



MATERIALES ENREJADOS METAL-ORGÁNICOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA

Catalina V. Flores

*Instituto Politécnico Nacional, CICATA U. Legaria, Laboratorio Nacional de Ciencia,
Tecnología y Gestión Integrada del Agua (LNAgua).*
dverduzcof2000@alumno.ipn.mx

Juan L. Obeso

*Instituto Politécnico Nacional, CICATA U. Legaria, Laboratorio Nacional de Ciencia,
Tecnología y Gestión Integrada del Agua (LNAgua).*
jsanchezo1902@alumno.ipn.mx

Carolina Leyva

*Instituto Politécnico Nacional, CICATA U. Legaria, Laboratorio Nacional de Ciencia,
Tecnología y Gestión Integrada del Agua (LNAgua).*
zleyva@ipn.mx

Abstract

Una nueva generación de materiales novedosos y mejorados para el tratamiento de agua ha emergido. Los materiales del tipo enrejados metal-orgánico son compuestos cristalinos ordenados, cuentan con alta área superficial y con múltiples sitios de adsorción. El empleo de estos materiales es amplio y versátil, su aplicación para remediación de agua ha ido en aumento. Debido a su composición de iones metálicos y ligandos orgánicos se pueden diseñar diferentes materiales para un objetivo específico, de esta manera mejorando sus propiedades. Por ello, se pueden utilizar para remover efectivamente diferentes tipos de contaminantes, tales como colorantes orgánicos, metales pesados, oxo-aniones e incluso los llamados contaminantes emergentes como los fármacos o precursores de los micro-plásticos.

Palabras clave: Adsorción, contaminantes, agua, remediación

Los contaminantes derivados de las distintas actividades, domésticas e industriales, tiene como consecuencia efectos adversos a la salud y los ecosistemas naturales. El agua residual es el receptor de un sinnúmero de contaminantes de distintos tipos, entre los tradicionales y los emergentes. De los

contaminantes tradicionales, podemos encontrar a los nutrientes como: nitratos, NO_3^- , y fosfatos, PO_4^{3-} , metales pesados, como el plomo, mercurio, y el arsénico, materia orgánica, y los organismos coliformes. Sin embargo, una nueva clase de contaminantes se añaden a los tradicionales, los contaminantes



emergentes (CE). Los CE son contaminantes que recientemente han sido detectados en fuentes de agua, por lo cual no son considerados en las normas que regulan la calidad del agua. Entre los que podemos encontrar los esteroides, hormonas, fármacos, compuestos alteradores endocrinos, productos de cuidado personal, entre otros (Ahamad et al., 2020).

Los CE han despertado interés en la comunidad científica, y una preocupación para que en un futuro cercano puedan ser añadidos en las regulaciones de calidad de agua. Por lo que se han estado desarrollando métodos para la remoción de los CE del agua (Shahid et al., 2021). Uno de los más empleados para el tratamiento de agua es la adsorción mediante un adsorbente sólido poroso. La adsorción comprende una fase líquida, el medio donde se encuentran los contaminantes, y una fase sólida, el adsorbente. Mediante distintas interacciones, el contaminante se adhiere a la superficie del adsorbente, y de esta forma poder eliminarlo del agua (Dąbrowski, 2001).

Una variedad amplia de adsorbentes ha sido utilizados, sin embargo los adsorbentes convencionales como las zeolitas (Xie et al., 2013), carbones activados (Karanfil, 2006), y biomasa, como la borra de café (Flores et al., 2024), cascara de frutas (Feng et al., 2011), residuo agrícola (Demirbas, 2008), y semillas (Hegazy et al., 2021), no alcanzan rendimientos altos de eliminación, además de requerir tratamientos sofisticados para emplearse.

La aplicación de una nueva generación de adsorbentes, que posean mejoradas características y propiedades, ha resultado en eliminación de contaminantes con elevados rendimientos (Rego et al., 2021). Es por lo anterior que el uso de enrejados metal-orgánicos como adsorbentes para la eliminación de contaminantes en el tratamiento de agua, es muestran una

alternativa para la correcta remediación de agua contaminada.

Enrejados metal-orgánico

Los enrejados metal-orgánicos (MOFs por sus siglas en inglés, metal organic frameworks) son materiales híbridos cristalinos, inorgánicos-orgánicos, que se forman a través interacciones químicas que enlazan coordinadamente los iones metálicos, o centros, que funcionan como nodos, con compuestos orgánicos, o ligandos orgánicos, que sirven de conexión entre cada metal (Obeso, Viltres, et al., 2024).

