

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Desarrollo de estructura metal-orgánica soportada sobre policloruro de vinilo y su aplicación en el control de colorantes en medios acuosos

Ana Yuri Viviana Rojas Forero

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

2020

Desarrollo de estructura metal-orgánica soportada sobre policloruro de vinilo y su aplicación en el control de colorantes en medios acuosos

Ana Yuri Viviana Rojas Forero

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director:

Profesor Hugo Ricardo Zea Ramírez Ph.D.

Codirector:

Profesor Cesar Augusto Sierra Ávila Ph.D.

Línea de investigación:

Ciencia de materiales

Grupos de investigación:

Grupo de investigación en Materiales, Catálisis y Medio Ambiente

Grupo de investigación en Macromoléculas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2020

A todas las personas que hicieron parte de este proceso, gracias por creer que todo es posible y recordármelo cuando lo olvidaba, gracias por acompañarme y darme tanto amor.

“Que todo lo que hagas sea hecho con amor”

Agradecimientos

A mi director Hugo Zea por haberme escuchado y dado la oportunidad que necesitaba para iniciar este camino. A mi codirector Cesar Sierra por su guía y consejos, gracias por enseñarnos que más que académicos somos personas. Al profesor León Darío Pérez por sus aportes y acompañamiento en el grupo de Macromoléculas.

A Makro y todos sus integrantes, como siempre decimos: más que un grupo de investigación somos una familia. Gracias por tomarse el tiempo de enseñarle tantas cosas a la infiltrada.

A mis amigos, Diana, Valentina, Lorena, Harry, Andrés, Mauricio, Elsa, Elio, Andrea, Camilo, Daniela, Alma y Angela, su amistad y consejos no solo contribuyeron con el desarrollo de esta tesis, sino que me levantaron en los momentos más difíciles, sin ustedes no habría sido posible.

A mi familia, especialmente a mi mamá Mariela y a mi hermano quienes siempre me apoyan, los amo.

A mi papi, porque solo sumercé se sentaba a escucharme hablar sobre lo que estaba haciendo, gracias por enseñarme tanto y ser la luz que me acompaña.

A la Universidad Nacional de Colombia, este fue un sueño cumplido, uno lleno de misticismos, historias y mucho aprendizaje.

Resumen

La industria textil es la mayor aportante de vertimientos con colorantes a nivel mundial. Teniendo en cuenta que en Colombia esta industria representa un sector muy importante de la economía y que su contribución de vertimientos es significativamente alta, se hace necesario el desarrollo de nuevos materiales y tratamientos alternativos que garanticen la calidad del recurso hídrico. Lo anterior, considerando que la legislación ambiental colombiana y los tratamientos tradicionales de aguas residuales resultan ineficaces en el cumplimiento de este propósito generando así impactos negativos, tanto ambientales como de salud pública.

Las estructuras metal-orgánicas (MOF) son ampliamente conocidas a causa de sus múltiples aplicaciones, tales como adsorción de gases, producción fotocatalítica de hidrógeno, actividad antibacterial y tratamiento de aguas, entre otras. A pesar de esto, no se ha implementado el uso de este tipo de materiales a gran escala debido a que, por un lado, son inestables en medios acuosos y, por otro lado, su estado físico consiste en un polvo muy fino, lo cual dificulta su manipulación.

Teniendo en cuenta las desventajas previamente mencionadas que impiden la implementación de los MOF para la remoción de colorantes en medios acuosos, en el presente trabajo se desarrolló un sistema MOF/PVC mediante modificaciones físicas y químicas del policloruro de vinilo (PVC) para soportar el MOF en su superficie. El PVC, material ampliamente empleado en la industria debido a sus características físicas, químicas y su bajo costo, actúa en el sistema MOF/PVC como soporte del MOF estable en agua, $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$, que presenta gran área superficial y gran variedad de aplicaciones. La síntesis del sistema MOF/PVC se desarrolló mediante una polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP, por sus siglas en inglés) para obtener PVC-g-ácido poli(metacrílico), y el posterior anclaje del MOF siguiendo una metodología verde sobre la superficie modificada del polímero en medio acuoso.

Enseguida, se evaluó el $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ en polvo y el sistema PVC/MOF desarrollado, en la remoción de índigo carmín en medio acuoso, alcanzando una reducción de hasta un 89% y un 25% en la concentración del colorante en el medio acuoso, respectivamente. Finalmente, se propuso un

posible mecanismo de adsorción del colorante, con base en las características químicas y estructurales del sistema desarrollado.

El sistema MOF/PVC se proyecta como un material para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes a gran escala, puesto que puede ser fácilmente manipulado y recuperado del medio acuoso y, de esta manera moldearse de acuerdo a las necesidades de la industria.

Palabras clave: Estructura metal-orgánica, MOF, NH₂-MIL-53(Al), policloruro de vinilo, PVC, índigo carmín.

Abstract

Textile industry produces the highest dye discharge worldwide. This industry is one of the most important sectors of economy in Colombia and generates high wastewater amounts. Thus, it's necessary to develop new and alternative materials and treatments that guarantee the hydric resource quality. The above, considering the inefficiency of the Colombian legislation and the traditional wastewater treatments to accomplish its purpose, causes rise to environmental and human health negative impacts.

Metal-organic frameworks (MOFs) are widely known because of their multiple applications, such as gas adsorption, photocatalytic hydrogen production, antibacterial activity and wastewater treatment, etc. However, these fine-powdered materials have not been implemented at large scale as result of their water instability and difficult manipulation.

Considering the disadvantages that prevent MOF's implementation in aqueous media dye-removal applications, herein a PVC/MOF system was developed through physical and chemical modifications in the PVC to support the MOF on its surface employing green chemistry. The PVC is a widely used polymer due to its physical and chemical characteristics and its low-cost production. In the MOF/PVC system it works as the NH₂-MIL-53(AI) support. NH₂-MIL-53(AI) is a water stable MOF with high surface area and widely used in several applications. The MOF/PVC system synthesis was developed using atom transfer radical polymerization (ATRP) to obtain a PVC-g-poly(methacrylic) acid and subsequently, MOF linkage was achieved, by employing green chemistry on the modified polymer surface on aqueous media.

Thereafter, the powder NH₂-MIL-53(AI) and the MOF/PVC system were evaluated in the indigo carmine aqueous media removal, achieving up to 89% and 25% of dye reduction, respectively. Finally, we proposed a possible removal mechanism based on the chemical and structural characteristics of the developed system.

The MOF/PVC system projects as a wastewater material to treat water with dyes at large scale because of its easily manipulation and recover from the aqueous media characteristic making it moldable according to industry needs.

Keywords: Metal-organic framework, MOF, NH₂-MIL-53(Al), polyvinyl chloride, PVC, indigo carmine.

Contenido

1. Generalidades	19
1.1 Antecedentes y justificación	19
1.1.1. Colorantes y plantas de tratamiento de agua residual.....	19
1.1.2. Índigo carmín.....	21
1.1.3. Estructuras metal-orgánicas (MOF)	22
1.1.4. Generalidades del MOF NH ₂ -MIL-53(Al)	23
1.1.5. Generalidades del policloruro de vinilo (PVC)	26
1.2. Planteamiento del problema.....	27
1.3. Objetivos	28
1.3.1 Objetivo general	28
1.3.1 Objetivos específicos	28
2. Materiales y métodos	29
2.1. Síntesis NH ₂ -MIL-53(Al).....	29
2.2. Pruebas de estabilidad en medio acuoso del NH ₂ -MIL-53(Al) en polvo	30
2.3. Síntesis del sistema MOF/PVC.....	30
2.3.1. Síntesis física del sistema MOF/PVC	32
2.3.1.1. Coprecipitación de MOF y PVC (CMP).....	32
2.3.1.2. Aspersión del MOF sobre PVC (AMP)	33
2.3.1.3. Síntesis del MOF <i>in situ</i> (SMPS)	33
2.3.2. Modificación química del PVC	33
2.3.2.1. Modificación del PVC mediante sustitución nucleofílica.....	33
2.3.2.1.1. PVG (sustitución con glicina).....	33
2.3.2.1.2. PTR (sustitución con ácido tioglicólico)	34
2.3.2.1.3. Sustitución con 11-mercapto-1-undecanol (PUM).....	34
2.3.2.2. Polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP).....	34

2.3.2.2.1.	Polimerización ATRP en atmósfera oxidante (PAM)	34
2.3.2.2.2.	Polimerización ATRP en atmósfera inerte (PAMI).....	35
2.3.2.2.3.	Polimerización ATRP en reflujo (PAMR)	35
2.3.3.	Síntesis del MOF sobre el PVC funcionalizado.....	35
2.4.	Remoción del colorante usando NH ₂ -MIL-53(Al) en polvo y el sistema MOF/PVC.....	36
3.	Resultados y análisis de resultados	39
3.1.	NH ₂ -MIL-53(Al) en polvo	39
3.1.1.	Caracterización NH ₂ -MIL-53(Al).....	39
3.1.1.1.	Difracción de rayos X (DRX) de NH ₂ -MIL-53(Al) en polvo.....	39
3.1.1.2.	Espectros FT-IR de NH ₂ -MIL-53(Al) en polvo	40
3.1.1.3.	Sortimetría del NH ₂ -MIL-53(Al) en polvo	41
3.1.1.4.	Análisis termogravimétrico TGA de NH ₂ -MIL-53(Al) en polvo.....	42
3.1.1.5.	Microscopia electrónica de barrido (SEM) de NH ₂ -MIL-53(Al) en polvo.....	44
3.1.2.	Pruebas de estabilidad de NH ₂ -MIL-53(Al) en polvo.....	45
3.2.	Funcionalización PVC	49
3.2.1.	Modificación física	49
3.2.1.1.	IR-ATR de las modificaciones físicas.....	49
3.2.2.	Modificación química	50
3.2.2.1.	Funcionalización nucleofílica	50
3.2.2.1.1.	FT-IR-ATR funcionalización nucleofílica	51
3.2.2.2.	Funcionalización mediante ATRP	52
3.3.	NH ₂ -MIL-53(Al) soportado sobre PVC.....	55
3.3.1.	FT-IR-ATR de NH ₂ -MIL-53(Al) soportado sobre el PVC funcionalizado mediante sustitución nucleofílica	56
3.3.2.	IR-ATR y espectroscopía Raman de NH ₂ -MIL-53(Al) soportado sobre el PVC funcionalizado mediante ATRP	57
3.3.3.	SEM de NH ₂ -MIL-53(Al) soportado sobre el PVC funcionalizado mediante ATRP... ..	59
3.4.	Remoción del índigo carmín en medio acuoso	60
3.5.	Mecanismo de adsorción	63
4.	Conclusiones	68
5.	Recomendaciones	69
6.	Anexos.....	70
6.1.	Ajuste a modelos matemáticos de pseudo primer y pseudo segundo orden	70

Lista de figuras

Figura 1. Estructura molecular del índigo carmín.....	22
Figura 2. a) Ácido 1,4 bencenodicarboxílico, linker para la síntesis del MIL-53; b) ácido 2-aminotereftálico, linker para la síntesis del NH ₂ -MIL-53(Al); y c) modelo de la celda unitaria del NH ₂ -MIL-53(Al), (en rosa los centros metálicos de aluminio y, en azul los linkers. Tomado de Boulé et al. ⁶⁷	24
Figura 3. Ejemplo de post-funcionalización del NH ₂ -MIL-53(Al) para aumentar su hidrofobicidad usando cadenas alquilo. Tomado de Nguyen et al. ⁷¹ Donde el cuadrado representa la unidad unitaria del MOF, y la cadena de alquilo forma un nuevo enlace con el -NH ₂ libre de la estructura del MOF.	25
Figura 4. Unidad repetitiva del PVC.....	26
Figura 5. Esquema de síntesis de NH ₂ -MIL-53(Al), donde el linker orgánico se hace reaccionar con la fuente del metal y se forma la estructura porosa. En amarillo, aluminio; en rojo, oxígeno; en gris, carbono; en azul, nitrógeno. Tomado de Zárate et al. ¹⁰⁷	30
Figura 6. Esquema de obtención de los materiales sintetizados a partir del PVC	32
Figura 7. Esquema de síntesis del NH ₂ -MIL-53(Al) sobre el PVC funcionalizado. Amarillo, aluminio; rojo, oxígeno; gris, carbono; azul, nitrógeno. Estructura del MOF tomado de Zárate et al. ¹⁰⁷	36
Figura 8. Esquema del montaje experimental del seguimiento de la remoción de índigo carmín usando MOF en polvo. En amarillo se representa el MOF en polvo sedimentado en los viales	37
Figura 9. Patrón de difracción de rayos X (XRD) de NH ₂ -MIL-53(Al). Patrón reportado adaptado de Guan et al. ¹²	40
Figura 10. Espectro FT-IR ATR de NH ₂ -MIL-53(Al)	41
Figura 11. Isoterma de adsorción de NH ₂ -MIL-53(Al).....	42
Figura 12. Comportamiento termogravimétrico del NH ₂ -MIL-53(Al) en N ₂ y Aire	43
Figura 13. TGA NH ₂ -MIL-53(Al) en atmosfera N ₂ y Aire	44
Figura 14. Micrografías SEM de NH ₂ -MIL-53(Al).....	45
Figura 15. Patrones DRX NH ₂ -MIL-53(Al) a diferentes tiempos de contacto con agua	46
Figura 16. Espectros FT-IR-ATR de NH ₂ -MIL-53(Al) expuesto al medio acuoso durante diferentes periodos	47
Figura 17. SBU del MOF NH ₂ -MIL-53(Al) oxígeno (rojo), aluminio (lila), carbono (gris), hidrógeno (blanco)	48
Figura 18. Espectro FT-IR-ATR del material CMP usando diferentes concentraciones de NH ₂ -MIL-53(Al).....	50

Figura 19. Sustitución nucleofílica de átomos de Cl del PVC usando a) ácido tioglicólico, muestra denominada como PTR. b) glicina, muestra denominada como PGV. c) 11-mercapto-1-undecanol, muestra denominada como PUM.....	51
Figura 20. Espectro FT-IR-ATR de la funcionalización nucleofílica del PVC usando 11-mercapto-1-undecanol, ácido tioglicólico y glicina.....	52
Figura 21. Esquema funcionalización de PVC mediante ATRP para obtener el copolímero PVC-g-ácido poli(metacrílico)	53
Figura 23. Izquierda, espectro FT-IR-ATR de los PVC funcionalizados mediante ATRP. Derecha, ampliación del espectro FT-IR-ATR de los PVC funcionalizados desde 1850 cm^{-1} hasta 1600 cm^{-1}	54
Figura 24. FT-IR-ATR de la síntesis material PAM variando el tiempo de polimerización	55
Figura 25. Espectro FT-IR-ATR del material PUMM. En morado las señales características del MOF.....	56
Figura 26. Estructura del material PUMM. Amarillo, aluminio; rojo, oxígeno; gris, carbono; azul, nitrógeno	57
Figura 27. Estructura del material PAMM. Amarillo, aluminio; rojo, oxígeno; gris, carbono; azul, nitrógeno	58
Figura 28. Espectro FT-IR-ATR del $\text{NH}_2\text{-MIL-53-(Al)}$ soportado sobre el material PAM. En morado las señales características del MOF.....	58
Figura 29. Espectro Raman de los materiales PAM, PAM-M y PAMMC.....	59
Figura 30. Micrografías SEM a) PVC b) PAM c) PAMM d) Ampliación del material PAMM	60
Figura 31. a. Cinética de adsorción usando el $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ en polvo. b. Cinética de adsorción usando el sistema PAMM.....	62
Figura 32. Interacciones entre el MOF y el índigo carmín. a) Interacción entre centros metálicos y el MOF. b) Interacción $\pi\text{-}\pi$ entre la unidad ftálica del MOF y los anillos bencénicos del índigo carmín. c) Interacción por puentes de hidrógeno. d) Interacción por afinidad electrostática a $\text{pH} \sim 4\text{-}5$	65
Figura 33. Espectro UV-Vis del experimento de desorción del índigo carmín adsorbido por el $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$	66
Figura 34. Comparación de los espectros UV-Vis de los sobrenadantes iniciales y finales de las pruebas de remoción usando el $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$, el índigo carmín y el linker	67

Lista de tablas

Tabla 1. Algunos parámetros fisicoquímicos de medición obligatoria para aguas residuales de la industria textil en Colombia. Tomado de la resolución 0631 de 2015 emitida por el Ministerio del Medio Ambiente. ³³	20
Tabla 2. Siglas designadas para el PVC modificado mediante procedimientos físicos y químicos	31
Tabla 3. Área superficial obtenida con respecto a los valores encontrados en literatura	41
Tabla 4. Tamaños de cristalito de las muestras expuestas al medio acuoso	46
Tabla 5. Cinética de adsorción del NH ₂ -MIL-53(Al) en polvo y el sistema PAMM.....	61
Tabla 6. q _e Calculado de materiales empleados en adsorción de índigo carmín	63

Tabla 1. Algunos parámetros fisicoquímicos de medición obligatoria para aguas residuales de la industria textil en Colombia. Tomado de la resolución 0631 de 2015 emitida por el Ministerio del Medio Ambiente. ³³	20
Tabla 2. Siglas designadas para el PVC modificado mediante procedimientos físicos y químicos	31
Tabla 3. Área superficial obtenida con respecto a los valores encontrados en literatura	41
Tabla 4. Tamaños de cristalito de las muestras expuestas al medio acuoso	46
Tabla 5. Cinética de adsorción del NH ₂ -MIL-53(Al) en polvo y el sistema PAMM.....	61
Tabla 6. q _e Calculado de materiales empleados en adsorción de índigo carmín	63

Lista de símbolos y abreviaturas

°C	Grados celsius
μM	Micromolar
2θ	Ángulo 2 teta en difracción de rayos X
ATR	Attenuate total reflectance
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BET	Brunauer-Emmett-Teller
cm ⁻¹	Centímetros inversos
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DRX	Difracción de rayos X
FT-IR	Fourier Transform Infrared
IR	Espectroscopia infrarroja
LD ₅₀	Dosis Letal 50
MMM	Membranas de matriz mixta
MOF	Metal-organic framework
P/P _o	Presión relativa
PMAA	Ácido poli(metacrílico)
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentamethyldiethylenetriamine
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
PVC	Polyvinyl chloride
SBU	Secondary building unit
TGA	Thermogravimetric analysis
THF	Tetrahidrofurano

Introducción

Los colorantes son moléculas estables capaces de dar color a otros materiales. Estos compuestos se caracterizan por su resistencia a la degradación por humedad, luz solar, sudor, agentes microbianos, agentes oxidantes y otros reactivos.¹ Los colorantes son empleados en las industrias farmacéutica, de alimentos, cosmética, textil, entre otras. La producción anual de la industria de colorantes puede alcanzar 7×10^5 toneladas, encontrando dentro de esta cantidad alrededor de 100.000 compuestos diferentes. Desafortunadamente, entre el 20% y el 50% de esta producción es vertida en fuentes hídricas debido a ineficiencias en los procesos industriales en los que se usan.² Entre las industrias que utilizan colorantes, la industria textil genera el 54% de vertimientos que contienen colorantes. Esto puede atribuirse a la limitada capacidad de adsorción de las telas que puede llegar a ser de tan solo un 25%.³ Resultados de estudios han demostrado que los efluentes provenientes de esta industria tienen actividad mutagénica y genotóxica.⁴

De acuerdo a la superintendencia de servicios públicos de Colombia, para el 2017 apenas 541 de los 1122 municipios colombianos, es decir el 48,2% del territorio nacional contaban con plantas de tratamiento de agua residual.⁵ Adicionalmente, los tratamientos tradicionales de aguas residuales son ineficientes para remover ciertos tipos de contaminantes como lo es el índigo carmín. Este colorante es uno de los más usados a nivel mundial, especialmente en la industria textil, puesto que da el color característico a las prendas Denim.⁶ Lo anterior, representa un peligro para la salud humana debido a la alta toxicidad que ha sido reportada para dicho colorante en literatura,⁷ (DL50 de 2000 mg /kg en ratas vía oral).

La ineficiencia de los tratamientos tradicionales de aguas residuales contaminadas con colorantes, impide que el agua tratada pueda retornar a las fuentes hídricas o ser reutilizada en otras actividades socio-económicas sin generar impactos.⁸ Lastimosamente, los métodos biológicos, electroquímicos, fotoquímicos y físicos que se han desarrollado y que son usados en la actualidad para la remoción de colorantes, suelen ser ineficientes y, en la mayoría de casos, son costosos debido a su complejidad,

usan grandes cantidades de reactivos, tienen elevados requerimientos energéticos, y pueden generar productos secundarios tóxicos e incluso presentar variables impredecibles que no aseguran el tratamiento adecuado del agua.^{3,9} Sumado a esto, la producción a gran escala de diferentes tipos de colorantes, las implicaciones negativas de los mismos en el medio ambiente y en la salud humana, han generado un interés a nivel mundial por el desarrollo de nuevos tratamientos que sean capaces de remover estas sustancias del agua.^{6,10}

Recientemente se ha propuesto el uso de nanomateriales, como las estructuras metal orgánicas (MOF, por sus siglas en inglés *Metal-Organic Framework*), para el control de contaminantes que no logran ser removidos mediante los tratamientos tradicionales. Esto, debido a que presentan propiedades que los hacen interesantes, tales como su tamaño, alta reactividad y, elevada área superficial, entre otros.¹¹ En estudios previos, se ha demostrado el potencial que tienen los MOF de cobalto, plata, zirconio, hierro, cobre, cromo, cadmio, níquel y, aluminio, entre otros, para el tratamiento de aguas residuales y específicamente para aquellas que contienen colorantes.¹²⁻¹⁴

Sin embargo, debido a que estos materiales se encuentran en forma de polvo, es necesario el uso de soportes para simplificar su manipulación a gran escala y mejorar así su estabilidad en medios acuosos bajo determinadas condiciones. Algunos de los soportes reportados han sido fibras naturales como el algodón.¹⁵⁻¹⁸ Así mismo, se ha usado el policloruro de vinilo (PVC) como sustrato para inmovilizar MOF.¹⁹⁻²¹ Este polímero es conocido por su bajo costo de producción, gran resistencia y facilidad de fabricación y además, sus propiedades físicas, químicas y mecánicas lo convierten en un material promisorio para ser usado como soporte de nanomateriales.²²⁻²⁴

Dentro de la gran variedad de MOF que pueden ser sintetizados, se reporta el NH₂-MIL-53(Al). Este material ha sido usado en la adsorción de colorantes debido a su gran área superficial,¹² su actividad como quimiosensor, por el cambio en su fluorescencia en presencia de nitro compuestos aromáticos,²⁵ y su aplicabilidad en procesos de catálisis por los sitios catalíticos activos que posee.²⁶ Así mismo su estabilidad térmica y estructural en medios acuosos, permite que sea un buen candidato para las aplicaciones mencionadas.^{27,28} Además, este MOF puede ser post-funcionalizado gracias a los grupos -NH₂ libres presentes en su estructura, lo que permitiría mejorar las propiedades del material y aumentar su eficiencia en la aplicación.

Finalmente, de acuerdo con lo anteriormente mencionado, y, teniendo en cuenta, por un lado, la experiencia investigativa de los grupos de investigación “Materiales, catálisis y medio ambiente” y “Macromoléculas” de la Universidad Nacional de Colombia, en síntesis de MOF, anclaje de estos materiales sobre sustratos sólidos, remoción de colorantes y, por otro lado, reconociendo la

problemática asociada a la contaminación de fuentes hídricas con colorantes y la necesidad de desarrollar nuevos materiales capaces de removerlos, el presente trabajo de investigación plantea la síntesis de una estructura metal orgánica (MOF) estable en agua y soportada sobre PVC, como una posible alternativa para la remoción de índigo carmín en medio acuoso.

1. Generalidades

1.1 Antecedentes y justificación

1.1.1. Colorantes y plantas de tratamiento de agua residual

La industria textil colombiana representa el 6% del PIB nacional y el 24% de fuente de empleo en el país.²⁹ Para el 2018, en Colombia operaron 518 empresas dedicadas a actividades de comercialización, producción y tratamiento de tejidos, de las cuales el 39,6% se encuentran ubicadas en Bogotá, el 37,1% en Antioquia, el 8,9% en la costa pacífica y el 14,5% en las regiones del Caribe, centro pacífica y el eje cafetero.³⁰ Dentro de esta industria, el índigo es empleado para darle el color Denim a las fibras utilizadas en la confección de prendas. Algunas de las empresas textiles más grandes del país, como Fabricato, Coltejer y Lafayette, incluyen dentro de sus productos la fabricación y comercialización de este tipo de telas.

Según el sitio oficial de Fabricato, para el 2017, se tenía proyectada la implementación de un sistema de neutralización de aguas residuales, mediante la construcción de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) capaz de remover el color. La anterior, empezó a funcionar a partir del 2020, con una capacidad de 20 L/seg, lo que les permitió obtener a la fecha un sello ambiental de cero descarga de color a efluentes.³¹ No obstante, Coltejer se encuentra en etapa de diseño para la construcción de su propia PTAR.³² Teniendo en cuenta que para el 2017, Coltejer y Fabricato reportaban producciones cercanas a 60,000 m³/día de tejidos, acompañados de descargas de residuos peligrosos y aguas residuales de 9,118 kg/año,^{31,32} se puede inferir que el aporte de vertimientos provenientes de la industria textil requiere de manera imperante la implementación de tratamientos eficientes en la remoción de colorantes.

La resolución 0631 de 2015 emitida por el Ministerio del Medio Ambiente de Colombia, establece los parámetros y valores máximos permisibles de los vertimientos.³³ Los parámetros dispuestos en la resolución para la industria textil no definen el color real de los vertimientos, sino que se limitan a exigir el análisis y reporte de un laboratorio acreditado, teniendo en cuenta que el único parámetro que limita la cantidad de materia orgánica es la demanda química de oxígeno o DQO (Tabla 1).

