

Información Importante

La Universidad Santo Tomás, informa que el(los) autor(es) ha(n) autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea de la Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento, para todos los usos que tengan **finalidad académica**, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le dé crédito al trabajo de grado y a su autor.

De conformidad con lo establecido en el Artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, la Universidad Santo Tomás informa que “los derechos morales sobre documento son propiedad de los autores, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.”

**Bibliotecas Bucaramanga
Universidad Santo Tomás**

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE ESTRUCTURAS SÓLIDAS
TIPO MOF'S EN REACCIONES DE FOTODEGRADACIÓN**

SHIRLEY STHEPHANIE NORIEGA HERNÁNDEZ

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISION DE INGENIERIAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA**

2016

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE ESTRUCTURAS SÓLIDAS
TIPO MOF'S EN REACCIONES DE FOTODEGRADACIÓN**

SHIRLEY STHEPHANIE NORIEGA HERNÁNDEZ

Trabajo de grado para optar el título de Químico Ambiental

Director del Proyecto

NELSON J. CASTELLANOS

Doctor en Química

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISION DE INGENIERIAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA**

2016

*Dedico este logro tan importante para mi vida
A Dios por ser mi mayor fortaleza y perseverancia en cada uno de los obstáculos
para lograr cada una de mis sueños y metas propuestas.*

*A mis dos madres Claudia Meneses y Ana Isabel Noriega Por ser ese Pilar en mi
formación como persona, me siento privilegiada de contar con dos mamás que me
apoyan y me brindan su amor de muchas formas, cada una de ellas son mi motor
y Orgullo con sus ejemplos y sacrificios que realizaban a diario para sacarme
adelante y a ellas les debo lo que soy hoy en día.*

*A mis abuelitos Samuel Meneses y Edelmira Noriega por ser esos seres
ejemplares, trabajadores y luchadores que con sus enseñanzas, cuidados y su
valiosa compañía me demuestran todos los días que no hay cosas imposibles y
que el amor no tiene límites.*

*A mis tías, tíos y demás familiares por darme el apoyo necesario y acompañarme
siempre.*

“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber”.

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Mi mayor gratitud va dirigida al Todo poderoso porque sin el nada de esto hubiera sido posible, por otorgarme el don de la vida y demostrarme que a pesar de los obstáculos para el nada es imposible y darme la fortaleza necesaria para salir adelante a lo largo de la carrera y permitirme conocer nuevas experiencias en la formación como profesional.

A mi director de proyecto el Dr. Nelson Castellanos por darme la oportunidad de desarrollar esta investigación y de formar parte de su grupo de trabajo, por todo su apoyo, dedicación, comprensión y confianza depositada en mí el cual hizo posible la realización de este proyecto.

A mi codirector Hernando Camargo por ayudarme, colaborarme con la culminación de este trabajo, por el apoyo y tiempo dedicado siempre que lo necesitaba estuvo presente.

*Al grupo de investigación **GINMEA** por permitirme participar en cada uno de los procesos de investigación.*

A la Universidad Santo Tomas por otorgarme la financiación presupuestal del proyecto y facilitarme la compra de materiales y reactivos para su ejecución.

A cada uno de mis compañeros de clases les agradezco por cada uno de los buenos y malos momentos vividos que nos hicieron crecer como personas y formarnos como profesionales.

A los auxiliares del laboratorio que de una u otra manera me colaboraron al prestarme materiales durante largas jornadas de trabajo.

Finalmente a mis madres, familiares y amigos gracias por el apoyo incondicional, la paciencia y el cariño recibidos, sus consejos para salir adelante siendo la fortaleza para nunca desistir y continuar día a día con mis más grandes anhelos.

TABLA DE CONTENIDO

Pág.

INTRODUCCIÓN	17
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
1.2 JUSTIFICACIÓN	20
1.3 OBJETIVOS	22
1.3.1 Objetivo general	22
1.3.2 Objetivos específicos.....	22
2. MARCO REFERENCIAL	23
2.1 Procesos fotocatalíticos	23
2.2 Estructuras metal orgánicas (MOF's)	25
2.2.1 Estructura del MOF's.....	26
2.2.2 Antecedentes y estructura de UIO-66-NH ₂	27
2.2.3 Antecedentes y estructura del MOF MIL-125	30
2.2.4 Antecedentes y estructura de MIL-125-NH ₂	32
2.3 Contaminantes emergentes	34
2.3.1 Sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na)	37
2.3.2 Rojo congo	40
3. DISEÑO METODOLÓGICO	42
3.1 Condiciones analíticas y experimentales para el seguimiento y la degradación del colorante orgánico rojo congo	42

3.2	Condiciones analíticas y experimentales para el seguimiento y la degradación de la sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na).....	43
3.3	Estudio de la degradación fotocatalítica del colorante orgánico rojo congo y la sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na) en presencia de 3 catalizadores tipo MOFs de titanio.	44
3.4	Desarrollo de reacciones de reúso con los catalizadores previamente utilizado.	44
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1	Degradación fotocatalítica de rojo congo.....	46
4.1.1	Análisis por Espectroscopia UV-Vis y curva de calibración	46
4.1.2	Evaluación de la capacidad de remoción del rojo Congo por fisisorción .	48
4.1.3	Degradación fotocatalítica de rojo Congo por catalizadores tipo MOFs ..	50
4.1.4	Reciclaje y reutilización de los catalizadores tipo MOFs en reacciones de fotodegradación de rojo congo.....	54
4.2	Degradación fotocatalítica de la sal sódica de Ibuprofeno (IBP-Na) 56	
4.2.1	Análisis por Espectroscopia UV-Vis y curva de calibración de IBP-Na ...	56
4.2.2	Degradación fotocatalítica de IBP-Na por catalizadores tipo MOFs	57
4.2.3	Reciclaje y reutilización de los catalizadores tipo MOFs en reacciones de fotodegradación de IBP-Na.....	62
5.	CONCLUSIONES	64
	BIBLIOGRAFIA	65

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. La actividad fotocatalítica de UiO-66-NH ₂ para las transformaciones orgánicas.	28
Tabla 2. Concentraciones farmacéuticas detectadas en aguas residuales de varias plantas de tratamiento de aguas residuales antes y después del tratamiento. ⁹⁰	36
Tabla 3. Propiedades superficiales de los sólidos MIL-125-NH ₂ , MIL-125 y UiO-66-NH ₂ obtenidos por el método de fisisorción de Nitrógeno ³⁸ .	49
Tabla 4. Análisis cinético para la foto-degradación de rojo congo por estructuras tipo MOFS	53

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Mecanismo general del proceso de Fotocatálisis en Semiconductores. (a) Fotogeneración del par electrón/hueco; (b) Reducción del aceptor de electrones; (c) Oxidación del donador de electrones en la superficie del semiconductor; (d) y (e) Proceso de recombinación electrón-hueco.	23
Figura 2. Montaje del fotoreactor empleado	24
Figura 3. Ejemplo de la estructura del Metal Organic Frameworks ³⁸	25
Figura 4. Estructura del MOF-5 y su topología. Adaptado de la referencia 66	26
Figura 5. Estructura del UIO-66-NH ₂ ⁵⁸ .	27
Figura 6. Mecanismo foto catalítico de UIO-66-NH ₂ .	30
Figura 7. Estructura química del MIL-125. Figura adaptada de la referencia 40	30
Figura 8. Imagen del MIL-125 en un capilar lleno de alcohol bencílico, antes y después de la irradiación UV. ⁴⁰	31
Figura 9. Estructura tridimensional de MIL-125-NH ₂ (a) octaédrica y (b) tetraédrica ⁷⁴ .	32
Figura 10. Espectro UV/Vis de a) MIL-125 y b) MIL-125-NH ₂ . Figura adaptada de la referencia 41	32
Figura 11. La cantidad de HCOO ⁻ producido como una función del tiempo de irradiación sobre a) NH ₂ -MIL-125, b) MIL-125), c) una mezcla de TiO ₂ y H ₂ ATA (19 mg + 32 mg), y d) Irradiación de luz visible sin catalizador. Las soluciones se irradiaron usando una lámpara de Xe con filtros que producen luz en el intervalo de 420-800 nm. Fotocatalizadores: 50 mg, MeCN / TEOA (5: 1), el volumen de solución: 60 ml. Figura adaptada de la referencia 41.	33

Figura 12. Producción de hidrógeno fotocatalítico con MIL-125-NH ₂ por el mecanismo de LCCT ⁴³ .	34
Figura 13. Las fuentes de los contaminantes emergentes en el agua ⁸²	35
Figura 14. Estructura química de los isómeros R y S de la sal sódica del ibuprofeno ((R,S)-3-(4-isobutilfenil)but-1-en-2-olato de sodio) (C ₁₃ H ₁₇ NaO ₂) ¹⁹	37
Figura 15. Productos observados en la degradación fotocatalítica de ibuprofeno. Formación de productos de la cadena lateral, e intermediarios del rompimiento del anillo ⁴⁷ .	38
Figura 16. Estructura química del rojo congo (3,3'-[[1,1'-bifenil]-4,4'-diibis(azo)]bis(4-aminonaftaleno-1-sulfonato) de sodio) ¹¹⁵ (C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂)	40
Figura 17. Montaje de degradación del rojo congo	43
Figura 18. Equipo de Espectroscopia de Ultravioleta Visible	44
Figura 19. Espectro de UV-vis de soluciones acuosas del rojo congo a diferentes concentraciones	46
Figura 20. Niveles de energía electrónicos de los orbitales moleculares ⁴¹ .	47
Figura 21. Curva de calibración del Rojo Congo a diferentes concentraciones	47
Figura 22. Comparación del cambio de concentración de rojo congo en el proceso de adsorción-desorción de rojo congo en la superficie de MIL-125-NH ₂ , MIL-125 y UiO-66-NH ₂ .	48
Figura 23. Comparación del cambio de concentración de rojo congo en función del tiempo bajo irradiación UV-VIS en presencia de MIL-125.	50
Figura 24. Comparación del cambio de concentración de rojo congo en función del tiempo bajo irradiación UV-VIS en presencia de MIL-125-NH ₂ .	51

Figura 25. Comparación del cambio de concentración de rojo congo en función del tiempo bajo irradiación UV-VIS en presencia de UiO-66-NH ₂ .	52
Figura 26. Valores obtenidos de las constantes de velocidad (k_{ap})	52
Figura 27. Análisis comparativo de la degradación de rojo congo en presencia de diferentes fotocatalizadores	54
Figura 28. Resultados de la reacciones de reutilización de los catalizadores tipo MOF's en reacciones de foto-degradación de rojo congo.	55
Figura 29. Espectro de UV-vis de soluciones acuosas de IBP-Na a diferentes concentraciones	56
Figura 30. Curva de calibración del IBP-Na a diferentes concentraciones	57
Figura 31. Comparación del cambio de concentración de una solución de 50 ppm de IBP-Na en función del tiempo bajo irradiación UV-VIS en presencia de diferentes catalizadores tipo MOF's. (En presencia de burbujeo de O ₂ Molecular)	58
Figura 32. Comparación del cambio de concentración de una solución de 50 ppm de IBP-Na en función del tiempo bajo irradiación UV-VIS en presencia de diferentes catalizadores tipo MOF's (Sin burbujeo de O ₂ Molecular)	59
Figura 33. Comparación del cambio de concentración en la Fotodegradación de IBP-Na bajo diferentes condiciones de reacción. A. MIL-125; B. UiO-66-NH ₂ ; C. MIL-125-NH ₂	59
Figura 34. Análisis comparativo de la fotodegradación de IBP-Na catalizada por tres estructuras tipo MOFs.	61
Figura 35. Resultados de la reacciones de reutilización del catalizador MIL-125-NH ₂ en la reacción de foto-degradación de IBP-Na.	62

Figura 36. Resultados de las reacciones de reutilización del sólido MIL-125-NH₂ y UiO-66-NH₂ en la reacción de foto-degradación de IBP-Na. 63

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

BC: Banda de Conducción
BV: Banda de Valencia
HPLC: Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia
RMN: Resonancia Magnética Nuclear
UV-Vis: Ultravioleta Visible
UV: Ultravioleta
MOF'S: Metal Organic Frameworks
IBP-Na: Sal sódica de ibuprofeno
TiO₂ P-25: Dióxido de titanio comercial p-25
TiO₂: Dióxido de titanio
CO₂: Dióxido de carbono
e⁻: Especie portadora de carga negativa (electrón)
e⁻/h⁺: Especie par electrón/hueco
g: Gramos (unidad de peso)
h: Hora (unidad de tiempo)
hv: Fotón de energía
Hz: Hertz (unidad de frecuencia)
IR: Espectroscopia de infra rojo
O₂: Oxígeno molecular
O₂⁻: Anión radical superóxido
¹O₂: Oxígeno singulete
[•]OH: Radical Hidroxilo
⁻OH: Ion Hidroxilo
R[•]: Radical orgánico
Redox: Reduction-Oxidation
h⁺: Hueco
Å: Unidad de Angstrom

GLOSARIO

CATALIZADOR: es una sustancia que agiliza la velocidad de una reacción sin consumirse en ella ni alterar las condiciones de equilibrio.

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: es un proceso de oxidación avanzada en el cual un semiconductor de banda ancha absorbe energía radiante (UV o visible) produciendo fotones fotoexcitados y huecos que hacen que en la interfase entre el catalizador excitado y la disolución se originen reacciones que permiten llevar a cabo la degradación de contaminantes.

FOTODEGRADACIÓN: transformación fotoquímica de una molécula en fragmentos de peso molecular más bajo, frecuentemente en un proceso de oxidación. Este término se usa frecuentemente para designar la destrucción (oxidación) de contaminantes por procesos basados en el UV.

FOTÓLISIS: es la descomposición de moléculas orgánicas complejas por acción de la luz.

FOTORREACCIÓN: cualquier reacción química que es estimulada por la influencia de la luz.

HIDRÓLISIS: es una reacción en donde ocurre un rompimiento de una molécula mediante la adición de agua.

SEMICONDUCTOR: es un material que tiene una conductividad eléctrica inferior a la de conductor metálico y superior a la de un material aislante. Se caracterizan por tener cuatro electrones en su última capa llamados electrones de valencia.

RESUMEN

En este trabajo se evaluaron las propiedades fotocatalíticas de la Degradación fotocatalítica de nuevas alternativas de tratamientos de aguas que contienen microcontaminantes llamados contaminantes emergentes que llegan a las aguas residuales por industrias farmacéuticas, los hospitales entre otras con concentraciones de rango $\mu\text{g L}^{-1}$ lo cual al ser tratadas no se logra eliminar dichas concentraciones. Para ello se utilizó un tratamiento de fotocátalisis comparándolo con diferentes matrices inorgánicas de TiO_2 y MOF's sólidas analizadas en el equipo de Espectroscopia de Ultravioleta visible. Se obtuvo una eficiencia satisfactoria en cada uno de los catalizadores logrando una degradación completa de los contaminantes a largas horas con mínima cantidad de catalizador no generando alto costo en el tratamiento.

PALABRAS CLAVE: Metal Organic Frameworks MOF's; contaminantes emergentes; fotocátalisis.

INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores desafíos en la ingeniería de materiales y la química verde es el diseño y preparación de sistemas catalíticos ambientalmente amigables, que permitan la oxidación selectiva de moléculas de interés, o la degradación y eliminación de contaminantes en cuerpos de agua^{1,2}.

Catalizadores sólidos formados por metales activos heterogenizados en sólidos fotoactivos constituye un interesante campo de investigación, enmarcado dentro de la búsqueda de materiales que permitan la separación fácil del catalizador, su reutilización y que conlleven a la renovación de procesos existentes, trabajando a condiciones ambientales de presión y temperatura, utilizando fuentes de energía alternativa como la luz solar².

En esta dirección, recientemente ha emergido una nueva clase de materiales sólidos porosos denominados “*estructuras metal-ligando orgánico*” (llamadas en inglés Metal Organic Frameworks, MOFs)^{3,4} donde sus centros metálicos corresponden principalmente a iones divalentes y trivalentes de metales de transición 3d (Zn, Cu, Fe, Ni, etc), metales 3p o lantánidos⁵⁻⁹.

Los MOFs presentan potenciales aplicaciones en el almacenamiento de gas, separación y adsorción de moléculas, catálisis, películas delgadas, magnetismo, o en la administración de fármacos en seres vivos¹⁰⁻¹². En el caso de aplicaciones en catálisis, los MOFs poseen algunas ventajas comparadas con las zeolitas, debido a que no requieren activación o regeneración a altas temperaturas y llegan a tener áreas superficiales muy grandes¹³⁻¹⁵.

Este trabajo de grado está dirigido a evaluar la actividad catalítica de sólidos tipo MOF's en reacciones de degradación de contaminantes en fase acuosa bajo condiciones ambientales de presión y temperatura.

Como reacción modelo se propuso estudiar la degradación fotocatalítica de Rojo Congo y de la sal sódica de Ibuprofeno (IBP-Na) como moléculas modelos de contaminantes. El Rojo Congo es un colorante diazo que tiene un uso comercial por su capacidad para teñir algodón por simple inmersión y se utiliza en la industria como un colorante directo¹⁶⁻¹⁸. El IBP-Na es un antiinflamatorio no esteroide que se utiliza masivamente como antipirético, para el alivio de dolores musculares y es uno de los principales fármacos que se introducen continuamente en el medio ambiente, provenientes de los procesos de eliminación de metabolitos no interiorizados en seres humanos y animales¹⁹⁻²².

El desarrollo de un sistema fotoactivo estable para la degradación de contaminantes emergentes contribuirá al desarrollo de tecnologías sostenibles, basadas en el empleo de energía solar para activar el catalizador y materiales sólidos recuperables y reutilizables.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los productos farmacéuticos son un grupo de compuestos orgánicos específicamente diseñado para tener un efecto terapéutico en el cuerpo humano a bajas concentraciones²³. En este momento hay más de 4.000 sustancias activas disponibles en el mercado como productos farmacéuticos y su uso en todo el mundo ha generado la presencia de estos compuestos en el medio ambiente y el interés en el estudio de sus efectos nocivos^{24,25}.

Aunque los productos farmacéuticos han estado presentes en el agua durante décadas, sólo desde el año 2000 sus niveles han comenzado a ser cuantificados en el medio ambiente, siendo reconocidos como contaminantes potencialmente peligrosos a los ecosistemas²⁶.

Los compuestos farmacéuticos se introducen continuamente en el medio ambiente en concentraciones pequeñas que puede afectar la calidad del agua, y potencialmente, afectar el agua potable, los ecosistemas y la salud humana. Se han considerado como contaminantes emergentes debido a que todavía no se encuentran regulados a nivel político y legal, o tal vez están proceso de regularización²⁷.