Los MOFs se caracterizan por propiedades texturales y químicas superiores comparadas con adsorbentes convencionales, como su área superficial alta, estabilidad química elevada, amplia aplicación, gran porosidad, entre otras (Zhang et al., 2021). Los MOFs se caracterizan por estructuras químicas cristalinas, esto quiere decir que químicamente los elementos que lo conforman, centros metálicos y ligandos orgánicos, forman bloques uniformes homogéneos, que se repiten periódicamente de forma ordenada (Morris, 2009).

Esta homogeneidad, también llamada cristalinidad, del MOF se logra a partir de una preparación ordenada. Esta cristalinidad ha demostrado ser reproducible, es decir, que todos los MOFs sintetizados por un método específico poseen las mismas características. Este arreglo ordenado en la estructura, cristalinidad, es lo que provee al MOF de sus mejoradas características

La variedad de MOFs existentes es infinita, debido a las múltiples

combinaciones de metales con ligantes orgánicos (Férey, 2007), lo que les permite ser usados para eliminar una gran variedad de contaminantes, esto en contraste con las limitaciones presentes en los adsorbentes convencionales.

Remoción de contaminantes

La remoción de contaminantes del agua se puede llevar a cabo utilizando diversas técnicas. La más común es la adsorción, la cual es un proceso superficial en la que las moléculas disueltas en agua, el cual es llamado adsorbato, se fijan a la superficie de un sólido, el cual es llamado adsorbente. Existen dos tipos principales de adsorción, la fisisorción y la quimisorción. La primera es un proceso reversible y exotérmico, donde las fuerzas de Van der Waals son las principales responsables de la adsorción. La segunda es un proceso más fuerte e irreversible, donde se forman enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente (Bolis, 2013).

En general, en la mayoría de los procesos de adsorción de contaminantes se realizan utilizando el método batch o por lotes. En esta metodología, se toma soluciones y se pone en contacto y con agitación con el sólido que sería el adsorbente.

Como unidad de medida, la capacidad de adsorción (Q_e) es la medida empleada en la escala de los adsorbentes. La Q_e nos indica que cantidad de contaminante por cada gramo de adsorbente que es capaz de remover. Generalmente los adsorbentes convencionales los podemos encontrar en un limitado intervalos, desde <1 a 100 mg g^{-1} . En cambio, los MOFs pueden llegar a alcanzar Q_e por encima de los 1000 mg g^{-1} .

Además, pueden ser empleados para diferentes tipos de aguas contaminadas, con una amplia variedad de contaminantes al

mismo tiempo. Este tipo de materiales se han empleado para remover contaminantes del agua (Figura 1), tales como colorantes, metales pesados, diversos oxoaniones contaminantes emergentes tales como fármacos, y precursores de micro-plásticos.

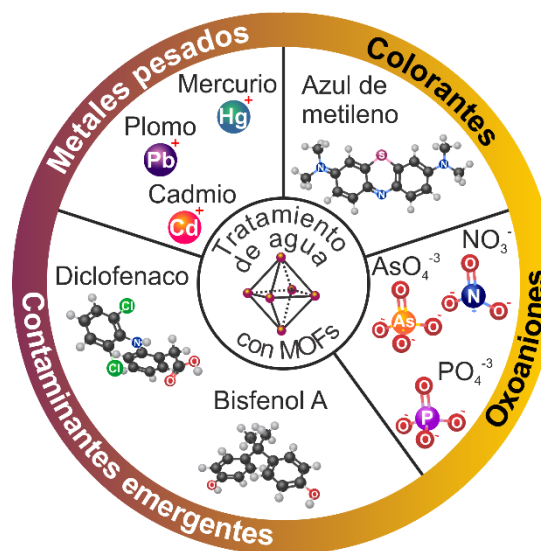


Figura 1. Aplicaciones de MOFs en el tratamiento de agua.

Metales pesados

Uno de los contaminantes más recurrentes en el agua residual son los metales pesados. Estos contaminantes son de carácter inorgánico, se refiere a los elementos metálicos de alta densidad de la tabla periódica (bloque d) (Nagajyoti et al., 2010). Algunos de los metales pesados, como el cobre y zinc, son necesarios en los procesos biológicos en el cuerpo humano, sin embargo, en concentraciones altas pueden llegar a ser tóxicos y dañinos (Rani et al., 2020). Son contaminantes de naturaleza catiónicas, es decir de carga positiva.