Tabla 1. Algunos parámetros fisicoquímicos de medición obligatoria para aguas residuales de la industria textil en Colombia. Tomado de la resolución 0631 de 2015 emitida por el Ministerio del Medio Ambiente.³³

Parámetro	Valores límite máximos permisibles
pH	6,0 – 9,0
DQO	400 mg/L O ₂
Sólidos suspendidos totales	50,0 mg/L
Fósforo total	Análisis y reporte
Nitrógeno total	Análisis y reporte
Cloruros	1200 mg/L
Color real	Análisis y reporte

A la fecha, en Colombia se han presentado varios incidentes por el vertimiento indebido de colorantes. Teniendo en cuenta que algunas de las industrias textiles más grandes del país se encuentran ubicadas en Antioquia, este departamento se considera uno de los más afectados por la contaminación con colorantes. Ante las autoridades nacionales se han denunciado varios casos de vertimientos, como en el 2013 cuando la empresa Fabricato vertió 12 m³ de distintos colorantes en un afluente que desemboca en el río Medellín.³⁴ Así mismo, en el 2015 el río Medellín se tiñó de rojo por vertimientos realizados por la empresa Química Color. Incluso existen otras denuncias en las que la comunidad evidenciaba color en el efluente.³⁵

Cuando los colorantes entran en contacto con el cuerpo hídrico, forman una capa visible en la superficie del agua obstaculizando el paso de la luz, lo cual impide que se lleven a cabo los procesos fotosintéticos y de respiración del ecosistema. Lo anterior, afecta la oxigenación y autodepuración

del efluente, dando lugar a la eutrofización del medio, provocando malos olores, deterioro de la calidad paisajística y limitación del uso del recurso.³

Es importante mencionar que los colorantes son recalcitrantes, y corresponden a moléculas complejas y estables debido a la presencia de cromóforos (responsables del color) y auxocromos (átomos anclados a los cromóforos que intensifican el color en compuestos orgánicos) y en su estructura. De hecho, estos están diseñados de esta manera para no ser removidos durante los procesos de lavado. Por lo anterior, no es sencillo degradarlos,³ y es precisamente ese principal problema al que se han enfrentado las PTAR, ya que los tratamientos tradicionales no logran remover el color en su totalidad.

La problemática anterior ha promovido el desarrollo de tratamientos biológicos, químicos y físicos, para la remoción de colorantes. Por un lado, los tratamientos de tipo biológico usan organismos vivos en procesos aerobios y anaerobios, sin embargo, son insuficientes. Adicionalmente, el control de la velocidad de crecimiento de los organismos es una de sus mayores desventajas. Por lo anterior, se ha sugerido que sean usados como tratamiento complementario. Por otro lado, los procesos químicos son costosos, requieren consumos altos de energía para su funcionamiento y generan contaminantes secundarios aún más tóxicos que los contaminantes primarios. Finalmente, se considera que los procesos de tratamiento físicos son los mejores candidatos por su simplicidad y eficiencia. Se consideran como los métodos de remoción más predecibles e incluso más económicos, ya que requiere menores cantidades de reactivos en comparación con los métodos químicos y biológicos. A pesar de esto, los tratamientos que se implementan actualmente en las PTAR de Colombia no logran remover los colorantes del agua.³

1.1.2. Índigo carmín

El índigo carmín es un colorante aniónico, de fórmula química $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ y con solubilidad de 1g 100mL de agua a 25 °C (Figura 1).^{36,37} Dicho colorante azul oscuro es usado ampliamente en las industrias cosmética, de alimentos, farmacéutica y especialmente en la industria textil ya que, es con el que se le da el característico color a las prendas Denim. Actualmente la industria textil aporta grandes cantidades de residuos de este colorante en los cuerpos hídricos, generando impactos ambientales asociados a la obstrucción del paso de la luz y problemas de salud pública derivados de su citotoxicidad, neurotoxicidad, generación de afectaciones en el sistema cardiovascular, piel, ojos y tracto respiratorio.^{6,38-40} Adicionalmente, de acuerdo a la Organización Mundial de la Salud, es

inaceptable la presencia de índigo carmín en cantidades superiores a 0,005 ppm en un cuerpo hídrico.³⁹

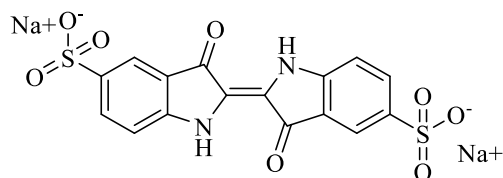


Figura 1. Estructura molecular del índigo carmín

Como se mencionó anteriormente, hoy en día existen varios métodos para la remoción del índigo carmín y otros colorantes. Dentro de los métodos químicos se encuentran la precipitación, procesos de oxidación avanzada empleando materiales como un sonocatalizador de MnO_2 ,⁷ puntos cuánticos de TiO_2 ,⁹ destrucción electroquímica, reacciones fenton, oxidación, ozonización e irradiación fotoquímica y ultravioleta. Ahora, los métodos biológicos usados involucran microorganismos, hongos y enzimas capaces de degradar los colorantes mediante procesos aerobios y anaerobios. Sin embargo, uno de los principales impedimentos tanto de los métodos químicos, como de los biológicos corresponde a los elevados costos operacionales y que estos métodos suelen requerir de tratamientos adicionales para el manejo de los subproductos generados.^{3,6}

Así como para los demás colorantes, para el índigo carmín los métodos físicos para el tratamiento de aguas que lo contienen, son los métodos de remoción más prometedores. Ejemplo de ello es la adsorción de índigo carmín sobre montmorillonita,⁴⁰ carbón activado,³⁹ nanopartículas y nanocompositos,^{38,41} hidróxido de calcio,⁶ cascarilla de arroz,⁴² e incluso sobre el MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$.⁴³ Otros ejemplos de la implementación efectiva de métodos físicos para la remoción de índigo carmín corresponden a la coagulación o floculación, el intercambio iónico, la irradiación, la filtración por membrana, la nano-filtración, la ultra-filtración y la ósmosis inversa.^{3,39,41}

1.1.3. Estructuras metal-orgánicas (MOF)

Los MOF son materiales desarrollados recientemente y con gran auge en diferentes áreas de la ciencia de materiales. Estos materiales están conformados por la unión entre *clusters* de iones metálicos y *linkers* orgánicos, para formar estructuras cristalinas tridimensionales porosas. Son conocidos por su gran área superficial, variedad de volumen de poro, sitios metálicos activos, variabilidad estructural, tamaño, geometría, cristalinidad, estabilidad, funcionalidad, áreas catalíticas activas, comportamiento como semiconductores y reusabilidad.^{14,44-47}

Estas redes tridimensionales han sido utilizadas en procesos eficientes, reusables y medioambientalmente amigables de catálisis y fotocatalisis.⁴⁸⁻⁵¹ Así mismo, se ha demostrado la versatilidad que poseen en cuanto a su aplicabilidad, como la adsorción de gases, producción de hidrógeno, adsorción de contaminantes, sensores químicos, tratamientos antibacteriales, fotocatalisis y catálisis.⁵²⁻⁵⁸ Adicionalmente, los MOF pueden ser post-funcionalizados con algunos grupos orgánicos con el fin de mejorar algunas de sus propiedades como la estabilidad y la actividad catalítica del material, entre otras.⁵⁹

A pesar de propiedades mencionadas anteriormente, el tamaño de partícula tan fino de los MOF hace que su recuperación y manipulación en los procesos de remoción de contaminantes sea complicada y se presenten grandes pérdidas del material. Otra desventaja de las estructuras metal-orgánicas se refiere a la inestabilidad en ambientes húmedos y medios acuosos, lo que limita su implementación a gran escala.⁶⁰

Se han reportado estudios con MOF soportados sobre fibras para mejorar su manipulación y recuperación. Por ejemplo, Mirkovic *et al.* sintetizaron MOF-5 sobre fibras de algodón y papel,¹⁵ y Bao *et al.* desarrollaron la síntesis del UiO-66 sobre fibras de algodón carboximetilado, asegurando que no solo es importante el anclaje del MOF, sino que las estructuras mantengan su cristalinidad en el agua.¹⁶ Por su parte, Ma *et al.* anclaron los MOF HKUST-1, CuBDC, ZIF-8 y el ZIF-67, sobre algodón, microfibras de PET y nanofibras de poliacrilonitrilo electrohilado.¹⁸ y Ma *et al.* usaron el MOF-808 y el UiO-66-NH₂ sobre fibras poliméricas para reducir la toxicidad de agentes nerviosos organofosforados mediante procesos catalíticos.⁶¹ Finalmente, Neufeld *et al.* emplearon el MOF CuBTC soportado sobre algodón para la producción de NO, afirmando que el anclaje sobre sustratos flexibles permite que dichos materiales puedan ser usados en un mayor número de aplicaciones.¹⁷

1.1.4. Generalidades del MOF NH₂-MIL-53(Al)

El MOF NH₂-MIL-53(Al) fue reportado por primera vez en el 2008 por Arstad *et al.* para la adsorción de gases (Figura 2c).⁶² El NH₂-MIL-53(Al) es análogo al MOF MIL-53(Al), MOF propuesto para la presente investigación, en donde se emplea el ácido 2-aminotereftálico en vez del ácido 1,4 bencenodicarboxílico (Figura 2a y 2b), siendo su fórmula empírica Al(OH)[O₂C-C₆H₃NH₂-CO₂].⁶³ El NH₂-MIL-53(Al) es un MOF con centros metálicos de aluminio, el cual es uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre y que presenta propiedades energéticas, plasmónicas y fotocatalíticas interesantes.⁶⁴ Adicionalmente, es una estructura tridimensional

formada a partir de iones trivalentes Al^{+3} que forman cadenas infinitas con esquinas octaédricas $\text{M}_4(\text{OH})_2$.⁶⁵ Este MOF puede ser sintetizado mediante procesos tradicionales solvotérmicos,⁶⁶ hidrotérmicos,²⁸ e incluso a temperatura ambiente.^{12,27}

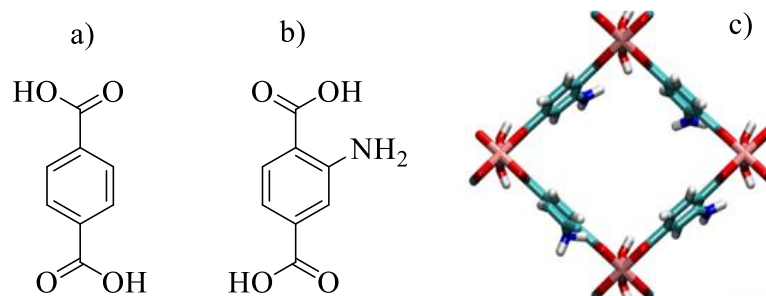


Figura 2. a) Ácido 1,4 bencenodicarboxílico, *linker* para la síntesis del MIL-53; b) ácido 2-aminotereftálico, *linker* para la síntesis del NH_2 -MIL-53(Al); y c) modelo de la celda unitaria del NH_2 -MIL-53(Al), (en rosa los centros metálicos de aluminio y, en azul los *linkers*). Tomado de Boulé *et al.*⁶⁷

Por un lado, una de las características morfológicas más llamativas del NH_2 -MIL-53(Al) está asociada a la flexibilidad de los poros,⁶⁷ los cuales tienen forma octaédrica y son estrechos debido a los puentes de hidrógeno formados entre los grupos $-\text{NH}_2$ y los oxígenos e hidroxilos (OH) de los *linkers*.⁶⁸ Así mismo, el tamaño de poro es más pequeño que el del MOF MIL-53(Al), lo que aumenta las fuerzas de Van der Waals con las moléculas huésped mejorando los procesos de adsorción.⁶⁹

Por otro lado, otras de las características que hacen interesante al NH_2 -MIL-53(Al) son su termoestabilidad,²⁷ estabilidad en medios acuosos,²⁸ sitios catalíticos activos y área superficial. Adicionalmente, debido al grupo amino libre en su estructura es un buen candidato para procesos de post-funcionalización. Ejemplo de ello es la post-funcionalización de complejos de bases de Schiff de cobre (II) en los grupos amino del NH_2 -MIL-53(Al) mediante reacciones químicas asistidas con microondas para oxidar olefinas como estireno y ciclohexano.⁷⁰ Otra ejemplo de post-funcionalización es el otorgamiento de propiedades hidrofóbicas utilizando cadenas alquilo hidrofóbicas, logrando obtener un MOF superhidrofóbico (Figura 3).⁷¹

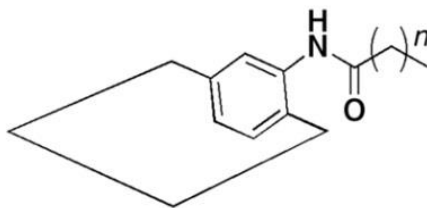


Figura 3. Ejemplo de post-funcionalización del $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ para aumentar su hidrofobicidad usando cadenas alquilo. Tomado de Nguyen *et al.*⁷¹ Donde el cuadrado representa la unidad unitaria del MOF, y la cadena de alquilo forma un nuevo enlace con el $-\text{NH}_2$ libre de la estructura del MOF.

Otras aplicaciones en las que se ha usado el $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ incluyen la separación de gases,^{72,73} procesos catalíticos,²⁶ uso como materiales electro-quimiosensores luminiscentes.⁷⁴ Este MOF también ha sido empleado en la remoción en medios acuosos mediante procesos de adsorción de colorantes orgánicos como el azul de metileno, el rosa de bengala, el verde malaquita y el rojo amaranto.^{12,63,75}

A pesar de las propiedades interesantes del $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ mencionadas anteriormente, el tamaño de partícula de este MOF impide su implementación a gran escala, por lo que se reporta la necesidad de soportarlo sobre otros sustratos, como fibras de algodón y lana para la adsorción de compuestos nitrogenados presentes en combustible líquido.⁷⁶ Así mismo, se han desarrollado membranas de matriz mixta (MMM) entre el MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ y polímeros vídriosos,^{72,77} polisulfonados,⁷⁸⁻⁸⁰ poliamidas,^{78,79,81-84} copoliamidas,^{68,85-87} poli(4-metil-1-penteno) (PMP),⁸⁸ sílica,^{89,90} (poli(St-DVB-MAA)) poli(estireno-divinilbenceno-ácido metacrílico),⁹¹ acetato de celulosa,^{73,92,93} (PVDF) fluoruro de polivinilideno,⁹⁴⁻⁹⁶ (poli(AAPBA/MAA-co-EGDMA)) poli(3-ácido acrilamidofenilborónico/ácido metacrílico-co-etilen glicol dimetacrilato) y diacetato de celulosa.⁹⁷ Las membranas mencionadas se han usado como quimiosensores,^{82,83} en cromatografía líquida,^{91,98} y en separación de gases.^{68,72,73,77-81,84-90,92-97}

También se ha reportado el uso del $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ soportado sobre sólidos para el tratamiento de agua. Wu *et al.* desarrollaron una membrana de PVA y $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ para procesos de deshidratación de etanol, mediante el aumento de la hidrofobicidad del MOF usando ácido fórmico, anhídrido valérico y anhídrido heptanóico⁹⁹. Por otro lado, Xie *et al.* recubrieron fibras de acero inoxidable con $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ usando la metodología de recubrimiento de capa por capa, para la microextracción en fase sólida de pesticidas organoclorados y almizcles usados en la industria de la perfumería.¹⁰⁰

1.1.5. Generalidades del policloruro de vinilo (PVC)

El PVC es un polímero con una estructura química sencilla en comparación con otros polímeros (Figura 4). Es un polímero termoplástico esencialmente amorfo, con un rango de cristalinidad del 2% al 10%, la cual está dada por el arreglo sindiotáctico de su estructura.¹⁰¹ Este material está formado por tres tipos de enlaces, enlaces carbono-carbono (C-C) no-polar, enlace carbono-hidrógeno (C-H) que es levemente polar y enlace carbono-cloro (C-Cl). Las propiedades químicas del PVC dependen de este último enlace, que a su vez es el más sencillo de disociar puesto que su barrera energética es más baja y la dislocación de la carga eléctrica facilita la reacción. De igual manera, es un polímero inestable a temperaturas superiores a 99 °C, puesto que el enlace C-Cl se rompe liberando HCl. Adicionalmente el cloro es considerado un buen grupo saliente.¹⁰²

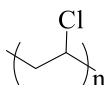


Figura 4. Unidad repetitiva del PVC

Este polímero ha sido empleado para el diseño de membranas que soportan nanomateriales usados en el tratamiento de aguas residuales. Debido a sus propiedades mecánicas y químicas, es un material químicamente estable, sin ninguna actividad catalítica. Por ser un termoplástico, se puede moldear de acuerdo a las necesidades de su posible aplicación, con una transición vítrea entre los 80-84 °C y un peso molecular promedio de alrededor de 31000-91000 Da. Es fácilmente procesable, con un bajo costo de producción y alta resistencia.^{22-24,101,103}

En literatura se reportan varios trabajos en los que usan metodologías físicas para soportar materiales sobre PVC. Behboudi *et al.* desarrollaron la síntesis de una membrana de TiO₂ embebida en PVC usando un tratamiento de ultrasonido, sin embargo la aglomeración de las nanopartículas reduce la actividad del catalizador.²² Mallakpour *et al.* realizaron la síntesis de un compuesto de PVC/TiO₂/BSA en el que reportan la disminución de la actividad catalítica del TiO₂/BSA cuando se inmoviliza en el PVC.²⁴ Taha y Azab, sintetizaron el compuesto PVC/La_{0.95}Bi_{0.05}FeO₃ en el que se reduce la actividad de La_{0.95}Bi_{0.05}FeO₃ debido a aglomeraciones cuando es soportado en el polímero.¹⁰⁴ Así mismo Linda *et al.* reportan la síntesis de compuestos de celulosa/PVC/ZnO y su posible uso en el tratamiento de aguas residuales que contienen colorantes orgánicos mediante fotocatalisis.²³ A pesar de que los autores mencionan que el PVC es un buen material para soportar materiales catalíticos, la actividad catalítica de los productos se ve reducida, por lo que es importante

desarrollar metodologías químicas que modifiquen el polímero de tal forma en que los materiales queden soportados con su área superficial expuesta.

Finalmente, también se ha empleado el PVC para inmovilizar y soportar algunos MOF. Por ejemplo, Neufeld *et al.* sintetizaron un compuesto entre el MOF CuBTri y PVC con posibles aplicaciones biomédicas.²¹ Por su parte, Zhang *et al.* fabricaron membranas de PVC con los MOF ZIF-8, UiO-66, HKUST-1, MOF-808, HSO₃-UiO-66 y SO₄-MOF-808 para separar iones de Li⁺ y Mg²⁺ en solución.²⁰ Finalmente, Hibbard, *et al.* inmovilizaron el MOF NU-902 en PVC como sensor de cadmio,¹⁰⁵ y recientemente, Park *et al.* anclaron el MIL-125 sobre un copolímero de injerto de PVC y poli-oxietileno metacrilato (PVC-g-POEM) soportado sobre sustrato de óxido de estaño dopado con estaño (FTO) para producir TiO₂ mesoporoso.¹⁰⁶ Es importante resaltar que hasta la fecha no se ha soportado el MOF NH₂-MIL-53(Al) sobre PVC. Adicionalmente, no se ha empleado ningún MOF soportado sobre PVC para el tratamiento de aguas.

1.2. Planteamiento del problema

Si bien la industria textil es una de las más importantes para la economía de Colombia, hay que tener en cuenta que el 54% de vertimientos con contenidos de colorantes pertenecen a efluentes de dicha industria.³ Adicionalmente, solo el 48,2% de municipios cuenta con plantas de tratamiento de aguas residuales que emplean tratamientos tradicionales y lastimosamente peor aún, estas plantas no tienen la capacidad de remover los colorantes en su totalidad.⁵ Lo anterior ocasiona problemas de salud pública asociada a la alta toxicidad de estos contaminantes, deterioro de los ecosistemas acuáticos e incluso problemas socioeconómicos asociados a la limitación del recurso hídrico en actividades productivas.³⁸⁻⁴⁰ De ahí la importancia de desarrollar nuevas tecnologías capaces de retirar o disminuir la concentración de contaminantes con el fin de tratar los vertimientos provenientes de la industria textil.

Los MOF se consideran una tecnología emergente para retirar los colorantes de las aguas residuales, ya que son materiales versátiles, tienen gran área superficial, sitios activos y poros capaces de albergar moléculas huésped. Sin embargo, entre las principales desventajas que presentan y limitan la aplicabilidad de los MOF en el tratamiento de aguas residuales encontramos; la baja recuperación, manipulación y estabilidad en medios acuosos, lo cual limita su aplicabilidad en el tratamiento de aguas residuales. Una de las estrategias que puede ser utilizada para superar algunas desventajas que presentan estos materiales corresponde al soporte de los MOF sobre sustratos sólidos y así facilitar su manipulación y recuperación.

Es por esto que, el desarrollo de un sistema MOF/PVC, utilizando el MOF NH₂-MIL-53-(Al) es una estrategia promisoría para la remoción de contaminantes complejos que no logran ser removidos mediante los tratamientos tradicionales usados en las PTAR. Lo anterior, teniendo en cuenta que hasta la fecha no se ha utilizado ningún MOF soportado sobre PVC para la remoción de colorantes en medios acuosos, como el índigo carmín. Es así como se espera dar respuesta a la siguiente pregunta de investigación:

¿Cuáles son las condiciones de síntesis de los MOF soportados sobre PVC que permiten alcanzar los requerimientos de estabilidad y eficiencia para remover índigo carmín en medios acuosos?

Para dar solución al problema planteado se propuso el uso de química verde para la síntesis del material usando agua como único solvente, de tal manera que esto también le imprima estabilidad al MOF en medio acuoso. De igual modo, el anclaje del MOF sobre PVC podría permitir escalar el uso del material a nivel industrial, ya que disminuye las desventajas asociadas a su manipulación y recuperación sin interferir con la actividad propia del MOF. Finalmente, se evaluó la eficiencia de remoción, con el fin de ofrecer una posible solución al tratamiento de aguas residuales que contienen colorantes orgánicos, como el colorante índigo carmín.

1.3. Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Desarrollar un sistema MOF/PVC estable en agua con potencial aplicación en la remoción de índigo carmín en medios acuosos.

1.3.1 Objetivos específicos

- Determinar las condiciones de síntesis del sistema MOF/PVC que logren estabilidad fisicoquímica en medios acuosos.
- Evaluar la actividad del sistema MOF/PVC en la remoción de índigo carmín en medios acuosos.
- Relacionar las propiedades fisicoquímicas del sistema MOF/PVC y su actividad en la remoción de índigo carmín.

2. Materiales y métodos

Los reactivos empleados en los diferentes pasos de síntesis desarrollados en el presente trabajo (ácido 2-amino-tereftálico, cloruro de aluminio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de sodio (NaOH) y policloruro de vinilo de bajo peso molecular) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich (Nueva Jersey, EEUU). Los solventes de síntesis etanol, metanol, acetona, *N,N*-dimetilformamida y tetrahidrofurano de Merck.

Los difractogramas de rayos X (DRX) en polvo se tomaron usando un equipo Philips Analytical PW3050/60 con ánodo de cobre en modo Bragg-Bretano desde 6° hasta $50^\circ 2\Theta$. Las micrografías electrónicas de barrido se tomaron en microscopios Tescan Lyra 3 y Fei Quanta 200, usando detectores de electrones secundarios y retrodispersados. Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron en un equipo Metler-Toledo TGA 1 con un rango de temperatura de 30°C a 800°C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, bajo atmósfera de nitrógeno o aire, según fuera el caso. Los espectros infrarrojos (FT-IR) se tomaron usando un espectrofotómetro Shimadzu IR Prestige 21, usando el accesorio de reflexión total atenuada (ATR) entre 600 y 4000 cm^{-1} y resolución de 4 cm^{-1} . Las isothermas de fisisorción de nitrógeno a 77 K se tomaron usando un sortómetro Quantachrome-AutoSorb, la muestra fue desgasificada al vacío a 100°C durante 8 horas con velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ y posteriormente se llevó a cabo la toma de sorción y desorción. Los espectros UV-Vis se tomaron en un espectrofotómetro UV-Vis Evolution 300.

2.1. Síntesis $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$

De acuerdo con metodologías consultadas,^{12,27} se solubilizaron $3,756\text{ g}$ ($0,021$ moles) de ácido 2-aminotereftálico y $0,400\text{ g}$ ($0,010$ moles) de NaOH en 30 mL de agua con ultrasonido por 10 minutos. Esta solución se agregó gota a gota a una solución de 20 mL de agua y $5,000\text{ g}$ ($0,020$ moles) de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se dejó a temperatura ambiente durante 24 horas bajo agitación constante (Figura 5). El sólido obtenido se filtró y lavó con abundante agua, metanol caliente y acetona, en este orden. Finalmente, el sólido lavado se llevó a 100°C durante 24 horas para eliminar completamente el agua.

El material obtenido se analizó mediante DRX, FT-IR-ATR, SEM, isothermas de fisisorción de N₂ y TGA.

