud de onda específica, y ϵ es la constante de absorptividad para cada sustancia [(mg/L) $^{-1}$] [66], únicamente para la región donde la solución se comporta como una línea recta.

En el orden de vislumbrar información de la estabilidad de los materiales con el aumento de la temperatura, el material fue colocado en una celda Linkam que consta de un reactor de cuarzo por el que pasa el láser enfocado con ayuda del microscopio Raman, hacia la muestra. La celda se mantiene alimentada con un gas inerte (nitrógeno) en el cual la muestra se encuentra inmersa para evitar la oxidación de ésta.

Se realizaron experimentos de adsorción en Batch en una solución de 50 mL y la concentración máxima de cada metal (concentraciones de la solución madre) y 10 mg de material adsorbente a un pH de 6, 5, 5.5 y 5 para arsénico, mercurio, plomo y cobre respectivamente. El proceso de adsorción se mantuvo en agitación durante 3 horas a 298 K. Se tomaron alícuotas a los tiempos de 5, 10, 15, 30, 60, 120 y 180 minutos, para la construcción de las curvas cinéticas.

Para la construcción de la isoterma de adsorción se realizaron 6 diferentes experimentos a 6 diferentes concentraciones iniciales, donde la temperatura y pH fueron fijados a las mismas condiciones de adsorción.

Para la determinación de las propiedades termodinámicas se realizaron 4 experimentos de adsorción a diferentes temperaturas y a una concentración inicial de 120 mg/L para el arsénico y el plomo, 40 mg/L para el mercurio, y 16 mg/g para el cobre.

La recuperación de los metales se realizó posteriormente de filtrar el material una vez terminado el proceso de adsorción. Se pesaron 10 mg de material utilizado (seco) y se agregó a 10 ml de una solución de agua desionizada, ésta se calentó a 40 °C y se elevó su pH a 9 para ponerse en agitación durante 10 minutos. La solución se filtró para recuperar el material y se regresó a un pH de 3 para ser analizada por espectroscopia de absorción atómica.

Las concentraciones de los metales fueron obtenidas mediante absorción atómica en un equipo Perkin Elmer AAnalyst A400, con un flujo de aire-acetileno y lámpara para cada metal: cobre, mercurio, plomo y arsénico a 329 nm y 324 mA, 253 nm y 220 mA, 283 nm y 420 mA, y 193.7 nm y 400 mA, respectivamente.

La adsorción multicomponente se realizó en un matraz de 250 ml con todos los metales disueltos a concentraciones iniciales de 120, 120, 40 y 16 mg/L de arsénico, mercurio, plomo y cobre respectivamente, a un pH de disolución de 3. Para posteriormente ajustar con una solución de hidróxido de sodio 0.1 M a un pH= 6. Posteriormente se adicionaron 50 mg de material y se agitó a 298 K durante 3 h.

7.1.2 Adsorción de fármacos

Se prepararon soluciones madre de acuerdo con la concentración máxima soluble reportada en la literatura (ver tablas 3-5) de: 50 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L para el diclofenaco sódico, el naproxeno sódico e ibuprofeno, respectivamente [21]. De igual manera que para los metales, para los fármacos también se realizó una curva de calibración (ver anexo 3), la cual se obtuvo de la preparación de 6 soluciones a concentraciones diferentes para cada fármaco utilizando la solución madre. Los pH se ajustaron con ácido sulfúrico 0.1 M e hidróxido de sodio 0.1 M [152]. La metodología de adsorción se llevó a cabo durante 6 h con agitación,

El experimento de adsorción en Batch consistió en una solución de 50 mL de agua desionizada con 3 mg de material MOF como adsorbente y cada fármaco a una cierta concentración.

El estudio cinético de adsorción y las isotermas de adsorción de los fármacos sobre las MOFs se realizaron siguiendo un proceso análogo al de los metales (sección 7.1.1). La cinética de adsorción de los fármacos se siguió durante dos horas, tomando 6 alícuotas durante ese periodo de tiempo a concentraciones iniciales de 50, 20 y 15 ppm para diclofenaco, ibuprofeno y naproxeno, respectivamente. Para las isotermas de adsorción se prepararon 6 diferentes soluciones a diferentes concentraciones (50, 40, 30, 20, 10 y 5 ppm de diclofenaco sódico), (20, 16, 12, 10, 8 y 4 ppm de ibuprofeno) y (15, 12, 9, 6, 3 y 1.5 para naproxeno). El valor del pH fue de 4.4, 4 y 3.5 para diclofenaco, naproxeno e ibuprofeno respectivamente.

Del mismo modo, la metodología de obtención de los parámetros termodinámicos de los fármacos es análoga a lo descrito para los metales (sección 7.1.1). el proceso de adsorción de los 3 fármacos a sus concentraciones máximas (50, 15 y 20 mg/L de diclofenaco sódico, el naproxeno sódico e ibuprofeno, respectivamente) se avalúo a 4 temperaturas distintas (293, 298, 303 y 313 K y a los valores de pH ya establecidos anteriormente.

La adsorción multicomponente se realizó en una solución que contenía los tres fármacos a las concentraciones máximas y a un pH de 4.4. La recuperación de los fármacos se realizó a un pH inicial de 7 a 303 K en una solución de 50 mL de agua desionizada y 3 mg de material utilizado durante 30 min.

Las concentraciones de los fármacos se determinaron utilizando la absorbancia con un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz (Varian 500, Agilent Technologies). Para el ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco se utilizó la banda que aparece a una longitud de onda de 221, 230 y 275 nm respectivamente.

7.1.3 Cálculos de adsorción

La cantidad de contaminante adsorbido sobre los diferentes adsorbentes se calculó del balance de masa con la Ec. (2), donde: Co y Ct (mg/L) son las concentraciones en fase líquida del contaminante a los tiempos 0 y t, respectivamente, y V (L) y W (g) son el volumen de la solución y el peso (g) de los materiales, respectivamente.

$$q_t = (C_o - C_t) \cdot (V/W) \quad \text{Ecuación (2)}$$

El porcentaje de eliminación del contaminante (RE (%)) se obtuvo a partir de la Ec. (3) [153]:

$$RE (\%) = [(C_o - C_t)/C_o] \cdot 100 \quad \text{Ecuación (3)}$$

Los modelos de adsorción se originan a partir de la cinética química y se obtienen como sistemas de pseudo-primer orden (ecuación 4), pseudo-segundo orden (ecuación 5) y Elovich (ecuación 6), ya que generalmente éstos son los que mejor representan el fenómeno de adsorción de los metales y fármacos en materiales carbonosos.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Ecuación (4)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación (5)}$$

$$q_t = \frac{1}{b} \ln k_e b + \frac{1}{b} \ln t \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde t [min] es el tiempo, qt [mg/g] representa la cantidad de contaminante adsorbido en el tiempo t, qe [mg/g] es la cantidad de contaminante adsorbido en el equilibrio, k1 [1/min], k2 [g/mg min] son las constantes de velocidad de pseudo-primer y pseudo-segundo orden respectiva y finalmente, Ke [g/mg min] y b [g/mg], son constantes del modelo de Elovich asociadas con la tasa de adsorción inicial, y el parámetro de la cobertura de la superficie, respectivamente [154].

La ecuación de Langmuir es un modelo que suele describir muy bien el proceso de adsorción para este tipo de fenómenos (líquido-sólido), principalmente cuando la superficie del material está muy cerca de cumplir los tres principales postulados del modelo; es decir, el modelo se suele ajustar bastante bien cuando la energía de la superficie es prácticamente homogénea en todo el material, todos los centros son igualmente accesibles y la ocupación de los mismos es aleatoria, el proceso de adsorción ocurre únicamente en la monocapa y no hay interacciones entre las partículas adsorbidas (ver la ecuación 6) [5,155].

Donde C_e [mg/L] es la concentración de adsorbato en la solución en el equilibrio, q_e [mg/g] es la concentración adsorbida en el equilibrio, q_m [mg/g] la capacidad del monolito k_L [L/mg] la constante de equilibrio de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \quad \text{Ecuación (7)}$$

El modelo de Freundlich (ecuación 7) es otro modelo matemático empírico que intenta describir el proceso de adsorción frecuentemente ajustable a procesos adsorbato-adsorbente líquido-sólido. Este modelo suele ajustarse bien cuando se presentan sitios de adsorción energéticamente heterogéneos que no presentan una barrera energética considerable (diferencia con respecto al modelo de Langmuir), e igual que el postulado de Langmuir el modelo Freundlich establece una interacción despreciable entre moléculas adsorbidas, además de un proceso de adsorción que ocurre únicamente en la monolito [156]. El modelo de Freundlich linealizado que se observa en la Ecuación 8, donde n es una constante adimensional que hace alusión a la intensidad de adsorción tomando valores de 1 a 10 y k_f [mg/g] representa la constante de equilibrio en el proceso de adsorción para el modelo de Freundlich [7].

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación (8)}$$

El modelo de Temkin también surge del modelo de Langmuir, esta expresión matemática surge de la observación de que la energía de adsorción es inversamente proporcional al grado de recubrimiento de la superficie heterogénea del material [8]. La expresión linealizada del modelo de Temkin se ilustra en la Ecuación 9, donde b [J/mol] es una constante relacionada con la energía de adsorción y k_T [L/mg] es la constante de adsorción de Temkin [9].

$$q_e = b \log k_T + b \log C_e \quad \text{Ecuación (9)}$$

El modelo de Dubinin-Radushkevich (Ecuación 10) es aplicado en sistemas cuyo mecanismo de adsorción posee una superficie de distribución energéticamente heterogénea del tipo Gaussiana, este modelo suele representar bastante bien el proceso de adsorción para solutos de rango intermedio de concentraciones, donde K_{D-R} [mg/g] es la constante de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, R la constante universal de los gases [J/mol K] y T la temperatura [K] [105].

$$\ln q_e = \ln q_s - k_{D-R} \ln \left[RT \ln \left(\frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad \text{Ecuación (10)}$$

La entalpía de adsorción (ΔH°) así como la energía libre de Gibbs (ΔG°) y la entropía (ΔS°) pueden calcularse de acuerdo a las siguientes ecuaciones 11 y 12 [157].

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{-\Delta H^\circ_{ads}}{R} T^{-1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Ecuación (11)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{Ecuación (12)}$$

7.2 Metodología computacional

7.2.1 Consideraciones teóricas generales

Para estudiar teóricamente la adsorción del contaminante de arsénico en los materiales ZIF-8 y FeBTC, se utilizó el programa *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) [158] el cual incorpora la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y hace uso extensivo de las propiedades periódicas de los materiales. Los cálculos se realizaron con la funcional de intercambio-correlación de Perdew, Burke y Ernzerhoff con la corrección para superficies y sistemas cristalinos (PBE sol) la cual que incorpora los gradientes de densidades electrónicas —para sistemas polares— [97]. El criterio de convergencia para el cambio de energía entre iteraciones es de 1×10^{-5} eV para el ciclo de autoconsistencia (SCF), y de 1×10^{-4} eV para las fuerzas —cambio de la energía respecto al cambio en las posiciones—.

Los datos para construir la celda unitaria de la ZIF-8 son los reportados por Hobday y colaboradores [159], con parámetros de red $a=b=c= 16.9932 \text{ \AA}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ una celda cúbica con 288 átomos y un volumen de $4,907.1235 \text{ \AA}^3$. Para la celda unitaria del FeBTC se utilizaron los datos reportados por Navrostky [160], con parámetros de red $a=b=c= 18.1863 \text{ \AA}$ y $\alpha=\beta=\gamma=60^\circ$ una celda romboédrica con volumen de $4252.9837 \text{ \AA}^3$. Estas celdas se muestran en la Figura 7.1.

Figura 7.1 Celda unitaria del a) ZIF-8 y b) FeBTC.

Debido a que el hierro es un metal magnético [96], y que se estudiaron las interacciones entre las moléculas y el adsorbente, todos los cálculos se realizaron con espín polarizado, donde los electrones con espín $\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ se encuentran en matrices separadas.

Para representar los átomos se consideraron —en los átomos más pesados— a los electrones más cercanos al núcleo como no interactuantes, y los externos con funciones que entran explícitamente en los cálculos. Los electrones de valencia que

se consideraron para representarse con funciones de ondas planas son: Fe($3d^7 4s^1$), Zn($3d^{10} 4s^2$), Cu ($3d^{10} 4s^1$), Co ($3d^7 4s^2$), As ($4s^2 4p^3$) C ($2s^2 2p^2$), O ($2s^2 2p^4$), N ($2s^2 2p^3$) H ($1s^1$). Para el enmallado en el espacio de Brillouin se utilizaron puntos-K con una densidad (3X3X3) para todos los sistemas.

7.2.2 Optimización de la Estructura prístina de las MOF

Con las estructuras construidas a partir de los parámetros de red experimental, se relajaron —solo para las estructuras puras— tanto los parámetros de red (el volumen de la celda) como las posiciones de los átomos dentro de la celda, sin ninguna restricción en la geometría. Una vez encontrado el volumen óptimo, estos parámetros de celda se mantienen durante todos los demás cálculos —en la generación de defectos y en la interacción con los contaminantes—.

Las reacciones que ocurren dentro de estos materiales porosos ocurren, la mayoría de las veces, en estado líquido, donde el contaminante se encuentra disuelto. Para determinar el efecto que tiene el solvente en el material se modeló al sistema de dos maneras: i) incluyendo la permeabilidad del solvente al agregar un potencial adicional utilizando la constante dieléctrica del agua ($\epsilon_k=78.4$), y ii) añadiendo explícitamente tres moléculas de agua.

7.2.3 Adsorción del contaminante en los materiales porosos

Se eligió al arsenito (H_3AsO_3) como contaminante para realizar los estudios de adsorción teórica. Primero se optimizaron los parámetros geométricos y electrónicos con los mismos criterios de convergencia de los cristales. Una vez relajada la molécula se escogieron diferentes lugares dentro de los poros donde consideró que existía mayor probabilidad de adsorción —tanto para el FeBTC como para la ZIF-8—.

Debido al tamaño de los sistemas, se realizó el siguiente esquema de optimización de geometría, para reducir el tiempo de cálculo. Como primera consideración se mantuvieron fijas las posiciones del material adsorbente y solo se optimizó la ubicación del adsorbato. Con esto, la molécula se orientó hacia un sitio específico dentro del material, luego se realizó una optimización completa optimizando tanto al adsorbato como al adsorbente.

Con el objetivo de obtener resultados más fieles a lo experimental y así poder entender mejor el proceso de adsorción, se optó por añadir los defectos estructurales más comunes que presentan las MOFs. De acuerdo con las investigaciones de Schmidt y colaboradores [124], y Maurin y colaboradores [131], que ya fueron discutidas en el capítulo 4, se construyó cada MOF (FeBTC y ZIF-8) con dos tipos de defectos puntuales; sustitución y vacancia, y cada uno de ellos de dos tipos, vea la tabla 7.1.

Tabla 7.1 matriz de construcción de sistemas teóricos.

Material	Sustitución metálica	Vacancia
----------	----------------------	----------

FeBTC	Zn-Fe y Cu-Fe	ligando (BTC) y metálica (Fe)
ZIF-8	Fe- Zn y Co-Zn	ligando (MI) y metálica (Zn)

Para la construcción de los materiales con vacancias, se nivelaron las cargas agregando un grupo hidroxilo por cada coordinación faltante del ligando orgánico, y, por otro lado, agregando un hidrógeno a cada coordinación faltante por la vacancia del metal. Esto es posible y justificable ya que, al llevarse la síntesis en medio acuoso, estas especies son las que interviene y producen este tipo de compensación iónica [131].

7.2.4 Optimización de las estructuras de la MOF con defectos y proceso de adsorción del arsenito.

La optimización de las estructuras, así como de los sistemas adsorbato-adsorbente se llevaron a cabo siguiendo la misma lógica del apartado 5.2. En la Figura 7.2 se presenta el diagrama de flujo del algoritmo empleado para resolver las optimizaciones de los sistemas. Adicional a esto, se optimizaron nuevamente cada uno de los sistemas agregando el efecto solvente de manera implícita y explícita (ver sección 7.2.2).

Capítulo 8.- Caracterización de los materiales

8.1 Magnetita.

La cristalinidad de la magnetita fue analizada mediante difracción de rayos-X. El difractograma mostró 7 principales reflexiones alrededor de $2\theta = 19, 30, 36, 44, 54, 57$ y 63° que representan a los planos (220), (311), (400), (422), (511) y (440) respectivamente, de grupo espacial Fd-3m, asociado a una estructura cristalina cúbica centrada en las caras [160–163]. El patrón de difracción de las nanopartículas obtenidas es completamente coherente con la base de datos (JCPDS PDF19-0629) que se puede observar en la Figura 8.1 b). La magnetita posee un tamaño medio de cristal de 19.3 nm, el cual fue calculado del promedio de cristal obtenido de la principal reflexión (311) y la que corresponde a los planos paralelos (111) y (511), mediante el software X'pert y Origin 8.6 a través de la ecuación de Scherrer.

El espectro infrarrojo característico de las nanopartículas de magnetita está bien representado en la Figura 8.1 c), donde, las bandas más importantes que definen este material son las presentes alrededor de 430, 580 y 635 cm^{-1} [163], representando las vibraciones simétricas y asimétricas características de los enlaces Fe-O. La especie Fe (II) se puede identificar a través de la banda situada alrededor de 430 cm^{-1} , la Fe (III) con las bandas alrededor de 580 y 635 cm^{-1} [164] y la banda situada alrededor de 1384 y 1600 cm^{-1} corresponde a grupos carboxilato que quedaron incrustados en la superficie como consecuencia de su síntesis, por lo tanto, esa banda está asociada al grado de pureza del material.

En la figura 8.1 a) se observa al material a través del microscopio óptico del Ramam a 20 aumentos. Los espectros Raman para la Magnetita son muy variados, ya que se han obtenido gran cantidad de ellos dependiendo de la longitud de onda que se utilice y la potencia del láser a la que se trabaje. La literatura reconoce una banda como la más importante alrededor de 661 cm^{-1} , la cual es la más intensa y característica de este material. Una segunda banda que se suelen reportar con menos frecuencia es la que aparece al entre 532 y 550 cm^{-1} , aunque en la mayoría de los espectros también se alcanza a apreciar otro par por debajo de los 500 cm^{-1} [162], [165].

En la Figura 8.1 d) se presenta el espectro característico de las nanopartículas de magnetita donde la banda ubicada en 661 cm^{-1} hace alusión a los modos de vibración de estiramiento del oxígeno enlazado con el hierro a lo largo de toda la

red cristalina. Por otro lado, la banda de segunda importancia, específicamente ubicada en 540 cm^{-1} , así como las presentes por debajo de los 500 cm^{-1} hacen alusión a la actividad fonónica provocada por la dispersión de la luz tras la polarización del material [163].

Figura 8.1 Resultados para la magnetita; a) microscopía óptica en el Raman, b) difractograma de rayos-X, c) espectro FTIR y d) espectro Raman

8.2 ZIF-8

8.2.1 Difracción de rayos-x

El difractograma de rayos-X de la ZIF-8 (Ver Fig. 8.2 b), muestra los picos representativos de este tipo de material con cristalinidad de tipo sodalita de centros metálicos de Zn (II) coordinados por cuatro ligandos orgánicos (2-metilimidazolato), para formar un ángulo metal-ligando-metal de aprox. 145° . Estos picos pueden observarse a $2\theta = 7.36, 10.4, 12.75, 16.48$ y 18.07° para los planos cristalográficos (011), (002), (112), (013) y (222) respectivamente, dando así nanocristales cúbicos de ZIF-8 con grupo espacial $I\bar{4}3m$ y consistente con los resultados en la literatura [166].

Es fácil observar cómo, cuándo se agregan porciones de 5 y 8% en peso de magnetita (de 18 nm para el material pristino y, 22 y 25 para la 5%Fe₃O₄-ZIF-8 y 8%Fe₃O₄-ZIF-8, respectivamente) el tamaño de cristal aumenta y tanto las posiciones de las reflexiones como las intensidades relativas, son coherentes con el material puro de magnetita. Ahora bien, para el material con 2% en peso del material magnético, las posiciones se mantienen, pero las intensidades relativas no así; es decir, el plano (222) ubicado en el ángulo 18.07°, aumenta de manera significativa, tanto así que se convierte en el pico más intenso. Esto se podría deber a que este porcentaje o las condiciones de síntesis provocaron la orientación preferencial de ese plano.

Por otro lado, no es posible observar una contribución de los planos propios del material magnético en el material compósito, esto se debe a las bajas concentraciones en las que se colocó la magnetita o al tamaño nanométrica de la misma, indetectables para la resolución del difractómetro. En cambio, es posible observar un pequeño corrimiento a la izquierda de los planos (112) y (013). El corrimiento hacia la izquierda quiere decir que se están modificando las distancias interplanares de forma creciente; por lo tanto, esto da evidencia de una incorporación del material magnético.

Figura 8.2 Resultados de la ZIF-8 e incorporados con Magnetita para; a) microscopia óptica del Raman y b) difracción de rayos-X.

8.2.2 Espectroscopia Infrarroja y Raman

El espectro FTIR de la ZIF-8 se caracteriza por poseer a frecuencias altas una banda ancha entre 3500 y 3200 cm⁻¹, que se relaciona con el estiramiento del enlace N-H, y otras dos presentes alrededor de 3135 cm⁻¹, entre 3000 y 2850 cm⁻¹ una banda que se puede atribuir a vibraciones de estiramiento asimétricas de los enlaces C-H del anillo de imidazol y del grupo metilo presente en el ligando. La banda a 1590

cm^{-1} podría deberse a los modos de estiramiento de los enlaces $\text{C}=\text{N}$, mientras que las bandas más intensas alrededor de 1457 y 1382 cm^{-1} corresponden a todo el estiramiento del anillo perteneciente al ligando orgánico. Por otro lado, bandas cerca de 760 y 690 cm^{-1} se asociaron con la flexión del enlace $\text{C}-\text{H}$ de la parte aromática. Finalmente, la banda intensa alrededor de 421 cm^{-1} se asocian al estiramiento del enlace $\text{Zn}-\text{N}$ donde se coordina el metal con el ligando orgánico [167, 168].

Los FTIR para los materiales compósitos presentan las mismas bandas características (Ver Fig. 8.3 a) de la MOF en su forma prístina, pero en la zona comprendida entre 2800 y 3600 cm^{-1} hay una clara perturbación gradual con el incremento del material magnético. Esto se puede explicar ya que en esa zona la magnetita posee una banda muy ancha relacionada con su hidratación; posiblemente, este dopaje desfavorece la deprotonación del 2-metilimidazol para la formación de la ZIF-8. Por otro lado, la manifestación de bandas propias del espectro de la magnetita se puede observar tenuemente a valores alrededor de 1600 cm^{-1} , donde se observa un incremento gradual de una banda con el aumento de la cantidad de la magnetita en la ZIF [112].

En el caso de las espectroscopias Raman (Ver Fig. 8.3 b), también se logró obtener un espectro característico tanto para el material en su forma prístina como para los incorporados con magnetita. Bandas importantes aparecen alrededor de 1146 y 1459 cm^{-1} correspondiente al estiramiento y flexión de los enlaces $\text{C}-\text{N}$ del grupo amino, la banda alrededor de 830 cm^{-1} representa vibraciones tipo estiramiento de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ pertenecientes a los grupos metilo, el estiramiento y encogimiento del anillo de imidazol por la vibración de la coordinación $\text{Zn}-\text{N}$, está dada por las bandas alrededor de 170 y 700 cm^{-1} , respectivamente [169].

A diferencia de las técnicas de difracción e infrarrojo, la espectroscopía Raman nos ayuda mejor a afirmar la presencia del óxido metálico dentro de la estructura. Aunque la banda asociada a las vibraciones del óxido de hierro se traslapa con la banda que hace referencia a las vibraciones de coordinación $\text{Zn}-\text{N}$, es posible observar una pérdida de simetría en las bandas tras el incremento del porcentaje en peso de la magnetita, esto significa que la estructura del material ha sido modificada. También, es posible observar como la banda que se modifica paulatinamente es la asociada a la flexión de los enlaces $\text{C}-\text{N}$ del grupo amino, lo cual nos podría sugerir un sitio preferencial para la interacción de la magnetita con la MOF (ver Fig. 8.3 c).

Patrones tanto de difracción como los espectrogramas no cambiantes con la incorporación de la magnetita, dan evidencia de una buena dispersión de ésta en la superficie del material, es coherente con el reporte de Xin y colaboradores [170].

Figura 8.3 Estudio espectroscópico de la ZIF-8 e incorporados con magnetita a) FTIR y b) Raman

8.2.3 Adsorción-Desorción de nitrógeno

En la Figura 8.4, podemos observar la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K para la ZIF-8, la cual presenta una isoterma de tipo I (a) según la clasificación de la IUPAC [171], típica de materiales microporosos con una elevada área específica, cuyos poros son prácticamente ideales, es decir, poros cilíndricos abiertos por ambos extremos, ya que no se puede observar condensación capilar alguna. El resto de los materiales tienden a conservar el mismo tipo de isoterma, pero a diferencia del material prístino, éstos comienzan a presentar un lazo de histéresis del tipo H1 asociado a una condensación capilar muy leve, característico de poros que tienden a ser cilíndricos con fondo esférico, característicos de materiales microporosos [74]. Este cambio de morfología porosa podría deberse a la inclusión de las nanopartículas de magnetita de manera *in situ*, la cual modifica los grados de libertad tras la cristalización de la MOF.

El incremento del área específica de los materiales se puede asociar a que la incorporación de la magnetita reduce los grados de libertad de crecimiento de las partículas de la MOF, obteniéndose tamaños de cristal más pequeños, y a una

buena y homogénea incorporación de magnetita que se traduce en la preservación de la accesibilidad de los poros [172].

Es de suma importancia la obtención de un material compuesto cuya superficie específica es mayor a la del material prístino, ya que los grupos de investigación que han reportado este tipo de material compuesto [112], [121], [170], no han logrado aumentar el área específica tras hacer la incorporación de la magnetita, este trabajo es relevante en lograr este incremento (ver tabla 8.1).

Figura 8.4 Isotermas de adsorción de la ZIF-8 y compósitos.

En la Tabla 8.1, es posible observar como el material incorporado con 5% de magnetita logró obtener mejores propiedades texturales como: una elevada área específica y un volumen de poro de casi el doble con respecto a la MOF prístina. En general, todos los materiales presentaron mejoras en estos parámetros texturales, esto se podría atribuir a formación de canales más largos uniendo partículas. Aunque aumenta el tamaño promedio de cristal de 18 a 22 nm de la ZIF-8 con respecto a la 5%Fe₃O₄-ZIF8 (determinado mediante la ecuación de Shcherrer con el paquete computacional Origin), la superficie porosa de la MOF es mucho más importante, por ello el área se ve enormemente favorecida [84].

Tabla 8.1 Resumen de las propiedades texturales de la ZIF-8 y compósitos.

Material	BET [m ² /g]	Langmuir [m ² /g]	Vol. de poro total [m ³ /g]	Tamaño de poro HK [nm]
ZIF-8	1224.6	1641.7	0.613	0.67

2%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	1246	1782.2	0.957	0.67
5% Fe ₃ O ₄ -ZIF8	1406	2222.5	1.2269	0.67
8% Fe ₃ O ₄ -ZIF8	1243.1	1896.2	0.9125	0.86

8.2.4 Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) fue realiza con el objeto de obtener información de la morfología de las partículas y del tamaño aparente de la población media de éstas.

Los resultados para la ZIF-8 no presentaron partículas bien definidas. Reportes en la literatura demuestran que este material presenta partículas del tipo rombo dodecaedro con esquinas truncadas [173]. Algunos trabajos demuestran que se puede llegar a morfología distintas de acuerdo con la relación ligando orgánico/sal metálica usada; así también como, la cantidad de agua usada en el proceso de síntesis. De tal forma, las microscopias electronicas están en concordancia con la metodología de síntesis utilizada [174, 175]. Por otro lado, es posible observar una elevada porosidad en la superficie de las partículas típica de materiales ultra porosos como lo es la ZIF-8 (ver Figura 8.5 b y d). La caracterización por EDS (de sus siglas en inglés, Espectroscopia de energía dispersiva de rayos x) nos refiere acertadamente a la presencia de Zn, C y N, elementos que pertenecen al material, con una relación semicuantitativa aproximada a la estequiometria del material (ver Figura 8.5 d).

Figura 8.5 Micrografías electrónicas de barrido: a) a 5 Kx con presión variable, b) a 5kx con electrones secundarios, c) a 10 kx con electrones secundarios y d) Análisis elemental por energía dispersiva para la ZIF8. Las microscopías de barrido electrónico obtenidas para la ZIF-8 compósita con magnetita (Fe_3O_4 -ZIF8), a diferencia de la ZIF-8 en su estado prístino presentan esferas bien distribuidas en las partículas de mayor tamaño, es decir, nanopartículas de magnetita bien distribuidas sobre la ZIF-8, por tal motivo podría decirse que se trata de un decorado (ver Figura 8.6 a) porque no se observa aglomerado de éstas y si, una distribución casi homogénea-equidistante de las mismas, esta evidencia se confirma en el mapeo elemental presente en la Figura 8.7.

Las diferentes zonas exploradas del material tras ser analizadas por EDS muestran la presencia de los elementos que componen la ZIF-8, además del hierro y el oxígeno en proporciones adecuadas al porcentaje depositado en la síntesis *in situ* para la incorporación de la magnetita (5% en peso) (ver Fig.8.6 d).

Figura 8.6 Micrografías electrónicas de barrido: a) a 5 Kx con electrones retrodispersados, b) a 5kx con electrones secundarios, c) a 10kx con electrones secundarios y d) Análisis elemental por energía dispersiva para la 5%-Fe₃O₄-ZIF8.

Figura 8.7 Mapeo elemental de espectroscopia electrónica dispersiva de rayos-X (EDS) para la Fe₃O₄-ZIF8

8.2.5 Punto isoeléctrico

El valor de pH de la solución en el equilibrio con las propiedades electrocinéticas y que llevan a un potencial $Z=0$, es a lo que le llamamos punto isoeléctrico [176], esta propiedad cobra importancia en el proceso de adsorción puesto que determina la carga efectiva superficial, y con ello se establece una interacción electrostática entre

adsorbente-adsorbato a diferentes valores de pH. El valor obtenido del punto isoeléctrico para la ZIF-8 de 8.54 (ver Fig. 8.7 a) está dentro del intervalo de los valores encontrados en la literatura (9.5) [110, 177, 178]. Esto significa que la ZIF-8 en una solución acuosa con valores por debajo de 8.54, tendrá una carga superficial global positiva, la cual será capaz de interactuar electrostáticamente en atracción con especies con carga negativa. Por otro lado, en una solución con valores de pH por encima de 8.54, la carga superficial de la ZIF-8 será negativa, por ende, será capaz de poseer una intersección electrostática atractiva con especies con carga positiva.

Aunque el valor de punto isoeléctrico de la magnetita es de alrededor de 6.9, tras incorporarlo en la MOF el valor del punto isoeléctrico presenta un incremento directamente proporcional (ver Fig. 8.8 b,c,d). Esto se podría deber por la creación de grupos ácidos en la superficie tras la incorporación de la magnetita en la MOF.

Figura 8.8 Determinación del punto isoeléctrico para la MOF ZIF-8 las incorporadas con magnetita

8.2.6 Estabilidad térmica seguida por espectroscopía Raman *in situ*

El estudio térmico seguido por espectroscopia Raman *in situ* para la ZIF-8 incorporada al 5% con magnetita (5% Fe_3O_4 -ZIF8), no nos entrega los resultados

esperados (ver Figura 8.9), ya que esta colección de espectros no presenta diferencias significativas entre sí. La banda que esperaríamos que fuera desapareciendo con el aumento de la temperatura es la banda de alrededor de 280 cm^{-1} , banda que se refiere a la coordinación con el nitrógeno perteneciente al anillo metilimidazol y el clúster metálico de zinc [178], coordinación que suele ser el punto más vulnerable para el colapso de la estructura en ciertos casos, de acuerdo con las investigaciones previas reportadas [84].

La limitante en este estudio es la elevada estabilidad de la ZIF-8 en relación con las limitaciones de la técnica de espectroscopia Raman. La técnica está limitada por la fluorescencia que el material pueda producir, lo cual se traduce en interferencia en la detección de la señal relacionada con los choques inelásticos de la radiación y las moléculas de los grupos funcionales del material, produciendo radiación de cuerpo negro y saturando el detector del Raman cuando la temperatura se incrementa alrededor de 550 K [180]. Debido a que la estabilidad térmica de la ZIF-8 ronda los 400°C, por seguridad del equipo no se elevó demasiado la temperatura, ya que la saturación en la señal podría dañar el detector del Raman.

Figura 8.9 Análisis térmico seguido por Raman insitu para la Fe_3O_4 -ZIF8

Debido a que los resultados de caracterización de la ZIF-67, así como de la ZIF8@67 son muy similares a los de la ZIF-8 ya que guardan una relación íntima de componentes y morfología, además de que los resultados no suelen ser tan importantes (para este trabajo) como los de la ZIF-8, estos resultados se presentan

y se discuten en el Anexo 4, esto con el objetivo de hacer más ágil al lector el contenido de la tesis.

8.3 FeBTC

8.3.1 Difracción de rayos x

Por una parte, se observa que el difractograma de la HKUST-1 (ver Fig. 8.10 b) es el representativo de este material, con un pico característico que se encuentra alrededor de $2\theta=12^\circ$, el cual representa al plano (222), los subsiguientes en orden de intensidad se encuentran en $2\theta=3$ y 9° , los cuales pertenecen a las difracciones en los planos (200) y (220) respectivamente. Señales de menor intensidad, pero importantes se presentan en $2\theta=13, 15, 18$ y 19° asociados a los planos (400), (331), (500) y (440), respectivamente [181]. Esto hace fiel alusión a la obtención de una estructura cristalina tipo sodalita con parámetro de red $a=26.303 \text{ \AA}$ [182], cuyo grupo espacial cúbico corresponde a un $Fm\bar{3}m$ [183].

El difractograma de la FeBTC, así como el de los materiales compósitos, aunque aparentemente pertenecen a materiales amorfos, no lo son así, ya que estos patrones de difracción (ver Fig. 8.10 b) son espectros típicos de la FeBTC, material con microcristalinidad o semi-desordenado [184, 185], es por esta razón que es muy difícil estudiar estructuralmente este material [80].

Es importante mencionar que al momento de incorporar la magnetita al 2 y 5% en peso en la FeBTC, el difractograma no presenta modificaciones con respecto al material en estado prístino, ya que ese porcentaje en peso no entra en la resolución de detección del equipo.

Figura 8.10 Resultados de la FeBTC e incorporados con Magnetita para; a) microscopía óptica del Raman y b) difracción de rayos-X.

8.3.2 Espectroscopia infrarroja y Raman

La Figura 8.11 a) representa los espectros infrarrojos de los materiales HKUST-1 y FeBTC en su forma prístina y los de FeBTC incorporados con magnetita. En esta figura es posible observar como el espectro entre estos dos materiales es prácticamente el mismo, ya que prácticamente la totalidad del espectro ilustra la parte orgánica del material (parte que comparten ambas MOFs) y solo dos bandas hacen alusión a la coordinación del metal con la parte orgánica.

La espectrografía infrarroja de las MOFs a base de BTC (Ver Fig. 8.11 a) presentan bandas entre $1508\text{--}1623\text{ cm}^{-1}$ que se asocian a vibraciones asimétricas de estiramiento de los grupos carboxilato del BTC y las presentes entre 1384 y 1405 cm^{-1} , que son del tipo estiramiento simétrico de los mismos grupos. Las bandas que representan las vibraciones de los grupos C-C están alrededor de 1000 cm^{-1} y las que hacen alusión a los enlaces C-H del anillo aromático están alrededor de 760 cm^{-1} . Mientras que la interacción del metal con los grupos carboxilato se encuentran en 938 y 480 cm^{-1} [186].

La única y pequeña diferencia que se observa entre el espectro de la FeBTC y la HKUST-1 es la banda alrededor de los 480 cm^{-1} , donde para la HKUST-1 es menos intensa y más estrecha, esto podrá deberse al tipo de interacción más fuerte y detectable por la técnica para la FeBTC, ya que el hierro suele ser más sensible a la radiación que el cobre.

En la espectrografía infrarroja para los materiales compósitos, todos los espectros permanecen sin diferencias significativas que hagan alusión a una transformación del material tras la incorporación del material magnético (magnetita); en cambio, se puede observar la aparición de una banda muy tenue que al igual que los materiales tipo ZIF, se presentó alrededor de 1600 cm^{-1} , banda que pertenece al espectro de la magnetita.

Al igual que en los espectros infrarrojo en los espectros Raman también existe mucha similitud entre a HKUST-1 y la FeBTC, por ello los analizaremos juntos una vez más.

El espectro Raman característico de los materiales a base de BTC presentan dos zonas importantes, la zona asociada a vibraciones del ligando orgánico, comprendida entre 1800 y 730 cm^{-1} y la segunda con desplazamientos Raman menores a 600 cm^{-1} , donde se tienen vibraciones que corresponden a la presencia del metal. Más específicamente, entre 1612 y 1003 cm^{-1} se encuentran las vibraciones correspondientes a la presencia de grupos $\nu(\text{C}=\text{C})$ de la parte aromática, las bandas en 826 y 742 cm^{-1} son características de vibraciones tipo estiramiento y flexión de los enlaces C-H, respectivamente. Las bandas situadas en 1461 y 1546 cm^{-1} se asocian con la presencia de vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos C-O₂, respectivamente [187]. Por otro lado, la zona asociada a la parte metálica presenta ciertas variaciones con respecto al

posicionamiento de las bandas asociadas a la coordinación O-Fe, varían en el intervalo de 118 y 500 cm^{-1} , y las bandas cerca de 180 cm^{-1} están referidas a una interacción Fe-Fe del sitio metálico expuesto u *open metal site* [188].

Cabe mencionar que la única diferencia importante que existe entre los espectros de la FeBTC y la HKUST-1 se reduce a la simetría e intensidad de las bandas, es decir, la HKUST-1 (ver Fig. 8.11 b) posee bandas más estrechas y simétricas que la FeBTC, esto debido a que la técnica de espectroscopía Raman también puede brindar información de un mejor arreglo estructural tras analizar cualitativamente estos factores. Por lo tanto, esto nos indica que la HKUST-1 a pesar de tener los mismos grupos funcionales, posee un mejor ordenamiento estructural [84], resultados que coinciden con los patrones de difracción de rayos-X.