Una amplia variedad de MOFs poseen una naturaleza negativa, aniónica, ideal para



interactuar con los metales pesados. Los MOFs además de las características ya mencionadas, poseen la habilidad de poder ser modificados con el fin de mejorar rendimientos u otras características. MOFs sin modificar y MOFs que mediante modificaciones menores se han empleado para la eliminación de los metales pesados del agua, resultando, no solo en la mejora de la capacidad de adsorción, sino también en la rapidez con la que lo hacen (Wang et al., 2017). Otra de sus aplicaciones, es remover múltiples metales pesados al mismo tiempo con un mismo MOF (Peng et al., 2018).

Oxoaniones

El término hace referencia a contaminantes de naturaleza negativa formados por la pérdida del hidrógeno en un oxoácido (HXO), siendo X alguno elemento, metálico o no, de la tabla periódica. Se encuentran de forma natural en distintos procesos biológicos en medios acuosos.

Entre estos contaminantes podemos encontrar múltiples combinaciones y naturalezas, como el carbonato (CO_3^{2-}) que es parte de lo que conocemos como sarro, permanganato (MnO_4^-) se emplea en la industria, el fosfato (PO_4^{3-}) y el nitrato (NO_3^-) que son los nutrientes más conocidos y que más problemas ambientales generan por su alta concentración en agua residual no tratada. La eutroficación es la principal preocupación relacionada con el exceso de nutrientes en ecosistemas acuáticos.

A pesar de que la mayoría de los MOFs poseen una naturaleza negativa, y podría suponer una repulsión con la carga negativa de los oxoaniones, los MOFs cuentan con distintos constituyentes que le proveen de más de una forma de eliminar contaminantes. Esta amplia aplicación se refleja en la cantidad de trabajos realizados para la eliminación de

fosfato y nitrato del agua (Obeso, López-Cervantes, et al., 2024).

Colorantes

Debido a la creciente industrialización de diversos sectores, las fábricas textiles han aumentado. Los efluentes de este tipo de fábricas usualmente terminan en ríos y lagos dañando en gran medida el medio ambiente ya que este tipo de compuestos disminuyen la capacidad de reoxigenación del agua y perturbar la actividad biológica y el proceso de fotosíntesis (Lin et al., 2023).

Los colorantes más comunes son el azul de metileno, el rojo Congo, el índigo de camine, Verde malaquita, naranja de metilo, entre otros. La composición química de los colorantes los hace tóxicos debido a su funcionalidad azo química que puede convertirse en cancerígena, teratogénica o mutagénica en el organismo (Novotný et al., 2006). Por este motivo, se pueden usar los MOF para adsorber efectivamente los colorantes.

El MOF a base de centros de Al^{3+} llamado DUT-5 se utilizó para eliminar azul de metileno presente en agua, mostrando una capacidad máxima de adsorción de 140.66 mg g^{-1} en un tiempo corto de contacto de 45 min y estabilidad alta a diferentes pH de 4 a 8 (Obeso et al., 2022). El MOF-235 y el material UiO-66 han mostrado rápida cinética de adsorción con dependencia al pH de la solución. Lo que se busca en estos materiales es promover las interacciones adsorbente-adsorbato para promover una efectiva remoción. En general, los mecanismos de adsorción suelen ser por puentes de hidrógeno, por interacciones electrostáticas y por interacciones π - π (Paiman et al., 2020).



Contaminantes emergentes

En las últimas décadas se han observado una nueva clase de contaminantes, los cuales fueron catalogados como contaminantes emergentes. Se llaman así ya que se consideran contaminantes que no están regulados pero que se encuentran presentes y que en teoría no deberían de existir en cuerpos de agua y tampoco se han podido monitorear adecuadamente en el medio ambiente.

Los contaminantes emergentes se pueden clasificar en productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, plastificantes, detergentes para la ropa y hormonas naturales y sintéticas. Estos contaminantes en general afectan la vida acuática y la salud humana (Taheran et al., 2018).

Materiales del tipo UiO-66 se han usado para remover diclofenaco del agua. También el MOF-303 se ha empleado con una rápida adsorción para eliminar diclofenaco inclusión en presencia de iones interferentes en el agua (Younes et al., 2022).