A nivel urbano en Colombia, las plantas de tratamiento de aguas residuales no han sido diseñadas para hacer frente a este tipo de productos, originando que muchos de estos compuestos y sus metabolitos se pueden encontrar en las aguas superficiales y subterráneas, con la posibilidad de terminar en el agua potable o en las fuentes hídricas en bajas concentraciones en el intervalo de 0,01 a 990 mg /L^{24,25,28,29}.

Los contaminantes farmacéuticos más frecuentemente encontrados en los efluentes de tratamiento de agua son los antibióticos, antiácidos, esteroides, antidepresivos, analgésicos, antiinflamatorios, antipiréticos, bloqueadores beta, hipolipemiantes, tranquilizantes y estimulantes. La eliminación de estos compuestos por el tratamiento del agua es un problema importante ya que son resistentes a la degradación biológica y conservan su estructura química durante largo tiempo generando efectos adversos³⁰.

Diferentes metodologías se han propuesto para la eliminación de contaminantes convencionales a partir de agua contaminada, tales como el uso de biorreactores de membrana³¹, el tratamiento de lodos activados³², la oxidación catalítica³³, la ozonización catalítica³⁴, o la adsorción simple o fisorción^{35,36}. Aunque algunos de ellos han resultado ser exitosos y reducir la concentración de contaminantes farmacéuticos, se hace necesario el diseño de nuevos materiales y procesos que utilicen fuentes de energía alternativa como la luz solar para una mejor eliminación o remoción³⁷.

En esta dirección, en los últimos años una nueva generación de materiales sólidos porosos conformados por estructuras metal-ligandos orgánicos (llamadas en inglés Metal-Organic Frameworks, MOF's) han surgido con aplicaciones en muchas áreas, entre ellas la catálisis heterogénea^{11,38,39}.

Aunque se han reportado algunas aplicaciones de estructuras MOF's en catálisis heterogénea, no se han evaluado sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de contaminantes emergentes como el Rojo Congo, o el ibuprofeno en fase acuosa.

En este proyecto de grado se propone estudiar la degradación fotocatalítica del Rojo Congo y de la sal sódica de Ibuprofeno (IBP-Na) en fase acuosa, como moléculas modelos de contaminantes, utilizando tres (3) estructuras sólidas tipo MOF's. Se propone estudiar las propiedades catalíticas de estos sólidos porosos y comparar los resultados que se obtengan con un fotocatalizador convencional de Titanio (Degussa P-25)

Las estructuras sólidas tipo MOF's que se utilizarán como catalizadores son conocidas como MIL-125⁴⁰, MIL-125-NH₂⁴¹⁻⁴³ y Uio-66-NH₂^{44,45}, las cuales han sido previamente reportadas en la literatura y evaluadas como catalizadores en la oxidación catalítica de alcohol bencílico y en la reducción catalítica de CO₂.

1.2 JUSTIFICACIÓN

La contaminación producida por los productos farmacéuticos en las aguas superficiales y subterráneas ha sido reconocida por muchos países como un problema ambiental y ha llevado a la creación de un campo de investigación conocido como farmacéuticos en el medio ambiente^{29,46}.

En Colombia el uso de medicamentos como el ibuprofeno, ha aumentado su presencia en la sociedad porque son de fármacos de venta libre que no requieren una fórmula médica, y se pueden conseguir a un precio moderado²⁸.

Este tipo de fármacos son resistentes a la degradación, muy persistentes en medio acuoso, y potencialmente capaces de producir efectos adversos en los organismos acuáticos, y en la salud humana debido al aumento de su concentración y su bioacumulación en fuentes hídricas de captación, que después de un ciclo terminan siendo usadas para consumo agrícola, agropecuario y naturalmente por el ser humano⁴⁷.

En la actualidad, uno de los mayores desafíos para la química moderna es reemplazar procesos obsoletos en términos ambientales, por nuevas metodologías verdes que logren reemplazar catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos recuperables y reutilizables^{48,49}.

En ese mismo sentido, sistemas fotoquímicos que permitan la utilización de fuentes de energía alternativas como la luz solar, el reemplazo de agentes oxidantes tóxicos actualmente utilizados en la industria, el uso de agentes oxidantes limpios como el O₂ molecular, justifican cada día la preparación, estudio e investigación en nuevos procesos catalíticos mediados por materiales sólidos⁴⁹.

El desafío consiste en obtener un material híbrido sólido formado por un complejo organometálico que actúe como centro activo, incorporado en un sólido, que en algunos casos puede ser fotoactivo, pero que sea estable, reutilizable y con una alta actividad y selectividad hacia la aplicación deseada.

Acudiendo a esto, en los últimos años se ha venido desarrollando una nueva generación de materiales sólidos porosos conformados por estructuras de metal-ligandos orgánicos MOF's (por sus siglas en inglés Metal-Organic Frameworks) con aplicaciones en diversas áreas, entre ellas la catálisis heterogénea³⁸, no obstante, no se han evaluado sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de contaminantes emergentes como el ibuprofeno y el Rojo Congo en fase acuosa.

En este sentido, el diseño de procesos catalíticos y catalizadores que trabajen en esta problemática justifica esta investigación, al considerar la tendencia general hacia el desarrollo de una química sostenible, que trabaje con catalizadores heterogéneos que puedan ser recuperados del sistema de reacción con la posibilidad de ser reusado, con el objetivo de aumentar el conocimiento sobre las

fuentes, la ocurrencia, el destino y la toxicidad de estos compuestos contaminantes, así como de sus productos de transformación^{2,3}.

Las estructuras sólidas tipo MOF's que se proponen como catalizadores han sido previamente reportadas en la literatura⁴³ y evaluadas como catalizadores en la oxidación catalítica de alcohol bencílico⁵⁰ y en la reducción catalítica de CO₂^{44,45}

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

Estudiar la actividad fotocatalítica de tres estructuras solidas tipo MOF's en la degradación de contaminantes emergentes, bajo condiciones ambientales de presión y temperatura, usando como modelos de contaminantes el rojo congo y el ibuprofeno en fase acuosa.

1.3.2 Objetivos específicos

- Establecer una metodología analítica que permita el seguimiento y cuantificación de Ibuprofeno y rojo congo como moléculas modelos la en la degradación catalítica de contaminantes emergentes.
- Estudiar la reactividad de los catalizadores MIL-125, MIL-125-NH₂ y UiO-66-NH₂ en la degradación fotocatalítica de Ibuprofeno y rojo congo
- Estudiar la estabilidad y reusabilidad con cada uno de los catalizadores empleados.

2. MARCO REFERENCIAL

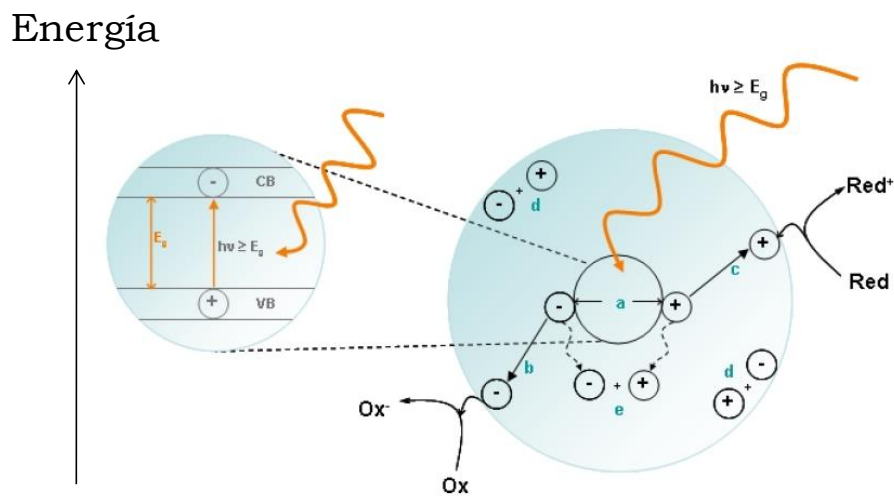
2.1 Procesos fotocatalíticos

Como fuente de energía limpia y sostenible, la energía solar ha despertado gran atención en las últimas décadas, y diversos materiales semiconductores se han utilizado para aprovecharla. Entre los compuestos semiconductores más ampliamente estudiados, el más prometedor para la explotación de la energía solar es TiO_2 ⁵¹, y actualmente es el semiconductor más utilizado debido a su notable fotoactividad, estabilidad, no toxicidad y bajo costo⁵².

La forma comercial más popular de TiO_2 es producida por la compañía AEROXILE (Antigua Degussa) bajo el nombre de P-25, la cual contiene alrededor del 75% de anatasa y el 25% de rutilo como fases cristalinas. Esta mezcla exhibe una mayor foto-actividad que cada una de sus fases puras, reflejando un efecto sinérgico entre ellas en la generación de electrones cuando actúa en la región UV-vis del espectro electromagnético^{53,54}.

Figura 1. Mecanismo general del proceso de Fotocatálisis en Semiconductores.

(a) Fotogeneración del par electrón/hueco; (b) Reducción del aceptor de electrones; (c) Oxidación del donador de electrones en la superficie del semiconductor; (d) y (e) Proceso de recombinación electrón-hueco⁵⁵.



Cuando el semiconductor es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que la brecha de energía entre sus bandas, los pares electrón-hueco ricos en energía, se forman en su superficie (Etapa a, Fig.1). Simultáneamente, y de acuerdo a su potencial redox (o nivel de energía), se produce una transferencia de

electrones hacia las moléculas aceptoras o una transferencia de fotohuecos hacia las moléculas donoras (Etapa b y c, Fig.1).

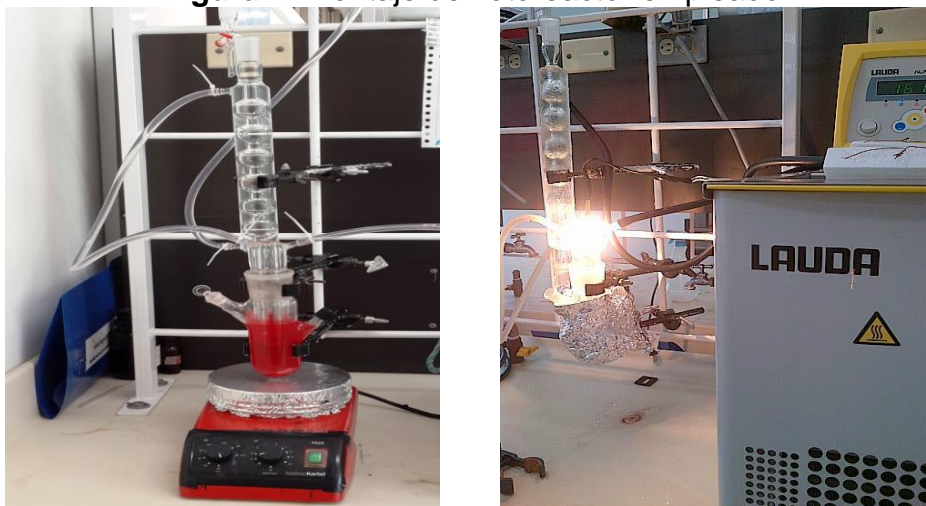
Este proceso se ha empleado en la remediación ambiental (agua y aire), en la oxidación total o parcial de compuestos orgánicos y en el aprovechamiento de fuentes alternas de energía como: la generación de hidrógeno y en la conversión de la energía solar mediante celdas foto-voltaicas^{56,57}.

La eficiencia de los procesos fotocatalíticos depende de varios factores dentro de los que se pueden encontrar: intensidad luminosa, longitud de onda de máxima radiación, carga del catalizador, concentración de la molécula de estudio, la fase acuosa u orgánica como medio de reacción, entre otras^{58,59}.

La presencia de oxígeno molecular juega un papel importante en la fotooxidación, pudiendo obstaculizar o apoyar la reacción dependiendo de la vía de degradación o mecanismo de la destrucción de contaminantes. La función principal de oxígeno en el proceso es actuar como un sumidero de electrones o como fuente de especies oxidantes del oxígeno^{60,61}.

Para muchos compuestos, la velocidad de reacción difiere también según las condiciones de acidez o alcalinidad del medio. El cambio en el pH también afecta el borde de la banda de la fotocatalizador dando como resultado la formación de diferentes productos de reacción. Para experimentos con en la degradación fotocatalítica de anilina, p-tolueno, y 2,4-xileno en presencia de TiO_2 como fotocatalizador, se encontró que era más eficaz el medio ácido, mientras que para la eliminación de fenoles, se presentaron mejores resultados con un pH alcalino^{62,63}.

Figura 2. Montaje del fotoreactor empleado



Autor: Escritor del libro

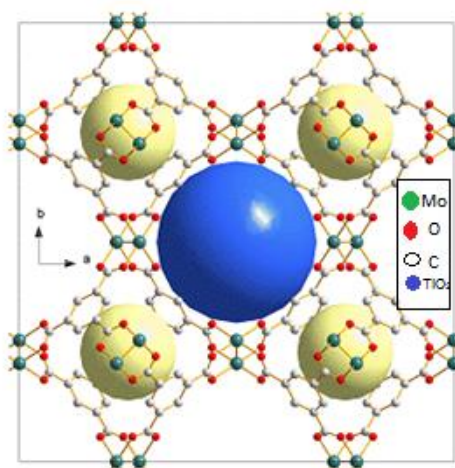
A nivel de laboratorio el análisis de estos factores se determina por experimentación a diferentes condiciones de reacción. El montaje de laboratorio requiere básicamente de un foto-reactor (Fig.2) el cual debe tener adaptada una fuente de luz que puede ser natural (luz solar) o artificial (lámpara de inmersión), además de un sistema de refrigeración. Al emplear este tipo de reactores se busca adquirir resultados de forma controlada y poder realizar un proceso fotocatalítico que revelen resultados cinéticos, y que permita la comparación de diferentes catalizadores en términos de actividad y selectividad.

2.2 Estructuras metal orgánicas (MOF's)

Los MOF's son una clase de polímeros de coordinación generados por la asociación de iones metálicos que son enlazados a través de moléculas orgánicas. Generalmente forman estructuras cristalinas tridimensionales con capacidad de diseñar redes extendidas de microporos (tamaños de poro inferiores a 2 nm) o mesoporosos (tamaños de poro entre 2-50 nm), que permiten incorporar componentes moleculares funcionales.

Este tipo de materiales presenta como característica relevante grandes áreas superficiales que llegan hasta $5900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y volúmenes de poro de hasta $2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ con gran variedad de topología,^{64,65} que favorecen la reacción por su gran área de contacto. Otro factor a destacar es el ambiente químico de los espacios vacíos resultantes que se obtienen de la longitud y funcionalidades de las unidades orgánicas (ver figura 3).

Figura 3. Ejemplo de la estructura del Metal Organic Frameworks³⁸



Los MOF's sirven como una plataforma ideal para el diseño fotocatalizadores sólidos combinando funcionalidad molecular en un material de estado sólido, lo

cual permite organizar diferentes componentes moleculares para lograr la fotosíntesis artificial, a través de la diferentes componentes moleculares funcionales que logran la recolección de luz y tienen la capacidad de conducir a la evolución fotocatalítica del hidrógeno y la reducción de CO₂⁴¹.

La idea de usar MOFs en catálisis emerge porque poseen algunas ventajas comparadas con las zeolitas; por ejemplo, no requieren activación o regeneración a altas temperaturas y llegan a tener áreas superficiales muy grandes⁴⁰.

Preferiblemente para la preparación de MOF's cristalinos, porosos y estables se utilizan componentes orgánicos o moléculas rígidas. La síntesis del MOF se realiza generalmente en fase acuosa ya sea mediante un disolvente puro o una mezcla adecuada de disolventes, mediante la combinación de ligandos orgánicos y sales de metales en reacciones a temperaturas relativamente bajas (por debajo de 300 °C).

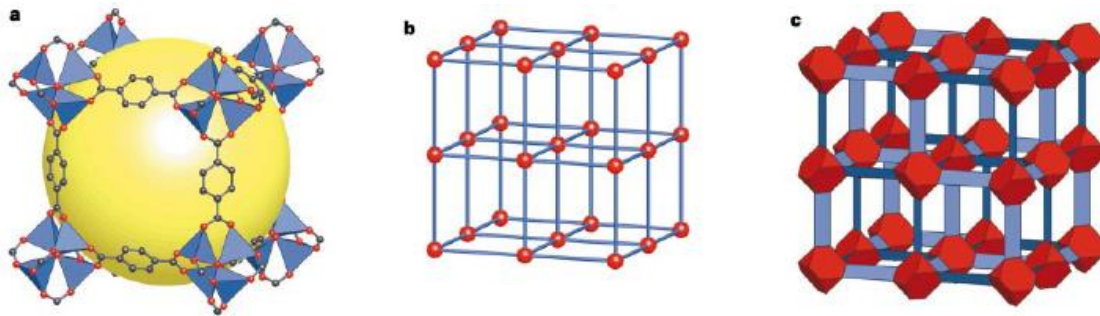
Las características del ligando (longitud, voluminosidad, quiralidad, etc.) juegan un papel crucial en la estructura resultante del MOF. Además, la tendencia de los iones metálicos, a establecer determinadas geometrías también influye la estructura de la MOF's⁶⁶.

Se presentan tres tipos de generaciones de materiales tipo MOF's: primera, segunda y tercera generación. Los primeros son materiales que tienen un sistema poroso sostenido por moléculas invitadas, que irreversiblemente pueden colapsar después de retirada la molécula huésped o que actúa como plantilla. La segunda generación tienen un sistema robusto poroso, con la porosidad permanente después de retirar la molécula huésped, mientras que la tercera generación tienen un sistema poroso flexible que cambia reversiblemente dependiendo de la presencia de moléculas huésped o en respuesta a estímulos como la luz, temperatura o el campo eléctrico¹⁵.

2.2.1 Estructura del MOF's

No existe una nomenclatura estandarizada para los MOF's debido a su corta trayectoria, generando que no exista una definición standart internacionalmente aceptada que describa su estructura⁶⁷. Sin embargo, el enfoque conceptual por el cual está diseñado y montado un MOF se denomina "*Síntesis reticular*", y se basa en la identificación de cómo bloques de construcción se unen para formar una red o retículo⁶⁸.