En la espectrografía Raman si se puede observar la presencia de la magnetita en las FeBTCs (Ver Fig. 8.11 b), esto por la manifestación de una banda ancha alrededor de 670 cm^{-1} más notoria para la incorporada al 8% en peso de magnetita de forma *in situ*. Por lo tanto, este método de síntesis es el más confiable para incorporar la magnetita ya que nos confirma fielmente su presencia.

Figura 8.11 Estudio espectroscópico de la FeBTC e incorporados con magnetita a) FTIR y b) Raman

8.3.3 Adsorción-desorción de nitrógeno

En la Figura 8.12 podemos observar las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K y presiones por debajo de la presión atmosférica de los materiales. Es posible observar que la HKUST-1 presenta una isoterma I (a) [171], clásica de materiales microporosos con una elevada área específica, con poros cilíndricos abiertos por ambos extremos (ideales) ya que prácticamente no se observa lazo de histéresis, por lo tanto, la condensación capilar es nula. Mientras la FeBTC presenta una isoterma en la transición del tipo I (b) y el tipo II, esto debido a que es un material de elevada área específica y tamaño de microporo cerca del mesoporo con un lazo

de histéresis tipo H4 de acuerdo con la IUPAC [171] corresponden a poros en forma de tintero, es decir, de forma esférica y cuello estrecho, los cuales son característicos de materiales mesoporosos.

La FeBTC presenta una adsorción de elevada afinidad preferencial en la monocapa hasta una cierta presión (punto B, presión relativa de 0.2) y por encima de esta presión, la formación de una multicapa cuya superficie cubierta presenta una menor afinidad [171].

Esta técnica nos da valiosa información para declarar a la FeBTC como material semicristalino o microcristalino, ya que un material amorfo es incapaz de presentar áreas específicas del orden de $800 \text{ cm}^2/\text{g}$. Por otro lado, se puede observar claramente como la FeBTC se encuentra en la clasificación de los materiales mesoporosos (con tamaños de entre 2 y 50 nm) pero muy cerca de los microporosos (con tamaño de poro menor a 2 nm), por lo tanto, se justifica que la isoterma de la FeBTC tiene un comportamiento intermedio entre microporoso y mesoporoso.

En los materiales incorporados con magnetita (Ver Fig. 8.12), hay un decrecimiento del área, así como en el volumen de poro. Esto puede deberse a que las partículas de magnetita están obstruyendo los estrechos canales de entrada a los poros del material, aumentando el diámetro de poro y adquiriendo una isoterma de adsorción completamente de tipo IV, típica de materiales mesoporosos con áreas específicas no tan elevadas (alrededor de los $400 \text{ m}^2/\text{g}$ o menores)

Figura 8.12 Isothermas de adsorción de la FeBTC y materiales compósitos con magnetita.

En la Tabla 8.2 se pueden observar los tamaños de poro, donde la HKUST-1 posee un diámetro de poro de 0.72, como se mencionó microporoso, pero en el límite de los materiales ultraporosos, que, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC materiales con tamaño de poro menor a los 0.7 nm [171].

A pesar de que la FeBTC y la 5%Fe₃O₄-FeBTC poseen un volumen de poro mayor a la HKUST-1(ver tabla 8.2), que generalmente está asociado al valor del área específica, el buen ordenamiento de la estructura de esta última se refleja en una mayor población de poros disponibles y accesibles que podría explicar que la HKUST-1 posea un área específica mayor.

Tabla 8.2 Resumen de los resultados de la caracterización de adsorción de N₂ a 77 K para la FeBTC y materiales compósitos.

Material	BET [m ² /g]	Vol. de poro total [m ³ /g]	Diámetro de poro BJH [nm]
HKUST-1	1421	0.7397	0.72
FeBTC	815.84	0.9216	3.257
2%Fe ₃ O ₄ -FeBTC	294.16	0.4314	5.87
5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC	417.04	0.86	3.71
8% Fe ₃ O ₄ -FeBTC	209.41	0.1818	4.28

8.3.4 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de rayos x

La caracterización por EDS fue realizada con el objetivo de corroborar la presencia de los elementos representativos del material y aunque este estudio es meramente semicuantitativo, podemos reunir información con respecto a las especies presentes, y nos da una idea aproximada de la relación con la estequiometría.

En el caso de la FeBTC, no se presentan únicamente los elementos que forman parte de la MOF (Fe, O y C) que se ajustan bastante bien a la estequiometría del material después de haber explorado algunas regiones distintas del material, sino también algunas impurezas por debajo del 1%, (ver Figura 8.13 d).

Para la FeBTC se observa en la Figura 8.13 a) b) y c) partículas que tienden a formar barras y cubos, con una población no homogénea ni muy bien definida, típicas de este material y cuyos trabajos previos lo refieren [69, 84, 184, 189]. Las microscopías electrónicas de barrido para la MOF compósita Fe_3O_4 -FeBTC muestran la presencia de partículas que tienden a formar barras, al igual que la MOF FeBTC en su estado prístino, no presentan una morfología bien definida ni un tamaño específico (ver Figura 8.13 a, b y c). Por otro lado, la caracterización por EDS muestra un pequeño incremento en la población de oxígenos y hierros, lo cual justifica la presencia de la magnetita (ver Figura 8.13 d).

Figura 8.13 Micrografías electrónicas de barrido: a) a 1 Kx por presión variable, b) a 5Kx con electrones secundarios, c) a 10 Kx con electrones secundarios y d) Análisis elemental por energía dispersiva para la Fe_3O_4 -FeBTC.

8.3.5 Punto isoelectrico

Sabiendo que esta MOF posee buena cantidad de sitios ácidos de tipo Lewis [190], esperaríamos que el punto isoelectrico de esta estructura estuviera por debajo de 7, lo cual se confirma al obtener puntos isoelectricos entre 3 y 4. Que el material posea un punto isoelectrico menor nos garantiza que la distribución de carga superficial sea mayoritariamente negativa, garantizando así una mejor interacción con especies catiónicas [191].

En la Figura 8.14 se muestra la gráfica de la determinación del punto isoelectrico para la FeBTC, donde se puede observar fácilmente como al agregar mayor cantidad de magnetita en la matriz del material, el punto isoelectrico decrece. Esto puede deberse a que al ser el Fe_3O_4 una estructura acida [88], se favorece el descenso del punto isoelectrico.

Figura 8.14 Gráficos de la obtención del punto isoelectrico de la FeBTC y las incorporadas con magnetita.

8.3.6 Estabilidad térmica seguida por espectroscopía Raman *in situ*

Los estudios *in situ* de la MOF FeBTC presentes en la Figura 8.15 a) muestran cómo la mayoría de las bandas características de la MOF están presentes a temperaturas

de hasta 573 K, esto es porque tanto el ligando orgánico como también el clúster metálico siguen presentes y coordinados; por lo tanto, el material es estable hasta ese punto de temperatura. En cambio, hay una banda que con el incremento de la temperatura decrece sustancialmente hasta el grado de desaparecer, esta banda es la señalada alrededor de los 400 cm^{-1} , la cual hace alusión a la coordinación metal-orgánica que se presenta en este caso entre el hierro y el oxígeno de los grupos carboxilato. En correspondencia con los reportes en la literatura, que hablan sobre el colapso de las estructuras de la MOF, ellos refieren esta coordinación como el punto de colapso o de menor estabilidad de las MOFs [192]. La FeBTC muestra como la última vez que se observa la banda a 400 cm^{-1} es a una temperatura de 498 K (ver Figura 8.15 a), por lo tanto, es estable térmicamente hasta esa temperatura.

La incorporación de la magnetita en la FeBTC produce un leve incremento en la estabilidad térmica del material (ver Figura 8.15 b), esto se podría deber a que este material magnético se está incorporando en los sitios de coordinación metal-ligando orgánico, lo cual provoca el refuerzo de la estructura, evidencia que ya se haya reportada en investigaciones previas [84, 193–195].

Figura 8.15 Raman in situ para el análisis térmico seguido por para la a) FeBTC y b) 2%Fe₃O₄-FeBTC.

8.4 Fe@CuBTC

8.4.1 Difracción de rayos x

El estudio de difracción de rayos-X realizado a los materiales híbridos incorporados con magnetita mostraron los resultados esperados (Ver Fig. 8.17 b), de acuerdo con el método de síntesis utilizado (*in situ*), para lograr una buena incorporación del material magnético. A porcentajes de 5% y menores no se logran identificar diferencias significativas en los patrones con respecto al espectro característico de la FeBTC, esto porque a estas concentraciones están por debajo del límite de detección. En cambio, para la FeBTC incorporada al 8% en peso, es clara la contribución de las reflexiones en el patrón de difracción para este material, donde se puede observar la aparición de picos en las posiciones $2\theta = 36, 57$ y 63° , que corresponden a los picos más intensos de la magnetita. Ya que la magnetita es un

material microcristalino, posee picos anchos y de baja intensidad, gracias a que la FeBTC y en este caso la Fe@CuBTC presenta microcristalindad o semiordenamiento, también posee un espectro con picos anchos y de baja intensidad, por tanto, se favorece la observación clara de las contribuciones de la magnetita.

Figura 8.16 Resultados del material híbrido Fe@CuBTC e incorporados con Magnetita para; a) microscopía óptica del Raman y b) difracción de rayos-X.

8.4.2 Espectroscopia infrarroja y Raman

Los resultados de la espectrografía Infrarroja (Ver Fig. 8.17 a) para los materiales híbridos de HKUST-1 y FeBTC, muestran las bandas asociadas a las vibraciones características de materiales MOF con ligando orgánico BTC a números de onda por encima de los 700 cm^{-1} y por debajo de este valor, vibraciones referentes al clúster metálico. Para esta técnica y este tipo de materiales resulta imposible identificar señales que hagan alusión perteneciente a la magnetita, por el reducido porcentaje en peso en el que se encuentra y porque las señales se traslapan con las de la MOF.

Tras analizar los materiales del tipo Fe@CuBTC y compósitos con magnetita mediante espectroscopia Raman, se observó un comportamiento muy parecido al obtenido para la FeBTC y sus compósitos. Evidencia fiel de la presencia de la magnetita en la estructura de la MOF híbrida, se coteja tras la pérdida gradual de la simetría de los picos con el incremento del dopante en la MOF; la cual, nos da información de la perturbación estructural que está sufriendo la matriz huésped por la presencia del material magnético. Además, se refuerza esta evidencia al observar la presencia de la banda ancha cerca de los 1200 cm^{-1} , la cual es característica de la Magnetita (ver Fig. 8.17 b).

Figura 8.17 Estudio espectroscópico de la MOF híbrida Fe@CuBTC e incorporados con magnetita a) FTIR y b) Raman

8.4.3 Adsorción-desorción de nitrógeno

La caracterización por adsorción-desorción de N_2 , nos muestra resultados muy interesantes relacionados con el área específica que posee el material, así una elevada área específica nos garantizará mayor cantidad de superficie disponible para la interacción con los contaminantes. Es de suma importancia el análisis de la modificación superficial tras la incorporación de la magnetita, ya que para el completo de los materiales se siguen obteniendo isotermas del tipo II en una ligera combinación con el tipo I b), haciendo alusión a la existencia de poros en el límite del micro-mesoporo; por lo tanto, la forma en la que se llenan los poros difiere un poco.

Cuando se agrega 5% de Fe_3O_4 en el material híbrido, la capacidad volumétrica del material decae con respecto al material sin magnetita; sin embargo, el área superficial es muy parecida ya que el punto B coincide prácticamente, presentando ambos lazos de histéresis de tipo H4 (ver Fig. 8.18).

Por otro lado, el material incorporado con 8% de Fe_3O_4 posee una capacidad volumétrica mayor en el punto B, por lo tanto, el área específica es mucho más elevada con respecto a la Fe@CuBTC, y no solo eso, sino que el lazo de histéresis es completamente distinto y corresponde al tipo H3, según la clasificación de la IUPAC [171], poros formados por aglomerados de partículas, los cuales dan lugar a una mesoporosidad extra, por este fenómeno se explica el incremento del volumen total de poro y el área específica.

Finalmente, la MOF incorporada con 2% de Fe_3O_4 decayó dramáticamente en área y volumen de poro, dar una explicación para este fenómeno no es sencillo con la información que se posee hasta este punto, en cambio se descarta la posibilidad de un colapso del material, ya que la caracterización por medio de DRX, FTIR y Raman

rechazan esta hipótesis. No así, que el material quizá no haya sido tratado adecuadamente para su correcto análisis, o que alguna variable aleatoria haya provocado algún fenómeno difusivo tal que, la magnetita haya obstruido los poros del material.

Figura 8.18 Isotermas de adsorción de la MOF híbrida Fe@CuBTC e incorporados con magnetita

En la Tabla 8.3 se resumen las propiedades texturales que se obtienen a raíz de analizar las isotermas de adsorción, resultados que parecieran poco prometedores para su aplicación en la remoción de contaminantes, ya que a diferencia de la FeBTC todos los materiales híbridos poseen un área específica menor y mucho menor si los comparamos con las MOFs tipo ZIF, pero resulta interesante la comparación práctica en la evaluación porque así podremos determinar si el área elevada es un factor crucial en el proceso.

Tabla 8.3 Resumen de las propiedades texturales de la MOF híbrida Fe@CuBTC e incorporados con magnetita

Material	BET [m²/g]	Vol. de poro total [m³/g]	Tamaño de poro BJH [nm]
Fe@CuBTC	424.85	0.2684	3.71
2% Fe ₃ O ₄ -Fe@CuBTC	53.06	0.0801	3.28

5% Fe₃O₄-Fe@CuBTC	367.61	0.2834	3.71
8% Fe₃O₄-Fe@CuBTC	612.17	0.4038	3.28

8.4.4 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía dispersiva de rayos-X

Las micrografías de la MOF híbrida Fe-CuBTC no presentan algún cambio sustancial en el tipo de partícula comparada con la FeBTC, se siguen obteniendo partículas amorfas con una orientación hacia barras. En cuanto a los resultados del estudio por EDS se confirma la existencia de cobre en el material (ver Figura 8.19 d) y se ajusta bien a la estequiometría de éste.

Figura 8.19 Micrografías electrónicas de: a) barrido a 5 Kx con electrones secundarios, b) barrido a 5 Kx con electrones secundarios, c) barrido a 10 Kx con electrones secundarios y d) por energía dispersiva (resultados) para la Fe-CuBTC.

8.4.5 Punto isoelectrico

En la Figura 8.20, se muestran las gráficas de la determinación del punto isoelectrico del material híbrido Fe@CuBTC y sus compósitos a diferentes porcentajes con magnetita. En estos resultados se obtiene el mismo comportamiento que para la FeBTC (Ver apartado 8.3), lo cual nos indica que al obtener el híbrido de los materiales CuBTC y FeBTC no se obtiene una modificación importante sobre la

carga superficial promedio del material. También se observa como al incrementar la cantidad de magnetita en la matriz de la MOF, este material amplía su intervalo de pH para poseer una carga negativa, generalmente por encima de 3.7. Este resultado podría deberse a que la cantidad de electrones en la superficie del cobre es muy semejante a la del hierro y al poseer el mismo estado de oxidación, no se genera un cambio importante en dicha carga superficial.

Figura 8.20 Obtención del punto isoeléctrico de la MOF híbrida Fe@CuBTC e incorporados con magnetita

8.4.6 Estabilidad térmica seguida por espectroscopía Raman *in situ*

Tras la síntesis de la MOF híbrida Fe-CuBTC, no fue posible la obtención de la mejora de la propiedad mecánica (ver Figura 8.21), ya que como se ha demostrado en estudios previos la coordinación con átomos de cobre es mucho más sensible a la descoordinación con el ligando orgánico, por ello la HKUST-1 posee una resistencia mecánica mucho menor que la FeBTC [196].

Figura 8.21 Análisis térmico seguido por Raman in situ para la Fe-CuBTC.

1.5 Conclusiones parciales.

La caracterización mediante difracción de rayos-X, espectroscopía IR y espectroscopía Raman, confirmaron una síntesis satisfactoria tanto de las MOFs en estado prístino (HKUST-1, FeBTC, ZIF-8 y la ZIF-67) como de las híbridas (Fe-CuBTC y ZIF8-67 y además de las incorporadas diferentes porcentajes de magnetita. Así mismo las técnicas de caracterización permitieron determinar las propiedades estructurales, morfológicas y texturales de las MOFs sintetizadas mediante difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja y Raman, adsorción-desorción de N_2 y determinación de punto isoeléctrico.

La incorporación con magnetita fue evidenciada mediante difracción de rayos X para los porcentajes mayores a 5% debido a la limitación de detección del equipo y a la elevada cristalinidad de las MOFs tipo ZIF, siendo en las MOFs a base de BTC mejor detectadas por su baja cristalinidad con la aparición del pico asociado al plano característico de la magnetita. La incorporación también se detectó mediante espectroscopía IR y Raman, siendo por Raman la técnica que mejor evidencia la presencia del material magnético tras observar la aparición de una banda característica de la magnetita. Finalmente, la espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X también evidencio la presencia del material magnético tras observar un incremento relativo de átomos de hierro y oxígeno en los materiales compósitos.

La ZIF-8 fue el único material en el cual fue posible observar una distribución prácticamente homogénea de partículas de magnetita sobre la superficie del material (decorado) lo cual fue posible gracias al uso de electrones retrodispersados, análisis que permite ver a los elementos de mayor número atómico presentes en la muestra con un mayor brillo, esto nos podría dar evidencia de sitios preferenciales de incorporación de la magnetita, ya que la elevada área específica del material permite tener bien distribuidos los centros metálicos, los cuales podrían ser donde interactúa el material magnético, ya que la espectroscopia Raman soporta esta aseveración.

Las isothermas de adsorción brindaron información relevante en cuanto al área específica disponible de las MOFs para la adsorción e interacción con otras especies, así como el volumen y diámetro de poro para poder albergar a los contaminantes en el proceso de secuestro. Donde, los materiales tipo ZIF presentaron una elevada área específica comparada con las MOFs a base de BTC (sin considerar la HKUST-1), resultado congruente con los resultados de difracción de rayos-X, ya que las ZIFs son materiales muy ordenados en comparación con las FeBTC. Aunque la diferencia en el área específica sea tan grande, podría ésta no ser tan importante como los grupos funcionales de interacción en la adsorción de contaminantes, es por ello por lo que resulta interesante su evaluación.

La obtención de los puntos isoeléctricos de los materiales nos da evidencia de dos grupos muy distintos. La ZIF-8 posee un rango mayor de pH donde su carga superficial efectiva es positiva; por lo tanto, dicha superficie es más afín con partículas cargadas negativamente, mientras que, para la FeBTC, posee un mayor intervalo de pH, afín a interactuar con partículas cargadas positivamente.

Finalmente, la caracterización de la estabilidad térmica seguida por espectroscopia Raman *in situ*, demostró una mejora en la estabilidad de la FeBTC tras la incorporación de la magnetita, esto debido probablemente al reforzamiento de los sitios no saturados de la MOF, los cuales son los más susceptibles al colapso del material, aseveración que coincide con la caracterización mediante Raman al comparar con el material en estado prístino.

Capítulo 9.- Adsorción de Fármacos

Dentro de las variables independientes más importantes que determinan un papel fundamental en el proceso de adsorción (ver Fig. 4.1) están: la relación adsorbato/adsorbente, la temperatura de adsorción, el tiempo de contacto y el pH de la solución. Ya que el tiempo de contacto fue estudiado posteriormente a través de la cinética, el resto de las variables mencionadas fueron estudiadas mediante un diseño de experimentos utilizando el paquete computacional *Statgraphics*, el cual además de darnos información de los valores óptimos de las variables independientes estudiadas, también nos dice si estas variables son estadísticamente significantes y cómo interactúan entre sí.

En la Figura 9.1 se observan los resultados para el diseño de experimentos de adsorción de diclofenaco sódico (naproxeno sódico e ibuprofeno se encuentran en el anexo 5) sobre la FeBTC (MOF de partida para el resto de los materiales seleccionados). El análisis de varianza prueba el nivel de significancia estadística de cada uno de los efectos por separado, donde las tres variables estudiadas tienen un valor *P* inferior a 0.05, señalando que son significativamente distintos a cero con un nivel de confianza del 95%, es decir, que las tres variables tienen un efecto determinante en la adsorción de diclofenaco sódico, siendo la interacción masa de adsorbente-pH la más importante, ya que su valor cuadrático sigue siendo significativo (AB).

La grafica de tendencias señalada en la Figura 9.1 b), muestra como la respuesta aumenta tras disminuir cada una de las tres variables, comportamiento que se ilustra bien en la gráfica de Pareto (ver Fig. 9.1 c), donde se observa la mayor significancia del pH sobre el resto de las variables y su naturaleza antagónica de todas ellas (al disminuir su valor, la respuesta aumenta).

Finalmente, el estudio de optimización muestra en su grafico de respuesta de superficie como la región donde el valor óptimo de adsorción se podría hallar. Una temperatura de alrededor de 293 K es apropiada para el proceso de adsorción de

los contaminantes, aunque la termodinámica indica que a menor temperatura se favorece el proceso de adsorción de los fármacos en general [197], la solubilidad de éstos generalmente disminuye proporcionalmente cuando la temperatura disminuye [198], y debido a que estamos trabajando a condiciones de saturación, la temperatura mínima de trabajo es de 293 K. Por otro lado, Una baja relación

a)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:masa e adsorbente	544.5	1	544.5	29.43	0.0029
B:pH	21424.5	1	21424.5	1158.08	0.0000
C:Temperatura	648.0	1	648.0	35.03	0.0020
AA	6.98077	1	6.98077	0.38	0.5639
AB	132.25	1	132.25	7.15	0.0442
AC	0.25	1	0.25	0.01	0.9120
BB	78.9808	1	78.9808	4.27	0.0937
BC	12.25	1	12.25	0.66	0.4528
CC	4.67308	1	4.67308	0.25	0.6366
Error total	92.5	5	18.5		
Total (corr.)	22947.3	14			

b)

c)

d)

adsorbente-adsorbato favorece la interacción de estos, es decir, la probabilidad de que todas las partículas del material entren en contacto con el contaminante es más alta cuando la cantidad de adsorbato es mucho mayor a la del adsorbente en cuestión. Como la cantidad de cada fármaco está al máximo (considerando su solubilidad a la temperatura de 293 K), la cantidad de adsorbente mínima encontrada es de 3 mg para 50 ml de solución. Finalmente, un pH adecuado para cada fármaco va a depender del pKa ya que la solubilidad en algunos casos disminuye al trabajar con valores de pH menores del pKa. En la tabla 9.1 se muestran las condiciones óptimas encontradas para la adsorción de cada fármaco, tomando como base el material FeBTC.

Figura 9.1 Diseño de experimentos de DCS sobre la FeBTC con resultados de a) ANOVA, b) gráfica de tendencias, c) gráfico Pareto y gráfico de superficie de repuesta, evaluado a un tiempo de 60 min.

Tabla 9.1 Variables de control optimizadas para una elevada respuesta de adsorción de cada fármaco tomando como referencia a la FeBTC.

Fármaco	Relación adsorbente/adsorbato	Temperatura	Valor de pH
Diclofenaco sódico	0.060	293 K	4.5
Naproxeno sódico	0.200	293 K	5.6
Ibuprofeno	0.1428	293 K	3.5

Aunque por norma general cada material debería tener un comportamiento distinto frente a cada fármaco, y por ende condiciones particulares para cada sistema. Sin embargo, se decidió establecer un método comparativo entre la eficiencia para cada material, por ello se optó por fijar las variables de trabajo para todos los materiales, tomando para todos los materiales las condiciones encontradas para la FeBTC.

Debido a que los materiales con mejores características de adsorción son los a base de BTC, los del tipo ZIF se encuentran en el apéndice 5, no obstante, en esta sección discutiremos las características y semejanzas entre ellos.

9.1 Cinéticas e isotermas de adsorción

Con el propósito de recabar información para ser capaz de predecir la cantidad adsorbida sobre el material en cualquier instante de tiempo, se realizó un estudio cinético el cual consistió en ajustar los parámetros de modelos matemáticos teóricos (ver sección 7.1.3) a los valores hallados experimentalmente para así obtener el tiempo de equilibrio adsorción-desorción y el modelo que prediga mejor dicho proceso.

Aunado a lo anterior, se ajustarán modelos teóricos de adsorción a datos obtenidos experimentalmente los cuales nos permitan obtener información del tipo de interacción adsorbente-adsorbato, tipo de afinidad por la superficie y la obtención de parámetros asociados a un modelo que nos permita predecir cualquier concentración inicial y la cantidad máxima de contaminante a adsorber por cada material.

9.1.1 Diclofenaco Sódico (DCS) para las MOFs a base de BTC.

El estudio cinético de adsorción de diclofenaco sobre la FeBTC (ver figura 9.2 a) se observa el tiempo al cual se logra el equilibrio adsorción-desorción, éste ocurre alrededor de los 360 min, ya que es en este punto donde la pendiente en el eje del tiempo tiene de cero. El modelo de pseudo-segundo orden es el modelo que mejor

describe el proceso de adsorción dependiente del tiempo, revelando un nivel de confiabilidad superior al 99.5%, aunque en algunos puntos sobrestima un poco el valor real de la adsorción (ver Fig. 9.2 b)

Las gráficas comparativas de la cinética de adsorción de los datos experimentales con los datos extraídos de los modelos teóricos (ver Fig. 9.2 c), nos revelan una mejor correlación para el modelo de Langmuir, por lo tanto y de acuerdo con los postulados de este modelo teórico-matemático, existe una superficie energéticamente homogénea, adsorción en la monocapa y nula interacción entre el adsorbato en la superficie [66, 156].

Figura 9.2 Adsorción de Diclofenaco sódico sobre FeBTC a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Freundlich

La adsorción de diclofenaco sódico sobre la MOF híbrida Fe@CuBTC en su estudio cinetico no mostró grandes diferencias con respecto al del material FeBTC en su estado pristino, el tiempo al cual parece llegar al equilibrio adsorción-desorción, es del mismo modo a los 360 min y el modelo que mejor representa este proceso es el de pseudo-segundo orden. También se observa, cómo la capacidad de adsorción de éste fármaco sobre el material híbrido aumenta alrededor de un 10% con

respecto al material pristino, probablemente debido al aumento del diámetro de poro de la MOF compósita.

Por otro lado, el estudio para conocer el modo en que ocurre el proceso de adsorción del sistema adsorbato-adsorbente diclofenaco sódico-Fe@CuBTC, se observa tras correlacionar los modelos teóricos y los datos obtenidos experimentalmente (ver Fig. 9.3 c). En éstos, se observa como el modelo de langmuir practicamente se empalma con los valores experimentales, de tal modo que se obtine un indice de correlación lineal superior al 99%. Modelo que dentro de sus postulados establece que el proceso de adsorción ocurre unicamente en una capa sobre la superficie del material, existe una interacción despreciable entre molécula adsorbida y la energía de interacción adsorbato-superficie del adsorbente es homogénea. Este resutado muestra que el material pasó de un material con diferentes sitios de adsorción energeticamente heterogéneos a una adsorción superficial de energía similar pero con mejor capacidad de adsorción, este fenonómeno se podría deber por una parte al incremento del volumen de poro, el cual permitiría un mejor acceso al fármaco y a la modificación superficial que produjo el cobre tras interactuar con la superficie de la MOF.

Figura 9.3 Adsorción de Diclofenaco sódico sobre Fe@CuBTC a) cinética de adsorción experimental comparada

con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Langmuir.

Los resultados del estudio cinético para el material híbrido 5%Fe₃O₄-FeBTC no son muy distintos a los de los demás materiales a base de BTC que estamos analizando aquí. Siendo de igual manera el modelo de pseudo-segundo orden el que describe mejor el proceso (con un índice de error por debajo de 0.9%). Las dos particularidades que posee este estudio cinético, con respecto a los dos materiales anteriores para la adsorción de diclofenaco sódico, radican por una parte en una tendencia a llegar al equilibrio de adsorción-desorción más temprano, concretamente alrededor de los 300 min (ver Fig. 9.4 a), y al incremento de la adsorción en más de un 70% con respecto a la FeBTC en su estado prístino, esto se podría explicar debido a que el volumen de poro del material compósito es aproximadamente 50% mayor, por lo tanto, la difusión del material dentro de los poros resulta mucho más eficiente.

En el caso de las isothermas de adsorción, el modelo de Langmuir describe de manera acertada el proceso de adsorción experimental (Ver Fig. 9.4 d), lo cual resulta curioso de analizar ya que al hacer la incorporación del material magnético (nanopartículas de magnetita) a la matriz de la FeBTC, aumenta considerablemente la adsorción, pero los sitios en los que se lleva a cabo resultan energéticamente homogéneos. Esto se podría explicar con base a dos hipótesis: los sitios de adsorción principales son los de naturaleza Fe-O, ya que la energía de interacción con el diclofenaco sódico es similar en los clústeres metálicos de la MOF y en las nanopartículas incorporadas en la superficie; o los sitios donde ocurre la adsorción del fármaco son sitios con defectos estructurales los cuales incrementan cuando la magnetita se añade a la superficie de la MOF.

Figura 9.4 Adsorción de Diclofenaco sódico sobre Fe₃O₄-FeBTC a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo-segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Langmuir.

En las tablas 9.2 y 9.3 quedan resumidos los parámetros cinéticos y de adsorción isotérmica para diclofenaco sódico en los materiales a base de BTC estudiados en este trabajo, que resultan de la comparación con los modelos teóricos y su índice de correlación.

Tabla 9.2 Parámetros cinéticos para los diferentes modelos cinéticos de adsorción de diclofenaco sódico sobre las diferentes MOF's a base de bencentricarboxilato

Modelo cinético	Parámetros	Material		
		FeBTC	Fe@CuBTC	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Pseudo 1er orden	q_e [mg g ⁻¹]	229	253.1	324.8
	K_1 [min ⁻¹]	0.22	0.048	0.20
	R^2	0.994	0.717	0.981
Pseudo 2do orden	q_e [mg g ⁻¹]	149.3	238.1	263.1
	K_2 [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	9.3×10^{-6}	1.8×10^{-4}	1.6×10^{-6}
	R^2	0.995	0.999	0.991
Elovich	β [mg g ⁻¹]	0.068	0.026	0.021
	α [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	85.53	63.7	87.96
	R^2	0.971	0.941	0.924

Modelo de adsorción	Parámetros	Material		
		FeBTC	Fe@CuBTC	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC
<i>Langmuir</i>	qm [mg g ⁻¹]	247.5	263.16	337.1
	KL [L mg ⁻¹]	0.40	0.65	0.35
	R ²	0.987	0.999	0.989
<i>Freundlich</i>	n	4.6	3.31	2.4
	KF [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	108.3	101.1	96.1
	R ²	0.904	0.849	0.911
<i>Temkin</i>	b [J mol ⁻¹]	70.4	54.45	36.9
	KT [L g ⁻¹]	34.0	10.4	3.9
	R ²	0.903	0.922	0.903
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	qe [mg g ⁻¹]	199.5	240.4	272.3
	KT [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	1x10 ⁻⁷	3x10 ⁻⁷	3x10 ⁻⁷
	R ²	0.876	0.981	0.791

Tabla 9.3 Parámetros cinéticos para los diferentes modelos de adsorción de diclofenaco sódico sobre las diferentes MOFs a base de bencentricarboxilato

El proceso de adsorción de diclofenaco sódico en los materiales tipo ZIF obedece el mismo modelo cinético de pseudo-segundo orden, lo cual es muy congruente con los reportes en la literatura [132], [199]. Del mismo modo, todos los materiales tipo ZIF-8 quedaron bien representados por el modelo de adsorción de Langmuir para el DCS. Existe una diferencia muy grande en la capacidad de adsorción entre las MOFs a base de BTC y las tipo ZIF, de tal forma que se confirma que el área específica elevada, aunque es un parámetro importante, no es determinante en el mecanismo de adsorción, siendo así los sitios funcionales como: los sitios metálicos

expuestos y/o el anillo bencénico los sitios de mejor afinidad que además de las interacciones electrostáticas superficiales y la cantidad de defectos, son las características que hacen a las MOFs tipo BTC mejores secuestrantes de diclofenaco sódico.

9.1.2 Naproxeno Sódico (NS) para las MOFs a base de BTC.

La FeBTC en su estudio de cinética de adsorción de naproxeno sódico (ver Fig. 9.5 a), muestra un claro equilibrio adsorción-desorción al llegar a los 120 min, un tiempo de equilibrio mucho más corto con respecto al obtenido para este mismo material en la adsorción del diclofenaco sódico. Esto se podría explicar por la diferencia en la capacidad de adsorción de cada uno, ya que el naproxeno sódico es adsorbido en menos de una cuarta parte de lo que es adsorbido el diclofenaco sódico, por lo tanto, llega al equilibrio mucho más rápido. A pesar de que las moléculas de diclofenaco y naproxeno sódico son muy similares en tamaño, la molécula de naproxeno es ligeramente más pequeña y al poseer únicamente un anillo aromático su esfera electrónica menor le permite una mejor difusividad en los poros..

Del mismo modo que para todos los estudios de adsorción presentados en este trabajo, el modelo de pseudo-segundo orden (ver Fig. 9.5 b) es el modelo que mejor se ajusta para la adsorción de fármacos, lo cual está bien soportado en la literatura [100, 101, 134,197, 199–205].

El proceso de adsorción del naproxeno sódico en la superficie de la FeBTC queda mejor descrito por el modelo de Freundlich, aunque con un índice de correlación por debajo del 95% (ver Fig. 9.5 a), esto se debe a que el material presenta una pendiente pronunciada en el ascenso en el último punto de adsorción, es decir, el material sigue adsorbiendo y no se logró saturar la superficie para las condiciones estudiadas, por lo tanto, los modelos estudiados no representan una descripción del proceso de adsorción de naproxeno sódico a un nivel de confiabilidad adecuado, tomando en cuenta las condiciones estudiadas.

Figura 9.5 Adsorción de Naproxeno sódico sobre la MOF compósita FeBTC a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isotermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción del modelo de Freundlich.

Para el Material híbrido Fe@CuBTC la cinética de adsorción es muy similar para el material en su estado prístino, llegando a un equilibrio de adsorción-desorción alrededor de los 120 min (ver Fig. 9.6 a) y con un modelo de pseudo-segundo orden que logra describir y reproducir los datos experimentales con un porcentaje de error menor al 1%.

A diferencia de la FeBTC, la MOF híbrida Fe@CuBTC no presenta una pendiente tan pronunciada al ascenso y parece acercarse a la saturación del material (ver Fig. 9.6 c), por tal motivo los modelos de adsorción permiten describir el fenómeno experimental de forma aceptable, arrojando un índice de correlación del 96% para el modelo de Freundlich, el cual hace alusión a una superficie de adsorción energéticamente heterogénea, un proceso de adsorción en monocapa y con interacción despreciable entre moléculas adsorbidas de naproxeno sódico.

Figura 9.6 Adsorción de Naproxeno sódico sobre la MOF compósita Fe@CuBTC a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isotermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción del modelo de Freundlich

El modelo de pseudo-segundo orden representa bien el proceso de adsorción dependiente del tiempo para el sistema 5%Fe₃O₄-FeBTC – naproxeno sódico. Por otro lado, no se ve claramente la asíntota horizontal, la cual denota el equilibrio adsorción-desorción, probablemente este equilibrio se logrará a tiempos más largos de 360 min (ver Fig. 9.7 a), aunque se observa una tendencia al llegar a la asíntota horizontal, de tal forma que probablemente esté muy cerca de este valor. Este comportamiento se puede justificar por el importante incremento en la capacidad de adsorción que presenta el material compósito frente al material prístino, aunado a la diferencia de la geometría de poro que poseen, donde para el material prístino el poro posee mejor accesibilidad, mientras que el compósito presenta un poro que dificulta la difusión del naproxeno.

El modelo de Temkin (ver Fig. 9.7) es el artificio teórico-matemático que mejor describe la manera en que el naproxeno sódico se adsorbe sobre la superficie de la

5%Fe₃O₄-FeBTC. De acuerdo con los postulados que dan origen a este modelo, el proceso de adsorción sigue siendo únicamente en la monocapa, donde tienen lugar interacciones indirectas entre moléculas adsorbidas, con una energía de adsorción que va disminuyendo linealmente con el aumento de la cobertura de la monocapa [206]. Esto evidencia claramente, un cambio de las condiciones superficiales del material, una vez que el material es incorporado, tanto energéticas como morfológicas, las cuales se traducen en el incremento de la capacidad de remoción del fármaco en cuestión.

En las Tablas 9.4 y 9.5 se muestran los parámetros cinéticos y de adsorción respectivamente, para el proceso de adsorción de Naproxeno sódico en todas las MOFs a base de BTC. Donde se observan los detalles numéricos que ayudan a entender las diferencias entre cada material.

Figura 9.7 Adsorción de Naproxeno sódico sobre la MOF compósita 5%Fe₃O₄-FeBTC a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización para el modelo de Temkin.

Del mismo que para la adsorción de DCS, las ZIFs presenta una mejor correlación de la cinética de adsorción de pseudo-segundo orden para el naproxeno sódico, y el modelo de Langmuir como aquel que mejor describe las características energéticas y de adsorción del NS para todos los materiales del tipo ZIF. La capacidad de adsorción de este fármaco sigue siendo menor comparado con los materiales a base de BTC, y este fenómeno justifica que el área específica no es tan importante como los grupos funcionales (sitios metálicos expuestos y anillos bencénicos con enlaces π) [100] y defectos que puedan existir en la superficie [207], además de que un tamaño de mesoporo permite el mejor acceso del fármaco al material [208].

Tabla 9.4 Valores de los parámetros cinéticos para la adsorción de naproxeno en las MOFs.

P		Material		
		FeBTC	Fe-CuBTC	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Pseudo 1er orden	q _e [mg g ⁻¹]	51.24	66.14	70.39
	K ₁ [min ⁻¹]	0.009	0.007	0.008
	R ²	0.92	0.97	0.79
Pseudo 2do orden	q _e [mg g ⁻¹]	52.35	66.22	69.44
	K ₂ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	11294	31804	28070
	R ²	0.99	0.99	0.99
Elovich	β [mg g ⁻¹]	0.11	0.10	0.09
	α [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	11.35	21.16	21.42
	R ²	0.98	0.93	0.93

Tabla 9.5 Valores de los parámetros de adsorción de naproxeno en las MOFs.

