



Universidad
del Atlántico

CÓDIGO: FOR-DO-109

VERSIÓN: 0

FECHA: 03/06/2020

**AUTORIZACIÓN DE LOS AUTORES PARA LA CONSULTA, LA
REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL, Y PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DEL
TEXTO COMPLETO**

Puerto Colombia, 2 de Mayo de 2020

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, **FRANK CARLOS ORTIZ PATIÑO**, identificado(a) con **C.C. No. 1.140.872.510** de **BARRANQUILLA**, autor(a) del trabajo de grado titulado **DEGRADACION FOTOCATALITICA DE AZUL DE METILENO MEDIANTE MATERIALES HIBRIDOS DE MOFS-NANOPARTICULAS DE PLATA** presentado y aprobado en el año **2019** como requisito para optar al título Profesional de **QUIMICO**; autorizo al Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico para que, con fines académicos, la producción académica, literaria, intelectual de la Universidad del Atlántico sea divulgada a nivel nacional e internacional a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios del Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico pueden consultar el contenido de este trabajo de grado en la página Web institucional, en el Repositorio Digital y en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad del Atlántico.
- Permitir consulta, reproducción y citación a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde Internet, Intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

Esto 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, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Atentamente,

Firma *Frank Ortiz Patiño*

FRANK CARLOS ORTIZ PATIÑO

C.C. No. 1.140.872.510 de BARRANQUILLA

DECLARACIÓN DE AUSENCIA DE PLAGIO EN TRABAJO ACADÉMICO PARA GRADO

Este documento debe ser diligenciado de manera clara y completa, sin tachaduras o enmendaduras y las firmas consignadas deben corresponder al (los) autor (es) identificado en el mismo.

Puerto Colombia, **2 de Mayo de 2020**

Una vez obtenido el visto bueno del director del trabajo y los evaluadores, presento al **Departamento de Bibliotecas** el resultado académico de mi formación profesional o posgradual. Asimismo, declaro y entiendo lo siguiente:

- El trabajo académico es original y se realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, en consecuencia, la obra es de mi exclusiva autoría y detento la titularidad sobre la misma.
- Asumo total responsabilidad por el contenido del trabajo académico.
- Eximo a la Universidad del Atlántico, quien actúa como un tercero de buena fe, contra cualquier daño o perjuicio originado en la reclamación de los derechos de este documento, por parte de terceros.
- Las fuentes citadas han sido debidamente referenciadas en el mismo.
- El (los) autor (es) declara (n) que conoce (n) lo consignado en el trabajo académico debido a que contribuyeron en su elaboración y aprobaron esta versión adjunta.

Título del trabajo académico:	DEGRADACION FOTOCATALITICA DE AZUL DE METILENO MEDIANTE MATERIALES HIBRIDOS DE MOFS-NANOPARTICULAS DE PLATA
Programa académico:	QUIMICA

Firma de Autor 1:	Frank Ortiz Patiño						
Nombres y Apellidos:	FRANK CARLOS ORTIZ PATIÑO						
Documento de Identificación:	CC	X	CE		PA	Número:	1.140.872.510
Nacionalidad:					Lugar de residencia:		
Dirección de residencia:							
Teléfono:					Celular:		



FORMULARIO DESCRIPTIVO DEL TRABAJO DE GRADO

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO DE GRADO	DEGRADACION FOTOCATALITICA DE AZUL DE METILENO MEDIANTE MATERIALES HIBRIDOS DE MOFS- NANOPARTICULAS DE PLATA
AUTOR(A) (ES)	FRANK CARLOS ORTIZ PATIÑO
DIRECTOR (A)	MARIA LILIANA OSPINA CASTRO
CO-DIRECTOR (A)	LEONARDO PACHECO LONDOÑO JUAN CARLOS MORENO PIRAJAN
JURADOS	ANDREA RAMOS HERNANDEZ WILLIAM VALLEJO LOZADA
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TITULO DE	QUIMICO
PROGRAMA	QUIMICA
PREGRADO / POSTGRADO	PREGRADO
FACULTAD	CIENCIAS BASICAS
SEDE INSTITUCIONAL	UNIVERSIDAD DEL ATLANTICO SEDE NORTE
AÑO DE PRESENTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO	2019
NÚMERO DE PÁGINAS	56
TIPO DE ILUSTRACIONES	TABLAS, GRÁFICOS, PLANOS, FOTOGRAFÍAS
MATERIAL ANEXO (VÍDEO, AUDIO, MULTIMEDIA O PRODUCCIÓN ELECTRÓNICA)	NO APLICA
PREMIO O RECONOMIENTO	NO APLICA

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO MEDIANTE
MATERIALES HIBRIDOS DE (MOFs)-NANOPARTICULAS DE PLATA**

Frank Carlos Ortiz Patiño

**Universidad Del Atlántico de Colombia
Facultad de Ciencias Básicas
Programa de Química
Barranquilla
2019**

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO MEDIANTE
MATERIALES HIBRIDOS DE (MOFs)-NANOPARTICULAS DE PLATA**

Frank Carlos Ortiz Patiño
fcortiz@mail.uniatlantico.edu.co

Informe final presentado como requisito para optar el título de:
Químico

Director (a):

Maria Liliana Ospina Castro, Ph.D
mariaospina@mail.uniatlantico.edu.co

Co-director

Leonardo Pacheco Londoño, Ph.D.
Universidad Simón Bolívar

Grupos de Investigación:

Química supramolecular Aplicada (Programa de Química, Universidad del Atlántico).

Universidad Del Atlántico de Colombia

Facultad de Ciencias Básicas

Programa de Química

Barranquilla, Colombia

2019

NOTA DE ACEPTACIÓN: _____

OBSERVACIONES:

Ph.D. Maria Liliana Ospina Castro
Director

Juan Carlos Moreno Pirajan
Co-Director

Ph.D. Leonardo Pacheco Londoño
Co-Director

MSc. Dency José Pacheco López
Coordinador Comité Trabajo de Grado

Jurado

Jurado

Barranquilla, 12 De Septiembre De 2019

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Ciclo del agua	8
Figura2. distribución del agua en el planeta	8
Figura 3. estructura de Mb	11
Figura 4. Diagrama de fotocatalisis	14
Figura 5. Formación de los polímeros de coordinación MOFs	17
Figura 6. Ligandos asociados a las propiedades de los MOFs.....	18
Figura 7. Propiedades de los MOFs para su aplicación	19
Figura 8. Alojamiento de moléculas dentro de los poros del MOF	20
Figura 9. Estructura del MOF-199 y Basolite F300.....	20
Figura 10. Espectro UV-VIS de nanopartículas de plata	29
Figura 11. Imágenes SEM del MOF-199	30
Figura 12. Espectro EDX del MOF-199	31

Figura 13. Imágenes SEM del Basolite F300	31
Figura 14. Espectro EDX del Basolite F300.....	32
Figura 15. Espectro FT-IR de los MOFs y materiales híbridos.....	33
Figura 16. Curva de calibración de MB.....	36
Figura 17. Band gap del MOF-199 y Basolite F300.....	37
Figura 18. Pruebas de adsorción y test fotocatalítico.....	39
Figura 19. Gráfico de barras para el porcentaje de degradación de MB....	43

CONTENIDO

Página

<u>RESUMEN</u>	3
1. <u>INTRODUCCION</u>	4
2. <u>MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE</u>	6
2.1 <u>EL AGUA</u>	6
2.1.1 <u>Generalidades ciclo hidrológico y distribución</u>	6
2.1.2 <u>Contaminación de recursos hídricos con colorantes</u>	9
2.1.3 <u>Riesgo para la salud y los seres vivo las aguas contaminadas con colorantes</u>	10
2.1.4 <u>Problemas de contaminación de aguas por colorantes a nivel mundial y nacional</u>	11
2.1.5 <u>Necesidad de dar uso sostenible al recurso hídrico</u>	12
2.2 <u>PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION (PAOS)</u>	13
2.2.1 <u>PAOS y fotocátalisis heterogénea</u>	13
2.3 <u>PAPEL DE LOS POLIMEROS DE COORDINACION 3D EN LA DEGRADACION DE COLORANTES MEDIANTE FOTOCATALISIS</u>	17
2.3.1 <u>Polímeros de coordinación 3D (MOFs) fundamentos</u>	17

2.3.2 <u>Degradación de colorantes orgánicos mediante fotocatalisis</u> Usando MOFs como método de descontaminación de aguas	21
2.3.3 <u>Uso de materiales híbridos como catalizadores para la degrada</u> <u>ción de colorantes orgánicos</u>	22
3. <u>METODOLOGÍA</u>	24
3.1 <u>MATERIALES</u>	24
3.1.1 <u>Síntesis del Mof-199</u>	24
3.1.2 <u>Síntesis de nanopartículas de plata</u>	24
3.1.3 <u>Síntesis del material híbrido: MOF-199 con nanopartículas de plata</u>	25
3.1.4 <u>Síntesis del material híbrido: MOF-199 y nanopartículas de plata</u> <u>Por vía solvotérmica</u>	25
3.1.5 <u>Síntesis del material híbrido: Basolite F300 con nanopartículas de</u> <u>plata</u>	26
3.2 <u>DEGRADACION FOTOCATALITICA DE MB</u>	27
3.2.1 <u>Determinación del band gap</u>	27
3.2.2 <u>Fotorreacción artificial</u>	28
3.2.3 <u>Mediciones de adsorción y fotodegradación del MB</u>	28
4. <u>RESULTADOS Y DISCUCION</u>	29
4.1 <u>CARACTERIZACION DE NANOPATICULAS DE PLATA</u>	29
4.2 <u>METODOS DE CARACTERIZACION DE MATERIALES</u>	30
4.2.1 <u>CARACTERIZACION ESTRUCTURAL</u>	30
4.2.1.1 <u>Microscopia electrónica de barrido (SEM)</u>	30
4.2.3 <u>CARACTERIZACION QUIMICA</u>	32
4.2.3.1 <u>Espectroscopia infrarojo (FT-IR)</u>	32
4.2 <u>PRUEBAS FOTOCATALITICAS</u>	36
4.2.1 <u>Curva de calibración</u>	36
4.2.2 <u>Determinación de band gap</u>	36

4.2.3 <u>Pruebas de adsorción de MB y test fotocatalítico</u>	38
4.2.4 <u>Porcentaje de remoción de MB</u>	41
4.2.5 <u>Modelo cinético</u>	44
5. <u>CONCLUSIONES</u>	46
6. <u>RECOMENDACIONES</u>	47
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

LISTA DE ABREVIATURAS

Mb	Azul de metileno
MOF-199	Polímero de coordinación de Cobre.
MOF-199-2h	Polímero de Cu con nanopartículas de plata agitados durante 2 h con 2 MI H ₂ O
MOF-199-12h	Polímero de Cu con nanopartículas Ag agitación 12h
MOF-199 Ag Sintetizado	Síntesis solvotérmica de MOF-199 con nanopartículas de plata
MOF-199-DI	Polímero de Cu irradiado (Vis) por 5h para degradar azul de metileno
MOF-199- 2Hdi	Hibrido 2h (MOF-199 y Ag) irradiado(Vis) por 5h
MOF-199-12Hdi	Hibrido 12h (MOF-199 y Ag) irradiado (Vis) por 5h
MOF-199 Ag-Sintetizado DI	Hibrido-Ag (solvotermica) irradiado (Vis) por 5h
MOF-Fe-Ag-2h	Basolite F300 en agitación con nanopartículas de plata por 2h
MOF-Fe-Ag-12h	Basolite F300 en agitación con nanopartículas de plata por 12h
MOF-Fe DI	Basolite F300 irradiado(Vis) por 2h
MOF-Fe-Ag-2Hdi	Hibrido 2h (Basolite F300 y Ag) irradiado(Vis) por 2h
MOF-Fe-Ag-12Hdi	Hibrido 12h (Basolite F300 y Ag) irradiado(Vis) por 2h

RESUMEN

Los marcos de metal orgánicos (MOFs) son materiales ampliamente estudiados debido a sus diversas propiedades, entre ellas la no tan pronunciada capacidad fotocatalítica que pueden tener o sus poros que alojan algunas sustancias por interacciones no covalentes. Debido a los múltiples problemas que causan los contaminantes coloreados altamente recalcitrantes a los cuerpos de agua se centró esta investigación en la generación de materiales híbridos a partir del uso de los MOFs Basolite F300 y MOF-199 para la fotodegradación del colorante azul de metileno, la generación de materiales híbridos se dio por adsorción de las nanopartículas de plata que poseen propiedades fotocatalíticas, esperándose así un efecto sinérgico positivo durante la fotodegradación, cuando son irradiados con luz visible, la generación de este híbrido se realizara en dos etapas, la primera colocando los MOFs y las nanopartículas a un tiempo de agitación de dos horas mientras que la segunda a 12 horas, así con distintos tiempos para alcanzar el equilibrio de adsorción podemos saber la eficiencia de estos materiales híbridos para la reacción fotocatalítica con azul de metileno evaluando el efecto que causa las nanopartículas en los MOFs durante los procesos fotocatalíticos.

1. INTRODUCCION

El agua es un elemento vital y esencial para todos los seres humanos, el acceso al agua potable y a medios adecuados de saneamiento está ligado directamente a la salud humana y al desarrollo de los países, de allí que el incremento del consumo de agua sea proporcional al incremento de las poblaciones y sus necesidades². El futuro del agua, reposa sobre un control estricto para su aprovechamiento racional. Sin embargo, grandes cantidades de agua están siendo actualmente inutilizadas por una variedad de contaminantes que estas presentan, entre ellos los tintes (agentes colorantes orgánicos) como sudan naranja G y rodamina B¹⁷ son una clase importante de contaminantes ya que por sus características son difíciles de eliminar por tratamientos fisicoquímicos⁶⁻⁸, estas aguas contaminadas (teñidas) entran a los sistemas acuáticos de diferentes formas, entre ellas por agua doméstica y residuos industriales¹⁻³. Un ejemplo de estos tintes es el azul de metileno (MB), el cual se caracteriza por ser un colorante catiónico con diversas aplicaciones en la industria textil, la industria del papel, la química, la biología y la medicina,⁴⁻⁵ como colorante se usa también para teñir la madera, el algodón y la seda. Se conoce que el MB es tóxico si se inhala o si es ingerido, puede causar irritación y dificultad para respirar, estos colorantes sintéticos aparte de ser económicos y de fácil manejo son estables, poseen estructuras aromáticas complejas, están diseñados para resistir la fotólisis y los agentes oxidantes volviéndose un problema a la hora de eliminarlos mediante procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales⁶⁻⁸, siendo estos últimos poco eficientes al obtenerse productos de contaminación secundarios, que luego deben ser tratados en otros procesos químicos¹⁶. Sin embargo, algunos procesos avanzados de oxidación química como la fotocatalisis heterogénea presentan una buena opción al tratamiento de contaminantes coloreados, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos clásicos, son selectivos y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Además,

tiene la posibilidad de utilizar radiación solar como fuente primaria de energía, lo que le otorga un importante y significativo valor no solo medioambiental sino también de empleo de energías alternas¹⁶. Dentro de los materiales utilizados como fotocatalizadores, se plantea en este trabajo el uso de polímeros de coordinación 3D (MOFs) y la generación de materiales híbridos a partir de nanopartículas de plata para la degradación de MB, ya que estos materiales tienen la capacidad de actuar como fotocatalizadores selectivos y reversibles⁶⁵ al poseer un band gap estrecho que oscila entre 1.0 y 5.5 eV, facilitando el salto electrónico por excitación de la luz con fotones de baja energía para formar el par electrón-hueco que desemboca en la generación de radicales altamente reactivos que oxidarían los contaminantes coloreados⁷²⁻⁷³. En segundo lugar la porosidad que poseen resulta beneficioso para las interacciones no covalentes (contaminante)-catalizador que se pueden presentar⁷³.