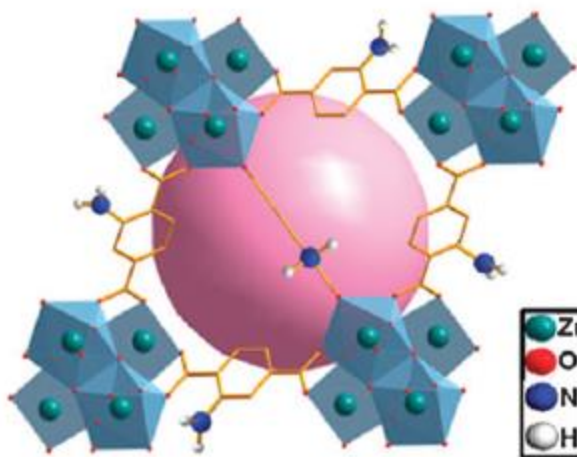
Figura 4. Estructura del MOF-5 y su topología. Adaptado de la referencia 66



Un ejemplo de la estructura del MOF-5 es presentado en la figura 4 como un ejemplo modelo de los factores geométricos de interés. La estructura MOF-5 consiste de tetraedros de ZnO_4 (poliedros azules) unidos por conectores dicarboxilato como sustituyentes en un anillo de benceno (O, rojo y C, negro) para dar un marco cúbico 3D ampliado, con poros interconectados de 8\AA de ancho de apertura y 12\AA de diámetro de poro (esfera amarilla). La esfera amarilla representa la esfera más grande que pueden ocupar los poros. La topología de la estructura es cúbica primitiva neta. La figura 4c representa la estructura haciendo énfasis en los tetraedros truncados rojos que forman $(OZn_4)O_{12}$ interconectados por los iones dicarboxilato sustituyentes del benceno (BDC) de color azul.

2.2.2 Antecedentes y estructura de UIO-66-NH₂.

Figura 5. Estructura del UIO-66-NH₂⁵⁹.



El UiO-66-NH₂ es una estructura organometálica de circonio que se obtiene por la reacción de ZrCl₄ con el ácido 2-amino-1-tereftálico utilizado como ligando, usando como disolvente Dimetilformamida (DMF) (fig. 5)⁶⁹. UiO-66-NH₂ se compone de unidades hexaméricas Zr₆O₃₂ enlazadas por el 2-aminotereftalato (ATA) que actúa como grupo puente. El área superficial obtenida por la metodología BET fue de 832 m²g⁻¹. Los grupos-NH₂ sobresalen en los microporos, y no cambian la topología, que puede ser confirmado por la uniformidad de las energías de enlace de los átomos de Zr, C, y O al ser comparados en el UiO-66 y UiO-66-NH₂⁵⁰.

El UiO-66-NH₂ ha sido reportado en la literatura como fotocatalizador activo en procesos de oxigenación aeróbica de diversos alcoholes, olefinas y alcanos cíclicos, utilizando radiación visible, y obteniéndose una alta eficiencia y selectividad.⁵⁰

Un mecanismo para la foto-oxidación de compuestos orgánicos en presencia de UiO-66-NH₂ ha sido propuesto basado en mediciones por Resonancia Paramagnética electrónica (EPR) de las especies oxidantes generadas. El mecanismo se inicia con la transferencia electrónica fotoinducida de electrones ubicados en el orbital HOMO (orbital compuesto por electrones de O, C y N) que saltan al orbital LUMO, los cuales pueden ser transferidos a las moléculas de O₂ adsorbidos en los sitios Zr⁺³ para formar O₂⁻ (radical superóxido) mientras que los orificios (“huecos” fotogenerados) reaccionan con los sustratos orgánicos adsorbidos oxidándolos (oxidación=perdida de electrones). (Figura 6)

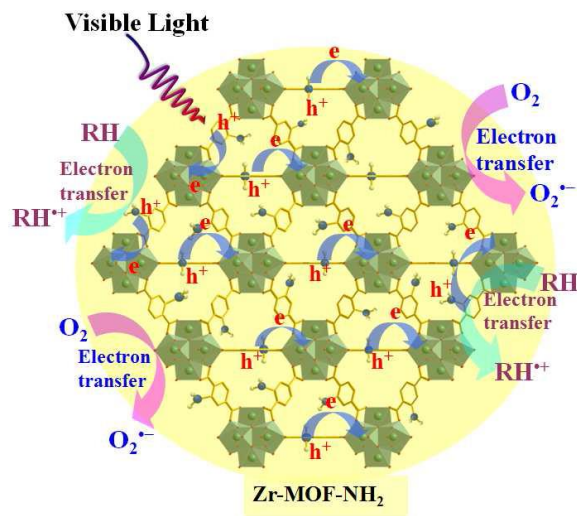
Tabla 1. La actividad fotocatalítica de UiO-66-NH₂ para las transformaciones orgánicas.

Sustratos ^[a]	Solventes	Conversión (%)	Selectividad (%)	
			Aldehídos	Epóxidos
β-metilestireno	CH ₃ CN	14.0	79.1	20.9
	TFT	10.3	76.9	23.1
	Acetona	7.8	80.1	19.9
	CHCl ₃	9.1	81.0	19.0
	DMF	13.4	57.0	43.0
Estireno	CH ₃ CN	7.7	83.4	16.5
	TFT	3.8	8.1	19.0
	Acetona	6.7	83.9	16.2
	CHCl ₃	5.3	91.6	8.4

	DMF	2.2	70.1	29.9
1,2-difeniletileno	TFT	0.5	35.0	65.0
	CH ₃ CN	0.7	73.1	26.9
Cicloocteno	CH ₃ CN	0.8	0.0	100
	TFT	0.5	0.0	100
Benzil – alcohol^[b]	CH ₃ CN	11.1	100	0.0
	TFT	13.1	100	0.0
	Acetona	7.5	100	0.0
	CHCl ₃	8.0	100	0.0
	DMF	5.4	100	0.0
Ciclohexanol^[c]	CH ₃ CN	2.8	100	0.0
	TFT	2.7	100	0.0
	CHCl ₃	1.6	100	0.0
	Acetona	2.1	100	0.0
Hexylalcohol^[d]	CH ₃ CN	0.9	100	0.0
Ciclohexeno^[e]	CH ₃ CN	0.1	100	0.0

[a] Condiciones de reacción: 1200 rpm de agitación; 12 h de reacción; intensidad de luz 270 mW / cm²; área de irradiación de luz de 1,5 cm². Los principales productos son benzaldehído o epóxido. [b], [c], [d] y [e] Los productos de reacción son benzaldehído, ciclohexanona, hexanal, y ciclohexanona, respectivamente⁵⁰.

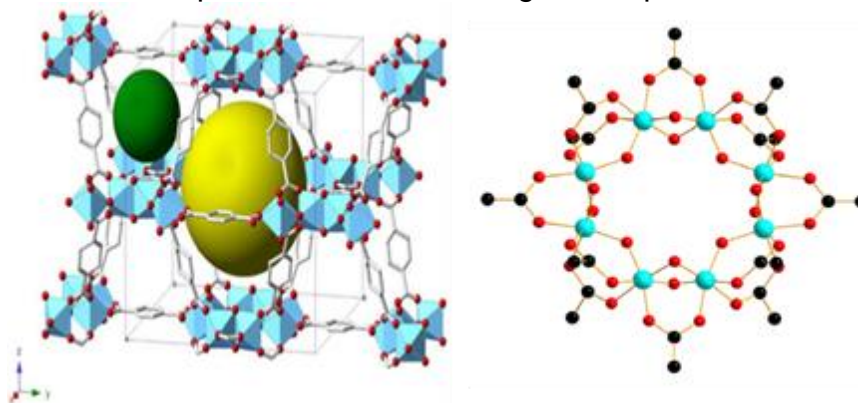
Figura 6. Mecanismo foto catalítico de UIO-66-NH₂⁴¹.



Adicionalmente, los radicales superóxido formados reaccionan con los carbocationes, obteniéndose los productos finales reportados para cada sustrato. Las cavidades de tamaño nanométrico en UIO-66-NH₂ son excelentes microfotoreactores donde los intermedios radicales superóxido y las especies reactivas formadas pueden ser estabilizados por disolventes orgánicos polares debido al efecto de confinamiento.

2.2.3 Antecedentes y estructura del MOF MIL-125

Figura 7. Estructura química del MIL-125. Figura adaptada de la referencia 40



El titanio es un elemento muy atractivo debido a su baja toxicidad, sus propiedades redox, y su marcada actividad fotocatalítica. Es reconocida la incorporación de titanio en sólidos porosos, pero se ha restringido a la sustitución de silicatos en zeolitas, o la síntesis de fosfatos de titanio, di-fosfonatos, o di-alcoholatos con una porosidad limitada⁵⁵. De esta manera, es que se han obtenido

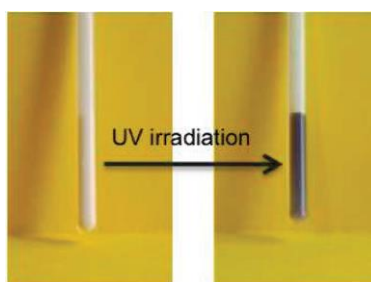
un gran número de tipos óxidos de titanio basados en alcóxidos y grupos carboxilato con variada porosidad y área superficial^{70,71}.

Pretendiendo avanzar hacia nuevos materiales de titanio, actualmente se trabaja en la búsqueda de MOF basado en titanio, que presenten alta porosidad y cristalinidad. Utilizando ácido tereftálico (BDC o 1,4-benzenodicarboxílico) y precursores de titanio inorgánicos (cloruro, sulfatos, oxosulfatos, nitratos, óxido) o alcóxidos de titanio en condiciones solvotermales (100-200°C) se ha obtenido dióxido de titanio con fases más cristalinas o con una combinación de ellos⁷².

Por otra parte, usando una opción apropiada de mezclas disolventes como dimetilformamida (DMF) y metanol, y tetraisopropóxido de titanio a 150°C, se logró la obtención de un sólido altamente cristalino de fórmula molecular $Ti_8O_8(OH)_4(O_2C-C_6H_4-CO_2)_6$ más reconocido en la literatura como MIL-125.

Específicamente el MIL-125 (o $Ti_8O_8(OH)_4(O_2C-C_6H_4-CO_2)_6$) se obtuvo a partir de 1,5 mmol de ácido tereftálico (ácido 1,4-benzenodicarboxílico (250 mg) y 1 mmol de isopropóxido de titanio $Ti(OiPr)_4$ (0,3 ml) en una solución de 4,5 ml de dimetilformamida y 0,5 ml de metanol seco⁴⁰. Uno de los beneficios que presenta el MIL-125 es su alta área de superficial ($1550\text{ m}^2\text{-g}^{-1}$) que permite una gran adsorción de moléculas orgánicas. Esto ha sido observado con diferentes alcoholes (R-OH), tales como metanol, etanol, y alcohol bencílico, los cuales se adsorben en el interior del MIL-125 con un efecto fotocromático marcado de su estructura⁴⁰ (Figura 8).

Figura 8. Imagen del MIL-125 en un capilar lleno de alcohol bencílico, antes y después de la irradiación UV.⁴⁰

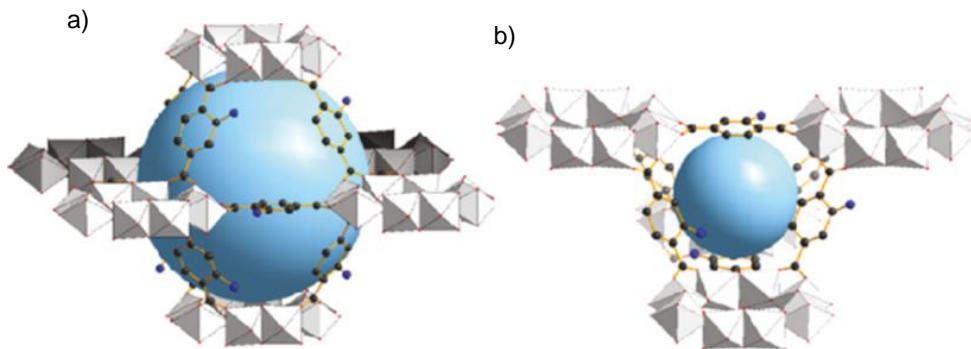


Este tipo de material MOF no sólo puede introducir alta densidad de sitios de Ti inmovilizados dentro de los poros, sino que también pueden conducir a isoestructuras MOF's, (diferente fórmula molecular pero igual arreglo cristalino) cuyas propiedades fotocatalíticas se puede ajustar mediante la incorporación de derivados de BDC. De hecho, la introducción de grupos NH_2 en BDC en el material MIL-125 (Ti) conlleva a la estructura del NH_2 -MIL-125 (Ti), el cual es un

catalizador fotoactivo dirigido que puede reducir CO₂ incluso bajo irradiación con luz visible^{64,73}.

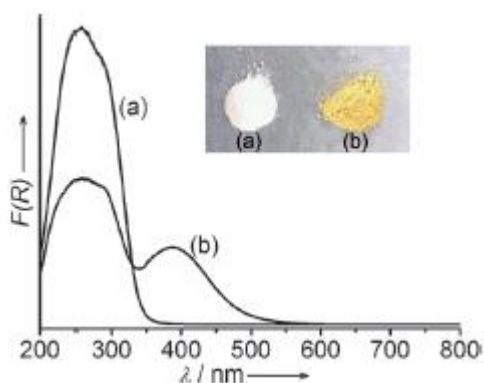
2.2.4 Antecedentes y estructura de MIL-125-NH₂

Figura 9. Estructura tridimensional de MIL-125-NH₂ (a) octaédrica y (b) tetraédrica⁷⁴.



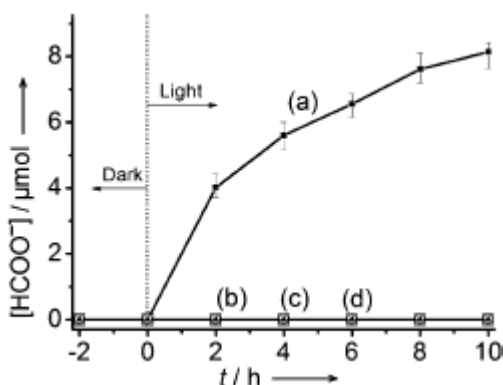
Se reconoce en la literatura diferentes métodos de síntesis del MIL-125-NH₂, el cual fue inicialmente sintetizado y reportado por Hamilton et al⁷⁵. Y posteriormente optimizada su síntesis en el año 2012 por Moreira y colaboradores⁷⁶. La fórmula molecular está definida como Ti₈O₈(OH)₄(bdc-NH₂)₆. La incorporación del sustituyente -NH₂ en la estructura del ligando orgánico fue originalmente propuesta como un proceso de funcionalización de MOF, es decir una forma fácil de ajustar las propiedades físico-químicas de MOF, (por ejemplo la modulación de sus propiedades de adsorción^{77,78}). Específicamente, la inserción de un grupo amino en el enlazador dicarboxilato aromático permite la reducción del tamaño de los poros, originando que sean mucho más selectivo para el proceso de separación de moléculas orgánicas⁷⁸. Por otra parte se destaca que la introducción del sustituyente NH₂ origina una banda de absorción en el rango visible del espectro. (Ver figura 10)

Figura 10. Espectro UV/Vis de a) MIL-125 y b) MIL-125-NH₂. Figura adaptada de la referencia 41



Al igual que el MIL-125, se encuentran en la literatura reportes de aplicaciones fotocatalíticas para el MIL-125-NH₂. Se destaca la reducción de CO₂ empleando radiación ultravioleta-visible utilizando acetonitrilo como solvente y trietanolamina (TEOA) como agente de sacrificio. Se observó la formación del anión formiato (HCOO⁻) en fase líquida y la reacción mostró ser fotocatalítica porque no se generó el HCOO⁻ en la oscuridad. La inactividad de la matriz MIL-125 (Ti) (Ver figura 11) en condiciones similares confirmó que la actividad fotocatalítica para la reducción de CO₂ en presencia de luz visible es en realidad inducida por la funcionalidad amino⁴¹.

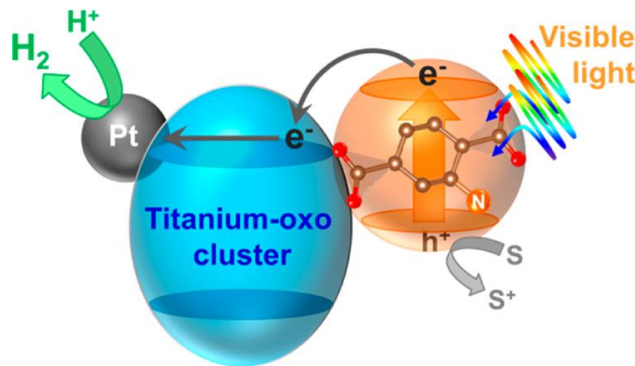
Figura 11. La cantidad de HCOO⁻ producido como una función del tiempo de irradiación sobre a) NH₂-MIL-125, b) MIL-125, c) una mezcla de TiO₂ y H₂ATA (19 mg + 32 mg), y d) Irradiación de luz visible sin catalizador. Las soluciones se irradiaron usando una lámpara de Xe con filtros que producen luz en el intervalo de 420-800 nm. Fotocatalizadores: 50 mg, MeCN / TEOA (5: 1), el volumen de solución: 60 ml. Figura adaptada de la referencia 41.



Otra aplicación en la que ha sido evaluado el MIL-125-NH₂ es en la producción fotocatalítica de hidrogeno, el cual resulta de interés por su potencial aplicación

para la producción de energía renovable limpia a partir del rompimiento de moléculas de agua (water splitting)⁴³.

Figura 12. Producción de hidrógeno fotocatalítico con MIL-125-NH₂ por el mecanismo de LCCT⁴³.



Ti-MOF-NH₂ y Ti-MOF-NH₂ dopado con platino mostraron actividades fotocatalíticas (luz visible) eficientes para la producción de hidrógeno, a partir de una solución acuosa que contiene trietanolamina como un agente donador de electrones. Los resultados obtenidos en pruebas fotocatalíticas dependientes de la longitud de onda, y mediciones de fotocorriente, demostraron que la reacción procede a través de la absorción de luz por su conector orgánico y posterior transferencia de electrones a la estructura de titanio catalíticamente activa⁴³.