P		Material		
		FeBTC	Fe-CuBTC	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Langmuir	q _m [mg g ⁻¹]	56.81	83.33	70.92
	KL [L mg ⁻¹]	0.28	0.22	2.52
	R ²	0.85	0.89	0.94
Freundlich	n	2.71	2.35	4.63
	KF [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	17.13	20.38	44.63
	R ²	0.94	0.96	0.92
Temkin	b [J mol ⁻¹]	5.30	4.39	167.8
	KT [L g ⁻¹]	248.58	175.9	268.8
	R ²	0.80	0.89	0.96
Dubinin-Radushkevich	q _e [mg g ⁻¹]	34.04	42.56	61.56
	KT [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	10E-8	10E-8	2E-8
	R ²	0.61	0.54	0.89

9.1.3 Ibuprofeno (IB) para las MOFs a base de BTC.

El estudio cinético de adsorción de ibuprofeno sobre la FeBTC muestra como la capacidad de adsorción de IB con respecto al tiempo queda muy bien representada por el modelo de pseudo-segundo orden, de tal manera que, prácticamente todos los datos experimentales estudiados se empalman con dicho modelo (ver Fig. 9.8 a) excepto para un punto (120 min), lo cual produce una desviación menor al 1%.

El proceso de adsorción es relativamente rápido con respecto a los otros fármacos y para otros materiales, mostrando un tiempo de equilibrio alrededor de los 120 min. Aunque las dimensiones del ibuprofeno son de un tamaño semejante a las del naproxeno, éste se adsorbe en cantidades menores, y su geometría molecular permite que su difusión dentro de los poros de la FeBTC ocurra mucho mejor y más rápido, esto podría explicar el tiempo menor en que se llega al equilibrio comparado con el DCS y el NS.

El estudio de adsorción de ibuprofeno es peculiar con respecto a los otros fármacos estudiados aquí, ya que en este estudio hay un llenado de la monocapa a concentraciones de equilibrio muy bajas (4 mg/g) lo cual hace evidente una tendencia a ser descrita muy bien por la ecuación de Langmuir (ver Fig 9.8 c). Esto indica una buena interacción entre la superficie del adsorbente-adsorbato, de energía homogénea, adsorción en multicapa y nula interacción entre moléculas de IB adsorbidas.

Figura 9.8 Adsorción de Ibuprofeno sobre FeBTC a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isoterma de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Langmuir.

A diferencia del material en su estado pristino, el material híbrido Fe@CuBTC tarda más en llegar al equilibrio adsorción-desorción, concretamente lo hace alrededor los 250 min (ver Fig. 9.9 a), esto se debe probablemente al significativo aumento en la

capacidad de adsorción con respecto al material prístino. El modelo de pseudo-segundo orden se ajusta y describe el proceso de adsorción de ibuprofeno sobre este material con respecto a un tiempo aceptable (99% de índice de correlación lineal).

Por otra parte, la manera en que la superficie de la Fe@CuBTC se recubre de moléculas de ibuprofeno queda descrita por el modelo de Freundlich, a diferencia del material prístino que era mejor descrito por el modelo de Langmuir. Lo cual significa que la hibridación produjo que la superficie donde se lleva a cabo la adsorción cambiara de homogénea a heterogénea; por lo tanto, la modificación del material pudo generar defectos o puntos de mayor energía de interacción con el ibuprofeno.

Figura 9.9 Adsorción de Ibuprofeno sobre Fe@CuBTC a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isoterma de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Freundlich.

Tras analizar el proceso de adsorción de ibuprofeno sobre el material incorporado con magnetita 5%Fe₃O₄-FeBTC dependiente del tiempo, se observa una

disminución muy considerable en el tiempo en el que llega al equilibrio, aun cuando la capacidad de adsorción aumenta considerablemente. La posible explicación a este hecho es la morfología del poro, ya que, aunque los dos materiales (Fe@CuBTC y $5\%\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeBTC}$) poseen un diámetro de poro similar, la morfología interna del poro hace que la accesibilidad y difusión dentro de él se vea afectada, (Fe@CuBTC presentando mayor condensación capilar, que se traduce en poros estrechos con volumen interior espacioso, ver sección 9.6.3).

En lo que a las isothermas de adsorción se refiere, el modelo que mejor describe como se lleva a cabo este fenómeno es el de Freundlich, a diferencia del material prístino, la incorporación de la magnetita hace energéticamente heterogénea la superficie produciendo nuevos sitios de adsorción, lo cual se traduce en una distribución de energías asociada a la creación de nuevos sitios (defectos y/o interacción con las nanopartículas de magnetita).

Figura 9.10 Adsorción de Ibuprofeno sobre $5\%\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeBTC}$ a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isoterma de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Freundlich.

En las tablas 9.6 y 9.7 se muestran los resultados para los parámetros cinéticos y de adsorción a temperatura constante y su correlación con los obtenidos experimentalmente.

El proceso de adsorción de IB en las MOFs tipo ZIF mostraron una buena capacidad de adsorción de tipo Freundlich, aunque las isothermas revelaron que el material no llegó a la saturación, esto implica que este material todavía necesita un proceso de optimización de sus variables para lograr mejores resultados, probablemente una modificación en la relación adsorbente/adsorbato.

Tabla 9.6 Parámetros cinéticos para la adsorción de ibuprofeno en las MOFs.

Modelo Cinético	Parámetro	Material		
		FeBTC	Fe-CuBTC	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Pseudo 1er orden	q _e [mg g ⁻¹]	75.03	102.63	122.2
	K ₁ [min ⁻¹]	0.15	0.23	0.049
	R ²	0.85	0.87	0.92
Pseudo 2do orden	q _e [mg g ⁻¹]	76.9	114.9	123.45
	K ₂ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	34382	41809	802188
	R ²	0.99	0.99	0.99
Elovich	β [mg g ⁻¹]	0.076	0.051	0.201
	a [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	15.54	14.47	79.32
	R ²	0.97	0.93	0.96

Tabla 9.7 Valores de los parámetros de adsorción de ibuprofeno en las MOFs.

Modelo Cinético	Parámetro	Material		
		FeBTC	Fe-CuBTC	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Langmuir	q _m [mg g ⁻¹]	76.33	74.62	142.9
	K _L [L mg ⁻¹]	5.46	1.42	0.3
	R ²	0.99	0.97	0.96
Freundlich	n	58.14	2.96	2.1
	K _F [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	70.84	42.79	36.4
	R ²	0.75	0.99	0.98
Temkin	b [J mol ⁻¹]	2071.5	107.47	88.9
	K _T [L g ⁻¹]	2.16	5.17	4
	R ²	0.73	0.98	0.94
Dubinin-Radushkevich	q _e [mg g ⁻¹]	72.96	88.67	86.9
	K _T [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	8E-10	3E-7	1E-7
	R ²	0.58	0.86	0.731

9.2 Termodinámica de adsorción para las MOFs a base de BTC.

En la Figura 9.11 presenta el espectro UV de una mezcla multicomponente de 50 ppm de diclofenaco, 15 ppm de naproxeno y 20 ppm de ibuprofeno. Ya que la banda principal del ibuprofeno y la principal del naproxeno se traslapan, además de una interferencia de la banda secundaria del naproxeno y la principal de diclofenaco, es necesario hacer una deconvolución para poder cuantificar adecuadamente estos fármacos; antes y después de la adsorción y a la recuperación de los fármacos, este

artificio matemático fue realizado mediante el paquete computacional Grams utilizando una aproximación compuesta lorentzian-gausiana.

Figura 9.11 Espectro UV de la mezcla multicomponente de los fármacos y deconvolución de las bandas principales de adsorción de cada fármaco.

En la Tabla 9.8 se muestran los resultados de las propiedades termodinámicas obtenidas con las ecuaciones 11 y 12. Para la obtención de éstas se trabajaron pruebas de adsorción a diferentes temperaturas (20, 25, 30, 35 y 40°C) a una concentración máxima del adsorbato en soluciones de 50 mL y con 3 mg de material adsorbente.

Para todas las temperaturas y en todos los procesos de adsorción del DCS y el NS con las tres MOFs base FeBTC, el cambio de energía libre (ΔG°) es negativo, lo cual indica que se trata de un proceso espontáneo. Para el cambio de entalpía (ΔH°) todos los valores son negativos, lo cual sugiere que se trata de un proceso exotérmico. Por otro lado, solo para la adsorción de diclofenaco y naproxeno sódico, los valores del calor de adsorción son mayores a -40 kJ/mol lo que sugiere un proceso de fisisorción, pero en el caso de la adsorción del ibuprofeno se obtienen valores de menor energía este valor, lo cual hace alusión a un proceso de quimisorción [209]. El valor negativo de la entropía indica una disminución de la aleatoriedad en el interfaz sólido/líquido durante la adsorción y un menor grado de libertad de las especies adsorbidas [203], lo cual no es malo en todo sentido ya que los valores presentados de ΔS° en la tabla 20 son valores muy cercanos a cero.

Los valores de las energías de adsorción de las MOFs tipo FeBTC se esperaban que fueran mayores de las obtenidos (en su valor absoluto) ya que estos presentan una capacidad de adsorción mayor con respecto a los del tipo ZIF, y de igual modo el ibuprofeno sigue siendo el único material con una capacidad de adsorción en el intervalo de quimisorción, por lo tanto y para casos prácticos, ambos grupos de

MOFs son buenos candidatos para remover el IB, pero no tanta para recuperarlo y reutilizarlo, ya que el material se desactivará en sitios activos específicos.

Tabla 9.8 Valores termodinámicos de adsorción para los fármacos en los principales materiales a base de BTC.

<i>Fármaco</i>	<i>MOF</i>	ΔH°	ΔS°	ΔG°	R^2
Diclofenaco	FeBTC	-10.26	-0.007	-6.7	0.995
	Fe-CuBTC	-21.22	-0.042	-6.5	0.997
	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC	-34.09	-0.083	-7.4	0.990
Naproxeno	FeBTC	-35.89	-0.138	-2.8	0.991
	Fe-CuBTC	-33.10	-0.058	-3.7	0.989
	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC	-28.87	-0.079	-4.2	0.988
Ibuprofeno	FeBTC	-75.04	-0.226	-8.2	0.996
	Fe-CuBTC	-94.85	-0.291	-8.5	0.973
	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC	-80.03	-0.240	-9.0	0.994

9.3 Adsorción multicomponente para las MOFs a base de BTC.

Análogo a los materiales tipo ZIF, los base de BTC, también presentan la misma tendencia en la adsorción de los fármacos en multicomponente. El ibuprofeno se adsorbe casi en su máxima capacidad en comparación con el sistema simple, y se desorbe en un porcentaje por debajo de 15% (Ver Tabla 9.10), congruente con los valores encontrados de energía de adsorción (quimisorción) le sigue el diclofenaco y posteriormente el naproxeno. De acuerdo con los valores del calor de adsorción, esperaríamos que el naproxeno se adsorbiera en mayor cantidad con respecto a la capacidad máxima encontrada en el sistema simple, pero el diclofenaco se adsorbe en mejor cantidad. Esto se puede explicar, con la hipótesis de que algunos de los sitios en los que se adsorbe el naproxeno fueron ocupados por el ibuprofeno (fármaco con mayor energía de adsorción) y el diclofenaco se adsorbe en sitios que no son de la preferencia de ninguno de los otros dos fármacos.

En la Figura 9.12 se muestran los tres ciclos de adsorción estudiados para los materiales a base de BTC, en la cual se constata como el primer proceso de adsorción es el punto donde se desactivan la mayoría de los sitios, en los dos ciclos siguientes el proceso de desactivación va decreciendo por la disminución de la disponibilidad del área específica y de los sitios activos. Por lo tanto, se puede comprobar que el ibuprofeno se adsorbe en más de un tipo de sitio (uno de ellos quimisorbente y otro de ellos de naturaleza fisisorbente) (resultado congruente con el análisis de las isotermas), donde el de máxima energía queda desactivado y no se puede reactivar porque provocó reacción química. Este proceso de desactivación es continuo y no garantiza una óptima reutilización del material cuando se encuentre frente a especies de naturaleza quimisorbentes, por ello la capacidad de adsorción de las otras especies también se ven afectadas, ya que la competencia por los sitios la gana el ibuprofeno y después el diclofenaco, en este mismo contexto se puede

concluir que el ibuprofeno se adsorbe bien en sitios de energía afín que no fueron ocupados por el ibuprofeno y el naproxeno.

Figura 9.12 Ciclos de adsorción multicomponente para los tres fármacos en los materiales a base de BTC.

Otro aspecto que es esencial discutir, es la diferencia entre el fenómeno de adsorción multicomponente en las MOFs a base de BTC con respecto al tipo ZIF. Aunque el área específica de las ZIFs es significativamente mayor a las MOF a base de BTC, la capacidad de adsorción total de contaminantes es superior (230 mg/g y 196 mg/g para la 5%Fe₃O₄-FeBTC y 5%Fe₃O₄-ZIF8 respectivamente), por lo tanto, el área específica deja de tomar protagonismo en esta aplicación a diferencia de otros procesos como la adsorción de gases [172, 210], donde los defectos estructurales, interacciones electrostáticas y grupos funcionales toman mayor importancia en la adsorción de moléculas en estado acuoso.

Tabla 9.9 Valores de adsorción y recuperación de los fármacos en mezcla multicomponente para las principales MOFs a base de BTC

Materiales	Adsorción multicomponente[mg/g]			Desorción multicomponente [mg/g]		
	Diclofeno co sódico	Naproxen o sódico	ibuprofen o	Diclofeno co sódico	Naproxen o sódico	ibuprofen o
FeBTC	162.5	18.7	102.7	146.3	16.4	13.3
Fe@CuBTC	188.5	18	110	160.4	15.6	15
5%Fe3O4- FeBTC	204	18.2	117.9	124.7	15.6	12.6

9.4 Caracterización después de la adsorción.

En la figura 9.13 se pueden observar los patrones de difracción así como los espectros infrarrojos de los materiales después de haber sido utilizados en el proceso de adsorción de fármacos. La comparación de éstos es para garantizar la preservación de la estructura e identificar posibles cambios en ella o la degradación del material.

Los patrones de difracción de rayos-X de las MOFs a base de BTC después de haber sido utilizados en la adsorción de los fármacos 6 horas en estado acuoso (ver Fig. 9.13 a), muestran como para el FeBTC y el Fe@CuBTC existe la aparición de picos extras que podrían ser especies de hierro (II) y (III) según reportan otros estudios [211], de tal manera que podríamos tener estructuras semiestables, es decir, hay una degradación parcial del material. Por otro lado, en el 5%Fe₃O₄-FeBTC no hay modificaciones estructurales debido a que el patrón de difracción sigue siendo el característico de FeBTC y el obtenido anteriormente para el material compuesto (ver sección 9.5.1) por lo tanto, este material es estable a estas condiciones, de tal manera que la incorporación de magnetita en la estructura de la FeBTC, no solo aumenta la capacidad de remoción del fármaco, sino también aumenta su estabilidad térmica (ver sección 9.5.6) y acuosa, en cambio, no se observa claramente la contribución del pico característico de la magnetita ($2\theta = 36^\circ$), este fenómeno podría hablar de una redistribución de las partículas en la superficie de la MOF.

Tras analizar los espectros infrarrojos de los materiales a base de BTC después del proceso de adsorción (ver Fig. 9.13 b), se observan, por una parte, como los que corresponden a la FeBTC, no presentan cambios con respecto al espectro característico del material; por lo cual, se podría concluir que se preserva en su mayor parte. En cuanto a la Fe-CuBTC se observan las bandas características del

material, pero al mismo tiempo se muestra una distorsión del espectro, lo cual da evidencia de un colapso parcial del material.

Figura 9.13 a) Patrones de difracción de rayos-X y b) espectroscopia FTIR de las MOFs usadas de después de la adsorción.

En la Figura 9.14 se muestran los patrones de los espectros Raman de las tres MOFs a base de BTC después de la adsorción, comparadas antes y después de este proceso. En primera instancia podemos observar cómo en todos los casos se muestran exactamente las mismas bandas de absorbanza presentes, esto nos confirma que las MOFs han logrado mantenerse estables tras la evaluación acuosa durante 6 horas a un pH de 4.5.

Por otro lado, el espectro Raman también nos muestra la influencia del contaminante en la estructura del material, para todos los MOF a base de BTC, también se puede observar cómo hay un incremento en la intensidad relativa además de un leve corrimiento a la izquierda de la banda situada a 1003 cm⁻¹ [13] y que corresponde a los enlaces C=C de la parte aromática de la MOF. Así como también, a un incremento en la intensidad relativa de la banda situada en 180 cm⁻¹ [14], la cual corresponde a vibraciones asociadas a la coordinación Cu-Cu en el clúster metálico. Estas modificaciones al espectro de absorción Raman pueden dar evidencia y constatar las aseveraciones de la literatura [102,103] sobre las interacciones de los fármacos con la MOF, los apilamientos de enlaces *pi* (π) entre anillos aromáticos y la coordinación del clúster metálico con los grupos carboxilo del fármaco.

Figura 9.14 Espectros Raman de las MOFs a base de BTC antes (*) y después del proceso de adsorción de fármacos.

9.5 Conclusiones parciales

El estudio factorial demostró cómo para el proceso de adsorción de los fármacos las tres variables (concentración del material, pH y temperatura) son estadísticamente significativas e importantes en el proceso de adsorción, las cuales determinan una óptima respuesta. No obstante, el pH es la variable que más influencia representa en la adsorción, por lo tanto, las fuerzas de interacción electrostática muestran un papel fundamental en la eliminación de contaminantes en medio acuoso.

Todos los materiales a base de BTC y tipo ZIF presentaron una excelente correlación a la cinética de adsorción de pseudo-segundo orden de todos los fármacos, siendo así bien representados por este modelo, con tiempos de equilibrio alrededor de 120 minutos para las MOFs a base de BTC y 240 minutos para las tipo ZIF, esta diferencia de tiempo se atribuye directamente a la diferencia de tamaño de poro (diámetro de alrededor de 3.2 y 0.67 nm, para las MOFs a base de FeBTC y las tipo ZIF, respectivamente)

Las isotermas de adsorción revelaron una mejor correlación hacia modelos, en los cuales se considera una superficie heterogénea en la interacción adsorbato-adsorbente, heterogeneidad que produjo la incorporación de la magnetita en las MOFs que potencializa el proceso de adsorción, ya que los sitios metálicos expuestos lo promueven. Es por lo que la incorporación de magnetita en todos los materiales incrementó la capacidad de adsorción de cada fármaco.

Por otro lado, los resultados de la adsorción multicomponente y los ciclos de adsorción coinciden muy bien con las entalpías de adsorción calculadas. Donde el único fármaco que posee una energía de quimisorción es el ibuprofeno, por ello se adsorbe en mayor proporción que el resto de los fármacos; del mismo modo, la recuperación del ibuprofeno no es completa, y la desactivación parcial del material mediante los ciclos de adsorción se deben a este fenómeno. No obstante, se comprueba la adsorción en diferentes sitios de diferentes energías de adsorción, ya que el ibuprofeno se sigue adsorbiendo incluso cuando hay sitios desactivados del material. La adsorción de diclofenaco y naproxeno queda limitada por la competencia de sitios que conlleva al fenómeno y es congruente con la energía de adsorción que poseen cada uno.

Por otro lado, la fuerza de adsorción del ibuprofeno con respecto a los otros dos fármacos en ambos materiales, queda un poco ambigua en el estudio experimental, ya que el IB posee dos sitios funcionales que también poseen el DCS y IB; por lo tanto, se podría concluir que esta fuerza de adsorción podría estar relacionada con la interacción de estos sitios mejorada la mejor difusión e interacción en los poros al poseer un diámetro cinético menor y no interferida o apantallada por otros grupos funcionales (ya que el DCS y NS tienen más grupos funcionales). Esta hipótesis podría comprobarse o revocarse mediante cálculos computacionales.

La caracterización por difracción de rayos-X después del proceso de adsorción evidenció una preservación de la estructura compósita (5%Fe₃O₄-FeBTC), a diferencia del material prístino. Este resultado es respaldado mediante la espectroscopía Raman *in situ*, la cual mostró un aumento de la estabilidad del material tras ser incorporado con magnetita. La incorporación de la magnetita probablemente ocurrió en los sitios metálicos expuestos, sitios más vulnerables al colapso del material.

Se proponen como posibles mecanismos de adsorción, la interacción electrostática entre los clústeres metálicos (SBU rueda de paleta de la MOF y nanopartículas de magnetita) y grupos funcionales de los fármacos (grupos carboxilato), enlaces por intercambio de hidrógenos y apilamiento de enlaces *π*. Esta conclusión surge de la evidencia encontrada tras caracterizar los materiales mediante espectroscopia IR y Raman después de la adsorción.

Capítulo 10.- Adsorción de Metales

Con el propósito de determinar las condiciones óptimas de adsorción de los contaminantes sobre las MOFs se optó por hacer un diseño de experimentos, el cual consistió en seleccionar las condiciones óptimas de las variables (pH, temperatura y la relación masa adsorbente/adsorbato) en función de la remoción de los metales, eso de acuerdo con los reportes previos en la literatura [141, 212, 213].

A continuación, se muestra el estudio de diseño de experimentos de 2^3 con superficie de respuesta de Cu (en el anexo 6 para el resto de los metales) sobre la FeBTC, MOF que se tomó de modelo para elegir las condiciones óptimas y compararlas con el resto de los materiales.

En la Figura 10.1 a) se encuentra el resumen del análisis de varianza para la adsorción de cobre sobre la FeBTC, donde se obtiene información estadística sobre el tipo de variables del sistema y la interacción entre sí mismos (para calcular la superficie de respuesta) y la combinación de ellos. El término GI, se refiere a los grados de libertad, éstos hacen referencia a la cantidad de datos que se poseen y determina el número de observaciones en la medición. La suma de cuadrados y el valor F son valores utilizados para calcular el valor "P", y éste a su vez sirve para cuantificar la fiabilidad de la hipótesis nula, es decir, determinar si el valor está asociado a la respuesta y evaluar el nivel de significancia.

A través del ANOVA podemos concluir que la variabilidad pH posee un valor de significancia elevado sobre la respuesta (adsorción de cobre). Y aunque la temperatura y la relación adsorbato/adsorbente son fundamentales en el proceso de adsorción, los efectos en la respuesta tienen un valor "P" mayor a 0.05, indicando que son insignificantes a nivel estadístico.

En la Figura 10.1 b) se observan los principales efectos que poseen las variables de control, se observa cómo hay una tendencia importante al incremento de la capacidad de adsorción de cobre sobre la FeBTC cuando el pH aumenta, mientras que los valores de temperatura y concentración se ubican en un valor intermedio (303 K y 10 mg, respectivamente)

El diagrama de Pareto (ver Fig. 10.1 c) nos muestra gráficamente cuáles de los valores son estadísticamente significativos, así también cuáles de los efectos son protagónicos y antagónicos, es decir, cuáles de las variables aumentan, al aumentar con la respuesta y cuáles actúan de manera inversa. En concreto, el pH es la variable de control que tiene una fuerte influencia sobre los resultados de adsorción del contaminante, así como su efecto cuadrático. El pH es la única variable protagónica, es decir, al aumentar el pH la adsorción de Cu aumenta, mientras que la concentración del adsorbente y la temperatura actúan de manera inversa.

El gráfico de superficie de respuesta mostrado en la figura 10.1 d), es un gráfico que sirve para visualizar las regiones de respuesta, dependientes de las principales variables; de tal manera, que sea posible identificar las diferentes regiones de operación y así seleccionar las variables en función de consideraciones externas al proceso (costos, complicaciones, viabilidad e intereses).

Figura 10.1 Diseño de experimentos de Cu II sobre la FeBTC con resultados de a) ANOVA, b) gráfica de tendencias, c) gráfico Pareto y gráfico de superficie de repuesta.

Los resultados de la predicción de los valores óptimos de operación (Pb, Hg y As en el anexo 6) de los materiales para una máxima adsorción están dirigidos a una región particular ($\text{pH} \approx 6$, Temperatura $\approx 298 \text{ K}$ y 10 mg de muestra) para pronosticar valores de remoción de Cu, Pb, Hg, As de alrededor de 40, 110, 105 y 26 mg/g, respectivamente para tiempos de adsorción de 60 min.

Debido a que los mejores resultados generales los arrojaron los materiales a base de ZIF (anexo 2), en esta sección únicamente se presentaran los resultados para éstas, no obtente, se correlacionaran los resultados con los materiales seleccionados a base de BTC y podrán ser consultados en el anexo 6.

10.1 Cinéticas e isothermas de adsorción

10.1.1 Adsorción de Cobre (Cu^{2+}) en las MOFs tipo ZIF.

Como sabemos un modelo cinético se ocupa de explicar los efectos en la velocidad general de adsorción, es por ello que a través del análisis y correlación de este estudio podemos dar cuenta del tiempo en el que se llega al equilibrio y la obtención de diversos parámetros cinéticos asociados a un modelo que nos permita predecir el comportamiento del sistema a diferentes valores del mismo, en el caso particular de la adsorción del cobre sobre la ZIF-8, se puede observar que el sistema tiende al equilibrio alrededor de los 80 min (Fig. 10.2 a), mientras que para la FeBTC el proceso tiende al equilibrio a tiempos de alrededor de 60 min, 20 minutos antes de los materiales a base de Metilimidazol este comportamiento se podría explicar debido a que los poros del material FeBTC son 5 veces más amplios y por ende el proceso de difusión es mucho más rápido.

El estudio cinético de adsorción demuestra una muy buena correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo-segundo orden, lo cual significa que la fuerza motriz de adsorción es proporcional a la cantidad de sitios disponibles para llevarse a cabo. Este resultado no resulta distinto a los demás resultados, ya que este modelo ha demostrado en múltiples estudios ser el modelo teórico-matemático que mejor representa la adsorción de iones metálicos, moléculas orgánicas, colorantes, herbicidas y aceites [214].

A manera de entender la forma en la que se va ocupando la superficie del material con respecto a la concentración del metal en la solución acuosa, se realizó un estudio comparativo de los resultados experimentales recabados con los modelos de; Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich, de tal manera que los postulados del modelo que mejor describan el sistema real nos acerquen a él.

El estudio isotérmico de adsorción de cobre sobre la ZIF-8 demuestra una superficie con heterogeneidad energética para los sitios donde el cobre tiene adsorción, el proceso de adsorción únicamente ocurre en la monocapa y no hay interacción entre moléculas adsorbidas [215], de tal forma que es bien descrito por el modelo de Langmuir.

Figura 10.2 Adsorción de Cobre sobre ZIF-8, a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo-segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Freundlich.

En comparación con el material ZIF-8 en su estado prístino, se observa un claro aumento en la capacidad de adsorción como única diferencia importante en el resultado del estudio cinético de adsorción de cobre sobre la 5%Fe₃O₄-ZIF8. Una vez más el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor se ajusta al proceso de adsorción de cobre en la ZIF-8 incorporada con nanopartículas de magnetita (ver Fig. 10.3 a) del mismo modo el tiempo en el que comienza a llegar al equilibrio es alrededor de los 80 min, este leve incremento de tiempo con respecto al material prístino se puede atribuir al aumento de la cantidad adsorbida.

Para la isoterma del sistema 5%Fe₃O₄-ZIF8 - cobre (ver Fig. 10.3 c) el modelo de Langmuir es el modelo que mejor se ajusta. Por lo tanto, y de acuerdo con los postulados de este modelo: el proceso de adsorción ocurre únicamente en la monocapa del material, no hay interacción entre iones adsorbidos, la energía de los sitios donde ocurre la adsorción es homogénea, de tal manera, que todos los sitios donde ocurre la adsorción se ocupan indiscriminadamente y una despreciable interacción entre iones adsorbidos [215]. El notable incremento de la capacidad de adsorción de la ZIF-8 incorporada con magnetita con respecto a la prístina, se

podría explicar considerando nuevos sitios de adsorción generados por el decorado homogéneo del nanomaterial, de tal manera que la energía sobre estos puntos sea similar a la que el material ya poseía por sí mismo, esto explicaría que el fenómeno de adsorción siga siendo bien descrito por el modelo de Langmuir.

Figura 10.3 Adsorción de Cobre sobre la 5%Fe₃O₄-ZIF8, a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo-segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Langmuir.

En la Tabla 10.1 se observan los parámetros cinéticos que surgen de los ajustes de los modelos matemáticos a los valores experimentales, así como en la Tabla 10.2 los parámetros para los modelos isotérmicos de adsorción.

Tabla 10.1 Parámetros de la cinética de adsorción de cobre en los materiales tipo ZIF.

Modelo cinético	Parámetro	Material	
		ZIF-8	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
Pseudo 1er orden	q_e [mg/g]	42.65	51.7
	K_1 [min ⁻¹]	0.037	0.033

	R ²	0.888	0.968
Pseudo 2do orden	q _e [mg/g]	44.44	52.08
	K ₂ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	3.15 x10 ⁻³	5.71 x10 ⁻³
	R ²	0.994	0.989
Elovich	b	0.1084	0.1056
	k _e [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	10	28.23
	R ²	0.942	0.855

Tabla 10.2 Parámetros de las isotermas de adsorción de cobre en los materiales tipo ZIF.

Modelo de adsorción	Parámetro	Material	
		ZIF-8	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
Langmuir	q _m [mg g ⁻¹]	46.73	56.82
	K _L [L mg ⁻¹]	3.69	4.51
	R ²	0.998	0.992
Freundlich	n	2.37	2.32
	K _F [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	28.9	44.17
	R ²	0.987	0.966
Temkin	b [J mol ⁻¹]	290.22	303.14
	K _T [L g ⁻¹]	55.55	138.9
	R ²	0.917	0.893
Dubinin-Radushkevich	q _e [mg g ⁻¹]	30.08	35.09
	K _T [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	2.E-08	1.E-08
	R ²	0.872	0.849

10.1.2 Adsorción de Plomo (Pb²⁺) en las MOFs tipo ZIFs

La cinética de adsorción del Pb sobre la ZIF-8 se muestra en la Figura 10.4 a), donde a diferencia de los materiales a base de BTC, el equilibrio de adsorción ocurre alrededor de 100 min, mientras que la FeBTC ha llegado al equilibrio a los 60 min, 40 min más rápido que para las MOFs tipo ZIF, esto se puede explicar debido a que a la ZIF posee diámetro de poro de poro (0.67 nm) mucho menos estrechos que la FeBTC (3.25 nm). Debido a que los iones poseen un diámetro cinético mucho menor que los fármacos, el tiempo en el que se alcanza el equilibrio adsorción-desorción es mucho menor, ya que el fenómeno de difusión en los poros es más rápido, y el tiempo en el que los iones encuentran los sitios disponibles es menor. Del mismo modo que para todos los sistemas estudiados en este trabajo, el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor describe este fenómeno, congruentemente a los reportes en la literatura [48, 104, 216].

En la Figura 10.4 c) se muestran las isothermas de adsorción, donde el modelo que mejor describe el llenado de la superficie de la ZIF-8 con las moléculas de plomo es el de Freundlich, el cual tiene un porcentaje de error en la correlación lineal por debajo del 4%. De acuerdo con los postulados de Freundlich, el proceso de adsorción ocurre únicamente en la monocapa, con una interacción despreciable entre iones adsorbidos y una heterogeneidad energética en la superficie de interacción adsorbato-adsorbente.

Figura 10.4 Adsorción de Plomo sobre ZIF-8, a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo-segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Freundlich.

La ZIF-8 incorporada con magnetita (5%Fe₃O₄-ZIF8) presenta un tiempo de equilibrio de alrededor de 80 min (ver Fig. 10.5 a), menor al que presenta la ZIF-8, esto se puede justificar por el incremento del diámetro de poro que tiene la ZIF-8 cuando es incorporada con la magnetita, ya que el tamaño de poro mayor facilita la difusión del ion dentro del éste, disminuyendo el tiempo en que las especies iónicas encuentran el sitio disponible. Al igual que las anteriores MOFs la ecuación de pseudo-segundo orden, es la que mejor se ajusta a los datos experimentales y la cual representa un nivel de confianza del 99%.

Figura 10.5 Adsorción de Plomo sobre Fe₃O₄-ZIF8 a), cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo-segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Temkin.

En cuanto a las isothermas de adsorción, la 5%Fe₃O₄-ZIF8 presenta una isoterma del tipo Temkin (ver Fig. 10.5 c), este resultado nos habla de una superficie energéticamente heterogénea, la cual sólo es ocupada en una sola capa pero que se va llenando de mayor a menor energía. A diferencia de la ZIF-8 en estado prístino, las interacciones entre moléculas adsorbidas cobran relevancia, ya que los sitios nuevos creados en la superficie del material compósito son indiferentes para el plomo, de tal manera que aumenta la interacción energética de este ion y así la capacidad de adsorción. No solo las MOFs tipo ZIF-8 presentan este fenómeno, de cambio de energía de superficie, sino también las a base de FeBTC.

En las siguientes Tablas (10.3 y 10.4) se resumen los parámetros cinéticos que surgen del análisis y ajuste a los diferentes modelos cinéticos e isotérmicos de adsorción.

Tabla 10.3 Parámetros de la cinética de adsorción de plomo en los materiales tipo ZIF.

Modelo cinético	Parámetro	Material	
		ZIF-8	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
Pseudo 1er orden	q _e [mg g ⁻¹]	121.95	167.67
	K ₁ [min ⁻¹]	0.047	0.044
	R ²	0.822	0.771
Pseudo 2do orden	q _e [mg g ⁻¹]	125	169.49
	K ₂ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	1.31 x10 ⁻³	6.24 x10 ⁻⁴
	R ²	0.999	0.999
Elovich	b	0.043	0.07
	k _e [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	36.79	13124
	R ²	0.942	0.863

Tabla 10.4 Parámetros de las isotermas de adsorción de plomo en los materiales tipo ZIF.

Modelo de adsorción	Parámetro	Material	
		ZIF-8	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
Langmuir	qm [mg g ⁻¹]	120.37	164.8
	KL [L mg ⁻¹]	0.32	0.01
	R ²	0.905	0.362
Freundlich	n	1.17	1.2
	KF [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	12.58	0.87
	R ²	0.963	0.979
Temkin	b [J mol ⁻¹]	55.16	50.2
	KT [L g ⁻¹]	0.75	0.26
	R ²	0.943	0.983
Dubinin-Radushkevich	qe [mg g ⁻¹]	82.9	127.7
	KT [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	1.E-06	6.E-05
	R ²	0.818	0.673

10.1.3 Adsorción de Mercurio (Hg²⁺) sobre las MOFs tipo ZIFs

En la Figura 10.6 a) se puede observar la cinética de adsorción derivada de los datos experimentales comparados con los modelos teórico-matemáticos, de los cuales el que se ajusta mejor es el de pseudo-segundo orden. Se puede observar que alrededor de los 110 min la curva tiende a la asíntota horizontal, lo cual sugiere que el proceso de adsorción-desorción ha llegado al equilibrio, así que el material ha alcanzado su máxima capacidad de remoción a esas condiciones.

En la Figura 10.6 c) se observa cómo la adsorción no tiende a una asíntota horizontal, lo cual indica que el adsorbente no ha ocupado completamente la monocapa, de tal manera que el proceso de adsorción podría seguir avanzando si se incrementara la concentración inicial del metal en la solución o se disminuye la concentración inicial del material adsorbente. Por otro lado, se concluye que la superficie de la ZIF-8 es energéticamente heterogénea, el proceso de adsorción ocurre únicamente en la monocapa y la interacción entre moléculas adsorbidas es despreciable, estas aseveraciones forman parte de los postulados que dan origen al modelo teórico-matemático de Freundlich, modelo que se ajusta mejor al proceso de adsorción.

Figura 10.6 Adsorción de Hg^{2+} sobre ZIF-8 a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Freundlich

En la Figura 10.7 se muestran los resultados de adsorción de la MOF compósita de ZIF-8 y magnetita (5% Fe_3O_4 -ZIF8). Los resultados del estudio cinético de adsorción muestran claramente una correlación al modelo de adsorción de pseudo-segundo orden con un coeficiente de adsorción lineal mayor al 99% (ver Fig. 10.7 a), el tiempo de equilibrio ronda los 120 min, 10 minutos más que para la ZIF-8 prístina, este incremento de tiempo se podría atribuir directamente al incremento de la capacidad de adsorción que posee el material compósito, con respecto a la ZIF-8.

La muestra 5% Fe_3O_4 -ZIF8 no alcanza el llenado ni la saturación de una monocapa, ya que no se muestra la asíntota horizontal, comportamiento esperado, ya que el material prístino tampoco lo logró, y en este caso la adsorción es mayor. El modelo que se ajusta mejor a los datos experimentales también es el de Freundlich.

Figura 10.7 Adsorción de Hg^{2+} sobre 8% Fe_3O_4 -ZIF8 a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Freundlich

En las tablas 10.5 y 10.6 se observan los datos cinéticos y de isothermas de adsorción respectivamente para los procesos de adsorción de mercurio sobre los dos materiales tipo ZIF. Los parámetros de adsorción de los materiales tipo ZIF comparados con los a base FeBTC, son muy semejantes. Ambos grupos poseen sitios heterogéneos de adsorción y una monocapa no saturada, la capacidad de adsorción en ambos es elevada (entre 140 y 210 mg/g), y se podrían mejorar reduciendo la relación adsorbente/adsorbato en el proceso de adsorción, pero en las condiciones realizadas resulta muy difícil controlar cantidades tan pequeñas. La posible razón por la cual el mercurio se adsorbe en mayor cantidad en las MOFs del tipo ZIF, se podría deber a la mayor área específica, el tamaño de poro más afín al diámetro cinético del ion y a una mejor interacción con el metilimidazol o al Zn.

Tabla 10.5 Parámetros de la cinética de adsorción de mercurio en los materiales tipo ZIF.

Modelo cinético	Parámetro	Material
-----------------	-----------	----------

		ZIF-8	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
Pseudo 1er orden	q _e [mg g ⁻¹]	155.0	200.0
	k ₁ [min ⁻¹]	0.038	0.018
	R ²	0.888	0.965
Pseudo 2do orden	q _e [mg g ⁻¹]	161.3	212.8
	K ₂ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	6.4 x10 ⁻⁴	3.1x10 ⁻⁴
	R ²	0.997	0.993
Elovich	b	0.034	0.026
	k _e [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	35.4	32.7
	R ²	0.983	0.985

Tabla 10.6 Parámetros de las isotermas de adsorción de los materiales del tipo ZIF.