2. Marco Teórico y Estado del Arte

2.1 EL AGUA

2.1.1 Generalidades ciclo hidrológico y distribución

Debido a sus particulares propiedades físicas y químicas, el agua es fundamental para el ciclo de la vida¹ en lo que respecta al desarrollo y la continuidad de la misma, siendo importante también para la forma y composición de La superficie de la tierra , entre sus características, el agua es un compuesto químico formado por un átomo oxígeno y dos de hidrogeno unidos por enlaces covalentes formando un Angulo de $105^{\circ 2}$, generando un momento dipolar al tener una distribución irregular de la densidad electrónica, puesto que el oxígeno es más electronegativo que el hidrogeno se espera que sobre este exista una carga parcial negativa y sobre los hidrógenos una positiva permitiendo una atracción electrostática entre cargas parciales positivas y negativas de dos moléculas de agua conocida como puente de hidrogeno el cual le confiere muchas de sus características³. Debido a que las moléculas de agua son pequeñas pueden acercarse lo suficiente para generar una fuerte interacción por puente de hidrogeno además de interacciones van der walls. La energía de un puente de hidrógeno agua-agua es de unas 5,5 kcal/mol generando una alta cohesividad intermolecular, si esta energía es sumada a un cuerpo de agua donde cada molécula de agua puede formar 4 puente de hidrogeno con otras moléculas de agua se necesitaría una gran energía para romper estas interacciones lo que explica porque su punto de ebullición y fusión son tan elevados, permitiendo que el agua, en un amplio rango de temperatura, se encuentre en estado líquido para las reacciones que suceden en la vida y no en estado gaseoso como le correspondería por su bajo peso molecular³⁻⁴.

Todas estas características hacen que el agua sea vital incluso para el planeta en donde cumple una serie de funciones en el denominado “ciclo hidrológico” figura 1. El cual se define como el movimiento y transferencia de masas de agua tanto en un punto del planeta a otro o por cambio entre sus diferentes estados (líquido, gaseoso, sólido)⁵⁻⁶.

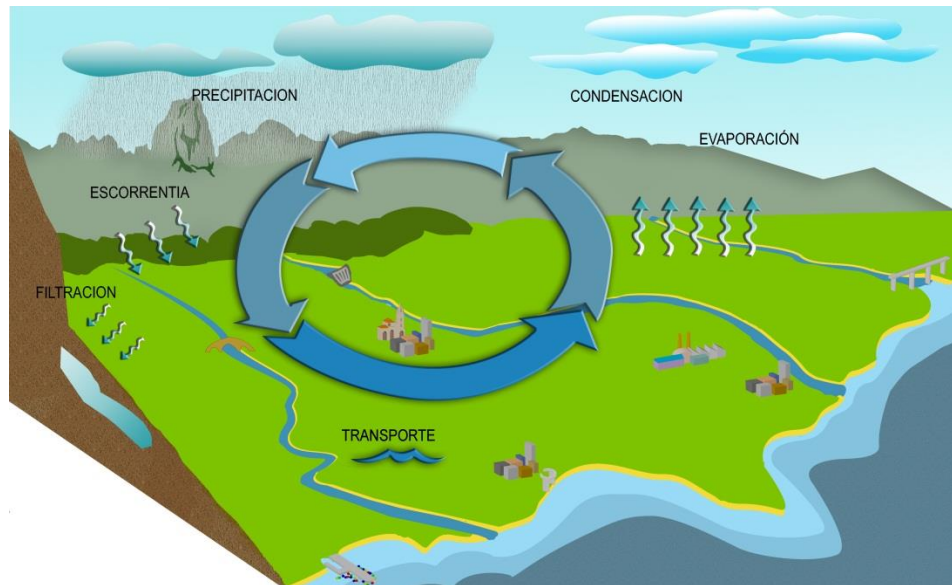


Figura 1. *Ciclo del agua*⁷

El primer paso de este ciclo se denomina precipitación, el agua cae en forma de lluvia o nieve. La nieve que cae puede formar capas o transformarse parcialmente en hielo mientras que la lluvia o el deshielo puede ser absorbidas por las plantas, retenida por depresiones en la superficie terrestre, infiltrarse sobre el suelo o puede correr por la superficie de la tierra hacia arroyos. El agua infiltrada puede almacenarse en el suelo como humedad del suelo o puede filtrarse a capas más profundas para almacenarse como agua subterránea. Durante los períodos fríos, una porción de agua infiltrada puede congelarse en el suelo, ser absorbida por la vegetación, acumulada en las depresiones de la superficie terrestre o almacenada en el suelo, el ciclo se completa cuando gran parte de esta agua almacenada en los suelos regresa a la atmósfera como resultado de la evaporación. Las plantas

absorben una porción significativa de la humedad del suelo de la zona por la raíz y evaporan la mayor parte de esta agua a través de sus hojas⁶⁻⁷.

Otros efectos que se observan en el ciclo, es el agua que viaja a los arroyos sobre la superficie de la tierra, la escorrentía de la corriente también incluye agua que se desplaza a los arroyos a través de los horizontes superiores del suelo, fluye desde las capas profundas como manantiales y se filtra directamente en los canales del río. El agua recolectada en los canales de los ríos fluye a los lagos, mares y océanos, distribuyendo el agua en forma diferente en todo el planeta. La superficie del agua en comparación a la del planeta es superior, más del 70% corresponde a mares y océanos, pero esta abundancia es relativa. El 97,5% del total existente en el planeta es agua salada, mientras que solo el 2,5% restante es agua dulce⁸ figura 2.

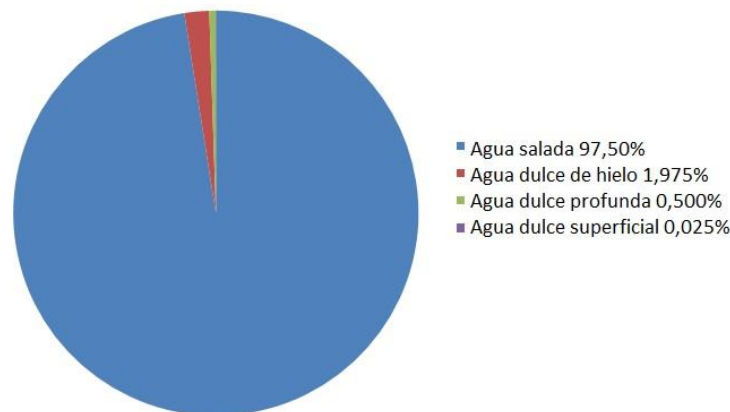


Figura 2. *Distribución del agua en el planeta*⁸

Del porcentaje total de agua dulce casi el 79% se encuentra en forma de hielo permanente en los hielos polares y glaciares, por lo tanto no está disponible para su uso. Del agua dulce en estado líquido, el 20% se encuentra en acuíferos de difícil acceso por el nivel de profundidad en el que se hallan (algunos casos superan los 2.000 metros bajo el nivel del mar). Sólo el 1% restante es agua dulce superficial de fácil acceso. Esto representa el 0,025% del agua del planeta⁸

2.1.2 Contaminación de recursos hídricos con colorantes

Los tintes constituyen una clase importante de compuestos orgánicos, con una variedad de aplicaciones en nuestra vida diaria en papel, cuero, cosméticos, plásticos, indumentaria, drogas, electrónica e impresión⁹, más de un millón de toneladas de diferentes tipos de tintes orgánicos se producen en todo el mundo anualmente, y hay más de 100.000 tintes disponibles comercialmente¹⁰, en consecuencia a su gran demanda ocasiona una de las mayores amenazas ecológicas que enfrentamos actualmente como la contaminación de agua por colorantes orgánicos, las principales fuentes de esta contaminación a cuerpos acuáticos son las industrias de papel, textiles, intermediarias de colorantes, curtidores, farmacéuticas, y artesanías, las cuales introducen una cantidad variada de colorantes en aguas naturales y en sistemas de tratamientos de aguas residuales¹⁰⁻¹¹. Por lo general, las industrias de papel y textil tienen un alto impacto en la economía mundial en términos de producción para países como Canadá y Estados Unidos pero a su vez representan un alto consumo de agua, entre 20.000 y 60.000 galones por tonelada de producto¹². Por ejemplo las textileras consumen alrededor del 80% de los tintes sintéticos producidos, con 700.000 toneladas de tintes aplicados a 40 millones de toneladas de tela al año. Además, de consumir grandes cantidades de otros productos químicos para su procesamiento, el teñido también genera efluentes, que contienen 10-15% del tinte¹ los cuales representan una amenaza de contaminación para todos los cuerpos de agua receptores¹³, ya que en su mayoría no son biodegradables y a determinadas concentraciones suelen ser tóxicos y perjudiciales para la salud humana¹⁰.

2.1.3 Riesgo para la salud y los seres vivos las aguas contaminadas con colorantes

Los colorantes orgánicos están hechos para resistir la degradación por tratamientos químicos, físicos y biológicos presentando un problema de ecotoxicidad y bioacumulación cuando no son tratados de forma adecuada¹⁴ causando un color indeseado en los cuerpos de agua, además de impedir en la superficie la penetración de la luz del sol afectando los procesos fotoquímicos, biológicos y la producción de oxígeno, resultando perjudicial para los seres vivos y a las plantas que allí se encuentran¹⁵. Para los seres humanos puede producir irritación del tracto respiratorio, los ojos, la piel, asma, dolor de garganta y dermatitis de contacto por alergia¹⁰.

Entre los diversos colorantes clasificados se presume que los colorantes catiónicos pueden producir estas afecciones al ser altamente tóxico, uno de ellos es el azul de metileno (MB) ($C_{16}H_{18}N_3SCl$)¹⁴ figura 3. En donde estudios han confirmado que si la dosis de azul de metileno supera los 5 mg / kg, puede causar toxicidad por serotonina¹⁶ mientras que otros colorantes catiónicos como Sudán Naranja G, Sudán Rojo 7B y Rodamina B, no pueden usarse en alimentos de acuerdo con el Parlamento Europeo sobre colores para uso en productos alimenticios¹⁷.

Se observó que la rodamina B por encima de 25 $\mu\text{g/ml}$ y 50 $\mu\text{g/ml}$ disminuye significativamente el número de células después de un cultivo de 72 h y 48 h respectivamente¹⁸, demostrando lo peligroso que puede ser las elevadas concentraciones de los colorantes orgánicos¹⁷.

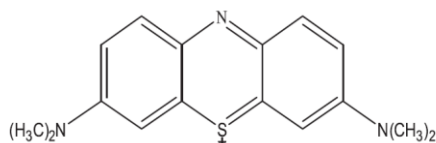


Figura 3. Estructura del azul de metileno (MB) ¹⁹

2.1.4 Problemas de contaminación de aguas por colorantes a nivel mundial y nacional

Recientemente la contaminación del agua es una de las mayores amenazas que enfrentamos a nivel mundial⁵⁹ a causa de los efluentes residuales de las industrias de textil, papel entre otras⁶⁰, según un artículo publicado en el diario espectador el 20% de las aguas residuales en el mundo son vertidas por las textileras en un comunicado emitido por la ONU en el 2018⁶¹, sin embargo estas industrias ocupan un puesto importante en la economía de grandes países como Estados Unidos donde las industrias de papel ocupan el tercer puesto en contaminantes vertidos en ese país y es responsable del 50% de los vertimientos de las aguas de Canadá¹² convirtiéndose en una problemática de carácter internacional.

En Colombia algunos sectores industriales representan un porcentaje importante para la economía del país, la cadena textil-confección, concentra el 12,1% de la producción industrial de Colombia, cerca del 6% de las exportaciones totales y el 13,3% de las ventas de productos no tradicionales del país²⁰. Geográficamente esta industria está distribuida de la siguiente manera: 50% se concentra en Medellín y un 36% en Bogotá; en el subsector de la confección un 33% en las ciudades anteriores. Sin embargo, en los últimos años la ciudad de Ibagué en el departamento del Tolima, se ha convertido en el tercer centro textil del país²⁰. Siendo el valle de aburra en Medellín donde se encuentran algunas empresas textileras tradicionales como coltejer y tejcondor²¹, por lo antes mencionado la contaminación de ríos por colorantes en el país son atribuidas en su mayoría a las industrias textileras según reportes en la prensa nacional, en el julio del 2013 en el río Medellín apareció una gran mancha de color azul atribuida al colorante azul índigo utilizado para la tinción de jeans, el responsable fue la empresa Importcolex la cual hizo una mala disposición de sus efluentes²², para el 2016 se registraron más de 50 vertimientos de colorantes al río Medellín de manera inadecuada²³, mientras que en el río Fucha en Bogotá 10 industrias fueron sancionadas por descargas de tintes y otros materiales²⁴ demostrando la

necesidad de buscar soluciones para tratar estos efluentes coloreados antes de ser vertidos a los ríos de nuestro país.

2.1.5 Necesidad de dar uso sostenible al recurso hídrico

El agua dulce es un recurso finito, vital para el ser humano y esencial para el desarrollo social y económico⁸. Sin embargo el futuro del agua reposa sobre un control estricto para su aprovechamiento racional. A pesar de esto, grandes cantidades de agua están siendo actualmente inutilizadas por la contaminación que estas presentan. Por otra parte, la necesidad cada vez mayor de agua para una población creciente, hará que las aguas dulces que existen en el mundo se hagan pronto insuficientes²⁵ actualmente, más de 1.700 millones de personas viven en cuencas fluviales en las que su uso supera la recarga natural, una tendencia que indica que dos tercios de la población mundial podría vivir en países con escasez de agua para 2025. El agua puede suponer un serio desafío para el desarrollo sostenible pero, gestionada de manera eficiente y equitativa, el agua puede jugar un papel facilitador clave en el fortalecimiento de los sistemas sociales, económicos y ambientales a la luz de unos cambios rápidos e imprevisibles²⁶.