2.3 Contaminantes emergentes

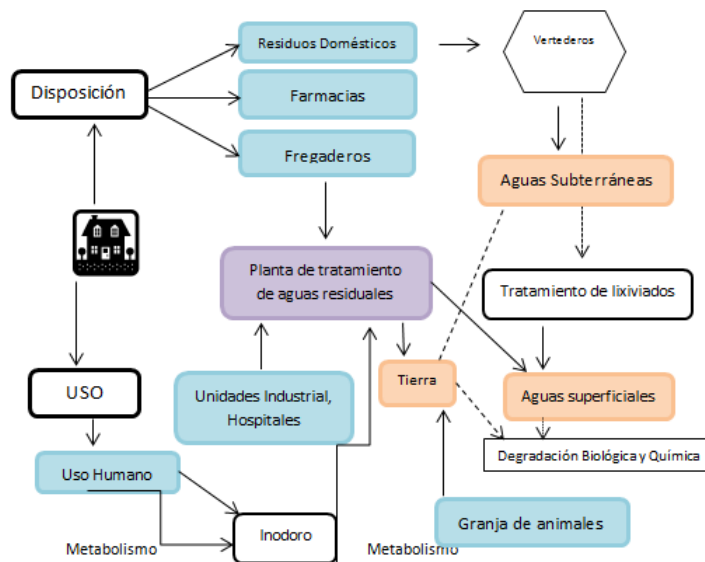
Se conoce desde finales del siglo pasado que los productos de las industrias químicas y farmacéuticas, tales como medicamentos, desinfectantes, medios de contraste, detergentes para ropa, surfactantes, pesticidas, colorantes, pinturas, conservantes, aditivos alimentarios, de higiene personal, entre otros, constituyen un nuevo tipo de contaminación del medio ambiente y un posible riesgo para la salud del consumidor^{79,80}.

Este tipo de contaminantes son comúnmente llamados contaminantes emergentes^{81,82}, y son compuestos polares, que se pueden disolver fácilmente en agua y transportar a través del ciclo del agua. Se denominan “contaminantes emergentes” debido a que no existen normas que los regulen, y son candidatos a futuras regulaciones dependiendo de sus efectos potenciales a la salud humana y a los ecosistema^{83,84}.

Las razones que impiden su regulación son la falta de información con respecto a su ocurrencia, la toxicidad, y la falta de métodos apropiados de análisis para su determinación^{27,85}.

Los productos farmacéuticos son compuestos que se desarrollan y fabrican para efectos biológicos específicos, como es el mejoramiento de la salud humana y el cuidado de los animales y la ganadería^{82,86,87}, sin embargo llegan a ser contaminantes emergentes antropogénicos peligrosos por los residuos de su uso que son incertados en el ambiente en pequeñas concentraciones por diferentes fuentes, y debido a su bio-acumulación presentan un riesgo potencial a largo plazo en los organismos acuáticos y terrestres⁸⁸.

Figura 13. Las fuentes de los contaminantes emergentes en el agua⁸²



Las principales fuentes de contaminación farmacéutica están representadas por fuentes domésticas, urbanas, hospitales⁸⁹, aguas residuales e industriales, así como los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, la agricultura y la ganadería (Figura 13)⁹⁰.

Algunos de los efectos adversos causados por la contaminación farmacéutica incluyen la toxicidad acuática, el desarrollo resistente de las bacterias patógenas en el agua⁹¹, la genotoxicidad, y algunas alteraciones endocrinas^{92,93}. Adicionalmente, la presencia de trazas farmacéuticas y otros compuestos

xenobióticos¹ en el agua potable resulta ser un problema de salud pública, porque se pueden llegar a tener efectos de salud crónicos asociados con la ingestión a largo plazo de las mezclas de estos compuestos a través del agua potable⁹³.

Tabla 2. Concentraciones farmacéuticas detectadas en aguas residuales de varias plantas de tratamiento de aguas residuales antes y después del tratamiento.⁹⁰

Tipo de los farmacéuticos	Sustancia descubierta	WWTP entrada (ng L⁻¹)	WWTP salida (ng L⁻¹)
Analgésicos y antiinflamatorios	Ketoprofeno	451	318
	Naproxeno	99	108
	Ibuprofeno	516	266
	Diclofenaco	250	215
	Acetaminofen	10194	2102
Fármacos hipolipemiantes	bezafibrato	23	10
	clofibrato	72	28
	Gemfibrozil	155	120
Antiepilépticos	Carbamazepina	420	410
Antiácidos	Ranitidina	188	135
Antibióticos	Azitromicina	152	96
	Metronidazol	80	43
	Sulfametoxazol	590	390
	Trimetoprima	1172	290
β-Bloqueantes	Atenolol	400	395
	Sotalol	185	167
	Propranolol	290	168

Los compuestos farmacéuticos son resistentes a la degradación biológica y conservan su estructura química el tiempo suficiente con la posibilidad de generar un efecto adverso^{94,95}. Los principales fármacos que se han identificado en las aguas residuales son los antibióticos, antiácidos, esteroides, antidepresivos, analgésicos, antiinflamatorios, antipiréticos, bloqueadores beta, tranquilizantes y estimulantes^{37,96}.

¹ Xenobiotico: Es todo compuesto químico que no forma parte de la composición de los organismos vivos. Suelen ser contaminantes.

Actualmente, se trabaja en procesos alternativos para la eliminación o degradación de esta clase de contaminantes, ya que se conocen reportes que demuestran que estos compuestos no son eliminados con eficacia durante el tratamiento convencional de aguas residuales (ver tabla 1), por lo que se liberan en el agua para consumo humano o agrícola como mezclas de los compuestos originales, sus metabolitos, o subproductos de sus transformaciones⁹⁷.

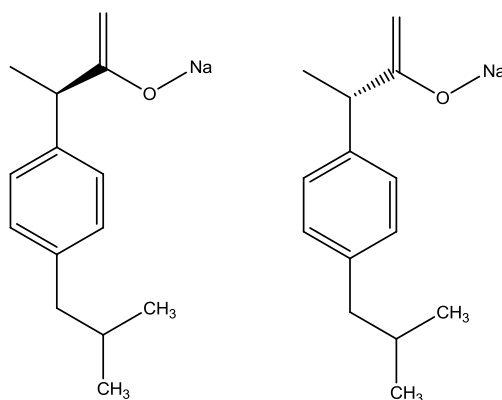
2.3.1 Sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na)

El ibuprofeno (o (*R,S*)-3-(4-isobutilfenil)but-1-en-2-olato de sodio) comúnmente comercializado como sal sódica de ibuprofeno, es un fármaco de venta libre. Este fármaco se un antiinflamatorio no esteroideo (AINE), usado comúnmente para dolores músculo-esquelético y enfermedades reumáticas inflamatorias, artritis, fiebre, y en general como analgesico^{19,98}.

El ibuprofeno sufre un metabolismo estereoselectivo, dando como resultado en los parámetros fármaco-cinéticos mayores concentraciones plasmáticas y urinarias del isómero (S). Además, la disposición de los enantiómeros de ibuprofeno es particularmente compleja porque el (R)-ibuprofeno sufre biotransformación con inversión de la configuración en el centro quiral para proporcionar el -(S)-enantiómero del fármaco⁹⁹.

A temperatura ambiente, el ibuprofeno es un polvo cristalino de color blanco, e inodoro. Es ligeramente soluble en agua (100mg/mL), altamente soluble en diversos solventes orgánicos, y es estable a condiciones acidas y neutras¹⁰⁰. En la tabla 2 se describen las principales características que identifican el Ibuprofeno.

Figura 14. Estructura química de los isómeros R y S de la sal sódica del ibuprofeno ((*R,S*)-3-(4-isobutilfenil)but-1-en-2-olato de sodio) (C₁₃H₁₇NaO₂)¹⁹



La presencia de estos productos farmacéuticos en los ríos, lagos y agua dulce superficial genera un residuo tóxico persistente que crece cada día más por ser uno de los fármacos ampliamente disponibles y consumidos en el mundo¹⁰¹. Este compuesto en el medio ambiente se presenta entre 10 mgL^{-1} y 169 mgL^{-1} y a pesar de su velocidad de degradación aparentemente alta, el riesgo ecológico que representa es importante.

Aunque en las plantas de tratamiento de aguas residuales no es posible de eliminar ibuprofeno por completo, esta droga puede alcanzar una eliminación del 70%¹⁰² en algunos casos por oxidación biológica^{103,104}. En otros casos, se ha observado que la fotodegradación en aguas superficiales es limitada y su biodegradación también es lenta^{105,106}.

Investigaciones en la degradación biológica de 35 productos entre farmacéuticos, hormonas y productos de cuidado personal reveló la ineficacia de estos tratamiento en plantas depuradoras de aguas residuales municipales, mostrando como resultado que sólo 4 de los 35 compuestos fueron degradados por más de 90 %, mientras que 17 compuestos se separaron por menos de 50 %^{107,108}.

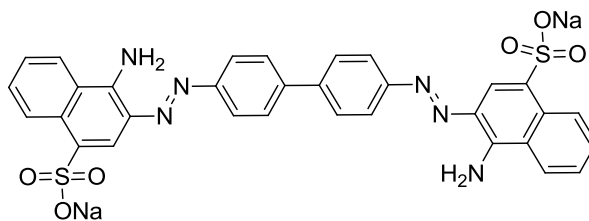
Figura 15. Productos observados en la degradación fotocatalítica de ibuprofeno. Formación de productos de la cadena lateral, e intermediarios del rompimiento del anillo⁴⁷.

2.3.2 Rojo congo

El rojo congo es un tinte diazo comercial que tiene un éxito por su capacidad para teñir algodón por simple inmersión y se utiliza en la industria como un colorante directo^{16,112}. Los colorantes azoicos son los colorantes más utilizados especialmente en la industria textil debido a sus propiedades tales como la resistencia a la luz, ácidos, bases y el oxígeno^{17,113}.

Físicamente, el rojo congo es un polvo cristalino de color rojo, inodoro, soluble en agua (máxima solubilidad 25 g/L), es estable a condiciones acidas y neutras, pero difícil de descomponer a temperatura ambiente, por lo que se identifican como compuestos no biodegradables¹¹⁴.

Figura 16. Estructura química del rojo congo (3,3'-[[1,1'-bifenil]-4,4'-diibis(azo)]bis(4-aminonaftaleno-1-sulfonato) de sodio)¹¹⁵ (C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂)



El rojo congo se encuentra dentro de una categoría alta de toxicidad (altamente peligroso), debido al fuerte color y la presencia de altos niveles de anillos aromáticos orgánicos, lo que le da un nivel potencial carcinogénico^{116,117}. De todos los colorantes disponibles, aproximadamente el 50-70% son compuestos azo aromáticos¹⁷; en los cuales su principal propiedad química que afecta la salud humana es la bencidina (C₁₂H₁₂N₂) que causa el cáncer de la vejiga en los seres humanos^{113,118}.

La descarga de los tintes de la industria textil y de las empresas de colorantes ocasiona un importante problema de contaminación ya que los residuos vertidos poseen una baja demanda biológica de oxígeno (DBO), y una alta demanda química de oxígeno (DQO) lo que conduce a daños graves para la vida acuática (fauna y flora)¹¹⁹.

Entre los métodos que se han utilizado para la eliminación, se destaca la remoción por intercambio de iones, la biodegradación, la adsorción en arcillas y carbón activado^{120,121}, entre otros. Estos métodos no son suficientes, por la transferencia

de la contaminación de una fase a otra, lo que requiere un costo adicional para el tratamiento eficaz para destruir estos contaminantes por ejemplo, incineración o el depósito en vertederos^{122,123}.

Este colorante es muy resistente a los tratamientos de degradación de manera que actualmente se buscan alternativas de remediación más eficientes. Algunas tecnologías evaluadas y utilizadas para la eliminación de colorantes más conocidas son: adsorción¹²⁴, la coagulación, floculación¹²⁵ procesos de ósmosis^{89,126}, sin embargo, estos métodos no presentaron eliminación significativa del color y resultaron altamente costosos al ser aplicados en el campo real¹²⁷.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

La metodología que se desarrolló en este trabajo de grado estuvo estructurado de la siguiente manera:

1. Determinación de las condiciones analíticas y experimentales para el seguimiento y la degradación del colorante orgánico rojo congo
2. Determinación de las condiciones analíticas y experimentales para el seguimiento y la degradación de la sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na).
3. Estudio de la degradación fotocatalítica del colorante orgánico rojo congo y la sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na) en presencia de 3 catalizadores tipo MOFs de titanio.
4. Desarrollo de reacciones de reúso con los catalizadores previamente utilizados.

El trabajo experimental se realizó en el laboratorio de investigaciones de la Facultad de Química Ambiental de la Universidad Santo Tomás. Los materiales sólidos fueron suministradas por el grupo COMOC del profesor Pascal Van der Voort de la Universidad de Ghent en Bélgica en colaboración con el profesor Nelson Castellanos.

3.1 Condiciones analíticas y experimentales para el seguimiento y la degradación del colorante orgánico rojo congo

Las reacciones fotocatalíticas para el rojo congo se realizaron a partir de una solución de 100 ppm de rojo congo, en presencia de 150mg de catalizador y conservando una relación de 1 g de catalizador/L de solución. La reacción se llevó a cabo bajo agitación e irradiación constante durante 3 horas. El reactor utilizado fue un fotoreactor en pirex el cual tiene adaptado una lámpara de inmersión, y las reacciones fueron efectuadas en la oscuridad y en presencia de luz y O₂ (ver figura 12).

Figura 17. Montaje de degradación del rojo congo



Autor: Escritor del libro

El seguimiento de la degradación del rojo congo se realizó calculando los cambios en la concentración del mismo por medio de espectroscopia Ultravioleta Visible. Se tomarán alícuotas de la reacción de 1ml cada 30 minutos, las cuales fueron centrifugadas y comparadas con la curva de calibración previamente obtenida con rojo congo comercial en fase acuosa utilizando un rango de concentraciones entre 100 a 5 ppm. En todos los casos se realizaron reacciones de control en la oscuridad, ausencia de catalizador, y en ausencia de oxígeno y presencia de nitrógeno para evaluar el papel del oxígeno en la fotodegradación.

3.2 Condiciones analíticas y experimentales para el seguimiento y la degradación de la sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na).

Las reacciones fotocatalíticas para el ibuprofeno se realizaron a partir de una solución de 50 ppm de IBP-Na, en presencia de 100 mg de catalizador y conservando una relación de 1mg de catalizador/ml de solución. La reacción se llevó a cabo bajo agitación e irradiación constante durante 3 horas. El reactor utilizado fue un fotoreactor en pirex el cual tenía adaptado una lámpara de inmersión. Las reacciones fueron efectuadas en la oscuridad y en presencia de luz y O₂.

El seguimiento de la degradación de ibuprofeno se realizó calculando la concentración del mismo, por medio de espectroscopia Ultravioleta Visible. Se tomaron alícuotas de la reacción de 1ml cada 30 minutos, las cuales fueron centrifugadas y comparadas con la curva de calibración previamente obtenida con ibuprofeno en fase acuosa utilizando un rango de concentraciones entre 50 a 2 ppm. Los patrones de la curva de calibración fueron preparados a partir de la sal sódica de ibuprofeno comercial (Sigma-Aldrich).

En todos los casos se realizaron reacciones de control en la oscuridad, ausencia de catalizador y en ausencia de oxígeno y presencia de nitrógeno para evaluar el papel del oxígeno en la fotodegradación.

3.3 Estudio de la degradación fotocatalítica del colorante orgánico rojo congo y la sal sódica de ibuprofeno (IBP-Na) en presencia de 3 catalizadores tipo MOFs de titanio.

Como se mencionó en los ítems 5.1 y 5.2, cada una de las alícuotas obtenidas fueron analizadas en el equipo de Espectroscopia de UV-Vis (ver figura 18), donde se cuantificó el porcentaje de degradación utilizando una curva de calibración previamente diseñada.

Figura 18. Equipo de Espectroscopia de Ultravioleta Visible



Autor: Escritor del libro

3.4 Desarrollo de reacciones de reúso con los catalizadores previamente utilizado.

Al finalizar los periodos de reacción, los catalizadores utilizados en cada una de las reacciones fueron separados del medio de reacción por filtración, el sólido

obtenido se lavó con agua destilada y acetona, y posteriormente secado a temperatura ambiente y vacío.

El catalizador usado se caracterizó por espectroscopia IR, y posteriormente se usó en una nueva reacción de oxidación de *Ibuprofeno* y *Rojo Congo*, bajo las condiciones mencionadas en los ítems 5.1 y 5.2, con el fin de evaluar su estabilidad, reactividad y capacidad de reuso, que permitió determinar su actividad catalítica.

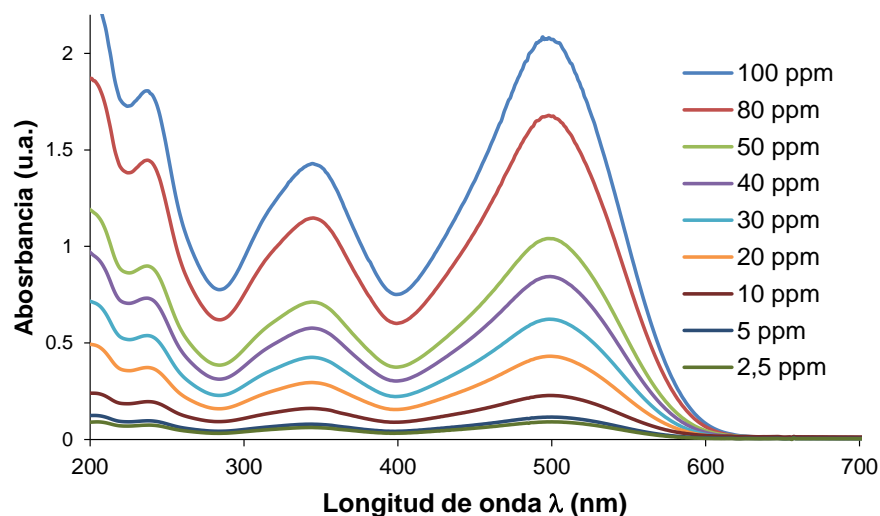
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Degradación fotocatalítica de rojo congo

4.1.1 Análisis por Espectroscopia UV-Vis y curva de calibración

El rojo congo es una molécula orgánica que presenta un espectro de adsorción en medio acuoso que exhibe tres bandas de absorción en la región ultravioleta visible características de las tres posibles transiciones electrónicas entre los niveles de energía de los orbitales moleculares (Figura 19).