Modelo de adsorción	Parámetro	Material	
		ZIF-8	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
Langmuir	q _m [mg g ⁻¹]	158	210
	K _L [L mg ⁻¹]	0.01	0.00
	R ²	0.663	0.362
Freundlich	n	1.2	1.2
	K _F [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	4.01	0.87
	R ²	0.971	0.979
Temkin	b [J mol ⁻¹]	35.2	50.2
	K _T [L g ⁻¹]	0.11	0.26
	R ²	0.964	0.993
Dubinin-Radushkevich	q _e [mg g ⁻¹]	130.8	127.7
	K _T [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	4.E-05	6.E-05
	R ²	0.818	0.673

10.1.4 Adsorción de Arsénico (As²⁺) sobre las MOFs tipo ZIFs

El estudio cinético de adsorción del arsénico III sobre la ZIF-8 se muestra en la Figura 10.8 a), donde el proceso de adsorción alcanza el equilibrio alrededor de los 150 min, tiempo mayor que para la FeBTC, debido probablemente al problema de difusión en los poros más estrechos, comparados con la misma. El modelo de pseudo-segundo orden al igual que en el resto de las MOFs, es el que mejor se ajusta a los datos experimentales, con un coeficiente de correlación de R²=0.999 (ver Figura 10.8 b).

En el proceso de adsorción del arsénico para la ZIF-8, aunque sobrestima su concentración en algunos puntos, describe muy bien el proceso de llenado de la monocapa en concentraciones iniciales de solución. El modelo de adsorción de Langmuir es el que mejor describe dicho proceso (ver Fig 10.8 c y d), por lo tanto, se habla de una superficie de adsorción energéticamente homogénea.

Figura 10.8 Adsorción de arsénico III sobre la ZIF-8, a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo-segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Langmuir.

Para la MOF compósita incorporada con magnetita, a diferencia de la MOF prístina ZIF-8 también suele tardar más en llegar al equilibrio, concretamente la Fe_3O_4 -ZIF8 llega al equilibrio alrededor de los 150 minutos, siendo el modelo cinético de pseudo-segundo orden el que se ajusta adecuadamente ($R^2=0.997$), (ver Fig. 10.9 a y b).

Por otro lado, en el proceso de adsorción de arsénico III sobre la ZIF-8 con magnetita, el modelo de adsorción que mejor describe el fenómeno es el de Freundlich, ya que posee un coeficiente de correlación de R^2 por arriba del 99%, lo cual hace énfasis en una superficie de interacción energéticamente heterogénea, con adsorción únicamente en la monocapa y con una despreciable interacción entre moléculas adsorbidas.

Figura 10.9 Adsorción de arsénico III sobre la Fe₃O₄-ZIF8, a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo-segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Freundlich.

Los parámetros cinéticos y de adsorción que resultan del ajuste a los modelos teórico-matemáticos se encuentran resumidos en las tablas 10.7 y 10.8, respectivamente.

El incremento de tiempo que le lleva al arsénico en llegar al equilibrio comparado con los otros metales radica en que el arsénico se está adsorbiendo como molécula de arsenito (As (OH)₃) y no como ion, por lo tanto, tarda más en difundirse en la superficie de los materiales.

Por otro lado, ambos materiales, FeBTC y ZIF-8 presentan una energía homogénea en su superficie al momento de interactuar con la molécula de arsenito, pero tras incorporar la magnetita, además de incrementar significativamente la adsorción, se modifica la energía de la superficie. Este fenómeno se podría atribuir a la modificación superficial de la MOF con las nanopartículas de magnetita, de tal manera que se crearan sitios nuevos (defectos superficiales o las mismas partículas de magnetita) que potencializan el efecto adsorbente.

Tabla 10.7 Parámetros de la cinética de adsorción de arsénico en los materiales tipo ZIF.

Modelo cinético	Parámetro	Material
-----------------	-----------	----------

		ZIF-8	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
Pseudo 1er orden	q _e [mg g ⁻¹]	73	96.0
	K ₁ [min ⁻¹]	0.043	0.013
	R ²	0.841	0.962
Pseudo 2do orden	q _e [mg g ⁻¹]	76.04	98.5
	K ₂ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	1.23 x10 ⁻³	2.32 x10 ⁻³
	R ²	0.997	0.999
Elovich	b	0.073	0.048
	k _e [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	17.43	79.3
	R ²	0.987	0.989

Tabla 10.8 Parámetros de las isotermas de adsorción de arsénico en los materiales tipo ZIF.

Modelo de adsorción	Parámetro	Material	
		ZIF-8	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
Langmuir	q _m [mg g ⁻¹]	85.47	99.38
	KL [L mg ⁻¹]	0.04	0.061
	R ²	0.995	0.987
Freundlich	n	2.44	2.93
	KF [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	11.28	19.62
	R ²	0.981	0.998
Temkin	b [J mol ⁻¹]	141.7	126.93
	KT [L g ⁻¹]	0.52	0.955
	R ²	0.993	0.967
Dubinin-Radushkevich	q _e [mg g ⁻¹]	89.3	70.62
	KT [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	1.E-06	2.E-06
	R ²	0.762	0.595

Los resultados de las propiedades termodinámicas encontradas con las ecuaciones 11 y 12 están representadas en la Tabla 10.9. Para la obtención de éstas, se realizaron pruebas de adsorción a diferentes temperaturas (20, 25, 30, 35 y 40°C) a una concentración máxima del adsorbato (12, 40, 120 y 120 ppm para el cobre, plomo, mercurio y arsénico, respectivamente) en soluciones de 50 mL y con 10 mg de material adsorbente

Un estudio de adsorción multicomponente que consistió en poner en contacto los cuatro iones en una solución acuosa (12, 40, 120 y 120 ppm para el cobre, plomo, mercurio y arsénico, respectivamente) a 25°C y pH 5, se realizó con el objetivo de probar la multifuncionalidad de los materiales en el proceso de adsorción y la

preferencia competitiva de adsorción; así como, la efectividad en la recuperación de los contaminantes (ver tabla 10.10).

10.2 Termodinámica de adsorción de los metales sobre las MOFs tipo ZIF.

El cambio de entalpía (ΔH°) de valor negativo sugiere que se trata de un proceso exotérmico y por ende espontáneo, cuestión que ocurre en todos los casos estudiados de adsorción de metales sobre los materiales tipo ZIF. Por otro lado, es posible observar cómo en la mayor parte de los procesos de adsorción se obtienen valores alrededor de -40 kJ/mol, lo cual indica procesos de fisisorción en el límite de quimisorción, el único metal que presenta un proceso meramente de fisisorción es el plomo ($\Delta H^\circ < |-40|$ kJ/mol) [209]. El valor negativo de la entropía indica una disminución de la aleatoriedad en el interfaz sólido/líquido durante el proceso de adsorción y un menor grado de libertad de las especies adsorbidas [203], lo cual no es malo en todo sentido ya que los valores presentados de ΔS° en la Tabla 10.9 son valores muy cercanos a cero.

Tabla 10.9 Valores termodinámicos de adsorción para los metales en los principales materiales del tipo ZIF.

<i>Metal</i>	<i>MOF</i>	<i>ΔH°</i>	<i>ΔS°</i>	<i>ΔG°</i>	<i>R^2</i>
<i>Cu²⁺</i>	ZIF-8	-40.89	0.255	-3.4	0.997
	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	-49.10	-0.282	-3.2	0.992
<i>Hg²⁺</i>	ZIF-8	-50.05	-0.267	-1.9	0.992
	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	-53.14	-0.256	-2.3	0.986
<i>As²⁺</i>	ZIF-8	-42.03	-0.146	0.8	0.996
	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	-47.62	-0.163	0.1	0.996
<i>Pb²⁺</i>	ZIF-8	-16.18	-0.038	-7.5	0.998
	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	-22.78	-0.051	-7.4	0.991

10.3 Adsorción multicomponente de metales sobre las MOFs tipo ZIF.

En la Tabla 10.10 se puede observar cómo el metal que más se adsorbe sobre los demás, es el mercurio, alcanzando casi su máxima capacidad de adsorción comparada en su sistema simple (casi el 85%); el cobre varía alrededor del 50 %; el plomo y, el arsénico (metales con energías de fisisorción en su mayor parte) se adsorben a porcentajes por encima del 90% para las ZIF.

Es congruente que los materiales tengan una mejor afinidad por el mercurio y el cobre ya que los valores del calor de adsorción son los más altos en relación a los otros metales, al punto de sobrepasar el límite de fisisorción y llevarnos a una adsorción química con valores negativos de más de 50 kJ/mol. Esta propiedad de quimisorción; se muestra además en el proceso de recuperación de los metales,

donde para estos dos metales la recuperación es muy baja, en cambio para los otros dos metales la desorción de los mismos, es casi completa.

Tabla 10.10 Valores de adsorción y recuperación de los metales en mezcla multicomponente para las principales MOF.

Material	Adsorción [mg/g]				Recuperación [mg/g]			
	Cu	Hg	Pb	As	Cu	Hg	Pb	As
ZIF-8	39.5	116	99.5	67.5	28.5	52	87.5	62
5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	40	130	115	76.5	30	42	96.5	52

Los ciclos de adsorción de los metales sobre las MOFs tipo ZIF demuestran cómo las energías de adsorción se hacen presentes de acuerdo a su naturaleza física o química. El único de los metales que presenta una energía de quimisorción es el mercurio, y en los ciclos de adsorción se puede observar como se comienza a desactivar el material ya que su capacidad de adsorción disminuye mucho. Al contrario de los otros metales (plomo y arsénico) donde la capacidad de adsorción se mantiene prácticamente constante pues presenta un proceso de adsorción completamente físico (Ver Fig. 10.10)

Las disminuciones en las capacidades de adsorción de los materiales por una parte podrían atribuirse a un proceso de reactivación muy suave, el cual podría mejorarse, cuidando la preservación de la estructura del material, ya que suelen ser muy susceptibles a degradarse.

Analizando las diferencias entre cada uno de los metales y tratar de explicar porque el mercurio y el plomo se adsorben en mayor proporción que el arsénico y el cobre. Podríamos decir que por una parte, al poseer el plomo y el mercurio un radio atómico (121 y 102 pm, respectivamente) más afin al diámetro cinético del poro a diferencia del cobre que tiene un tamaño de poro menor 69 pm, mientras que para el arsénico, recordemos que es el único metal que se adsorbe en forma molecular (arsenito). Por otro lado, los metales que se adsorben mejor son aquellos de mayor número atómico y por consecuencia mayor es su último nivel de energía. Sabiendo que los electrones en el último nivel de energía son los responsables de las interacciones inter e intramoleculares el plomo y el mercurio poseen 2 electrones en su último nivel de energía a diferencia del cobre, que tiene solo uno, mientras que el arsénico tiene 3 (aunque este se adsorbe como molécula neutra), esto también nos podría ayudar a entender la mejor interacción con la superficie de la MOF, que nos ayudaría a

explicar porque se adsorben preferentemente y en mayor cantidad el mercurio y el plomo.

Figura 10.10 Ciclos de adsorción multicomponente para los cuatro metales en los materiales a tipo ZIF.

10.4 Caracterización después de la adsorción.

Con el propósito de estudiar la preservación de las MOFs después del proceso de adsorción, se realizó la caracterización de éstos por difracción de rayos-X, espectroscopía infrarroja (ver Fig. 10.11) y por espectroscopia Raman (ver Fig. 10.12). Los resultados obtenidos para las ZIFs muestran que el tratamiento para purificar el material con una solución ácida 0.1 Molar, es un método demasiado agresivo que destruye la estructura de la MOF (resultado que no coincide con lo reportado en la literatura [110, 137, 213, 217]. Cuando las muestras se tratan con un pH=3, se conservan todos los picos del material, pero un par de ellos disminuyen su intensidad, concretamente los ubicados en $2\theta = 10.5, 12.1$ y 27° , principalmente, esto podría deberse a que después de la reactivación se produce una reorientación preferencial de los cristales.

En el caso de los espectros FTIR, se observan espectros muy semejantes a los materiales antes del proceso de adsorción, donde todas las bandas presentes están asociadas a las vibraciones características de los grupos funcionales que dan evidencia de la composición representativa de la ZIF, pero en el caso de la ZIF8@67 se muestra la aparición de una banda cerca de 1750 cm^{-1} , la cual corresponde a la

vibración de agua incorporada a la estructura de la MOF después de un proceso de inclusión de defectos [125].

Figura 10.11 a) Difracción de rayos-X ZIF-8 su estado prístino, * reactivado en pH=3 y + reactivado en una solución de ácido clorhídrico 0.1M. a) Espectros IR de la reactivación a un pH =3.

El estudio Raman posterior al proceso de adsorción presente en la Figura 10.12 muestra, además de la preservación de ambas estructuras cristalinas, la interacción con los cationes adsorbidos. En ambas ZIFs se pueden observar espectros con una leve modificación en las bandas entre 750 y 100 cm⁻¹ las cuales hacen referencia a los enlaces de estiramiento y flexión de los hidrógenos enlazados con átomos de carbono, un incremento en la intensidad relativa de la banda presente alrededor de 1145 cm⁻¹ la cual hace referencia a las vibraciones de estiramiento del enlace C-N, y la situada alrededor de 170 cm⁻¹ la cual es atribuida a las interacciones con el clúster metálico. Las modificaciones en dichas bandas hacen referencia a una interacción por parte de los cationes en el anillo imidazol de la MOF e interacción en el clúster metálico por interacción electrostática.

Figura 10.12 Espectros Raman para la ZIF-8 y 5%Fe₃O₄-ZIF8 en su estado prístino, * después del proceso de adsorción.

10.5 Conclusiones parciales

El modelo que rige la cinética de adsorción de los cuatro iones metálicos estudiados (Cu²⁺, Pb²⁺, Pb²⁺ y As³⁺) para las MOFs tipo ZIF y las base de BTC, es el modelo de pseudo-segundo orden, modelo que la literatura informa es el más adecuado para este tipo de procesos. Las velocidades de adsorción de los iones en las ZIFs son en general, más lentos que en las MOFs tipo BTC, debido al tamaño de poro mucho más estrecho que poseen las ZIFs, del mismo modo los fármacos tardan mucho más en adsorberse en los materiales (practicante el doble de tiempo), ya que, al tratarse de moléculas de mayor diámetro cinético, la difusión dentro de los poros es más lenta.

En general los modelos de adsorción que mejor describen cómo se ocupa la superficie de las ZIF-8 y las FeBTCs con los iones metálicos, está mejor representada por los modelos de Langmuir. Pero cuando las MOFs son incorporadas con magnetita, quedan mejor representados por los modelos de Freundlich y Temkin. Esto implica que la magnetita modifica geométrica y energéticamente la superficie la MOF, de tal manera que se crean nuevos sitios de adsorción de mayor energía (sitios con las nanopartículas y/o defectos estructurales) en los cuales ocurre adsorción adicional y por ello se obtiene una mayor energía y cantidad de adsorción.

Las energías de adsorción son apropiadas para la remoción y recuperación de los contaminantes, ya que son lo suficientemente altas para adsorber una buena cantidad de especies contaminantes de manera espontánea (exotérmica) y lo

suficiente para no ser procesos de quimisorción (que no permitan la recuperación del metal y la reactivación del material). Estas energías obtenidas son completamente congruentes con el estudio multicomponente, el cual evidenció cómo los iones con mayor energía se adsorben a mayor cantidad, con respecto a los de menor entalpía de adsorción y cuya recuperación se establece en el mismo orden de energías. Aunque las entalpías de adsorción están en el límite fisorción-quimisorción, los ciclos de adsorción muestran una clara desactivación del material tras el primer ciclo, lo cual comprueba que un cierto número de sitios son del tipo quimisorbentes, debido a que la capacidad de adsorción disminuye muy poco, por la posible existencia de defectos estructurales (vacancias, sustituciones, tipo del Frenkel, Schottky, del tipo ion colgante, etc.) ya que no podría ser algún grupo funcional, puesto que la desactivación debería ser proporcional a la cantidad de éste.

En el proceso de adsorción de iones metálicos sobre las MOFs es fundamental tener una elevada área específica y microporos, ya que el diámetro cinéticamente más afín a los metales interviene positivamente en la captura de éstos. Por otro lado, los sitios de adsorción podrían tener lugar en defectos estructurales y en el sitio de coordinación de la MOF (C-N-Zn para la ZIF8 o C-O-Fe para las FeBTC), esta evidencia es obtenida tras analizar y comparar los espectros Raman e IR de los materiales, antes y después de la evaluación.

Una posible explicación que nos ayudaría a entender la mejor adsorción del plomo y el mercurio en las ZIFs a diferencia del cobre y el arsénico, se podría deber a la mayor esfera electrónica que tienen el plomo y el arsénico, además de su radio iónico mayor y mayor cantidad de electrones en su último nivel de energía, recordando que el arsénico se adsorbe como molécula neutra (arsenito).

Capítulo 11.- Cálculos teóricos

Con el propósito de estudiar el mecanismo de interacción de uno de los contaminantes más peligrosos aquí estudiados (el arsénico), se utilizó el paquete computacional VASP para obtener las estructuras geométricas y electrónicas de los materiales a nivel atómico y así obtener la relajación de estos en la interacción con el contaminante. Con esto poder elucidar los factores clave en el mecanismo de adsorción de arsénico sobre los materiales y encontrar los sitios preferentes y las energías de adsorción. Finalmente, este trabajo teórico busca correlacionar los resultados experimentales y teóricos de tal manera que pueda generarse un argumento que una todos los datos y observaciones experimentales, incluso aquellos datos que en un principio no concordaban con las demás conclusiones.

En este capítulo se seleccionaron la ZIF-8 y la FeBTC como punto de partida para la relajación de sus estructuras y un primer proceso de adsorción, debido a que presentó mejores e interesantes resultados, además de un costo computacional más barato en su estudio; se buscó ampliar la búsqueda de sus fenómenos

estructurales y de adsorción en medio acuoso, por lo tanto, los resultados obtenidos en para la FeBTC se abordan en el anexo 7.

11.1 Estructura ZIF-8 ideal

11.1.1 Relajación de la estructura de la ZIF-8

Como primer paso se construyó la celda reducida de Niggli, para posteriormente optimizarla mediante la relajación de las posiciones iónicas y el volumen de la celda de la ZIF-8. Con el objetivo de evaluar el tipo de funcional a utilizar, se corroboró el volumen de celda obtenido y el parámetro de red con respecto a lo reportado en la literatura y a lo obtenido experimentalmente, siendo PBsol el más adecuado y que resultados anteriores respaldan [94].

El parámetro de red experimental (a_0) de 17.06 Å [218–220] el cual es acorde al obtenido teóricamente de 16.4 Å [2010–212], aunque este último ligeramente menor (3.47% de error comparado con el experimental) (ver tabla A9.1). Este margen de error se debe a que la celda unitaria teórica está completamente limpia de disolvente, impurezas de síntesis y defectos, por lo tanto, es congruente que ese valor sea menor al hallado experimentalmente.

11.1.2 Interacción del arsenito con la ZIF-8

La estructura ZIF-8 contiene dos canales principales, el más grande lo forma un anillo demarcado por seis átomos de Zn, etiquetado como canal A —resaltado en amarillo en la Figura 11.1—; el otro, canal B, lo forma un cuadrado de cuatro átomos de Zn —resaltado en violeta en la Figura 11.1—.

Figura 11.1 Estructura reducida de Niggli de la ZIF-8 con una repetición 1X2X1 veces la celda unitaria. a) Muestra en un plano paralelo a la hoja el canal más grande y b) de manera paralela el canal más pequeño haciendo una rotación pequeña.

Para la interacción del contaminante de arsénico se eligieron ambos canales; en el primer caso se colocó al arsenito en el centro del canal A (*Posición C*); en el otro, el arsenito se situó en medio del canal B —en un costado del otro canal—, (*Posición L*).

Después de la relajación geométrica, se observa que para la interacción de la Posición C la molécula de arsenito se rota respecto de la posición inicial, sin embargo, no se orienta hacia ninguna de las paredes del canal A. Este comportamiento sugiere una interacción de la molécula en los poros más grandes debido a que el diámetro del canal A (6.7 Å) se encuentra en la misma escala al diámetro cinético de la molécula arsenito (≈ 5 Å). Este resultado concuerda con los datos experimentales donde se encontró que una elevada área específica del poro beneficia la remoción del contaminante.

Para el caso de la interacción en la Posición L ni la molécula ni la estructura del poro sufren modificaciones geométricas lo que indica una nula interacción. Esto se confirma con la energía de interacción (Tabla 11.1) donde para el primer caso (Posición C) se encuentra una energía de -3.37 kcal/mol y para el segundo una energía de 6.42 kcal/mol (ver Tabla 11.1). La primera puede considerarse una interacción —aunque débil— de atracción de la molécula por el canal de la ZIF-8, mientras que, en el segundo, la molécula siente repulsión por el poro y tiende a alejarse. La interacción del arsenito con el poro más grande concuerda con la adsorción típica de un sistema de fisisorción adsorbato-MOF [44, 104, 122, 221]; aunque el valor experimental y el teórico aún están un poco alejados (ver tabla 11.1) la consideración del potencial acuoso y la adición de defectos estructurales (vacancias, sustituciones iónicas, etc.) podrían acercar el valor de la entalpía de adsorción al valor obtenido experimentalmente.

Tabla 11.1 Energía del sistema adsorbato-adsorbente y energía de adsorción arsenito -ZIF8

As + ZIF-8	Energía del sistema [eV]	Energía de adsorción [eV, *(kJ/mol)]
<i>Posición c (centro)</i>	-932.14	-0.15, *(-14.4)
<i>Posición L (a un lado)</i>	-931.71	0.28, *(26.88)
<i>Experimental</i>		-0.4356, *(-42.03)

La Figura 11.2 se contrastan los patrones de difracción simulados y los obtenidos experimentalmente para el material ZIF-8, además de la comparación teórica y experimental de la ZIF-8 con la molécula de arsenito en el centro del material. En ambos casos se observa cómo todos los picos de difracción simulados coinciden, en ángulo, con los obtenidos de forma experimental. En cambio, la intensidad varía en cuestión de la orientación de los cristales tras la caracterización o debido a la metodología de síntesis. Por otro lado, la diferencia de los patrones de difracción con y sin la molécula de arsenito dentro de la estructura muestran un desplazamiento de los picos hacia la derecha, un desplazamiento de 1.5° —en 2θ —, lo cual tanto teórica como experimentalmente evidencia que se encuentra una especie externa al sistema, que modifica los parámetros de red de esta. Sobre la base de la ley de Bragg ($n\lambda=2d \sin\theta$), cuando el ángulo se incrementa, la distancia interplanar disminuye junto con el parámetro de red [222]; por lo tanto, la celda de

la ZIF-8 se contrae ligeramente, pues los grupos imidazol acortan sus distancias hacia el centro del poro para interactuar con la molécula de arsenito.

Figura 11.2 Difractogramas de rayos-X para la ZIF-8 (izquierda) y As+ZIF-8 (derecha) teórico comparado con el obtenido experimentalmente.

11.2 Estructura ZIF-8 con defectos y efecto solvente.

11.2.1 Optimización de la estructura ZIF-8 con defectos.

Como sabemos, en general, es muy difícil obtener cristales perfectos, los defectos cristalinos son intrínsecos a la naturaleza de los cristales. Cuando los cristales son perfectos, la densidad electrónica se distribuye de manera uniforme, todos los átomos tienen su coordinación máxima y por lo tanto, no hay cabida a las reacciones. Sin embargo, cuando se encuentran sitios con defectos, estos alteran las distribuciones electrónicas, generando polaridades distintas, descompensaciones de cargas, lo que hace al material reactivo. Por ello, se estudiaron diferentes tipos de defectos —vacancias y dopajes— en la ZIF-8 para estudiar la influencia de estos en las eficiencias de remoción.

En general, después de la relajación geométrica de las posiciones atómicas y el volumen de la celda, los parámetros de red son muy semejantes a los de la estructura experimental y a los valores reportados en la literatura (ver Tabla A9.2). Las estructuras con la inclusión de defectos conservan una estructura tipo MOF y se logra una convergencia energética, que nos indica que el sistema es energéticamente posible.

Los resultados de optimización de estructuras con defectos de sustitución catiónica nos arrojaron valores de parámetros de red (16.43 y 16.37 Å para Co y Fe, respectivamente) muy semejantes al sistema ideal ZIF-8 prístina (16.38 Å), resultado esperado, ya que los diámetros iónicos del metal sustituido con respecto a los sustituyentes no son muy distintos. Mientras que el parámetro de red del sistema ZIF-8 con vacancia de zinc, posee un parámetro de red muy semejante al obtenido experimentalmente (17.03 y 17.05 Å para la vacancia de zinc y el experimental, respectivamente), por lo tanto, podríamos suponer que nuestro sistema teórico posee una mayor población de defectos tipo vacancia catiónica.

Tras analizar las energías de los sistemas ZIF-8 con defectos estructurales encontramos que el sistema más estable es el de la vacancia metálica, por lo tanto, es más probable energéticamente (ver tabla A9.3). Este resultado no coincide con otros reportes, los cuales mencionan que el más común es el de vacancia de ligando [123,131]. Sin embargo, Meipeng y colaboradores demostraron que la ZIF-8 en medio acuoso produce iones Zn^{2+} los cuales probablemente se traduzcan en defectos de vacancia metálica [110].

Por otro lado, el sistema de vacancia de ligando —metil imidazol (MI)— por poseer una energía ligeramente mayor (-899.35 eV haciendo el balance considerando la contribución de los átomos removidos y agregados) es el que le sigue energéticamente, siendo los de sustitución metálica los menos estables y por ende energéticamente menos probables de los modelos estudiados (ver Figura 11.3).

Figura 11.3 Energía del sistema con defectos comparado con la estructura en estado prístino ZIF-8.

En la Figura 11.4 se presenta la celda de Niggli para la ZIF-8 con defectos de sustitución catiónica de zinc por cobalto y por con sustitución de hierro, además de los patrones de difracción simulados para cada sistema después de haber sido relajado. Como se esperaba, no hay diferencias significativas entre ellos, así como tampoco con el difractograma de la ZIF-8 teórica ideal. Esto se explica debido a que, en ambos casos la sustitución catiónica no solo es posible químicamente por tener el mismo estado de oxidación, sino también geométricamente, ya que poseen un radio iónico similar, el cual garantiza una preservación de la estructura sin sufrir una deformación o modificación estructural, resultado que coincide con los estudios experimentales de Tsuzuki y colaboradores [223].

Figura 11.4 Celda de Niggli ZIF-8 con una sustitución de: a) hierro c) cobalto, y patrones de difracción de rayos-X para la ZIF-8 relajada con una sustitución de: b) hierro, d) cobalto.

En la Figura 11.5 se muestran las celdas de Niggli ahora para las ZIF con los defectos de vacancia del ligando orgánico metilimidazol y la vacancia del catión Zn^{2+} . Para el patrón de difracción del material con vacancia del ligando orgánico se observa la aparición de dobletes en los picos principales (7.7, 10.8, 13.2 y 18.8° en 2θ) esto significa un cambio de la estructura original. Este resultado está en acuerdo con el parámetro de red reportado por Zhang y colaboradores [110], y Huifeng y su equipo de trabajo [224], ya que es el que más se aleja del valor característico de la ZIF-8.

Por otro lado, el patrón de difracción del material con vacancia del ion Zn , no solo concuerda, sino que es idéntico en las posiciones (ver Fig. 11.6) al obtenido experimentalmente (las intensidades van a variar ya sea por los planos preferenciales en la reflexión al momento de la preparación de la muestra), esto nos da un argumento más para inferir que nuestro material obtenido posee una buena cantidad de defectos del tipo vacancia de Zn^{2+} .

Figura 11.5 Celda de Niggli ZIF-8 con una vacancia de: a) metilimidazol c) Zn, y patrones de difracción de rayos-X para la ZIF-8 relajada con una sustitución de: b) metilimidazol, d) Zn.

Figura 11.6 Comparación del patrón de difracción obtenido experimentalmente con el simulado con una vacancia de Zn.

Una vez que tenemos caracterizados los cambios en los defectos cristalinos, estudiamos la interacción del arsenito con estos nuevos sistemas. La Figura 11.7 a) muestra a la molécula de arsenito en el centro del poro principal de la ZIF-8; b) con vacancia de Zn, pero con el arsenito a un costado quedando orientado de frente a los oxígenos, por último, c) de frente al átomo de arsenito. Estas tres configuraciones fueron probadas para cada tipo de defecto; sin embargo, el que mejores resultados de adsorción arrojó fue cuando el arsenito se colocó en medio del poro principal.

Figura 11.7 Sistemas más estables para la ZIF-8 con vacancia de metal con: a) molécula de arsenito en el centro, b) arsenito cerca del defecto el arsénico de frente al defecto y c) arsenito cerca del defecto con los oxígenos de frente al defecto.

Los únicos sistemas que presentaron una energía de fisisorción fueron en orden de importancia, los siguientes: ZIF-8 con vacancia de Zn con molécula de arsénico en el centro (-0.5 eV), ZIF-8 con vacancia de Zn con molécula en un costado orientada con la molécula de arsénico al defecto (-0.33 eV) y ZIF-8 con defecto de sustitución con cobalto con molécula de arsénico en el centro (-0.17 eV). Todos los demás sistemas arrojaron energías de no-adsorción, esto debido probablemente a que los electrones en la última capa del Co son más semejantes a las del Zn, por lo tanto, guarda una relación de energía similar para una apropiada interacción de atracción de los electrones vecinos del metilimidazol (región donde ocurre la adsorción) en el poro.

Para la MOF con vacancia de metal con molécula de arsenito cerca del defecto, se observa que el arsenito se aleja de este defecto (ver Fig. 11.7 c), debido probablemente a una repulsión electrostática por parte del catión de arsénico, que busca orientarse nuevamente al poro principal del MOF y los grupos funcionales vecinos del grupo imidazol. Estos sitios en específico se han caracterizado en experimentos previos utilizando la espectroscopia por Raman [110].

En la Tabla A9.4 se observan las distancias entre los diferentes iones del metilimidazol vecinos de la ZIF-8 y la molécula de arsenito, donde se observa que las distancias entre estos se acortan en la mayoría de los sitios (hasta donde geométricamente lo permite) lo cual evidencia una preferencia para la interacción con grupos hidroxilo del arsenito hacia el enlace C-N del anillo imidazol de la ZIF-8.

Tal evidencia indica una interacción por enlaces de hidrógeno, evidencia que se respalda con lo encontrado en la caracterización Raman después de la adsorción, y que congruente con los resultados teóricos del sistema sin defectos.

11.2.2 Efecto solvente sobre las MOFs.

En un principio se afirmó que la ZIF-8 presentaba una estabilidad acuosa excepcional tal como la que tienen justamente sus análogos en las Zeolitas, incluso Omar Yagui y sus colaboradores, quienes acuñaron el término MOF, reportaron que la ZIF-8 poseía una estabilidad acuosa tal que, era capaz de resistir condiciones de temperatura de ebullición durante 7 días en medio acuoso [220]. Sin embargo, los estudios recientes han demostrado que la ZIF-8 se degrada continuamente en medio acuoso, y que esto incrementa respecto de la disminución de la relación en peso ZIF8/agua — menor a 6% en peso como límite superior [224]—.

Debido a que muchos de los procesos en los que se involucra al material, se producen en agua como disolvente, incorporamos el efecto del agua generando un defecto conocido “defecto colgante” que no es más que la ruptura del enlace de coordinación debido a la presencia de moléculas de agua. La Figura 11.8 muestra diferentes estados de energía —coordenadas geométricas de todos los iones respecto de la energía electrónica total—en la estructura de ZIF-8 sin defectos, al incorporar explícitamente tres moléculas de agua, lo cual, de acuerdo con lo reportado [224], es una relación molar ZIF8-agua 2:1 considerada alta.

Figura 11.8 Energías de relajación de la estructura de la ZIF-8 con una relación molar del 50% de agua y las diferentes estructuras de relajación implícita.

Se observa que en el primer proceso de relajación ocurre la formación de un grupo alcohol vecino a la coordinación MI-Zn, este sitio es una región que la literatura establece como la región más vulnerable de las MOFs [225]. Esto conduce a una vacancia metálica. Posterior a ese estado, la estructura busca disminuir su energía, con lo cual el ion Zn se reincorpora en la estructura (lo cual justifica la capacidad que posee la ZIF-8 para regenerarse después de un colapso [226]) formando el defecto de ion colgante —Zinc enlazado a un solo nitrógeno y formación del grupo alcohol en el metilimidazol—, que es un sistema energéticamente más estable [226]. Finalmente se observa que el sistema llega a desprenderse de un metilimidazol, lo que nos indica que es un proceso con una alta probabilidad —posible—. Además, forma parte del equilibrio de relajación de la estructura ZIF-8 en interacción con elevadas cantidades de agua.

Tras agregar la corrección de permitividad relativa de agua en las estructuras, se encontró que la energía de adsorción aumenta (se hace más negativa), por consiguiente, la remoción se mejora. La energía de adsorción pasa de -0.15 a -0.21 eV para la molécula de arsenito ideal en el centro de la ZIF-8. Por tal motivo deducimos que el efecto del agua implícita es mejorar la interacción —debido a la afinidad de las moléculas de agua— del arsenito sobre la estructura de la MOF.

En cambio, la energía de adsorción sobre la ZIF-8 con defecto de vacancia de metal, se vió disminuida de -0.5 a -0.39 eV, esto debido probablemente a que en este sistema (sistema más estable que el de la ZIF pura) el efecto solvente apantalla el proceso de adsorción, disminuyendo la interacción adsorbato-adsorbente.

Cuando se agregaron tres moléculas de agua de manera explícita, se observaron efectos importantes en la MOF ZIF-8 ideal, dónde una molécula de agua se enlaza a un carbono del metilimidazol y otra de ellas se enlaza a la molécula de arsenito, formando Arseniato. Aunque la energía final del sistema es del tipo endotérmica, es probable que este fenómeno ocurra, aunque los detalles experimentales han confirmado no haber encontrado esto, lo cual se podría explicar debido a que es muy raro la obtención de una MOF ideal, y se tiene que estudiar de manera más detallada la influencia de las moléculas de agua sobre los defectos presentes en cualquier cristal. Este fenómeno no ocurre cuando se estudia el mismo efecto sobre las MOF con defectos, donde las energías encontradas siguen siendo exotérmicas (ver tabla A9.5).

La Figura 11.9 muestra la fisisorción del arsenito en el canal A —el más grande en la ZIF-8— con la vacancia de Zn (solo hay 5 Zn en la celda reducida) y considerando de manera explícita las moléculas de agua y el efecto solvente. En otras palabras, el modelo que podemos generar —con nuestra metodología teórica— que más se aproxima a las condiciones experimentales. Observamos que en la celda, el canal, se deforma debido a la vacancia de Zn y al efecto de las aguas explícitas. Debido a que el sistema es muy grande, visualmente eliminamos átomos para que nos

permitiera realizar la discusión. Se observa que los hidroxilos del arsenito se orientan hacia el sitio donde existe la vacancia de Zn. Sin embargo, los hidrógenos se coordinan hacia los carbonos del ligando.

Figura 11.9. a) Fisisorción del arsenito en el canal A de la estructura ZIF-8. b) Esquema que muestra las distancias [Å] entre los átomos del arsenito y los de la ZIF-8.

Un acercamiento a estas distancias de enlace, Figura 11.9 b), nos muestra como en general el arsenito siente atracción de todos los grupos ligando que se encuentran en el Canal A. Lo cual confirma que el arsenito tiene preferencia sobre el canal más grande y que el radio cinético de los poros es importante en este proceso de adsorción.

11.3 Conclusiones parciales

La relajación de la estructura generada en este estudio de la ZIF-8 se encuentra en acuerdo con los parámetros de red reportados en la literatura y a los obtenidos experimentalmente, con un margen de error del 3%, el cual que se minimizó cuando se consideró el efecto solvente y los defectos estructurales hasta 0.01 Å —en comparación al parámetro de red de la estructura obtenida experimentalmente—El difractograma teórico para el modelo con vacancia de metal empata perfectamente con el obtenido experimentalmente, hecho que orilla a concluir que el material sintetizado posee, en su mayoría este tipo de defecto. Además, con este defecto, se presenta una energía de adsorción de arsenito más acorde a lo obtenido experimentalmente, mostrando un mecanismo de adsorción de enlaces de hidrógeno, es decir, atracción por parte de los grupos hidroxilo del arsenito y el enlace C-N del metilimidazol de la ZIF-8, respaldando la información obtenida experimentalmente.

La inclusión de defectos estructurales en la ZIF-8 generan sistemas más estables y probables energéticamente, siendo la ZIF-8 con vacancia de metal el más representativo de una ZIF-8 real y además el que reproduce mejor el obtenido experimentalmente. La ZIF-8 con vacancia en interacción con la molécula de

arsénico en el centro también demostró ser más estable y energéticamente acorde a los resultados obtenidos experimentalmente con un margen de error del 6%.

La naturaleza de fisisorción con transición a quimisorción queda confirmada tras obtener la entalpia de adsorción de los cálculos teóricos, aunque el modelo de vacancia de ligando es estable y posee energía de quimisorción, es un sistema poco probable en un sistema sin disolvente, pero cuando se tiene la interacción del disolvente, la vacancia de ligando orgánico toma más relevancia, haciendo posible y estable, pero llevando al material a un colapso cuando la relación ZIF8-agua es de 2:1 respectivamente.

Tras analizar las distancias de desplazamiento de los iones del arsenito en la interacción con la ZIF-8 con defectos, se observó una interacción electrostática de repulsión por parte del ion de arsénico y la MOF, lo cual es congruente con los resultados obtenidos experimentalmente. Este mismo análisis demostró una interacción por interacción de hidrógeno por parte de los grupos hidroxilo del arsenito y el ligando orgánico de la ZIF-8, resultados congruentes con la caracterización Raman después de la adsorción.