2.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION (PAOs)

2.2.1 PAOS Y FOTOCATALISIS HETEROGENEA

También conocidos como AOPs por sus siglas en inglés (Advanced Oxidation Processes), constituyen una familia de tecnologías similares pero no idénticas que se basan predominantemente (pero no exclusivamente) en la producción de radicales hidroxilo muy reactivos según la definición de Christos Comninellis en su trabajo del 2008²⁷, el hidroxilo formado puede atacar compuestos orgánicos de manera no selectiva ya sea por adición de radicales, extracción de hidrógeno y transferencia de electrones. Los AOPs incluyen fotocatalisis heterogénea y homogénea, procesos foto fenton, ozonación, uso de ultrasonido, procesos electroquímicos y procesos de oxidación en húmedo. Una de sus principales ventajas en comparación con las tecnologías convencionales es que degradan efectivamente componentes recalcitrantes Sin generar una corriente de residuos secundarios²⁸⁻²⁹.

En la fotocatalisis heterogénea el semiconductor adsorbe los fotones generando saltos electrónicos desde la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) produciendo el par electrón hueco que generara los radicales reactivos³⁰ figura 4.

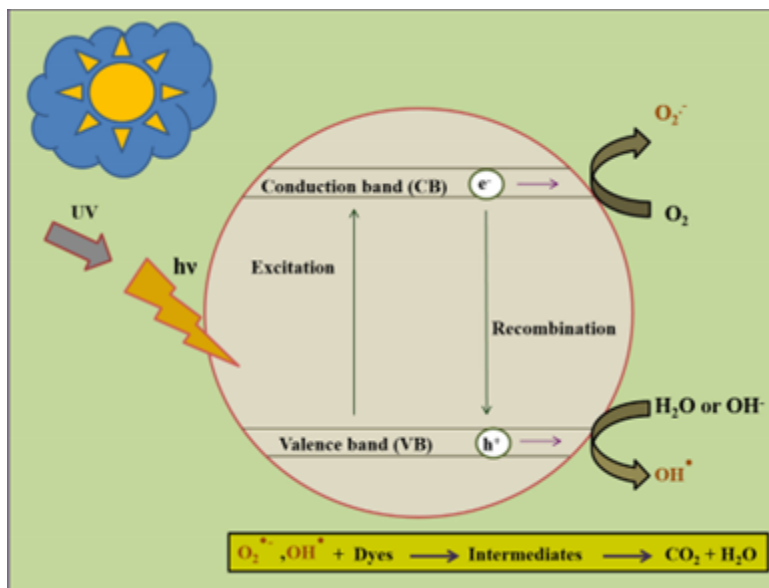
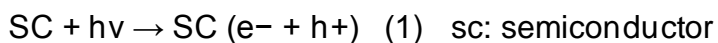


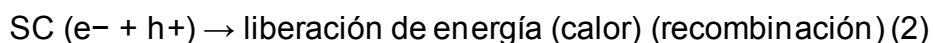
Figura 4. Diagrama de formación de radicales libres en la fotocatalisis³⁰

A partir de allí se crean una secuencia compleja de reacciones, cuyos principios subyacentes están bien establecidos. En resumen, cuando un semiconductor se irradia con energía luminosa, los electrones e^- son excitados desde la banda de valencia (VB) hasta la banda de conducción (CB). Los electrones elevados al CB corresponden a cargas negativas que faltan en el VB, llamadas agujeros (h^+). Ambos e^- y h^+ migran entonces a la superficie donde pueden iniciar reacciones redox con otras especies químicas adsorbidas en el semiconductor. Los orificios fotogenerados oxidan los grupos hidroxilo o moléculas de agua para producir radicales OH^{\bullet} , mientras que los electrones fotogenerados reducen el oxígeno disuelto para formar un anión radical superóxido ($\bullet O_2^-$) que luego reacciona con H^+ para formar $\bullet HO_2$, seguido, por descomposición rápida de $\bullet OH$. El radical OH^{\bullet} , que es un agente oxidante muy fuerte (potencial redox estándar + 2.8V frente a un electrodo de hidrógeno normal) oxida la superficie adsorbida de contaminantes orgánicos³¹, la fotocatalisis sigue la siguiente reacción en cadena:

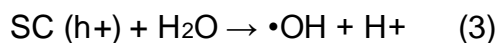
Activación del semiconductor (fotoexcitación): El paso de activación mediante la irradiación del fotocatalizador corresponde a la formación del par de electro-agujeros en el óxido de metal³².



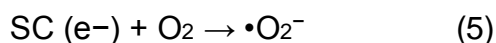
La vida de los pares (e^- / h^+) es de unos pocos nanosegundos, por tal en ausencia de un aceptor y donante de electrones apropiados, un orificio (h^+) / electrón se recombinaran muy rápidamente con liberación de calor. Para que la oxidación fotocatalítica sea eficaz, por supuesto debe evitar esta recombinación³².



Reducción y oxidación: en este paso se dan las reacciones redox con la especie que pueda aceptar o donar electrones³².

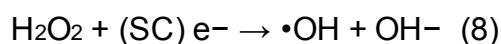
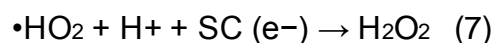
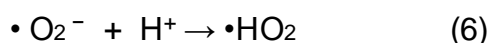


(Reacción oxidación)³²



(Reacción de reducción)³²

Protonación del superóxido³¹:



Reacción fotocatalítica: Los productos finales de este mecanismo son principalmente agua y dióxido de carbono³².



Un contaminante en una fase líquida, después de una serie de proceso de adsorción y desorción, será degradado por el fotocatalizador activado por

irradiación, Podemos decir que el mecanismo de reacción de la fotocatalisis se caracteriza por dos procesos: uno químico y otro físico. El proceso químico es una reacción química de la degradación misma, mientras que el proceso físico comprende el transporte a la interfaz donde tiene lugar el procesamiento en el sólido³².

Actualmente los trabajos de fotocatalisis se basan en: combinación de técnicas para evaluar sinergias de los procesos como la efectividad de la fotocatalisis y floculación en el tratamiento de aguas residuales provenientes de industrias lácteas por (Murcia *et al.*, 2018)³³, el uso de materiales dopados y copolimerizados con nitruro de carbono grafítico para evaluar el band gap en la fotocatalisis por (Wang *et al.*, 2012)³⁴ y la generación de Puntos cuánticos de grafeno (GQD) y sus derivados para fotocatalisis y fotoelectrocatalisis por (Zeng *et al.*, 2018)³⁵

3.2 PAPEL DE LOS POLIMEROS DE COORDINACION 3D EN LA DEGRADACION DE COLORANTES MEDIANTE FOTOCATALISIS

2.3.1 POLIMEROS DE COORDINACION 3D FUNDAMENTOS

Una nueva clase de materiales porosos cristalinos son los denominados polímeros de coordinación porosos (MOFs) por su nombre en inglés metal-organic frameworks³⁵, su construcción se basa en iones de metales de transición y ligandos orgánicos usados como puentes³⁶, por tanto las redes de coordinación orgánica porosa pueden prepararse mediante autoensamblaje de un centro metálico y un ligando unidos entre sí a través de un enlace de coordinación tipo dativo para formar estructuras cristalinas porosas³⁷. Cada centro metálico se enlaza a más de un ligante, lo que da como resultado la repetición de las entidades de coordinación en una, dos o tres dimensiones³⁸ figura 5.

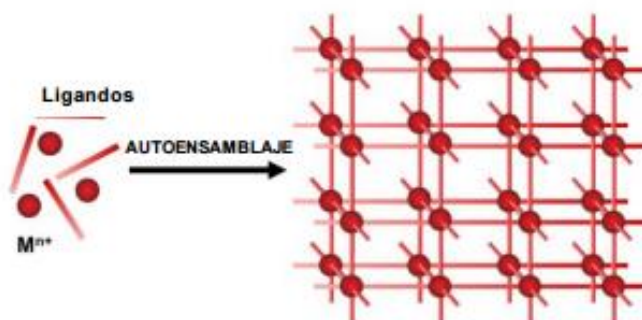


Figura 5. Formación de un polímero de coordinación o (MOF) partiendo del reconocimiento molecular y el autoensamblaje³⁹.

Para la formación de polímeros de coordinación porosos el término el autoensamblaje es importante³⁸ y tiene que ver con el campo de la química supramolecular, siendo así el proceso por el que una especie supramolecular se forma a partir de sus componentes. Consiste en la organización espontánea y

reversible de unidades moleculares en estructuras ordenadas mediante interacciones no covalentes⁴⁰, cabe destacar que la formación del enlace en un compuesto organometalico es de tipo dativo por tal no es covalente. Para que el autoensamble exista y se forme la supramolecula debe haber un alto grado de autoreconocimiento⁴⁰, de esta forma los polímeros de coordinación son supramoléculas cuyos bloques de construcción se conectan a través de enlaces de coordinación, nos referimos a bloques de construcción a lo iones metálicos y los ligandos puentes que lo conforman⁴¹.

Durante la síntesis de los MOFs se pueden direccionar sus propiedades usando ligandos específicos a los cuales se le atribuyen distintos tipos de propiedades, en la figura 6 se muestra un ejemplo de alguno ligandos³⁹.

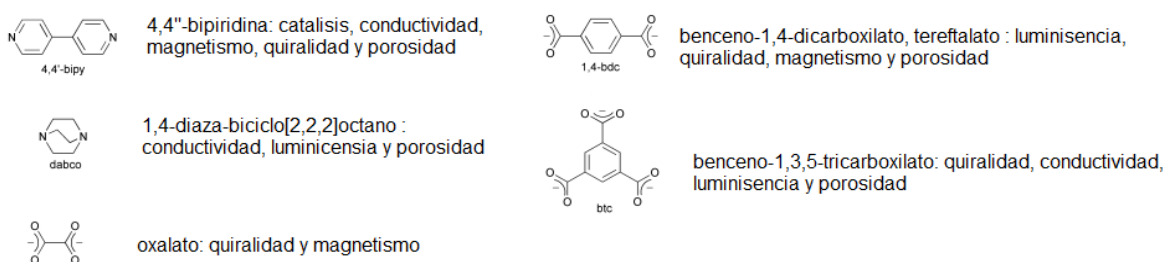


Figura 6. *Ligandos encontrados para diferentes propiedades de los MOFs*³⁹

Algunas propiedades generales que poseen los polímeros de coordinación poroso se encuentra en la figura 7. Los MOF-199 y Basolite F300 utilizados para a experimentación fotocatalitica al tener como ligando 1,3,5-benenotricarboxilico según la fig 4 presenta propiedades conductivas y de porosidad.

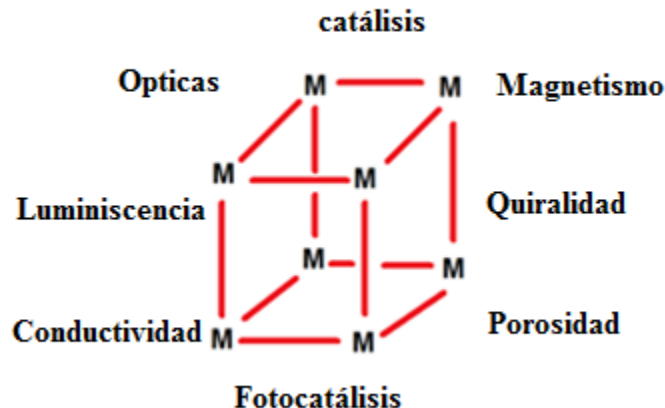


Figura 7. *Propiedades de lo MOFs para su aplicaciones*⁴³

Con la porosidad se puede generar materiales híbridos con moléculas huésped, la porosidad es la base de las aplicaciones que poseen los MOFs, como desorción de gases (almacenamiento de gas), intercambio iónico, separación de enantiómeros o catálisis selectiva³⁹. Entiéndase por materiales porosos los sólidos cristalinos (en este caso) o amorfos que permiten el paso reversible de moléculas a través de sus estructuras o través de orificios en su superficie, Ningún polímero de coordinación se obtiene directamente como un material con poros vacíos lo suficientemente grande para la incorporación de invitados ya que la naturaleza tiende a evitar el espacio vacío, estos poros se llenan con disolvente u otras moléculas (por ejemplo, ligando libre) o contraiones, a este alojamiento dentro de la porosidad se le conoce como moléculas huéspedes; Estas especies huéspedes no están unidas covalentemente al armazón y podrían, en principio, ser removidas si son neutras³⁹.

Para producir un material Poroso y/o poros se podría construir el equivalente de un "andamio molecular" conectando grupos orgánicos tipo bastón con grupos inorgánicos inflexibles Que actúan como articulaciones (nodos) creando así espacios vacíos resultantes que se definen por la longitud y las funcionalidades de las unidades (bloques de construcción)⁴⁴ figura 8.

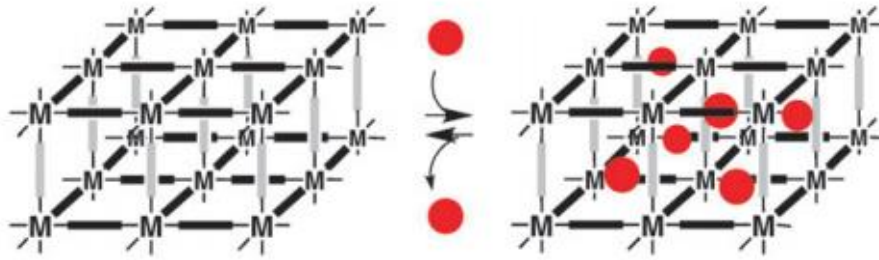


Figura 8. Representación esquemática del MOFs (3D) alojando moléculas huésped dentro de sus poros⁴³.

Sin embargo las propiedades fotocatalíticas de los MOFs van a depender en parte del metal con que esté formado el polímero, para este trabajo el MOF-199 y el BasoliteF300 usan cobre y hierro como metal respectivamente, los MOFs generan especies radicalarias a partir del comportamiento de antena en donde los enlazadores orgánicos absorben luz y transfieren los portadores de cargas a los clusters metálicos en donde se dan cambios en el estado de oxidación de los metales sin alterar la estructura⁴⁵.

Para las pruebas fotocatalíticas de este trabajo se trabajarán dos MOFs en especial, uno sintetizado y otro comercial figura 9.