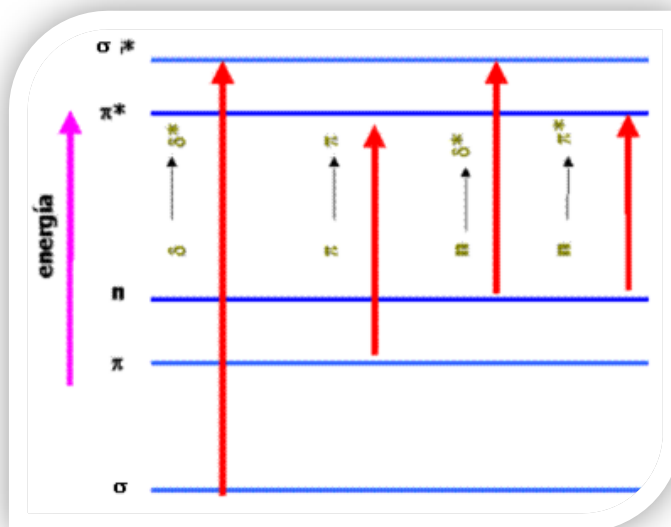
Figura 19. Espectro de UV-vis de soluciones acuosas del rojo congo a diferentes concentraciones



Autor: Escritor del libro

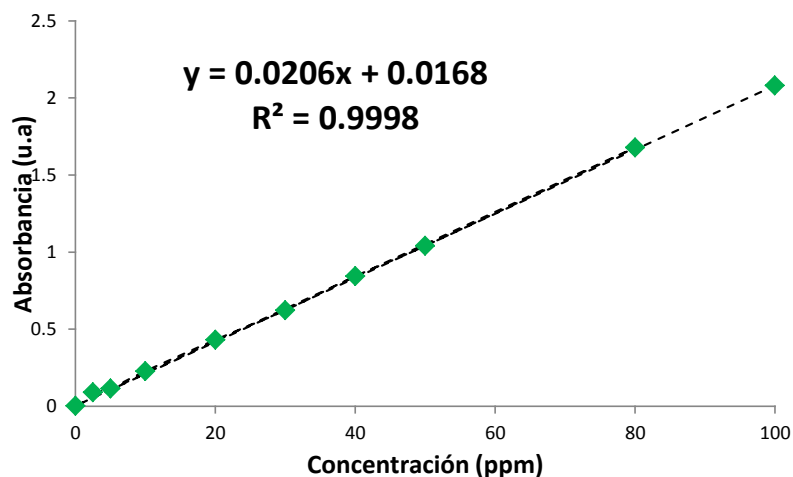
La banda más intensa se encuentra situada en 498nm, y las otras dos bandas fueron observadas a 236 y 338 nm respectivamente. La banda a menor longitud de onda es asociada a las transiciones $\eta \rightarrow \sigma^*$, mientras que las dos bandas a 338 y 498 nm corresponden a transiciones $\eta \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ de los electrones no enlazantes del nitrógeno y azufre en la molécula, y de los electrones que forman los enlaces dobles S=O, N=N y los anillos del benceno y naftaleno de la molécula madre¹²⁰ Las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ de la molécula no fueron observadas debido a que generalmente se encuentran en la región del ultravioleta entre 150 y 200 nm (Figura 20).

Figura 20. Niveles de energía electrónicos de los orbitales moleculares⁴¹.



Es importante mencionar que el pH puede afectar la posición de las bandas de absorción, siendo importante verificarlo antes de cada reacción. En nuestro caso el pH de la solución de trabajo fue 2,5. Para realizar el estudio de degradación fotocatalítica se elaboró una curva de calibración de concentración vs absorbancia basada en la ley de *Beer-Lambert* en un rango de trabajo del colorante entre 100 y 2.5 ppm tal y como se observa en la figura 19.

Figura 21. Curva de calibración del Rojo Congo a diferentes concentraciones



Autor: Escritor del libro

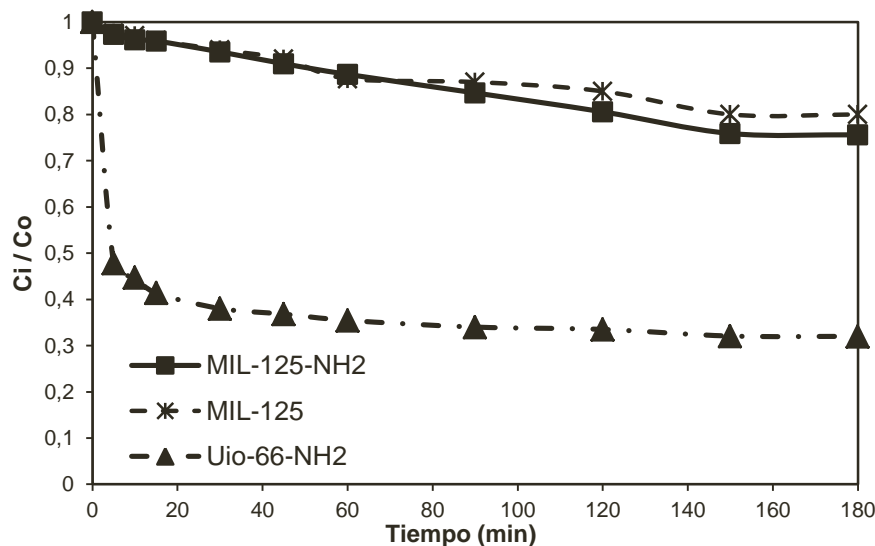
La disminución en la concentración de los patrones preparados se manifestó en una disminución en la intensidad de su color rojo. A la menor concentración (2,5 ppm) se observó un color rosa pálido. A partir de los datos obtenidos de los espectros de absorción se procedió a realizar la respectiva curva de calibración utilizando los valores de absorbancia a 498 nm, tal y como se puede observar en la figura 21.

El coeficiente de correlación R^2 obtenido fue 0.9998 y la curva de calibración obtenida por el método de regresión lineal fue $y = 0.0206x + 0.0168$, donde y representa la absorbancia y x representa la concentración en ppm.

4.1.2 Evaluación de la capacidad de remoción del rojo Congo por fisisorción

Inicialmente se evaluó la capacidad de remoción del colorante rojo congo por el fenómeno clásico de adsorción sobre la superficie de cada uno de los sólidos, utilizando una solución de rojo congo de 100 ppm (100mL), en presencia de 100 mg de catalizador bajo agitación constante y en ausencia de luz, es decir en la oscuridad. El tiempo empleado para el estudio fueron 3 horas y los resultados obtenidos son presentados en la figura 22.

Figura 22. Comparación del cambio de concentración de rojo congo en el proceso de adsorción-desorción de rojo congo en la superficie de MIL-125-NH₂, MIL-125 y UiO-66-NH₂.



Autor: Escritor del libro

Un análisis comparativo entre los sólidos MIL-125-NH₂ y MIL-125 permite no apreciar una diferencia significativa entre la afinidad de la superficie y las moléculas de rojo congo en solución. El sólido MIL-125 logro un proceso de remoción del colorante por adsorción del 20%, mientras que un leve incremento se obtuvo para el MIL-125-NH₂ con un porcentaje de adsorción del 24%. Este mayor incremento en la remoción es asociado a la polarización de la superficie del solido inducida por los grupos NH₂ del ligando en la estructura sólida del MIL-125-NH₂. Esta mayor afinidad del colorante con los grupos se refuerza con los resultados obtenidos para el UiO-66-NH₂, los cuales permiten una remoción de rojo congo del 68% a las 3 horas.

Tabla 3. Propiedades superficiales de los sólidos MIL-125-NH₂, MIL-125 y UiO-66-NH₂ obtenidos por el método de fisisorción de Nitrógeno³⁸.

Catalizador	A_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	ϕ_p	% de adsorción
MIL-125	1550	0.652	2.983	20%
MIL-125- NH ₂	1343	0.689	2.052	24%
UiO-66-NH ₂	832	0.350	2.002	68%

A_{BET} = Área superficial; V_p = Volumen del poro; ϕ_p = Diámetro del poro

Por otra parte, no se observa una relación entre el área superficial BET de cada uno de los catalizadores y su capacidad de remoción por adsorción (Ver tabla 3). Normalmente, se esperaría que a mayor área superficial existiera una mayor capacidad de adsorción, lo cual para este tipo de materiales es descartable. Esta tendencia concuerda con investigaciones previamente reportadas^{128,129}, donde se evidencia una mayor actividad para el catalizador MOF's con grupos amino (NH₂) como sustituyente en la estructura orgánica.

Por otra parte, resulta de interés evidenciar con estos resultados que un simple proceso de remoción por adsorción es factible y posible, con inclusive la posibilidad de reúso del sólido después de un tratamiento de desorción del colorante (en este caso rojo congo) de la superficie utilizando métodos convencionales de desorción como la utilización de soluciones básicas o acidas, tratamiento por ultrasonido, lavado con solventes en caliente, entre otras.

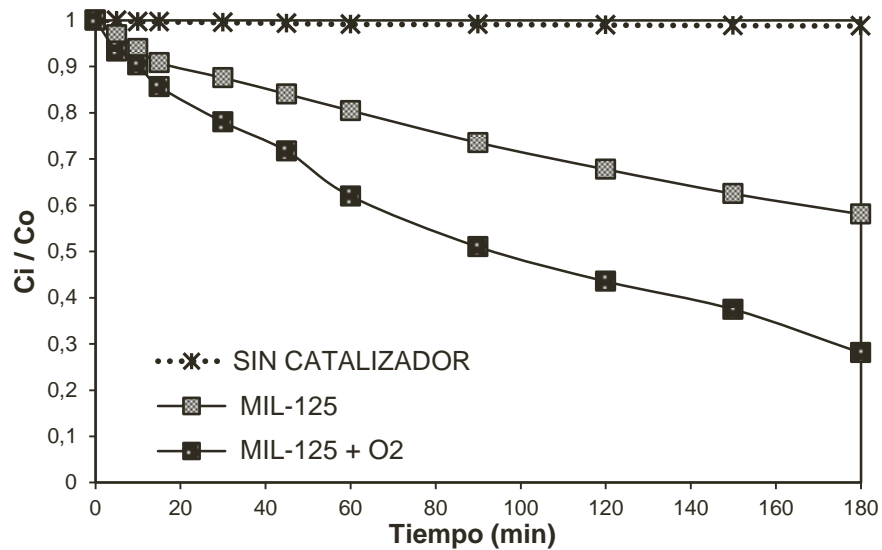
4.1.3 Degradación fotocatalítica de rojo Congo por catalizadores tipo MOFs

Se realizó el estudio de la degradación fotocatalítica del rojo congo catalizado por cada uno de los sólidos MIL-125, MIL-125-NH₂ y UiO-66-NH₂. El porcentaje de degradación fue calculado según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ degradación} = \left(1 - \frac{C_i}{C_o}\right) * 100\%^{38}$$

Donde C_i es la concentración en el tiempo i y C_o es la concentración inicial. La degradación de rojo congo fue monitoreada durante 3 horas a diferentes intervalos de tiempo. En la figura 23 se presentan los resultados de la fotodegradación del rojo congo en presencia del solido MIL-125 a través de 3 horas de reacción.

Figura 23. Comparación del cambio de concentración de rojo congo en función del tiempo bajo irradiación UV-VIS en presencia de MIL-125.

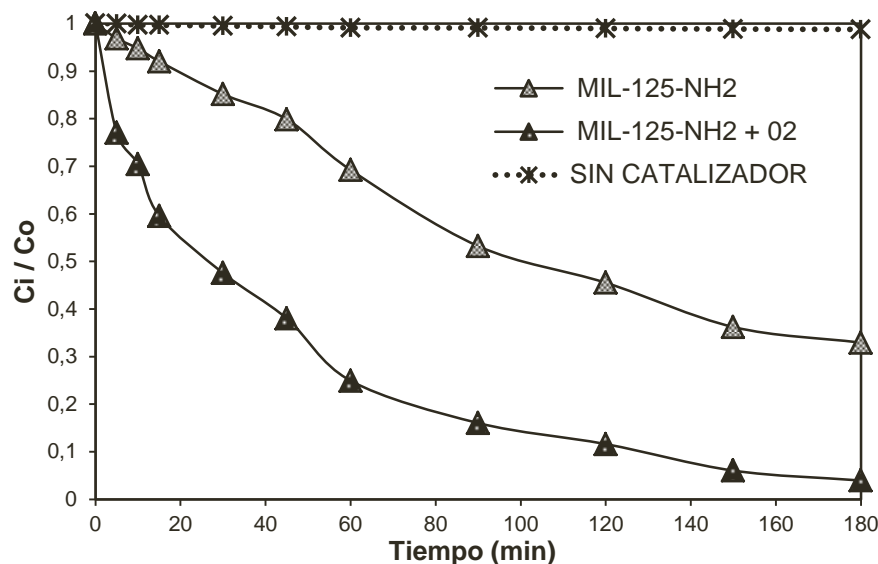


Autor: Escritor del libro

Un experimento de control sin catalizador y en presencia de luz no evidenció la degradación del colorante. Por el contrario, al desarrollar la reacción en presencia del solido MIL-125 una degradación del 42% fue observada al cabo de las 3 horas de radiación ($\frac{C_i}{C_o} = 0.58$). Adicionalmente, un incremento en el porcentaje de degradación fue obtenido al someter el sistema de reacción a un burbujeo constante de O₂ molecular, sugiriendo la participación del oxígeno molecular en el proceso de degradación.

Bajo las mismas condiciones fue evaluada la fotoactividad del sólido MIL-125-NH₂ en la degradación de rojo congo y los resultados son presentados en la figura 24.

Figura 24. Comparación del cambio de concentración de rojo congo en función del tiempo bajo irradiación UV-VIS en presencia de MIL-125-NH₂.

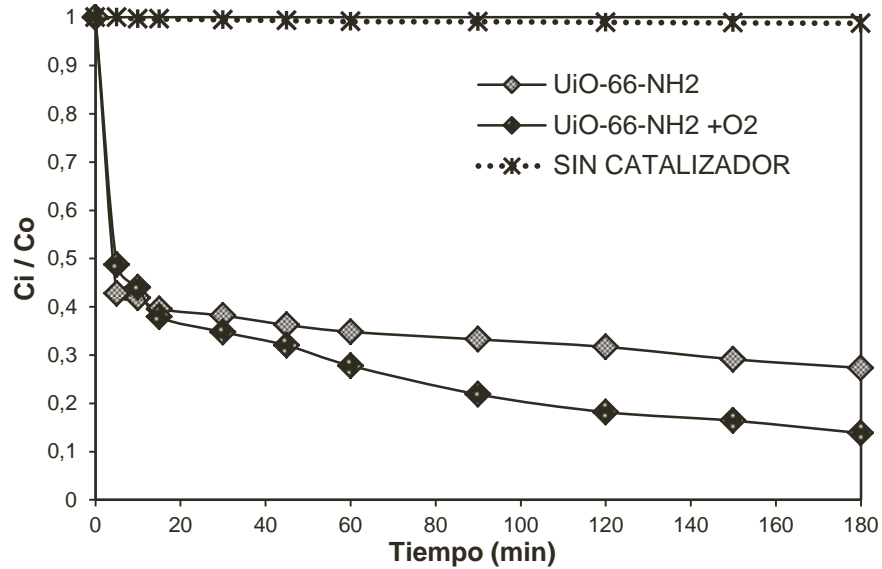


Autor: Escritor del libro

Un incremento significativo del % de degradación de rojo congo en presencia de MIL-125-NH₂ fue observado tanto en presencia, como en ausencia del burbujeo de O₂ molecular, en comparación con los resultados obtenidos para el sólido MIL-125. El porcentaje de degradación para el MIL-125-NH₂ en presencia O₂ molecular llegó a ser del 96% al cabo de las 3 horas de reacción. Este fenómeno ha sido explicado, teniendo en cuenta que un incremento del efecto fotosensibilizante y en la eficiencia en la captación de luz en la zona visible del espectro es posible al introducir el grupo amino en la estructura orgánica del MOF.¹³⁰

Para el caso del UiO-66-NH₂, los resultados igualmente demostraron su habilidad para participar en el proceso fotodegradativo de rojo congo, alcanzando valores intermedios en el % de degradación (87%; $\frac{C_t}{C_0} = 0,58$) entre el MIL-125 y el MIL-125-NH₂. Una gráfica del cambio de concentración de rojo congo en función del tiempo bajo irradiación UV-VIS en presencia de UiO-66-NH₂ es presentada en la figura 25.

Figura 25. Comparación del cambio de concentración de rojo congo en función del tiempo bajo irradiación UV-VIS en presencia de UiO-66-NH₂.



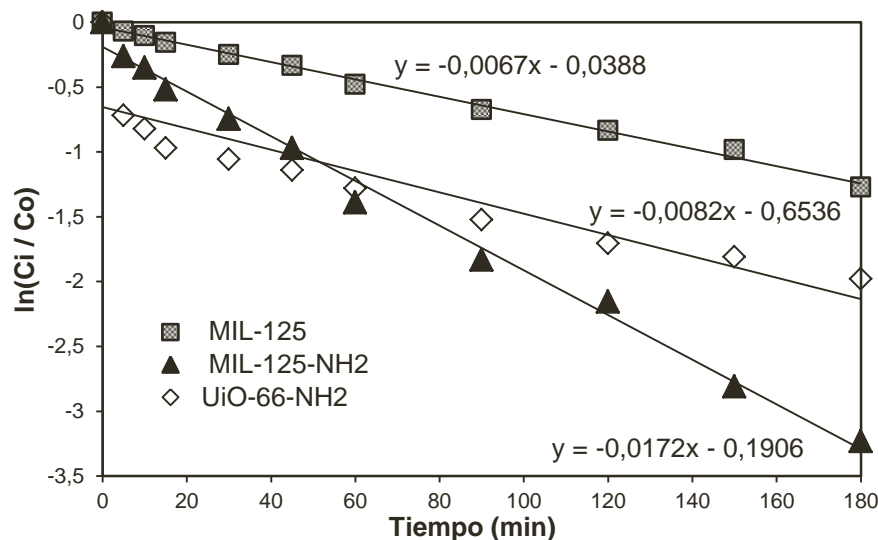
Autor: Escritor del libro

Un estudio cinético en reacciones fotocatalíticas se puede desarrollar utilizando el modelo Langmuir–Hinshelwood (L–H)^{131,132}, teniendo en cuenta que cuando la concentración del colorante es baja, la cinética de la reacción obedece a una cinética de seudo-primer orden representado por la siguiente ecuación¹³³:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_o}\right) = -k_{ap}t$$

Donde k_{ap} es la constante aparente de velocidad de seudo-primer orden y t es el tiempo de reacción. Con base en esto, una gráfica de $\ln\left(\frac{C_i}{C_o}\right)$ vs t permitió calcular las constantes de velocidad de cada uno de los sólidos evaluados, (Figura 26).