Conclusiones generales

La caracterización por difracción de rayos-X, espectroscopia Raman y espectroscopía infrarroja demostraron que las técnicas de síntesis empleadas trajeron como resultado la obtención de materiales tipo MOF (HKUST-1, FeBTC, ZIF-8 y ZIF-67) y de nanopartículas de magnetita. Estas mismas técnicas demostraron que tras la incorporación *in situ* de nanopartículas de magnetita en las MOFs (FeBTC, ZIF-8 y ZIF-67) se preservó la estructura. No obstante, la presencia de las nanopartículas de magnetita se evidencio únicamente para cantidades mayores a 5% en peso por difracción de rayos-X, espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X. Por otro lado, debido a las limitaciones del equipo Raman el estudio de estabilidad térmica seguido por espectroscopía Raman *in situ*, solo fue satisfactorio para las MOF tipo FeBTC, la cual demostró que la incorporación de la magnetita promueve la estabilidad de éstas a través del refuerzo de la estructura, ya que probablemente ésta incorporación ocurre en los centros metálicos expuestos. La microscopia electrónica de barrido evidencio una “decoración” con nanopartículas de magnetita sobre la ZIF-8, es decir, una incorporación con dispersión cuasi-homogénea.

La incorporación de nanopartículas de magnetita mediante síntesis *in situ* demostró en todos los contaminantes (fármacos y metales) un incremento en la capacidad de remoción de estos; así mismo este fenómeno se tradujo en un aumento de la entalpia de adsorción arrojando como resultado un proceso de fisisorción en todos

los metales y fármacos excepto para el ibuprofeno y mercurio. La energía de quimisorción de ibuprofeno en los materiales se podría deber mejor difusión e interacción de la molécula en los poros de material por parte de ibuprofeno y a su único grupo funcional capaz de interactuar con mayor fuerza en los sitios metálicos de las MOFs, aunado a esto, la capacidad de recuperación se dificultó para el ibuprofeno, además que en el estudio multicomponente las MOFs fueron selectivas a éste frente al naproxeno sódico y el diclofenaco sódico.

Todos los procesos de adsorción estudiados en este trabajo quedaron bien representados por el modelo cinético de pseudo-segundo orden, mientras que los modelos de adsorción para las MOFs variaron dependiendo el material y el fármaco, pero en general las MOFs prístinas quedaron mejor representadas por el modelo de Langmuir (tanto para fármacos como para metales), pero para los materiales compósitos, los modelos de adsorción que mejor describieron los procesos fueron los de Freundlich y Temkin, lo cual significa que la incorporación de magnetita modificó la geometría y la energía superficial generando nuevos y más sitios de adsorción, y así incrementando la capacidad de remoción de los contaminantes.

La caracterización posterior al proceso de adsorción (DRX, espectroscopía Raman e infrarroja) demostró la preservación parcial de las estructuras tipo FeBTC y ZIF-8, a condiciones de regeneración no menores a un pH de 3. Por otro lado, la caracterización mediante espectroscopía Raman después del proceso de adsorción, además de demostrar la preservación del material, evidenció el corrimiento de diversas bandas que hicieron alusión a una posible interacción de adsorción en sitios preferenciales por parte de los contaminantes en los materiales. Donde, los fármacos mostraron como principal mecanismo de adsorción sobre las MOFs a base de BTC, una interacción electrostática superficial, una adsorción por apilamiento de enlaces π , y tamaño de mesoporo. Mientras que en los metales presentaron un mecanismo de adsorción sobre las ZIFs del tipo adsorción por intercambio de hidrógeno en los sitios C-N del anillo imidazol, la elevada área específica y tamaño de microporo.

Por otro lado, es la primera vez que se estudia computacionalmente la influencia de los defectos estructurales tanto sin solvente, como en medio acuoso en su aplicación para la adsorción de arsénico y la correlación entre estudios teóricos y experimentales. A través del análisis de los patrones de difracción simulados de las estructuras teóricas relajadas se confirma el tipo de defectos que mejor representa el modelo estudiado, siendo el defecto de vacancia de Zn^{2+} el que posee la energía más estable y el que coincide perfectamente con el obtenido experimentalmente. Del mismo modo, este mismo defecto presente en la ZIF-8 en interacción con la molécula de arsenito es el sistema más estable y con una energía de interacción (-0.5 eV) acorde a lo obtenido experimentalmente, por lo tanto, confirman nuevamente la obtención de este tipo de defecto, así también que la principal interacción del arsenito es el área específica, tamaño de poro acorde al diámetro

cinético de la molécula de arsenito y el enlace por transferencias de hidrógeno en los grupos C-N del imidazol del poro central de la ZIF-8.

El estudio teórico de la ZIF-8 en interacción con moléculas de agua de manera explícita evidencia la factibilidad de los defectos y la energía de interacción con la molécula de arsenito, demostrando una vez más a la vacancia de Zn como defecto posible y energéticamente estable con transiciones de equilibrio hacia defecto de tipo colgante y vacancia de ligando orgánico. De este mismo modo se comprueban las aseveraciones de otros grupos de investigación que ponen en evidencia la estabilidad del material en concentraciones elevadas de agua. Un hallazgo importante es que el diseño de estos defectos a una cierta concentración mejora la estabilidad en medio acuoso.

Materiales como la FeBTC y la ZIF-8 demostraron ser materiales potenciales para remover contaminantes de aguas, los cuales pueden ser modificados estructuralmente controlando sus defectos y grupos funcionales añadidos; de tal manera, que se obtenga un material multifuncional que sea capaz de emplearse en otros procesos como fotoreducción de CO_2 , fotodegradación de contaminante, catálisis orgánica, almacenamiento de gases, etc. Este estudio demuestra cómo la conjunción de una caracterización minuciosa de los materiales, evaluación experimental y estudio teórico, nos puede conducir a un mejor entendimiento de los mecanismos de interacción en los procesos de adsorción, y así proponer mejoras de síntesis en los materiales que nos orienten a resolver los problemas ambientales de manera más eficiente. Por lo anterior, trabajos futuros podrían estar dirigidos a el diseño de materiales MOFs con defectos estructurales en concentraciones apropiadas para conservar una elevada área específica y una estabilidad acuosa que potencialice la interacción con otras sustancias para su adsorción. Del mismo modo, una investigación teórica sobre la incorporación de la magnetita sobre las MOFs, así como su interacción con sustancias contaminantes, podría ser otro posible trabajo futuro que complemente el presentado en esta tesis.

Anexo 1

Cálculos de síntesis de HKUST-1

Considerando al ácido trimésico como reactivo limitante, debido a su alto coste comparado con el nitrato de cobre, lo ideal es que todo éste reaccionara, donde se agregaron 1.7681 g de este componente.

Teniendo como partida las siguientes características de los reactivos.

Ácido trimésico al 95% de pureza.

Nitrato de cobre tri-hidratado con 99% de pureza.

Ácido trimésico $\longrightarrow$ Bencentricarboxilato + protones

Peso Molecular_{Ácido trimésico} = 210 g/mol

Peso Molecular_{Bencentricarboxilato} = 207 g/mol

Peso Molecular_{HKUST-1} = 604.62 g/mol

Peso Molecular_{nitrato de cobre} = 187.54 g/mol

Peso Molecular_{nitrato de cobre tri-hidratado} = 241.54 g/mol

Peso Molecular_{ácido nítrico} = 63 g/mol

$C_9O_6H_6 \longrightarrow [C_9O_6H_3]^{3-} + 3[H^+]$

1 mol $\longrightarrow$ 1 mol + 3 moles

210 g $\longrightarrow$ 207 g + 3 g

Tomando en cuenta la pureza del ácido trimésico.

1.75041 g $\longrightarrow$ 1.7254 g + 0.025 g

Una mol de HKUST-1

$3[Cu(NO_3)_2]_{(s)} + 2(C_9O_6H_6)_{(s)} \longrightarrow Cu_3(BTC)_2_{(s)} + 6HNO_3_{(l)}$

3 moles + 2 moles $\longrightarrow$ 1 mol + 6 moles

562.62 g + 420 g $\longrightarrow$ 604.62 g + 378 g

2.25 g + 1.679 g $\longrightarrow$ 2.418 g + 1.511 g

Real necessário:

$3[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]_{(\text{s})} + 2(\text{C}_9\text{O}_6\text{H}_6)_{(\text{s})} \longrightarrow \text{Cu}_3(\text{BTC})_2_{(\text{s})} + 6\text{HNO}_3_{(\text{l})} + 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

3 moles + 2 moles $\longrightarrow$ 1 mol + 6 moles + 9 moles

724.62 g + 420 g $\longrightarrow$ 604.62 g + 378 g + 162g

2.8689 g + 1.679 g $\longrightarrow$ 2.418 g + 1.511 g + 0.6189 g

3.5511 g + 1.679 g $\longrightarrow$ 2.418 g + 1.511 g + 0.6189 g + 0.6821 g

$3.71[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]_{(\text{s})} + 2(\text{C}_9\text{O}_6\text{H}_6)_{(\text{s})} \longrightarrow \text{Cu}_3(\text{BTC})_2_{(\text{s})} + 6\text{HNO}_3_{(\text{l})} + 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 0.71[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]_{(\text{s})}$

Donde, 2.418g de HKUST-1 es lo máximo teórico a obtener.

Cálculos de síntesis de FeBTC

Considerando al ácido trimésico como reactivo limitante, debido a su alto coste comparado con el nitrato de hierro, lo ideal es que todo éste reaccionara. Donde se agregaron 1.7681 g de este componente.

Teniendo como partida las siguientes características de los reactivos.

Ácido trimésico al 95% de pureza.

Nitrato de cobre tri-hidratado con 99% de pureza.

Ácido trimésico $\longrightarrow$ Bencentricarboxilato + protones

Peso Molecular_{Ácido trimésico} = 210 g/mol

Peso Molecular_{Bencentricarboxilato} = 207 g/mol

Peso Molecular_{FeBTC} = 662.8.62 g/mol

Peso Molecular_{nitrato de cobre} = 187.54 g/mol

Peso Molecular_{nitrato de cobre tri-hidratado} = 241.54 g/mol

Peso Molecular_{ácido nítrico} = 63 g/mol

$\text{C}_9\text{O}_6\text{H}_6 \longrightarrow [\text{C}_9\text{O}_6\text{H}_3]^{3-} + 3[\text{H}^+]$

1 mol $\longrightarrow$ 1 mol + 3 moles

210 g $\longrightarrow$ 207 g + 3 g

Tomando en cuenta la pureza del ácido trimésico.

1.75041 g $\longrightarrow$ 1.7254 g + 0.025 g

Una mol de FeBTC Ideal

$[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]_{(s)} + (\text{C}_9\text{O}_6\text{H}_6)_{(s)} \longrightarrow \text{Fe}(\text{BTC})_{(s)} + 3\text{HNO}_3_{(l)}$

1 moles + 1 moles $\longrightarrow$ 1 mol + 3 moles

241.8 g + 210 g $\longrightarrow$ 262.8 g + 189 g

Real necesario:

1 moles + 1 moles $\longrightarrow$ 1 mol + 3 moles + 9 moles

403.8 g + 210 g $\longrightarrow$ 262.8 g + 189 g + 162 g

La estequiometria para el ácido trimésico

3.365 g + 1.75 g $\longrightarrow$ 2.19 g + 1.575 + 1.35 g

3.52g + 1.75g $\longrightarrow$ 2.19 g + 1.575 g + 1.35 g + 0.227 g

2.19 g representa mi máximo teórico de FeBTC a obtener

Por lo que en la síntesis in situ necesito agregar:

magnetita [% peso]	magnetita [g]
2	0.0438
5	0.1095
8	0.1752

Cálculos de síntesis de Fe@CuBTC

Para el caso de la síntesis híbrida se decidió que fuera una relación 9:1 de FeBTC-HKUST-1, respectivamente. Se partió de las mismas proporciones de síntesis originales de la FeBTC.

Del cálculo de síntesis de FeBTC:

Sabiendo que 3.52 g de nitrato de hierro nona-hidratado y 1.75 g de ácido trimésico generan 2.19 g de FeBTC y este último corresponde a una relación 9, entonces necesito:

$$\frac{2.19\text{ g}}{9} = 0.24\text{ g de HKUST-1 previamente sintetizada}$$

Por lo tanto, teóricamente se debería obtener 2.43 g de MOF híbrida.

Entonces se requiere para cada caso la cantidad siguiente de nanopartículas de magnetita

magnetita [% peso]	magnetita [g]
2	0.0486
5	0.1215
8	0.1944

Cálculos de síntesis de ZIF-8

Considerando al nitrato de Zinc como reactivo limitante lo ideal sería que todo éste (1.7681 g) reaccionara.

Considerando las siguientes características de los reactivos.

PM del 2-metilimidazol = 82.11 g/mol 98% de pureza.

PM de la ZIF-8= 227.58 g/mol

PM del nitrato de Zinc = 189.36 g/mol

PM del nitrato de Zinc hexa-hidratado =297.49 g/mol 98% de pureza.

PM del ácido nítrico = 63 g/mol

6.17 mmol de $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ $\longrightarrow$ 1.8293 g

276.5 mmol de $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6)$ $\longrightarrow$ 22.703 g

Considerando la pureza del nitrato de zinc.

100 % 98% 2%

1.8293 g $\longrightarrow$ 1.7927 g + 0.0365 g

Considerando la pureza del 2-metilimidazol

100 % 98% 2%

22.703 g $\longrightarrow$ 22.249 g + 0.454 g

Para un mol de ZIF-8 Ideal

1 mol + 2 moles $\longrightarrow$ 1 mol + 2 moles

198.36 g + 164.22 g $\longrightarrow$ 227.58 g + 126 g

1.7927 g + 1.554 g $\longrightarrow$ 2.154 g + 1.192 g

Real necesario:

1 mol + 2 moles $\longrightarrow$ 1 mol + 2 moles + 6 moles

297.47 g + 164.22 g $\longrightarrow$ 227.58 g + 126 g + 108 g

1.7927 g + 0.987 g $\longrightarrow$ 1.371 g + 0.759 g + 0.651 g

Pero se agregaron 22.249 g de 2-metilimidazol de los cuales 21.262 están en exceso, por lo tanto, la reacción final sería la siguiente:

Donde 1.731 g de ZIF-8 es mi cantidad teórica máxima a obtener

Necesitando para la síntesis *in situ*:

magnetita [% peso]	magnetita [g]
2	0.034
5	0.086
8	0.138

Cálculos de síntesis de ZIF-67

Considerando al nitrato de Zinc como reactivo limitante lo ideal sería que todo éste (1.797 g) reaccionara.

Considerando las siguientes características de los reactivos:

PM del 2-metilimidazol = 82.11 g/mol 98% de pureza.

PM de la ZIF-67 = 221.1 g/mol

PM del nitrato de cobalto = 182.94 g/mol

PM del ácido nítrico = 63 g/mol

$$276.5 \text{ mmol de } (\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6) \longrightarrow 22.703 \text{ g}$$

100 % 98% 2%

y la pureza del 2-metilimidazol

100 % 98% 2%

$$22.703 \text{ g} \longrightarrow 22.249 \text{ g} + 0.454 \text{ g}$$
$$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]_{(\text{s})} + 2(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6)_{(\text{s})} \longrightarrow \text{Co}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_5)_2_{(\text{s})} + 2\text{HNO}_3_{(\text{l})}$$
$$1 \text{ mol} + 2 \text{ moles} \longrightarrow 1 \text{ mol} + 2 \text{ moles}$$
$$182.94 \text{ g} + 164.22 \text{ g} \longrightarrow 221.1 \text{ g} + 126 \text{ g}$$
$$1.761 \text{ g} + 1.58 \text{ g} \longrightarrow 2.128 \text{ g} + 1.213 \text{ g}$$
$$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]_{(\text{s})} + 2(\text{C}_9\text{O}_6\text{H}_6)_{(\text{s})} \longrightarrow \text{Zn}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_5)_2_{(\text{s})} + 2\text{HNO}_3_{(\text{l})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$$
$$1 \text{ mol} + 2 \text{ moles} \longrightarrow 1 \text{ mol} + 2 \text{ moles} + 6 \text{ moles}$$
$$291.4 \text{ g} + 164.22 \text{ g} \longrightarrow 221.1 \text{ g} + 126 \text{ g} + 108 \text{ g}$$
$$1.761 \text{ g} + 0.992 \text{ g} \longrightarrow 1.336 \text{ g} + 0.761 \text{ g} + 0.652 \text{ g}$$
$$1.761 \text{ g} + 22.249 \text{ g} \longrightarrow 1.336 \text{ g} + 0.761 \text{ g} + 0.652 \text{ g} + 21.257 \text{ g}$$
$$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]_{(\text{s})} + (\text{C}_9\text{O}_6\text{H}_6)_{(\text{s})} \longrightarrow \text{Zn}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_5)_2_{(\text{s})} + \text{HNO}_3_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + (\text{C}_9\text{O}_6\text{H}_6)_{(\text{s})}$$

Dónde 1.336 g de ZIF-67 es la cantidad teórica máxima a obtener.

Necesito de nanopartículas de magnetita para la síntesis *in situ*

magnetita [% peso]	magnetita [g]
2	0.026
5	0.066
8	0.106

Cálculos de síntesis de ZIF8@67

Para el caso de la síntesis híbrida se decidió que fuera una relación 9-1 de ZIF8-ZIF67. Se partió de las mismas proporciones de síntesis originales de la ZIF8.

Del cálculo de síntesis de la ZIF8:

Sabiendo que 1.7927 g de nitrato de zinc hexahidratado y 22.249 g de 2-metilimidazol generan 1.731 g de ZIF-8 y este último corresponde a una relación 9, entonces necesito:

$$\frac{1.731 \text{ g}}{9} = 0.192 \text{ g de ZIF-67 previamente sintetizada}$$

Por lo tanto, teóricamente se debería obtener 1.923 g de MOF híbrida.

Entonces se requiere para cada caso la cantidad siguiente de nanopartículas de magnetita

magnetita [% peso]	magnetita [g]
2	0.038
5	0.096
8	0.153

Anexo 2

Análisis de costos para la síntesis del HKUST-1

Reactivos	Presentación	Costo (\$ _{MN})
Acido trinésico	100 g	2254.00
Nitrato de cobre	100 g	1774.00
N, N' Dimetilformamida	1 L	2531.00
Etanol	1L	747
Agua desionizada	1L	560
HKUS-1 (Basolite C300)	10 g	9824

De acuerdo con los cálculos anteriores 3.5511 g de nitrato de cobre más 1.679 g deberían generar 2.418 g de HKUS-1, pero para nuestro método de síntesis utilizado nuestro mejor rendimiento due de 96%, es decir 2.062 g. Además de estos

reactivos se requieren los solventes de síntesis que constande 30 ml de agua, etanol y Dimetilformamida, además de 30 ml de agua destilada y 40 ml de etanol para los tres lavados que se requieren para activar el material.

Para tener un parámetro comparativo, 10 gramos sintetizados de HKUST-1, requieren 17.22 g de nitrato de cobre, 8.14 g de ácido trimésico, 145 ml de dimetilformamida 265 ml etanol y 235 ml de agua.

Considerando que se pueden sintetizar lotes de 2.062 g y que cada lote tarda en sintetizarse 3 días, los 4.85 lotes podrían sintetizarse en un total de 4 días, aprovechando los tiempos intermedios, trabajando 4 horas diarias. Entonces estaríamos hablando de 16 horas. Si un estudiante de doctorado cobra alrededor de \$650 por día, el costo total de sus servicios sería de \$2600.

Considerando una parrilla de 850 W que trabaja 3 días seguidos por lote tenemos un consumo energético de 61.2 kWh y una estufa de 210 W que trabaja 24 h por lote que genera un consumo de 5.04 kWh. Se obtiene un consumo total de 66.24, despreciando el uso de focos y algún otro consumo menor. Considerando el costo medio de kWh de \$1.14, de acuerdo con la CFE de México. El consumo energético total por los 10 g de HKUST-1 sería de 264.96 kWh y \$302.05.

Reactivos	requerido	Costo (\$ _{MN})
Acido trinésico	8.14 g	183.47
Nitrato de cobre	17.22 g	305.48
N, N' Dimetilformamida	145 mL	366.99
Etanol	265 mL	175.54
Agua desionizada	235 mL	131.6
Energía	264.96 kWh	302.05
Mano de obra	4 días	2600
HKUS-1 (Lab UAM-A)	10 g	4065.13

El costo obtenido por la síntesis del HKUST-1 es de \$3991.09, lo que representa el 41.38 % del costo comercial. Es importante considerar los costos de caracterización del material, lo cual representarían un incremento importante, no obstante, si lo vemos desde el punto de vista académico aun comprando el material de una empresa importante es necesario caracterizarlo para referir y constatar sus propiedades morfológicas y fisicoquímicas.

Análisis de costos para la síntesis del FeBTC

Como se puede observar en la siguiente tabla, y como se ha explicado a lo largo de esta tesis, la diferencia entre el HKUST-1 y la FeBTC en su metodología de síntesis es únicamente el precursor metálico, en este caso, nitrato de hierro. La eficiencia de obtención también es mayor que la del HKUST-1, concretamente de 98%. Por lo tanto, para la obtención de 2.148 g de FeBTC necesito 3.52g de nitrato de hierro y 1.75 g de ácido trimesico, además de los solventes de síntesis y de lavado previamente descritos.

Reactivos	Presentación	Costo (\$MN)
Acido trinésico	100 g	2254.00
Nitrato de hierro	100 g	979.00
N, N' Dimetilformamida	1 L	2531.00
Etanol	1L	747
Agua desionizada	1L	560
FeBTC (Basolite F300)	10 g	5880

Considerando las cantidades necesarias para generar 10g de FeBTC.

Reactivos	requerido	Costo (\$MN)
Acido trinésico	8.13 g	183.25
Nitrato de hierro	16.36 g	160.16
N, N' Dimetilformamida	145 mL	366.99
Etanol	265 mL	175.54
Agua desionizada	235 mL	131.6
Energía	264.96 kWh	302.05
Mano de obra	4 dias	2600
FeBTC (Lab UAM-A)	10 g	3919.6

Comparando el costo del material sintetizado en la universidad y el comercial, se obtienen un gasto 33.3% menor.

Análisis de costos para la síntesis del ZIF-8

De acuerdo con los cálculos para la obtención de ZIF-8, para obtener 1.336 g de ZIF-8, necesito 1.761 g de nitrato de zinc y 22.249 g de 2-dimetilimidazol, pero como el rendimiento de la reacción máximo obtenido es del 87%, se obtendrían 1.16 g de ZIF-8. Por otro lado, no hay que olvidar considerar como disolvente de síntesis los 88 ml y los 75 ml para su lavado y activación.

Reactivos	Presentación	Costo (\$MN)
2-metilimidazol	100 g	638.00
Nitrato de zinc	500 g	1652.00
Agua desionizada	1L	560
ZIF-8 (Basolite Z1200)	10 g	10534.00

Como se ha mostrado esta MOF se sintetiza a condiciones ambientales y sin disolventes contaminantes, por lo tanto, solo se requiere de agitación y no de calentamiento, la síntesis se lleva a cabo durante 3 días considerando lavados y activación y el consumo energético total es de alrededor de 1 kWh de las agitadoras magnéticas y de 5.04 kWh de secado en la estufa, dando un total 6.04 kWh por lote y se requieren 8.6 lotes dando un gasto energético total de 48

Reactivos	requerido	Costo (\$MN)
2-metilimidazol	15.14 g	96.59
Nitrato de zinc	191.34 g	623.18
Agua desionizada	163 mL	91.28
Energía	52.89 kWh	60.29
Mano de obra	4 días	2600
ZIF-8 (Lab UAM-A)	10 g	3471.34

Sintetizando el material en el laboratorio, se ahorra más del 60% en gastos totales, sin duda, el material más rentable de sintetizar, no solo por costo, sino también porque su metodología de síntesis es amigable con el medioambiente.

Anexo 3

En este anexo se presenta un estudio rápido de adsorción para a partir de todos los materiales sintetizados, elegir los que poseen los mejores resultados para posteriormente trabajarlos a detalle.

Estudio rápido de adsorción de fármacos y metales

Tabla A3.1 Estudio rápido de adsorción de los tres fármacos sobre todas las MOF sintetizadas a un tiempo de 60 min.

Material	DCF	NS	IB
ZIF8	40.05	50.50	110.19
2%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	43.19	53.00	109.45
5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	43.45	53.14	111.13
8%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	41.43	53.18	106.53
ZIF67	37.89	48.57	98.64
2%Fe ₃ O ₄ -ZIF67	35.65	49.61	99.32
5%Fe ₃ O ₄ -ZIF67	34.45	50.29	105.22
8%Fe ₃ O ₄ -ZIF67	32.98	39.99	87.23
ZIF67@8	38.83	70.07	109.57
2%Fe ₃ O ₄ - ZIF67@8	39.97	73.56	110.45
5%Fe ₃ O ₄ - ZIF67@8	38.28	69.68	108.67
8%Fe ₃ O ₄ - ZIF67@8	33.47	69.12	102.22
FeBTC	125.46	37.04	58.68

Tabla A3.2 Estudio de Cu(II), Pb(II), todos los materiales de material y 25 °C y

rápido de adsorción Hg(II), As (III) para a un pH de 5, 10 mg 60 min.

Material	qe [mg_{Metal}/g_{Material}]			
	Cu	Pb	Hg	As
5%Fe ₃ O ₄ - FeBTC	40.03	106.91	118.99	50.14
8%Fe ₃ O ₄ - FeBTC	41.97	148.71	121.78	52.16
2%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	44.96	123.45	145.45	61.21
8%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	45.23	111.13	112.43	49.12
ZIF67	21.80	124.52	118.44	48.98
2%Fe ₃ O ₄ -ZIF67	29.47	121.64	119.66	50.05
5%Fe ₃ O ₄ -ZIF67	30.25	123.13	121.17	51.34
8%Fe ₃ O ₄ -ZIF67	31.64	118.54	122.76	54.54
ZIF67@8	31.94	122.62	112.71	43.23
2%Fe ₃ O ₄ - ZIF67@8	32.13	122.95	118.67	44.76
5%Fe ₃ O ₄ - ZIF67@8	31.98	122.33	124.20	45.12
8%Fe ₃ O ₄ - ZIF67@8	30.49	99.43	121.65	43.78
FeBTC	41.67	112.23	120.39	30.33
2%Fe ₃ O ₄ - FeBTC	38.26	121.35	134.45	36.34

5%Fe ₃ O ₄ - FeBTC	45.30	127.79	142.99	40.76
8%Fe ₃ O ₄ - FeBTC	39.04	98.45	132.76	38.23
Fe@CuBTC	51.05	115.25	127.28	38.56
2%Fe ₃ O ₄ - Fe@CuBTC	52.03	118.12	130.32	39.43
5%Fe ₃ O ₄ - Fe@CuBTC	47.13	121.02	132.38	36.26
8%Fe ₃ O ₄ - Fe@CuBTC	43.05	118.55	127.07	37.23

Anexo 4

En este anexo se muestran las curvas de calibración de los contaminantes que en este trabajo se investigaron, esto con el objetivo de verificar la fiabilidad de las soluciones de trabajo para cada contaminante, así como la sensibilidad de los equipos para leer las cantidades trabajadas.

Curva de calibración de los fármacos.

Diclofenaco Sódico.

Figura A4.1 a) Espectros UV-vis de diclofenaco sódico a diferentes concentraciones y b) linealización para la curva de calibración.

Naproxeno Sódico.

Figura A4.2 a) Espectros UV-vis de naproxeno sódico a diferentes concentraciones y b) linealización para la curva de calibración.

Ibuprofeno.

Figura A4.3 a) Espectros UV-vis de Ibuprofeno a diferentes concentraciones y b) linealización para la curva de calibración.

Curva de calibración de los Metales.

Cobre

Figura A4.4 linealización para la curva de calibración de cobre.

Plomo

Figura A4.5 linealización para la curva de calibración de Plomo.

Mercurio

Figura A4.6 linealización para la curva de calibración de mercurio.

Arsénico

Figura A4.7 linealización para la curva de calibración de Arsénico.

Anexo 5

Caracterización de la ZIF-67

Difracción de rayos X

En la Figura A5.1 b) se presentan los patrones de difracción de la ZIF-67 en su estado prístino y en los incorporados con diferentes porcentajes en peso de magnetita. Esta MOF presenta una estructura cristalina cúbica con grupo espacial $I-43m$ y parámetro de red $a=16.9589 \text{ \AA}$. Muy acorde a lo reportado en la literatura y a las obtenidas mediante simulación computacional [227]. Este patrón de difracción característico de la ZIF-67 es prácticamente igual a la de la ZIF-8, presentando reflexiones en $2\theta= 7.1, 10.6, 12.9, 14.6, 16.5, 22.2, 24.7$ y 26.9° , los cuales están asociados a los planos cristalográficos (110), (220), (211), (220), (310), (222), (411), (332) y (510), respectivamente [228].

Es posible observar como para la muestra $2\%Fe_3O_4$ -ZIF67 no se obtuvo satisfactoriamente difractograma, ya que este patrón de difracción no es el característico de la ZIF-67. En cambio, para el resto de los materiales compósitos, se puede observar una coherencia con la posición de las reflexiones, pero al igual que la ZIF-8, la intensidad relativa de las mismas varía muy poco, esto quizá se deba a los fenómenos de transición en la formación de las partículas del poliedro bien definido con superficie lisa [228].

Figura A5.1 Resultados de la ZIF-67 e incorporados con Magnetita para; a) microscopía óptica del Raman y b) difracción de rayos X.

Espectroscopía Infrarroja y Raman

Como se muestra en la Figura A5.2 a), la estructura molecular de la ZIF-67 se confirmó adicionalmente mediante espectroscopia FTIR. La consistencia en la formación de esta ZIF queda confirmada principalmente con la banda de absorción a 431 cm^{-1} , la cual se atribuye al estiramiento del enlace Co-N. Mientras tanto, la vibración de estiramiento del doble enlace C=N a 1588 cm^{-1} y el modo de flexión fuera del plano que aparece como un doblete a 755 cm^{-1} en el 2-metilimidazol se vuelven extremadamente débiles, lo que confirma aún más la existencia de un enlace Co-N. Además, las bandas intensas a $1350\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ se asocian al estiramiento del anillo perteneciente al ligando orgánico, las vibraciones N-H- N de flexión fuera del plano y N-H también se puede observar a 1849 cm^{-1} [179].

Las bandas presentes entre $2200\text{ y }3300\text{ cm}^{-1}$, corresponden a vibraciones de los enlaces de hidrógeno establecidos entre el grupo pirrol y el nitrógeno piridínico (N-H $\cdots$ N) [213], desaparecen por completo en el espectro del material ZIF-67 en su estado prístino; así como también, en la incorporada con magnetita al 2% en peso, lo que indica que el 2-metilimidazol está totalmente desprotonado durante la formación de la estructura ZIF. En cambio, en los incorporados al 5 y al 8% con magnetita se observan las vibraciones de los hidrógenos en el grupo pirrol, lo mismo que ocurrió para la ZIF-8 a estos mismos porcentajes de incorporación. Lo cual nos hace pensar que esta desprotonación está obstaculizada para cantidades mayores al 2% de magnetita como dopante. Y análogamente a la ZIF-8, tras la incorporación de la magnetita también se observa la paulatina aparición de una banda alrededor de 1600 cm^{-1} , propia del espectro de la magnetita.

Los espectrogramas Raman de la MOF-67 (Ver Fig. A5.2 b) se esperan que sean prácticamente iguales a los que presenta la ZIF-8, esto porque además de poseer

la misma composición química (excepto por el metal) y la misma estructura cristalina. Esta técnica de caracterización nos ayuda a corroborar la evidencia que se obtuvo por difracción de rayos-X para la 2%Fe₃O₄-ZIF67, donde es posible observar como las bandas asociadas a la interacción metal- nitrógeno no están bien representadas.

Al igual que con la ZIF-8 el espectrograma Raman nos muestra una pérdida de la simetría en las bandas representativas de una especie dentro de la red de la MOF, la cual es la magnetita. Debido a la dificultad para observar a la magnetita mediante espectroscopia Raman y las bajas concentraciones de ésta, no es posible obtener una banda asociada a su presencia.

Figura A5.2 Estudio espectroscópico de la ZIF-67 e incorporados con magnetita a) FTIR y b) Raman

Adsorción-desorción de nitrógeno

La ZIF-8 posee una isoterma tipo I b) de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, asociada a materiales microporosos con elevada área específica, y un lazo de histéresis casi nulo, lo cual hace referencia a poros “ideales”, es decir, poros cilíndricos abiertos por ambos extremos [171].

Las isothermas de adsorción para las MOFs compósitos con magnetita (Ver Fig. A5.3) mostraron una disminución en el área específica (2% y 5% magnetita) y un incremento importante para el que tiene incorporada 8% de magnetita, en este sentido, se esperaría que la disminución de esta propiedad fuera proporcional a la cantidad de magnetita, por el contrario, no se muestra así. Esto probablemente se deba por las variables aleatorias que modificaron los fenómenos difusivos del material dopante dentro de la matriz de la MOF durante la síntesis, Para lo cual, en la 8%Fe₃O₄-ZIF67 únicamente se logró una buena dispersión de la magnetita con menor posibilidad de bloquear los poros de la MOF, la cual redujo los grados de libertad y creo partículas más pequeñas con mayor área específica.

Figura A5.3 Isotermas de adsorción de la ZIF-67 y compósitos.

En la tabla A5.1 se observa cómo tanto el área específica como el volumen de poro incrementa significativamente para la ZIF67 incorporada con 8% de magnetita, además de que el volumen de poro característico de material se conserva, mientras que la incorporada al 2% presenta un diámetro de poro, no acorde al material y un área específica muy baja, lo cual hace alusión a un bloqueo de los poros por parte de las partículas de la magnetita.

Tabla A5.1 Resumen de las propiedades texturales de la ZIF-67 y compósitos.

Material	BET [m ² /g]	Langmuir [m ² /g]	Vol. de poro total [m ³ /g]	Diámetro de poro HK [nm]
ZIF-67	1446.8	1877.8	0.7232	0.77
2%Fe ₃ O ₄ -ZIF67	147.03	254.27	0.2175	1.25
5% Fe ₃ O ₄ -ZIF67	954.22	1352.3	0.4887	0.77
8% Fe ₃ O ₄ -ZIF67	1783.3	2045.4	0.8971	0.77

Punto isoeléctrico

El punto isoeléctrico obtenido para la ZIF-8 es muy cercano, esto debido a que los dos MOF son de la misma naturaleza (mismo ligando orgánico y misma estructura), a pesar de que poseen un metal diferente, este no modifica significativamente el valor del punto isoeléctrico, es decir, el punto donde la carga superficial global es neutra. Del mismo modo que para la ZIF-8, el incremento del punto isoeléctrico es directamente proporcional a la cantidad de magnetita incorporada (ver Fig. A5.4).

Figura A5.4 Determinación del punto isoeléctrico para la ZIF-67 y las incorporadas con magnetita.

Caracterización de la ZIF8@67 y sus compósitas

Difracción de rayos-X

Los patrones de difracción de rayos-X para el material híbrido de la ZIF-8 y la ZIF-67 es prácticamente el mismo los individuales de cada uno individualmente, esto debido a que los dos materiales presentan la misma estructura, por lo tanto, el híbrido ZIF8@67 posee una estructura cubica tipo sodalita, con un parámetro de red y volumen de celda muy similares (ver Fig. A5.5 b) En cuanto a la incorporación con magnetita de este material híbrido, no hay diferencias significativas entre los patrones de difracción, lo cual indica una preservación de la estructura. Por otro lado, el patrón de difracción de la 8%Fe₃O₄- ZIF8@67 posee picos más anchos y de intensidad menor, lo cual está asociado a un tamaño de cristal más pequeño, esto quizá a una mejor incorporación del material magnético que se traduce en una limitación del crecimiento las partículas de la MOF por la posible reducción de los grados de libertad tras la hibridación del material.

Figura A5.5 Resultados de la ZIF8@67 e incorporados con Magnetita para; a) microscopia óptica del Raman y b) difracción de rayos X.

Espectroscopia Infrarroja y Raman

Del mismo modo que para las ZIF-8 y ZIF-67, en la materia híbrido ZIF8@67 los espectros guardan las mismas bandas en el espectro IR, y tras la incorporación de la magnetita no hay una modificación importante en ellas, esto debido a que se conservan los grupos funcionales y la interacción entre ellos para la formación del material. Únicamente se observa una perturbación gradual de la banda situada en 1590 cm^{-1} por la aparición de la banda a 1600 cm^{-1} lo cual hace alusión a la presencia del material magnético ya que esta banda es perteneciente al espectro de dicho material (ver Fig. A5.6 a).

Por otro lado, los espectros Raman (ver Fig. A5.6 b), soportan la misma aseveración que para él es espectro infrarrojo, no hay diferencias significativas entre los espectros del material híbrido con las ZIF-8 y ZIF-67, ni con las incorporadas con magnetita, por lo tanto, se podría decir que no hay un cambio significativo en la estructura ni en los grupos funcionales de la MOF ZIF8@67 comparada con los materiales puros de origen.

Figura A5.6 Estudio espectroscópico de la ZIF8@67 e incorporados con magnetita a) FTIR y b) Raman

Adsorción-desorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción de las MOFs híbridas, son del tipo I b) (ver Fig A5.7), referentes a materiales de elevada área específica con tamaños de poro muy estrecho y cuasi cilíndricos con entrada y salida por los extremos. El único material que posee una capacidad volumétrica mayor y cuya área es mínimamente superior (Langmuir) al material híbrido ZIF8@67 es la incorporada con magnetita al 8%, esto asociado al menor tamaño de cristal que se determinó tras analizar los patrones de difracción.

Figura A5.7 Isothermas de adsorción de la ZIF8@67 y compósitos.

Como se puede observar en la tabla A5.2, todos diámetros de poro son acordes a lo reportado para este tipo de materiales y los volúmenes de poro varían muy poco, solo el material 8% Fe₃O₄- ZIF8@67 consigue un volumen de poro mayor lo cual se traduce en un área de Langmuir mayor, el área BET muy similar en todos los materiales y esto es porque en el punto b, alrededor de 0.05 de presión relativa (valor que para el modelo BET se llena la monocapa) es el último tomado en cuenta para hacer el cálculo del área.

Tabla A5.2 Resumen de las propiedades texturales de la ZIF8@67 y compósitos.