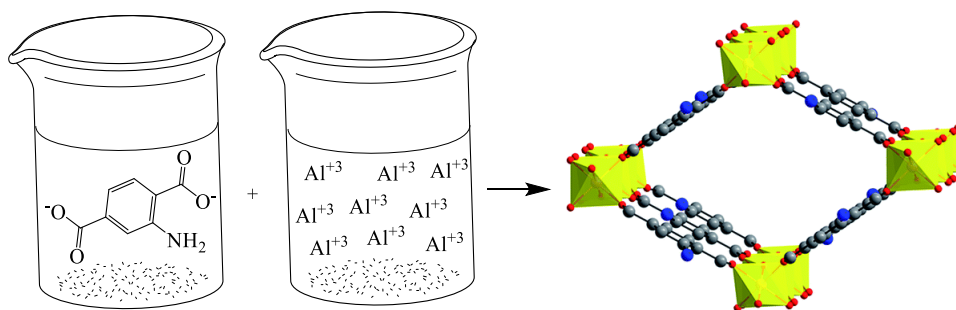


Figura 5. Esquema de síntesis de NH₂-MIL-53(Al), donde el *linker* orgánico se hace reaccionar con la fuente del metal y se forma la estructura porosa. En amarillo, aluminio; en rojo, oxígeno; en gris, carbono; en azul, nitrógeno. Tomado de Zárate *et al.*¹⁰⁷

2.2. Pruebas de estabilidad en medio acuoso del NH₂-MIL-53(Al) en polvo

La metodología empleada para evaluar la estabilidad del MOF, que se presenta a continuación, fue desarrollada previamente en el grupo de Macromoléculas de la Universidad Nacional de Colombia.¹⁰⁸

En 7 viales de vidrio se agregaron 30 mg de NH₂-MIL-53(Al), y posteriormente se adicionaron 20 mL de agua. Los viales, se sellaron y sumergieron durante periodos de 1, 3, 12, 24, 48, 96 y 168 horas, a una temperatura termostatada de 25 °C. Una vez transcurrido el tiempo señalado para cada muestra, se extrajo el sobrenadante, enseguida se adicionaron 20 mL de metanol a los sólidos y finalmente se dejó en reposo hasta la evaporación completa del solvente con el fin de remover el agua ocluida dentro de los poros del material mediante intercambio de solvente. Para concluir las pruebas, cada muestra de MOF se llevó a 100 °C durante 24 horas para remover el solvente restante. Los sólidos resultantes se analizaron por FT-IR-ATR y DRX.

2.3. Síntesis del sistema MOF/PVC

Inicialmente se llevaron a cabo modificaciones físicas y químicas para usar el PVC para emplearlo como soporte del NH₂-MIL-53(Al) en el sistema MOF/PVC. Por un lado, las modificaciones físicas descritas en la sección 2.3.1., involucran directamente al MOF, ya sea en polvo o sintetizándolo durante el proceso (*in situ*). Por otro lado, en la sección 2.3.2. se describen las modificaciones químicas, las cuales si modifican la estructura del PVC para obtener nuevos polímeros.

Posteriormente, tal como se describe en la sección 2.3.3., se sintetizó el MOF empleando la mejor metodología para modificar la superficie del PVC y así obtener el sistema MOF/PVC. Adicionalmente, el sistema sintetizado se sometió a las pruebas de remoción del índigo carmín (sección 2.4.).

Se les designaron siglas a los materiales sintetizados, las cuales se describen en la Tabla 2, dónde la letra “P” se refiere al PVC y las demás letras están asociadas al procedimiento al que fue sometido el polímero. Adicionalmente, la Figura 6 presenta la manera en la que se desarrolló cada uno de las modificaciones y sistemas soportados a partir del PVC.

Tabla 2. Siglas designadas para el PVC modificado mediante procedimientos físicos y químicos

Modificación	Sigla	Procedimiento
Física (Sección 2.3.1.)	CMP	Coprecipitación MOF y PVC
	AMP	Aspersión del MOF sobre el PVC
	SMPS	Síntesis del MOF <i>in situ</i>
Química (Sección 2.3.2.)	PVG	Sustitución con glicina
	PTR	Sustitución con ácido tioglicólico
	PUM	Sustitución usando 11-mercapto-1-undecanol
	PAM	ATRP + ácido metacrílico en atmósfera oxidante
	PAMI	ATRP + ácido metacrílico en atmósfera en atmósfera inerte
	PAMR	ATRP + ácido metacrílico en atmósfera en reflujo
Síntesis MOF sobre PVC modificado (Sección 2.3.3.)	PAMM	PAM + NH ₂ -MIL-53(Al)
	PAMIM	PAMI + NH ₂ -MIL-53(Al)
	PUMM	PUM + NH ₂ -MIL-53(Al)
Sistema MOF/PVC (Sección 2.4.)	PAMMC	PAM + MOF sometido a las pruebas de remoción de índigo carmín.

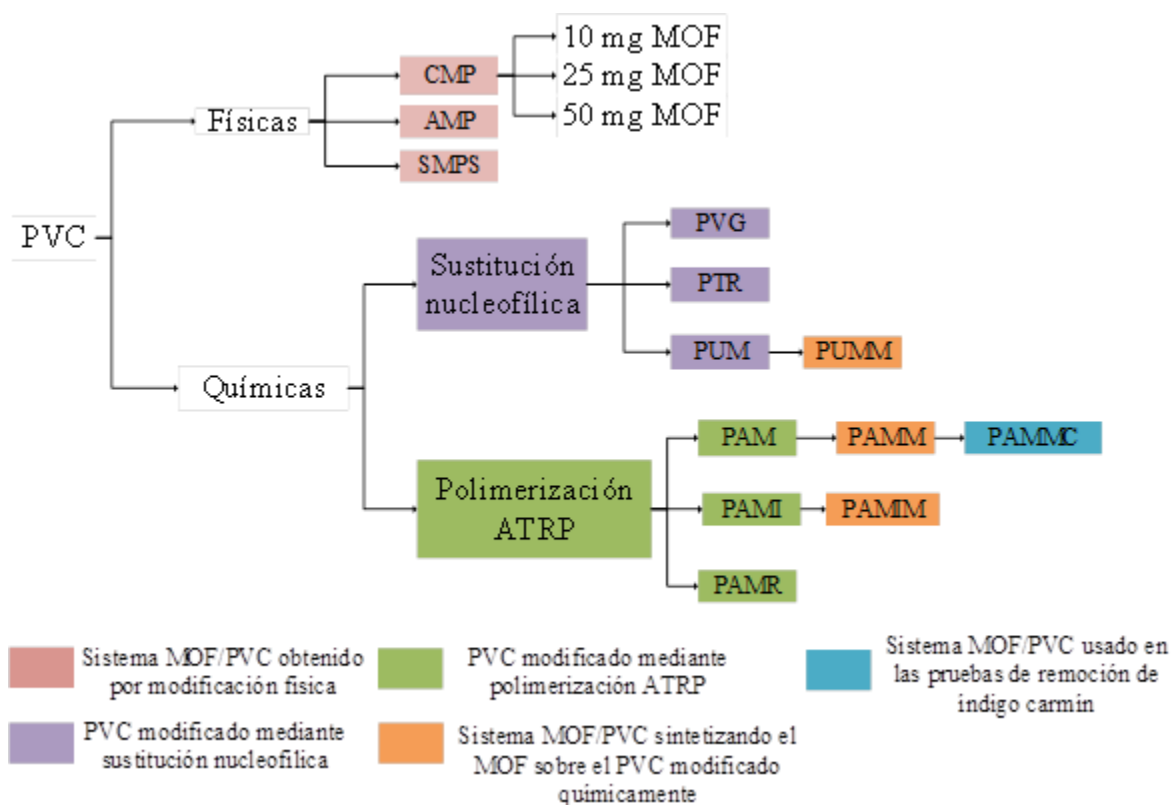


Figura 6. Esquema de obtención de los materiales sintetizados a partir del PVC

2.3.1. Síntesis física del sistema MOF/PVC

Para la síntesis física del sistema MOF/PVC, se describen las 3 metodologías siguientes Coprecipitación del MOF y PVC (CMP), Aspersión del MOF sobre PVC (AMP) y Síntesis del MOF *in situ* (SMPS), las cuales fueron empleadas para inmovilizar el MOF sobre el PVC sin modificar su estructura química, es decir, mezclas mecánicas entre el MOF y el PVC.

2.3.1.1. Coprecipitación de MOF y PVC (CMP)

Se solubilizaron 200 mg de PVC en tetrahidrofurano (THF), luego se agregaron 50 mg, 25 mg y 10 mg de NH₂-MIL-53(Al) en polvo, para formar 3 láminas con diferente cantidad de MOF inmovilizado. Posteriormente, cada recipiente se sometió a ultrasonido durante 30 minutos para dispersar el material de manera uniforme, se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente permitiendo la formación de una película, y, se realizaron lavados con agua, metanol y acetona, en ese orden. Finalmente, el material se dejó secar a temperatura ambiente.

2.3.1.2. Aspersión del MOF sobre PVC (AMP)

En primer lugar, en un vaso de precipitado se solubilizaron 200 mg de PVC en THF. Luego, se agregó lentamente gota a gota una disolución de 5 mg de MOF en polvo en THF. La lámina obtenida se lavó con agua, enseguida con metanol y finalmente con acetona, y se dejó secar a temperatura ambiente.

2.3.1.3. Síntesis del MOF *in situ* (SMPS)

El MOF se sintetizó a partir de 50 mg de ácido 2-aminotereftálico, 24 mg de NaOH y 66 mg de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.1.. Tan pronto se adicionaron todos los reactivos de síntesis del MOF se trasvasó la solución anterior gota a gota en un balón que contenía 200 mg de PVC solubilizado en THF. La mezcla resultante se agitó de manera constante durante 24 horas a temperatura ambiente. Después, se precipitó el polímero usando agua, se filtró y lavó con agua, metanol y acetona. El material resultante se dejó secar a temperatura ambiente, y, se solubilizó en THF y se dejó evaporar el solvente para permitir la formación de una lámina.

2.3.2. Modificación química del PVC

Las metodologías empleadas para la modificación del PVC mediante sustitución nucleofílica y polimerización por ATRP se describen en la sección 2.3.2.1. y 2.3.2.2., respectivamente.

2.3.2.1. Modificación del PVC mediante sustitución nucleofílica

Para la modificación del PVC mediante sustitución nucleofílica, se emplearon 3 procedimientos designados como: sustitución con glicina (PVG), sustitución con ácido tioglicólico (PTR) y sustitución con 11-mercapto-1-undecanol (PUM), los cuales se describen en las secciones 2.3.1.1., 2.3.1.2. y 2.3.1.3., respectivamente.

2.3.2.1.1. PVG (sustitución con glicina)

En un vaso de precipitado se adicionaron 200 mg de PVC en polvo junto a 245 mg de glicina en 15 mL de agua bajo agitación moderada a temperatura ambiente. Teniendo en cuenta que el grupo amino de la glicina es susceptible al pH, el proceso se realizó a pH 7,00 usando NaOH 0,1 M. Esta solución se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente.

2.3.2.1.2. PTR (sustitución con ácido tioglicólico)

En un balón con 200 mg de PVC solubilizados en THF, se agregaron 100 μ L de ácido tioglicólico a 60 °C bajo agitación constante durante 4 días. Posteriormente se precipitó el polímero con agua, se filtró y lavó con agua y acetona. Luego el sólido se dejó secar a temperatura ambiente, se disolvió en THF y finalmente se evaporó el solvente a temperatura ambiente para formar una película.

2.3.2.1.3. Sustitución con 11-mercapto-1-undecanol (PUM)

Teniendo en cuenta que se han reportado estudios en los que se han sustituido átomos de cloro usando diferentes mercaptanos se decidió usar 11-mercapto-1-undecanol para modificar el PVC.¹⁰²

En un vaso de precipitado se adicionaron 200 mg de PVC y 20 mg de 11-mercapto-1-undecanol en 5 mL de etanol bajo agitación constante a temperatura ambiente durante 48 horas. Por último, el sólido se lavó con etanol y metanol.

2.3.2.2. Polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP)

Considerando que las reacciones de ATRP permiten el control del tamaño de cadena, el grado de polimerización, la distribución del peso molecular y la composición química en los procesos de copolimerización de monómeros vinílicos,¹⁰⁹ se decidió usar esta metodología para modificar el PVC. Es importante mencionar que las especies radicalarias generadas durante esta polimerización son sensibles al O₂,¹¹⁰ por lo que se tuvo en cuenta la atmósfera de reacción como variable para obtener las condiciones de copolimerización más adecuadas para soportar el MOF, manteniendo las propiedades del PVC

Partiendo de esto, se sintetizaron 3 materiales empleando la polimerización por ATRP usando ácido metacrílico como monómero. Los materiales obtenidos se designaron como polimerización ATRP en atmósfera oxidante (PAM) en la sección 2.3.2.2.1., polimerización ATRP en atmósfera inerte (PAMI) en la sección 2.3.2.2.2., y polimerización ATRP en reflujo (PAMR) en la sección 2.3.2.2.3..

2.3.2.2.1. Polimerización ATRP en atmósfera oxidante (PAM)

En un balón con 500 mg de PVC disueltos en DMF, se agregaron 0,18 g de bromuro de cobre (II), 1,69 mL de pentametildietiltriamina (PMDETA), 2,07 mL de ácido metacrílico y 1,43 g de ácido ascórbico en agitación constante a 60 °C durante 24 horas. Después de este tiempo se precipitó la emulsión con agua, luego se lavó con agua y acetona, se dejó secar a temperatura ambiente y se

solubilizaron 200 mg del material obtenido utilizando THF en un recipiente de vidrio. Por último, se evaporó el solvente a temperatura ambiente para formar una película.

2.3.2.2.2. Polimerización ATRP en atmósfera inerte (PAMI)

Para la polimerización PAMI, se emplearon las mismas condiciones de síntesis del material PAM descritas en la sección anterior. Sin embargo, el procedimiento fue llevado a cabo bajo atmósfera inerte (nitrógeno).

2.3.2.2.3. Polimerización ATRP en reflujo (PAMR)

Para la PAMR, se aplicaron las mismas condiciones de síntesis del material PAM utilizando calentamiento bajo reflujo con corriente de agua para controlar la temperatura del sistema y mantener el volumen de DMF de la solución constante.

2.3.3. Síntesis del MOF sobre el PVC funcionalizado

En primer lugar, se seleccionaron las mejores metodologías para modificar químicamente el PVC mediante el análisis de los espectros FT-IR de los materiales obtenidos, con respecto a la inclusión de grupos funcionales en la estructura del polímero. Los materiales seleccionados fueron las láminas PAM, PAMI y PUM. Una vez se eligieron las láminas modificadas, se llevó a cabo la síntesis *in situ* del MOF sobre la superficie de las mismas para obtener los sistemas MOF/PVC, los cuales se designaron como polimerización ATRP en atmósfera oxidante con el MOF soportado (PAMM), polimerización ATRP en atmósfera inerte con el MOF soportado (PAMIM) y sustitución con 11-mercapto-1-undecanol con el MOF soportado (PUMM).

Para empezar, se preparó una solución del *linker* a partir de 25 mg de ácido 2-aminotereftálico y 12 mg de NaOH en 3 mL de agua y otra solución de la sal metálica empleando 33 mg de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2 mL de agua (Figura 7).

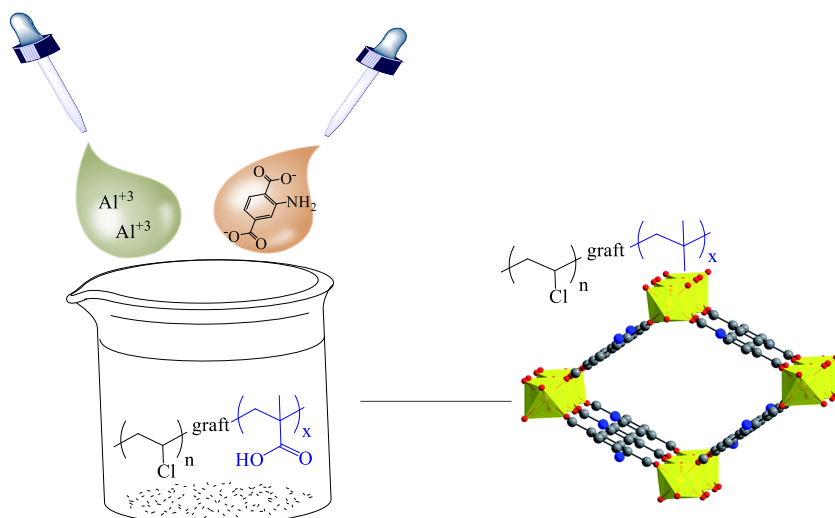


Figura 7. Esquema de síntesis del $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ sobre el PVC funcionalizado. Amarillo, aluminio; rojo, oxígeno; gris, carbono; azul, nitrógeno. Estructura del MOF tomado de Zárate *et al.*¹⁰⁷

Se sumergieron las láminas PAM, PAMI y PUM en una solución de NaOH al 40% durante 30 minutos para desprotonar los grupos carboxilo expuestos en la superficie de los materiales. Seguido a esto, las láminas desprotonadas se lavaron con agua y se sumergieron durante 2 horas en una solución de 33 mg de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y luego, se lavaron con agua. Posteriormente, se agregaron gota a gota de manera intercalada la solución del *linker* y, la solución metálica sin agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Las láminas finales se lavaron con agua, metanol y acetona y se dejaron secar a temperatura ambiente.

2.4. Remoción del colorante usando $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ en polvo y el sistema MOF/PVC

Por un lado, para el seguimiento de la cinética de adsorción, se preparó una solución de índigo carmín de $50 \mu\text{M}$ para evaluar la remoción del colorante. Para cada prueba se usaron 10 viales, cada uno con 5 mg de $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ en polvo y se agregaron 5 mL de la solución de índigo carmín $50 \mu\text{M}$. A cada uno de estos viales se le asignó un tiempo específico (0, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 100 y 120 minutos) durante el cual el MOF estuvo en contacto con la solución del colorante bajo agitación constante a temperatura ambiente (Figura 8). Posteriormente se tomaron alícuotas de 2 mL y se analizaron en el espectrofotómetro UV-Vis para hacer el seguimiento de la remoción del índigo carmín a 610 nm (valor máximo de longitud de onda observado en el colorante). Los ensayos de adsorción se realizaron de esta manera para evitar remover el adsorbente al momento de tomar las

alícuotas de la muestra, ya que el tamaño de partícula del MOF es pequeño y por lo tanto, se mantenía en suspensión a pesar de ser centrifugado.

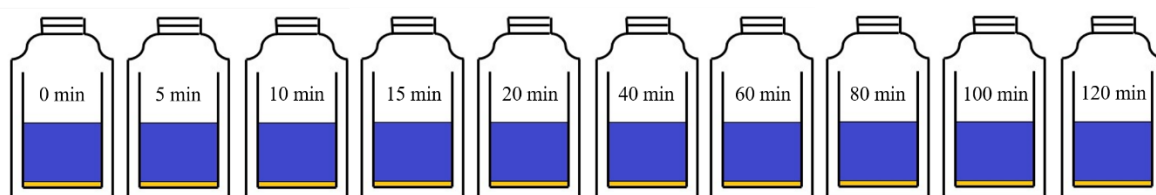


Figura 8. Esquema del montaje experimental del seguimiento de la remoción de índigo carmín usando MOF en polvo. En amarillo se representa el MOF en polvo sedimentado en los viales

Por otro lado, se usaron 65 mg del sistema PAMM para el seguimiento de remoción de colorante. Dicho sistema MOF/PVC fue sumergido en 5 mL de una solución de índigo carmín de 50 μM bajo agitación constante a temperatura ambiente. Acto seguido se tomaron alícuotas de 2 mL del sistema a diferentes tiempos de contacto (0, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos). Luego, se monitoreó la concentración del colorante presente en el sobrenadante mediante UV-Vis a 610 nm. De acuerdo con las mediciones obtenidas se calculó la capacidad de adsorción de los materiales mediante la Eq. (1), en donde V corresponde al volumen de la solución (L), C_o y C_e son las concentraciones iniciales y finales del colorante (μM) y m es la masa del adsorbente (g).¹¹¹

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

Los datos cinéticos se ajustaron a los modelos de pseudo primer orden aplicando la Eq. (2) y segundo orden usando la Eq. (3), en dónde q (mg/g) corresponde a la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente en un determinado tiempo (t), q_e (mg/g) es la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente en equilibrio, k_1 (min^{-1}) es una constante de velocidad del modelo de pseudo primer orden y k_2 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$) corresponde a la constante de velocidad de modelo de pseudo segundo orden.^{43,111}

$$q = q_e * (1 - e^{-k_1 * t}) \quad (2)$$

$$q = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (3)$$

Se ajustaron los modelos aplicando regresiones no-lineales en la minimización del chi-cuadrado X^2 usando la Eq. (4), donde y_e , corresponde al valor obtenido experimentalmente y y_c al valor calculado. El modelo se seleccionó teniendo en cuenta el mejor ajuste de X^2 (los valores más cercanos a 0 son los que mejor ajustan). El procesamiento de datos se realizó en Microsoft Office Excel junto al complemento de optimización Solver.

$$X^2 = \sum \frac{(y_c - y_e)^2}{y_e} \quad (4)$$

3. Resultados y análisis de resultados

3.1. NH₂-MIL-53(Al) en polvo

Inicialmente se sintetizó y caracterizó el MOF NH₂-MIL-53(Al) material activo en el sistema MOF/PVC. Para esto se siguieron metodologías que usaron agua como único solvente de síntesis para evitar el uso de solventes orgánicos cuya toxicidad e impacto ambiental ya ha sido comprobada.¹¹² También se aplicó temperatura ambiente como temperatura de síntesis del MOF, garantizando compatibilidad en la formación del sistema MOF/PVC, ya que el PVC es inestable a temperaturas superiores a 99 °C.¹⁰²

3.1.1. Caracterización NH₂-MIL-53(Al)

3.1.1.1. Difracción de rayos X (DRX) de NH₂-MIL-53(Al) en polvo

El patrón de DRX del NH₂-MIL-53(Al) sintetizado fue comparado con el difractograma reportado (Figura 9, negro). Los picos ubicados en $2\Theta = 8,8^\circ$, $10,6^\circ$ y $17,6^\circ$ corresponden a los planos (101), (200) y (011) respectivamente.¹² La similitud entre los difractogramas corrobora que el material sintetizado es el NH₂-MIL-53(Al). El mecanismo de síntesis desarrollado en el presente trabajo provoca una preferencia del crecimiento del material en el plano (011), así mismo se observa un desplazamiento en 2Θ hacia la derecha, lo que significa que la distancia interplanar es menor a la distancia del material simulado. Esto podría deberse a la ausencia de moléculas en el interior de los poros del material, ya sean impurezas, moléculas de solvente o *linker* remanente que obstruyen y ensanchan el cristal provocando dichos corrimientos.

Aplicando la ecuación de Scherrer,¹¹³ se determinó que el tamaño de cristalito es de $25,09 \pm 1,17$ nm. Adicionalmente, cuando el MOF no es lavado con suficiente agua y se calienta a 60 °C se forma Al₂O₃ por la presencia de aluminio remanente, el cual se logra identificar con la presencia de dos picos intensos en $2\Theta = 45,52^\circ$ y $31,83^\circ$ (Figura 9, verde). Esto es importante porque la formación de

estos sólidos puede afectar drásticamente el área superficial del MOF, reduciendo la eficiencia del material.

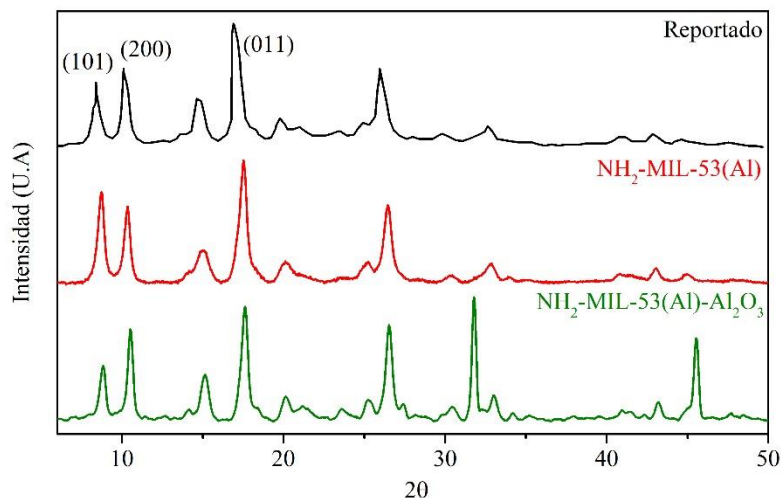


Figura 9. Patrón de difracción de rayos X (XRD) de NH₂-MIL-53(Al). Patrón reportado adaptado de Guan *et al.*¹²

3.1.1.2. Espectros FT-IR de NH₂-MIL-53(Al) en polvo

El análisis mediante espectroscopia FT-IR permite evidenciar dos bandas a 3502 cm⁻¹ y 3380 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo -NH₂. También, logran apreciarse bandas en 1684 cm⁻¹ y 1396 cm⁻¹, que corresponden al estiramiento de los grupos carboxilato coordinados al aluminio. Otras señales características tales como la flexión de las aminas primarias se observan en las bandas a 1588 cm⁻¹ y 762 cm⁻¹ y, el estiramiento del anillo aromático se asocia con las vibraciones a 1499 cm⁻¹ y 1441 cm⁻¹. Finalmente se atribuye la señal en 1019 cm⁻¹ como la vibración de los enlaces C-H aromáticos (Figura 10). Es importante resaltar que las señales del espectro FT-IR del material sintetizado concuerdan con las reportadas.^{12,114}

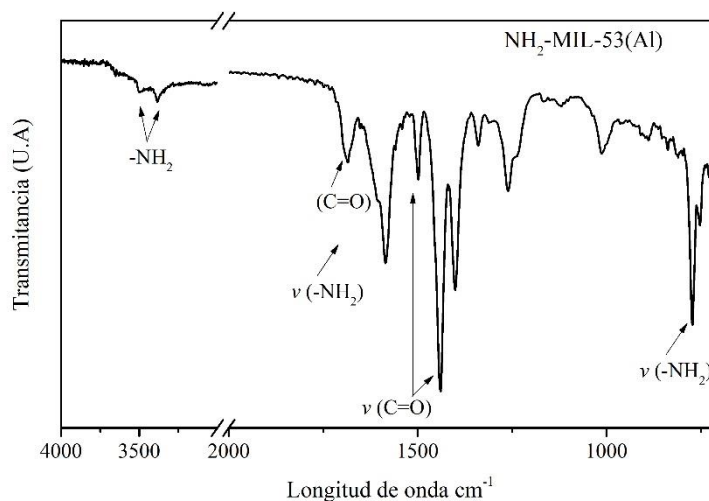


Figura 10. Espectro FT-IR ATR de $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$

3.1.1.3. Sortometría del $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ en polvo

Para determinar el área superficial y porosidad del MOF sintetizado se realizó un análisis de isothermas de adsorción-desorción en atmosfera de nitrógeno a 77 K. El área superficial BET (Breauer-Emmett-Teller) alcanza los $967,39 \text{ m}^2/\text{g}$, valor que resulta ser mayor al área superficial de los $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ preparados mediante el método solvotérmico tradicional (Tabla 3). Así mismo el tamaño de microporo se estimó en $0,375 \text{ cm}^3/\text{g}$.^{12,26,28,69,73,114} El área superficial de los MOF está fuertemente ligada al solvente usado durante su síntesis,¹¹⁵ por lo que probablemente el uso de agua facilita su remoción posterior ya que por su tamaño no quedarían ocluidas dentro de los poros del MOF, lo que a su vez permite a su vez obtener mayor área superficial.