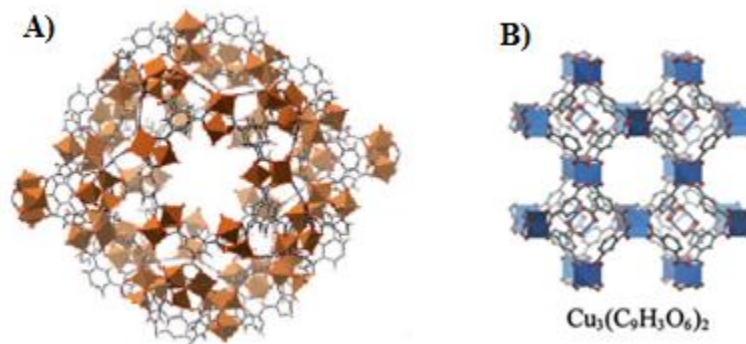


Figura 9. Estructura de (a) Basolite F300 (b) MOF-199^{46,47}.

Debido a sus múltiples propiedades estos polímeros han acarreado un amplio campo de investigación, en la actualidad algunos estudios se han enfocado en: remoción de metales pesados (*Paulina A. Kobielska et al. 2017*)⁴⁷, sensores luminiscentes (*Yingmu Zhang et al. 2017*)⁴⁸, actividad antibacteriana (*Haendel S. Rodriguez et al. 2014*)⁴⁹ y por supuesto la fotocatalisis con nano partículas para la producción de hidrogeno (*Imran majeed et al. 2016*)⁵⁰.

2.3.2 Degradación de contaminantes mediante fotocatalisis con polimeros de coordinación 3D para la descontaminación de aguas

Desde que Fujishima y Honda en 1972 descubrieron que el TiO_2 muestra una alta actividad fotocatalítica se han venido estudiando materiales que funcionen como fotocatalizadores activos bajo luz visible, dentro de este campo los MOFs se estudian desde hace una década como semiconductores eficientes para fotodegradar contaminantes orgánicos entre ellos algunos colorantes como el naranja de metilo, rodamina B y azul de metileno^{51, 52}.

Uno de los primeros polímeros en probar su comportamiento fotocatalítico para degradar contaminantes orgánicos fue el MOF-5⁵¹ (García *et al.*, en 2007) proporcionó las primeras evidencias de este polímero como semiconductor⁵³, a partir de allí la investigación en fotodegradación de contaminantes orgánicos con los MOFs ha aumentado, debido a que existe una amplia gama de estos materiales por la variedad de ligandos y centros metálicos que generan estructuras diferentes, en el 2011 (Chen *et al.*, 2011) reportó que una doble interpenetración de un MOF basado en Zn_4O (2,6-naftalenodicarboxilato) $3 (\text{DMF}) 1.5 (\text{H}_2\text{O}) 0.5 \cdot 4\text{DMF} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (UTSA-38) con un band gap de 2.85 eV era capaz de degradar naranja de metilo con luz visible en 120 min⁵⁴ mientras que Li *et al.* en 2012 informó que algunos grupos de MOF basados en ligandos como benzenotricarboxílico (BTC) y 4,4'-bis (1-imidazolil) bifenilo (bimb) exhiben actividad fotocatalítica promovida por la luz visible⁵⁵ en consecuencia algunos trabajos publicados recientemente reportan la actividad fotocatalítica de una familia de MOFs a base de hierro (MIL-100Fe, MIL-88BFe y Basolite F300) con diferentes ligandos orgánicos para degradar rodamina 6G obteniéndose porcentajes más altos de fotodegradación comparados con el Degussa P25 el cual es uno de los fotocatalizadores más conocidos (Katrien *g.*, 2013)⁵⁶.

2.3.3 Uso de materiales híbridos como fotocatalizadores para la degradación de colorantes orgánicos en aguas residuales

Debido a las múltiples propiedades de los MOFs anteriormente mencionadas en correlación a su estructura, los investigadores han diseñado materiales bi-funcionales más adecuados para la eliminación de contaminantes orgánicos⁵², estos materiales bi-funcionales consisten en modificaciones hechas a los MOFs a partir de la unión de otras sustancias por diferentes interacciones químicas con el fin de mejorar alguna propiedad del polímero, dentro de estas modificaciones los ligandos orgánicos puede ajustarse para adsorber mejor los fotones a través de la introducción del grupo -NH₂. Al mismo tiempo, las nanopartículas de metales nobles (NP) se pueden encapsular en los poros MOF como reservorios de electrones⁵³. Por ejemplo las nanopartículas de metales nobles de Au, Pd y Pt depositadas en MIL-100 (Fe) para la descomposición de naranja de metilo Mo en EL trabajo de (*lig wu et al,.. 2015*)⁵⁷ facilitaron la transferencia de los electrones fotogenerados por la excitación de la luz visible y prolongaron la vida útil de los portadores de carga para la fotodegradación efectiva de MO. También se sugirió que los canales MOF a base de hierro ofrecen rutas adicionales para la migración de electrones, de este modo, se promueve la fotoexcitación. Entre los fotocatalizadores estudiados en la investigación de, Pt- MIL-100 (Fe) excede en rendimiento a otros metales nobles soportados debido al pequeño tamaño de partícula de Pt (2 nm) de esta manera el material híbrido mejora la intensidad de adsorción de luz y promueve la separación de carga de manera eficiente⁵⁷. Otro tipo de modificaciones fueron estudiadas por (*Xiyi LI et al,.. 2016*)⁵⁸ en donde un MOFs funcionalizado con grupos -NH₂ y salisilaldehído encapsula moléculas de TiO₂, este híbrido se obtuvo por la síntesis solvotérmica del polímero NH₂-MIL-101(Cr) como material de partida para ser modificado con soluciones salisilaldehído y titanato de tetrabutilo en ultrasonido, la presencia de moléculas de salisilaldehído como ligando y óxido de titanio permitieron mejorar la adsorción de fotones con la luz visible obteniendo un porcentaje de fotodegradación de Mb

del 86% en 60 min, siendo este porcentaje el más alto conseguido con respecto al polímero sin modificar y al degussa p25.ultimamente Xiyi LI et al 2016⁵⁸ construyo nuevos fotocatalizadores tipo fentom g-C3N4/NH2-MIL-88B(Fe) con el cual consigue porcentajes más alto de degradación de Mb gracias a las modificaciones hechas⁵⁸.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiales

3.1.2 Síntesis de MOF-199

El polimero se sintetizó siguiendo el método solvotérmico, se mezclaron en relación 4:2 acetato de cobre monohidratado $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (380 mg) y ácido benceno tricarbóxico ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$) (200 mg) en un reactor, se utilizó como disolvente (10 ml) una mezcla 1:1:1 de dimetilformamida (DMF), etanol y agua destilada, el reactor se sella y se recubre con teflón para ser introducido en una mufla a 100°C por 24 horas. Pasado este tiempo los cristales se filtran y se lavan con DMF, etanol y diclorometano respectivamente, luego se secan a 50°C por 1 hora⁴⁶.

3.1.3 Síntesis de nanopartículas de plata

Se prepararon dos soluciones de AgNO_3 0,002M y citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 0,02 M, la solución de citrato fue diluida en 25 ml de agua destilada y calentada hasta 70°C en reflujo y agitación constante, al alcanzar esta temperatura se añadió AgNO_3 (0,002 M) 10:1 gota a gota, una gota cada segundo hasta observar una coloración marrón turbia en la solución de citrato⁸⁴.

3.1.4 Síntesis del mof-199 con nanopartículas de plata

Se sintetizaron dos materiales híbridos a partir de las nanopartículas de plata y MOF-199, para lo primero se seco en una mufla 500 mg de MOF-199 a 110°C por 1 hora, el polímero seco se mezcló con 1 ml de nanopartículas de plata y 2 ml de agua destilada para favorecer la agitación en un vaso de precipitado durante 2 horas, el material híbrido se filtró y se lavó 2 veces con agua destilada, para ser secado en una mufla a 110°C, este material se codificará con el nombre de MOF-199-Ag-2h

Para generar el segundo material híbrido se añadieron 50 ml de nanopartículas de plata en un beaker con 500 mg de MOF-199 previamente secado, esta mezcla se agitó durante 12 horas, pasado este tiempo se filtró y se lavó 2 veces con agua destilada, para ser secado en una mufla a 110°C, este material se codificará como MOF-199-Ag-12h.

3.1.5 Síntesis de MOF-199 y nanopartículas de plata (vía solvotérmica)

Para la síntesis de este material híbrido se siguió la metodología mencionada en el inciso 3.1 introduciendo en este caso nanopartículas de plata en el medio de reacción para la generación de MOF-199, se mezcló en relación 4:2 acetato de cobre monohidratado $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (380 mg) y ácido benceno tricarbóxico ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$) (200 mg) en un reactor, como disolvente (10 ml) una mezcla 1:1:1 de nanopartículas de plata dimetilformamida (DMF), etanol, el reactor se sella y se recubre con teflón para ser introducido en una mufla a 100°C por 24 horas. Pasado este tiempo los cristales se filtran y se lavan con DMF, etanol y respectivamente, luego se secan a 50°C por 1 hora, este material se nombra como MOF-199Ag-solvotérmica.

3.1.6 Síntesis de Basolite F300 con nanopartículas de plata

Los híbridos de basolite F300 son generados a diferentes tiempos de agitación con las nanopartículas de plata, para sintetizar el primero, se usaron 500 mg de basolite el cual fue mezclado con 1 ml de nanopartículas de plata y 2 ml de agua destilada en agitación durante 2 horas, el material filtrado es lavado 2 veces con agua destilada para ser secado a 110°C. Este híbrido se codificara como Basolite F300-Ag-2h

La generación del Segundo híbrido se consigue agitando durante 12 horas 500 mg de basolite F300 con 50 ml de nanopartículas de plata, pasado este tiempo el material se filtró y se lavó con agua destilada dos veces, el filtrado es secado a 110°C y se codificara con el nombre de Basolite F300-Ag-12h.

3.2 DEGRADACION FOTOCATALITICA DE MB

3.2.1 Determinación del band gap

Para determinar el band gap de los materiales se usó un espectrofotometro uv-vis para medir la reflectancia de cada uno de ellos y convertir las longitudes de onda en nm a eV con la ecuación 10.

$$Eg(eV) = \frac{hc}{\lambda} \quad (10) \qquad Eg(eV) = \frac{1240}{\lambda} \quad (10.1)$$

Donde Eg es la banda de la energía en eV, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda en nm.

Obtenidos los valores de reflectancia del material es posible obtener la absorbancia a partir de la ecuación 11.

$$Abs = -\log R \quad (11)$$

El band gap (eV) es obtenido trazando $(Abs \times E \text{ (eV)})^m$ vs E (eV) usando el método directo $m=2^{59}$.

3.2.2 Fotoreacción artificial

Usando un vaso de precipitado de 150 ml se forra con papel aluminio y se ubica en una plancha de agitación magnética digital (velp científica kw), sobre este montaje se ubica una base movable con la fuente de luz (lámpara blanca nm kw volt) de manera que se ajuste al borde del vaso de precipitado. Las absorbancia son medidas es un espectrofotometro uv-vis ocean optics SD2000 con una fuente de luz DH-200 mikropack ocean optics acoplado a una sonda de fibra óptica de reflectancia difusa QR600-7-UV-125F.

3.2.3 Mediciones de adsorción y fotodegradación de MB

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron usando 40 mg del MOF y los materiales híbridos, estos son añadidos en un beaker de 150 ml (cubierto en papel aluminio), luego son agregados 100 ml de una solución de azul de metileno 5 ppm al beaker, antes de irradiar se agita la mezcla cada cinco minutos y se toma alicuotas de 100 μ L en este tiempo hasta que los valores de absorbancia sean muy parecidos, luego de realizar esta prueba en oscuridad, la mezcla es irradiada y agitada cada 5 minutos con una lámpara de luz blanca ILUMAX de 15w y 120 volt pasado cada 5 minutos, la irradiación y agitación son detenidas para tomar una alicuota de 100 μ L e introducirla en el espectrofotómetro, este proceso se realiza hasta completar 1 hora luego las alicuotas y el tiempo de agitación e irradiación se toman cada 15 min completando en total 5 horas los volúmenes tomados en la alicuota son retornados. Para medir la actividad fotocatalítica Basolite F300 se repite la metodología ya mencionada⁵⁹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS DE PLATA

La existencia de las nanopartículas de plata se confirmó bajo la espectroscopia UV-VIS, en las nanopartículas metálicas se observa el efecto de resonancia plasmonica superficial (SPR) basado en los movimientos de los electrones a causa de un haz de luz el cual muestra un pico de adsorción en la región visible aproximadamente entre 400 a 460 nm para la síntesis de nanopartículas de plata ya reportada por (Mariath et al., 2018)(Raj y Trivedi, 2018)⁶²⁻⁶³ en el caso de las nanopartículas sintetizadas el pico de adsorción aparece en 430 nm (fig#) evidenciando la presencia de las mismas⁶²⁻⁶³, la forma definida del pico indica una buena distribución del tamaño de partícula⁶⁴.

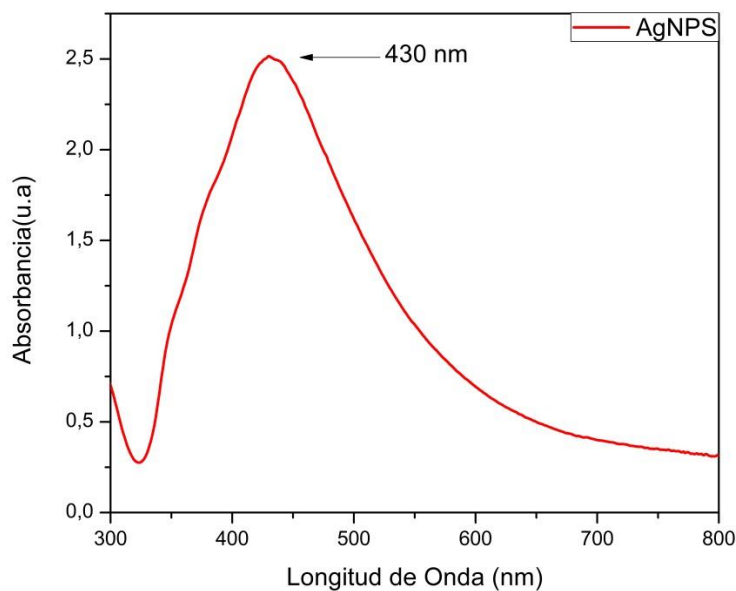


Figura 10. espectro UV-VIS de las nanopartículas de plata

4.2 METODOS DE CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES

4.2.1 CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES

4.2.1.1 Microscopia electrónica de barrido SEM

La microscopia electrónica de barrido se usó para determinar la morfología de los cristales que se obtuvieron a partir de la síntesis solvotérmica reportada por (Wang, H et al....2016)⁶⁵⁻⁶⁶ para el MOF-199, las microfotos a un campo de 6 μ m y 10 μ m muestran formas cubicas aglomeradas con bordes irregulares figura 11. el espectro EDX demuestra que se encuentra en mayor proporción el carbono (78,68%) debido a la los enlaces orgánicos presentes, oxígeno (18,67%) y cobre (2,65%) sucesivamente que constituyen el polímero figura 12. De igual manera las imágenes SEM del polímero Basolite f300 muestran aglomerados con formas irregulares figura13. El espectro EDX confirma la presencia de los elementos que lo conforman en un porcentaje peso de hierro (5,44%), carbono (75,11%) y oxígeno (19,45%), respectivamente figura 14.