Material	BET [m ² /g]	Langmuir [m ² /g]	Vol. de poro total [m ³ /g]	Diámetro de poro HK [nm]
ZIF8@67	1506.3	2474.6	1.1144	0.7
2%Fe ₃ O ₄ - ZIF8@67	1494.6	2040.7	0.9011	0.67
5% Fe ₃ O ₄ - ZIF8@67	1476	2207.8	1.372	0.7
8% Fe ₃ O ₄ - ZIF8@67	1501.1	2877.8	1.7232	0.77

Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de rayos-x.

Los resultados obtenidos para la MOF híbrida ZIF8@67 tras ser analizados por microscopia electrónica de barrido, nos muestran una tendencia más marcada a la formación de esas partículas en forma de rombo dodecaedro con esquinas truncadas (ver Figura A5.8), aunque no se han formado del todo, ya que la relación ligando/nitrato se sigue conservando al igual que la cantidad de agua. El estudio de EDS nos sirve al igual que para los materiales analizados previamente, para constatar la presencia del metal extra (Co) que se une a la ZIF-8 para formar este material híbrido presentes en la Figura A5.8 d).

Figura A5.8 Micrografías electrónicas de: a) barrido a 1 Kx con presión variable, b) barrido a 5kx con electrones secundarios, c) barrido a 10 kx con electrones secundarios y d) por energía dispersiva (resultados) para la ZIF8@67.

Punto isoeléctrico

El valor del punto isoeléctrico del material híbrido ZIF8@67 es muy cercano a los valores obtenidos para cada uno de los materiales ZIF-8 y ZIF-67, y es lo esperado ya que como las anteriores técnicas de caracterización demostraron, no hay una modificación en la estructura del material ni en los grupos funcionales de los que parte cada MOF. Por otro lado, la incorporación de la magnetita sigue la misma tendencia para el material híbrido ZIF8@67 que, para el resto de las ZIFs, el valor del punto isoeléctrico es proporcional a la cantidad de magnetita incorporada en un intervalo del 2 al 8%.

Figura A5.9 Determinación del punto isoelectrico para la ZIF8@67 y las incorporadas con magnetita.

Anexo 6

Adsorción de Fármacos

En esta sección se realiza un diseño de experimentos para determinar la influencia de las variables de control en el proceso de adsorción de los fármacos sobre la

FeBTC, MOF que se elige el punto de partida para hallar una superficie de respuesta, la cual nos lleve a seleccionar las condiciones de adsorción que promuevan los mejores resultados de remoción de los fármacos.

Diseños de experimentos para la adsorción de Fármacos.

En la Figura A6.3 a) es posible observar el gráfico que reúne los ajuste a diversos modelos cinéticos de adsorción de diclofenaco sódico sobre la ZIF-8 que se ajustan a los resultados obtenidos experimentalmente. Aquí podemos constatar que la asíntota horizontal se cumple alrededor de los 240 minutos, por lo tanto, podríamos decir que para ese tiempo se ha logrado el equilibrio adsorción-desorción. En este mismo gráfico se puede observar como el ajuste al modelo de pseudo-segundo orden coincide con todo el recorrido de los datos experimentales obtenidos. En la figura 5.3 b) se puede observar la correlación lineal que se obtiene tras ajustar el modelo teórico a los datos obtenidos experimentalmente, lo cual demuestra que el modelo posee un índice de confiabilidad por encima del 99%.

Por otro lado, en la Fig. A6.3 c) se encuentran graficados los modelos teórico-matemáticos que pretenden representar los procesos de adsorción a temperatura constante del proceso de adsorción experimental del diclofenaco sódico sobre la ZIF-8. Donde, de acuerdo índices de correlación lineal el modelo de Langmuir es el mejor lo describe a un índice de correlación superior al 98% (ver figura A6.3 d). De acuerdo con este modelo, el proceso de adsorción ocurre en sitios específicos en la superficie del material, la energía de esta superficie donde se lleva a cabo el proceso de adsorción es homogénea y no existe una interacción entre moléculas de adsorbato sobre la superficie [230].

Figura A6.1 Diseño de experimentos para la optimización de la adsorción de naproxeno sódico sobre la FeBTC. Estudio cinético y de adsorción para Diclofenaco sódico (DS) en las MOFs tipo ZIF.

Figura A6.3 Adsorción de Diclofenaco sódico sobre ZIF-8 a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Langmuir.

Los resultados del estudio cinético de adsorción, así como los de las isothermas de adsorción de diclofenaco sódico sobre la 5%Fe₃O₄-ZIF8 se pueden apreciar en la figura A6.4. Al comparar estos resultados cinéticos con los anteriores, podemos observar que la tendencia es menos asintótica en el eje del tiempo, de tal forma que el tiempo donde el proceso de adsorción-desorción llega al equilibrio es a los 320 min, este incremento en el tiempo se podría explicar por el aumento de adsorbato y el aumento del área específica.

El estudio de las isothermas de adsorción muestra que el incremento de la capacidad de remoción de diclofenaco con respecto a la ZIF-8 sin magnetita, se ajusta mejor al modelo de Langmuir. Este mejor ajuste al modelo de Langmuir describe una mejor afinidad energética en la monocapa por la adición de la magnetita, ya que cuando el material magnético es incorporado, los efectos de interacción entre adsorbato-adsorbente comienzan a ser menos importantes y dan protagonismo a la interacción

en monocapa del material, la cual como se observó en la caracterización, también aumentó significativamente.

Figura 6.4 Adsorción de Diclofenaco sódico sobre 5%Fe₃O₄-ZIF8 a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Langmuir.

En primer lugar, el estudio de la cinética de adsorción de diclofenaco sódico sobre la MOF híbrida ZIF8@67 muestra el mismo comportamiento que para MOF compósita, hay un incremento del tiempo para poder llegar al equilibrio, concretamente este material presenta un equilibrio alrededor de los 320 min (ver figura A6.5 a). La ZIF8@76 sigue siendo bien descrita por el modelo cinético de pseudo-segundo orden a un nivel de confiabilidad superior al 95% tras correlacionar los datos experimentales a un ajuste lineal para dicho modelo (ver figura A6.5 b).

En segundo término, la isoterma de adsorción de los datos experimentales presenta un recorrido que se acerca mucho al descrito por el modelo matemático-teórico del Freundlich; sin en cambio el modelo de Langmuir sigue describiendo mejor el proceso. Por lo tanto, la adsorción solo ocurre en la monocapa, sin interacción entre moléculas adsorbidas, y con una energía de interacción adsorbato-adsorbente homogénea.

Figura A6.5 Adsorción de Diclofenaco sódico sobre ZIF8@67 a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Langmuir.

En las tablas A6.1 y A6.2 puede observar MOFs a los valores de los parámetros cinéticos y de adsorción de diclofenaco sódico, respectivamente, para las diferentes MOFs y para los diferentes modelos teórico-matemáticos así también como su coeficiente de correlación para cada uno de ellos.

Tabla A6.1 Parámetros cinéticos para los diferentes modelos cinéticos de adsorción de diclofenaco sódico sobre las diferentes MOF's a base de metil-imidazol

Modelo de adsorción	Parámetro	Material		
		ZIF8	ZIF8@67	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
Pseudo 1er orden	q _e [mg g ⁻¹]	75.392	35.474	102.401
	K ₁ [min ⁻¹]	0.025	0.026	0.024
	R ²	0.974	0.850	0.986
Pseudo 2do orden	q _e [mg g ⁻¹]	121.951	90.090	121.951
	K ₂ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁴	7x10 ⁻⁵
	R ²	0.950	0.994	0.969
Elovich	b	0.048	0.059	0.043
	k _e [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	3.172	10.583	2.878
	R ²	0.930	0.849	0.924

Tabla A6.2 Parámetros cinéticos para los diferentes modelos de adsorción de diclofenaco sódico sobre las diferentes MOF's a base de metil-imidazol

Modelo de adsorción	Parámetro	Material		
		ZIF8	ZIF8@67	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
Langmuir	q _m [mg g ⁻¹]	70.92	75.75	90.09
	KL [L mg ⁻¹]	0.169	0.318	0.148
	R ²	0.954	0.992	0.981
Freundlich	n	5.35	6.14	3.43
	KF [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	29.83	38.47	26.44
	R ²	0.827	0.998	0.899
Temkin	b [J mol ⁻¹]	268.35	270.35	156.1
	KT [L g ⁻¹]	14.46	44.61	2.86
	R ²	0.771	0.961	0.902
Dubinin-Radushkevich	q _e [mg g ⁻¹]	53.58	64.74	66.47
	KT [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	5x10 ⁻⁶	5x10 ⁻⁷	18x10 ⁻⁷
	R ²	0.391	0.546	0.73

Estudio cinético y de adsorción para Naproxeno sódico (NS) en las MOF tipo ZIF.

El estudio cinético de la ZIF-8 (ver figura A6.6 a) muestran la comparación al ajuste de los principales modelos cinéticos teóricos utilizados con los datos obtenidos experimentalmente. De tal forma, que el modelo que mejor representa la cantidad adsorbida de NS dependiente del tiempo es el modelo matemático de pseudo segundo orden, en el cual presenta una muy buena correlación (observe tabla A6.3). Es posible observar cómo pasados los 240 minutos, el proceso de adsorción prácticamente ha llegado al equilibrio.

Por otro lado, en la figura A6.6 c) es posible observar los modelos de adsorción comparados con la isoterma obtenida experimentalmente, donde el modelo de Langmuir es el que mejor describe este fenómeno (ver figura A6.6 d), por lo tanto, podemos afirmar que se trata de un proceso de adsorción energéticamente homogéneo en toda la superficie de la ZIF-8 donde interactúa el NS y adicionalmente no existe interacción entre moléculas de adsorbato.

Figura A5.6 Adsorción de Naproxeno sódico sobre ZIF-8 a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Langmuir.

En la Figura A6.7 a) están graficados los resultados cinéticos para la MOF híbrida ZIF8-ZIF67, donde al igual que para la ZIF-8 en la adsorción de naproxeno, el equilibrio se ha alcanzado a los 240 min y de igual forma el modelo de pseudo-segundo orden es el que se ajusta con un coeficiente de $R^2=0.99$.

Podemos observar en la figura A6.7 c). que el modelo matemático que mejor se adecua y describe el proceso de adsorción del naproxeno sódico en la ZIF8-ZIF67 al igual que para la ZIF-8 es el de Langmuir, donde un coeficiente de correlación de 0.99 (ver figura A6.7 d) indica que la adsorción se lleva únicamente en la superficie de la MOF, sin interacción entre moléculas de adsorbato y en un solo tipo de sitio cuya energía es uniforme.

Figura A6.7 Adsorción de Naproxeno sódico sobre la MOF híbrida ZIF-8 a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de la adsorción de Langmuir.

En la Figura A6.8 se muestran los resultados cinéticos y de adsorción para la MOF composita 5%Fe₃O₄-ZIF-8. En cuanto a la cinética de adsorción, el proceso de parece llegar mucho mas rápido que para el resto de los materiales a base de Metilimidazol estudiados aquí, a los 120 min prácticamente ha llegado al equilibrio,

y al igual que los otros materiales, el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor describe el proceso de adsorción experimental.

Por otro lado, las isotermas de adsorción (ver Figura A6.8 c) muestran como el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos experimentales es el de Temkin. De acuerdo a los postulados de Temkin, la superficie del material compuesto (Fe_3O_4 -ZIF-8) es energéticamente heterogénea para el adsorbato (naproxeno), es decir, este medicamento va ocupando los sitios de mayor a mayor energía, con nula interacción entre el adsorbato y únicamente en la monocapa.

Figura A6.8 Adsorción de Naproxeno sódico sobre la MOF compósita 5%Fe₃O₄-ZIF8 a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isotermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción del modelo de Temkin.

Tabla A6.3 Parámetros cinéticos para los diferentes modelos cinéticos de adsorción de naproxeno sódico sobre las diferentes MOF's a base de metil-imidazol

Modelo cinético	Parámetro	Material
	ZIF8	ZIF8@67
		5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8

Tabla A6.4 cinéticos diferentes adsorción naproxeno sobre las diferentes MOF's a base de metil-imidazol	Pseudo 1er orden	qe [mg g ⁻¹]	62.6	62.9	75.9	Parámetros para los modelos de de sódico
		K ₁ [min ⁻¹]	0.009	0.015	0.01	
		R ²	0.990	0.835	0.748	
	Pseudo 2do orden	qe [mg g ⁻¹]	63.7	64.5	76.7	
		K ₂ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	5x10 ⁻⁶	4x10 ⁻⁶	4x10 ⁻⁶	
		R ²	0.998	0.999	0.999	
	Elovich	b	0.154	0.17	0.226	
		ke [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	259.2	819.2	362.3	
		R ²	0.979	0.985	0.968	

Modelo de adsorción	Parámetro	Material		
		ZIF8	ZIF8@67	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
Langmuir	qm [mg g ⁻¹]	71.9	65.8	81.3
	KL [L mg ⁻¹]	0.74	1.05	0.89
	R ²	0.983	0.987	0.994
Freundlich	n	2.8	4.0	2.9
	KF [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	29.3	34.15	35.81
	R ²	0.982	0.945	0.975
Temkin	b [J mol ⁻¹]	187.8	269.4	169.7
	KT [L g ⁻¹]	11.28	54.18	14.79
	R ²	0.946	0.934	0.998
Dubinin-Radushkevich	qe [mg g ⁻¹]	53.4	50.5	64.1
	KT [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	8x10 ⁻⁸	3x10 ⁻⁸	8x10 ⁻⁸
	R ²	0.787	0.693	0.912

Estudio cinético y de adsorción de Ibuprofeno (IBU) en las MOF tipo ZIF

En primer plano, en la Figura A6.9 a) se puede observar la gráfica del estudio cinético de adsorción de ibuprofeno sobre la ZIF-8, donde se muestra que a los 60 min prácticamente ha llegado al equilibrio y para el cual el modelo de pseudo-segundo orden describe y se ajusta muy bien con los valores experimentales (ver figura A6.9 b).

Para continuar, en las isotermas de adsorción (Figura A6.9 c) se observa como la saturación de la monocapa no se lleva a cabo, es decir no se llega a una tendencia de la asisntota horizontal, lo cual indica que el material tiende a seguir adsorbiendo conforme se aumente la cantidad de farmaco en la solución. El modelo teórico

matemático que se ajusta mejor a los valores experimentales es el de Freundlich, por lo tanto se habla de una superficie energéticamente heterogénea donde se adsorbe el ibuprofeno en la ZIF-8, además de una adsorción únicamente en la monocapa por la pobre interacción entre partículas adsorbidas.

Figura A569 Adsorción de Ibuprofeno sobre ZIF-8 a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Freundlich.

El estudio cinético de adsorción del ibuprofeno sobre la MOF híbrida ZIF8@67, se puede observar en la Figura A6.10 a) donde el proceso de adsorción tarda más en llegar al equilibrio que la ZIF-8, esto debido a que ésta última tiene un área específica y volumen de poro menor a la MOF híbrida ZIF8@67, y a que la capacidad de adsorción es levemente mayor en el material híbrido. Al igual que para todos los fármacos, el modelo de pseudo-segundo orden es el que describe mejor el proceso cinético, así ajustándose a los datos experimentales en cuestión.

Al igual que para la ZIF-8 en el estudio isotérmico de adsorción del ibuprofeno, la ZIF8@67 también muestra no llegar a la saturación de la monocapa con la concentración máxima de ibuprofeno (20 ppm), esto quiere decir que la capacidad

de adsorción de IBU en estas MOFs está fuertemente limitada por la solubilidad de dicho fármaco. El modelo de adsorción de Freundlich es el que mejor describe el proceso de adsorción de ibuprofeno en la MOF híbrida al igual que la ZIF-8 (ver figura A6.10 b).

Figura A6.10 Adsorción de Ibuprofeno sobre ZIF8@67 a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Freundlich.

Para la MOF ZIF incorporada con magnetita, el modelo cinético que se ajusta bastante bien ($R^2=0.99$) es el de pseudo segundo orden, como suele ser común en interacciones entre MOF's y fármacos [12, 134, 231]. Comparada con la MOF prístina esta MOF compósita suele tardar más en llegar al equilibrio, concretamente la llega al equilibrio alrededor de los 240 (ver figura A6.11) minutos mientras que la ZIF-8 lo hace alrededor de los 60 min, esto se puede explicar al considerable incremento del área específica, el volumen de poro, así como de la capacidad de adsorción de la 5%Fe₃O₄-ZIF8.

Por otro lado, como no es la excepción de las MOFs a base de 2-metilimidazol, la ZIF8 incorporada con magnetita, tampoco logró saturar su monocapa con ibuprofeno, lo cual podría sugerir una superficie muy disponible para la baja

demanda de adsorbato en estas condiciones de trabajo. El modelo de adsorción que mejor lo describe, aunque con un coeficiente de correlación (R^2) por debajo del 95%, es el mismo que para los anteriores (Freundlich); haciendo énfasis así, en una superficie de interacción energéticamente heterogénea, con adsorción únicamente en la monocapa y con una mínima interacción entre moléculas adsorbidas.

Figura A6.11 Adsorción de Ibuprofeno sobre 5%Fe₃O₄-ZIF8 a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isoterma de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Freundlich.

Tabla A6.5 Parámetros cinéticos para los diferentes modelos cinéticos de adsorción de ibuprofeno sobre las diferentes MOF's a base de metil-imidazol

Modelo de adsorción	Parámetro	Material		
		ZIF8	ZIF8@67	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
Pseudo 1er orden	q_e [mg g ⁻¹]	125.9	128.9	146
	K_1 [min ⁻¹]	0.012	0.012	0.013
	R^2	0.867	0.963	0.962
Pseudo 2do orden	q_e [mg g ⁻¹]	129.9	131.6	151.5
	K_2 [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	4×10^{-6}	4×10^{-6}	4×10^{-6}
	R^2	0.998	0.999	0.999

Elovich	b	0.045	0.065	0.048
	ke [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	30.5	242	79.3
	R ²	0.915	0.979	0.989

Tabla A6.6 Parámetros cinéticos para los diferentes modelos de adsorción de ibuprofeno sobre las diferentes MOF's a base de metil-imidazol

Modelo de adsorción	Parámetro	Material		
		ZIF8	ZIF8@67	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8
Langmuir	qm [mg g ⁻¹]	126	130.8	149.6
	KL [L mg ⁻¹]	0.08	0.04	0.02
	R ²	0.859	0.892	0.81
Freundlich	n	1.4	0.8	0.9
	KF [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	20.29	6.30	8.98
	R ²	0.995	0.989	0.969
Temkin	b [J mol ⁻¹]	65.2	43.4	44.6
	KT [L g ⁻¹]	1.39	0.64	0.73
	R ²	0.908	0.934	0.848
Dubinin-Radushkevich	qe [mg g ⁻¹]	84.1	95.5	89.3
	KT [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	4x10 ⁻⁷	1x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁶
	R ²	0.768	0.886	0.762

Termodinámica de adsorción para las MOFs tipo ZIF.

Se demuestra que todas las energías de adsorción (ver tabla A6.7) para los fármaco en los tres materiales son del tipo fisisorción, aunque para el ibuprofeno la energía está en el límite de la quimisorción, y aunque ésta no es deseada, la modificación de los materiales (hibridación e incorporación con magnetita) en todos los casos logra incrementar el valor absoluto de la energía; por lo tanto, hay una mejor afinidad a la superficie y a la capacidad de remoción de los contaminantes del medio acuoso se ve favorecido.

Tabla A6 .7 Valores termodinámicos de adsorción para los fármacos en los principales materiales tipo ZIF.

<i>Fármaco</i>	<i>MOF</i>	ΔH°	ΔS°	ΔG°	R^2
Diclofenaco	ZIF8	-6.95	0.002	-8.1	0.997
	ZIF8-ZIF67	-8.62	-0.014	-8.0	0.992
	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	-10.98	-0.018	-8.6	0.992
Naproxeno	ZIF8	-11.75	-0.031	-4.0	0.997
	ZIF8-ZIF67	-17.84	-0.072	-3.3	0.995
	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	-19.39	-0.072	-3.8	0.983
Ibuprofeno	ZIF8	-40.65	-0.197	-7.5	0.996
	ZIF8-ZIF67	-42.21	-0.228	-7.4	0.996
	5%Fe ₃ O ₄ -ZIF8	-44.57	-0.215	-7.4	0.975

Tabla A6.8 valores de adsorción y recuperación de los fármacos en mezcla multicomponente para las principales MOFs tipo ZIF.

Materiales	Adsorción multicomponente [mg/g]			Desorción multicomponente [mg/g]		
	Diclofenaco sódico	Naproxeno sódico	ibuprofeno	Diclofenaco sódico	Naproxeno sódico	ibuprofeno
ZIF-8	60	0	92	50	0	18
ZIF-8@67	65	23	98	33	20	10
5%Fe ₃ O ₄ - ZIF-8	70	23	103	55	18	10

Adsorción multicomponente para las MOFs tipo ZIF.

En la tabla A5.8 se pueden observar los datos de la adsorción multicomponente de diclofenaco, naproxeno e ibuprofeno en la adsorción para los materiales tipo ZIF, además de la recuperación de los fármacos en agua a 30°C y pH 7.

En el estudio de adsorción multicomponente se estudió la competencia de los fármacos por ocupar la superficie de la MOF, a su vez que la recuperación de los mismos. Es congruente que los materiales tengan una mejor afinidad por el ibuprofeno, ya que los valores del calor de adsorción son los más altos en relación a los otros fármacos, al punto de sobrepasar el límite de fisisorción y llevarnos a una adsorción química con valores de más de 50 kJ/mol y esto se observa consecuentemente en la recuperación del ibuprofeno que está por debajo del 20% en todos los materiales tipo ZIF, cuando la recuperación del naproxeno es casi el 100% del proceso adsorbido en multicomponente (excepto para el ZIF-8 que no adsorbió nada). Por otro lado, el diclofenaco tiene una energía de adsorción menor

en comparación con la de los otros fármacos, y por ende, explica que se recupere gran cantidad del mismo fármaco.

Ciclos de adsorción para las MOF's tipo ZIF.

Después del proceso de adsorción multicomponente, se realizaron dos ciclos de adsorción más, esto con el objetivo de probar la desactivación del material y poder evaluar mejor el tipo de sitio donde se lleva a cabo ésta.

En los ciclos de adsorción de se puede observar más claramente como la adsorción competitiva la gana el fármaco que presenta una energía de adsorción mayor (el valor absoluto), el ibuprofeno, es el fármaco que adsorbe alrededor del 60% en relación con el sistema simple (adsorción en un solo componente). Por otro lado, en el caso del naproxeno, no hay una adsorción en ninguno de los ciclos en el material prístino ZIF-8, aunque la hibridación y la incorporación favoreció que el naproxeno se incorporara, esto podría ser por la adición de defectos estructurales, al momento de modificar la superficie del material. Finalmente, la adsorción de diclofenaco no se ve perturbada en demasía, adsorción que representa alrededor del 50% comparado con el sistema simple. En este tipo de evaluación de la adsorción se demuestra la capacidad multicomponente de los materiales para adsorber al mismo tiempo diferentes tipos de fármacos y como las modificaciones texturales promueven e incrementan la capacidad de adsorción ligada a la creación de nuevos sitios de interacción.

Figura A 6.12 Ciclos de adsorción multicomponente para los tres fármacos en los materiales tipo ZIF

Anexo 7

Diseños de experimentos de los Metales

En esta sección al igual que para los fármacos, se realiza un diseño de experimentos para determinar la influencia de las variables de control en el proceso de adsorción de los metales sobre la FeBTC, MOF que se escogió como punto de partida para hallar una superficie de respuesta, la cual nos lleve a seleccionar las condiciones de adsorción que promuevan los mejores resultados de remoción de estos metales.

Figura A7.1 Diseño de experimentos para la optimización de la adsorción de Plomo sobre la FeBTC.

Figura A7.2 Diseño de experimentos para la optimización de la adsorción de mercurio sobre la FeBTC.

a)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:masa adsorbente	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
B:pH	11781.1	1	11781.1	1273.64	0.0000
C:Temperatura	120.125	1	120.125	12.99	0.0155
AA	290.827	1	290.827	31.44	0.0025
AB	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
AC	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
BB	1179.75	1	1179.75	127.54	0.0001
BC	12.25	1	12.25	1.32	0.3019
CC	0.519231	1	0.519231	0.06	0.8221
Error total	46.25	5	9.25		
Total (corr.)	13530.0	14			

b)

c)

d)

Figura A7.3 Diseño de experimentos para la optimización de la adsorción de Arsénico sobre la FeBTC.

a)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:masa adsorbente	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
B:pH	6555.13	1	6555.13	1618.55	0.0000
C:Temperatura	36.125	1	36.125	8.92	0.0306
AA	55.4423	1	55.4423	13.69	0.0140
AB	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
AC	16.0	1	16.0	3.95	0.1036
BB	200.827	1	200.827	49.59	0.0009
BC	0.25	1	0.25	0.06	0.8137
CC	4.67308	1	4.67308	1.15	0.3318
Error total	20.25	5	4.05		
Total (corr.)	6908.93	14			

b)

c)

d)

Figura A7.4 Diseño de experimentos para la optimización de la adsorción de Arsénico sobre la ZIF-8

Adsorción de Cobre (Cu^{2+}) para las MOFs a base de BTC.

El estudio cinético de adsorción de cobre la sobre la MOF FeBTC muestra en primera instancia como el proceso tiende al equilibrio a tiempos de alrededor de 60 min, con una excelente correlación de R^2 al modelo de pseudo-segundo orden 0.995. Mientras que las isotermas de adsorción demostraron una muy buena correlación con el modelo de Langmuir; por lo que, presenta una adsorción en la monocapa de la superficie del material, de tal forma que los iones de cobre se adsorben con la misma energía o energía muy similar en todos los sitios de la superficie preferenciales de la MOF FeBTC.

Figura A7.5 Adsorción de Cobre sobre la FeBTC a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo-segundo orden, c) isotermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Langmuir.

La cinética de adsorción de cobre II sobre el material incorporado con magnetita 5% Fe_3O_4 -FeBTC muestra una tendencia al equilibrio cerca de los 70 min, 10 minutos más tarde que para la MOF FeBTC en su estado prístino, lo cual se puede explicar a través de las diferencias en las propiedades texturales de estos

materiales. Ya que, aunque el material compuesto posee un diámetro de poro ligeramente mayor, su volumen de poro es menor y su geometría es de tipo tintero, lo cual dificulta más el proceso de difusión en dichos poros.

El estudio isotérmico de adsorción para este material compuesto, demuestra una vez más una buena correlación para el modelo de Langmuir, como la literatura lo demuestra este modelo es el que en la mayoría de los casos funciona muy bien para la remoción de iones metálicos y en específico para el cobre [232, 233], el único material que se ajusta mejor al modelo de Freundlich es la ZIF-8 aun cuando sigue presentando un coeficiente de correlación lineal de 0.998 debido.

Figura A7.6 Adsorción de Cobre sobre la 5%Fe₃O₄-FeBTC a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo-segundo orden, c) isótermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Langmuir.

Por otro lado, es posible observar cómo los valores de las capacidades de remoción de los cuatro materiales son muy semejantes, a pesar de las diferencias entre las propiedades estructurales y texturales de los dos tipos de MOFs. Lo que sí es un hecho, es que la incorporación de la magnetita logra incrementar la remoción del ion cobre en ambos casos, probablemente por la creación de nuevos sitios de

interacción de similar energía, sitios que podrán ser defectos estructurales o los mismos clústeres de material magnético.

En las siguientes tablas (A6.1 y A6.2) se resumen los parámetros de los diferentes modelos teóricos-matemáticos que se originan del estudio de la cinética y de las isotermas de adsorción.

Tabla A7.1 Parámetros de la cinética de adsorción de cobre en los materiales a base de BTC.

Modelo cinético	Parámetro	Material	
		FeBTC	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Pseudo 1er orden	q _e [mg g ⁻¹]	51.77	52.67
	K ₁ [min ⁻¹]	0.131	0.033
	R ²	0.861	0.920
Pseudo 2do orden	q _e [mg g ⁻¹]	48	54
	K ₂ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	3.31x10 ⁻³	5.89 x10 ⁻³
	R ²	0.995	0.998
Elovich	b	0.026	0.0189
	k _e [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	14.26	35.55
	R ²	0.93	0.955

Tabla A7.2 Parámetros de las isotermas de adsorción de cobre en los materiales a base de BTC.

Modelo de adsorción	Parámetro	Material	
		FeBTC	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Langmuir	q _m [mg g ⁻¹]	46.5	51.9
	K _L [L mg ⁻¹]	2.4	3.2
	R ²	0.996	0.939
Freundlich	n	2.2	2.2
	K _F [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	28.3	38.41
	R ²	0.918	0.982
Temkin	b [J mol ⁻¹]	315	300.1
	K _T [L g ⁻¹]	43.1	88.2
	R ²	0.972	0.944
Dubinin-Radushkevich	q _e [mg g ⁻¹]	32	33
	K _T [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	1E-08	2E-08
	R ²	0.922	0.735

Adsorción de Plomo (Pb²⁺) sobre las MOFs a base de BTC

En los resultados experimentales para la adsorción de plomo MOF FeBTC comparados con los diferentes modelos, es posible observar cómo al llegar a los 60 minutos aproximadamente. El modelo cinético de pseudo-segundo orden es el que

mejor describe el proceso de adsorción de los iones de plomo II sobre la FeBTC con el transcurso del tiempo, ya que el coeficiente de correlación lineal de obtenido respecto al método teórico matemático y los datos experimentales es de 0.99 (ver Fig. A7.7 b), lo cual sugiere un error por debajo del 1 %.

En el proceso de adsorción isotérmico de Pb sobre la FeBTC el modelo de adsorción que mejor describe datos experimentales obtenidos es el de Langmuir con un porcentaje de error por debajo del 5% (ver Fig. A7.7 c); por lo tanto, la adsorción del plomo ocurre únicamente en la monocapa, la cual posee una superficie energéticamente homogénea, donde en el proceso de adsorción existe una interacción nula entre las moléculas del adsorbato.

Figura A7.7 Adsorción de Plomo sobre FeBTC, a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Freundlich.

La adsorción de plomo ahora fue estudiada sobre la MOF híbrida $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeBTC}$, los resultados del estudio cinético presentados en la Figura A7.8 a), muestran cómo al igual que para la FeBTC el equilibrio se alcanza cerca de los 60 minutos. Por otro

lado, el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor describe como el plomo se va adsorbiendo tras transcurrir el tiempo (ver Fig. A7.8 b).

A diferencia de la MOF FeBTC, la MOF compósita $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeBTC}$ presenta una isoterma de adsorción que se ajusta mejor al modelo de Temkin, lo que sugiere que, además de que la adsorción se lleva a cabo con una distribución de energía heterogénea en la superficie, la cual se irá llenando de la siguiente forma, primero la de mayor energía y posteriormente la de menor de energía, la adsorción ocurre en la monocapa y existe una consideración de en la interacción de iones adsorbidos. Todas estas características son postulados del modelo de adsorción de Temkin, las cuales describen como se lleva a cabo el proceso de adsorción sobre la superficie de la MOF híbrida.

Adicional a la forma en cómo se lleva el proceso de adsorción sobre las dos MOFs a base de BTC, la capacidad de adsorción se incrementó en un 15 %, esto debido a que la incorporación de la magnetita modificó la superficie, así como, la energía de esta, de tal manera que se incrementaron los sitios disponibles de adsorción.

Figura A7.8 Adsorción de Plomo sobre $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeBTC}$, a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo-segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Temkin.

En la tabla A7.3 se pueden observar los parámetros de los modelos cinéticos de adsorción con los que se estudió el proceso de adsorción de plomo en los materiales a base de BTC. La tabla A6.4 muestra los parámetros de los modelos de adsorción isotérmica de plomo sobre las MOF a base de BTC.

Tabla A7.3 Parámetros de la cinética de adsorción de plomo en los materiales a base de BTC.

Modelo cinético	Parámetro	Material	
		FeBTC	Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Pseudo 1er orden	q _e [mg g ⁻¹]	132.2	149.4
	K ₁ [min ⁻¹]	0.042	0.043
	R ²	0.7834	0.891
Pseudo 2do orden	q _e [mg g ⁻¹]	133.3	151.51
	K ₂ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	2.58 x10 ⁻³	1.67 x10 ⁻³
	R ²	0.999	0.999
Elovich	b	0.048	0.041
	ke [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	133.1	104.2
	R ²	0.744	0.826

Tabla A7.4 Parámetros de las isothermas de adsorción de plomo en los materiales a base de BTC.

Modelo de adsorción	Parámetro	Material	
		FeBTC	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Langmuir	q _m [mg g ⁻¹]	136.98	147.27
	K _L [L mg ⁻¹]	0.3989	0.19
	R ²	0.958	0.955
Freundlich	n	2.82	1.47
	K _F [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	45.25	36.68
	R ²	0.956	0.928
Temkin	b [J mol ⁻¹]	117.38	53.39
	K _T [Lg ⁻¹]	11.38	2.25
	R ²	0.845	0.996
Dubinin-Radushkevich	q _e [mg g ⁻¹]	83.55	118.7
	K _T [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	1.E-08	3.E-07
	R ²	0.552	0.935

Adsorción de Mercurio (Hg²⁺) sobre las MOFs a base de BTC

Los estudios cinéticos e isotérmicos de adsorción de mercurio sobre la MOF FeBTC se pueden observar en la Figura A6.9, donde el equilibrio de adsorción ocurre cerca de los 120 min y cuya cinética de adsorción está bien representada por el modelo matemático de pseudo-segundo orden con un índice de correlación de R²=0.99.

Por otra parte, el modelo isotérmico de adsorción que mejor describe el sistema FeBTC/iones de mercurio, está dado por el modelo teórico de Temkin (ver Fig. A6.9 c), por lo cual, dicho proceso se describe como un fenómeno de superficie donde la energía de interacción adsorbato/absorbente es heterogénea, por lo tanto, la ocupación de la superficie va de los sitios energéticamente mayores a los de menor energía. Del mismo modo, la adsorción ocurre únicamente en la monocapa, pero en este caso si se consideran las interacciones entre moléculas adsorbidas [206].

Figura A7.9 Adsorción de Hg^{2+} sobre FeBTC a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Temkin.

En la Figura A7.10 tenemos los gráficos asociados a los estudios cinéticos e isotérmicos de adsorción donde claramente el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor se adecua a la cinética de la adsorción del ion mercurio II sobre la MOF compósita 5% Fe_3O_4 -FeBTC. Al término de una hora de adsorción se ha rebasado el 95% de la remoción del metal, y para un tiempo de 100 minutos se observa una asíntota con respecto al eje del tiempo, de tal manera que se infiere que el proceso de adsorción-desorción ha llegado al equilibrio.

Al igual que para el material FeBTC, la superficie de la 5%Fe₃O₄-FeBTC queda bien descrita como una región de energía heterogénea de adsorción, interacción en una única capa para los iones de Hg²⁺, y una consideración de interacciones de iones adsorbidos sobre el material. Conclusión a la que se llega ya que el modelo de adsorción que describe mejor los datos experimentales es el de Temkin (ver Fig. A7.10 b).

Le incremento en la capacidad de adsorción del ion mercurio II tras la incorporación de la magnetita en cerca de un 20%, se puede explicar por el incremento de sitios que ya contenía el material (defectos) o/y por la creación de nuevos sitios (defectos de otra naturaleza o nuevos grupos de interacción electrostática, Fe-O) de energía superior.

Figura A7.10 Adsorción de Hg²⁺ sobre 5%Fe₃O₄-FeBTC a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Temkin.

Los valores cinéticos y de isothermas de adsorción se observan en las tablas A7.5 y A7.6 respectivamente para los procesos de adsorción de mercurio sobre los dos materiales a base de BTC.

Tabla A7.5 Parámetros de la cinética de adsorción de mercurio en los materiales a base de BTC.

Modelo cinético	Parámetro	Material	
		FeBTC	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Pseudo 1er orden	q _e [mg g ⁻¹]	135.0	153.5
	k ₁ [min ⁻¹]	0.028	0.018
	R ²	0.835	0.696
Pseudo 2do orden	q _e [mg g ⁻¹]	137.0	153.8
	K ₂ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	1.52x10 ⁻³	4.1x10 ⁻³
	R ²	0.999	0.999
Elovich	b	0.068	0.041
	k _e [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	903.7	176.4
	R ²	0.858	0.714

Tabla A7.6 Parámetros de las isotermas de adsorción de los materiales a base de BTC.

Modelo de adsorción	Parámetro	Material	
		FeBTC	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Langmuir	q _m [mg g ⁻¹]	143	155
	KL [L mg ⁻¹]	0.01	0.03
	R ²	0.457	0.971
Freundlich	n	0.6	1.9
	KF [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	0.15	16.12
	R ²	0.954	0.979
Temkin	b [J mol ⁻¹]	30.9	50.2
	KT [Lg ⁻¹]	0.06	0.26
	R ²	0.982	0.993
Dubinin-Radushkevich	q _e [mg g ⁻¹]	123.7	132.7
	KT [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	1.E-04	2.E-05
	R ²	0.960	0.840

Adsorción de Arsénico (As³⁺) sobre las MOFs a base de BTC

Los resultados cinéticos y de adsorción para la MOF FeBTC se pueden observar en la Figura A7.11. En cuanto a la cinética, el proceso de adsorción ocurre alrededor de 120 min. Por otro lado (ver Figura A7.11 b), al igual que el plomo, el modelo de pseudo-segundo orden describe optimamente los datos experimentales. El proceso de adsorción sobre la superficie de la MOF puede ser bien explicado por medio de las isotermas de adsorción (ver Fig. A7.11 c), donde se observa que el modelo matemático de Langmuir es aquel que describe mejor los datos experimentales obtenidos, modelo que sugiere que todos los sitios donde ocurre la adsorción son de una energía muy similar o el proceso de adsorción tiene lugar en un sólo sitio, la

adsorción ocurre únicamente en la monocapa y además no existe interacción entre moléculas adsorbidas.

Figura A7.11 Adsorción de arsénico III sobre la MOF FeBTC, a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo-segundo orden, c) isotermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Langmuir.

Las gráficas del estudio cinético de adsorción de arsénico sobre la $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeBTC}$, están representadas en la Figura A7.12. Este estudio cinético muestra como el equilibrio de adsorción aparentemente se está cumpliendo alrededor de los 150 min, la diferencia en alcanzarse el equilibrio entre la MOF prístina FeBTC y la compósita con magnetita, podría deberse a la diferencia del tamaño de la porosidad entre ambos materiales. El modelo de pseudo-segundo orden describe y se ajusta de manera satisfactoria a los datos experimentales (ver figura A7.12 b), como en todos los materiales, para todos los metales estudiados y reportados en estudios previos.