Tabla 3. Área superficial obtenida con respecto a los valores encontrados en literatura

BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Condiciones de síntesis	Referencia	Año de reporte
967,39	0,375	Solvente: agua Temperatura ambiente (23°)	Este trabajo	2020
1180	-	Solvente: agua Temperatura ambiente (23°)	¹²	2019
637	0,28	Solvotérmica	⁷³	2018
606	0,31	Hidrótérmica	²⁶	2017

994	0,39	Hidrotérmica	28	2013
675	0,22	Solvotérmica	69	2009
712	0,96	Solvotérmica	114	2017

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la isoterma tiene un comportamiento I(b) hasta 0,022 P/P₀, típico de materiales cuya distribución de poro contiene microporos amplios y mesoporos pequeños (Figura 11). El resto de la isoterma tiene un comportamiento tipo II que corresponde a materiales conformados por agregados, presentándose adsorción sobrepuesta de la monocapa y también adsorción en multicapa. De igual forma, hay una pequeña histéresis entre los valores P/P₀ de 0,66 a 0,95, con alguna simplicidad a la tendencia de tipo H4, esto es característico de materiales que forman agregados de cristales, los cuales pueden formar macroporos en el material. La formación en capas y agregados de cristales pequeños del MOF permiten que los procesos de adsorción del colorante se vea beneficiada ya que el área superficial externa disponible es mayor.⁶³ También es importante notar que desde 0,66 hasta 0 P/P₀ la isoterma no tiene histéresis, lo que es característico de materiales microporosos.

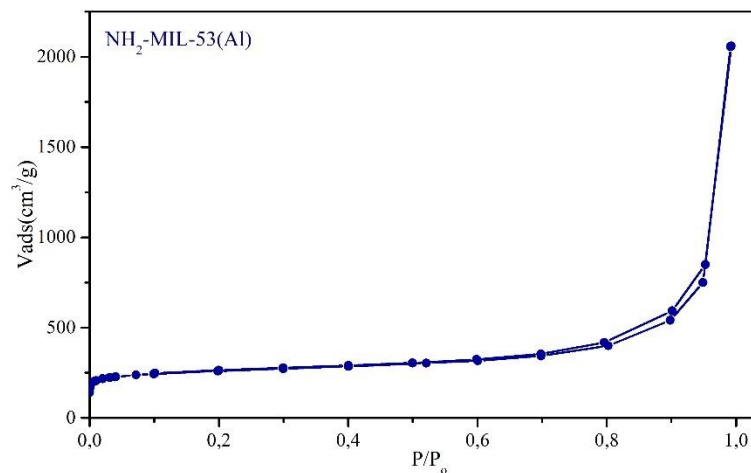


Figura 11. Isotherma de adsorción de NH₂-MIL-53(Al)

3.1.1.4. Análisis termogravimétrico TGA de NH₂-MIL-53(Al) en polvo

El comportamiento térmico se analizó mediante TGA desde 30 °C hasta 900 °C en atmósfera oxidante e inerte. Se comparó el comportamiento del TGA del NH₂-MIL-53(Al) con respecto al reportado en la literatura en atmósfera de nitrógeno,¹² donde se presentan 3 pérdidas de peso

importantes: la primera desde los 80 °C hasta los 100 °C que corresponde a humedad presente en la muestra, la segunda a 275 °C corresponde a moléculas atrapadas en los poros del material, posiblemente *linker* que no reaccionó y la tercera pérdida cercana a los 400 °C corresponde a la degradación del MOF (Figura 12).

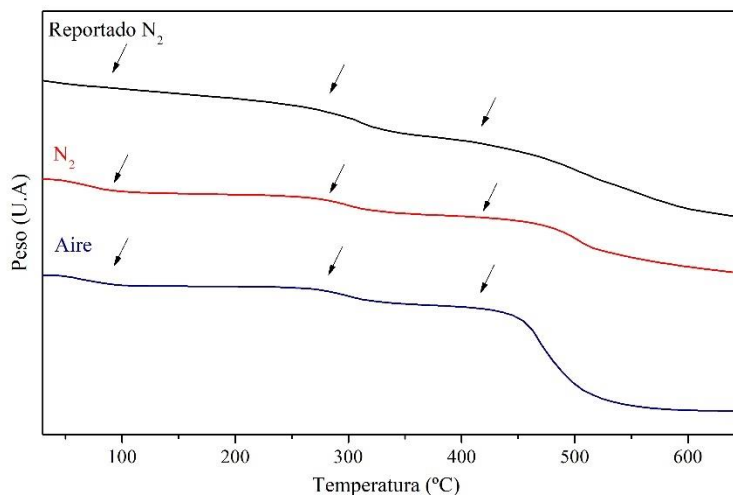


Figura 12. Comportamiento termogravimétrico del NH₂-MIL-53(Al) en N₂ y Aire

Los termogramas del NH₂-MIL-53(Al) en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera oxidante (aire) cuentan con las 3 pérdidas mencionadas anteriormente, la primera pérdida del 7% de peso ocurre desde 80 °C a 100 °C y corresponde a la humedad del material; la segunda pérdida asociada al *linker* remanente es del 14% de peso en atmósfera de nitrógeno y de 10% de peso en aire a 275 °C. Por último, la tercera pérdida resulta ser la más significativa ya que corresponde a la descomposición de material a 435 °C en nitrógeno y 397 °C en aire.

Adicionalmente, la descomposición del MOF es más lenta en nitrógeno, alcanzando una pérdida del 46% de peso a 870 °C, mientras que en el aire se pierde el 63% de peso a 611 °C, por lo que hay una incidencia significativa del oxígeno en la descomposición del material (Figura 13), el cual podría estar promoviendo la formación de óxidos de nitrógeno y aluminio, posiblemente Al₂O₃, además de la formación de CO₂ y NO_x.

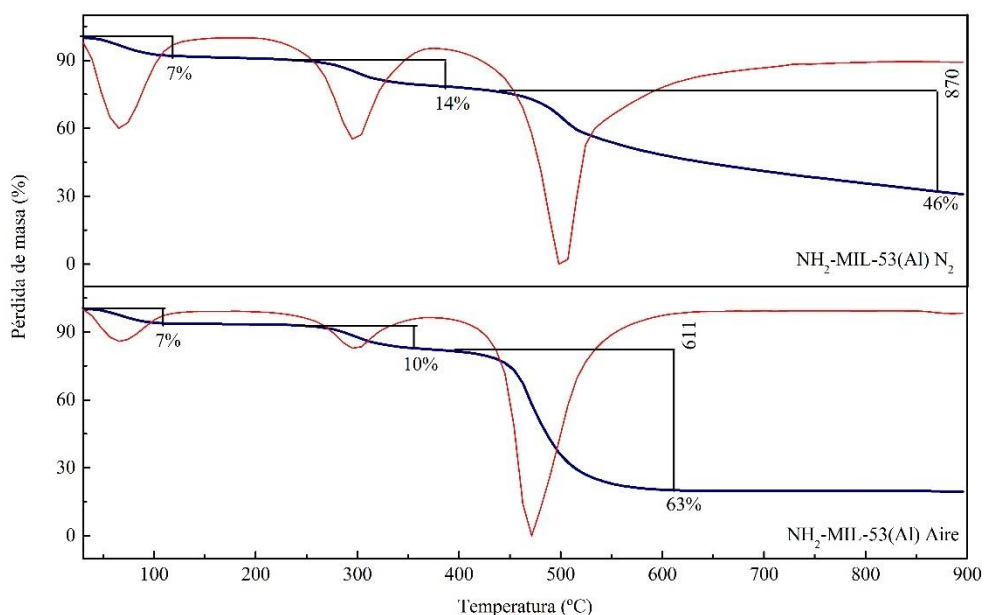


Figura 13. TGA NH₂-MIL-53(Al) en atmosfera N₂ y Aire

3.1.1.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM) de NH₂-MIL-53(Al) en polvo

La muestra de NH₂-MIL-53(Al) se encuentra formada por aglomerados de nanopartículas elongadas de ± 100 nm de largo y ± 12 nm de ancho en forma de agujas (Figura 14), la morfología encontrada es similar a la reportada en literatura.^{28,72} En este sentido las aglomeraciones se atribuyen a la temperatura de síntesis, ya que se logran obtener cristales más definidos cuando la temperatura se encuentra por encima de los 100 °C,²⁸ esto puede ocurrir porque cuando hay temperaturas altas se aumenta la solubilidad de los precursores promoviendo procesos de cristalización lenta y por ende más ordenada. Caso contrario, con el uso de temperaturas bajas, se promueve un crecimiento más desordenado y menos cristalino. En el mismo sentido, el uso de agua como solvente de síntesis es responsable de la dirección del crecimiento del cristal ya que la molécula no se descompone como sucede en el caso del DMF, por lo que se pueden obtener cristales más definidos.¹¹⁶

Para el MOF NH₂-MIL-53(Al) se pueden obtener cristales con morfologías más definidas cuando se usa agua en vez de DMF como solvente de síntesis,²⁸ siempre y cuando se utilicen temperaturas elevadas, de lo contrario se sacrifica parte de la cristalinidad del material. Teniendo en cuenta que en DRX el ancho de pico es inversamente proporcional a la cristalinidad del material, se puede comprobar con los difractogramas obtenidos que la cristalinidad del MOF se ve comprometida al

realizar la síntesis a temperatura ambiente (Figura 9, rojo), esto también se observa en la morfología observada en las micrografías SEM del material sintetizado.

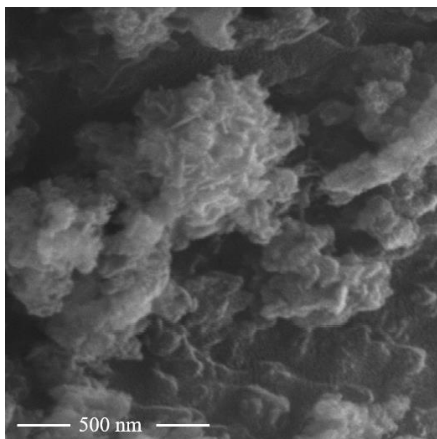


Figura 14. Micrografías SEM de NH₂-MIL-53(Al)

3.1.2. Pruebas de estabilidad de NH₂-MIL-53(Al) en polvo

La mayoría de los MOF son inestables a la humedad lo cual representa una desventaja que limita su implementación a nivel industrial.^{71,117} Teniendo en cuenta que se pretende desarrollar un sistema MOF/PVC, cuya posible aplicación fuese el tratamiento de agua contaminada con colorantes orgánicos, fue necesario comprobar la estabilidad del MOF en medio acuoso.

El análisis de estabilidad en agua mostró cambios en la intensidad de los picos $2\theta = 8,8^\circ$ y $10,6^\circ$ correspondientes a los planos (101) y (200), lo que se puede atribuir a la preferencia de los planos que quedan expuestos al momento de analizar las muestras (Figura 15).

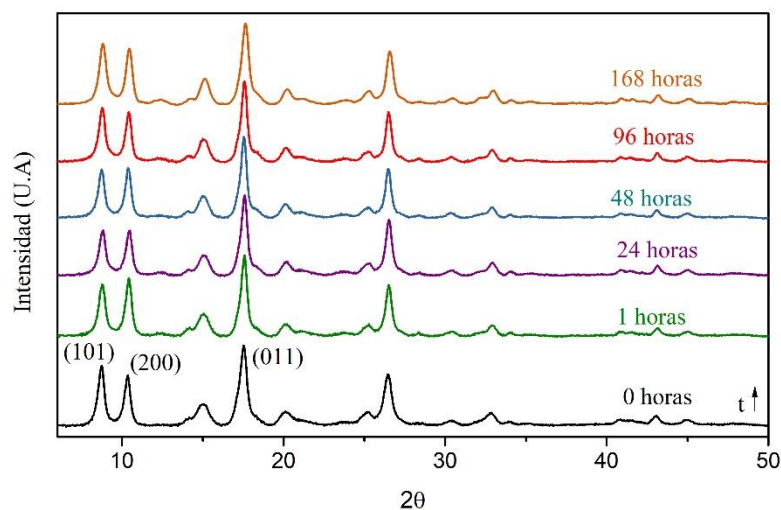


Figura 15. Patrones DRX $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ a diferentes tiempos de contacto con agua

Adicionalmente se calcularon los tamaños de cristalito de las diferentes muestras expuestas mediante la ecuación de Scherrer (Tabla 4). El tamaño de cristalito aumenta con respecto al tiempo en el que el material fue expuesto al medio acuoso, no obstante, dicha diferencia no es significativa, por lo que podría decirse que se están llevando a cabo procesos de “respiración” sin destruir o deformar el material, esta propiedad consiste en la adaptación del poro al momento de recibir y liberar moléculas huésped sin dañar la red cristalina.⁷⁵ Considerando que la mayoría de los MOF tienen poros hidrofílicos, incluido el $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$,¹¹⁸ el comportamiento observado podría deberse al hinchamiento del MOF cuando adsorbe agua en los poros y grietas del cristalito.

Tabla 4. Tamaños de cristalito de las muestras expuestas al medio acuoso

Horas de exposición	Tamaño de cristalito (nm)
0	$25,09 \pm 1,17$
1	$22,64 \pm 0,08$
24	$25,09 \pm 1,37$
48	$25,75 \pm 0,14$
96	$27,32 \pm 1,64$
168	$25,87 \pm 2,61$

De acuerdo con los patrones DRX del $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ obtenidos después de ser sumergidos en agua durante los diferentes periodos, se encuentra que la estructura cristalina del material no se ve

afectada hasta por un periodo de 168 horas, tiempo máximo de exposición del MOF con el agua. Esto podría explicarse mediante la teoría de Pearson sobre la formación de enlaces fuertes mediante la unión ácido/base duro/blando (ABDB), ya que el *linker* 2-amino tereftálico al tener grupos carboxilo es considerado como una base de Lewis dura. De igual manera el ion Al^{+3} es un ácido de Lewis duro, capaz de formar enlaces de coordinación lo suficientemente fuertes para no ser sustituidos por moléculas de H_2O ó el ion OH^- cuando el MOF está en un medio acuoso.⁶⁰ Adicionalmente, el anillo aromático es hidrofóbico como ocurre con el MOF MIL-53(Al),¹¹⁹ lo que aumentaría la estabilidad del MOF en el medio acuoso.

De manera similar, los espectros FT-IR no muestran cambios significativos en los grupos funcionales del material durante las 168 horas en el que estuvo sumergido en el medio acuoso (Figura 16), adicionalmente la ausencia de señales de grupos acetato a $1230\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ reflejan que la estructura no se ha visto afectada por procesos de hidrólisis. Esto puede atribuirse a la fuerza del enlace de coordinación entre el *linker* y los iones de Al^{+3} , es decir, el enlace Al-O. También, la capacidad de los grupos amino para formar puentes de hidrógeno permiten la interacción con el agua estabilizando la estructura y evitando la hidrólisis o desplazamiento del enlace Al-O.^{60,120}

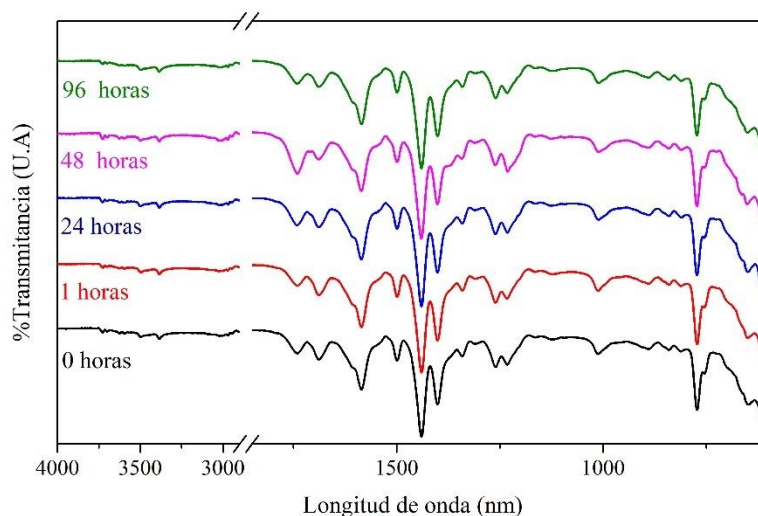
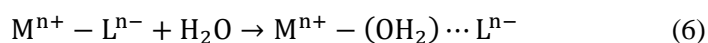
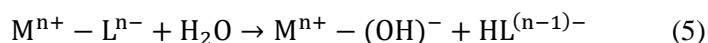


Figura 16. Espectros FT-IR-ATR de $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ expuesto al medio acuoso durante diferentes periodos

Considerando que independientemente del tiempo de exposición del material $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ al medio acuoso, los patrones de DRX y las bandas vibracionales características del MOF no presentaron cambios, se puede concluir que el MOF tiene una alta estabilidad en agua.

La estabilidad de los MOF frente a la humedad depende principalmente de los iones metálicos centrales de las unidades secundarias de construcción (SBU, secondary building units) y de la fuerza de interacción con las especies orgánicas. La hidrólisis es la principal razón de destrucción de los MOF, ya que moléculas de agua se enlazan a la estructura de la SBU separando los *linkers* y formando de nuevo el ácido orgánico de partida e hidróxidos con el metal Eq. 5; también pueden presentarse procesos de sustitución ya que el agua actúa como un nucleófilo que se coordina con el metal y desplaza el *linker* desprotonado Eq. 6.¹²¹



Sin embargo, el solvente de síntesis afecta la estructura de la SBU, por lo que posiblemente ya habría moléculas de agua enlazadas al SBU del NH₂-MIL-53(Al) sintetizado, haciéndolo menos susceptible al desplazamiento por otras moléculas de agua.¹¹⁷ La posible estructura de la SBU formada corresponde a [Al₃(μ₃-O)(COO)₆], la cual contiene 2 moléculas de H₂O y un OH⁻ para estabilizar la carga (Figura 17), adicionalmente el *paddle wheel* o rueda de paletas contiene 6 moléculas de la amina (NH₂)₆ y 6 del carboxilato (COO)₆.⁶⁰

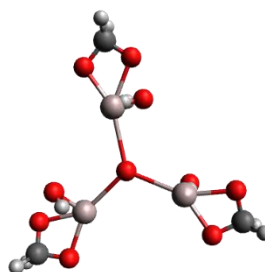


Figura 17. SBU del MOF NH₂-MIL-53(Al) oxígeno (rojo), aluminio (lila), carbono (gris), hidrógeno (blanco)

También podría considerarse que el NH₂-MIL-53(Al) es más estable que otros MOF, tanto en medios acuosos como frente a la humedad por la interacción intermedia del enlace Al-O, que es más fuerte que la de otros metales. Por ejemplo, el Zn-O que hace parte del MOF 5, exhibe una elevada inestabilidad que se atribuye al desplazamiento por grupos OH provenientes del agua, incluso cuando ésta se encuentra en estado gaseoso.¹¹⁷ También es más estable que el HKUST-1 que sufre procesos de hidrólisis del enlace Cu-O cuando está en contacto con agua en estado líquido.^{122,123} Adicionalmente, de acuerdo al trabajo de investigación realizado previamente en el grupo de Macromoléculas,¹⁰⁸ se puede afirmar que el NH₂-MIL-53(Al) es más estable que otros sistemas

reticulares, ordenados de mayor a menor según su estabilidad, MOF-74, MOF-199 y el MOF-5. Dicha estabilidad es primordial en la remoción de colorantes en medios acuosos, ya que garantiza que el NH₂-MIL-53(Al) no se va a degradar durante el proceso de remoción del colorante cuando esté en contacto directo con el medio acuoso.

3.2. Funcionalización PVC

Para obtener el sistema MOF/PVC fue necesario emplear distintas metodologías físicas (sección 3.2.1) y químicas (sección 3.2.2) que modificaran el PVC de tal manera que este funcionara como soporte del NH₂-MIL-53(Al). Aplicando las metodologías físicas se pretendía inmovilizar el MOF sintetizado sobre el PVC, adsorbiéndolo en la superficie del polímero, permitiendo que parte del MOF (material activo) quedara expuesto y lograra remover el colorante del medio acuoso.

Por otro lado, las metodologías químicas se basaron en sustituir átomos de cloro de la estructura del PVC formando enlaces covalentes con otras moléculas que permitieran un anclaje lo suficientemente fuerte para sintetizar el MOF sobre la superficie funcionalizada, de modo que toda el área superficial del MOF soportado sobre el PVC quedara expuesta y lograra remover el colorante del medio acuoso.

3.2.1. Modificación física

3.2.1.1. IR-ATR de las modificaciones físicas

Las muestras AMP y SMPS no muestran cambios en las bandas de FT-IR con respecto al PVC sin modificar. Por un lado, el MOF dispersado en el PVC para formar el material AMP no queda adsorbido con la suficiente fuerza, por lo que después de algunos lavados el sólido es removido. Por otra parte, el SMPS se precipita tan pronto se agrega la solución acuosa del MOF en el PVC disuelto en THF por la interacción del solvente (THF) y el no solvente (agua), por lo que seguramente el MOF no tuvo las condiciones de dispersión necesarias para su formación.

Por otro lado, el espectro FT-IR del CMP tiene bandas características del MOF (Figura 18) a 3498, 3377, 1583, 1498, 1401, 774 cm⁻¹ y del PVC a 2972, 2911, 1098, 1062, 961 cm⁻¹, con lo que se puede inferir que se logró sintetizar el sistema MOF/PVC. Sin embargo, en el momento en el que este material se probó en la remoción de índigo carmín no hubo ningún cambio en la concentración del colorante. Adicionalmente, una vez el MOF entra en contacto con el índigo carmín cambia de color de amarillo a azul, pero no se observó dicho cambio en las láminas CMP. Esto puede deberse a que el MOF está recubierto por el PVC impidiendo el contacto directo del MOF con el colorante,

lo que a su vez inactivó su capacidad de remoción. Debido a esto, fue necesario probar funcionalizaciones que promovieran la modificación de la superficie del PVC de tal manera que el MOF quedara anclado y su superficie expuesta.

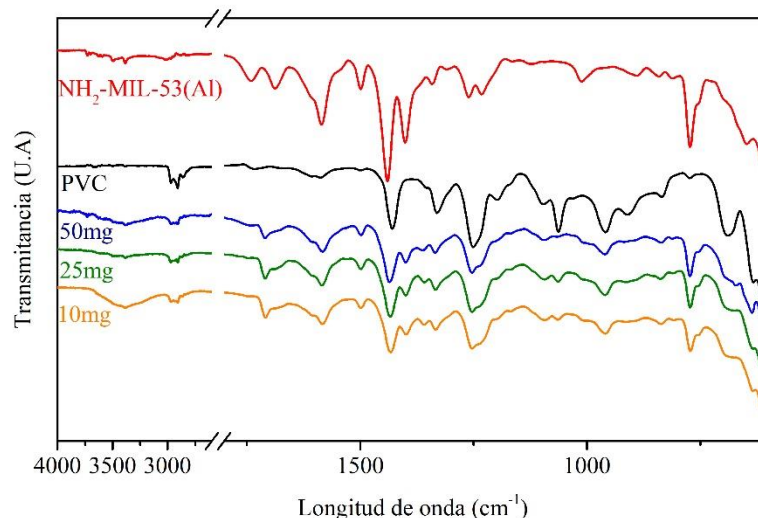


Figura 18. Espectro FT-IR-ATR del material CMP usando diferentes concentraciones de NH₂-MIL-53(Al)

Todo lo anterior lleva a concluir que las modificaciones físicas no cumplen con las características requeridas para formar un sistema MOF/PVC que sea capaz de ser sumergido en el agua y remover el colorante, esto se debe a que en algunos casos el MOF queda recubierto por el PVC disminuyendo o anulando su actividad. Adicionalmente la aglomeración también reduce la actividad del material activo.^{22,104} por lo que este tipo de modificación quedó descartada.

3.2.2. Modificación química

3.2.2.1. Funcionalización nucleofílica

Inicialmente, se probaron sustituciones nucleofílicas usando 3 moléculas que contenían grupos amino, tiol o con átomos de azufre (ácido tioglicólico, glicina y 11-mercapto-1-undecanol), para sustituir los átomos de cloro del PVC. Las estructuras PTR, PVG y PUM que se pensaban desarrollar se observan en la Figura 19.