Figura 26. Valores obtenidos de las constantes de velocidad (k_{ap})



Autor: Escritor del libro

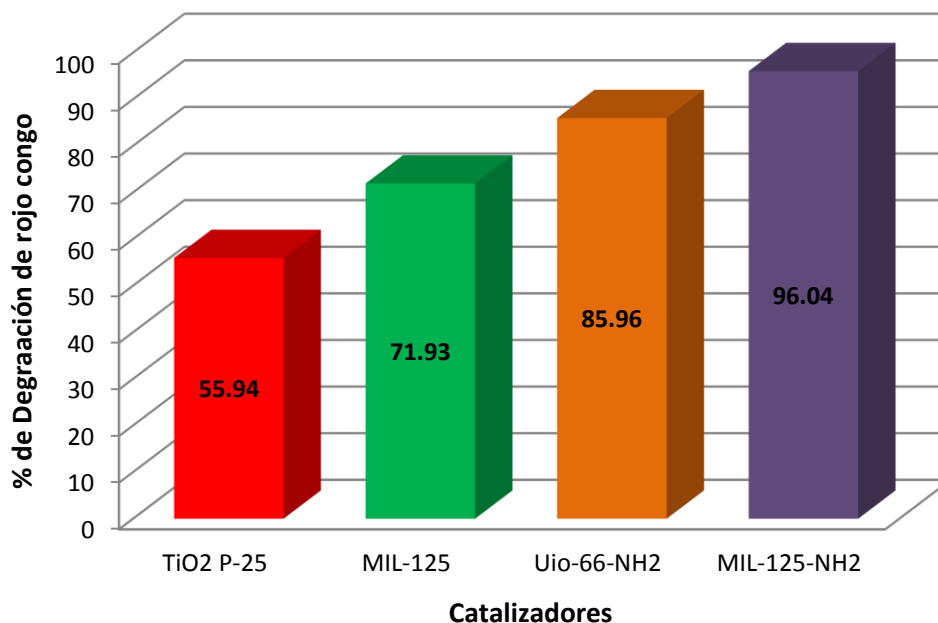
Los valores obtenidos de las constantes de velocidad (k_{ap}) permiten evidenciar un orden de reactividad catalítica en la foto-degradación de rojo Congo bajo condiciones ambientales de temperatura y presión (Tabla 4). El orden de reactividad ascendente es MIL-125 < UiO-66-NH₂ < MIL-125-NH₂, indicándonos que el catalizador MIL-125-NH₂ con una k_{ap} de 0.0172 es la estructura de mayor actividad reflejado en una % de degradación de 96% al cabo de 4 horas de reacción.

Tabla 4. Análisis cinético para la foto-degradación de rojo Congo por estructuras tipo MOFS

Catalizador	K_{deg}	% de degradación
MIL-125	0.0067	72%
MIL-125-NH ₂	0.0172	96%
UiO-66-NH ₂	0.0082	87%

Un análisis comparativo entre las tres estructuras tipo MOFs utilizadas y un catalizador convencional utilizado en reacciones típicas fotocatalíticas fue realizado. Reacciones bajo las mismas condiciones de reacción (O₂-luz-4h de reacción) fueron desarrolladas en presencia de TiO₂ P25 comercial y una comparación de los resultados obtenidos es presentada en la figura 27.

Figura 27. Análisis comparativo de la degradación de rojo congo en presencia de diferentes fotocatalizadores



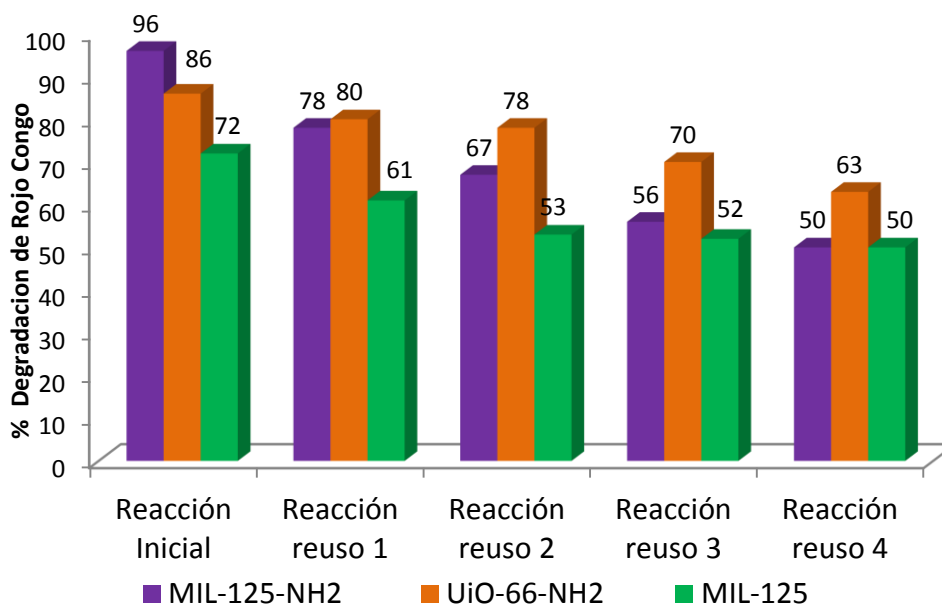
Autor: Escritor del libro

4.1.4 Reciclaje y reutilización de los catalizadores tipo MOFs en reacciones de fotodegradación de rojo congo

El proceso de reciclaje y reutilización se realizó con el objetivo de evaluar la pérdida de actividad de cada uno de los sólidos después de la reacción inicial. En un procedimiento clásico de reciclaje, luego de realizar la reacción inicial de fotodegradación del rojo congo durante 4 horas de reacción, la mezcla de reacción fue filtrada y el sólido obtenido fue lavado exhaustivamente con agua destilada (3x 100mL) y acetona (3x 100mL). El sólido obtenido fue separado y secado sobre un vidrio de reloj a 110 °C. El sólido totalmente seco fue utilizado nuevamente en un nuevo ciclo de reacción (reúso 1). El mismo procedimiento fue repetido para las siguientes reacciones de reúso.

Los resultados obtenidos de las 5 reacciones realizados por cada una de las estructuras tipo MOFs evaluadas son presentados en la figura 28.

Figura 28. Resultados de las reacciones de reutilización de los catalizadores tipo MOF's en reacciones de foto-degradación de rojo congo.



Autor: Escritor del libro

En la figura 28 se evidencia que en todos los catalizadores se observa una reducción leve de su actividad en las reacciones de reuso en comparación con la reacción inicial, sin embargo como aspecto positivo se destaca su participación en el proceso de fotodegradación. En el caso del MIL-125-NH₂ el porcentaje de fotodegradación se redujo del 96% en la reacción inicial al 50% en la reacción de reuso 4. En el caso del UiO-66-NH₂ el % de fotodegradación se redujo un 23% pasando de 86% en la reacción inicial a un 63% en la cuarta reacción de reuso. Una reducción menor se observó para el catalizador MIL-125 que obtuvo una disminución del 22% en la degradación del rojo congo al cabo de las 5 reacciones.

La pérdida de la actividad en cada una de los catalizadores evaluados puede ser asociada a la disminución de su área superficial, a la modificación de estructura cristalina o a la variación del tamaño del poro en sus cavidades producto de su utilización, lavado y secado durante su evaluación.

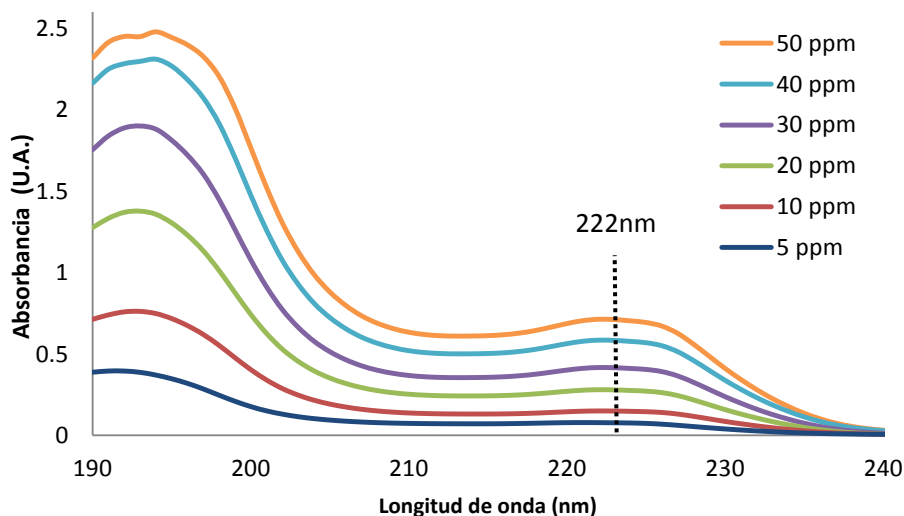
4.2 Degradación fotocatalítica de la sal sódica de Ibuprofeno (IBP-Na)

El estudio de la degradación fotocatalítica de la sal sódica de Ibuprofeno (IBP-Na) se realizó en un reactor discontinuo (tipo Batch) que contenía 100mL de solución de 50 ppm de la respectiva sal. 100 mg de catalizador fueron adicionados en cada reacción, la cual fue evaluada en ausencia y presencia de luz utilizando una lámpara halógena de 220W, y en ausencia y presencia de burbujeo de oxígeno. Para el seguimiento de la reacción se realizó una curva de calibración utilizando un patrón comercial de la sal, utilizando la ley de Beer-Lambert empleando la técnica de Espectroscopia UV-Vis.

4.2.1 Análisis por Espectroscopia UV-Vis y curva de calibración de IBP-Na

La sal sódica de Ibuprofeno (IBP-Na) es una molécula orgánica que presenta un espectro de adsorción en medio acuoso con dos bandas de absorción en la región ultravioleta características de las transiciones electrónicas entre los niveles de energía de los orbitales moleculares. La metodología analítica para el seguimiento de la degradación de IBP-Na se realizó utilizando IBP-Na comercial, en el rango de concentraciones entre 50 a 2 ppm. Se monitoreó el cambio de la concentración de IBP-Na siguiendo la banda de máxima absorción a 222 nm (Figura 19).

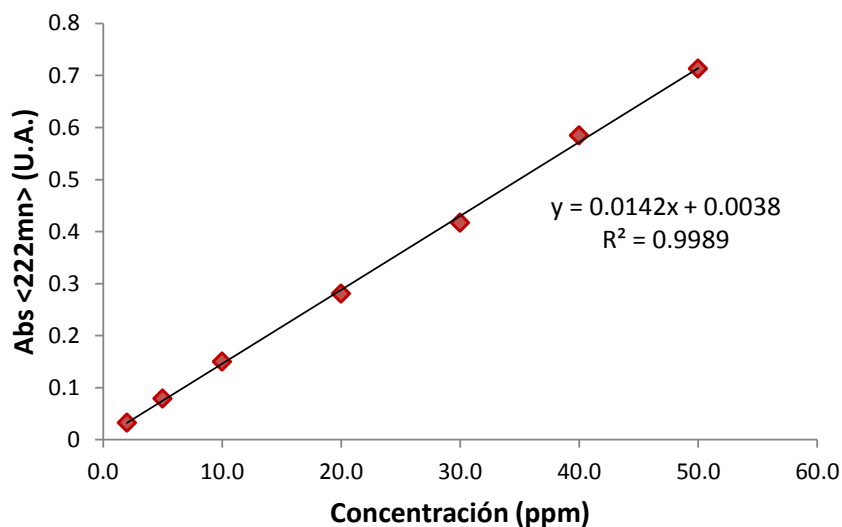
Figura 29. Espectro de UV-vis de soluciones acuosas de IBP-Na a diferentes concentraciones



Autor: Escritor del libro

Las soluciones acuosas de IBP-Na presentan dos bandas de adsorción situados en 222nm y 190nm asociadas a las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$, y $\pi \rightarrow \pi^*$ en el anillo del benceno. Para realizar el estudio de degradación fotocatalítica se elaboró una curva de calibración de concentración vs absorbancia basada en la ley de *Beer-Lambert* en un rango de trabajo del contaminante entre 50 y 2 ppm tal y como se observa en la figura 29.

Figura 30. Curva de calibración del IBP-Na a diferentes concentraciones



Autor: Escritor del libro

A partir de los datos obtenidos de los espectros de absorción se procedió a realizar la respectiva curva de calibración utilizando los valores de absorbancia a 222 nm, tal y como se puede observar en la figura 30.

El coeficiente de correlación R^2 obtenido fue 0.9989 y la curva de calibración obtenida por el método de regresión lineal fue $y = 0.0142x + 0.0038$, donde y representa la absorbancia y x representa la concentración de IBP-Na en ppm.

4.2.2 Degradación fotocatalítica de IBP-Na por catalizadores tipo MOFs

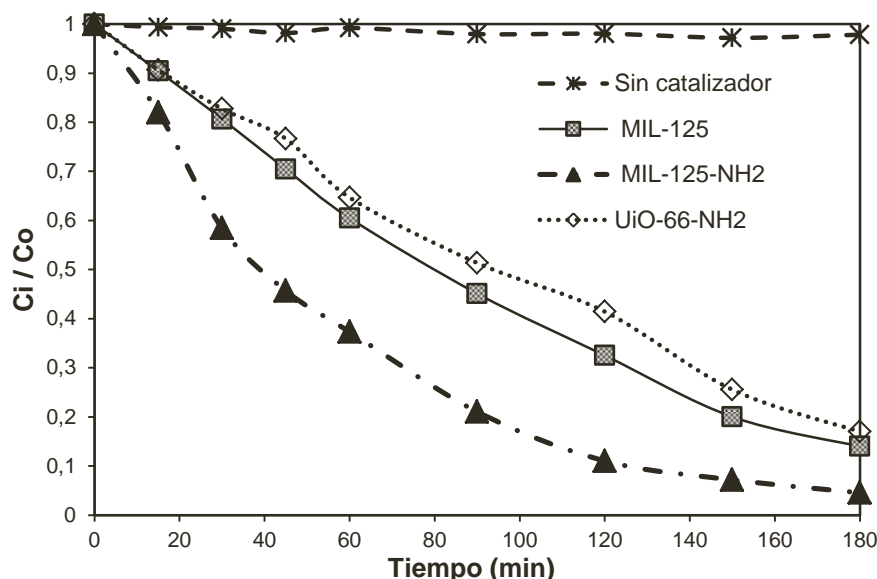
El análisis de la descomposición fotocatalítica del rojo congo catalizado por cada uno de los sólidos MIL-125, MIL-125-NH₂ y UiO-66-NH₂ fue seguido utilizando el

mismo procedimiento del rojo congo discutido en la sección anterior. El porcentaje de degradación fue calculado según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ degradación} = \left(1 - \frac{C_i}{C_o}\right) * 100\%^{38}$$

Donde C_i es la concentración en el tiempo i y C_o es la concentración inicial. La degradación de IBP-Na fue monitoreada durante 3 horas a diferentes intervalos de tiempo. En la figura 31 se presentan los resultados de la fotodegradación de IBP-Na por diferentes estructuras tipo MOF's a través de 3 horas de reacción bajo burbujeo de O_2 molecular.

Figura 31. Comparación del cambio de concentración de una solución de 50 ppm de IBP-Na en función del tiempo bajo irradiación UV-VIS en presencia de diferentes catalizadores tipo MOF's. (En presencia de burbujeo de O_2 Molecular)



Autor: Escritor del libro

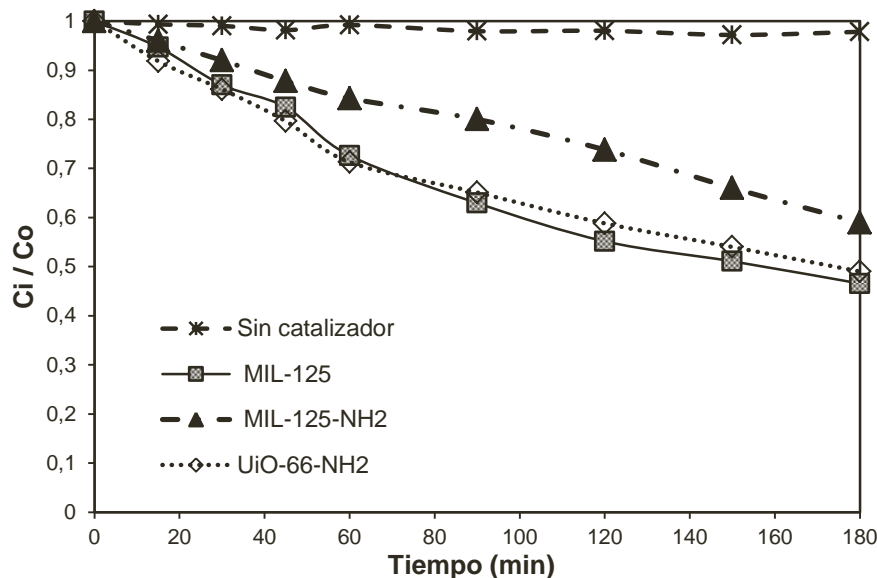
Un experimento de control sin catalizador y en presencia de luz no evidenció la degradación del colorante. Por el contrario, en todos los casos el catalizador usado favoreció la disminución de la concentración y el abatimiento del fármaco usado como molécula de estudio.

Al desarrollar la reacción en presencia del sólido MIL-125-NH₂ fue observada la más alta degradación cercana al 95.6% al cabo de las 3 horas de radiación ($\frac{C_i}{C_o} = 0.045$). Aunque los otros catalizadores (MIL-125 y UiO-66-NH₂) lograron

valores menores de conversión (86.5% y 81.9%) demostraron ser fotoactivos para el proceso de degradación fotocatalítica.

Para evidenciar la participación del oxígeno molecular dentro del proceso de degradación foto-oxidativa, se realizaron reacciones sin burbujeo de O_2 molecular y los resultados son presentados en la figura 32. En todos los casos se observó una reducción del % de conversión en comparación con la reacción bajo burbujeo de oxígeno.