En las isotermas de adsorción es posible observar como el proceso está cerca a la saturación de la monocapa; aunque, el modelo de ajuste optimo con los datos

experimentales es el de Freundlich (ver Figura A7.12 c). También, se ajusta bien al modelo de Langmuir, lo anterior podría sugerir que la diferencia energética de la superficie es poca o que el proceso de adsorción se está llevando en dos sitios diferentes con una energía muy similar.

Figura A7.12 Adsorción de arsénico sobre F_3O_4 -FeBTC, a) cinética de adsorción experimental comparada con los modelos teóricos, b) linealización del modelo de pseudo-segundo orden, c) isothermas de adsorción comparadas con los modelos teóricos, d) linealización de adsorción de Freundlich.

En las tablas A6.7 y A6.8 se resumen los valores de los parámetros cinéticos y de adsorción de arsénico sobre las MOF's a base de BTC, respectivamente.

Tabla A7.7 Parámetros de la cinética de adsorción de arsénico en los materiales a base de BTC.

Modelo cinético	Parámetro	Material	
		FeBTC	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Pseudo 1er orden	q _e [mg g ⁻¹]	35	40
	K ₁ [min ⁻¹]	0.032	0.034
	R ²	0.714	0.821
Pseudo 2do orden	q _e [mg g ⁻¹]	35.84	40.32
	K ₂ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	5.66x10 ⁻³	2.97 x10 ⁻³
	R ²	0.999	0.995
Elovich	b	0.154	0.149
	k _e [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	13.23	14.55
	R ²	0.923	0.941

Tabla A7.8 Parámetros de las isotermas de adsorción de arsénico en los materiales a base de BTC.

Modelo de adsorción	Parámetro	Material	
		FeBTC	Fe ₃ O ₄ -FeBTC
Langmuir	q _m [mg g ⁻¹]	37.59	57.14
	KL [L mg ⁻¹]	0.078	0.101
	R ²	0.991	0.993
Freundlich	n	4.44	4.86
	KF [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	11.72	20.09
	R ²	0.983	0.994
Temkin	b [J mol ⁻¹]	431.95	307.25
	KT [Lg ⁻¹]	2.79	5.238
	R ²	0.955	0.955
Dubinin-Radushkevich	q _e [mg g ⁻¹]	28.61	44.2
	KT [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	4E-6	2.E-06
	R ²	0.552	0.527

Termodinámica de adsorción de los metales sobre las MOFs a base de BTC.

Los parámetros termodinámicos de adsorción de los diferentes metales sobre los materiales a base de BTC, presentan energías superiores (en el valor absoluto) a las que muestran las MOFs tipo ZIF. Esto se podría deber a que las MOFs a base de BTC presentan un nivel de desorden estructural mayor, lo cual se traduce en sitios menos coordinados y de mayor reactividad.

Del mismo modo que para todos los procesos estudiados en este trabajo, el cambio de entalpía es negativo, sinónimo de un proceso exotérmico y espontáneo. En el caso de estos materiales, los únicos metales que presentan un proceso de adsorción física son el arsénico y el plomo, los otros dos (cobre y mercurio)

presentan adsorción química, ya que la energía es muy superior (en valor absoluto) a los -40 kJ/mol.

Esta diferencia de energía entre ambos grupos de MOF se explica a través de la cantidad de detalles estructurales que se traducen en defectos de mayor energía de interacción, grupos funcionales de mayor reactividad como los óxidos de hierro, por encima del área específica.

Tabla A7.9 Valores termodinámicos de adsorción para los metales en los principales materiales a base de BTC.

<i>Metal</i>	<i>MOF</i>	ΔH°	ΔS°	ΔG°	R^2
<i>Cu²⁺</i>	FeBTC	-77.83	-0.242	-4.2	0.995
	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC	-88.45	-0.277	-4.2	0.990
<i>Hg²⁺</i>	FeBTC	-57.61	-0.193	-0.1	0.991
	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC	-72.56	-0.243	-1.3	0.999
<i>As²⁺</i>	FeBTC	-33.25	-0.123	2.8	0.997
	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC	-34.92	-0.125	1.7	0.997
<i>Pb²⁺</i>	FeBTC	-18.53	-0.044	-5.1	0.957
	5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC	-41.63	-0.119	-9.0	0.979

Tabla A7.10 Valores de adsorción y recuperación de los metales en mezcla multicomponente para las principales MOF.

Material	Adsorción [mg/g]				Recuperación [mg/g]			
	Cu	Hg	Pb	As	Cu	Hg	Pb	As
FeBTC	24	111	97.5	33	7.5	10	78	32
5%Fe ₃ O ₄ -FeBTC	44	128	105	50	11.5	7	85	39

Adsorción multicomponente de metales sobre las MOFs a base de BTC.

Del mismo modo que para los materiales tipo ZIF se puede observar como el mercurio y el cobre son los adsorbatos que ganan la competencia por los sitios activos y por ende se adsorben en mayor cantidad con respecto a sus respectivos procesos de adsorción en sistema simple. Mientras que la adsorción de arsénico y plomo no llega al 50 % comparados con la adsorción en sistema simple.

Por otro lado, el proceso de recuperación de los materiales se hace congruente con los valores de energías de adsorción, donde para los metales que presentan

energías de adsorción muy elevadas (Cu y Hg) la recuperación es muy baja, a diferencia de los que presentan adsorción física.

Los resultados de los ciclos de adsorción para las MOFs a base de BTC demuestran una continua desactivación de los mismos, aunque la mayoría de ellos presentan energías de fisisorción, cabe la posibilidad de que existan sitios de adsorción química o de un proceso de reactivación no muy eficiente. En el caso del mercurio si se observa una desactivación importante, la cual se atribuye a la energía de quimisorción tan elevada que muestra en ambos materiales. Aunque hay una desactivación continua, estos materiales fácilmente se podrían ocupar al menos tres ciclos para remover cantidades importantes de estos contaminantes.

Figura A7.13 Ciclos de adsorción multicomponente para los cuatro metales en los materiales a base de BTC.

Anexo 8

Cálculos teóricos para la FeBTC

Figura A8.1 Celda unitaria propuesta para la FeBTC, con 492 átomos.

Ya que la estructura de la FeBTC no se conoce con exactitud debido a que posee un patrón de difracción típico de materiales con una baja cristalinidad, micro cristalinidad o semiordenados, no se ha podido estudiar a detalle [80, 82, 97, 190]. Algunos esfuerzos por entender su estructura cristalográfica sugieren una estructura tipo sodalita muy semejante a la estructura que presenta la HKUST-1 [234].

Aunque la relajación de la estructura propuesta presenta una convergencia y buena estabilidad energética, también evidencia un cambio de la estructura a un tipo de celda unitaria triclinica, que sigue siendo no representativa del material en cuestión. Una de las hipótesis que surge para intentar explicar la semi-cristalinidad de esta MOF, es que posee una mezcla de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; por lo tanto, en los cálculos teóricos de este trabajo se hicieron variar los estados de oxidación del hierro cambiando el momento magnético del material. El análisis de cargas a través del método DDEC6 demuestra cómo hay un cambio de densidad electrónica, tras variar el estado de oxidación de único par de átomos de hierro (ver tabla A8.1) y de los átomos vecinos de oxígeno, afectando también, pero en menor medida a los átomos de carbono.

Los valores no enteros de las cargas de los átomos nos hablan de una densidad de carga en el estado cuántico de la materia y no representan un número entero como

en el sistema tradicional, si los valores asociados al estado de oxidación de los átomos son mayores a la densidad de carga, nos habla de enlaces covalentes [235].

Tabla A8.1 Distribución de cargas atómica neta en la celda relajada de FeBTC.

Átomo	Carga sin MM	Carga con MM	Átomo	Carga sin MM	Carga con MM
Fe	1.01364	0.89532	O	-0.44996	-0.50282
	1.01379	0.89498		-0.81515	-1.67933
	1.39100	2.51169		-0.81515	-1.67935
	1.39099	2.51172		-0.77717	-1.29433
	0.94107	1.12466		-0.77716	-1.29434
	0.94101	1.12401		-0.60497	-0.42044
	0.94100	1.12457		-0.60499	-0.42040
	0.94094	1.12393		-0.46128	-0.63574
	1.32506	1.95979		-0.46127	-0.63565
	1.32498	1.95981		-0.43716	-0.44575
	1.32503	1.95977		-0.43715	-0.44569
	1.32495	1.95980		-0.55878	-0.48481
	0.81250	0.79290		-0.55878	-0.48473
C	0.81260	0.79289	O	-0.82730	-1.30250
	1.07842	2.06509		-0.82730	-1.30248
	1.07842	2.06508		-0.77717	-1.29433
	0.40818	0.45148		-0.77715	-1.29434
	0.40818	0.45148		-0.44996	-0.50282
	0.81234	0.79263		-0.81515	-1.67933
	0.81234	0.79263		-0.81515	-1.67935
	0.85396	1.12395		-0.79742	-1.36591
	0.85396	1.12394		-0.79742	-1.36592
	0.75172	0.71310		-0.60497	-0.42044
	0.75173	0.71310		-0.60499	-0.42040
	0.75153	0.71288		-0.46128	-0.63574
	0.75153	0.71288		-0.46127	-0.63565
	1.00624	1.51334		-0.81516	-1.67935
	1.00624	1.51334		-0.81515	-1.67933
	1.00623	1.51334		-0.82730	-1.30251
	1.00623	1.51334		-0.82731	-1.30249

La comparativa de los patrones de difracción tanto experimental como teórico (ver figura A8.2), muestran como la mayor parte de los picos coinciden en posición, recordemos que la intensidad podría variar debido a que el patrón de difracción teórico es sobre un solo cristal y el experimental es referido a una población de n cristales, que podrían estar orientados preferencialmente a otros planos. En el

sentido de obtener un patrón de difracción más semejante al experimental, se sugirió la inclusión de defectos a este sistema, ya que los autores también refieren que además de poseer una presunta microcristalinidad, también posee un nivel de desorden importante [80, 82, 97, 190].

Figura A8.2 Patrón de difracción de Rayos-X para la FeBTC teórico, comparado con el obtenido experimentalmente.

En el orden de poder entender el proceso de adsorción de la FeBTC, se eligieron 2 disposiciones distintas del arsenito dentro de la celda unitaria de la FeBTC (ver figura A8.3).

Figura A8.3 Interacción de la molécula de arsenito a) y c) en el centro del poro "c", b) y d) en un costado del poro "l".

Los resultados de interacción del arsenito (H_3AsO_3) con el sistema MOF FeBTC en el centro del poro del material (As+FeBTC ("c" en el centro del poro principal), no presenta una movilidad importante donde se identifique una interacción importante en comparación con la configuración a un costado del poro (As+FeBTC ("l" a un lado del poro principal). Esta última configuración presenta una interacción de puente de hidrógeno de la molécula de arsenito con el oxígeno del clúster metálico de la MOF, resultado que concuerda muy bien con los datos obtenidos experimentalmente mediante espectroscopia Raman, este resultado también evidencia como los sitios de metal expuesto son de suma importancia para el proceso de adsorción, aún más que el área específica, ya que en los poros no hay una interacción importante, es por ello que, aunque este material posee un área específica no tan elevada como el ZIF, este se vale de estos sitios (Óxidos de hierro expuestos) para obtener una adsorción comparable [236, 237], probablemente al obtener un diámetro de pro más pequeño (afín al diámetro cinético de la molécula de arsenito y un área específica más elevada, esta interacción se mejoraría experimentalmente.

Por otro lado, los valores conseguidos para las energías de adsorción para el sistema FeBTC-arsenito no son congruentes ni representan fielmente un sistema de este tipo (fisisorción) (ver tabla A8.2), los valores presentados están fuera de un valor congruente y por ello necesitan revisarse y corregirse, este margen de error tan grande podría asociarse a un sistema no real (alto grado de cristalinidad y sin defectos estructurales) o a algún error en el cálculo.

Tabla A8.2 Cálculo de la energía de adsorción para los dos sistemas H_3AsO_3 -FeBTC

	As	FeBTC	FeBTC(c)	FeBTC(l)	As+FeBTC(c)	As+FeBTC(l)
E0 (eV)	-37.25	-1143	-1148	-1257	32.25	-71.75
E0 (kJ/mol)	-3594	-110284	-110767	-121284	3111	-6922

Tras analizar los sistemas ideales, se optó por sugerir los defectos más comunes, del mismo modo que para la ZIF-8, por ello se relajaron las estructuras con defectos del tipo vacancia de metal, vacancia de BTC y sustitución de del Fe por Cu y Zn. En la tabla siguiente se muestran las energías de estos sistemas comparadas con la FeBTC sin defectos.

Tabla A8.3 Energías del sistema FeBTC con defectos relajado.

Material FeBTC	Energía del sistema [eV]
sin defectos	-1143.27
Sustitución de Fe por Cu	-1213.63
Sustitución de Fe por Zn	-1213.62
Vacancia de BTC	-1147.02
Vacancia de Fe	-1138.54

Como se puede observar en la tabla A8.3 todos los sistemas logran converger, por lo tanto, son energéticamente probables. No es posible comparar directamente las energías del sistema con vacancias, ya que estas contienen diferente cantidad de átomos, por ende, de electrones en la celda unitaria y esto se ve reflejado en la energía total del sistema. En cambio, si se pudieran comparar los que tienen defecto de sustitución, ya que poseen la misma cantidad de átomos y aproximadamente el mismo número de electrones en el sistema; de ahí que, podemos afirmar como es más estable el sistema tanto con Cobre como con Zn, resultado que no es una sorpresa ya que, ambos materiales tienden a las MOFs HKUST-1 y ZnBTC, MOFs con un elevado grado de cristalinidad [160, 238].

Anexo 9

Cálculos teóricos para la ZIF8

Tabla A9.1 Resultados del parámetro de red, volumen de la celda y ángulo obtenido en este trabajo comparados con los resultados en la literatura. *material comercial.

Estructura	a (Å)	Volumen (Å ³)	ángulo	Experimental /teórico	Referencia
Cúbica tipo sodalita	16.83	4767.08	90	experimental	[238]
	16.99	4904.34	90	experimental*	[158]
	17.07	4973.94	90	experimental	[158]
	17.09	4991.44	90	experimental	[217]
	17.08	4982.69	90	experimental	[218]
	16.99	4904.34	90	experimental	[219]
	17.06	4967.68	90	experimental	Este trabajo
	17.05	4956.48	90	teórico	[239]
	16.99	4904.34	90	teórico	[127]
	17.01	4921.68	90	teórico	[158]
	16.40	4411.36	90	teórico	Este trabajo

Tabla A9.2 Comparación de los parámetros cristalinicos de la ZIF-8 con defectos, con la experimental y la teórica sin defectos, y energías de las estructuras optimizadas.

			a (Å)	volumen (Å ³)	ángulo	% error	Energía del sistema [eV]
Tipo de defecto en la ZIF-8 (teórico)	Sustitución	Co	16.43	4436.77	90°	3.62	-897.81
		Fe	16.37	4389.71	90°	3.97	-898.6
	Vacancia	ligando	16.31	4335.93	90°	4.36	-842.26
		metal	17.03	4936.68	90°	0.13	-902.37
ZIF-8 sin defectos (teórico)	-	-	16.38	4394.03	90°	3.94	-894.75
ZIF-8 (Experimental)	-	-	17.05	4960.28	90°	-	-

Tabla A9.3 Energías de los sistemas arsenito-ZIF8 con diferentes defectos y resultados de la energía de adsorción.

Sistema ZIF+As	Energía del Sistema	Energía de adsorción
----------------	---------------------	----------------------

Sust. (Fe) C	-935.4	0.5
Sust. (Fe) L _O	-935.2	0.64
Sust. (Fe) L _{As}	-934.9	1
Sust. (Co) C	-935.3	-0.17
Sust. (Co) L _O	-935.1	0.01
Sust. (Co) L _{As}	-934.8	0.31
Vac. (lig.) C	-877.9	1.66
Vac. (lig.) L _O	-878	1.56
Vac. (lig.) L _{As}	-877.2	2.36
Vac. (met.) C	-940.17	-0.5
Vac. (met.) L _O	-937.38	2.29
Vac. (met.) L _{As}	-940	-0.33
As+ZIF experimental	-	-0.43

Tabla A9.4 Distancias de los iones metilimidazol vecinos-molécula arsenito (color rojo) y la diferencia entre las dos distancias (el valor positivo indica acercamiento y el negativo alejamiento)

Iones	Distancia inicial	Distancia relajada	Diferencia
(C4- O3)	3.67408	3.51069	0.16339
(C24- O3)	3.40989	3.13974	0.27015
(C4- H1)	2.64332	2.54436	0.09896
(C24- H1)	2.59374	2.33212	0.26162
(H48- O3)	3.33625	3.11008	0.22617
(H28- O3)	3.86852	8.63635	-4.76783
(C12- O2)	3.66116	3.54945	0.11171
(C16- O2)	3.35036	3.14662	0.20374
(C16- H3)	2.60048	2.50819	0.09229
(C12- H3)	2.67424	2.65398	0.02026
(H36- O2)	3.94787	3.93472	0.01315
(H40- O2)	3.34271	3.12813	0.21458
(C20- O1)	3.35099	3.24292	0.10807
(C8- O1)	3.29312	3.50101	-0.20789
(C20- H2)	2.59934	2.54657	0.05277
(C8- H2)	2.41472	2.57135	-0.15663
(H44- O1)	3.41000	3.16583	0.24417
(H32- O1)	3.29585	3.69284	-0.39699

Tabla A9.5 Energías de los sistemas con diferentes defectos, con y sin el agua explícita y la energía de adsorción

			Energía [eV]										
			sin defectos		con defectos								
			sin agua	con agua	sin agua				con agua				
					sust Fe	sust Co	vac lig	vac Zn	sust Fe	sust Co	vac lig	vac Zn	colgante
Energía [eV]	prístino	ZIF8	-894.75	-938.67	-898.6	-897.81	-842.26	-902.37	-941.85		-883.75	-942.64	-933.2
	Arsenito (As III)	As+ZIF8	-932.14	-969.18	-935.4	-935.28	-877.9	-940.17	-979.21		-920.13	-980.46	
		adsorción	-0.0885	6.79	0.5	-0.17	1.66	-0.5	-0.06		0.92	-0.52	
		Arsenato (As V)	As+ZIF8		-976.51					-985.29		-925.65	-985.34
	adsorción			5.34					-0.26		1.28	0.11	

Referencias

- [1] Shiklamonov Igor, *Water in Crisis: A Guide to the World's Freshwater Resources*, USGS, 1993.
- [2] A. Tortolero Villaseñor, *El agua y su historia : México y sus desafíos hacia el siglo XXI*. Frontera Norte, vol. 13, no. 24. pp.165-168. 2000.
- [3] A. Peña-Álvarez & A. Castillo-Alanís, *Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM)*, TIP. vol. 18, no. 1, pp. 29–42, 2015.
- [4] Rodríguez Mellado J. M. & Marín Galvín R., *Fisicoquímica de aguas*. Díaz de Santos, Madrid, España.1999.
- [5] 428 o 7-348 o 7 aC. Plató and J. M. Ramos Bolaños, *Las Leyes*. Akal, 1988.
- [6] Organización Mundial de la Salud, Agua. 2019, <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>.
- [7] Eakin H., Lerner A. & Murtinho F., *Adaptive capacity in evolving peri-urban spaces: Responses to flood risk in the Upper Lerma River Valley, Mexico*, Global Environmental Change, vol. 20, no. 1, 2010, pp. 14-22.
- [8] S. Noticias, *Río Lerma, altamente tóxico*, 2017. <https://www.sdpnoticias.com/local/edomex/2012/10/30/rio-lerma-altamente-toxico-expertos>.
- [9] S. Guevara, O. Arellano, & J. Fricke, *Ríos tóxicos: Lerma y Atoyac, La historia de negligencia continua*, GeenPeace Org. 2014.
- [10] Alcantara I., Segura García V., Abarca Mejía N., Ector L., Cantoral Uriza E. & Mendoza Cantú M., *Diatomeas del Río Lerma, estimación de la calidad del agua de un río fuertemente contaminado*. 2017. http://www.inecc.gob.mx/descargas/cuencas/cong_nal_06/tema_05/12_isabel_israde.pdf.
- [11] Dias E. M. & Petit C., *Towards the use of metal–organic frameworks for water reuse: a review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field*, J. Mater. Chem. A, vol. 3, no. 45, pp. 22484–22506, 2015.
- [12] Ebele A., Abou Elwafa M. & Harrad S., *Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment*, Emerging Contaminants, vol. 3, no. 1, 2017, pp 1-16.
- [13] Castro-Pastrana L. I., Baños-Medina M. I., López-Luna M. & Torres-García B.

- L., *Ecofarmacovigilancia en México: perspectivas para su implementación* *Ecopharmacovigilance in Mexico: prospects of its implementation*, *Rev Mex Cienc Farm*, vol. 46, no. 3, 2015.
- [14] De la Luz Cuellar Y., *Automedicación con analgésicos en México*, México, 2020. vol. 71, no. 2, pp. 16-21
- [15] Divins M., *Información de Mercado. Antiinflamatorios*, Farmacia Profesional, 2014, vol. 28, no. 5, pp 19-22.
- [16] Carter Alan, *Side Effects from NSAIDs*, HealthLine, 2019. <https://www.healthline.com/health/side-effects-from-nsaids#7-side-effects>
- [17] Schaffer D, Florin T, Eagle C, Marschner I, Singh G, Grobler M, Fenn C, Schou M & Curnow KM Risk of serious NSAID-related gastrointestinal events during long-term exposure: A systematic review. *Med J Aust*. 2006;185(9):501–506
- [18] Yang Y., Ok Y. S., Kim K. H., Kwon E. E. & Tsang Y. F., *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*, 2017, vol. 596–597. pp. 303–320.
- [19] Santos L., Araújo A. N., Fachini A., Pena A., Delerue-Matos C. & Montenegro M., *Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment*, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 175, no. 1–3. pp. 45–95.
- [20] Rodríguez-Anaya A., Octavio-Aguilar P. & Gaytán-Oyarzún J. C., *Consumo de fármacos antiinflamatorios no esteroideos en Pachuca, Hidalgo*, *Salud Publica Mex.*, 2015, vol. 5, no. 5.
- [21] Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M. Á., Prados-Joya G. & Ocampo-Pérez R., *Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review*, *Chemosphere*, 2013, vol. 93, no. 7, pp.
- [22] Fisher A., *Muere un buitre intoxicado por diclofenaco al comer restos de animales tratados con el fármaco*, *Ecología*, National Geographic, 2021. https://www.ngenespanol.com/ecologia/muere-un-buitre-intoxicado-por-diclofenaco-al-comer-restos-de-animales-tratados-con-el-farmaco/?fbclid=IwAR3x3SMX_9AdCdhkMQVAXgMRH2F4-XbDa3rOOXwFw_II86ttFsEIY0RuKBo
- [23] PubChem, *Diclofenac sodium* | $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ –National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information, 2004, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diclofenac-sodium>
- [24] Kerr H. E., Softley L. K., Suresh K., Hodgkinson P. & Evans I. R., *Structure and physicochemical characterization of a naproxen-picolinamide cocrystal* in *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 2017, vol. 73, no. 3, pp. 168–175.
- [25] Agencia española de medicamentos y productos sanitarios, *Prospecto*:

información para el paciente Naproxeno sódico TAD 550 mg comprimidos recubiertos con película EFG, 2018. https://cima.aemps.es/cima/dochtml/p/82949/P_82949.html

- [26] Nieman D.C., Henson D.A., Dumke C.L., Oley K., McAnulty S.R., Davis J.M., Murphy E.A., Utter A.C., Lind R.H., McAnulty L.S. & Morrow J.D. *Ibuprofen use, endotoxemia, inflammation, and plasma cytokines during ultramarathon competition*. Brain Behav Immun, 2006, vol. 20, no. 6, pp. 578-584.
- [27] Covarrubias S. A. & Peña Cabrales J. J., *Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación*, Rev. Int. Contam. Ambient., 2017, vol. 33, no. 1, pp. 7–21.
- [28] Ali M. M., Ali M. L., Islam M. S. & M. Z. Rahman, *Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh*, Environ. Nanotechnology, Monit. Manag, 2016 vol. 5, pp. 27–35.
- [29] NYCE Laboratorios S.C., *Pruebas: Metales en Alimentos y Agua Potable*, 2016. <http://www.nyclaboratorios.com.mx/index.php/pruebas-metales-en-alimentos-y-agua-potable>.
- [30] Mendoza-Cano O., Sánchez-Piña R. A., Barrón-Quintana J., Cuevas-Arellano H. B., Escalante-Minakata P. & Solano-Barajas R., *Riesgos potenciales de salud por consumo de agua con arsénico en Colima, México*, Salud Publica Mex., 2017, vol. 59, no. 1, pp. 34–40.
- [31] Mance G., *Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environments* London UK: Elsevier Applied Science, 1987.
- [32] Rajeshkumar S., Liu Y., Zhang X., Ravikumar B., Bai G. & Li X., *Studies on seasonal pollution of heavy metals in water, sediment, fish and oyster from the Meiliang Bay of Taihu Lake in China*, Chemosphere, 2018, vol. 191, pp. 626–638.
- [33] Islam M. S., Ahmed M. K., Raknuzzaman M., Habibullah M., Mamun A. & Islam M. K., *Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country*, Ecol. Indic., 2015, vol. 48, pp. 282–291.
- [34] Hansen M., *Metales pesados en el sistema Lerma-Chapala: distribución y migración*, Hidrobiológica, 1992, vol. 4, no. 1–2, pp. 35–43.
- [35] Rodríguez Heredia D., *Intoxicación ocupacional por metales pesados*, MEDISAN, 2017, vol. 21, no. 12, pp. 3372-3386.
- [36] Wang J. P., Qi L., Moore M. R. & Ng J. C., *A review of animal models for the study of arsenic carcinogenesis*, Toxicol. Lett., 2002, vol. 133, no. 1, pp. 17–31.
- [37] Liu B., Jian M., Liu R., Yao J. & Zhang X., *Highly efficient removal of arsenic(III) from aqueous solution by zeolitic imidazolate frameworks with different morphology*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 2015, vol. 481, pp.

358–366.

- [38] Li J., Liu Y., Wang X., Zhao G., Ai Y., Han B., Wen T., Hayat T., Alsaedi A. & Wang X., *Experimental and theoretical study on selenate uptake to zirconium metal–organic frameworks: Effect of defects and ligands*, Chem. Eng. J., 2017, vol. 330, pp. 1012–1021.
- [39] World Health Organization, Arsenic, 2018, <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>
- [40] Rajakovic L. & Rajakovic-Ognjanovic V., *Arsenic in Water: Determination and Removal, in Arsenic - Analytical and Toxicological Studies*, IntechOpen, 2018.
- [41] Yildiz S., *Kinetic and isotherm analysis of Cu (II) adsorption onto almond shell*, Ecol. Chem. Eng., 2017, vol. 24, no. 1, pp. 87–106.
- [42] Weinberg P. J., *Introducción a la Contaminación por Mercurio para las ONG*. International Pops Elimination Network, 2007.
- [43] Anbia M. & Amirmahmoodi S., *Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants*, Arab. J. 2016, Chem., vol. 9, pp. 319–325.
- [44] Xiong Y. Y., Li J. Q., Gong L. L., Feng X. F., Meng L. N., Zhang L., Meng P. P., Luo M. B. & Luo F., *Using MOF-74 for Hg²⁺ removal from ultra-low concentration aqueous solution*, J. Solid State Chem., 2017, vol. 246, 2016, pp. 16–22.
- [45] Bao S., Li K., Ning P., Peng J., Jin X. & Tang L., *Highly effective removal of mercury and lead ions from wastewater by mercaptoamine-functionalised silica-coated magnetic nano-adsorbents: Behaviours and mechanisms*, Appl. Surf. Sci., 2017, vol. 393, pp. 457–466.
- [46] Zabihi M., Ahmadpour A. & Haghighi Asl A., *Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell*, J. Hazard. Mater., 2009, vol. 167, no. 1–3, pp. 230–236.
- [47] Wani, A. L., Ara, A., & Usmani, J. A. *Lead toxicity: a review*. Interdisciplinary toxicology, 2015, vol. 8, no. 2, pp 55–64.
- [48] Qin L., Huang Q., Wei Z., Wang L. & Wang Z., *The influence of hydroxyl-functionalized multi-walled carbon nanotubes and pH levels on the toxicity of lead to Daphnia magna*, Environ. Toxicol. Pharmacol., 2014, vol. 38, no. 1, pp. 199–204.
- [49] Wang X., Wang L., Wang Y., Tan R., Ke X., Zhou X., Geng J., Hou H., Zhou M., *Calcium sulfate hemihydrate whiskers obtained from flue gas desulfurization gypsum and used for the adsorption removal of lead*, Crystals, 2017, vol. 7, no. 9, pp. 1–20.
- [50] Batten, S.R., Champness, N.R., Chen, X.-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Paik Suh, M. & Reedijk, J., *Terminology of*

- Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013)*. Pure Appl. Chem.. 2013, vol. 85, pp 1715–1724.
- [51] Khan N. A. & Jhung S. H., *Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction*, Coord. Chem. Rev., 2015, vol. 285, pp. 11–23.
- [52] Peizhou LI, *Construction application of funtional Metal-organic frameworks*, Kernel Kobe , 2012.
- [53] Hoskins B. F. & Robson R., *Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments*, J. Am. Chem. Soc., 1989, vol. 111, no. 15, pp. 5962–5964.
- [54] Yaghi O., *Reasearch*, Harvard University, 2005, <http://www.chem.ucla.edu/dept/Faculty/yaghi.html>.
- [55] Langmi H. W., Ren J., North B., Mathe M. & Bessarabov D., *Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review*, Electrochim, 2014, vol. 128, pp. 368–392.
- [56] Kuppler R.J., Timmons D.J., Fang Q., Li J., Makal T.A., Young M.D., Yuan D., Zhao D., Zhuang W. & Zhou H., *Potential applications of metal-organic frameworks. Coordination Chemistry Reviews*, 2009, vol. 253, no. 23, pp. 3042–3066.
- [57] Yaghi O. M., Li G. & Li H., *Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework*, Nature, 1995, vol. 378, no. 6558, pp. 703–706.
- [58] Chui S., Lo S., Charmant J., Orpen A. & Ian D. *A chemically functionalizable nanoporous material*, Science, 1999, vol. 283, no. 5405, pp. 1148–50.
- [59] Reyero Vállega L., *Síntesis, modificación y caracterización de un nuevo material microporoso tipo MOF para la adsorción selectiva de hidrógeno*, Universidad Rey Juan Carlos, España, 2011.
- [60] Huski I., Pekov I., Krivovichev S. & Fri T., *Minerals with metal-organic framework structures*, 2016, pp. 1–8.
- [61] Gu X., Lu Z., Jiang H., Akita T. & Xu Q., *Synergistic Catalysis of Metal–Organic Framework-Immobilized Au–Pd Nanoparticles in Dehydrogenation of Formic Acid for Chemical Hydrogen Storage*, J. Am. Chem. Soc., 2011, vol. 133, no. 31, pp. 11822–11825.
- [62] Liu Y. & Tang Z., *Multifunctional Nanoparticle@MOF Core-Shell Nanostructures*, Adv. Mater., 2013, vol. 25, no. 40, pp. 5819–5825.
- [63] R. Saha & Kumar S., {[Co₂(ndc)₂(bpee)₂](bpee)}: a 3D multifunctional MOF, Cryst. Eng. Comm., 2012, vol. 14, no. 15, p. 4980.
- [64] Ricco R., Pfeiffe C., Sumida K., Sumby C., Falcaro P, Furukawa

- S., Champness N. & Doonan C., *Emerging applications of metal–organic frameworks*, Cryst. Eng. Comm., 2016, vol. 18, no. 35, pp. 6532–6542.
- [65] Mu W., Huang X., Zhong R., Xia W., Liu J. & Zou R., *Lanthanide contraction effects on the structures, thermostabilities, and CO₂ adsorption and separation behaviors of isostructural lanthanide-organic frameworks*, Cryst. Eng. Comm., 2015, vol. 17, no. 7, pp. 1637–1645.
- [66] Ismail M., Weng C., Rahman H. & Zakaria N., *Freundlich Isotherm Equilibrium Equations in Determining Effectiveness a Low Cost Absorbent to Heavy Metal Removal In Wastewater (Leachate) At Teluk Kitang Landfill*, J. Geogr. Earth Sci., 2013, vol. 1, no. 11, pp. 1–8.
- [67] Zijlstra W. G., Buursma A. & Assendelft O. W., *Visible and near infrared absorption spectra of human and animal haemoglobin: determination and application*. VSP, 2002, vol. 30, no 1, p 267.
- [68] Mahmoud A. & A. Hoadley, *An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater*, Water Res., 2012, vol. 46, no. 10, pp. 3364–3376.
- [69] J. Nicolás-Antúnez, *Materiales Metal-Orgánicos para la transformación de CO₂ a productos de valor agregado mediante fotosíntesis artificial*, Tesis de Maestria, Universidad Autónoma Metropolitana, 2016.
- [70] Pérez-Pellitero J., Amrouche H., Siperstein F., Pirngruber G., Nieto-Draghi C., Chaplais G., Simon-Masseron A., Bazer-Bachi D., Peralta D. & Bats, N. *Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on Zeolitic Imidazolate Frameworks: Experiments and Simulations*, Chem. - A Eur. J., 2010, vol. 16, no. 5, pp. 1560–1571.
- [71] Jayachandrababu K. C., Verploegh R. J., Leisen J., Nieuwendaal R. C., Sholl D. S. & Nair S., *Structure Elucidation of Mixed-Linker Zeolitic Imidazolate Frameworks by Solid-State ¹H CRAMPS NMR Spectroscopy and Computational Modeling*, J. Am. Chem. Soc., 2016, vol. 138, no. 23, pp. 7325–7336.
- [72] Zhang K., Lively R., Zhang C., Chance R., Koros W., Sholl D. & Nair S., *Exploring the framework hydrophobicity and flexibility of zif-8: From biofuel recovery to hydrocarbon separations*, J. Phys. Chem. Lett., 2013, vol. 4, no. 21, pp. 3618–3622.
- [73] Low J. J., Benin A. I., Jakubczak P., Abrahamian J. F., Faheem S. A. & Willis R. R., *Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration*, J. Am. Chem. Soc., 2009, vol. 131, no. 43, pp. 15834–15842.
- [74] Shi Q., Chen Z., Song Z., Li J. & Dong J., *Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by Steam-Assisted Conversion and an Investigation of Their Tribological Behaviors*, Angew. Chemie Int. Ed., 2011, vol. 50, no. 3, pp. 672–675.

- [75] Venna S. R. & Carreon M. A., *Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation*, J. Am. Chem. Soc., 2010, vol. 132, no. 1, pp. 76–78.
- [76] Tran U. P., Le K. K. & Phan N. T., *Expanding Applications of Metal–Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction*, ACS Catal., 2011, vol. 1, no. 2, pp. 120–127.
- [77] Zhang T., Zhang T., Zhang X., Yan X., Kong L., Zhang G., Liu H., Qiu J., Yeung K., *Synthesis of Fe₃O₄@ZIF-8 magnetic core–shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor*, Chem. Eng. J., 2013, vol. 228, pp. 398–404.
- [78] Ahmed A., Forster M., Jin J., Myers P. & Zhang H., *Tuning Morphology of Nanostructured ZIF-8 on Silica Microspheres and Applications in Liquid Chromatography and Dye Degradation*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, vol. 7, no. 32, pp. 18054–18063.
- [79] Jiang M., Cao X., Zhu D., Duan Y., & Zhang J., *Hierarchically Porous N-doped Carbon Derived from ZIF-8 Nanocomposites for Electrochemical Applications*, Electrochim. Acta, 2016, vol. 196, pp. 699–707.
- [80] Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Horcajada P., Gibson E., Vishnuvarthan M., Vimont A., Grenèche J., Serre C., Daturi M. & Garcia H., *Comparison of Porous Iron Trimesates Basolite F300 and MIL-100(Fe) As Heterogeneous Catalysts for Lewis Acid and Oxidation Reactions: Roles of Structural Defects and Stability*, ACS Catal., 2012, vol. 2, no. 10, pp. 2060–2065.
- [81] Shahid S. & Nijmeijer K., *High pressure gas separation performance of mixed-matrix polymer membranes containing mesoporous Fe(BTC)*, J. Memb. Sci., 2014, vol. 459, pp. 33–44.
- [82] Babu K. F., Kulandainathan M. A. Katsounaros I., Rassaei L., Burrows A. D., Raithby P. R. & Marken, F., *Electrocatalytic activity of BasoliteTM F300 metal-organic-framework structures*, Electrochemistry Communications, 2010, vol. 12, no. 5, pp. 632–635.
- [83] Castañeda Ramirez A. A., Nicolás Antúnez J., Maubert Franco A. M., Rojas García E. & Lopez Medina R., *Novedoso material compuesto basado en nanotubos de carbono incorporados en Estructuras Metal-Orgánicas para la foto-reducción de CO₂*, Rev. Tendencias en Docencia e Investig. en Química, 2017, vol. 3, pp. 520–528,
- [84] Castañeda Ramírez A. A., *Incorporación de nanotubos de carbono en estructuras metal-orgánicas para el almacenamiento de hidrógeno*, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, 2017.
- [85] Castañeda A. A., Rojas Gracia E. & Maubert Franco A. M., *Efecto Del Método de Síntesis y Activación de la MOF HKUST-1 en el Almacenamiento de Hidrógeno*, Rev. Tendencias en Docencia e Investigación en Química, 2016,

vol. 2, pp. 166–177.