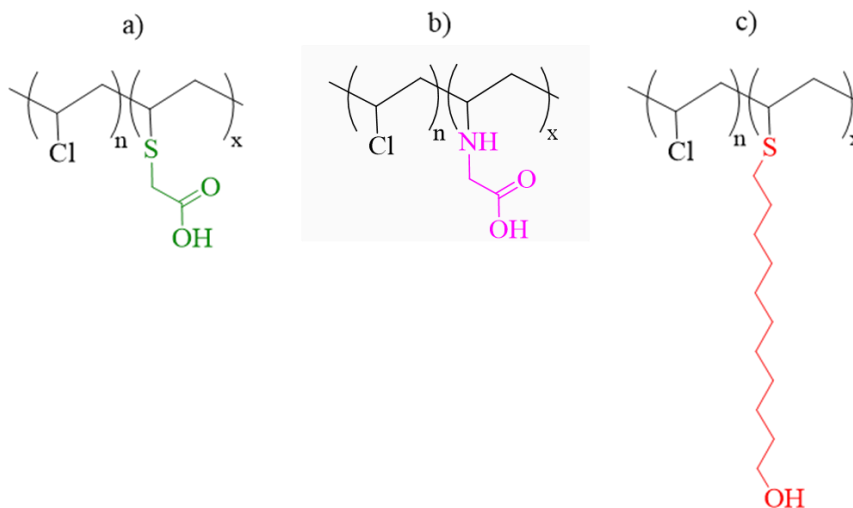


Figura 19. Sustitución nucleofílica de átomos de Cl del PVC usando a) ácido tioglicólico, muestra denominada como PTR. b) glicina, muestra denominada como PGV. c) 11-mercapto-1-undecanol, muestra denominada como PUM

3.2.2.1.1. FT-IR-ATR funcionalización nucleofílica

Los espectros FT-IR mantienen las bandas del PVC, pero no presentan las bandas características de los grupos funcionales que se deseaban integrar al polímero, ya fuera el carboxilo en el caso de los materiales PTR y PGV o el OH en el caso de PUM, (Figura 20). Sin embargo, en el espectro del material PUM la banda a 1064 cm^{-1} del PVC, asociada a vibraciones C-C,¹²⁴ disminuye significativamente su intensidad indicando un cambio en los modos vibracionales que se relaciona con la efectiva sustitución del átomo de Cl por otros grupos, específicamente la cadena del 11-mercapto-1-undecanol. El carácter nucleófilo más fuerte de esta sustancia pudo promover la sustitución de los átomos de cloro del PVC en mayor grado, comparado con la glicina y el ácido tioglicólico.

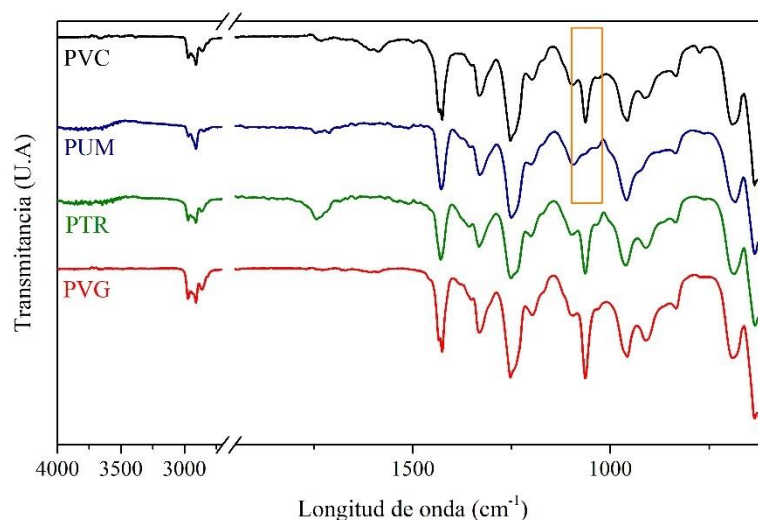


Figura 20. Espectro FT-IR-ATR de la funcionalización nucleofílica del PVC usando 11-mercapto-1-undecanol, ácido tioglicólico y glicina

A pesar de haber empleado moléculas con grupos altamente reactivos, no se observaron cambios importantes en las señales FT-IR que sugirieran una sustitución importante en la estructura del PVC, sobre los cuales se pudiera anclar el MOF. De esta manera, se sugiere contemplar otras metodologías que resulten más efectivas para sustituir los átomos de cloro en la estructura.

3.2.2.2. Funcionalización mediante ATRP

Considerando que los resultados obtenidos en la sustituciones nucleofílicas sugieren que las modificaciones no se lograron llevar a cabo de la forma en la que se esperaba, se optó por la polimerización ATRP como metodología para modificar el PVC, ya que los monómeros acrilatos pueden ser fácilmente injertados sobre los átomos lábiles de cloro en el polímero.¹²⁵ En vista de esto se usó ácido metacrílico como monómero para funcionalizar el PVC (Figura 21). Así mismo, la polimerización de injerto “*grafting*” mediante ATRP es la manera más eficiente de funcionalizar el PVC ya que se activa fácilmente con catalizadores de Cu (I), así mismo es una de las mejores rutas para modificar y ajustar las propiedades físicas y químicas del polímero.¹²⁶

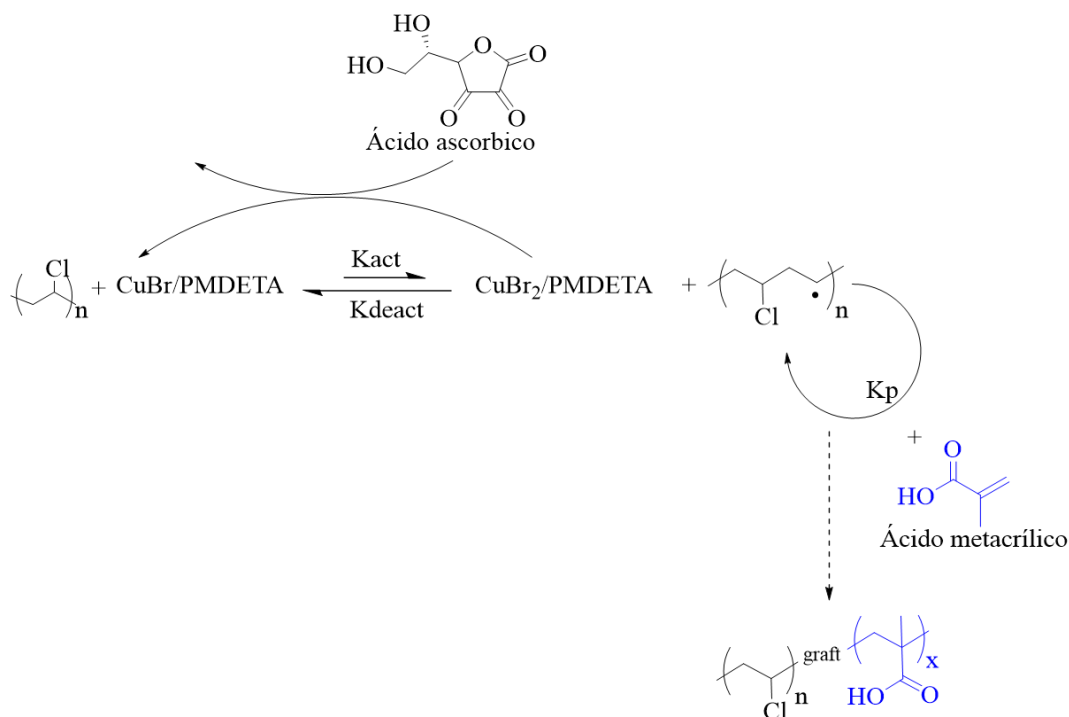


Figura 21. Esquema funcionalización de PVC mediante ATRP para obtener el copolímero PVC-g-ácido poli(metacrílico)

Los materiales modificados mediante la metodología ATRP, para obtener el polímero PVC-g-PMAA (ácido poli-metacrílico) denominados como PAM, PAMI y PAMR presentan cambios en las bandas del espectro FT-IR (Figura 22). No obstante, el material PAMR forma un polímero altamente funcionalizado con los grupos carboxilo del PMAA, lo que resulta ser algo indeseable ya que se buscaba una sustitución parcial que permitiera mantener las propiedades mecánicas del PVC. Ahora bien, los materiales PAM y PAMI presentan bandas a 1715 y 1747 cm^{-1} respectivamente, las cuales corresponden a vibraciones de los carbonilos presentes en el grupo carboxilo adicionado por la formación de cadenas de PMAA. Se infiere que las cadenas de PMAA crecieron a partir de átomos de Cl del PVC, los cuales sirvieron como sitios de iniciación y permitieron la formación de una estructura injertada.

No obstante, se decidió escoger la metodología del material PAM como la más adecuada para modificar el PVC y soportar el MOF, ya que mantiene todas las bandas características del PVC asociadas al enlace C-H, caso contrario del PAMI, ya que se observa una disminución en la intensidad de la banda a 1063 cm^{-1} .

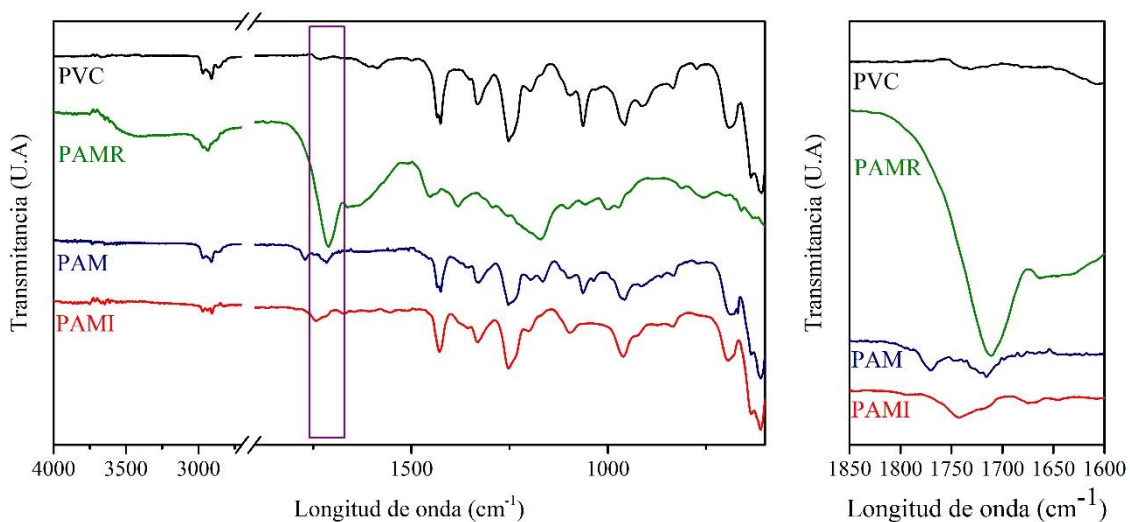


Figura 22. Izquierda, espectro FT-IR-ATR de los PVC funcionalizados mediante ATRP. Derecha, ampliación del espectro FT-IR-ATR de los PVC funcionalizados desde 1850 cm^{-1} hasta 1600 cm^{-1}

En la búsqueda de las mejores condiciones de síntesis del material PAM se tuvo en cuenta el tiempo como variable (Figura 23), donde se observa que 1 hora no es suficiente para modificar el PVC. Por otro lado, para el material modificado durante 24 horas no es posible diferenciar las bandas correspondientes al carboxilo y el DMF usado como solvente de síntesis en la polimerización, sino que se combinan obteniendo una banda ancha en 1739 cm^{-1} . Finalmente, 3 horas resulta ser el mejor tiempo para modificar el PVC, ya que al caracterizar el material mediante FT-IR aparece una banda definida a 1713 cm^{-1} correspondiente al carboxilo, acompañado de una banda a 1673 cm^{-1} del DMF empleado en la síntesis. Sumado a esto se mantienen todas las señales características del PVC, lo que podría significar que el material fue modificado lo suficiente para soportar el MOF, sin afectar en gran parte las propiedades del polímero.

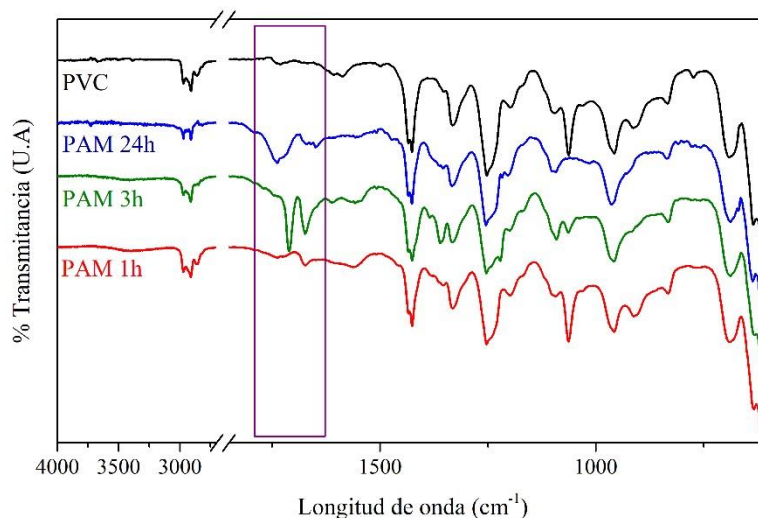


Figura 23. FT-IR-ATR de la síntesis material PAM variando el tiempo de polimerización

Considerando los resultados obtenidos en las modificaciones químicas se concluyó que la polimerización por ATRP es la mejor forma de modificar el PVC, ya que es posible observar la inclusión de los grupos funcionales en la superficie del PVC mediante FT-IR. Precisamente, teniendo en cuenta las señales FT-IR del PAM correspondientes a los grupos carboxilo, se puede decir que se modificó la superficie del PVC para tener superficies activas sobre las cuales se pudiera sintetizar el MOF, de tal manera que éste quedara anclado lo suficientemente fuerte para no ser removido cuando entre en contacto con el medio acuoso. Adicionalmente, la polimerización realizada en presencia de oxígeno reduciría costos para una posible aplicación industrial,¹²⁷ lo que representa una ventaja para el presente proyecto.

3.3. NH₂-MIL-53(Al) soportado sobre PVC

Una vez se obtuvieron las metodologías de síntesis del NH₂-MIL-53(Al) bajo las condiciones verdes y compatibles con las características del PVC, es decir, a temperatura ambiente, usando agua como único solvente y un tiempo de síntesis de 24 horas, así como la metodología más adecuada para modificar el PVC que consistió en la polimerización de injerto vía ATRP y la sustitución nucleofílica usando 11-mercapto-1-undecanol, se procedió a soportar el MOF sobre el polímero para desarrollar el sistema MOF/PVC.

3.3.1. FT-IR-ATR de NH₂-MIL-53(Al) soportado sobre el PVC funcionalizado mediante sustitución nucleofílica

Como se observa en la Figura 24, el PUMM presenta bandas características del MOF (3498, 3377, 1583, 1498, 1401, 774 cm⁻¹) combinadas con bandas del PVC (2972, 2911, 1098, 961 cm⁻¹), por lo que se infiere que se obtuvo un sistema MOF/PVC (Figura 25). Posiblemente el anclaje del MOF se generó a partir de los grupos OH, originalmente del 11-mercapto-1-undecanol, que quedaron expuestos en la superficie del PUM.

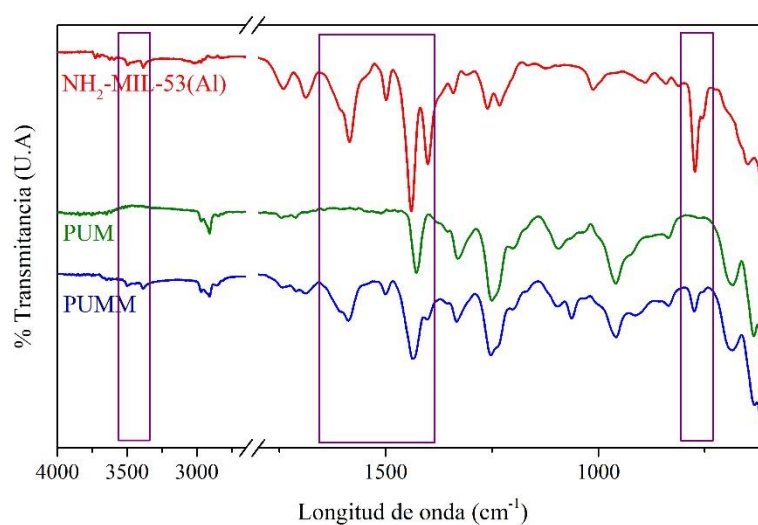


Figura 24. Espectro FT-IR-ATR del material PUMM. En morado las señales características del MOF

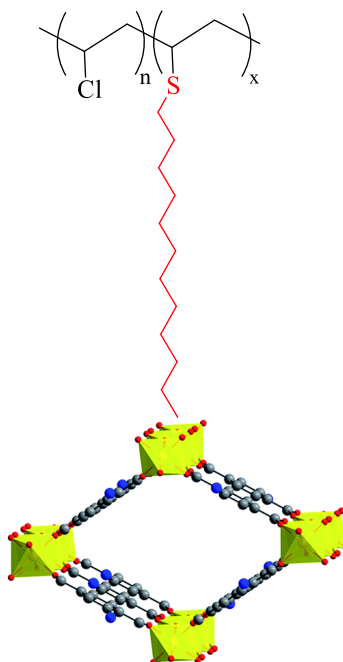


Figura 25. Estructura del material PUMM. Amarillo, aluminio; rojo, oxígeno; gris, carbono; azul, nitrógeno

Sin embargo, no fue posible observar ninguna actividad con respecto a la remoción del colorante usando el material PUMM, lo que podría indicar que, aunque fue posible anclar el MOF sobre el PUM como indican las señales FT-IR, el área del MOF expuesta no es lo suficientemente grande, lo que impide observar cambios en la concentración del colorante durante las pruebas de remoción.

3.3.2. IR-ATR y espectroscopía Raman de $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ soportado sobre el PVC funcionalizado mediante ATRP

Cuando se sintetiza el MOF sobre el material PAM, el cual se designa como PAMM (Figura 26), se observan cambios en las bandas del espectro FT-IR (Figura 27), puesto que se presenta bandas características del MOF ($3498, 3377, 1583, 1498, 774 \text{ cm}^{-1}$) combinadas con bandas del PVC ($2972, 2911, 1098, 961 \text{ cm}^{-1}$), lo que sugiere la obtención del sistema MOF/PVC mediante la metodología ATRP y subsecuente síntesis *in situ* del MOF. Seguramente el MOF se forma a partir de los grupos carboxilos, pertenecientes a las cadenas de PMMA, expuestos en la superficie del material modificado.

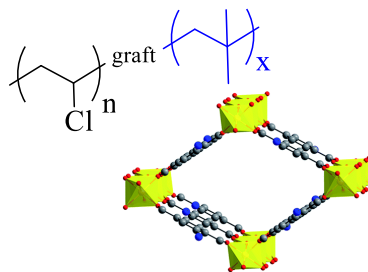


Figura 26. Estructura del material PAMM. Amarillo, aluminio; rojo, oxígeno; gris, carbono; azul, nitrógeno

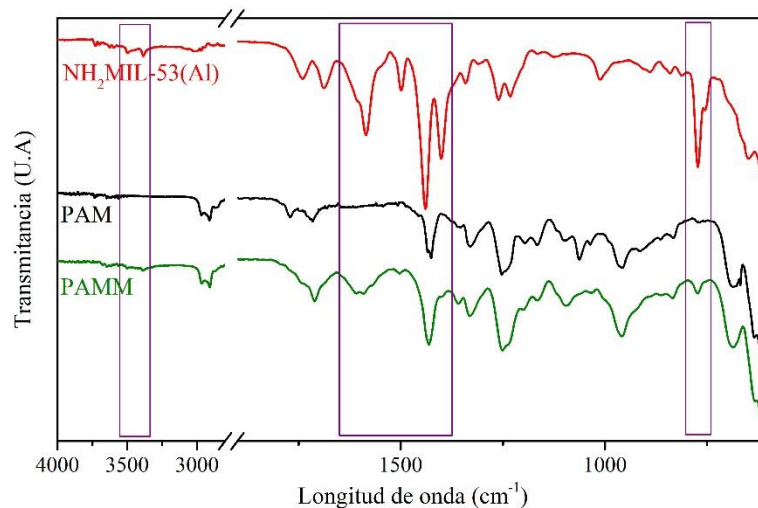


Figura 27. Espectro FT-IR-ATR del $\text{NH}_2\text{-MIL-53-(Al)}$ soportado sobre el material PAM. En morado las señales características del MOF

En el espectro Raman del material PAM (Figura 28), se comprueba la modificación realizada al polímero mediante la reacción ATRP PVC-g-PMAA ya que aparecen las bandas características del PVC entre $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ las cuales corresponden a las vibraciones de los estiramientos para enlaces C-Cl presentes en la molécula y alrededor de 2900 cm^{-1} las vibraciones de los estiramientos C-H y CH_2 .¹²⁸ De igual manera se encuentran las bandas características del ácido metacrílico alrededor de 1200 cm^{-1} y las vibraciones de las cadenas alifáticas del enlace CH y una banda alrededor de 1550 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del enlace C=O del grupo carbonilo presente en la molécula del ácido metacrílico.¹²⁹

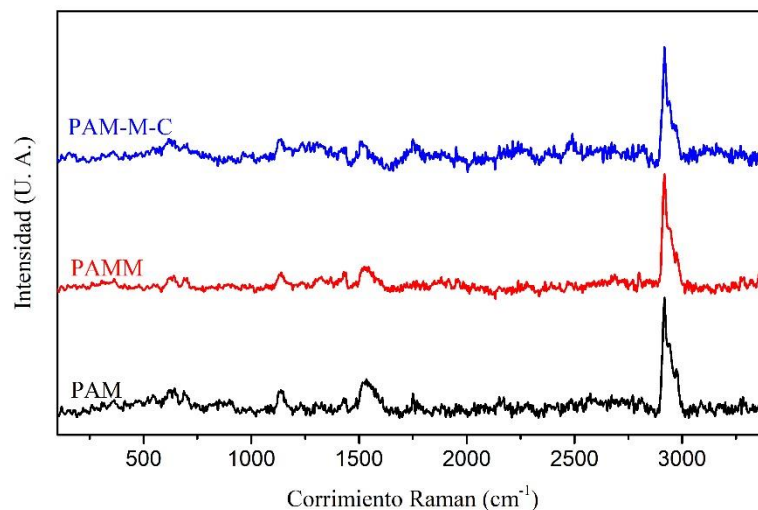


Figura 28. Espectro Raman de los materiales PAM, PAM-M y PAMMC

Así mismo, en el material PAMM se observan las principales bandas para el PVC modificado con el ácido metacrílico enumeradas previamente, además de éstas aparece la banda para el enlace Al-O alrededor de 370 cm^{-1} presente en la estructura del MOF. También se encuentran señales que pertenecen al *linker* del $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$, como las señales entre $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las vibraciones de los anillos aromáticos y las vibraciones de las cadenas alifáticas cercanas a 1300 cm^{-1} de los enlaces C-C, con lo que se confirma el anclaje de la red metal orgánica sobre el PVC funcionalizado con ácido metacrílico.¹³⁰

Mediante las señales obtenidas en FT-IR y Raman se confirma la síntesis de un sistema MOF/PVC, en el que el $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ es anclado sobre los carboxilos del PVC funcionalizado, lo que le da estabilidad al sistema para estar en contacto con el medio acuoso. No obstante, no fue posible obtener señales en DRX posiblemente debido al poco grosor de la película cristalina y las características físicas de la lámina.¹³¹

3.3.3. SEM de $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ soportado sobre el PVC funcionalizado mediante ATRP

En la Figura 29 se comparan las micrografías del PVC, el PAM y el PAMM, con lo que se corroboró la presencia de partículas que tienen la morfología del $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ soportadas sobre el material PAMM. Es decir, partículas alargadas con forma de aguja y aglomerados de mayor tamaño,²⁸ los cuales no se removieron a pesar de los lavados realizados al material, con lo que se podría suponer

que el MOF está anclado al PVC modificado. Este comportamiento no se observó con las demás modificaciones ya que el MOF se removía después de los lavados. Nuevamente, estos resultados indican que la metodología de ATRP es la más adecuada para funcionalizar el PVC puesto que es posible anclar el MOF en la superficie del material.