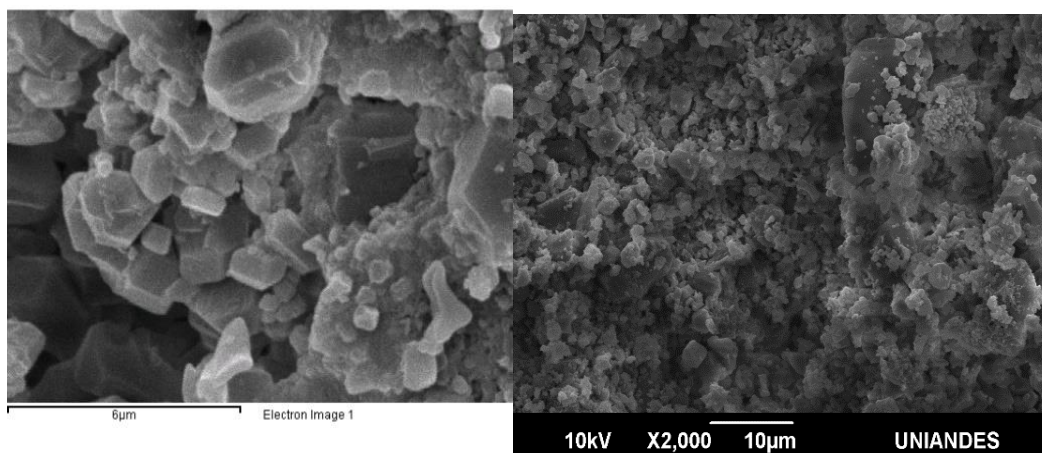


Figura 11. Estructura del polímero MOF-199 obtenido por síntesis solvotérmica

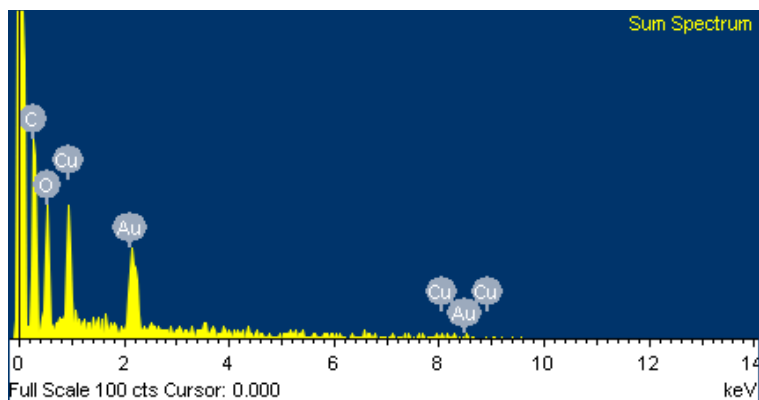


Figura12. espectro EDX del MOF-199 donde se demuestran las intensidades de los elementos que lo conforman

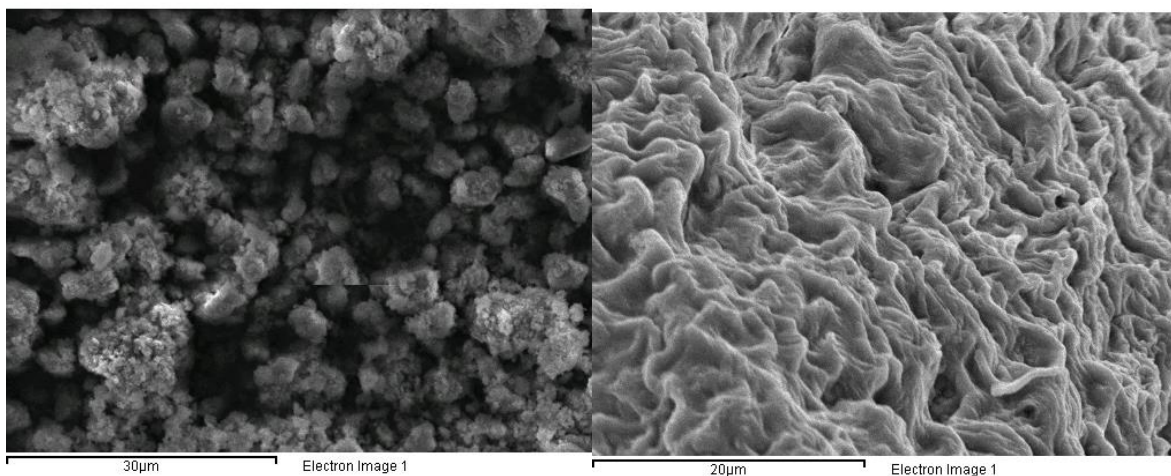


Figura 13. SEM del polímero de Basolite f300

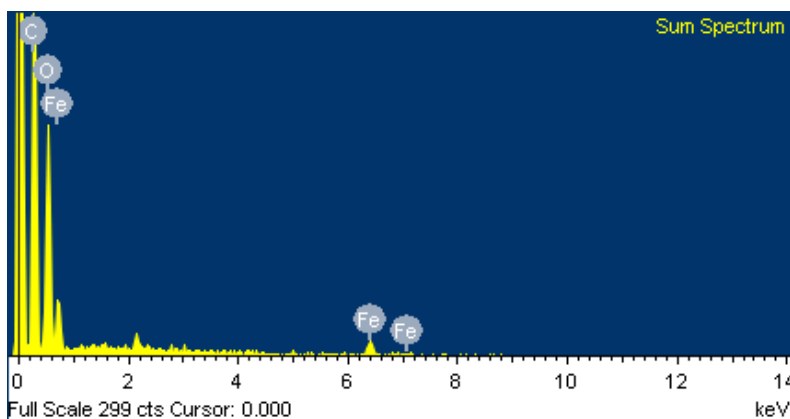


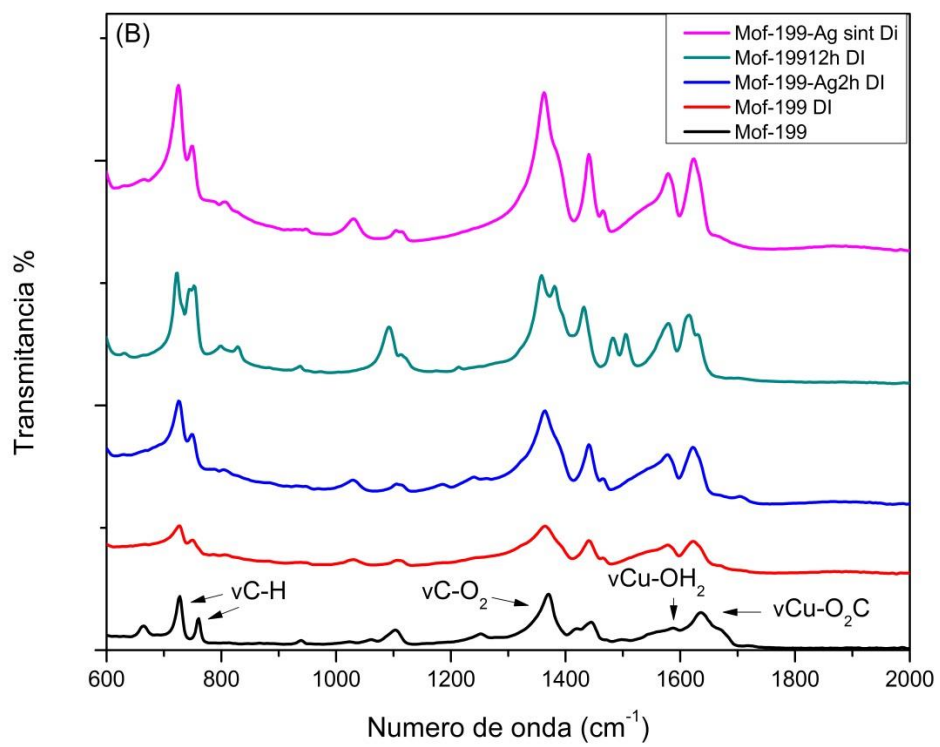
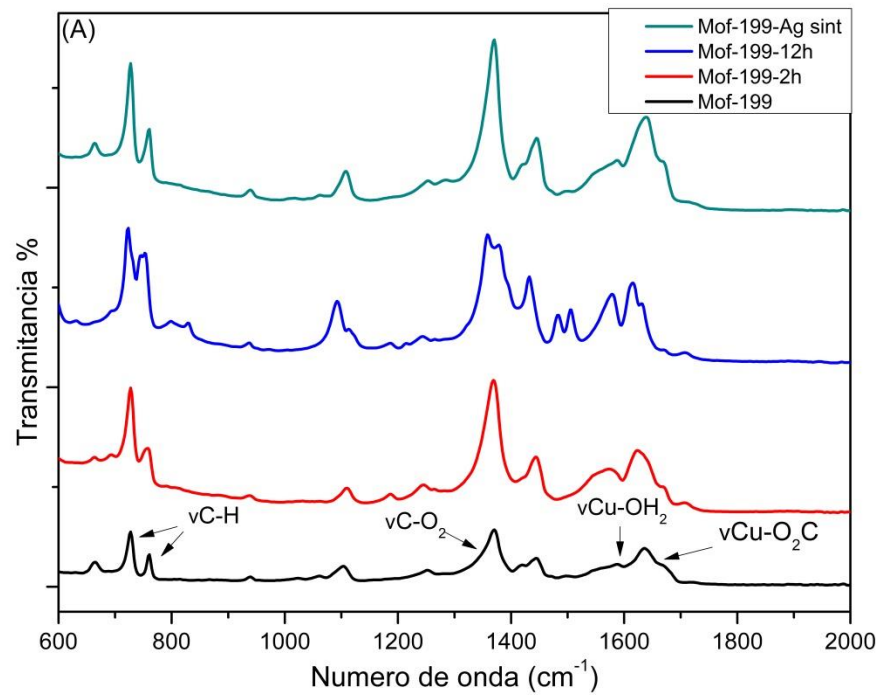
Figura 14. *Espectro de dispersión de rayos x muestra la intensidad de los tres elementos que conforma el polímero Basolite f300*

4.2.3 CARACTERISTICAS QUIMICAS

4.2.3.1 Espectroscopia FT-IR

Los espectros FTIR del MOF-199 y los materiales híbridos figura 15A registran bandas a 727,760 y 1106 cm^{-1} correspondiente a la flexión C-H del ligando fuera del plano y en el plano respectivamente, los modos de estiramientos asimétricos de los grupos carboxilos aparecen a 1444 y 1634 cm^{-1} para el MOF-199 mientras que a 1370 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico O-C-O, la señal débil a 1588 cm^{-1} es atribuida a moléculas de agua coordinadas de manera axial al cobre, estas señales se comparan con el MOF-199 ya reportado por (Arian *et al.*, 2010) 67-69

El espectro del MOF comercial Basolite F300 figura 15C presenta picos característicos similares al MOF-199 a 711, 758 y 1112 cm^{-1} debido a la flexión C-H fuera y dentro del plano respectivamente, las bandas a 1444,1566, 1624 y 1376 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones asimétricas y simétricas de los grupos carboxilos del ligando BTC, además la banda intensa observada a 459 cm^{-1} está relacionada al estiramiento Fe-O señales reportadas por (Song *et al.*, 2014) ⁷⁰.



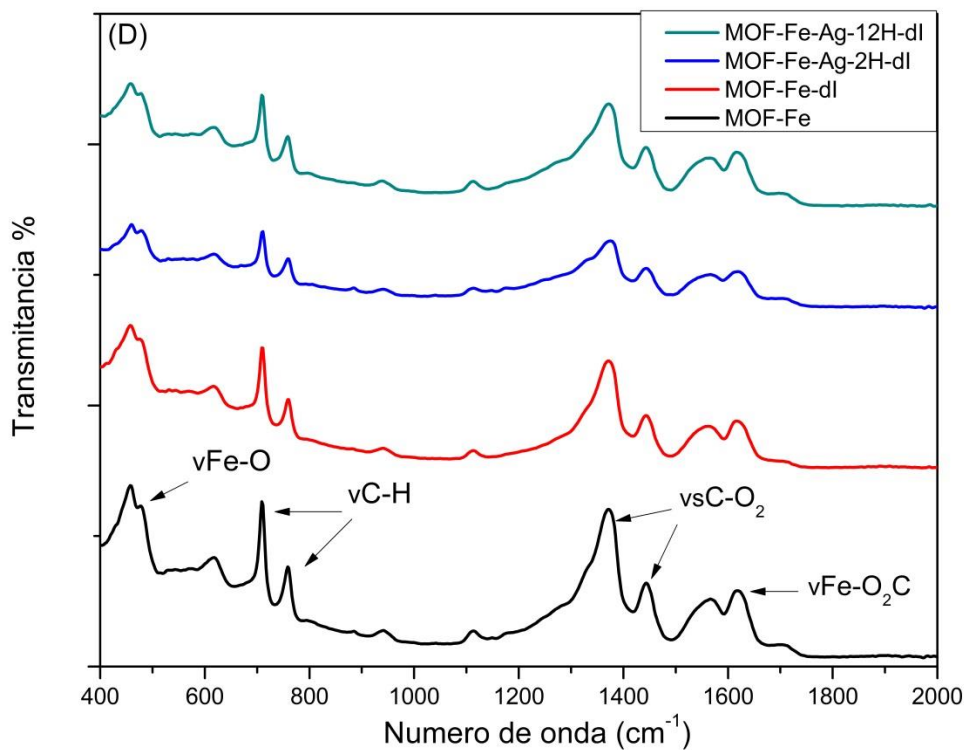
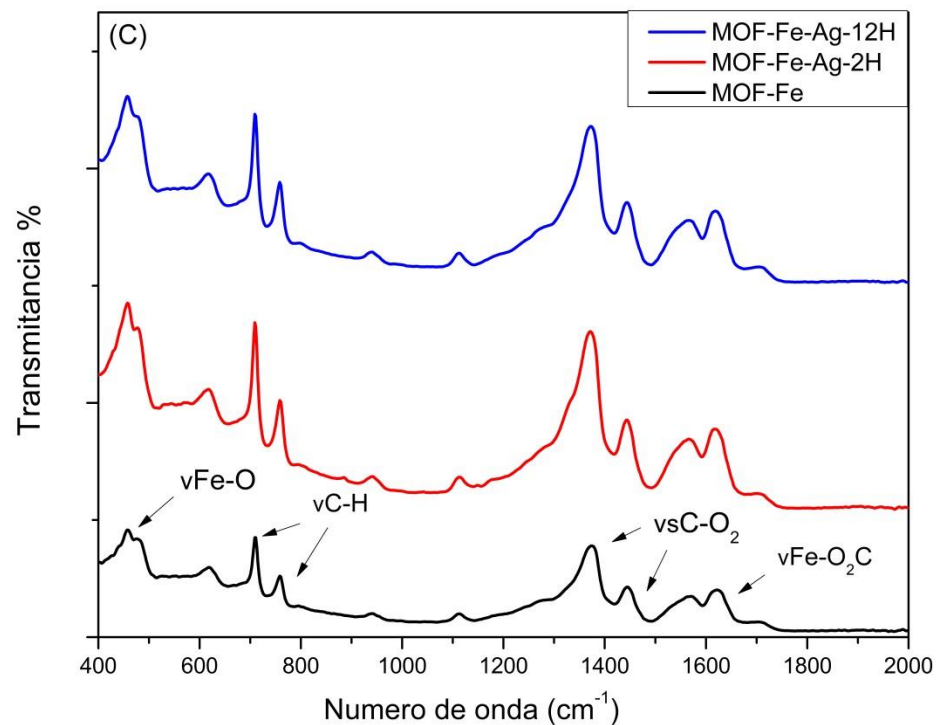