- [86] Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., & Garcia H., *Aerobic oxidation of cycloalkenes catalyzed by iron metal organic framework containing N-hydroxyphthalimide*, J. Catal., 2012, vol. 289, pp. 259–265.
- [87] Sigma Aldrich, *Basolite® F300 by BASF*, Merch, 2016. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/690872?lang=es®ion=MX>.
- [88] Noval V., Ochoa Puentes C. & Carriazo J., *Magnetite (Fe₃O₄): An inorganic structure with many applications for heterogeneous catalysis*, Rev. Colomb. Quim. 2016, vol. 46 no. 1, pp. 42-59.
- [89] D. P. Kozlenko, Dubrovinsky L.S., Kichanov S.E., Lukin E. V., Cerantola V., Chumakov A. I. & Savenko B. N., *Magnetic and electronic properties of magnetite across the high pressure anomaly*, Sci. Rep., 2019, vol. 9, no. 1, pp. 1–9.
- [90] J. Xu, Yang H., Fu W., Du K., Sui Y., Chen J., Zeng Y., Li M. & Zou G., *Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method*, J. Magn. Magn. Mater., 2007, vol. 309, no. 2, pp. 307–311.
- [91] Yu B. Y. & Kwak S. Y., *Assembly of magnetite nanocrystals into spherical mesoporous aggregates with a 3-D wormhole-like pore structure*, J. Mater. Chem., 2010, vol. 20, no. 38, pp. 8320–8328.
- [92] Friák M., Schindlmayr A. & Scheffler M., *Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite*, New J. Phys., 2007, vol. 9, no. 1, pp. 5–5.
- [93] Zhang J, Lin S, Han M, Su Q, Xia L & Hui Z. *Adsorption Properties of Magnetic Magnetite Nanoparticle for Coexistent Cr(VI) and Cu(II) in Mixed Solution*. Water. 2020, vo.12, no. 2 pp. 446-459
- [94] Petrova T. M., Fachikov L., & Hristov J., *The magnetite as adsorbent for some hazardous species from aqueous solutions: A review*, International Review of Chemical Engineering, 2011, vol. 3, no. 2, pp.134-152.
- [95] Dib F. I., Mohamed D. E., Shamy O. A. & Mishrif M. R., *Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal*, Egypt. J. Pet., . 2020, vol. 29, no. 1, pp. 1–7.
- [96] Chen W., Xiao H., Xu H., Ding T. & Gu Y., *Photodegradation of methylene blue by TiO₂-Fe₃O₄-bentonite magnetic nanocomposite*, Int. J. Photoenergy, 2015, vol. 2015, pp. 1-7.
- [97] Castañeda Ramírez A. A., Jurado Flores M., Matz O., Calatayud M., Rojas García E. & Maubert Franco A., *Hydrogen adsorption in Metal-Organic Frameworks Cu-BTC and Fe-BTC: A comparative theoretical study*. J. Phys. Conf. Ser., 2019, vol. 1221, pp. 12016,

- [98] Hasan Z. & Jhung S. H., *Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions*, J. of Hazard. Mater., 2015, vol. 283, pp. 329–339.
- [99] Hasan Z., Jeon J. & Jhung S. H., *Adsorptive removal of naproxen and clofibric acid from water using metal-organic frameworks*, J. Hazard. Mater., 2012, vol. 209, pp. 151–157.
- [100] Hasan Z., Choi E. & Jhung S. H., *Adsorption of naproxen and clofibric acid over a metal-organic framework MIL-101 functionalized with acidic and basic groups*, Chem. Eng. J., 2013, vol. 219, pp. 537–544.
- [101] Bhadra B. N., Ahmed I., Kim S. & Jhung S. H., *Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon*, Chem. Eng. J., 2017, vol. 314, pp. 50–58.
- [102] Zheng X., Wang J., Xue X., Liu W., Kong Y., Cheng R. & Yuan D. *Facile synthesis of Fe₃O₄@MOF-100(Fe) magnetic microspheres for the adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution*, Environ. Sci. Pollut. Res., 2018, vol. 25, no. 31, pp. 31705–31717.
- [103] Li S., Cui J., Wu X., Zhang X., Hu Q. & X. Hou, *Rapid in situ microwave synthesis of Fe₃O₄@MIL-100(Fe) for aqueous diclofenac sodium removal through integrated adsorption and photodegradation*, J. Hazard. Mater., 2019, vol. 373, pp. 408–416.
- [104] Alghamdi A. A., Al-Odayni A. B., Saeed W. S., Al-Kahtani A., Alharthi F. A. & Aouak T., *Efficient adsorption of lead (II) from aqueous phase solutions using polypyrrole-based activated carbon*, Materials (Basel), 2019, vol. 12, no. 12, pp. 1–16.
- [105] Dada A. O., Olalekan A. P., & Olatunya A. M., *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk*, IOSR J. Appl. Chem., 2012, vol. 3, no. 1, pp. 2278–5736.
- [106] Zaporozhets O., Petruniok N. & Sukhan V., *Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate*, Talanta. 1999, vol.15, no. 4, pp. 865–873.
- [107] Veli S. & Alyüz B., *Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay*, J. Hazard. Mater., 2007, vol. 149, no. 1, pp. 226–233.
- [108] Abbasi A., Moradpour T. & van Hecke K., *A new 3D cobalt (II) metal-organic framework nanostructure for heavy metal adsorption*, Inorganica Chim. Acta, 2015, vol. 430, pp. 261–267.
- [109] Vu T. A., Le G. H., Dao C. D., Dang L. Q., Nguyen K. T., Nguyen Q. K., Dang P. T., Tran T. K., Duong Q. T., Nguyena T. V. & Leed G. D., *Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption using novel MIL-53(Fe) as a highly efficient adsorbent*, RSC Adv., 2015, vol. 5, no. 7, pp. 5261–5268.

- [110] Jian M., Liu B., Zhang G., Liu R. & Zhang X., *Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 2015, vol. 465, pp. 67–76.
- [111] M. Massoudinejad, Ghaderpoori M., Shahsavani A., Jafari A., Kamarehie B., Ghaderpoury A., Amini M. M., *Ethylenediamine-functionalized cubic ZIF-8 for arsenic adsorption from aqueous solution: Modeling, isotherms, kinetics and thermodynamics*, J. Mol. Liq., 2018, vol. 255, pp. 263–268.
- [112] Huo J. B., Xu L., Yang J. C. E., Cui H. J., Yuan B. & Fu M. L., *Magnetic responsive Fe₃O₄-ZIF-8 core-shell composites for efficient removal of As(III) from water*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 2018, vol. 539, pp. 59–68.
- [113] Min X., Yang W., Hui Y. F., Gao C. Y., Dang S. & Sun Z. M., *Fe₃O₄@ZIF-8: a magnetic nanocomposite for highly efficient UO₂²⁺ adsorption and selective UO₂²⁺/Ln³⁺ separation*, Chem. Commun., 2017, vol. 53, no. 30, pp. 4199–4202.
- [114] Wu Y., Li B., Wang X., Yu S., Pang H., Liu Y., Liu X. & Wang X., *Magnetic metal-organic frameworks (Fe₃O₄@ZIF-8) composites for U(VI) and Eu(III) elimination: simultaneously achieve favorable stability and functionality*, Chem. Eng. J., 2019, vol. 378, pp. 122105.
- [115] Zhang T., Zhang T., Zhang X., Yan X., Kong L., Zhang G., Liu H., Qiu J., Yeung K., *Synthesis of Fe₃O₄@ZIF-8 magnetic core-shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor*, Chem. Eng. J., 2013, vol. 228, pp. 398–404.
- [116] Pang F., He M. & Ge J., *Controlled Synthesis of Fe₃O₄/ZIF-8 Nanoparticles for Magnetically Separable Nanocatalysts*, Chem. - A Eur. J., 2015, vol. 21, no. 18, pp. 6879–6887.
- [117] Schejn A., Mazet T., Falk V., Balan L., Aranda L., Medjahdib G. & Schneider R., *Fe₃O₄@ZIF-8: Magnetically recoverable catalysts by loading Fe₃O₄ nanoparticles inside a zinc imidazolate framework*, Dalt. Trans., 2015, vol. 44, no. 22, pp. 10136–10140.
- [118] Chen G., Yu B., Lu C., Zhang H., Shen Y. & Cong H., *Controlled synthesis of Fe₃O₄@ZIF-8 nanoparticles for drug delivery*, Cryst Eng Comm, 2018, vol. 20, no. 46, pp. 7486–7491.
- [119] Zou Z., Wang S., Jia J., Xu F., Long Z. & Hou X., *Ultrasensitive determination of inorganic arsenic by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry using Fe₃O₄@ZIF-8 nanoparticles for preconcentration*, Microchem. J., 2016, vol. 124, pp. 578–583.
- [120] Hou C., Zhao D., Wang Y., Zhang S. & Li S., *Preparation of magnetic Fe₃O₄/PPy@ZIF-8 nanocomposite for glucose oxidase immobilization and used as glucose electrochemical biosensor*, J. Electroanal. Chem., 2018, vol.

822, pp. 50–56.

- [121] Sajjadi S., Khataee A., Soltani R., Bagheri N., Karimi A. & Azar A., *Implementation of magnetic Fe₃O₄@ZIF-8 nanocomposite to activate sodium percarbonate for highly effective degradation of organic compound in aqueous solution*, J. Ind. Eng. Chem., 2018, vol. 68, pp. 406–415.
- [122] Jamali A., Tehrani A., Shemirani F. & Morsali A., *Lanthanide metal–organic frameworks as selective microporous materials for adsorption of heavy metal ions*,” Dalt. Trans., 2016, vol. 45, no. 22, pp. 9193–9200.
- [123] Castañeda Ramírez A. A., Rojas García E., Lujano Torres A., López Medina R., Maubert Franco A. M., *Síntesis de MWCNTs a partir de materiales híbridos metal- orgánicos y su aplicación al almacenamiento de hidrógeno*,” Tendencias en Docencia e Investigación en Química, 2016, vol. 2, pp. 117–182.
- [124] Zhang C., Han C., Sholl D. S. & Schmidt J. R., *Computational Characterization of Defects in Metal-Organic Frameworks: Spontaneous and Water-Induced Point Defects in ZIF-8*, J. Phys. Chem. Lett., 2016, vol. 7, no. 3, pp. 459–464.
- [125] Bhattacharyya S., Pang S. H., Dutzer M. R., Lively R. P., Walton K. S., Sholl D. S. & Nair S., *Interactions of SO₂-containing acid gases with ZIF-8: Structural changes and mechanistic investigations*, J. Phys. Chem. C, 2016, vol. 120, no. 48, pp. 27221–27229.
- [126] Mancuso J. L., Mroz A. M., Le K. N. & Hendon C. H., *Electronic Structure Modeling of Metal-Organic Frameworks*, Chemical Reviews, 2020, vol. 120, no. 16, pp. 8641–8715.
- [127] Howarth A. J., Liu Y., Li P., Li Z., Wang T., Hupp J. & Farha O., *Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks*, Nat. Rev. Mater., 2016, vol. 1, no. 3, pp. 15018.
- [128] Zhang C., Han C., Sholl D. S. & Schmidt J. R., *Computational Characterization of Defects in Metal-Organic Frameworks: Spontaneous and Water-Induced Point Defects in ZIF-8*, J. Phys. Chem. Lett., 2016, vol. 7, no. 3, pp. 459–464.
- [129] Wu H., Chua Y., Krungleviciute V., Tyagi M., Chen P., Yildirim T. & Zhou W., *Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption*, J. Am. Chem. Soc., 2013, vol. 135, no. 28, pp. 10525–10532.
- [130] Audu C. O., Nguyen T., Chang C., Katz J., Mao L., Farha K., Hupp T. & Nguyen T., *The dual capture of AsV and AsIII by UiO-66 and analogues*, Chem. Sci., 2016, vol. 7, no. 10, pp. 6492–6498.
- [131] Semino R., Ramsahye N. A., Ghoufi A. & Maurin G., *Role of MOF surface defects on the microscopic structure of MOF/polymer interfaces: A computational study of the ZIF-8/PIMs systems*, Microporous Mesoporous Mater., 2017, vol. 254, pp. 184–191.

- [132] Hasan Z., Khan N. A. & Jhung S. H., *Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal–organic frameworks*, Chem. Eng. J., 2016, vol. 284, pp. 1406–1413.
- [133] Zhuang S., Cheng R. & Wang J., *Adsorption of diclofenac from aqueous solution using UiO-66-type metal-organic frameworks*, Chem. Eng. J., 2019, vol. 359, pp. 354–362.
- [134] Nguyen D., Le H., Do T., Pham V., Tran D., Ho V., Tran T., Nguyen D., Nguyen T., Bach L., Ha H. & Doan V., *Metal-Organic Framework MIL-53(Fe) as an adsorbent for ibuprofen drug removal from aqueous solutions: Response surface modeling and optimization*, 2019, J. Chem., vol. 2019, pp. 1–12.
- [135] De Lima O. J., Frós A. C., Barros B. S., De Farias A. F., and Kulesza J., *Rapid and efficient electrochemical synthesis of a zinc-based nano-MOF for ibuprofen adsorption*, New J. Chem., 2019, vol. 43, no. 14, pp. 5518–5524.
- [136] Jedynak K., Szczepanik B., Rędzia N., Słomkiewicz P., Kolbus A. & Rogala P., *Ordered Mesoporous Carbons for Adsorption of Paracetamol and Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs: Ibuprofen and Naproxen from Aqueous Solutions*, Water, 2019, vol. 11, no. 5, pp. 1099.
- [137] Bakhtiari N., Azizian S., Alshehri S. M., Torad N. L., Malgras V. & Yamauchi Y., *Study on adsorption of copper ion from aqueous solution by MOF-derived nanoporous carbon*, Microporous Mesoporous Mater., 2015, vol. 217, pp. 173–177.
- [138] Bakhtiari N. & Azizian S., *Adsorption of copper ion from aqueous solution by nanoporous MOF-5: A kinetic and equilibrium study*, J. Mol. Liq., 2015, vol. 206, pp. 114–118.
- [139] Huang Y., Zeng X., Guo L., Lan J., Zhang L. & Cao D., *Heavy metal ion removal of wastewater by zeolite-imidazolate frameworks*, Sep. Purif. Technol., 2018, vol. 194, pp. 462–469.
- [140] Abbas K., Znad H. & Awual M. R., *A ligand anchored conjugate adsorbent for effective mercury(II) detection and removal from aqueous media*, Chem. Eng. J., 2018, vol. 334, pp. 432–443.
- [141] He X., Deng F., Shen T., Yang L., Chen D., Luo J., Luo X., Min X., Wang F., *Exceptional adsorption of arsenic by zirconium metal-organic frameworks: Engineering exploration and mechanism insight*, J. Colloid Interface Sci., 2019, vol. 539, pp. 223–234.
- [142] Wang L., Zhao X., Zhang J. & Xiong Z., *Selective adsorption of Pb (II) over the zinc-based MOFs in aqueous solution-kinetics, isotherms, and the ion exchange mechanism*, Environ. Sci. Pollut. Res., 2017, vol. 24, no. 16, pp. 14198–14206.
- [143] Zhu H., Yuan J., Tan X., Zhang W., Fang M. & Wang X., *Efficient removal of Pb 2+ by Tb-MOFs: identifying the adsorption mechanism through*

- experimental and theoretical investigations, Environ. Sci. Nano*, 2019, vol. 6, no. 1, pp. 261–272.
- [144] Wang K., Gu J. & Yin N., *Efficient Removal of Pb(II) and Cd(II) Using NH₂-Functionalized Zr-MOFs via Rapid Microwave-Promoted Synthesis*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, vol. 56, no. 7, pp. 1880–1887.
- [145] Pan Y., Liu Y., Zeng G., Zhao L. & Lai Z., *Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system*, *Chem. Commun.*, 2011, vol. 47, no. 7, pp. 2071.
- [146] Tang J., Salunkhe R., Liu J., Torad L., Imura M., Furukawa S. & Yamauchi Y., *Thermal Conversion of Core–Shell Metal–Organic Frameworks: A New Method for Selectively Functionalized Nanoporous Hybrid Carbon*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, no. 4, pp. 1572–1580.
- [147] Koh K., Wong A. G. & Matzger A. J., *MOF@MOF: microporous core–shell architectures*, *Chem. Commun.*, 2009, vol. 0, no. 41, pp. 6162.
- [148] Azhar M. R., Abid H. R., Sun H., Periasamy V., Tadé M. O. & Wang S., *One-pot synthesis of binary metal organic frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for enhanced adsorptive removal of water contaminants*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, vol. 490, pp. 685–694.
- [149] Liu H., Ren X. & Chen L., *Synthesis and characterization of magnetic metal–organic framework for the adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution*, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2016, vol. 34, pp. 278–285.
- [150] Ma W., Zhao N., Yang G., Tian L. & Wang R., *Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg–Al–Fe hydrotalcite-like compound*, *Desalination*, 2011, vol. 268, no. 1–3, pp. 20–26.
- [151] Jiménez Cedillo M. J., Olguín M. T., Fall C. & Colin Cruz A., *As(III) and As(V) sorption on iron-modified non-pyrolyzed and pyrolyzed biomass from *Petroselinum crispum* (parsley)*, *J. Environ. Manage.*, 2013, vol. 117, pp. 242–252.
- [152] Abbasi A., Moradpour T. & Van Hecke K., *A new 3D cobalt (II) metal–organic framework nanostructure for heavy metal adsorption*, *Inorganica Chim. Acta*, 2015, vol. 430, pp. 261–267.
- [153] Mahmoud A. & Hoadley A. F., *An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater*, *Water Res.*, 2012, vol. 46, no. 10, pp. 3364–3376.
- [154] Özacar M. & Şengil I. A., *A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust*, *Process Biochem.*, 2005, vol. 40, no. 2, pp. 565–572.
- [155] Barceló I., Solís H. & Cid A., *Guía y antología de fisicoquímica*, Universidad Autónoma Metropolitana. México, 1991.
- [156] Proctor A. & Toro J. F., *The Freundlich Isotherm in Studying Adsorption in Oil*

- Processing*, Bleach. Purifying Fats Oils Theory Pract., 2009, vol. 73, no. 12, pp. 209–219.
- [157] de Franco M. A., de Carvalho C. B., Bonetto M. M., de Pelegrini R. & Féris L. A., *Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling*, J. Clean. Prod., 2018, vol. 181, pp. 145–154,
- [158] González Torres J. C., *VASP, Vienna Ab-Initio Simulation Package*, Tutorial, Universidad Autónoma Metropolitana, 2015. http://www.molphys.org/VASP/vasp_index.html
- [159] Hobday C. L., Woodall C.H., Lennox M.J., Frost M., Kamenev K., Düren T., Morrison C. A. & Moggach S. A., *Understanding the adsorption process in ZIF-8 using high pressure crystallography and computational modelling*, Nat. Commun., 2018, vol. 9, no. 1, pp. 1–9.
- [160] Bhunia M. K., Hughes J. T., Fettingner J. C. & Navrotsky A., *Thermochemistry of Paddle Wheel MOFs: Cu-HKUST-1 and Zn-HKUST-1*, Langmuir, 2013, vol. 29, no. 25, pp. 8140–8145.
- [161] Ding J., Tao K., Li J., Song S. & Sun K., *Cell-specific cytotoxicity of dextran-stabilized magnetite nanoparticles*, Colloids Surfaces B Biointerfaces, 2010, vol. 79, no. 1, pp. 184–190.
- [162] Songvorawit N., Tuitemwong K. & Tuitemwong P., *Single Step Synthesis of Amino-Functionalized Magnetic Nanoparticles with Polyol Technique at Low Temperature*, ISRN Nanotechnol., 2011, vol. 2011, pp. 1–6.
- [163] Khalil M. I., *Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors*, Arab. J. Chem., 2015, vol. 8, no. 2, pp. 279–284.
- [164] Skumiel A., Józefczak A., Timko M., Kopčanský P., Herchl F., Koneracká M., & Tomašovičová N. *Heating effect in biocompatible magnetic fluid*, Int. J. Thermophys., 2007, vol. 28, no. 5, pp. 1461–1469.
- [165] Gasparov L. V., Tanner D. B., Romero D. B., Berger H., Margaritondo G., & Forró L., *Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite*, Phys. Rev. Condens. Matter Mater. Phys., 2000, vol. 62, no. 12, pp. 7939–7944.
- [166] Zhao S., Cao X., Ma Z., Wang Z., Qiao Z., Wang J. & Wang S., *Mixed-Matrix Membranes for CO₂/N₂ Separation Comprising a Poly(vinylamine) Matrix and Metal–Organic Frameworks*, Ind. Eng. Chem. Res., 2015, vol. 54, no. 18, pp. 5139–5148.
- [167] Liu J., He J., Wang L., Li R., Chen P., Rao X., Deng L., Rong L., & Lei J. *NiO-PTA supported on ZIF-8 as a highly effective catalyst for hydrocracking of Jatropha oil*, Sci. Rep., 2016, vol. 6, no. 1, pp. 23667.
- [168] Zhang Y., Jia Y. & Hou L., *Synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 on*

- polyester fiber for PM2.5 removal*, RSC Adv., 2018, vol. 8, no. 55, pp. 31471–31477.
- [169] Tanaka S., Fujita K., Miyake Y., Miyamoto M., Hasegawa Y., Makino T., Van der Perre S., Saint Remi J., Van Assche T., Baron G. V. & Denaye J. F., *Adsorption and Diffusion Phenomena in Crystal Size Engineered ZIF-8 MOF*, J. Phys. Chem. C, 2015, vol. 119, no. 51, pp. 28430–28439.
- [170] Jiang X., Chen H. Y., Liu L. L., Qiu L. G. & Jiang X., *Fe₃O₄ embedded ZIF-8 nanocrystals with ultra-high adsorption capacity towards hydroquinone*, J. Alloys Compd., 2015, vol. 646, pp. 1075–1082.
- [171] Thommes M., Kaneko K., Neimark A., Olivier J., Rodriguez Reinoso F., Rouquerol J. & Sing K. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem., 2015, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069.
- [172] Liu S., Sun L., Xu F., Zhang J., Jiao C., Li F., Li Z., Wang S., Wang Z., Jiang X., Zhou H., Yang L., Schick C., *Nanosized Cu-MOFs induced by graphene oxide and enhanced gas storage capacity*, Energy Environ. Sci., 2013, vol. 6, no. 3, pp. 818.
- [173] Sun C. Y., Qin C., Wang X., Yang G., Shao K., Lan Y., Su Z., Huang P., Wang C. & Wang E. *Zeolitic Imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle*. Dalton Trans., 2012, vol. 41, no. 23, pp. 6906–6909.
- [174] Kida K., Okita M., Fujita K., Tanaka S. & Miyake Y., *Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution*, Cryst. Eng. Comm., 2013, vol. 15, no. 9, pp. 1794–1801.
- [175] Eirasa D., Labreche Y. & Pessan L. A., *Ultem®/ZIF-8 mixed matrix membranes for gas separation: Transport and physical properties*, Mater. Res., 2016, vol. 19, no. 1, pp. 220–228.
- [176] Regazzoni A. E., *Formación de Magnetita (Fe₃O₄) en Medios Acuosos y Propiedades de la Interfaz Magnetita/Solución*, Comisión Nacional De Energía Atómica, Buenos Aires, República de Argentina, 1984.
- [177] Wu C. S., Xiong Z. H., Li C. & Zhang J. M., *Zeolitic imidazolate metal organic framework ZIF-8 with ultra-high adsorption capacity bound tetracycline in aqueous solution*, RSC Adv., 2015, vol. 5, no. 100, pp. 82127–82137.
- [178] Ding Y., Xu Y., Ding B., Li Z., Xie F., Zhang F., Wang H., Liu J. & Wang X., *Structure induced selective adsorption performance of ZIF-8 nanocrystals in water*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 2017, vol. 520, pp. 661–667.
- [179] Lei Y., Gan M., Ma L., Jin M., Zhang X., Fu G., Yang P. & Yan M., *Synthesis of nitrogen-doped porous carbon from zeolitic imidazolate framework-67 and phenolic resin for high performance supercapacitors*, Ceramics International, 2017, vol. 43, no. 8, pp. 6502–6510.

- [180] Han L., Zeman M. & Smets A. H., *Raman study of laser-induced heating effects in free-standing silicon nanocrystals*, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no. 18, pp. 8389–8397.
- [181] Lin K., Adhikari A. K., Ku C., Chiang C. & Kuo H., *Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, no. 18, pp. 13865–13871.
- [182] Yakovenko A. A., Reibenspies J. H., Bhuvanesh N. & Zhou H. C., *Generation and applications of structure envelopes for porous metal–organic frameworks*, *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, vol. 46, no. 2, pp. 346–353.
- [183] Hendon C. H. & Walsh A., *Chemical principles underpinning the performance of the metal–organic framework HKUST-1*, *Chem. Sci.*, 2015, vol. 6, no. 7, pp. 3674–3683.
- [184] Rojas García E., Medina R. L., Lozano M. M., Hernández Pérez I., Valero M. J., & Maubert Franco A., *Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron-Benzenetricarboxylate*, *Materials*, 2014, vol. 7, no. 12, pp. 8037–8057.
- [185] Opanasenko M., Dhakshinamoorthy A., Čejka J. & Garcia H., *Deactivation Pathways of the Catalytic Activity of Metal-Organic Frameworks in Condensation Reactions*, *Chem. Cat. Chem.*, 2013, vol. 5, no. 6, pp. 1553–1561.
- [186] Li L., Liu X. L., Geng H. Y., Hu B., Song G. W. & Xu Z. S., *A MOF/graphite oxide hybrid (MOF: HKUST-1) material for the adsorption of methylene blue from aqueous solution*, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, no. 35, pp. 10292–10299.
- [187] Prestipino C., Regli L., Vitillo J. G., Bonino F., Damin A., Lamberti C., Zecchina A., Solari P. L., Kongshaug K. O. & Bordiga S., *Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: Spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates*, *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, no. 5, pp. 1337–1346.
- [188] Kim H. K., Yun W. S., Kim M. B., Kim J. Y., Bae Y. S., Lee J. D. & Jeong N. C., *A Chemical Route to Activation of Open Metal Sites in the Copper- Based Metal – Organic Framework Materials HKUST - 1 and Cu-MOF - 2,* 2015, vol. 222, no. i, pp. 1–8.
- [189] García Martínez D. C. *Degradación fotocatalítica de colorantes usando nanoparticulas de titania soportadas en materiales Metal-orgánicos basados en hierro*, Tesis de Maestria, Universidad Autónoma Metropolitana, 2018.
- [190] Opanasenko M., Dhakshinamoorthy A., Hwang Y. K., Chang J. S., Garcia H., & Čejka J., *Superior Performance of Metal-Organic Frameworks over Zeolites as Solid Acid Catalysts in the Prins Reaction: Green Synthesis of Nopol*, *Chem. Sus. Chem*, 2013, vol. 6, no. 5, pp. 865–871.

- [191] Cleaves H. J., Isoelectric Point, *Encyclopedia of Astrobiology*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 858–858.
- [192] Josefina N., *Marcos metálicos orgánicos (MOF)*, Sigma-Aldrich, 2009. <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/metal-organic-frameworks.html>.
- [193] Petit C. & Bandoz T. J., *MOF-Graphite Oxide Composites: Combining the Uniqueness of Graphene Layers and Framework of MOF*, *Adv. Mater.*, 2009, vol. 21, pp. 4753–4757.
- [194] Jahan M., Liu Z. & Loh K. P., *A Graphene Oxide and Copper-Centered Metal Organic Framework Composite as a Tri-Functional Catalyst for HER, OER, and ORR*, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, no. 43, pp. 5363–5372.
- [195] Neti V., *MOF-177/graphene composite as a selective sensor for nitro aromatic compounds*, *MRS Proc.*, 2015, vol. 1794, no. 10, pp. 1–7.
- [196] Qadir N., Said S. A. M. & Bahaidarah H. M., *Structural stability of metal organic frameworks in aqueous media – Controlling factors and methods to improve hydrostability and hydrothermal cyclic stability*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, vol. 201, pp. 61–90.
- [197] Luo Z., Fan S., Liu J., Liu W., Shen X., Wu C., Huang Y., Huang G., Huang H., & Zheng M., *A 3D stable metal-organic framework for highly efficient adsorption and removal of drug contaminants from Water*, *Polymers.*, 2018, vol. 10, no. 2, pp. 12–18.
- [198] Mota F. L., Carneiro A. P., Queimada A. J., Pinho S. P. & Macedo E. A., *Temperature and solvent effects in the solubility of some pharmaceutical compounds: Measurements and modeling*, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2009, vol. 37, no. 3–4, pp. 499–507.
- [199] Zhuang S., Cheng R. & Wang J., *Adsorption of diclofenac from aqueous solution using UiO-66-type metal-organic frameworks*, *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 359, pp. 354–362.
- [200] Baccar R., Sarrà M., Bouzid J., Feki M. & Blánquez P., *Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product*, *Chem. Eng. J.*, 2012, vol. 211–212, pp. 310–317.
- [201] Liu W., Shen X., Han Y., Liu Z., Dai W., Dutta A., Kumar A. & Liu J. *Selective adsorption and removal of drug contaminants by using an extremely stable Cu(II)-based 3D metal-organic framework*, *Chemosphere*, 2019, vol. 215, pp. 524–531.
- [202] Czech B., *The sorption of the nonsteroidal anti-inflammatory drugs diclofenac and naproxen onto UV and/or H2O2 treated MWCNT-COOH and MWCNT-OH*, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, no. 111, pp. 110383–110392.
- [203] Ali I., Kon'kova T., Kasianov V., Rysev A., Panglish S., Mbianda X.Y., Habila M., AlMasoud N., *Preparation and characterization of nano-structured*

- modified montmorillonite for dioxidine antibacterial drug removal in water*, Journal of Molecular Liquids, 2021, vol. 331, pp. 115770.
- [204] Phasuphan W., Praphairaksit N. & Imyim A., *Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber*, J. Mol. Liq., 2019, vol. 294, no. 15, pp. 111554.
- [205] Seo P. W., Bhadra B. N., Ahmed I., Khan N. A. & Jhung S. H., *Adsorptive Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Water with Functionalized Metal-organic Frameworks: Remarkable Adsorbents with Hydrogen-bonding Abilities*, Sci. Rep., 2016, vol. 6, pp. 1–11.
- [206] Subramanyam B. & Ashutosh D., *Adsorption isotherm modeling of phenol onto natural soils-Applicability of various isotherm models*, Int. J. Environ. Res., 2012, vol. 6, no. 1, pp. 265–276.
- [207] Cheetham A. K., Bennett T. D., Coudert F. X. & Goodwin A. L., *Defects and disorder in metal organic frameworks*, Dalton Transactions, 2016, vol. 45, no. 10, pp. 4113–4126.
- [208] Nguyen H. T., Tu T. N., Nguyen M. V., Lo H. N., Furukawa H., Nguyen N. N. & Nguyen D., *Combining Linker Design and Linker-Exchange Strategies for the Synthesis of a Stable Large-Pore Zr-Based Metal-Organic Framework*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, vol. 10, no. 41, pp. 35462–35468.
- [209] Inglezakis V. J. & Zorpas A. A., *Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems*, Desalin. Water Treat., 2012, vol. 39, no. 1–3, pp. 149–157.
- [210] Zhou C., Cao L., Wei S., Zhang Q. & Chen L., *A first principles study of gas adsorption on charged CuBTC*, Comput. Theor. Chem., 2011, vol. 976, no. 1, pp. 153–160.
- [211] Gil A., Olivo M., Casanova R., Mendiadua J., Rueda F., Rodríguez A. & NgLee Y., *Síntesis, caracterización y pruebas catalíticas de filosilicatos de hierro en la síntesis de alcoholes superiores*, Rev. Latinoam. Metal. y Mater., 2002, vol. 22, no. 2, pp. 33–39.
- [212] Li Y. H., Ding J., Luan Z., Di Z., Zhu Y., Xu C., Wu D. & Wei B., *Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes*, Carbon N. Y., 2003, vol. 41, no. 14, pp. 2787–2792.
- [213] Li X., Gao X., Ai L. & Jiang J., *Mechanistic insight into the interaction and adsorption of Cr(VI) with zeolitic imidazolate framework-67 microcrystals from aqueous solution*, Chem. Eng. J., 2015, vol. 274, pp. 238–246.
- [214] Ho Y. S., *Review of second-order models for adsorption systems*, J. Hazard. Mater., 2006, vol. 136, no. 3, pp. 681–689.
- [215] Hussain A., Ghafoor A., Haq M. & Nawaz M., *Application of the Langmuir and Freundlich Equations for P Adsorption Phenomenon in Saline-Sodic Soils*, Int.

- J. Agric. Biol., 2017, vol. 8530, pp. 5–3.
- [216] Bullen J.C., Saleesongsom S., Gallagher K. & Weiss D.J., *A Revised Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Adsorption, Sensitive to Changes in Adsorbate and Adsorbent Concentrations*. Langmuir. 2021, vol. 16, no 10, pp. 3189–3201.
- [217] Leng F., Wang W., Zhao X. J., Hu X. L. & Li Y. F., *Adsorption interaction between a metal–organic framework of chromium–benzenedicarboxylates and uranine in aqueous solution*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 2014, vol. 441, pp. 164–169.
- [218] N. A. H. M. Nordin, A. F. Ismail, and N. Yahya, “Zeolitic imidazole framework 8 decorated graphene oxide (ZIF-8/GO) mixed matrix membrane (MMM) for CO₂/CH₄ separation,” *J. Teknol.*, vol. 79, no. 1–2, pp. 59–63, 2017, doi: 10.11113/jt.v79.10438.
- [219] Malekmohammadi M., Fatemi S., Razavian M. & Nouralishahi A., *A comparative study on ZIF-8 synthesis in aqueous and methanolic solutions: Effect of temperature and ligand content*, Solid State Sci., 2019, vol. 91, pp. 108–112.
- [220] Park K. S., Ni Z., Côté P., Choi J., Huang R., Uribe F. J., Chae H. K., O’Keeffe M. & Yaghi O. M., *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2006, vol. 103, no. 27, pp. 10186–10191.
- [221] Li, W. J., Yang, G., Terzis, A., Mukherjee, S., He, C., An, X. T., Wu, J. Y., Weigand, B. & Fischer, R. A., *In Situ Tracking of Wetting-Front Transient Heat Release on a Surface-Mounted Metal–Organic Framework*. Adv. Mater. 2021, vol. 33, pp. 2006980.
- [222] Amin M., *What are all possible reasons for the peak shift in X-Ray Diffraction?*, Research Gate, 2015, <https://www.researchgate.net/post/What-are-all-possible-reasons-for-the-peak-shift-in-X-Ray-Diffraction>
- [223] Taheri M., Enge T. G. & Tsuzuki T., *Water stability of cobalt doped ZIF-8: a quantitative study using optical analyses*, Mater. Today Chem., 2020, vol. 16, p. 100231.
- [224] Zhang H., Zhao M. & Lin Y. S., *Stability of ZIF-8 in water under ambient conditions*, Microporous Mesoporous Mater., 2019, vol. 279, pp. 201–210.
- [225] Burtch N. C., Jasuja H. & Walton K. S., *Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks*, Chem. Rev. 2014, vol. 114, no. 20, pp. 10575–10612.
- [226] Pang S. H., Han C., Sholl D. S., Jones C. W. & Lively R. P., *Facet-specific stability of ZIF-8 in the presence of acid gases dissolved in aqueous solutions*, Chem. Mater., 2016, vol. 28, no. 19, pp. 6960–6967.
- [227] Banerjee R., Phan A., Wang B., Knobler C., Furukawa H., O’keeffe M., Yaghi

- O. M., *Supporting Online Material for High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture*, Science, 2008, vol. 309, no. 5865, pp. 939–943.
- [228] ACS Material, *Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67)*, California, 2017. www.acsmaterial.com.
- [229] Zhang J., Zhang T., Yu D., Xiao K. & Hong Y., *Transition from ZIF-L-Co to ZIF-67: a new insight into the structural evolution of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) in aqueous systems*, Cryst. Eng. Comm., 2015, vol. 17, no. 43, pp. 8212–8215.
- [230] Kecili R. & Hussain C. M., *Mechanism of adsorption on nanomaterials*, Nanomaterials in Chromatography, Chapter 4, 2018, pp. 89–115.
- [231] Li L., Wu L., Ya Q., Ke S., Zhang K., Fan R., Liang L., Ke K., & Mao, Le B. *Controllable preparation and drug loading properties of core-shell microspheres Fe₃O₄@MOFs/GO*, Materials Letters, 2016, vol. 162, pp. 207–210.
- [232] Katiyar R., Kumar Patel A., Nguyen T., Singhanian R., Chen C., Dong C., *Adsorption of copper (II) in aqueous solution using biochars derived from Ascophyllum nodosum seaweed*, Bioresource Technology, 2021, vol. 328, pp. 124829.
- [233] Li J., Wang X., Zhao G., Chen C., Chai Z., Alsaedi A., Hayat T. & Wang X., *Metal-organic framework-based materials: Superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions*, Chemical Society Reviews, 2018, vol. 47, no. 7. Royal Society of Chemistry, pp. 2322–2356.
- [234] Youn H. K., Kim J. & Ahn W. S., *MWCNT synthesis over Fe-BTC as a catalyst/carbon source via CVD*, Mater. Lett., 2011, vol. 65, no. 19–20, pp. 3055–3057.
- [235] Alvarez Valencia L. A., *Mecanismo de adsorción de iones fluoruro en M²⁺ – Clinoptilolita (M = Fe, Mg y Ca) presentes en aguas subterráneas*, Universidad Autónoma Metropolitana, 2020.
- [236] Abu Tarboush B. J., Chouman A., Jonderian A., Ahmad M., Hmadeh M. & Al-Ghoul M., *Metal-Organic Framework-74 for Ultratrace Arsenic Removal from Water: Experimental and Density Functional Theory Studies*, ACS Appl. Nano Mater., 2018, vol. 1, no. 7, pp. 3283–3292.
- [237] Xu R., Ji Q., Zhao P., Jian M., Xiang C., Hu C., Zhang G., Tang C., Liu R., Zhang X. & Qu J., *Hierarchically porous UiO-66 with tunable mesopores and oxygen vacancies for enhanced arsenic removal*, J. Mater. Chem. A, 2020, vol. 8, no. 16, pp. 7870–7879.
- [238] Sun B., Kayal S. & Chakraborty A., *Study of HKUST (Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate, Cu-BTC MOF)-1 metal organic frameworks for CH₄ adsorption: An experimental Investigation with GCMC (grand canonical Monte-carlo)*

simulation, Energy, 2014, vol. 76, pp. 419–427.

- [239] Karagiari O., Lalonde M. B., Bury W., Sarjeant A. A., Farha O. K. & Hupp J. T., *Opening ZIF-8: A catalytically active zeolitic imidazolate framework of sodalite topology with unsubstituted linkers*, J. Am. Chem. Soc., 2012, vol. 134, no. 45, pp. 18790–18796.