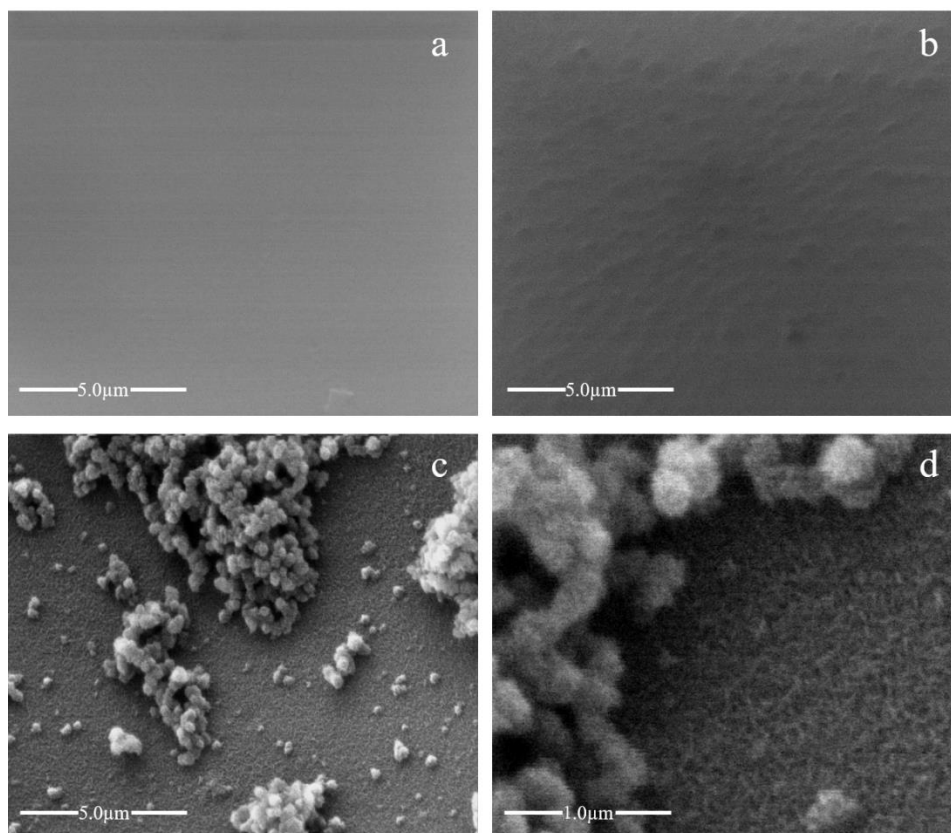


Figura 29. Micrografías SEM a) PVC b) PAM c) PAMM d) Ampliación del material PAMM

3.4. Remoción del índigo carmín en medio acuoso

En vista que el sistema MOF/PVC conformado por el copolímero PVC-g-ácido poli(metacrílico) y el MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ denominado como PAMM fue el único polímero sobre el cual se logró anclar el MOF, se decidió evaluar la remoción de índigo carmín en medio acuoso con este material. De igual manera se realizaron las pruebas con el $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ en polvo. Los ensayos del MOF en polvo se realizaron durante 120 minutos, mientras que con el sistema PAMM por 300 minutos, logrando así los tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio. Los resultados muestran una remoción del 89% y el 25%, respectivamente, lo que su vez corresponde a $44 \pm 0,01$ y $12 \pm 0,01$ moles de índigo carmín por litro removidas, respectivamente (Tabla 5). Se empleó un método de optimización a partir de iteraciones para hallar el valor mínimo de X^2 y R^2 , es decir, los valores más

cercanos a 0 y 1, respectivamente, para que así, los valores calculados se ajustaran a los modelos de pseudo primer y segundo orden; dichos cálculos se observan en la sección 6.1. de los anexos.

Tabla 5. Cinética de adsorción del NH₂-MIL-53(Al) en polvo y el sistema PAMM

		NH ₂ -MIL-53(Al)	PAMM
% Removido		89 ± 0,01	25 ± 0,03
qe [mg/g] experimental		43,15 ± 0,03	16,33 ± 1,91
Moles/L		44 ± 0,01	12 ± 0,01
Pseudo primer orden	K₁ [1/min]	0,51 ± 0,02	1,51 ± 2,82
	qe [mg/g]	40,40 ± 0,02	14,55 ± 1,52
	X²	0,53 ± 0,02	2,15 ± 1,28
	R²	0,99 ± 0,01	0,86 ± 0,07
Pseudo segundo orden	K₂ [g/mg*min]	0,04 ± 0,01	0,01 ± 0,01
	qe [mg/g]	41,48 ± 0,10	16,83 ± 2,94
	X²	0,24 ± 0,02	0,83 ± 0,42
	R²	0,99 ± 0,01	0,95 ± 0,01

La capacidad de adsorción del NH₂-MIL-53(Al) se presenta de manera rápida durante los primeros 30 minutos (Figura 30, a), posterior a esto el material llega gradualmente al equilibrio. Para este mismo MOF, también había sido reportado este comportamiento en la adsorción de otro tipo de colorantes.¹² De igual manera, el material PAMM tiene el mismo patrón durante los primeros 30 minutos (Figura 30, b), esto indica que la remoción del índigo carmín es debido al MOF anclado a la superficie del polímero, ya que la presencia de PVC no debería afectar la concentración de colorante en el tiempo. La hipótesis anterior pudo ser comprobada empleando las mismas condiciones en la prueba de remoción usando 65 mg de PVC, y como era de esperarse, no se observó ningún cambio en la concentración del índigo en presencia del PVC (Figura 30, b, azul).

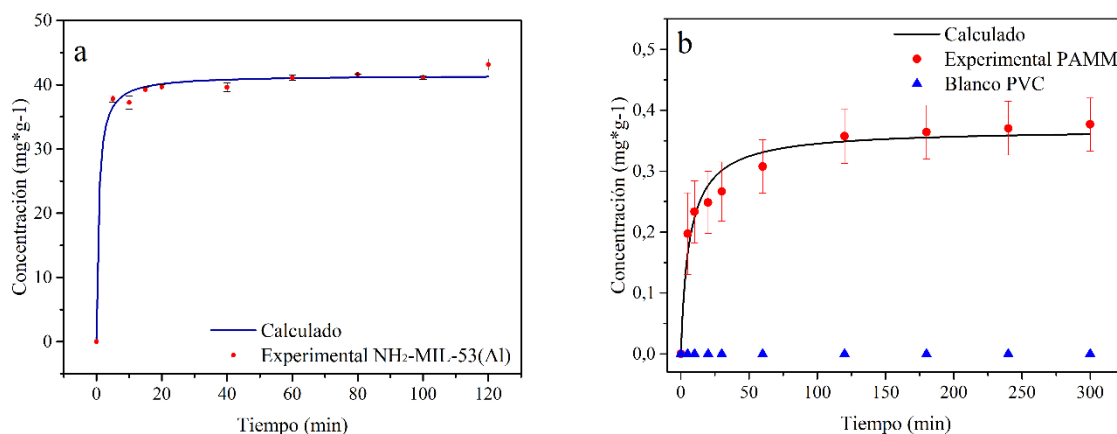


Figura 30. a. Cinética de adsorción usando el $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ en polvo. b. Cinética de adsorción usando el sistema PAMM

Además, se observa una diferencia significativa en el orden de magnitud entre la Figura 30a y 30b, que puede atribuirse a la diferencia en la cantidad de material activo que está removiendo el colorante. Por un lado, se usaron 5 mg de $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ en polvo que interactuaron directamente con el colorante y en contraste, la lámina PAMM tiene una cantidad de MOF menor. Teniendo en cuenta que el $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ es el único material capaz de remover el colorante en el sistema PAMM mediante el mismo mecanismo de remoción y que el PVC no tiene la capacidad de remover el índigo, se tuvo en cuenta la masa de colorante removido durante las pruebas del material, la masa del MOF en polvo y la masa de MOF anclada sobre los 65 mg de PVC, para decir que 1,4 mg de $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ es la masa anclada al PVC, es decir, el 2,15% del sistema PAMM.

Ajustando los datos experimentales con los modelos de pseudo primer y segundo orden (Tabla 5), se observa que el coeficiente de correlación más alto corresponde al modelo de pseudo segundo orden en ambos materiales, siendo X^2 $0,24 \pm 0,02$ para el MOF en polvo y $0,83 \pm 0,42$ para el PAMM. Así mismo, cuando se comparan los datos cinéticos obtenidos experimentalmente con respecto a los calculados hay una alta similitud con el modelo de pseudo segundo orden, lo que indica que la remoción del colorante se está llevando a cabo mediante una interacción química entre en MOF y el índigo carmín.¹²

Los valores de q_e calculados en la adsorción de índigo carmín usando el MOF en polvo y el PAMM fueron comparados con respecto a otros materiales empleados en la adsorción del mismo colorante (Tabla 6), en donde se observa que el MOF en polvo es superior frente a otros adsorbentes empleados en la remoción de índigo carmín. Por otro lado, el PAMM también es superior a algunos materiales,

como el carbón activado. Sin embargo, debido a la pequeña cantidad que fue anclada, resulta inferior al MOF en polvo.

Tabla 6. q_e Calculado de materiales empleados en adsorción de índigo carmín

Material	q_e cal (mg g ⁻¹)	Referencia
NH₂-MIL-53(Al)	41,48	Este trabajo
PAMM	16,33	Este trabajo
NH ₂ -MIL-101(Al)	38,91	43
Ni:FeO(OH)-NWs-AC	30,03	132
Carbón activado	9,68	39
Hidróxido de calcio	0,34	6
Nanopartículas de hidróxido bicapa de Mg/Fe mesoporoso	62,8	41
Materiales abrasivos esféricos hechos a partir de cascarilla de arroz	0,30	42

3.5. Mecanismo de adsorción

La película de PAMMC se analizó por espectroscopia Raman, donde se encontraron bandas que permiten asegurar que el MOF, el PVC modificado y el índigo carmín están interaccionando entre sí. De todas éstas podemos resaltar por debajo de 400 cm⁻¹ el estiramiento Al-O presente en el MOF, las bandas para N-C en 1200 cm⁻¹ presentes en el índigo carmín, C=C aromático presentes en el índigo carmín y el MOF alrededor de 1600 cm⁻¹ y estiramientos de las cadenas alifáticas C-H entre 2500-3000cm⁻¹ presentes en el PVC (Figura 28).¹³³ La presencia de señales características del índigo carmín en el sistema PAMM da una idea preliminar del mecanismo de remoción del colorante, ya que posiblemente es adsorbido por el MOF.

Por otro lado, la capacidad de adsorción se ve altamente influenciada por el área superficial del material adsorbente. Asumiendo que la adsorción del colorante se llevó a cabo en los microporos internos, en la superficie del material y en los macroporos formados por agregados sobrepuestos del MOF. Implicaría que el índigo carmín puede interactuar con el interior de los poros del MOF y la superficie del material. Dicha interacción ocurre entre el índigo carmín que es un colorante aniónico y los sitios electrodeficientes del MOF, los cuales corresponden a los grupos amino y los centros metálicos de aluminio. Sin embargo, en el caso del sistema PAMM la síntesis del MOF se lleva a

cabo de una manera más controlada, ya que los sitios sobre los que este puede crecer son limitados, por lo que el número de agregados es menor y por ende la adsorción del colorante disminuye en comparación con el MOF en polvo.

Las posibles interacciones del índigo carmín y el MOF podrían estar dadas por la influencia de los centros metálicos, la unidad ftálica y los grupos -NH_2 del MOF. Por un lado, se ha reportado que este MOF tiene un potencial Z de 0,03 mV que resulta ser ligeramente positivo por la presencia de aluminio en la estructura, lo que indicaría una preferencia por la adsorción de colorantes aniónicos (Figura 31a).⁶³ Adicionalmente, puede generarse una acumulación de enlaces π - π entre la unidad ftálica del MOF y el anillo bencénico del colorante,⁷⁵ lo que contribuiría con la adsorción química del índigo sobre la superficie del MOF. Sin embargo, se requiere una geometría de acercamiento entre moléculas muy específica para que suceda esto (Figura 31b). Por otro lado, el grupo -NH_2 puede formar enlaces de hidrógeno con la molécula del colorante (Figura 31c).^{43,75,134}

Finalmente, los pKa de los ácidos carboxílicos del *linker* son de $\sim 3,5$ y $4,4$, y el del ácido 2-acidobenzoico es de $\sim 5,0$, sin embargo, hay una compensación de cargas entre los carboxilatos desprotonados (-COO^-) y el amino protonado (-NH_3^+) a pH de $\sim 4 - 5$, en donde se acerca al punto isoelectrico.¹³⁵ Teniendo en cuenta que el -NH_2 es capaz de capturar un protón, formando -NH_3^+ ,¹¹¹ y su presencia a pH de $\sim 4 - 5$ como se mencionó anteriormente, se consideró esta interacción como la que mejor explica la adsorción del índigo carmín en el MOF (Figura 31c).

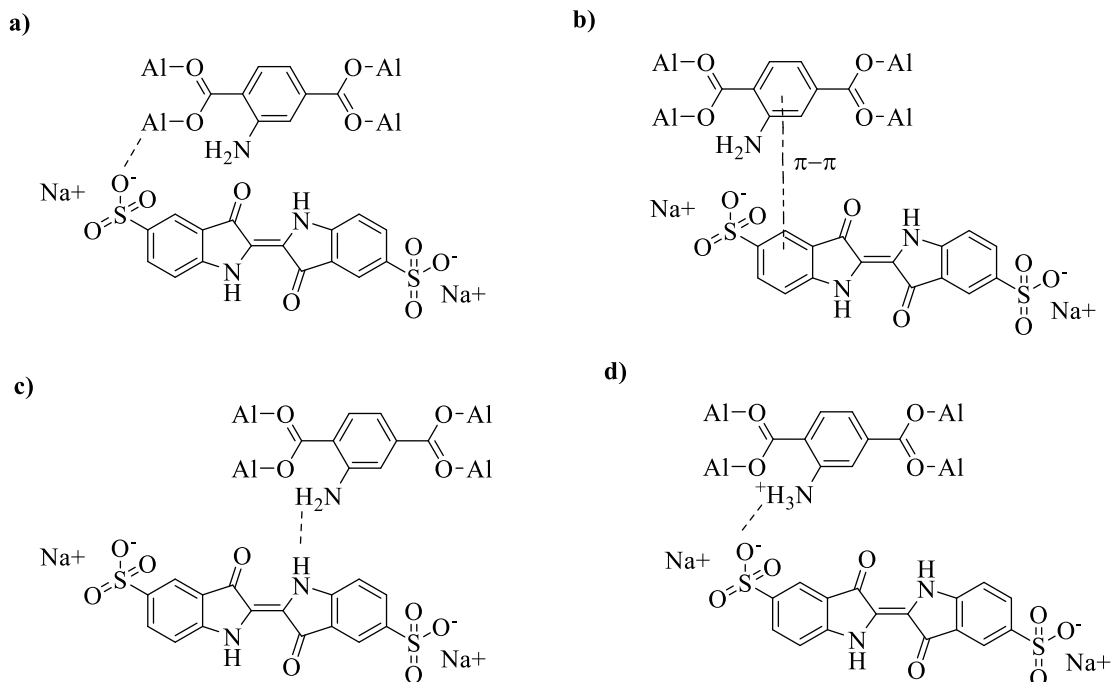


Figura 31. Interacciones entre el MOF y el índigo carmín. a) Interacción entre centros metálicos y el MOF. b) Interacción π - π entre la unidad ftálica del MOF y los anillos benzénicos del índigo carmín. c) Interacción por puentes de hidrógeno. d) Interacción por afinidad electrostática a pH ~4-5

El pH del agua en contacto con el MOF fue de $3,76 \pm 0,04$, lo que nos indica que el grupo amino del MOF se encontraba protonado; teniendo en cuenta que el índigo carmín es un colorante aniónico, se presenta una afinidad electrostática entre los $-\text{NH}_3^+$ del *linker* y el índigo, permitiendo que se llevara a cabo un proceso de intercambio electrostático entre el MOF y el colorante. Por esta razón no fue posible desorber el colorante mediante ultrasonido, ni con temperatura.

Ahora bien, es importante decir que en pH superiores a 5 el grupo amino del *linker* se presenta como $-\text{NH}_2$ neutro, acompañado de $-\text{COO}^-$ desprotonados,¹³⁵ por lo que se decidió elevar el pH del medio una vez el MOF hubiera adsorbido el colorante, usando una solución de 0,1 M de bicarbonato de sodio hasta pH 7. Donde se observó mediante UV-Vis que la señal a 610 nm correspondiente al índigo carmín volvía a aparecer y aumentaba a través del tiempo, esto constituye evidencia experimental de las interacciones electrostáticas mencionadas anteriormente (Figura 32). A pesar de esto, solo se desorbió una concentración de $2,56 \mu\text{M}$, es decir, el 0,05% después de 24 horas. Aun así, es importante tener en cuenta que el NH_2 -MIL-53(Al) no es estable en medios básicos, por lo que no es posible acelerar la reacción incrementando la basicidad del medio sin destruir el MOF.⁶⁰

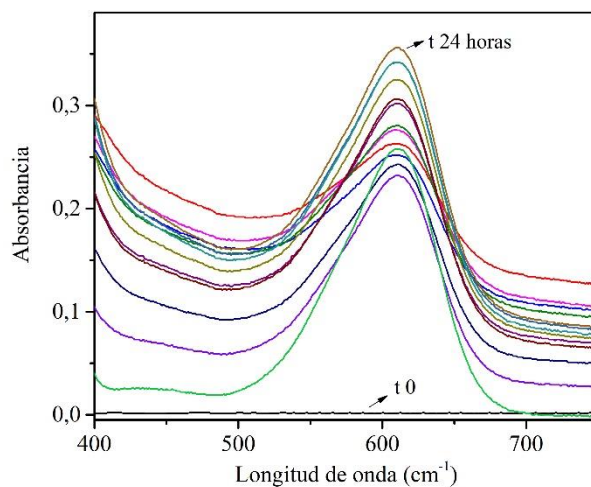


Figura 32. Espectro UV-Vis del experimento de desorción del índigo carmín adsorbido por el NH₂-MIL-53(Al)

Enseguida, se analizaron los espectros de los sobrenadantes en el tiempo 0 minutos y 120 minutos desde 200 cm⁻¹ hasta 800 cm⁻¹, los cuales fueron comparados con los espectros del índigo carmín y el *linker* del MOF, con el propósito de observar nuevas señales correspondientes a posibles subproductos generados. Inicialmente, el espectro del tiempo 0 minutos sólo cuenta con las bandas características del índigo carmín (286, 253 y 610 nm), mientras que el espectro del tiempo 120 minutos no se observan las bandas del índigo carmín, pero aparecen nuevas bandas en la región del UV, que corresponden al *linker* (218 y 250) que pudo quedarse ocluido en los poros del material y liberarse mientras estaba en contacto con el agua (Figura 33).

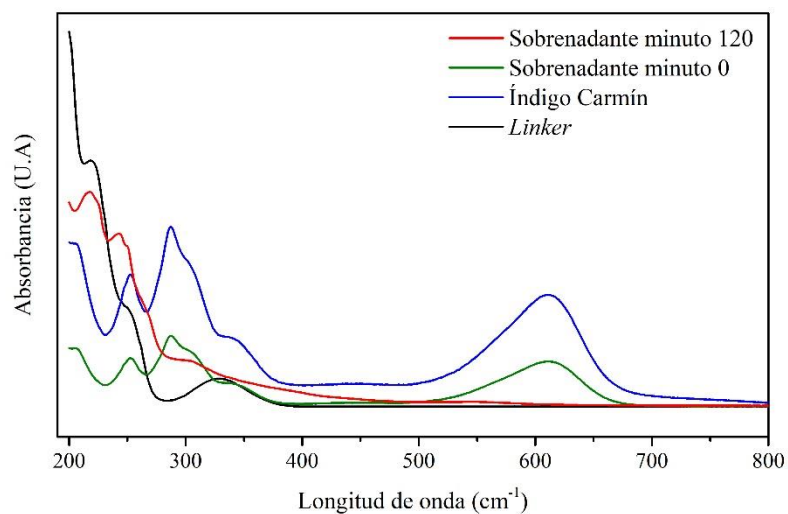


Figura 33. Comparación de los espectros UV-Vis de los sobrenadantes iniciales y finales de las pruebas de remoción usando el NH₂-MIL-53(Al), el índigo carmín y el *linker*

Por último, se propone realizar pruebas de carbono orgánico total (TOC por sus siglas en inglés), para verificar que el material sintetizado no induce procesos de degradación o rompimiento de las moléculas del índigo carmín y, cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC por sus siglas en inglés) acoplada a espectrometría de masas, para identificar productos de degradación generados a través de procesos fotocatalíticos que no logran ser detectados mediante UV-Vis.

4. Conclusiones

El MOF NH₂-MIL-53(Al), sintetizado a temperatura ambiente y empleando agua como solvente, exhibe una elevada estabilidad cuando es expuesto a condiciones acuosas.

Se establecieron las condiciones de síntesis necesarias para obtener un sistema MOF/PVC estable en medios acuosos denominado como PAMM, conformado con el copolímero PVC-g-ácido polimetacrílico y el MOF NH₂-MIL-53(Al).

Se sintetizó por primera vez el MOF NH₂-MIL-53(Al) sobre PVC, adicionalmente, también es la primera vez que se utiliza un MOF soportado sobre PVC para el tratamiento de aguas.

Tras evaluar la capacidad de remoción del NH₂-MIL-53(Al) en polvo y del nuevo sistema PAMM, se encontró que ambos materiales tienen actividad y son capaces de remover índigo carmín del medio acuoso en un 89% y 25%, respectivamente.

Se propuso un posible mecanismo de remoción del colorante basado en procesos de intercambio electrostático asociados a las características estructurales y químicas del MOF.

Los resultados de este trabajo demuestran el uso prometedor del NH₂-MIL-53(Al) mediante el sistema MOF/PVC en el tratamiento de aguas a gran escala. No solo por la implementación de un material versátil, estable en medios acuosos y prometedor en la remoción de contaminantes, como lo es el NH₂-MIL-53(Al), sino que también podría moldearse de acuerdo a las necesidades industriales, facilitando su manipulación y recuperación.

5. Recomendaciones

Es necesario realizar más isotermas de adsorción del colorante basadas en los datos obtenidos en las cinéticas de adsorción realizadas para determinar la capacidad de adsorción del material frente al índigo carmín. Así mismo, también se debe desarrollar una metodología para estimar la desorción del índigo carmín del MOF y la posible reusabilidad del material.

Por otro lado, se deben analizar los residuos obtenidos después de la remoción del índigo carmín usando el $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ en polvo y el sistema MOF/PVC mediante TOC y HPLC, para descartar o corroborar la existencia de procesos catalíticos responsables de la remoción del colorante en el medio acuoso y sus posibles productos de degradación.

Así mismo, es necesario calcular la cantidad de MOF que logra ser anclado y evaluar la composición del material para calcular cuánto monómero se polimerizó.

6. Anexos

6.1. Ajuste a modelos matemáticos de pseudo primer y pseudo segundo orden

tiempo	Absorbancia	Concentración	[] absorbida	q	t/q	q teorico	X ²	(y-y1) ²	
0	0,962	48,52426332	0	0	0	0	0	0	1298,16046
5	0,219	10,7494682	37,77479511	37,7747951	0,13236339	36,5448515	0,03671665	1,51276129	3,04433122
10	0,229	11,25787729	37,26638602	37,266386	0,26833834	38,8346005	0,05969028	2,45929674	1,52866545
15	0,19	9,275081854	39,24918146	39,2491815	0,38217358	39,6629731	0,00415581	0,1712235	10,3631685
20	0,182	8,868354585	39,65590873	39,6559087	0,50433846	40,0905546	0,00458526	0,18891702	13,1472583
40	0,186	9,071718219	39,4525451	39,4525451	1,01387629	40,7494965	0,04082631	1,68208306	11,7138566
60	0,154	7,444809143	41,07945417	41,0794542	1,46058416	40,973984	0,00026999	0,01112396	25,4970489
80	0,144	6,936400057	41,58786326	41,5878633	1,92363814	41,0871578	0,00608496	0,25070598	30,8899117
100	0,153	7,393968235	41,13029508	41,1302951	2,4312979	41,1553626	1,5252E-05	0,00062838	26,013072
120	0,114	5,411172798	43,11309052	43,1130905	2,78337736	41,2009585	0,08874184	3,65624886	50,1702575
						36,0299939	0,24108635	9,9329888	1470,52803

1/qe	0,0244	%removido	0,888485215
qe	41,4304617		
1/(k2*qe^2)	0,0052		
k2	0,03610918		
R^2	0,997		
X^2	0,24108635		

Figura suplementaria 1. Ajuste pseudo segundo orden, primera prueba usando NH2-MIL-53(AI)

tiempo	Absorbancia	Concentración	[] absorbida	q	-LOG((qe-q)/qe)	q teorico	X^2	(y-y1)^2	
0	0,962	48,52426332	0	0	0,0000	0,0000	0	0,0000	1298,0971
5	0,219	10,7494682	37,77479511	37,7747951	0,9072	37,3088	0,00537482	0,21716896	3,0474
10	0,229	11,25787729	37,26638602	37,266386	0,8677	40,1677	0,20832472	8,41733918	1,5308405
15	0,19	9,275081854	39,24918146	39,2491815	1,0476	40,3867	0,03202559	1,29399054	10,3688304
20	0,182	8,868354585	39,65590873	39,6559087	1,0959	40,4035	0,01383249	0,55890025	13,1536354
40	0,186	9,071718219	39,4525451	39,4525451	1,0711	40,4049	0,02244718	0,90697615	11,7198761
60	0,154	7,444809143	41,07945417	41,0794542	1,3263	40,4049	0,01126165	0,4550259	25,5059295
80	0,144	6,936400057	41,58786326	41,5878633	1,4513	40,4049	0,03463458	1,39940657	30,8997
100	0,153	7,393968235	41,13029508	41,1302951	1,3373	40,4049	0,01302319	0,52620078	26,022042
120	0,114	5,411172798	43,11309052	43,1130905	#jNUM!	40,4049	0,18152022	7,33430618	50,1827143
						36,0291	0,52244444	21,1093145	1470,52806

k1	0,5138
qe	40,4049
X^2	0,5224
R^2	0,9856

Figura suplementaria 2. Ajuste pseudo primer orden, primera prueba usando NH2-MIL-53(AI)

Tiempo	Absorbancia	Concentración	[] absorbida	q	t/q	q teorico	X^2	(y-y1)^2	
0	0,962	48,52426332	0	0	0	0	0	0	1297,641881
5	0,219	10,7494682	37,7747951	37,7747951	0,13236339	36,5101358	0,03881717	1,59936329	3,06949848
10	0,23	11,3087182	37,2155451	37,2155451	0,26870492	38,8165419	0,06220964	2,56319075	1,422648816
15	0,19	9,275081854	39,2491815	39,2491815	0,38217358	39,6514922	0,00392826	0,16185394	10,40955872
20	0,182	8,868354585	39,6559087	39,6559087	0,50433846	40,0825837	0,00441846	0,18205157	13,19950312
40	0,19	9,275081854	39,2491815	39,2491815	1,01912953	40,747088	0,05445606	2,24372413	10,40955872
60	0,154	7,444809143	41,0794542	41,0794542	1,46058416	40,9735129	0,0002724	0,01122356	25,56978493
80	0,144	6,936400057	41,5878633	41,5878633	1,92363814	41,0876716	0,00607225	0,25019174	30,96996595
100	0,153	7,393968235	41,1302951	41,1302951	2,4312979	41,1564726	1,6632E-05	0,00068526	26,08653985
120	0,113	5,360331889	43,1639314	43,1639314	2,78009894	41,2024682	0,0933764	3,84733817	50,99580536
						36,0227967	0,26356728	10,8596224	1469,774745

qe	41,43399658	%removido	0,88953296
k2	0,035791578		
R^2	0,9966		
X^2	0,263567279		