Figura 15. Espectro *FT-IR* de los materiales modificados con nanopartículas de plata antes y después de irradiar

El efecto de las nanopartículas de plata en el MOF-199 se hace evidente en el aumento de la señal débil a 1588 cm^{-1} que corresponde Cu-OH₂, la interacción de la plata con moléculas de aguas coordinadas al cobre en la unidad secundaria del mof-199 afecta la simetría de la vibración por inducción y distorsión del enlace ⁷¹⁻⁷². En todos los híbridos del MOF-199 solo se observó una señal diferente alrededor de 1500 cm^{-1} para el híbrido de 12 h atribuida a las vibraciones de los grupos carboxilatos del citrato de sodio presente en las AgNPs como impureza del material^{67.72}.

Para el caso de la basolite f300 los picos del ligando BTC entre 600 a 2000 nm son más intensos a medida que los materiales estuvieron en contacto con una mayor cantidad de nanopartículas de plata, lo que sugiere la interacción del ligando con las nanopartículas⁷². a diferencia del MOF199 los espectros de los híbridos de Basolite F300 no muestran diferencias en las bandas con el polímero sin modificar.

Los espectros de la figura 15B y 15D fueron tomados para demostrar que los materiales no sufren ningún tipo cambio al ser irradiados ya que muestran los mismos picos característicos reportados por la literatura.

4.2 PRUEBAS FOTOCATALITICAS

4.2.1 CURVA DE CALIBRACION

Los resultados de la curva de calibración arrojaron un coeficiente de correlación de 0,9958 con la ecuación de la recta $y=2002x-0,0162$ para las muestras tomadas de 1 a 7 ppm de azul de metileno a 664 nm.

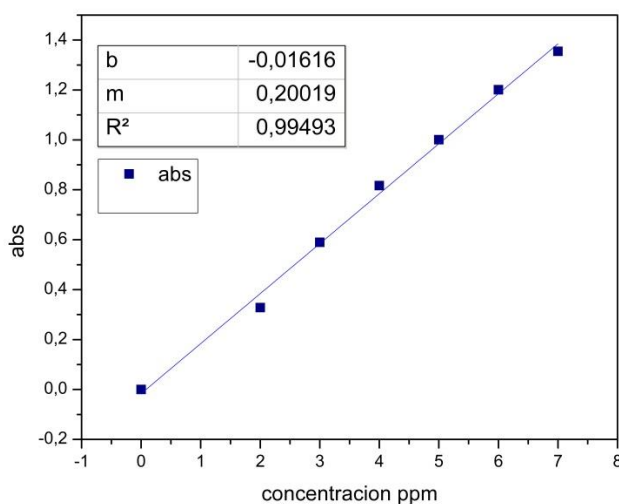


Figura 16. Curva de calibración de MB de 0 a 7 ppm

4.2.2 DETERMINACION DEL BAND GAP

A partir de los valores del $-\log$ de la reflectancia y haciendo uso de la ecuación (10) se grafica la $(Abs \times E \text{ (eV)})^m$ vs $E \text{ (eV)}^{7/3}$ figura 17.

$$E_g(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} \text{ (10)}$$

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda} \text{ (10.1)}$$

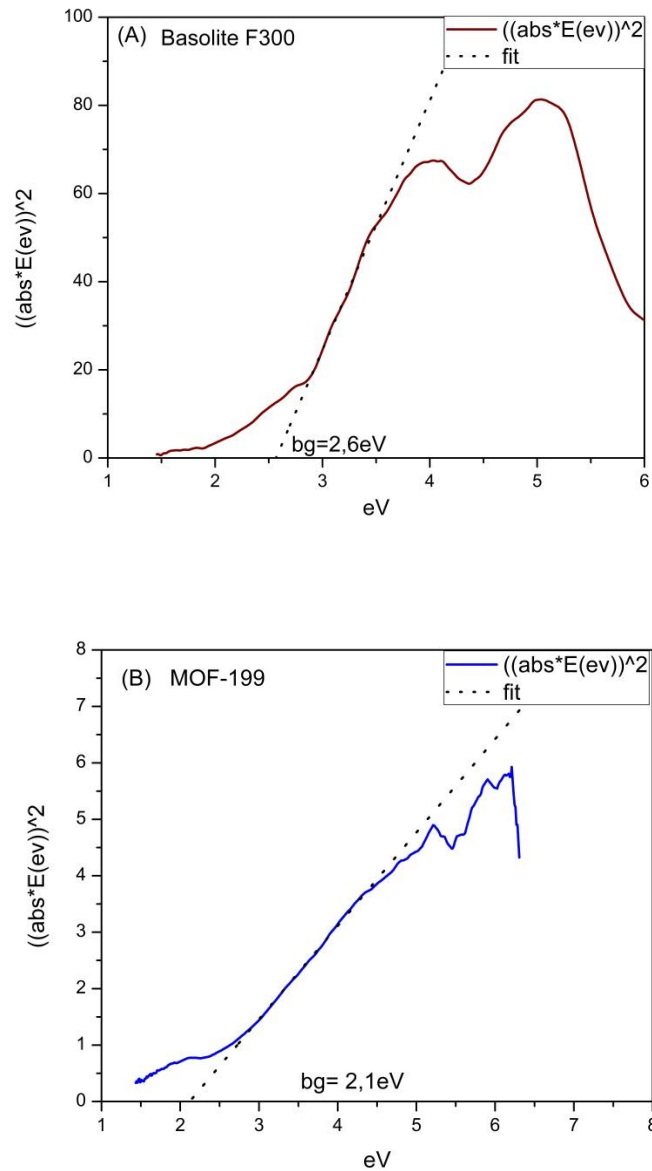


Figura 17. grafica para la determinación del band gap (basolite F300) haciendo uso del "fit"

los valores pertenecientes a la pendiente observada en la figura 17 son necesarios para obtener la ecuación para esa recta con el fin de realizar un "fit" donde:

$$y = x \quad (12)$$

$$x = mx + b \quad (12.1)$$

Teniendo los valores de pendiente e intercepto y conociendo los valores del eje x (E_g eV) se traza el "fit", la recta resultante determinara el valor del band gap al corta el eje x que posee los valores de la energía en eV.

El resultado de la energía necesaria para que un electrón sea promovido de la banda de valencia a la banda de conducción es 2.6 eV para el Basolite f300 y 2.1 eV para el MOF-199.

4.2.3 Pruebas de adsorción y Test fotocatalítico

Las pruebas en ausencia de luz se realizaron para asegurar un equilibrio de adsorción entre el azul de metileno y los polímeros, el tiempo en el cual se alcanzó este equilibrio se logró a los 55 y 35 min para el MOF-199 y basolite F300 respectivamente figura18. Para ambos polímeros la adsorción se logra a través de interacciones de tipo electrostáticas como son puentes de hidrogeno e interacciones tipo π - π generadas por los anillos de bencenos con el azul de metileno⁷⁴⁻⁷⁵ este tipo de interacciones se producen a un pH neutro porque la superficie de los polímeros están cargadas negativamente dada a la influencia del azul de metileno por ser un colorante catiónico⁷⁶⁻⁷⁷.

Los materiales híbridos que estuvieron en contacto con una mayor cantidad de solución de nanopartículas (12 horas) fueron los que alcanzaron en menor tiempo el equilibrio de adsorción debido a que las nanopartículas se depositan en la superficie del polímero por fuerzas intermoleculares sorbente-sorbato mayormente atracciones electrostáticas limitando la interacción de los MOFs con el azul de metileno⁷⁷⁻⁷⁹.

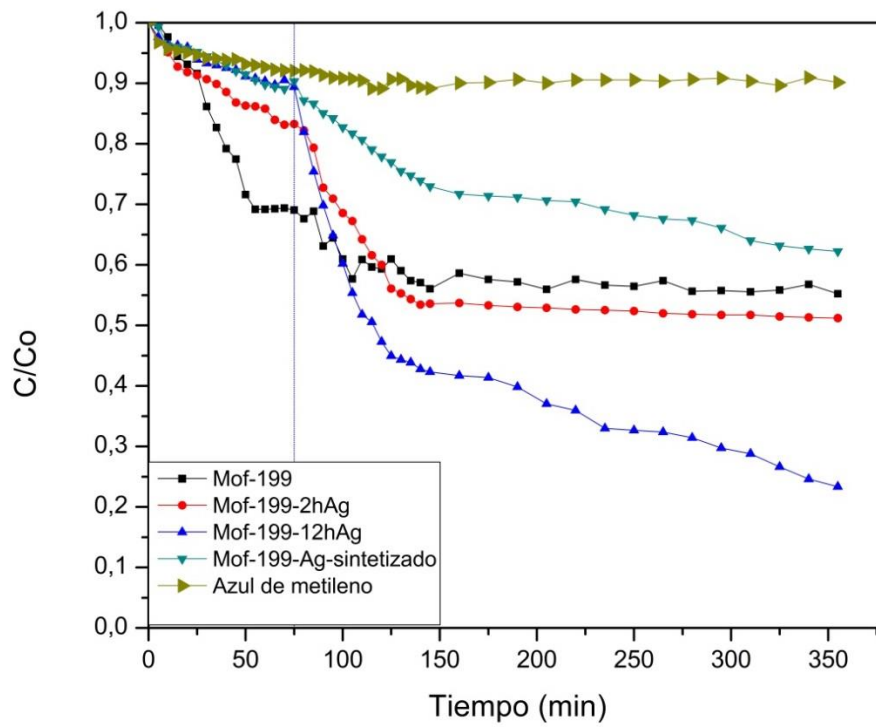
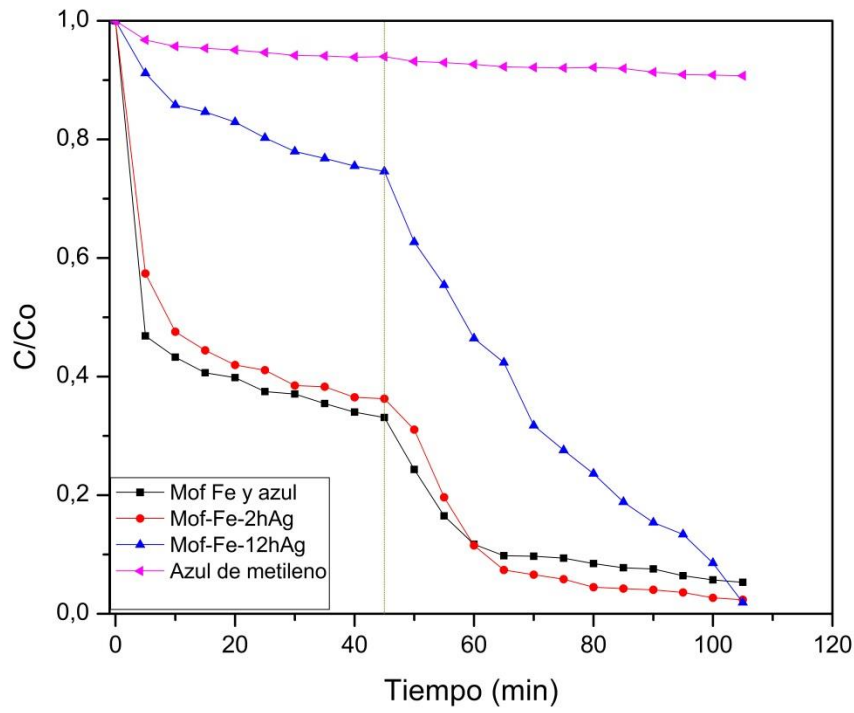


Figura 18. *Pruebas de adsorción y test fotocatalítico para el Basolite F300 y MOF-199*

Durante los experimentos realizados en presencia de luz el azul de metileno sin fotocatalizador no muestra modificaciones significativas, lo contrario se observa cuando al azul de metileno se le adiciona el fotocatalizador evidenciando porcentajes de degradación Figura 18.

El mecanismo de fotodegradación de los MOFs se da por transferencia de carga del ligando al metal, en este mecanismo los ligandos actúan como receptores de luz visible y transfirieren cargas fotoexcitadas al clusters metálico⁸⁰, de esta manera se espera que el transporte de electrones del ligando al centro metálico reduzca el Cu^{2+} a Cu^+ en el MOF-199.

Estudios realizados con XPS hechos por (*Duke et al., 2015*)⁸¹, demuestran que la estructuras tridimensionales a base de cobre pueden ocurrir reducciones del metal sin alterar la estructura tridimensional del polímero, además el transporte electrónico de los ligandos a los cluster metálicos disminuye la recombinación de cargas que puedan presentarse, de esta forma se da la ruta de degradación fotocatalítica con la formación de radicales libres, Sin embargo las fuerzas de atracción bajo irradiación del azul de metileno con el mof-199 son reducidas cuando se da la transferencia de carga entre el ligando y el cluster de cobre porque se produce una ruptura de las interacciones π - π del anillo de benceno del ligando con el azul de metileno razón por la cual el MOF-199 mostro un bajo porcentaje de fotodegradación de 14,378%⁷⁷ Figura 18.