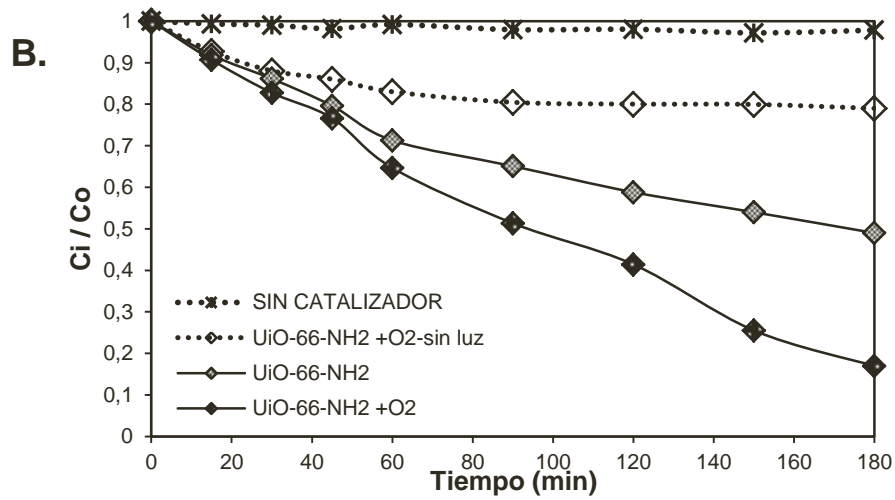
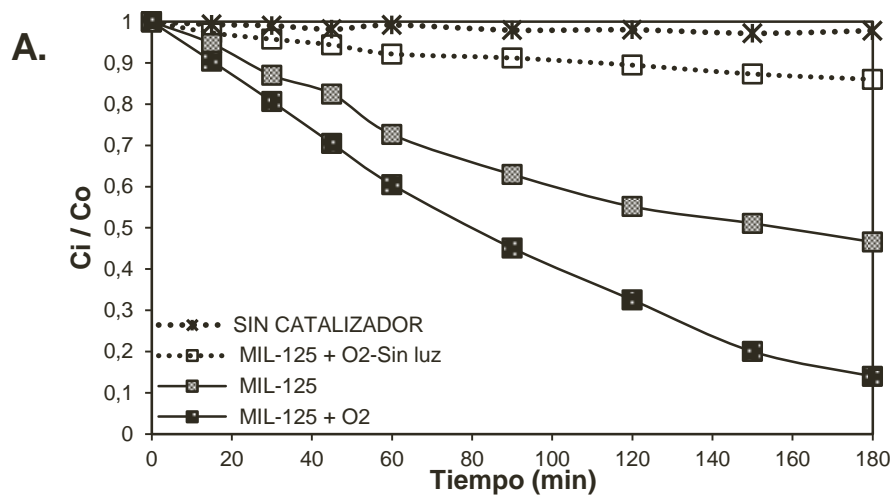
Figura 32. Comparación del cambio de concentración de una solución de 50 ppm de IBP-Na en función del tiempo bajo irradiación UV-VIS en presencia de diferentes catalizadores tipo MOF's (Sin burbujeo de O_2 Molecular)

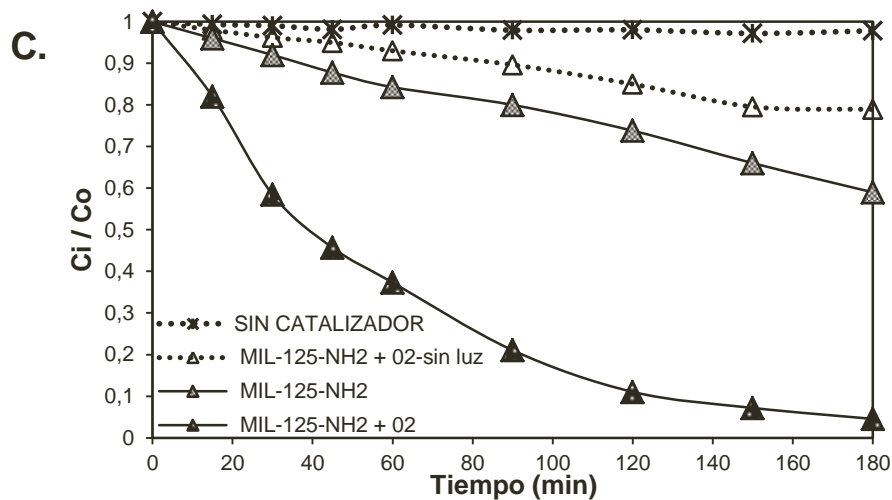


Autor: Escritor del libro

Es importante mencionar que aunque no se puede garantizar que no exista oxígeno disuelto en el medio de reacción proveniente del O_2 disuelto en el agua, si se puede inducir que la ausencia de O_2 en el medio producto del burbujeo incide en la disminución del porcentaje de degradación. En todos los tres casos donde se utilizó un catalizador MOFs se observó una disminución del % de degradación del IBP-Na en comparación con los resultados observados cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de burbujeo de O_2 molecular (Figura 33).

Figura 33. Comparación del cambio de concentración en la Fotodegradación de IBP-Na bajo diferentes condiciones de reacción. **A.** MIL-125; **B.** UiO-66-NH₂; **C.** MIL-125-NH₂

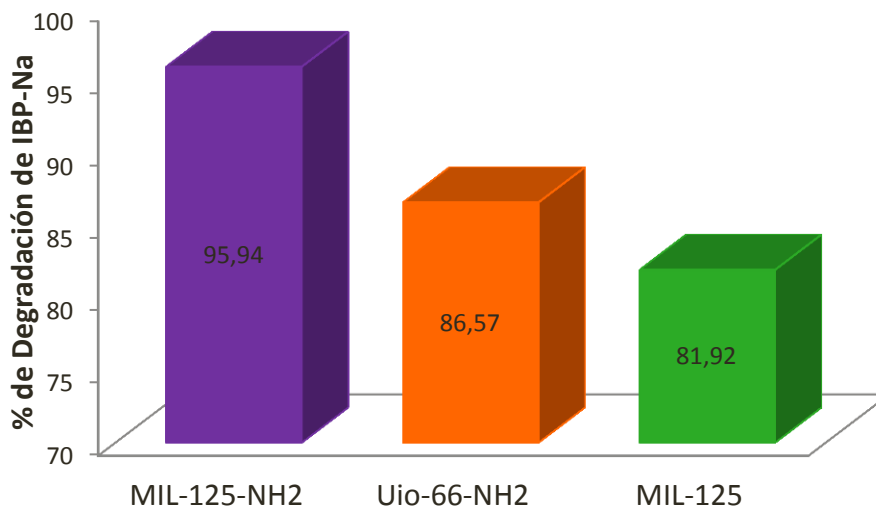




Autor: Escritor del libro

Un análisis comparativo de barras de los resultados obtenidos utilizando O₂ molecular y luz en la fotodegradación de IBP-Na por las tres estructuras tipo MOFs utilizadas, permite evidenciar una mayor actividad para el catalizador MIL-125-NH₂ tal y como se observa en la figura 34.

Figura 34. Análisis comparativo de la fotodegradación de IBP-Na catalizada por tres estructuras tipo MOFs.



Autor: Escritor del libro

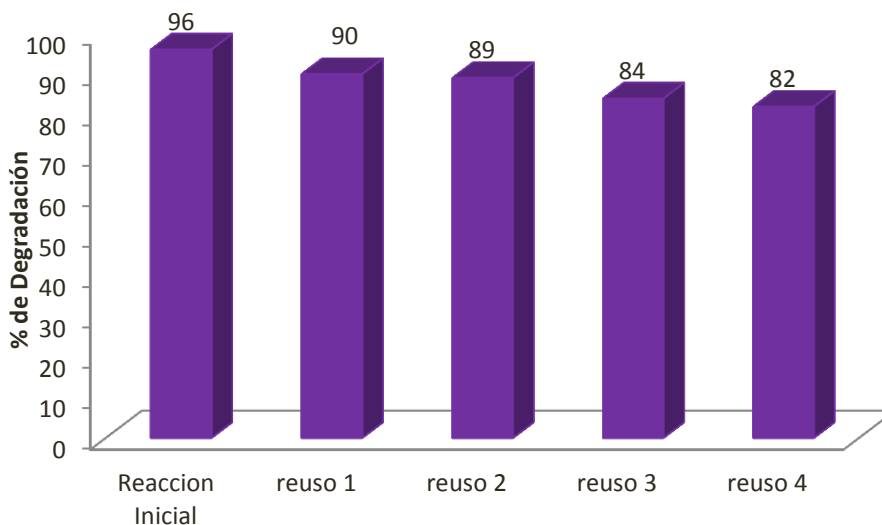
Los resultados obtenidos evidencian la participación de cada una de las estructuras tipo MOF's en el proceso fotocatalítico, generando alguna especie

activa o centro activo que origina la descomposición de la molécula de estudio. Por otra parte el uso de condiciones ambientales de temperatura y presión, O₂ molecular, así como reacciones inducidas por luz son uno de los objetivos de la química verde y uno de los procesos que deberán ser implementados para favorecer la conservación de la vida y el planeta.

4.2.3 Reciclaje y reutilización de los catalizadores tipo MOFs en reacciones de fotodegradación de IBP-Na

La vida útil de los catalizadores es uno de los parámetros más importante empleados en la catálisis, y corresponde a uno de los paradigmas de la ciencia. En ese sentido la reutilización y reciclaje de los catalizadores fue evaluada durante 5 reacciones (1 reacción inicial y 4 reacciones de reúso). En la figura 35 muestran la degradación de la sal sodica del ibuprofeno con el fotocatalizador MIL-125-NH₂ durante 4 ciclos consecutivos de reacción utilizando el mismo proceso de reciclaje y reúso al descrito para la reacción de rojo congo.

Figura 35. Resultados de la reacciones de reutilización del catalizador MIL-125-NH₂ en la reacción de foto-degradación de IBP-Na.



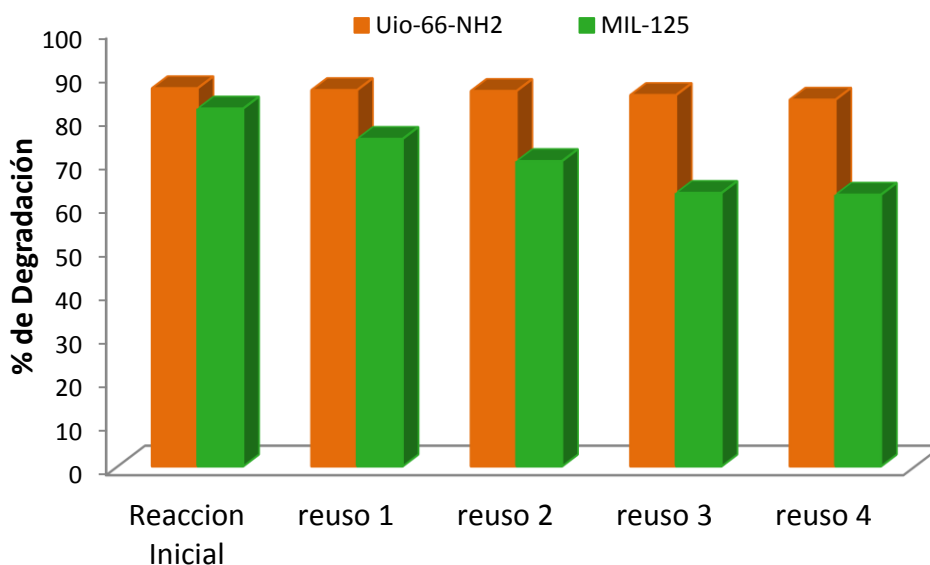
Autor: Escritor del libro

Los resultados permiten observar que este tipo de estructuras presentan una alta estabilidad en su composición bajo nuestras condiciones de reacción. Aunque

existe una leve disminución en el porcentaje de fotodegradación de IBP-Na mantiene actividad en el proceso fotocatalítico. Por otra parte es importante mencionar que por ser una reacción en fase heterogénea, se puede separar el catalizador por una simple filtración originando que el tiempo de vida del catalizador se amplíe y solo se limite a las pérdidas normales de un proceso de separación por filtración.

De la misma forma se estudió el proceso de reutilización y reciclaje de los catalizadores UiO-66-NH₂ y MIL-125, y los resultados son presentados en la figura 36.

Figura 36. Resultados de las reacciones de reutilización del sólido MIL-125-NH₂ y UiO-66-NH₂ en la reacción de foto-degradación de IBP-Na.



Autor: Escritor del libro

Tal y como se observa en los resultados presentados en la figura 35 y 36, las estructuras MIL-125-NH₂ y UiO-66-NH₂ mostraron un % menor de pérdida de actividad que la estructura MIL-125. En general en todos los casos se puede afirmar que los catalizadores tipo MOFs evaluados pueden ser reciclados y reutilizados en reacciones fotocatalíticas bajo este tipo de condiciones de reacción

5. CONCLUSIONES

- Este estudio ha demostrado que las estructuras sólidas tipo MOF's MIL-125, MIL-125-NH₂ y UiO-66-NH₂ son catalizadores fotoactivos en procesos de degradación del rojo congo y de ibuprofeno.
- Los catalizadores evaluados han mostrado la activación del O₂ molecular en los procesos de descomposición de moléculas problema como el rojo congo y el ibuprofeno y han demostrado su capacidad de ser reciclados y reutilizados con una reducción muy pequeña en su actividad fotocatalítica.
- La metodología planteada ha demostrado ser una alternativa verde para la implementación de un proceso de fotocatalítico de remoción o descontaminación de aguas, simplemente por la utilización de luz y O₂ molecular

BIBLIOGRAFIA

1. Armor, J. N. A history of industrial catalysis. *Catalysis Today* **2011**, *163*, 3-9.
2. Fechete, I.; Wang, Y.; Védrine, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* **2012**, *189*, 2-27.
3. Song, L.; Zhang, J.; Sun, L.; Xu, F.; Li, F.; Zhang, H.; Si, X.; Jiao, C.; Li, Z.; Liu, S.; Liu, Y.; Zhou, H.; Sun, D.; Du, Y.; Cao, Z.; Gabelica, Z. Mesoporous metal-organic frameworks: design and applications. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7508-7520.
4. Park, Y. K.; Choi, S. B.; Kim, H.; Kim, K.; Won, B.; Choi, K.; Choi, J.; Ahn, W.; Won, N.; Kim, S.; Jung, D. H.; Choi, S.; Kim, G.; Cha, S.; Jhon, Y. H.; Yang, J. K.; Kim, J. Crystal Structure and Guest Uptake of a Mesoporous Metal Organic Framework Containing Cages of 3.9 and 4.7 nm in Diameter. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 8230-8233.
5. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2334-2375.
6. Guillou, N.; Livage, C.; Drillon, M.; Férey, G. The Chirality, Porosity, and Ferromagnetism of a 3D Nickel Glutarate with Intersecting 20-Membered Ring Channels. *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 5472-5475.
7. Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Assembly of Metal–Organic Frameworks from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simplifying Principles for Complex Structures^Δ. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8239-8247.

8. Serre, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Férey, G. A Route to the Synthesis of Trivalent Transition-Metal Porous Carboxylates with Trimeric Secondary Building Units. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6285-6289.
9. Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Mellot-Draznieks, C.; Burghammer, M.; Riekel, C. A microdiffraction set-up for nanoporous metal-organic-framework-type solids. *Nat Mater* **2007**, *6*, 760-764.
10. Rosseinsky, M. J. Recent developments in metal–organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 15-30.
11. 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. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 3042-3066.
12. Keskin, S.; Kızılel, S. Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks. *Ind Eng Chem Res* **2011**, *50*, 1799-1812.
13. Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Muller, U. Industrial applications of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1293.
14. Xiang, S.; He, Y.; Zhang, Z.; Wu, H.; Zhou, W.; Krishna, R.; Chen, B. Microporous metal-organic framework with potential for carbon dioxide capture at ambient conditions. *Nat Commun* **2012**, *3*, 954.
15. Bernini, M. C.; Fairen-Jimenez, D.; Pasinetti, M.; Ramirez-Pastor, A.; Snurr, R. Q. Screening of bio-compatible metal-organic frameworks as potential drug carriers using Monte Carlo simulations. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 766-774.

16. Kamel, D.; Sihem, A.; Halima, C.; Tahar, S. Decolourization process of an azoïque dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium. *Desalination* **2009**, *247*, 412-422.
17. Erdemoğlu, S.; Aksu, S. K.; Sayılkan, F.; İzgi, B.; Asiltürk, M.; Sayılkan, H.; Frimmel, F.; Güçer, Ş Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC–MS. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155*, 469-476.
18. Ma, H.; Wang, M.; Yang, R.; Wang, W.; Zhao, J.; Shen, Z.; Yao, S. Radiation degradation of Congo Red in aqueous solution. *Chemosphere* **2007**, *68*, 1098-1104.
19. Garrard, A. Ibuprofen. In *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*; Wexler, P., Ed.; Academic Press: Oxford, 2014; pp 993-995.
20. Miranda-García, N.; Suárez, S.; Sánchez, B.; Coronado, J. M.; Malato, S.; Maldonado, M. I. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *103*, 294-301.
21. Klamerth, N.; Rizzo, L.; Malato, S.; Maldonado, M. I.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A. R. Degradation of fifteen emerging contaminants at µg L⁻¹ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Res.* **2010**, *44*, 545-554.
22. Ternes, T. A. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2001**, *20*, 419-434.

23. Bottoni, P.; Caroli, S.; Caracciolo, A. B. Pharmaceuticals as priority water contaminants. *Toxicological & Environmental Chemistry* **2010**, *92*, 549-565.
24. Jux, U.; Baginski, R. M.; Arnold, H.; Krönke, M.; Seng, P. N. Detection of pharmaceutical contaminations of river, pond, and tap water from Cologne (Germany) and surroundings. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2002**, *205*, 393-398.
25. Buser, H.; Muller, M. D.; Theobald, N. Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 188-192.
26. Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Buxton, H. T. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1202-1211.
27. Bloutsos A.A; Giannopoulos P.C. Concentrations of selected toxic elements in airborne particulates of Patras, Greece, *Global NEST Journal* **2011**, *13(2)*, 109-118.
28. Periódico El Espectador <http://www.elespectador.com/noticias/salud/colombia-consume-ibuprofeno-exceso-articulo-506051>.
29. Bolong, N.; Ismail, A. F.; Salim, M. R.; Matsuura, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* **2009**, *239*, 229-246.
30. Al-Khateeb, L. A.; Almotiry, S.; Salam, M. A. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chem. Eng. J.* **2014**, *248*, 191-199.

31. Kaya, Y.; Ersan, G.; Vergili, I.; Gönder, Z. B.; Yilmaz, G.; Dizge, N.; Aydiner, C. The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times. *J. Membr. Sci.* **2013**, *442*, 72-82.
32. Radjenović, J.; Petrović, M.; Barceló, D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res.* **2009**, *43*, 831-841.
33. Martínez, F.; López-Muñoz, M. J.; Aguado, J.; Melero, J. A.; Arsuaga, J.; Sotto, A.; Molina, R.; Segura, Y.; Pariente, M. I.; Revilla, A.; Cerro, L.; Carenas, G. Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants. *Water Res.* **2013**, *47*, 5647-5658.
34. Dai, Q.; Wang, J.; Yu, J.; Chen, J.; Chen, J. Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO₂ nanometer catalyst particles. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *144*, 686-693.
35. Rakić, V.; Rajić, N.; Daković, A.; Auroux, A. The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *166*, 185-194.
36. Sotelo, J. L.; Rodríguez, A.; Álvarez, S.; García, J. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chem. Eng. Res. Design* **2012**, *90*, 967-974.