Figura suplementaria 3. Ajuste pseudo segundo orden, segunda prueba usando NH2-MIL-53(AI)

tiempo	Absorbancia	Concentración	[] absorbida	q	-LOG((qe-q)/qe)	q teorico	X^2	(y-y1)^2	
0	0,962	48,52426332	0	0	0,0000	0,0000	0	0,0000	1296,6331
5	0,219	10,7494682	37,77479511	37,7747951	0,9036	37,3087	0,00538103	0,21728057	3,11876702
10	0,23	11,3087182	37,21554512	37,2155451	0,8607	40,1455	0,21260426	8,58474272	1,4562531
15	0,19	9,275081854	39,24918146	39,2491815	1,0424	40,3612	0,0306259	1,23664247	10,5001239
20	0,182	8,868354585	39,65590873	39,6559087	1,0901	40,3776	0,01289974	0,52087811	13,3014605
40	0,19	9,275081854	39,24918146	39,2491815	1,0424	40,3790	0,03161147	1,27643871	10,5001239
60	0,154	7,444809143	41,07945417	41,0794542	1,3161	40,3790	0,01215156	0,49066774	25,711615
80	0,144	6,936400057	41,58786326	41,5878633	1,4375	40,3790	0,03619223	1,46140507	31,1260362
100	0,153	7,393968235	41,13029508	41,1302951	1,3268	40,3790	0,01397951	0,56447829	26,2297939
120	0,113	5,360331889	43,16393143	43,1639314		40,3790	0,19207938	7,75596905	51,1960203
						36,0088	0,54752508	22,1085027	1469,77329

k1	0,5153
qe	40,3790
X^2	0,5475
R^2	0,9850

Figura suplementaria 4. Ajuste pseudo primer orden, segunda prueba usando NH2-MIL-53(AI)

Tiempo	absorbancia	Concentración	[] absorbida	q	t/q	q teorico	X^2	(y-y1)^2	
0	0,962	48,52426332	0	0	0	0	0	0	1304,451139
5	0,218	10,6986273	37,825636	37,825636	0,13218548	36,5262402	0,04084375	1,68842947	0,167325188
10	0,23	11,3087182	37,2155451	37,2155451	0,26870492	38,8882753	0,06768531	2,798026123	7,678934589
15	0,19	9,275081854	39,2491815	39,2491815	0,38217358	39,7450026	0,00594693	0,245838628	13,16105206
20	0,182	8,868354585	39,6559087	39,6559087	0,50433846	40,1876796	0,00684056	0,282780217	16,56891625
40	0,173	8,410786407	40,1134769	40,1134769	0,9971711	40,8704985	0,01386306	0,573081692	22,59397788
60	0,154	7,444809143	41,0794542	41,0794542	1,46058416	41,1032905	1,3744E-05	0,000568168	24,86123568
80	0,143	6,885559148	41,6387042	41,6387042	1,92128938	41,2206837	0,00422705	0,174741086	26,04568709
100	0,153	7,393968235	41,1302951	41,1302951	2,4312979	41,2914421	0,00062818	0,025968368	26,77292436
120	0,113	5,360331889	43,1639314	43,1639314	2,78009894	41,3387495	0,08058514	3,331289098	27,26472325
						36,1171862	0,22063374	9,12072285	1469,565915

1/qe	0,0241	%removido	0,88953296
qe	41,5769217		
1/(k2*qe^2)	0,0105		
k2	0,03478826		
R^2	0,99379359		
X^2	0,22063374		

Figura suplementaria 5. Ajuste pseudo segundo orden, tercera prueba usando NH2-MIL-53(AI)

tiempo	Absorbancia	Concentración	[] absorbida	q	-LOG((qe-q)/qe)	q teorico	X^2	(y-y1)^2	
0	0,962	48,52426332	0	0	0,0000	0,0000	0	0,0000	1303,5851
5	0,218	10,6986273	37,82563602	37,825636	0,9077	37,3256	0,00617386	0,25003841	2,9599
10	0,23	11,3087182	37,21554512	37,2155451	0,8607	40,2508	0,22747513	9,21263212	1,23287641
15	0,19	9,275081854	39,24918146	39,2491815	1,0424	40,4800	0,03740702	1,51496609	9,88464811
20	0,182	8,868354585	39,65590873	39,6559087	1,0901	40,4980	0,01750874	0,70909538	12,6075649
40	0,173	8,410786407	40,11347691	40,1134769	1,1508	40,4995	0,00367967	0,14902492	16,0663203
60	0,154	7,444809143	41,07945417	41,0794542	1,3161	40,4995	0,00830455	0,33633011	24,7432499
80	0,143	6,885559148	41,63870417	41,6387042	1,4518	40,4995	0,03204367	1,2978	30,6197188
100	0,153	7,393968235	41,13029508	41,1302951	1,3268	40,4995	0,00982442	0,39788424	25,2516264
120	0,113	5,360331889	43,16393143	43,1639314		40,4995	0,17528896	7,0991	49,8257537
						36,1052	0,51770602	20,9668425	1476,77681

k1	0,5093
qe	40,4995
X^2	0,5177
R^2	0,9858

Figura suplementaria 6. Ajuste pseudo primer orden, tercera prueba usando NH2-MIL-53(AI)

Tiempo	Concentración	[] absorbida	q	t/q	q teorico	X^2	(y-y1)^2	
0	19,40	0,00	0	0	0	0	0	183,361892
5	16,00	3,4	11,33333333	0,44117647	9,74718712	0,14823185	2,5158598	14,3939157
10	15,70	3,7	12,33333333	0,81081081	12,4399452	0,00066968	0,0113661	1,21258272
20	15,50	3,9	13	1,53846154	14,4336679	0,12110225	2,05540367	0,79664434
30	15,30	4,1	13,6666667	2,19512195	15,2482702	0,14738399	2,5014696	2,91436658
60	14,90	4,5	15	4	16,1603206	0,07932519	1,34634395	6,86021946
120	14,30	5,1	17	7,05882353	16,6585218	0,00687038	0,11660735	9,71820303
180	14,20	5,2	17,33333333	10,3846154	16,8314859	0,01483879	0,25185083	10,8265174
240	14,10	5,3	17,6666667	13,5849057	16,9193219	0,03290767	0,55852419	11,4122578
300	14,00	5,4	18	16,6666667	16,9724649	0,06220831	1,05582834	11,7741378
					13,5411186	0,6135381	10,4132538	253,270737

1/qe	2,3863	%removido	0,27835052
qe	17,18841787		
1/(k2*qe^2)	15,337		
k2	0,015241532		
R^2	0,958884891		
X^2	0,613538097		

Figura suplementaria 7. Ajuste pseudo segundo orden, primera prueba usando PAMM

tiempo	Concentración	[] absorbida	q	-LOG((qe-q)/qe)	q teorico	X^2	(y-y1)^2	
0	19,40	0	0	0,0000	0,0000	0	0,0000	187,8200
5	16,00	3,4	11,33333333	0,4314	15,2275	0,99586186	15,1644795	5,6236
10	15,70	3,7	12,33333333	0,5019	15,2275	0,55006824	8,37616021	1,88076641
20	15,50	3,9	13	0,5563	15,2275	0,32583992	4,96172509	0,49666369
30	15,30	4,1	13,6666667	0,6185	15,2275	0,15998555	2,43617886	0,00144986
60	14,90	4,5	15	0,7782	15,2275	0,00339866	0,05175307	1,67768887
120	14,30	5,1	17	1,2553	15,2275	0,20632293	3,14178105	10,8587
180	14,20	5,2	17,33333333	1,4314	15,2275	0,29122085	4,4346	13,1666627
240	14,10	5,3	17,6666667	1,7324	15,2275	0,39071226	5,94956815	15,6968336
300	14,00	5,4	18		15,2275	0,50479715	7,6868	18,4492266
					13,7047	3,42820742	52,2030	255,6716

k1	4,3558
qe	15,2275
X^2	3,4282
R^2	0,7958

Figura suplementaria 8. Ajuste pseudo primer orden, primera prueba usando PAMM

Tiempo	Concentración	[] absorbida	q	t/q	q calculado	X^2	(y-y1)^2	
0	19,40	0,00	0		0	0	0	110,28424
5	17,00	2,4	8	0,625	6,35545885	0,19583771	2,70451559	17,1907379
10	16,70	2,7	9	1,11111111	8,75975537	0,0041794	0,05771748	3,03412839
20	16,50	2,9	9,66666667	2,06896552	10,8032038	0,09353499	1,29171673	0,09094658
30	16,30	3,1	10,33333333	2,90322581	11,7140784	0,13804918	1,90645699	1,47003037
60	15,90	3,5	11,6666667	5,14285714	12,7926976	0,0918137	1,26794572	5,24898935
120	15,30	4,1	13,6666667	8,7804878	13,4100907	0,00476693	0,06583124	8,45914162
180	15,20	4,2	14	12,8571429	13,6293477	0,0099481	0,13738316	9,78261568
240	15,10	4,3	14,33333333	16,744186	13,741687	0,02534727	0,35004542	10,497967
300	15,00	4,40	14,6666667	20,4545455	13,8099839	0,0531431	0,73390538	10,9452033
					10,5016303	0,61662039	8,51551771	177,004

1/qe	2,9158	%removido	0,22680412
qe	14,09009805		
1/(k2*qe^2)	24,938		
k2	0,011663337		
R^2	0,951890818		
X^2	0,616620394		

Figura suplementaria 9. Ajuste pseudo segundo orden, segunda prueba usando PAMM

tiempo	Concentración	[] absorbida	q	-LOG((qe-q)/qe)	q teorico	X^2	(y-y1)^2		
0	19,40	0	0	0,0000	0,0000	0	0,0000	108,6545	
5	17,00	2,40	8	0,3424	5,7604	0,38510529	5,01558957	5,8746	
10	16,70	2,7	9	0,4130	8,9731	5,5686E-05	0,00072526	2,02705792	
20	16,50	2,9	9,66666667	0,4674	11,7640	0,33774406	4,39875962	0,5732	
30	16,30	3,1	10,33333333	0,5295	12,6321	0,40572403	5,28412689	0,00817478	
60	15,90	3,5	11,66666667	0,6892	13,0122	0,13900015	1,81033014	1,5448472	
120	15,30	4,1	13,66666667	1,1663	13,0239	0,03171902	0,41310672	10,5165	
180	15,20	4,2	14	1,3424	13,0239	0,07314883	0,9527	12,7895795	
240	15,10	4,3	14,33333333	1,6435	13,0239	0,13164228	1,71450158	15,2848587	
300	15,00	4,4	14,66666667		13,0239	0,20719832	2,6985	18,0023601	
						10,4237	1,71133767	22,2884	175,2756

k1	0,1168
qe	13,0239
X^2	1,7113
R^2	0,8728

Figura suplementaria 10. Ajuste pseudo primer orden, segunda prueba usando PAMM

Tiempo	Concentración	[] absorbida	q	t/q	q teorico	X^2	(y-y1)^2		
0	19,40	0,00	0	#i DIV/0!	0	0	0	130,145971	
5	17,50	1,9	6,33333333	0,78947368	3,712975	0,382512731	6,86627781	59,2157755	
10	16,70	2,7	9	1,11111111	6,22250282	0,429765725	7,71449058	26,8909752	
20	16,50	2,9	9,66666667	2,06896552	9,3987036	0,004000133	0,0718042	4,03788975	
30	16,20	3,2	10,66666667	2,8125	11,3257307	0,024198016	0,43436541	0,00679355	
60	15,40	4	13,33333333	4,5	14,2467606	0,046480674	0,83434928	8,05768877	
120	14,65	4,75	15,83333333	7,57894737	16,3559497	0,015215653	0,2731279	24,4806854	
180	14,60	4,8	16	11,25	17,2049988	0,080890546	1,45202216	33,6034132	
240	14,55	4,85	16,16666667	14,8453608	17,6634603	0,124809706	2,2403911	39,1288601	
300	14,50	4,90	16,33333333	18,3673469	17,9504557	0,145683466	2,61508459	42,8017146	
						11,4081537	1,253556649	22,501913	368,369767

1/qe	2,9158	%removido	0,25257732
qe	19,1981816		
1/(k2*qe^2)	24,938		
k2	0,002497899		
R^2	0,938914876		
X^2	1,253556649		

Figura suplementaria 11. Ajuste pseudo segundo orden, tercera prueba usando PAMM

Tiempo	Concentración	[] absorbida	q	-LOG((qe-q)/qe)	q teorico	X^2	(y-y1)^2	
0	19,40	0	0	0,0000	0,0000	0	0,0000	123,2213
5	17,50	1,9	6,33333333	0,2131	3,9597	0,36555697	5,634109516	22,7260
10	16,70	2,7	9	0,3478	6,9021	0,2855625	4,401202795	4,412146334
20	16,50	2,9	9,66666667	0,3892	10,7132	0,0710676	1,095322146	2,055909485
30	16,20	3,2	10,6666667	0,4597	12,8177	0,30019638	4,626746063	0,188220879
60	15,40	4	13,33333333	0,7360	14,9756	0,17498341	2,696913881	4,985495707
120	14,65	4,75	15,83333333	1,5141	15,4000	0,01218261	0,18776322	22,3996
180	14,60	4,8	16	1,6902	15,4120	0,02242925	0,3457	24,00499276
240	14,55	4,85	16,1666667	1,9912	15,4124	0,03691418	0,568936021	25,66593355
300	14,50	4,9	16,33333333		15,4124	0,05502857	0,8481	27,38242989
					11,1005	1,32392146	20,4048	257,0421

k1	0,0594
qe	15,4124
X^2	1,3239
R^2	0,9206

Figura suplementaria 12. Ajuste pseudo primer orden, tercera prueba usando PAMM

Bibliografía

- (1) Saratale, R. G.; Saratale, G. D.; Chang, J. S.; Govindwar, S. P. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes : A Review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2011**, *42* (1), 138–157. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.006>.
- (2) Mamun, K.; Asw, R.; Fahmida, K. Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂: A Review. *Appl. Water Sci.* **2015**, *7* (4), 1569–1578. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>.
- (3) Katheresan, V.; Kansedo, J.; Lau, S. Y. Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6* (4), 4676–4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.
- (4) Vacchi, F. I.; Vendemiatti, J. A. de S.; da Silva, B. F.; Zanoni, M. V. B.; Umbuzeiro, G. de A. Quantifying the Contribution of Dyes to the Mutagenicity of Waters under the Influence of Textile Activities. *Sci. Total Environ.* **2017**, *601–602*, 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.103>.
- (5) Venegas Loaiza, A. Solamente 48,2% de Los Municipios Cuentan Con Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales. *La Republica*. March 16, 2018.
- (6) Ramesh, T. N.; Kirana, D. V.; Ashwini, A.; Manasa, T. R. Calcium Hydroxide as Low Cost Adsorbent for the Effective Removal of Indigo Carmine Dye in Water. *J. Saudi Chem. Soc.* **2017**, *21* (2), 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.03.001>.
- (7) Vidya Lekshmi, K. P.; Yesodharan, S.; Yesodharan, E. P. MnO₂ Efficiently Removes Indigo Carmine Dyes from Polluted Water. *Heliyon* **2018**, *4* (11). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00897>.
- (8) Salgot, M.; Folch, M.; Unit, S. S. Wastewater Treatment and Water Reuse. *Curr. Opin.*

- Environ. Sci. Heal.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.03.005>.
- (9) Sood, S.; Kumar, S.; Umar, A.; Kaur, A.; Kumar, S.; Kumar, S. TiO₂ Quantum Dots for the Photocatalytic Degradation of Indigo Carmine Dye. *J. Alloys Compd.* **2015**, *650*, 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.164>.
- (10) Baumer, J. D.; Valério, A.; Guelli, S. M. A.; Souza, U. De; Erzinger, G. S.; Jr, A. F.; Augusto, A.; Souza, U. De. Toxicity of Enzymatically Decolored Textile Dyes Solution by Horseradish Peroxidase. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *360*, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.102>.
- (11) Basheer, A. A. New Generation Nano-Adsorbents for the Removal of Emerging Contaminants in Water. *J. Mol. Liq.* **2018**, *261*, 583–593. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.021>.
- (12) Guan, Y.; Xia, M.; Wang, X.; Cao, W.; Marchetti, A. Water-Based Preparation of Nano-Sized NH₂-MIL-53(Al) Frameworks for Enhanced Dye Removal. *Inorganica Chem. Acta* **2019**, *484*, 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.036>.
- (13) Kumar, P.; Bansal, V.; Kim, K.; Kwon, E. E. Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Futuristic Options for Wastewater Treatment. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *62*, 130–145. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.051>.
- (14) Jiang, D.; Chen, M.; Wang, H.; Zeng, G.; Huang, D.; Cheng, M.; Liu, Y.; Xue, W.; Wang, Z. W. The Application of Different Typological and Structural MOFs-Based Materials for the Dyes Adsorption. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 471–483. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.11.002>.
- (15) Mirkovic, I.; Lei, L.; Ljubic, D.; Zhu, S. Crystal Growth of Metal-Organic Framework-5 around Cellulose-Based Fibers Having a Necklace Morphology. *ACS Omega* **2019**, *4* (1), 169–175. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02332>.
- (16) Bao, T.; Su, Y.; Zhang, N.; Gao, Y.; Wang, S. Hydrophilic Carboxyl Cotton for in Situ Growth of UiO-66 and Its Application as Adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (44), 20331–20339. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05172>.
- (17) Neufeld, M. J.; Harding, J. L.; Reynolds, M. M. Immobilization of Metal-Organic Framework Copper(II) Benzene-1,3,5-Tricarboxylate (CuBTC) onto Cotton Fabric as a Nitric Oxide Release Catalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (48), 26742–26750.

<https://doi.org/10.1021/acsami.5b08773>.

- (18) Ma, K.; Wang, Y.; Chen, Z.; Islamoglu, T.; Lai, C.; Wang, X.; Fei, B.; Farha, O. K.; Xin, J. H. Facile and Scalable Coating of Metal-Organic Frameworks on Fibrous Substrates by a Coordination Replication Method at Room Temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 22714–22721. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b04780>.
- (19) Hsiue, G. H.; Liu, Y. L.; Liao, H. H. Metal-Catalyzed Living Radical Graft Copolymerization of Olefins Initiated from the Structural Defects of Poly(Vinyl Chloride). *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (7), 1120–1135. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20010401\)39:7<1120::AID-POLA1089>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20010401)39:7<1120::AID-POLA1089>3.0.CO;2-Z).
- (20) Zhang, C.; Mu, Y.; Zhang, W.; Zhao, S.; Wang, Y. PVC-Based Hybrid Membranes Containing Metal-Organic Frameworks for Li⁺/Mg²⁺ Separation. *J. Memb. Sci.* **2020**, *596*, 117724. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117724>.
- (21) Neufeld, M. J.; Ware, B. R.; Lutzke, A.; Khetani, S. R.; Reynolds, M. M. Water-Stable Metal-Organic Framework/Polymer Composites Compatible with Human Hepatocytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (30), 19343–19352. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b05948>.
- (22) Behboudi, A.; Jafarzadeh, Y.; Yegani, R. Chemical Engineering Research and Design Preparation and Characterization of TiO₂ Embedded PVC Ultrafiltration Membranes. *Chem. Eng. Res. Des.* **2016**, *114*, 96–107. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.07.027>.
- (23) Linda, T.; Muthupoongodi, S.; Shajan, X. S.; Balakumar, S. Photocatalytic Degradation of Congo Red and Crystal Violet Dyes on Cellulose / PVC / ZnO Composites under UV Light Irradiation. *Mater. Today Proc.* **2016**, *3* (6), 2035–2041. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.106>.
- (24) Mallakpour, S.; Shamsaddinimotlagh, S. Ultrasonics - Sonochemistry Ultrasonic-Promoted Rapid Preparation of PVC / TiO₂ -BSA Nanocomposites: Characterization and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Ultrason. - Sonochemistry* **2018**, *41* (September 2017), 361–374. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.052>.
- (25) Xu, S.; Ni, Y. NH₂-MIL-53(Al) Nanocrystals: A Fluorescent Probe for the Fast Detection of Aromatic Nitro-Compounds and Ions in Aqueous Systems. *Analyst* **2019**, *144* (5), 1687–1695. <https://doi.org/10.1039/c8an01976b>.
- (26) Martínez, F.; Orcajo, G.; Briones, D.; Leo, P.; Calleja, G. Catalytic Advantages of NH₂-

- Modified MIL-53(Al) Materials for Knoevenagel Condensation Reaction. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *246*, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.011>.
- (27) Sánchez-Sánchez, M.; Getachew, N.; Díaz, K.; Díaz-García, M.; Chebude, Y.; Díaz, I. Synthesis of Metal–Organic Frameworks in Water at Room Temperature: Salts as *Linker* Sources. *Green Chem.* **2015**, *17* (3), 1500–1509. <https://doi.org/10.1039/C4GC01861C>.
- (28) Cheng, X.; Zhang, A.; Hou, K.; Liu, M.; Wang, Y.; Song, C.; Zhang, G.; Guo, X. Size- and Morphology-Controlled NH₂-MIL-53 (Al) Prepared in DMF-Water Mixed Solvents. *RSC Publ.* **2013**, *42*, 13698–13705. <https://doi.org/10.1039/c3dt51322j>.
- (29) Garzón, J. E. Industria Textil Colombiana 2018: telas inteligentes y tendencias ecológicas.
- (30) Superintendencia de sociedades. *Desempeño Del Sector Textil-Confección Informe*; 2018.
- (31) Corporativo, S. web. Fabricato, nuestro compromiso ambiental <https://www.fabricato.com/images/presentaciones-trimestrales/presentacion-corporativa-2018-espanol-final.pdf>.
- (32) Corporativo, S. web. Coltejer, responsabilidad ambiental.
- (33) Ambiente, M. de A. y D. S. *Resolución 0631 de 2015*; 2015.
- (34) Radio, C. Cueros Vélez Reconoce Que Tiñó El Río Medellín Por Contingencia. 2014.
- (35) Escobar, P. M. En Ocho Días, El Río Medellín Cambió de Color Cinco Veces. *EL Tiempo*. 2013.
- (36) Tyner Chair, T.; Francis, J. *Indigo Carmine Shortage*; ASC publications, 2017; Vol. Part 4, p A-B. <https://doi.org/10.1021/acsreagents.4173>.
- (37) Meyer, R. química. Hoja de Datos de Seguridad - Indigo Carmín. **2009**, 1–4.
- (38) Almoisheer, N.; Alseroury, F. A.; Kumar, R.; Aslam, M.; Barakat, M. A. Adsorption and Anion Exchange Insight of Indigo Carmine onto CuAl-LDH/SWCNTs Nanocomposite: Kinetic, Thermodynamic and Isotherm Analysis. *RSC Adv.* **2019**, *9* (1), 560–568. <https://doi.org/10.1039/C8RA09562K>.
- (39) Harrache, Z.; Abbas, M.; Aksil, T.; Trari, M. Thermodynamic and Kinetics Studies on Adsorption of Indigo Carmine from Aqueous Solution by Activated Carbon. *Microchem. J.* **2019**, *144*, 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.004>.

-
- (40) Geyikçi, F. Factorial Design Analysis for Adsorption of Indigo Carmine onto Montmorillonite-Evaluation of the Kinetics and Equilibrium Data. *Prog. Org. Coatings* **2016**, *98*, 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.019>.
- (41) Ahmed, M. A.; brick, A. A.; Mohamed, A. A. A. An Efficient Adsorption of Indigo Carmine Dye from Aqueous Solution on Mesoporous Mg/Fe Layered Double Hydroxide Nanoparticles Prepared by Controlled Sol-Gel Route. *Chemosphere* **2017**, *174*, 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.147>.
- (42) Arenas, C. N.; Vasco, A.; Betancur, M.; Martínez, J. D. Removal of Indigo Carmine (IC) from Aqueous Solution by Adsorption through Abrasive Spherical Materials Made of Rice Husk Ash (RHA). *Process Saf. Environ. Prot.* **2017**, *106* (1c), 224–238. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.01.013>.
- (43) Liu, H.; Chen, L.; Ding, J. Adsorption Behavior of Magnetic Amino-Functionalized Metal-Organic Framework for Cationic and Anionic Dyes from Aqueous Solution. *RSC Adv.* **2016**, *6* (54), 48884–48895. <https://doi.org/10.1039/c6ra07567c>.
- (44) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* (80-.). **2013**, *341* (6149). <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- (45) Gao, Q.; Xu, J.; Bu, X. H. Recent Advances about Metal–Organic Frameworks in the Removal of Pollutants from Wastewater. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *378*, 17–31. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.015>.
- (46) Shi, Y.; Yang, A. F.; Cao, C. S.; Zhao, B. Applications of MOFs: Recent Advances in Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *390*, 50–75. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.03.012>.
- (47) Qiu, J.; Zhang, X.; Feng, Y.; Zhang, X.; Wang, H.; Yao, J. Modified Metal-Organic Frameworks as Photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *231* (2010), 317–342. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.039>.
- (48) Nouri, F.; Rostamizadeh, S.; Azad, M. Post-Synthetic Modification of IRMOF-3 with an Iminopalladacycle Complex and Its Application as an Effective Heterogeneous Catalyst in Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction in H₂O/EtOH Media at Room Temperature. *Mol. Catal.* **2017**, *443*, 286–293. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.019>.