A diferencia del MOF-199 el basolite F300 sin modificar presenta dos métodos simultáneos de fotoexcitación, el primero basado en el efecto de transferencia de carga descrito anteriormente y el segundo a partir de los clusters oxo-Fe en los que se da una reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} por transferencia de electrones del oxígeno al hierro de forma directa^{80.82}.

en los materiales híbridos se observó un efecto sinérgico positivo entre las nanopartículas de plata y ambos polímeros, en este caso los porcentajes de adsorción disminuyeron por la presencia de las nanopartículas, los híbridos generados a partir del MOF-199 fueron los que consiguieron una notable diferencia en el porcentaje de fotodegradación con respecto al polímero sin modificar siendo de 68,89% y 27,30% para el híbrido MOF-199Ag-12h y MOF-199Ag-2h respectivamente, aunque su eficiencia fue muy baja comparada con el MOF-Fe ya que necesito 350 min para alcanzar el porcentaje más alto de remoción (78,6%) de azul de metileno mientras que el Basolite F300 necesito 100 min para alcanzar un porcentaje de remoción del 99,69% , los híbridos generados con dos horas de agitación (MOF-199Ag-2h MOF-FeAg-2h) figura 18 presentaron valores considerables de adsorción sobre el colorante ya que la cantidad de nanopartículas añadidas fue muy poca pueden existir espacios libres en la superficie para interaccionar con el azul de metileno sin embargo las presencia de las mismas se hace evidente en el aumento del porcentaje de fotodegradación 32,66 y 34,64% para el híbrido de cobre y hierro, los mayores porcentajes de fotodegradación de 68,89 y 73,89% se obtuvieron con los híbridos generados en 12 horas MOF-199Ag-12h MOF-FeAg-12h respectivamente **fig 2** exhibiendo un efecto sinérgico mayor, siendo el exceso de nanoparticulas de plata un coayudante a la fotoexcitación de los MOFs.

4.2.4 Porcentajes de remoción de azul de metileno

Los porcentajes de adsorción y remoción total que incluye procesos de adsorción y fotodegradacion fueron calculados por la siguiente formula⁸³:

$$\% \text{ Remocion total} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (13) \quad \% \text{ Adsorcion} = \frac{c_0 - c_a}{c_0} \times 100 \quad (14)$$

Dónde:

C_0 : concentración inicial de MB

C_t : concentración de MB resultante de los experimentos de adsorción y fotodegradación ,

C_a : concentración de MB una vez obtenido el equilibrio de adsorción.

El porcentaje de fotodegradación fue obtenido por diferencia entre el porcentaje de remoción total y adsorción, los resultados son mostrados en la tabla 1-2 y graficados en la figura 19.

Tabla 1. *Porcentajes obtenidos en los experimentos de adsorción y degradación del Basolite F300.*

Porcentaje	Mof-Fe y mb	Mof-Fe- 2hAg	Mof-Fe- 12hAg
Adsorción	68,01 %	64,88 %	25,80 %
Degradación	28,26 %	34,54 %	73,89 %
Remoción total	96,27 %	99,43 %	99,69 %

Tabla 2. *Porcentajes obtenidos en los experimentos de adsorción y degradación del mo-199.*

Porcentaje	Mof-199 y mb	Mof-199- 2hAg	Mof-199- 12hAg	Mof-199-Ag- sintetizado
Adsorción	31,14 %	17,20 %	9,72 %	11,13 %
Degradación	14,37 %	32,66 %	68,89 %	27,30 %
Remoción total	45,52 %	49,86 %	78,62 %	38,43 %

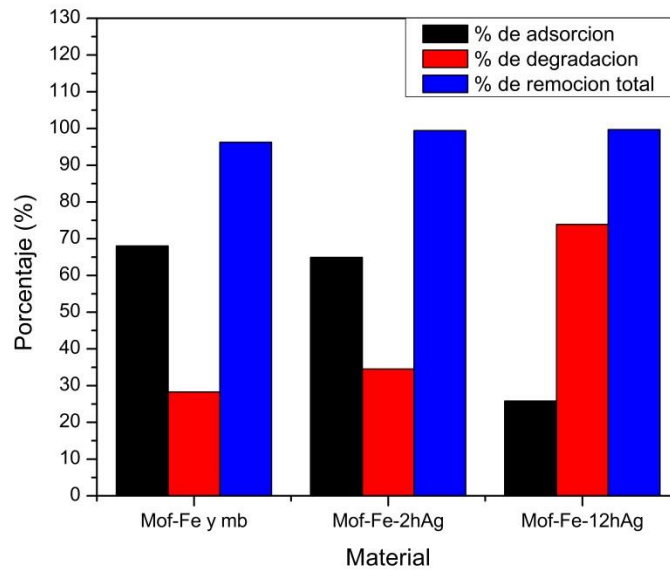
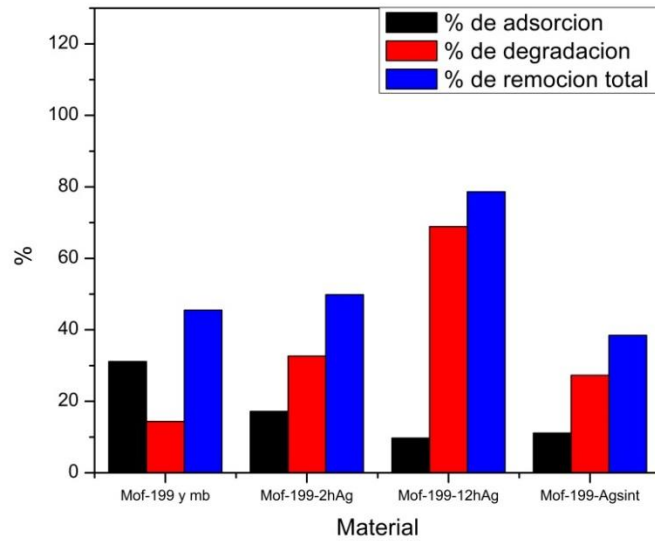


Figura 19. Gráfico de barras para los diferentes materiales usados en función al porcentaje de adsorción, degradación y remoción total del Basolite F300 y MOF-

199

4.2.5 Estudio cinético

El estudio fotocatalítico se ajusta a una reacción de pseudo-primer orden siguiendo su modelo matemático para determinación de las constantes cinéticas y planteando el mecanismo de reacción se tiene que:



Las ecuaciones de velocidad para cada sistema viene dada por:

$$\frac{-dA}{dt} = k_1[A][Mof] - K_{-1}[Mof - A] \quad (16)$$

$$0 \equiv \frac{-d[Mof-A]}{dt} = k_1[A][Mof] - k_{-1}[Mof - A] - K_2[Mof - A] \quad (17)$$

De (17) despejo [Mof-A]:

$$k_1[A][Mof] = k_{-1}[Mof - A] + K_2[Mof - A] \quad (18)$$

$$k_1[A][Mof] = [Mof - A](k_{-1} + K_2) \quad (19)$$

$$\frac{k_1[A][Mof]}{(k_{-1} + K_2)} = [Mof - A] \quad (20)$$

Reemplazo (20) en (16):

$$\frac{-dA}{dt} = k_1[A][Mof] - \frac{K_{-1} K_1}{K_{-1} + K_2} [A][Mof] \quad (21)$$

Factor común [A] [Mof]:

$$\frac{-dA}{dt} = \left(k_1 - \frac{K_{-1} K_1}{K_{-1} + K_2} \right) [A][Mof] \quad (22)$$

El término constante será:

$$\left(k_1 - \frac{K_{-1} K_1}{K_{-1} + K_2} \right) [Mof] = K_{aparente}$$

Se cumple en primer orden cuando la $[S] \gg [A]$ 100 veces mínimo, la ecuación (22) queda de la siguiente forma:

$$\frac{-dA}{dt} = k_{ap} [A] \quad (23)$$

Integrando y resolviendo:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{dA}{[A]} = -k_{obs} \int_0^t dt$$

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -K_{obs}t \quad (24)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-K_{obs}t} \quad (25)$$

El resultado de la constante cinética y el coeficiente de correlación se presentan en la siguiente tabla:

Tabla3. *Constante cinética aparente para cada material generado.*

Material	K_{ap} min⁻¹	R²
MOF-199 y Mb	0,0005±0,038	0,533
MOF-199-2h	0,0011±0,07	0,564
MOF-199-12h	0,0028±0,004	0,841
MOF-199 Ag	0,001±0,003	0,9
Sintetizado		
MOF-Fe y Mb	0,016±0,054	0,841
MOF-Fe-Ag-2h	0,0209±0,022	0,816
MOF-Fe-Ag-12h	0,0305±0,009	0,969

5. CONCLUSIONES

Se lograron obtener cinco materiales híbridos a partir de MOF-199 y Basolite F300 con diferentes cantidades de nanopartículas de plata en agitación magnética durante dos y doce horas denominados MOF-199-Ag-2h, MOF-Fe-Ag-2h y MOF-199-Ag-12h, MOF-Fe-Ag-12h respectivamente, el híbrido sintetizado por síntesis solvotérmica recibió el nombre de MOF-199-Ag-sintetizado.

Los espectros FT-IR evidenciaron los principales grupos funcionales que conforman los polímeros y demostró la presencia de nanopartículas de plata en los materiales híbridos de MOF-199 con el cambio en las intensidades en la señal a 1588 cm^{-1} y el aumento en las intensidades de las bandas del ligando para el basolite F300 debido a que las nanopartículas dentro de los poros del material afectarían algunas vibraciones. Los espectros después de los experimentos muestran las mismas señales indicando que no existe ningún cambio en el fotocatalizador.

Las imágenes SEM-EDX corroboran la morfología de los MOFs de partida y muestran los porcentajes de los elementos que lo componen: carbono (78,68%), oxígeno (18,67%) y cobre (2,65%) para el MOF-199 e hierro (5,44%), carbono (75,11%), oxígeno (19,45%), para el Basolite f300.

Los híbridos de hierro MOF-Fe-Ag-2h y MOF-Fe-Ag-12h mostraron los más elevados porcentajes de fotodegradación y remoción total del colorante, siendo el híbrido de doce horas (MOF-Fe-Ag-12h) el fotocatalizador más eficiente con un porcentaje de degradación de 73,89% con una $K_{ap} 0.0305 \pm 0.009\text{ min}^{-1}$ siguiendo un modelo de pseudo primer orden.

6. RECOMENDACIONES

Evaluar otras técnicas de síntesis de materiales híbridos.

Estudiar la capacidad de reutilización del material híbrido para fotodegradación de colorantes.

Analizar el rendimiento de los fotocatalizadores híbridos frente a otro tipo de contaminantes.

Realizar pruebas a escala piloto con el fotocatalizador y radiación solar.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] water Quality for Ecosystems and Human Health. *2ª edición. PNUMA, ERCE, UNESCO. 2008*
- [2] Hem, D. Study and Interpretation the Chemical of Natural of Characteristics Water.third edition USGS **1985**.
- [3] Vaquero y Toxqui. Agua para la salud: pasado presente y futuro. *ed CSIC 2012*, 33–45.
- [4] Robinson, J. water, electrolytes and acid-base balance. *Essentials of Human Nutrition. Mann J, Truswell S. Oxford University Press. 2002. pp. 113-128*
- [5] Kuchment, L. S. The hidrological cycle and human impact on it. *Water Resources Management 2004*.3-18
- [6] Ordoñez, J.J. Ciclo Hidrológico. *Sociedad geografica de lima ed 1.2011*.1-13.
- [7] Gobierno del principado de Asturias. El ciclo del agua . Disponible en <https://www.asturias.es/portal/site/medioambiente/menuitem.1340904a2df84e62fe47421ca6108a0c/?vgnnextoid=b74b33f079a49210VgnVCM10000097030a0aRCRD#>
- [8] Greenpeace colombia. Disponibilidad del recurso.2010. Disponible en: <http://www.greenpeace.org/colombia/es/campanas/contaminacion/agua/>
- [9] Blue, M.; Carmine, I. Kinetics of Sonophotocatalytic Degradation of Anionic Dyes with. **2009**, *43* (2), 473–479.
- [10] Shamraiz, U.; Hussain, R. A.; Badshah, A.; Raza, B.; Saba, S. Functional metal sulfides and selenides for the removal of hazardous dyes from Water. *JPB 2016*.1-5.

- [11] Zaharia, C.; Suteu, D. Coal Fly Ash as Adsorptive Material for Treatment of a Real Textile Effluent: Operating Parameters and Treatment Efficiency. **2013**, 2226–2235.
- [12] Pokhrel, D.; Viraraghavan, T. Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater — a Review. **2004**, 333, 37–58.
- [13] Kansal, K. Solar Light Driven Enhanced Photocatalytic Degradation of Brilliant Green Dye Based on ZnS Quantum Dots. *Superlattices Microstruct.* **2016**.1-6.
- [14] Tharaneedhar, V.; Kumar, P. S.; Saravanan, A.; Ravikumar, C.; Jaikumar, V. Prediction and Interpretation of Adsorption Parameters for the Sequestration of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution Using Microwave assisted Corncob Activated Carbon. *SUSMAT* **2016**.1-10.
- [15] Das, A.; Mishra, S. Removal of Textile Dye Reactive Green -19 Using Bacterial Consortium: Process Optimization Using Response Surface Methodology and Kinetics Study. *Biochem. Pharmacol.* **2016**.1-33.
- [16] Teoh, W.; Sia, A. Methylene blue implicated in potentially fatal serotonin toxicity. *British Journal of Anaesthesia.* **2006**, 3–4.
- [17] Botek, P.; Poustka, J.; Hajšlová, J. Determination of Banned Dyes in Spices by Liquid Chromatography – Mass Spectrometry. **2005**, 25 (1), 17–24.
- [18] Kaji, T.; Kawashima, T.; Sakamoto, M. Inhibitory Effect of Rhodamine B on the Proliferation of Human Lip Fibroblasts in Culture. **1991**, 68.
- [19] Gao, M.; Zhang, D.; Li, W.; Chang, J.; Lin, Q.; Xu, D.; Ma, H. Degradation of Methylene Blue in a Heterogeneous Fenton Reaction Catalyzed by Chitosan Crosslinked Ferrous Complex. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, 0, 1–7.
- [20] Departamento Técnico Administrativo del Medio Ambiente de Bogotá - DAMA. Unidad de Asistencia Técnica Ambiental para la pequeña y mediana empresa – Acercar Industria. **2004**. 1-76.
- [21] Diario en colombiano. industria textil. disponible en;

<https://encolombia.com/economia/info-economica/algodon/industriatextil/>

[22] Diario el espectador. otra empresa multada por verter contenidos colorantes al río medellin. **2014**. disponible en;

<https://www.elespectador.com/noticias/nacional/otra-empresa-multada-verter-contenidos-colorantes-al-ri-articulo-469767>

[23] Caracol radio medellin. Más de 50 vertimientos de colorantes han caído este año al río Medellín. **2016**. disponible en:

http://caracol.com.co/emisora/2016/05/26/medellin/1464262844_070504.html

[24] Diario el espectador. Secretaria de ambiente sanciona 10 industrias por contaminar el río fucha. **2012**. Disponible en:

<https://www.elespectador.com/noticias/bogota/articulo-208733-secretaria-de-ambiente-sanciona-10-industrias-contaminar-rio-fucha>

[25] J.G. Henry, G.W. Heinke. Ingeniería Ambiental, *2da Edición, Prentice Hall Hispanoamericana, México, 1999, pp. 339.*

[26] Departamento de asuntos economicos y sociales de las Naciones Unidas (ONU). "El agua fuente de vida". **2015**. Disponible en: http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/water_and_sustainable_development.shtml

[27] Comninellis, C.; Kapalka, A.; Malato, S.; Parsons, S. A.; Poulios, I.; Mantzavinos, D. Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Advances and Trends for R & D. **2008**, 776 (November 2007), 769–776.