Para el caso de bisfenol A se han empleado el Bio-MOF-1 teniendo una reusabilidad alta (Bhadra et al., 2018). El MIL-53(Cr) mostró una capacidad de adsorción de 421 mg g⁻¹ (Park et al., 2013). Además, se han utilizado para remover ibuprofeno con Zr-MOF-NH₂ donde las interacciones electrostáticas, las interacciones π - π , el llenado de poros y los enlaces de hidrógeno se identificaron como el mecanismo de adsorción de los contaminantes (Alkhathami et al., 2023).

Para ciprofloxacino se utilizó el MOF-5 con una capacidad de adsorción de 89 mg g⁻¹, con dependencia al pH de 5.5 a 6 (Gadipelly et al., 2018). Para antraceno y criseno se implementó Zr-MOF con una rápida adsorción hasta los 30 min (Zango et al., 2020).

Conclusiones

El aumento de contaminación de agua en México y el mundo ha ocasionado un problema para la humanidad. Por ello es necesario desarrollar materiales eficientes y eficaces que puedan eliminar contaminantes diversos de agua contaminada. Debido a que los MOFs pueden ser utilizados en un amplio intervalo de pHs, derivado de su alta estabilidad, y su escalamiento, es decir producirlos en cantidades industriales, es una tecnología potencial para implementar en plantas de tratamiento de agua.

Referencias

- Ahamad, A., Madhav, S., Singh, A. K., Kumar, A., & Singh, P. (2020). Types of Water Pollutants: Conventional and Emerging. En D. Pooja, P. Kumar, P. Singh, & S. Patil (Eds.), *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material* (pp. 21-41). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0671-0_3
- Alkhathami, N. D., Alamrani, N. A., Hameed, A., Al-Qahtani, S. D., Shah, R., & El-Metwaly, N. M. (2023). Adsorption of pharmaceutical ibuprofen over functionalized zirconium metal-organic frameworks; Batch experiment and mechanism of interaction. *Polyhedron*, 235, 116349. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116349>
- Bhadra, B. N., Lee, J. K., Cho, C.-W., & Jung, S. H. (2018). Remarkably efficient adsorbent for the removal of bisphenol A from water: Bio-MOF-1-derived porous carbon. *Chemical Engineering Journal*, 343, 225-234. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.004>
- Bolis, V. (2013). Fundamentals in Adsorption at the Solid-Gas Interface. Concepts and Thermodynamics. En A. Auroux (Ed.), *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis* (Vol. 154, pp. 3-50). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5_1
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)



- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3), 220-229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>
- Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., & Liu, J. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 49-54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.114>
- Férey, G. (2007). Metal-organic frameworks: The young child of the porous solids family. En *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 170, pp. 66-84). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80826-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80826-3)
- Flores, C. V., Obeso, J. L., Viltres, H., Torres-García, E., Rajabzadeh, A. R., Srinivasan, S., Peralta, R. A., Ibarra, I. A., & Leyva, C. (2024). Spent coffee ground-calcium alginate biosorbent for adsorptive removal of methylene blue from aqueous solutions. *RSC Sustainability*, 2(1), 239-246. <https://doi.org/10.1039/D3SU00365E>
- Gadipelly, C. R., Marathe, K. V., & Rathod, V. K. (2018). Effective adsorption of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solutions using metal-organic framework. *Separation Science and Technology*, 53(17), 2826-2832. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1474225>
- Hegazy, I., Ali, M. E. A., Zaghlool, E. H., & Elsheikh, R. (2021). Heavy metals adsorption from contaminated water using moringa seeds/ olive pomace byproducts. *Applied Water Science*, 11(6), 95. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01421-5>
- Karanfil, T. (2006). Chapter 7 Activated carbon adsorption in drinking water treatment. En *Interface Science and Technology* (Vol. 7, pp. 345-373). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80016-5](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80016-5)
- Lin, J., Ye, W., Xie, M., Seo, D. H., Luo, J., Wan, Y., & Van Der Bruggen, B. (2023). Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. *Nature Reviews Earth & Environment*, 4(11), 785-803. <https://doi.org/10.1038/s43017-023-00489-8>
- Morris, R. E. (2009). How Does Your MOF Grow? *ChemPhysChem*, 10(2), 327-329. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800642>
- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., & Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(3), 199-216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
- Novotný, Č., Dias, N., Kapanen, A., Malachová, K., Vandrovcová, M., Itävaara, M., & Lima, N. (2006). Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere*, 63(9), 1436-1442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.002>
- Obeso, J. L., López-Cervantes, V. B., Flores, C. V., Viltres, H., Serrano-Fuentes, C., Herrera-Zuñiga, L., Portillo-Vélez, N. S., Peralta, R. A., Solis-Ibarra, D., Ibarra, I. A., & Leyva, C. (2024). Ho(III)-Based Metal-Organic Framework for Water Pollution Treatment: Insights into Sensitive Phosphate Removal and Sensing in Aqueous Solution. *ACS Sustainable Resource Management*, 1(4), 661-669. <https://doi.org/10.1021/acssusresmgmt.3c00073>
- Obeso, J. L., López-Olvera, A., Flores, C. V., Martínez-Ahumada, E., Paz, R., Viltres, H., Islas-Jácome, A., González-Zamora, E., Balmaseda, J., López-Morales, S., Vera, M. A., Lima, E., Ibarra, I. A., & Leyva, C. (2022). Methylene blue adsorption in DUT-5: Relatively strong host-guest interactions elucidated by FTIR, solid-state NMR, and XPS. *Journal of Molecular Liquids*, 368, 120758. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120758>
- Obeso, J. L., Viltres, H., Flores, C. V., López-Cervantes, V. B., Serrano-Fuentes, C., Rajabzadeh, A. R., Srinivasan, S., Peralta, R. A., Ibarra, I. A., & Leyva, C. (2024). Al(III)-based MOF for the selective adsorption of phosphate and arsenate from aqueous solutions. *RSC Applied Interfaces*, 1(1), 147-154. <https://doi.org/10.1039/D3LF00061C>
- Paiman, S. H., Rahman, M. A., Uchikoshi, T., Abdullah, N., Othman, M. H. D., Jaafar, J., Abas, K. H., & Ismail, A. F. (2020). Functionalization effect of Fe-type MOF for methylene blue adsorption. *Journal of Saudi Chemical Society*, 24(11), 896-905. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.09.006>
- Park, E. Y., Hasan, Z., Khan, N. A., & Jung, S. H. (2013). Adsorptive Removal of Bisphenol-A from Water with a Metal-Organic Framework, a Porous Chromium-Benzenedicarboxylate. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(4), 2789-2794. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7411>
- Peng, Y., Huang, H., Zhang, Y., Kang, C., Chen, S., Song, L., Liu, D., & Zhong, C. (2018). A



versatile MOF-based trap for heavy metal ion capture and dispersion. *Nature Communications*, 9(1), 187. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02600-2>

Rani, L., Kaushal, J., Srivastav, A. L., & Mahajan, P. (2020). A critical review on recent developments in MOF adsorbents for the elimination of toxic heavy metals from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(36), 44771-44796. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10738-8>

Rego, R. M., Kuriya, G., Kurkuri, M. D., & Kigga, M. (2021). MOF based engineered materials in water remediation: Recent trends. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123605. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123605>

Shahid, M. K., Kashif, A., Fuwad, A., & Choi, Y. (2021). Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water – A critical review. *Coordination Chemistry Reviews*, 442, 213993. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213993>

Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2018). Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 122-126. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.010>

Wang, K., Gu, J., & Yin, N. (2017). Efficient Removal of Pb(II) and Cd(II) Using NH₂-Functionalized Zr-MOFs via Rapid Microwave-Promoted Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(7), 1880-1887. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04997>

Xie, J., Li, C., Chi, L., & Wu, D. (2013). Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water. *Fuel*, 103, 480-485. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.036>

Younes, H. A., Taha, M., Mahmoud, R., Mahmoud, H. M., & Abdelhameed, R. M. (2022). High adsorption of sodium diclofenac on post-synthetic modified zirconium-based metal-organic frameworks: Experimental and theoretical studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607, 334-346. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.158>

Zango, Z. U., Sambudi, N. S., Jumbri, K., Abu Bakar, N. H. H., Abdullah, N. A. F., Negim, E.-S. M., & Saad, B. (2020). Experimental and molecular docking model studies for the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto UiO-

66(Zr) and NH₂-UiO-66(Zr) metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Science*, 220, 115608. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115608>
Zhang, S., Wang, J., Zhang, Y., Ma, J., Huang, L., Yu, S., Chen, L., Song, G., Qiu, M., & Wang, X. (2021). Applications of water-stable metal-organic frameworks in the removal of water pollutants: A review. *Environmental Pollution*, 291, 118076. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118076>