- (49) Phan, N. T. S.; Nguyen, T. T.; Luu, Q. H.; Nguyen, L. T. L. Paal-Knorr Reaction Catalyzed by Metal-Organic Framework IRMOF-3 as an Efficient and Reusable Heterogeneous Catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, *363–364*, 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.06.007>.
- (50) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal–Organic Framework Materials as Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1450. <https://doi.org/10.1039/b807080f>.
- (51) Rostamnia, S.; Alamgholiloo, H.; Liu, X. Pd-Grafted Open Metal Site Copper-Benzene-1,4-Dicarboxylate Metal Organic Frameworks (Cu-BDC MOFTMs) as Promising Interfacial Catalysts for Sustainable Suzuki Coupling. **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.021>.
- (52) Hu, M. L.; Safarifard, V.; Doustkhah, E.; Rostamnia, S.; Morsali, A.; Nouruzi, N.; Beheshti, S.; Akhbari, K. Taking Organic Reactions over Metal-Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018, pp 111–127. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.057>.
- (53) Chen, Y.-Z.; Zhang, R.; Jiao, L.; Jiang, H.-L. Metal-Organic Framework-Derived Porous Materials for Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *362*, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.008>.
- (54) Rostamnia, S.; Xin, H. Basic Isorecticular Metal-Organic Framework (IRMOF-3) Porous Nanomaterial as a Suitable and Green Catalyst for Selective Unsymmetrical Hantzsch Coupling Reaction. *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28* (5), 359–363. <https://doi.org/10.1002/aoc.3136>.
- (55) Liang, J.; Liang, Z.; Zou, R.; Zhao, Y. Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (30), 1–21. <https://doi.org/10.1002/adma.201701139>.
- (56) Rostamnia, S.; Morsali, A. Size-Controlled Crystalline Basic Nanoporous Coordination Polymers of Zn₄O(H₂N-TA)₃: Catalytically Study of IRMOF-3 as a Suitable and Green Catalyst for Selective Synthesis of Tetrahydro-Chromenes. *Inorganica Chim. Acta* **2014**. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.12.002>.
- (57) Li, W.; Liu, J.; Zhao, D. Mesoporous Materials for Energy Conversion and Storage Devices. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (6). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.23>.

-
- (58) Cheng-Xiong Yang, Hu-Bo Ren, and X.-P. Y. Fluorescent Metal–Organic Framework MIL-53(Al) for Highly Selective and Sensitive Detection of Fe³⁺ in Aqueous Solution. *Anal. Chem.* **2013**, *85* (15), 7441–7446. <https://doi.org/10.1021/ac401387z>.
- (59) 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). **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.092>.
- (60) Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P.; et al. Stable Metal-Organic Framework: Design, Synthesis and Applications. *Advanced Materials*. 2018, pp 1–35. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>.
- (61) Ma, K.; Islamoglu, T.; Chen, Z.; Li, P.; Wasson, M. C.; Chen, Y.; Wang, Y.; Peterson, G. W.; Xin, J. H.; Farha, O. K. Scalable and Template-Free Aqueous Synthesis of Zirconium-Based Metal-Organic Framework Coating on Textile Fiber. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (39), 15626–15633. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07301>.
- (62) Arstad, B.; Fjellvåg, H.; Kongshaug, K. O.; Swang, O.; Blom, R. Amine Functionalised Metal Organic Frameworks (MOFs) as Adsorbents for Carbon Dioxide. *Adsorption* **2008**, *14* (6), 755–762. <https://doi.org/10.1007/s10450-008-9137-6>.
- (63) Amirilargani, M.; Merlet, R. B.; Hedayati, P.; Nijmeijer, A.; Winnubst, L.; De Smet, L. C. P. M.; Sudhölter, E. J. R. MIL-53(Al) and NH₂-MIL-53(Al) Modified α -Alumina Membranes for Efficient Adsorption of Dyes from Organic Solvents. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (28), 4119–4122. <https://doi.org/10.1039/c9cc01624d>.
- (64) Robotjazi, H.; Weinberg, D.; Swearer, D. F.; Jacobson, C.; Zhang, M.; Tian, S.; Zhou, L.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Metal-Organic Frameworks Tailor the Properties of Aluminum Nanocrystals. *Sci. Adv.* **2019**, *5* (2), 1–11. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav5340>.
- (65) Rasool, H.; Hassan, Z.; Shang, J.; Wang, S. Synthesis, Characterization, and CO₂adsorption of Three Metal-Organicframeworks (MOFs): MIL-53, MIL-96, and Amino-MIL-53. *Polyhedron* **2016**, *120*, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.034>.
- (66) Rostamnia, S.; Morsali, A. Basic Isorecticular Nanoporous Metal–Organic Framework for Biginelli and Hantzsch Coupling: IRMOF-3 as a Green and Recoverable Heterogeneous Catalyst in Solvent-Free Conditions. *RSC Adv.* **2014**, *4* (21), 10514. <https://doi.org/10.1039/c3ra46709k>.

- (67) Boulé, R.; Roland, C.; Pollés, L. Le; Audebrand, N.; Ghoufi, A. Thermal and Guest-Assisted Structural Transition in the NH₂-MIL-53 (Al) Metal Organic Framework: A Molecular Dynamics Simulation Investigation. *Nanomaterials* **2018**, *8* (7), 531. <https://doi.org/10.3390/nano8070531>.
- (68) Seoane, B.; Téllez, C.; Coronas, J.; Staudt, C. NH₂-MIL-53 (Al) and NH₂-MIL-101 (Al) in Sulfur-Containing Copolyimide Mixed Matrix Membranes for Gas Separation. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *111*, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.034>.
- (69) Gascon, J.; Aktay, U.; Hernandez-Alonso, M. D.; van Klink, G. P. M.; Kapteijn, F. Amino-Based Metal-Organic Frameworks as Stable, Highly Active Basic Catalysts. *J. Catal.* **2009**, *261* (1), 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.010>.
- (70) Bunchuay, T.; Ketkaew, R.; Chotmongkolsap, P.; Chutimasakul, T.; Kanarat, J.; Tantirungrotechai, Y.; Tantirungrotechai, J. Microwave-Assisted One-Pot Functionalization of Metal-Organic Framework MIL-53(Al)-NH₂ with Copper(II) Complexes and Its Application in Olefin Oxidation. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (24), 6069–6079. <https://doi.org/10.1039/c7cy01941f>.
- (71) Nguyen, J. G.; Cohen, S. M. Moisture-Resistant and Superhydrophobic Metal–Organic Frameworks Obtained via Postsynthetic Modification. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (13), 4560–4561. <https://doi.org/10.1021/ja100900c>.
- (72) Valero, M.; Zornoza, B.; Téllez, C.; Coronas, J. Mixed Matrix Membranes for Gas Separation by Combination of Silica MCM-41 and MOF NH₂-MIL-53(Al) in Glassy Polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *192*, 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.018>.
- (73) Mubashir, M.; Yeong, Y. F.; Lau, K. K.; Chew, T. L.; Norwahyu, J. Efficient CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ Separation Using NH₂-MIL-53(Al)/Cellulose Acetate (CA) Mixed Matrix Membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *199*, 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.038>.
- (74) Fang, J.; Zhao, G.; Dong, X.; Li, X.; Miao, J.; Wei, Q.; Cao, W. Ultrasensitive Electrochemiluminescence Immunosensor for the Detection of Amyloid- β Proteins Based on Resonance Energy Transfer between g-C₃N₄ and Pd NPs Coated NH₂-MIL-53. *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *142* (June), 111517. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111517>.
- (75) Li, C.; Xiong, Z.; Zhang, J.; Wu, C. The Strengthening Role of the Amino Group in Metal-

- Organic Framework MIL-53 (Al) for Methylene Blue and Malachite Green Dye Adsorption. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60* (11), 3414–3422. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00692>.
- (76) Abdelhameed, R. M.; El-Deib, H. R.; El-Dars, F. M. S. E.; Ahmed, H. B.; Emam, H. E. Applicable Strategy for Removing Liquid Fuel Nitrogenated Contaminants Using MIL-53-NH₂@Natural Fabric Composites. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (44), 15054–15065. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03936>.
- (77) Zornoza, B.; Martinez-Joaristi, A.; Serra-Crespo, P.; Tellez, C.; Coronas, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Functionalized Flexible MOFs as Fillers in Mixed Matrix Membranes for Highly Selective Separation of CO₂ from CH₄ at Elevated Pressures. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (33), 9522–9524. <https://doi.org/10.1039/c1cc13431k>.
- (78) Tanh Jeazet, H. B.; Staudt, C.; Janiak, C. Metal-Organic Frameworks in Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (46), 14003–14027. <https://doi.org/10.1039/c2dt31550e>.
- (79) Rodenas, T.; Van Dalen, M.; Serra-Crespo, P.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Mixed Matrix Membranes Based on NH₂-Functionalized MIL-Type MOFs: Influence of Structural and Operational Parameters on the CO₂/CH₄ Separation Performance. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *192*, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.049>.
- (80) Ahmadijokani, F.; Ahmadipouya, S.; Molavi, H.; Arjmand, M. Amino-Silane-Grafted NH₂-MIL-53(Al)/Polyethersulfone Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *Dalt. Trans.* **2019**, *48* (36), 13555–13566. <https://doi.org/10.1039/c9dt02328c>.
- (81) Rodenas, T.; Van Dalen, M.; García-Pérez, E.; Serra-Crespo, P.; Zornoza, B.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Visualizing MOF Mixed Matrix Membranes at the Nanoscale: Towards Structure-Performance Relationships in CO₂/CH₄ Separation over NH₂-MIL-53(Al)@PI. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (2), 249–256. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203462>.
- (82) Sachdeva, S.; Soccol, D.; Gravesteijn, D. J.; Kapteijn, F.; Sudhölter, E. J. R.; Gascon, J.; De Smet, L. C. P. M. Polymer-Metal Organic Framework Composite Films as Affinity Layer for Capacitive Sensor Devices. *ACS Sensors* **2016**, *1* (10), 1188–1192. <https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00295>.
- (83) Sachdeva, S.; Koper, S. J. H.; Sabetghadam, A.; Soccol, D.; Gravesteijn, D. J.; Kapteijn, F.; Sudhölter, E. J. R.; Gascon, J.; De Smet, L. C. P. M. Gas Phase Sensing of Alcohols by Metal Organic Framework-Polymer Composite Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*

- (29), 24926–24935. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02630>.
- (84) Kertik, A.; Khan, A. L.; Vankelecom, I. F. J. Mixed Matrix Membranes Prepared from Non-Dried MOFs for CO₂/CH₄ Separations. *RSC Adv.* **2016**, *6* (115), 114505–114512. <https://doi.org/10.1039/c6ra23013j>.
- (85) Chen, X. Y.; Hoang, V. T.; Rodrigue, D.; Kaliaguine, S. Optimization of Continuous Phase in Amino-Functionalized Metal-Organic Framework (MIL-53) Based Co-Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *RSC Adv.* **2013**, *3* (46), 24266–24279. <https://doi.org/10.1039/c3ra43486a>.
- (86) Tien-Binh, N.; Vinh-Thang, H.; Chen, X. Y.; Rodrigue, D.; Kaliaguine, S. Polymer Functionalization to Enhance Interface Quality of Mixed Matrix Membranes for High CO₂/CH₄ Gas Separation. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (29), 15202–15213. <https://doi.org/10.1039/c5ta01597a>.
- (87) Sabetghadam, A.; Liu, X.; Benzaqui, M.; Gkaniatsou, E.; Orsi, A.; Lozinska, M. M.; Sicard, C.; Johnson, T.; Steunou, N.; Wright, P. A.; et al. Influence of Filler Pore Structure and Polymer on the Performance of MOF-Based Mixed-Matrix Membranes for CO₂ Capture. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (31), 7949–7956. <https://doi.org/10.1002/chem.201800253>.
- (88) Abedini, R.; Omidkhah, M.; Dorosti, F. Highly Permeable Poly(4-Methyl-1-Pentyne)/NH₂-MIL 53 (Al) Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation. *RSC Adv.* **2014**, *4* (69), 36522–36537. <https://doi.org/10.1039/c4ra07030e>.
- (89) Burmann, P.; Zornoza, B.; Téllez, C.; Coronas, J. Mixed Matrix Membranes Comprising MOFs and Porous Silicate Fillers Prepared via Spin Coating for Gas Separation. *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *107*, 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.12.001>.
- (90) Zhao, Y.; Zhao, D.; Kong, C.; Zhou, F.; Jiang, T.; Chen, L. Design of Thin and Tubular MOFs-Polymer Mixed Matrix Membranes for Highly Selective Separation of H₂ and CO₂. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *220* (July 2018), 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.037>.
- (91) Luo, X.; Li, G.; Hu, Y. In-Tube Solid-Phase Microextraction Based on NH₂-MIL-53(Al)-Polymer Monolithic Column for Online Coupling with High-Performance Liquid Chromatography for Directly Sensitive Analysis of Estrogens in Human Urine. *Talanta* **2017**, *165*, 377–383. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.050>.

-
- (92) Mubashir, M.; Yeong, Y. F.; Chew, T. L.; Lau, K. K. Optimization of Spinning Parameters on the Fabrication of NH₂-MIL-53(Al)/Cellulose Acetate (CA) Hollow Fiber Mixed Matrix Membrane for CO₂ Separation. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *215* (December 2018), 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.086>.
- (93) Mubashir, M.; Yin fong, Y.; Leng, C. T.; Keong, L. K.; Jusoh, N. Study on the Effect of Process Parameters on CO₂/CH₄ Binary Gas Separation Performance over NH₂-MIL-53(Al)/Cellulose Acetate Hollow Fiber Mixed Matrix Membrane. *Polym. Test.* **2020**, *81* (October 2019), 106223. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106223>.
- (94) Ahmadi Feijani, E.; Tavasoli, A.; Mahdavi, H. Improving Gas Separation Performance of Poly(Vinylidene Fluoride) Based Mixed Matrix Membranes Containing Metal-Organic Frameworks by Chemical Modification. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (48), 12124–12134. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02549>.
- (95) Li, Q.; Duan, J.; Jin, W. Efficient CO₂/N₂ Separation by Mixed Matrix Membrane with Amide Functionalized Porous Coordination Polymer Filler. *Chinese Chem. Lett.* **2018**, *29* (6), 854–856. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2017.11.008>.
- (96) Feijani, E. A.; Mahdavi, H.; Tavasoli, A. Poly(Vinylidene Fluoride) Based Mixed Matrix Membranes Comprising Metal Organic Frameworks for Gas Separation Applications. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *96*, 87–102. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.02.009>.
- (97) Dai, Z.; Lee, D. T.; Shi, K.; Wang, S.; Barton, H. F.; Zhu, J.; Yan, J.; Ke, Q.; Parsons, G. N. Fabrication of a Freestanding Metal Organic Framework Predominant Hollow Fiber Mat and Its Potential Applications in Gas Separation and Catalysis. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (7), 3803–3813. <https://doi.org/10.1039/c9ta11701f>.
- (98) Zhang, Q.; Xia, G.; Liang, J.; Zhang, X.; Jiang, L.; Zheng, Y. UHPLC-MS / MS for Detection of Trace Sulfonamides in Food Samples. **2020**, *53*, 1–15.
- (99) Wu, G.; Jiang, M.; Zhang, T.; Jia, Z. Tunable Pervaporation Performance of Modified MIL-53(Al)-NH₂/Poly(Vinyl Alcohol) Mixed Matrix Membranes. *J. Memb. Sci.* **2016**, *507*, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.01.048>.
- (100) Xie, L.; Liu, S.; Han, Z.; Jiang, R.; Zhu, F.; Xu, W.; Su, C.; Ouyang, G. Amine-Functionalized MIL-53(Al)-Coated Stainless Steel Fiber for Efficient Solid-Phase Microextraction of Synthetic Musks and Organochlorine Pesticides in Water Samples. *Anal. Bioanal. Chem.* **2017**, *409* (22), 5239–5247. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0472-x>.

-
- (101) Titow, M. V. PVC Technology. *Springer Sci. Bus. Media* **2012**.
- (102) Moulay, S. Chemical Modification of Poly(Vinyl Chloride)-Still on the Run. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (3), 303–331. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.001>.
- (103) Wypych, G. *PVC Degradation and Stabilization*, 3rd ed.; 2015; Vol. 1. <https://doi.org/10.1016/b978-1-895198-85-0.50003-0>.
- (104) Taha, T. A.; Azab, A. A. Thermal, Optical, and Dielectric Investigations of PVC/La_{0.95}Bi_{0.05}FeO₃ Nanocomposites. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1178*, 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.018>.
- (105) Hibbard, H. A. J.; Burnley, M. J.; Rubin, H. N.; Miera, J. A.; Reynolds, M. M. Porphyrin-Based Metal-Organic Framework and Polyvinylchloride Composites for Fluorescence Sensing of Divalent Cadmium Ions in Water. *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *115*, 107861. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107861>.
- (106) Park, J. T.; Moon, J.; Choi, G. H.; Lim, S. M.; Kim, J. H. Facile Graft Copolymer Template Synthesis of Mesoporous Polymeric Metal-Organic Frameworks to Produce Mesoporous TiO₂: Promising Platforms for Photovoltaic and Photocatalytic Applications. *J. Ind. Eng. Chem.* **2020**, *84* (2019), 384–392. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.01.025>.
- (107) Zárate, A.; Peralta, R. A.; Bayliss, P. A.; Howie, R.; Sánchez-Serratos, M.; Carmona-Monroy, P.; Solis-Ibarra, D.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. CO₂ Capture under Humid Conditions in NH₂-MIL-53(Al): The Influence of the Amine Functional Group. *RSC Adv.* **2016**, *6* (12), 9978–9983. <https://doi.org/10.1039/c5ra26517g>.
- (108) Vargas Rodríguez, H. Estudio de La Estabilidad Fisicoquímica de Redes Metal-Orgánicas En Medio Acuoso, Universidad Nacional de Colombia, 2019.
- (109) Nanda, A. K.; Matyjaszewski, K. Effect of [PMDETA]/[Cu(I)] Ratio, Monomer, Solvent, Counterion, Ligand, and Alkyl Bromide on the Activation Rate Constants in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2003**, *36* (5), 1487–1493. <https://doi.org/10.1021/ma0340107>.
- (110) Kreutzer, J. New Method Breathes Life into ATRP. *Nature Reviews Chemistry*. 2018, p 0111. <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0111>.
- (111) Chen, Q.; He, Q.; Lv, M.; Xu, Y.; Yang, H.; Liu, X.; Wei, F. Selective Adsorption of Cationic Dyes by UiO-66-NH₂. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *327*, 77–85.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.103>.
- (112) Kumar, P.; Anand, B.; Fai, Y.; Kim, K.; Khullar, S.; Wang, B. Regeneration , Degradation , and Toxicity Effect of MOFs : Opportunities and Challenges. *Environ. Res.* **2019**, *176* (May), 108488. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.05.019>.
- (113) Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **1939**, *56* (10), 978. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- (114) Rostamnia, S.; Jafari, M. Metal–Organic Framework of Amine-MIL-53(Al) as Active and Reusable Liquid-Phase Reaction Inductor for Multicomponent Condensation of Ugi-Type Reactions. *Appl. Organomet. Chem.* **2017**, *31* (4), 2–7. <https://doi.org/10.1002/aoc.3584>.
- (115) Israr, F.; Kim, D. K.; Kim, Y.; Chun, W. Scope of Various Solvents and Their Effects on Solvothermal Synthesis of Ni-BTC. *Quim. Nova* **2016**, *39* (6). <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160068>.
- (116) Chin, J. M.; Chen, E. Y.; Menon, A. G.; Tan, H. Y.; Hor, A. T. S.; Schreyer, M. K.; Xu, J. Tuning the Aspect Ratio of NH₂-MIL-53(Al) Microneedles and Nanorods via Coordination Modulation. *CrystEngComm* **2013**, *15* (4), 654–657. <https://doi.org/10.1039/C2CE26586A>.
- (117) Tan, K.; Nijem, N.; Canepa, P.; Gong, Q.; Li, J.; Thonhauser, T.; Chabal, Y. J. Stability and Hydrolyzation of Metal Organic Frameworks with Paddle-Wheel SBUs upon Hydration. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (16), 3153–3167. <https://doi.org/10.1021/cm301427w>.
- (118) Zheng, J.; Vemuri, R. S.; Estevez, L.; Koech, P. K.; Varga, T.; Camaioni, D. M.; Blake, T. A.; McGrail, B. P.; Motkuri, R. K. Pore-Engineered Metal-Organic Frameworks with Excellent Adsorption of Water and Fluorocarbon Refrigerant for Cooling Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (31), 10601–10604. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04872>.
- (119) Qian, X.; Yadian, B.; Wu, R.; Long, Y.; Zhou, K.; Zhu, B.; Huang, Y. Structure Stability of Metal-Organic Framework MIL-53 (Al) in Aqueous Solutions. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (36), 16710–16715. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.054>.
- (120) Stavitski, E.; Pidko, E. A.; Couck, S.; Remy, T.; Hensen, E. J. M.; Weckhuysen, B. M.; Denayer, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Complexity behind CO₂ Capture on NH₂-MIL-53(Al). *Langmuir* **2011**, *27* (7), 3970–3976. <https://doi.org/10.1021/la1045207>.
- (121) Canivet, J.; Fateeva, A.; Guo, Y.; Coasne, B.; Farrusseng, D. Water Adsorption in MOFs: Fundamentals and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5594–5617.

<https://doi.org/10.1039/c4cs00078a>.

- (122) Todaro, M.; Alessi, A.; Sciortino, L.; Agnello, S.; Cannas, M.; Gelardi, F. M.; Buscarino, G. Investigation by Raman Spectroscopy of the Decomposition Process of HKUST-1 upon Exposure to Air. *J. Spectrosc.* **2016**, *2016*. <https://doi.org/10.1155/2016/8074297>.
- (123) Al-janabi, N.; Hill, P.; Torrente-murciano, L.; Garforth, A.; Gorgojo, P.; Siperstein, F.; Fan, X. Mapping the Cu-BTC Metal – Organic Framework (HKUST-1) Stability Envelope in the Presence of Water Vapour for CO₂ Adsorption from Flue Gases. *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 669–677. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.020>.
- (124) Bershtein, V. A.; Ryzhov, V. A. *Far Infrared Spectroscopy of Polymers. In: Polymer Analysis and Characterization. Advances in Polymer Science*; Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- (125) Fang, L. F.; Matsuyama, H.; Zhu, B. K.; Zhao, S. Development of Antifouling Poly(Vinyl Chloride) Blend Membranes by Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135* (6), 1–12. <https://doi.org/10.1002/app.45832>.
- (126) Lanzalaco, S.; Galia, A.; Lazzano, F.; Mauro, R. R.; Scialdone, O. Utilization of Poly(Vinylchloride) and Poly(Vinylidene fluoride) as Macroinitiators for ATRP Polymerization of Hydroxyethyl Methacrylate: Electroanalytical and Graft-Copolymerization Studies. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, *53* (21), 2524–2536. <https://doi.org/10.1002/pola.27717>.
- (127) Huang, Z.; Feng, C.; Guo, H.; Huang, X. Direct Functionalization of Poly(Vinyl Chloride) by Photo-Mediated ATRP without a Deoxygenation Procedure. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (17), 3034–3045. <https://doi.org/10.1039/c6py00483k>.
- (128) Prokhorov, K. A.; Aleksandrova, D. A.; Sagitova, E. A.; Nikolaeva, G. Y.; Vlasova, T. V.; Pashinin, P. P.; Jones, C. A.; Shilton, S. J. Raman Spectroscopy Evaluation of Polyvinylchloride Structure. *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *691* (1), 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/691/1/012001>.
- (129) Yvon, H. . Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring. *Raman data Anal* **2017**, 1–2.
- (130) Sun, H.; Cong, S.; Zheng, Z.; Wang, Z.; Chen, Z.; Zhao, Z. Metal–Organic Frameworks as Surface Enhanced Raman Scattering Substrates with High Tailorability. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *141*, 870–878. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09414>.

-
- (131) Dwyer, D. B.; Dugan, N.; Hoffman, N.; Cooke, D. J.; Hall, M. G.; Tovar, T. M.; Bernier, W. E.; Decoste, J.; Pomerantz, N. L.; Jones, W. E. Chemical Protective Textiles of UiO-66-Integrated PVDF Composite Fibers with Rapid Heterogeneous Decontamination of Toxic Organophosphates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (40), 34585–34591. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11290>.
- (132) Dastkhooon, M.; Ghaedi, M.; Asfaram, A.; Hossein, M.; Azqhandi, A.; Hajati, S.; Purkait, M. K. Simultaneous Removal of Dyes onto Nanowires Adsorbent Use of Ultrasound Assisted Adsorption to Clean Waste Water: Chemometrics for Modeling and Optimization, Multicomponent Adsorption and Kinetic Study. *Chem. Eng. Res. Des.* **2017**, *124*, 222–237. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.06.011>.
- (133) Peica, N.; Kiefer, W. Characterization of Indigo Carmine with Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy (SERRS) Using Silver Colloids and Island Films , and Theoretical Calculations. *J. Raman Spectrosc* **2008**, *38*, 47–60. <https://doi.org/10.1002/jrs>.
- (134) Ahmed, I.; Jhung, S. H. Applications of Metal-Organic Frameworks in Adsorption/Separation Processes via Hydrogen Bonding Interactions. *Chem. Eng. J.* **2017**, *310*, 197–215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.115>.
- (135) Vilela, S. M. F.; Salcedo-Abraira, P.; Colinet, I.; Salles, F.; De Koning, M. C.; Joosen, M. J. A.; Serre, C.; Horcajada, P. Nanometric MIL-125-NH₂ Metal-Organic Framework as a Potential Nerve Agent Antidote Carrier. *Nanomaterials* **2017**, *7* (10), 1–15. <https://doi.org/10.3390/nano7100321>.