[28] Dewil, R.; Mantzavinos, D.; Poulios, I.; Rodrigo, M. A. New Perspectives for Advanced Oxidation Processes. *J. Environ. Manage.* **2017**, 195, 93–99.

[29] Guyer, G. T.; Nadeem, K.; Dizge, N. Recycling of Pad-Batch Washing Textile Wastewater through Advanced Oxidation Processes and Its Reusability Assessment for Turkish Textile Industry. *J. Clean. Prod.* **2016**, 139, 488–494.

[30] Natarajan, S.; Bajaj, H. C.; Tayade, R. J. Recent Advances Based on the Synergetic Effect of Adsorption for Removal of Dyes from Waste Water Using Photocatalytic Process. *J. Environ. Sci.* **2017**, 1–22.

[31] Chowdhury, S.; Balasubramanian, R. Graphene/semiconductor

Nanocomposites (GSNs) for Heterogeneous Photocatalytic Decolorization of Wastewaters Contaminated with Synthetic Dyes: A Review. *App4*.

[32] Yasmina, M.; Mourad, K.; Mohammed, S. H.; Khaoula, C. Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂. *Energy Procedia* **2014**, *50*, 559–566.

[33] Murcia, J. J.; Hernández-Laverde, M.; Rojas, H.; Muñoz, E.; Navío, J. A.; Hidalgo, M. C. Study of the Effectiveness of the Flocculation-Photocatalysis in the Treatment of Wastewater Coming from Dairy Industries. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *358*, 256–264.

[34] Wang, X.; Blechert, S.; Antonietti, M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Catal.* **2012**, *2* (8), 1596–1606.

[35] Zeng, Z.; Chen, S.; Tan, T. T. Y.; Xiao, F. X. Graphene Quantum Dots (GQDs) and Its Derivatives for Multifarious Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. *Catal. Today* **2018**.

[36] Bordiga, S.; Lamberti, C.; Ricchiardi, G.; Regli, L.; Bonino, F.; Damin, A.; Lillerud, K.-P.; Bjorgen, M.; Zecchina, A. Electronic and Vibrational Properties of a MOF-5 Metal-Organic Framework: ZnO Quantum Dot Behaviour. *Chem. Commun.* **2004**, *5* (20), 2300–2301.

[37] Kuppler, R.; Makal, T. A.; Yuan, D.; Zhou, H. Potential Applications of Metal-Organic Frameworks. **2009**, *253* (October 2016), 3042–3066.

[38] MacGillivray, L. *Metal-organic frameworks: design and application*; John Wiley & Sons, **2010**; pp 1-3

[39] Janiak, C. Engineering Coordination Polymers towards Applications. *Dalt. Trans.* **2003**, 2781–2804.

[40] Lehn, J. M. *Supramolecular chemistry: concepts and perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.

[41] S. Kitagawa, S. Noro, *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2004**, *7*, 231-261.

- [42] Janiak, C.; Vieth K. jana. MOFs, MILs and More: Concepts, Properties and Applications for Porous Coordination Networks (PCNs). *New J. Chem.* **2010**, *34* (11), 2366–2388.
- [43] Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73* (1–2), 3–14.
- [44] Li, Y. J.; Hua, X.; Shuxin, O.; Yinhu, Y. metal-organic frameworks fot photocatalysis. *Phys. Chem..* **2015**,1-30.
- [45] Santos, V. P.; Wezendonk, T. A.; Jaén, J. J. D.; Dugulan, A. I.; Nasalevich, M. A.; Islam, H. U.; Chojecki, A.; Sartipi, S.; Sun, X.; Hakeem, A. A.; et al. Metal Organic Framework-Mediated Synthesis of Highly Active and Stable Fischer-Tropsch Catalysts. *Nat. Commun.* **2015**, *6*.
- [46] Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. Room Temperature Synthesis of Metal-Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64* (36), 8553–8557.
- [47] Kobielska, P. A.; Howarth, A. J.; Farha, O. K.; Nayak, S. Metal – Organic Frameworks for Heavy Metal Removal from Water. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *358*, 92–107
- [48] Zhang, Y.; Yuan, S.; Day, G.; Wang, X.; Yang, X.; Zhou, H. Luminescent Sensors Based on Metal-Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2017**.
- [49] Hinestroza, J. P.; Ochoa-puentes, C.; Sierra, C. A.; Soto, C. Y. Antibacterial Activity Against Escherichia Coli of Cu-BTC (MOF-199) Metal-Organic Framework Immobilized onto Cellulosic Fibers. **2014**, *40815*, 1–5.
- [50] Majeed, I.; Nadeem, M. A.; Badshah, A.; Kanodarwala, F. K.; Ali, H.; Khan, M. A.; Stride, J. A.; Nadeem, M. A. Titania supported MOF-199 derived Cu–Cu₂O nanoparticles: highly efficient non-noble metal photocatalysts for hydrogen production from alcohol–water mixtures. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 14–16.
- [51] Zhang, H.; Liu, G.; Shi, L.; Liu, H.; Wang, T.; Ye, J. Engineering Coordination Polymers for Photocatalysis. *Nano Energy* **2016**, *22*, 149–168.
- [52] Pi, Y.; Li, X.; Xia, Q.; Wu, J.; Li, Y.; Xiao, J.; Li, Z. Adsorptive and

Photocatalytic Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Water by Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Eng. J.* **2018**, *337*, 351–371.

[53] Zeng, L.; Guo, X.; He, C.; Duan, C. Metal-Organic Frameworks: Versatile Materials for Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Catal.* **2016**, *6* (11), 7935–7947.

[54] Das, M. C.; Xu, H.; Wang, Z.; Srinivas, G.; Zhou, W.; Yue, Y. F.; Nesterov, V. N.; Qian, G.; Chen, B. A Zn₄O-Containing Doubly Interpenetrated Porous Metal-Organic Framework for Photocatalytic Decomposition of Methyl Orange. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (42), 11715–11717.

[55] Wen, L.; Zhao, J.; Lv, K.; Wu, Y.; Deng, K.; Leng, X.; Li, D. Visible-Light-Driven Photocatalysts of Metal-Organic Frameworks Derived from Multi-Carboxylic Acid and Imidazole-Based Spacer. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12* (3), 1603–1612.

[56] Laurier, K. G. M.; Vermoortele, F.; Ameloot, R.; De Vos, D. E.; Hofkens, J.; Roeffaers, M. B. J. Iron(III)-Based Metal-Organic Frameworks as Visible Light Photocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (39), 14488–14491.

[57] Liang, R.; Jing, F.; Shen, L.; Qin, N.; Wu, L. M@MIL-100(Fe) (M = Au, Pd, Pt) Nanocomposites Fabricated by a Facile Photodeposition Process: Efficient Visible-Light Photocatalysts for Redox Reactions in Water. *Nano Res.* **2015**, *8* (10), 3237–3249.

[58] Li, X.; Pi, Y.; Xia, Q.; Li, Z.; Xiao, J. TiO₂encapsulated in Salicylaldehyde-NH₂-MIL-101(Cr) for Enhanced Visible Light-Driven Photodegradation of MB. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *191*, 192–201.

[59] Kansal, K. Solar Light Driven Enhanced Photocatalytic Degradation of Brilliant Green Dye Based on ZnS Quantum Dots. *Superlattices Microstruct.* **2016**.

[60] Anjaneyulu, Y.; Chary, N. S.; Raj, D. S. S. Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review
Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – a Review. **2005**, No. October 2014.

[61] Diario el espectador ¿Por qué la industria textil es la mas contaminante despues del sector petrolero? 2018 disponible en : <https://www.elespectador.com/noticias/medio-ambiente/por-que-la-industria-textil-es-la-mas-contaminante-despues-del-sector-petrolero-articulo-805061>.

[62] Mariah, S.; Yasin, M.; Johan, M. Optical and Thermal Characterization of Silver Nanoparticles Dispersion in Lamellar Liquid Crystal matrix. *SC. Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* **2018**.

[63] Raj, S.; Trivedi, R. Biochemical and Biophysical Research Communications Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using *Enicostemma Axillare* (Lam .) Leaf Extract. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2018**, 503 (4), 2814–2819.

[64] Hegazy, M. A.; Borham, E. Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles Homogenous Thin Fi Lms. *NRIAG J. Astron. Geophys.* **2018**, 7 (1), 27–30.

[65] Wang, H.; Yu, T. Enhanced Photocatalytic Oxidation of Isopropanol by HKUST-1 @ TiO₂ Core-Shell Structure with Ultrathin Anatase Porous Shell : Toxic Intermediate Control. **2016**.

[66] Wang, T.; Li, X.; Dai, W.; Fang and H. Huang, Enhanced Adsorption of Dibenzothiophene with Zinc/Copper-Based Metal-Organic Frameworks *J. Mater. Chem. A*, **2015**.

[67] Borfecchia, E.; Maurelli, S.; Gianolio, D.; Groppo, E.; Chiesa, M.; Bonino, F.; Lamberti, C. Insights into Adsorption of NH₃ on HKUST - 1 Metal – Organic Framework. *J. Phy. Chem.* **2012**.

[68] Banos, C.; Davies, J. B.; Kong, L. Silver nanoparticles prepared by gamma irradiation across metal–organic framework Templates †. *RSC Advances across.* **2015**, 10707–10715.

[69] Nikola, D.; Ivanova, E.; Mihail , M.; Konstantin H. CO as an IR probe molecule

for characterization of copper ions in a basolite C300 MOF sample. *J. Phys. Chem.* **2010**.

[70] Song, G.; Wang, Z.; Wang, L.; Li, G.; Huang, M.; Yin, F. Preparation of MOF (Fe) and Its Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction in an Alkaline Electrolyte. **2014**, *35* (2), 185–195.

[71] Houk, R. J. T.; Jacobs, B. W.; Gabaly, F. El; Chang, N. N.; Talin, A. A.; Graham, D. D.; House, S. D.; Robertson, I. M.; Allendorf, M. D. Silver Cluster Formation , Dynamics , and Chemistry in Metal - Organic Frameworks. **2009**.

[72] Pe, E. M.; Ruiz-p, C. Chemosphere Adsorption of Silver Nanoparticles from Aqueous Solution on Copper- Based Metal Organic Frameworks (HKUST-1). **2016**, 1–8.

[73] R.P. Souza, Freitas, T. K., Domingues, F. S., Pezoti, O., Ambrosio, E., Ferrari-Lima, A. M., & Garcia, J. C., Photocatalytic activity of Ti₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329 (2016) 9-17.

[74] Lin, S.; Song, Z.; Che, G.; Ren, A.; Li, P.; Liu, C.; Zhang, J. Microporous and Mesoporous Materials Adsorption Behavior of Metal – Organic Frameworks for Methylene Blue from Aqueous Solution. *Mater.* **2014**, *193*, 27–34.

[75] Tan, F.; Liu, M.; Li, K.; Wang, Y.; Wang, J.; Guo, X.; Zhang, G.; Song, C. Facile Synthesis of Size-Controlled MIL-100 (Fe) with Excellent Adsorption Capacity for Methylene Blue. *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 360–367.

[76] Araya, T.; Chen, C.; Jia, M.; Johnson, D.; Li, R.; Huang, Y. Selective Degradation of Organic Dyes by a Resin Modified Fe-Based Metal-Organic Framework under Visible Light Irradiation. *Opt. Mater. (Amst)*. **2017**, *64*, 512–523.

[77] Ökte, A. N.; Karamanis, D.; Chalkia, E.; Tuncel, D. The Effect of ZnO or TiO₂ Loaded Nanoparticles on the Adsorption and Photocatalytic Performance of Cu-BTC and ZIF-8 MOFs. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *187*, 5–10.

[78] Pe, E. M.; Ruiz-p, C. Chemosphere Adsorption of Silver Nanoparticles from Aqueous Solution on Copper- Based Metal Organic Frameworks (HKUST-1). **2016**, 1–8.

[79] Shuhei, I.; Daniel, F.; Rob, M.; Jack, A.; Doonan, E. Application of Metal and Metal Oxide Nanoparticles@MOF. *Coord. Chem. Rev.* **2015**.

[80] Ying Li,; Hua Xu,; Shuxin O,; ab, Jinhua Y. Metal-organic frameworks for photocatalysis .*J. Phi. Chem.***2015**.

[81] Duke, A. S.; Dolgoplova, E. A.; Galhenage, R. P.; Cheettu, S.; Heyden, A.; Smith, M. D.; Chen, D. A.; Shustova, N. B. Active Sites in Copper-Based Metal-Organic Frameworks : Understanding Substrate Dynamics , Redox Processes , and Valence-Band Structure. *J. Phy. Chem.* **2015**.

[82] Shi, L.; Wang, T.; Zhang, H.; Chang, K.; Meng, X.; Liu, H. An Amine-Functionalized Iron (III) Metal – Organic Framework as Efficient Visible-Light Photocatalyst for Cr (VI) Reduction. **2015**, No. Iii, 1–8.

[83] Velanganni, S.; Pravinraj, S.; Immanuel, P.; Thiruneelakandan, R. Physica B : Condensed Matter Nanostructure CdS / ZnO Heterojunction Con Fi Guration for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Phys. B Phys. Condens. Matter* **2018**, 534.

[84] Naderi, O.; Sadeghi, R. Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles in Aqueous Solutions of Surface Active Imidazolium-Based Ionic Liquids and Traditional Surfactants SDS and DTAB. *J. Mol. Liq.* **2018**,