37. Santos, L. H.; Gros, M. F.; Rodriguez-Mozaz, S. F.; Delerue-Matos, C. F.; Pena, A. F.; Barcelo D FAU - Montenegro, M Conceicao,B.S.M.; Montenegro, M. C. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *The Science of the total environment JID - 0330500* **0305**.
38. Corma, A.; García, H.; Llabrés, F. H.; Xamena, I. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 4606-4655.
39. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 3-14.
40. Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C.; Férey, G. A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857-10859.
41. Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu, X.; Li, Z. An Amine-Functionalized Titanium Metal-Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 3364-3367.
42. Nasalevich, M. A.; Goesten, M. G.; Savenije, T. J.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Enhancing optical absorption of metal-organic frameworks for improved visible light photocatalysis. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10575-10577.
43. Horiuchi, Y.; Toyao, T.; Saito, M.; Mochizuki, K.; Iwata, M.; Higashimura, H.; Anpo, M.; Matsuoka, M. Visible-Light-Promoted Photocatalytic Hydrogen Production by Using an Amino-Functionalized Ti(IV) Metal–Organic Framework. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20848-20853.

44. Sun, D.; Fu, Y.; Liu, W.; Ye, L.; Wang, D.; Yang, L.; Fu, X.; Li, Z. Studies on Photocatalytic CO₂ Reduction over NH₂-UiO-66(Zr) and Its Derivatives: Towards a Better Understanding of Photocatalysis on Metal-Organic Frameworks. *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 14279-14285.
45. Peterson, G. W.; DeCoste, J. B.; Fatollahi-Fard, F.; Britt, D. K. Engineering UiO-66-NH₂ for Toxic Gas Removal. *Ind Eng Chem Res* **2014**, *53*, 701-707.
46. Kummerer, K. Resistance in the environment. *The Journal of antimicrobial chemotherapy JID - 7513617* **2014**.
47. Choina, J.; Kosslick, H.; Fischer, C.; Flechsig, G. -.; Frunza, L.; Schulz, A. Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *129*, 589-598.
48. Grassian, V. H. *Environmental Catalysis*; Taylor & Francis: 2005; .
49. Sheldon, R. A.; Arends, I.; Hanefeld, U. *Green chemistry and catalysis*; John Wiley & Sons: 2007; .
50. Long, J.; Wang, S.; Ding, Z.; Wang, S.; Zhou, Y.; Huang, L.; Wang, X. Amine-functionalized zirconium metal-organic framework as efficient visible-light photocatalyst for aerobic organic transformations. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11656-11658.
51. Zou, X.; Li, G.; Wang, K.; Li, L.; Su, J.; Chen, J. Light-induced formation of porous TiO₂ with superior electron-storing capacity. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2112-2114.
52. Hille, R.; Sprecher, H. On the mechanism of action of xanthine oxidase. Evidence in support of an oxo transfer mechanism in the molybdenum-

- containing hydroxylases. *Journal of Biological Chemistry* **1987**, 262, 10914-10917.
53. Daneshvar, N.; FAU, R. M.; FAU, K. A.; Hosseinzadeh, F. Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *Journal of hazardous materials JID - 9422688* **0813**.
54. Luttrell, T.; Halpegamage, S.; Tao, J.; Kramer, A.; Sutter, E.; Batzill, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Sci. Rep.* **2014**, 4.
55. Chuck, C. J.; Davidson, M. G.; Jones, M. D.; Kociok-Köhn, G.; Lunn, M. D.; Wu, S. Air-Stable Titanium Alkoxide Based Metal–Organic Framework as an Initiator for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6595-6597.
56. Wold, A. Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂). *Chem. Mater.* **1993**, 5, 280-283.
57. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69-96.
58. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735-758.
59. Jenks, W. S. Photocatalytic Reaction Pathways ? Effects of Molecular Structure, Catalyst, and Wavelength. In *Photocatalysis and Water Purification* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2013; pp 25-51.
60. Castellanos, N.; Martiñez, F.; Lynen, F.; Biswas, S.; Van, D. V.; Arzoumanian, H. Dioxygen activation in photooxidation of diphenylmethane by a

- dioxomolybdenum(VI) complex anchored covalently onto mesoporous titania. *Transition Metal Chemistry* **2013**, *38*, 119-127.
61. Nosaka, Y.; Nosaka, A. Y. Identification and Roles of the Active Species Generated on Various Photocatalysts. In *Photocatalysis and Water Purification* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2013; pp 1-24.
62. Kabra, K.; Chaudhary, R.; Sawhney, R. L. Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 7683-7696.
63. Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347-414.
64. Horiuchi, Y.; Toyao, T.; Saito, M.; Mochizuki, K.; Iwata, M.; Higashimura, H.; Anpo, M.; Matsuoka, M. Visible-Light-Promoted Photocatalytic Hydrogen Production by Using an Amino Functionalized Ti(IV) Metal–Organic Framework. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 20848-20853.
65. Alvaro, M.; Carbonell, E.; Ferrer, B.; Llabrés, F. X.; Xamena, I.; Garcia, H. Semiconductor Behavior of a Metal–Organic Framework (MOF). *Chemistry A European Journal* **2007**, *13*, 5106-5112.
66. 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. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 3042-3066.
67. Huxford, R. C.; Della Rocca, J.; Lin, W. Metal–organic frameworks as potential drug carriers. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 262-268.

68. Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
69. Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851.
70. Rozes, L.; Steunou, N.; Fornasieri, G.; Sanchez, C. Titanium-Oxo Clusters, Versatile Nanobuilding Blocks for the Design of Advanced Hybrid Materials. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2006**, *137*, 501-528.
71. Schubert, U. Polymers Reinforced by Covalently Bonded Inorganic Clusters. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3487-3494.
72. Sabo, M.; Böhlmann, W.; Kaskel, S. Titanium terephthalate (TT-1) hybrid materials with high specific surface area. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2354-2357.
73. Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu X; Li, Z. An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie* **2012**, *51*, 1-5.
74. Vermoortele, F.; Maes M FAU - Moghadam, Peyman,Z.; FAU, M. P.; FAU, L. M.; Ragon, F. F.; Boulhout, M. F.; Biswas S FAU - Laurier, Katrien,G.M.; FAU, L. K.; Beurroies, I. F.; Denoyel, R. F.; Roeyfaers, M. F.; Stock, N. F.; Duren, T. F.; Serre C FAU - De Vos, Dirk,E.; De Vos, D. E. p-Xylene-selective metal-organic frameworks: a case of topology-directed selectivity. *Journal of the American Chemical Society* **0312**.

75. Hamilton, T. D.; Papaefstathiou, G. S.; MacGillivray, L. R. Template-controlled reactivity: Following nature's way to design and construct metal-organic polyhedra and polygons. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178*, 2409-2413.
76. Moreira, M. A.; Santos, J. C.; Ferreira, A. F. P.; Loureiro, J. M.; Ragon, F.; Horcajada, P.; Yot, P. G.; Serre, C.; Rodrigues, A. E. Effect of ethylbenzene in p-xylene selectivity of the porous titanium amino terephthalate MIL-125(Ti)_NH₂. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *158*, 229-234.
77. Devic, T.; Horcajada, P.; Serre, C.; Salles, F.; Maurin, G.; Moulin, B.; Heurtaux, D.; Clet, G.; Vimont, A.; Grenèche, J.; Ouay, B. L.; Moreau, F.; Magnier, E.; Filinchuk, Y.; Marrot, J.; Lavalley, J.; Daturi, M.; Férey, G. Functionalization in Flexible Porous Solids: Effects on the Pore Opening and the Host-Guest Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127-1136.
78. Zlotea, C.; Phanon, D.; Mazaj, M.; Heurtaux, D.; Guillerm, V.; Serre, C.; Horcajada, P.; Devic, T.; Magnier, E.; Cuevas, F.; Férey, G.; Llewellyn, P. L.; Latroche, M. Effect of NH₂ and CF₃ functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4879-4881.
79. Kümmerer, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *J. Environ. Manage.* **2009**, *90*, 2354-2366.
80. Kümmerer, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* **2001**, *45*, 957-969.

81. Birkholz, D. A.; Stilson, S. M.; Elliott, H. S. 2.11 - Analysis of Emerging Contaminants in Drinking Water – A Review. In *Comprehensive Water Quality and Purification*; Ahuja, S., Ed.; Elsevier: Waltham, 2014; pp 212-229.
82. Nikolaou, A. Pharmaceuticals and related compounds as emergind pollutants in water: Analytical aspects. *Global NEST Journal* **2012**, *15*, 1-12.
83. Dougherty, J. A.; FAU, S. P.; FAU, D. R.; Reinhard, M. Occurrence of herbicides and pharmaceutical and personal care products in surface water and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *Journal of environmental quality JID - 0330666* **1018**.
84. Feng, L.; Zhang, W.; Liang, D.; Lee, J. Total dissolved solids estimation with a fiber optic sensor of surface plasmon resonance. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* **2014**, *125*, 3337-3343.
85. Lienert, J.; Koller, M.; Konrad, J.; McArdell, C. S.; Schuwirth, N. Multiple-Criteria Decision Analysis Reveals High Stakeholder Preference to Remove Pharmaceuticals from Hospital Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 3848-3857.
86. Martinez, F.; López-Muñoz, M. J.; Aguado, J.; Melero, J. A.; Arsuaga, J.; Sotto, A.; Molina, R.; Segura, Y.; Pariente, M. I.; Revilla, A.; Cerro, L.; Carenas, G. Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants. **2013**, *47*, 5647-5658.
87. Yuan, F.; Hu, C.; Hu, X.; Qu, J.; Yang, M. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Water Res.* **2009**, *43*, 1766-1774.

88. Farré, M. I.; Pérez, S.; Kantiani, L.; Barceló, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2008**, *27*, 991-1007.
89. Schuwirth, N.; Reichert, P.; Lienert, J. Methodological aspects of multi-criteria decision analysis for policy support: A case study on pharmaceutical removal from hospital wastewater. *Eur. J. Oper. Res.* **2012**, *220*, 472-483.
90. 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**, *93*, 1268-1287.
91. Barceló, D. Emerging pollutants in water analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2003**, *22*, xiv-xvi.
92. Yuan, F.; Hu, C.; Hu, X.; Qu, J.; Yang, M. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Water Res.* **2009**, *43*, 1766-1774.
93. Kümmerer, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* **2001**, *45*, 957-969.
94. Santos, J. L.; Aparicio, I. F.; Alonso, E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environment international* *JID - 7807270* **0614**.
95. Van Stempvoort, D. R.; Roy, J. W.; Grabuski, J.; Brown, S. J.; Bickerton, G.; Sverko, E. An artificial sweetener and pharmaceutical compounds as co-tracers of urban wastewater in groundwater. *Sci. Total Environ.* **2013**, *461–462*, 348-359.

96. Al-Khateeb, L. A.; Almotiry, S.; Salam, M. A. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chem. Eng. J.* **2014**, *248*, 191-199.
97. Kostopoulou, M.; Nikolaou, A. Analytical problems and the need for sample preparation in the determination of pharmaceuticals and their metabolites in aqueous environmental matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2008**, *27*, 1023-1035.
98. Sotelo, J. L.; Rodríguez, A.; Álvarez, S.; García, J. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chem. Eng. Res. Design* **2012**, *90*, 967-974.
99. Quero-Pastor, M. J.; Garrido-Perez, M. C.; Acevedo, A.; Quiroga, J. M. Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study. *Sci. Total Environ.* **2014**, *466–467*, 957-964.
100. Patel, A.; Bell, M.; O'Connor, C.; Inchley, A.; Wibawa, J.; Lane, M. E. Delivery of ibuprofen to the skin. *Int. J. Pharm.* **2013**, *457*, 9-13.
101. Illés, E.; Takács, E.; Dombi, A.; Gajda-Schranz, K.; Rácz, G.; Gonter, K.; Wojnárovits, L. Hydroxyl radical induced degradation of ibuprofen. *Sci. Total Environ.* **2013**, *447*, 286-292.
102. Gomez, M. J.; Martinez Bueno, M. F.; Lacorte S FAU - Fernandez-Alba,,A.R.; Fernandez-Alba, A. F.; Aguera, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere JID - 0320657* **0510**.
103. Whelan, M. R.; Ford, J. L.; Powell, M. W. Simultaneous determination of ibuprofen and hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) using HPLC and

- evaporative light scattering detection. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2002**, *30*, 1355-1359.
104. Guedidi, H.; Reinert, L.; Soneda, Y.; Bellakhal, N.; Duclaux, L. Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths. *Arabian Journal of Chemistry* **2014**, 1-11.
105. Packer, J. L.; Werner, J. J.; Latch, D. E.; McNeill, K.; Arnold, W. A. Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: naproxen, diclofenac, clofibrac acid, and ibuprofen. *Aquat Sci* **2003**, *65*, 342-351.
106. de Oliveira, A. R. M.; Cesarino, E. J.; Bonato, P. S. Solid-phase microextraction and chiral HPLC analysis of ibuprofen in urine. *Journal of Chromatography B* **2005**, *818*, 285-291.
107. Miralles Cuevas, S. Aplicación de fotocátalisis solar con naja concentración de TiO₂ como tratamiento terciario en efluentes de EDAR para eliminar microcontaminantes. *Almería a 12 de Septiembre de 2011* **2011**, *1*, 1-7.
108. Xu, N.; Shi, Z.; Fan, Y.; Dong, J.; Shi, J.; Hu, M. Z. -. Effects of Particle Size of TiO₂ on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions. *Ind Eng Chem Res* **1999**, *38*, 373-379.
109. Esplugas, S.; Bila, D. M.; Krause, L. G. T.; Dezotti, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149*, 631-642.
110. Selli, E.; Bianchi, C. L.; Pirola, C.; Cappelletti, G.; Ragaini, V. Efficiency of 1,4-dichlorobenzene degradation in water under photolysis, photocatalysis on TiO₂ and sonolysis. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 1136-1141.

111. Méndez-Arriaga, F.; Maldonado, M. I.; Gimenez, J.; Esplugas, S.; Malato, S. Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up. *Catalysis Today* **2009**, *144*, 112-116.
112. Sema, E.; Karaaslan, A. S.; Funda, S.; Belgin, I.; Meltem, A.; Hikmet, S.; Fritz, F.; Seref, G. Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155*, 469-476.
113. Mohanta, O.; Singhbabu, Y. N.; Giri, S. K.; Dadhich, D.; Das, N. N.; Sahu, R. K. Degradation of Congo red pollutants using microwave derived SrFe₁₂O₁₉: An efficient magnetic photocatalyst under visible light. *J. Alloys Compounds* **2013**, *564*, 78-83.
114. Chong, M. N.; Lei, S.; Jin, B.; Saint, C.; Chow, C. W. K. Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Separation and Purification Technology* **2009**, *67*, 355-363.
115. Frid, P.; Anisimov, S. V.; Popovic, N. Congo red and protein aggregation in neurodegenerative diseases. *Brain Res. Rev.* **2007**, *53*, 135-160.
116. Murcia, M. D.; Gómez, M.; Gómez, E.; Gómez, J. L.; Christofi, N. Photodegradation of congo red using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier discharge excilamps: A kinetics study. *Desalination* **2011**, *281*, 364-371.
117. Guo, H.; Lin, K.; Zheng, Z.; Xiao, F.; Li, S. Sulfanilic acid-modified P25 TiO₂ nanoparticles with improved photocatalytic degradation on Congo red under visible light. *Dyes and Pigments* **2012**, *92*, 1278-1284.

118. Zhang, Z.; Shan, Y.; Wang, J.; Ling, H.; Zang, S.; Gao, W.; Zhao, Z.; Zhang, H. Investigation on the rapid degradation of congo red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 325-333.
119. Maiti, S.; Purakayastha, S.; Ghosh, B. Production of low- cost carbon adsorbents from agricultural wastes and their impact on dye adsorption. *Chem. Eng. Commun.* **2007**, *195*, 386-403.
120. Khadhraoui, M.; Trabelsi, H.; Ksibi, M.; Bouguerra, S.; Elleuch, B. Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 974-981.
121. Zhu, H.; Jiang, R.; Xiao, L.; Chang, Y.; Guan, Y.; Li, X.; Zeng, G. Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 933-940.
122. Hairom, N. H. H.; Mohammad, A. W.; Kadhum, A. A. H. Effect of various zinc oxide nanoparticles in membrane photocatalytic reactor for Congo red dye treatment. *Separation and Purification Technology* **2014**, *137*, 74-81.
123. Sakkas, V. A.; FAU, I. M.; Stalikas C FAU - Albanis, Triantafyllos, A.; Albanis, T. A. Photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the Congo red degradation. *Journal of hazardous materials JID - 9422688* **0429**.

124. Xu Zhu, M.; Lee, L.; Wang, H. H.; Wang, Z. Removal of an anionic dye by adsorption/ precipitation processes using alkaline white mud. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149*, 735-741.
125. Golob, V.; Vinder, A.; Simonič, M. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments* **2005**, *67*, 93-97.
126. Al-Bastaki, N. Removal of methyl orange dye and Na₂SO₄ salt from synthetic waste water using reverse osmosis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2004**, *43*, 1561-1567.
127. Khadhraoui, M.; Trabelsi, H.; Ksibi, M.; Bouguerra, S.; Elleuch, B. Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 974-981.
128. Wang, H.; Yuan, X.; Wu, Y.; Zeng, G.; Chen, X.; Leng, L.; Wu, Z.; Jiang, L.; Li, H. Facile synthesis of amino-functionalized titanium metal-organic frameworks and their superior visible-light photocatalytic activity for Cr(VI) reduction. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *286*, 187-194.
129. Long, J.; Wang, S.; Ding, Z.; Wang, S.; Zhou, Y.; Huang, L.; Wang, X. Amine-functionalized zirconium metal-organic framework as efficient visible-light photocatalyst for aerobic organic transformations. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11656-11658.
130. Wang, H.; Yuan, X.; Wu, Y.; Zeng, G.; Chen, X.; Leng, L.; Wu, Z.; Jiang, L.; Li, H. Facile synthesis of amino-functionalized titanium metal-organic

frameworks and their superior visible-light photocatalytic activity for Cr(VI) reduction. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *286*, 187-194.

131. Chen, H. Y.; Zahraa, O.; Bouchy, M.; Thomas, F.; Bottero, J. Y. Adsorption properties of TiO₂ related to the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *J. Photochem. Photobiol. A.* **1995**, *85*, 179-186.

132. Wahi, R. K.; Yu, W. W.; Liu, Y.; Mejia, M. L.; Falkner, J. C.; Nolte, W.; Colvin, V. L. Photodegradation of Congo Red catalyzed by nanosized TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *242*, 48-56.

133. Kaur, S.; Singh, V. TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *141*, 230-236.