Editorial Universidad de Antioquia

Nanotecnología

Fundamentos y aplicaciones

Mónica Lucía Álvarez-Láinez
Hader Vladimir Martínez-Tejada
Franklin Jaramillo Isaza
—editores académicos—

MUESTRA GRATUITA
PARA NUESTROS LECTORES

Ciencia y Tecnología

Mónica Lucía Álvarez-Láinez
Hader Vladimir Martínez-Tejada
Franklin Jaramillo Isaza
—editores académicos—

Nanotecnología

Fundamentos y aplicaciones

Nanotecnología
Fundamentos y aplicaciones

Mónica Lucía Álvarez-Láinez
Hader Vladimir Martínez-Tejada
Franklin Jaramillo Isaza
—editores académicos—

Ciencia y Tecnología
Editorial Universidad de Antioquia®

Colección *Ciencia y Tecnología*
© Mónica Lucía Álvarez-Láinez, Hader Vladimir Martínez-Tejada, Franklin Jaramillo Isaza
© Editorial Universidad de Antioquia®
ISBN: 978-958-714-897-8
ISBNe: 978-958-714-898-5

Primera edición: junio del 2019
Motivo de cubierta: Nanopartículas programadas para realizar transporte y entrega controlada de medicamentos. Imagen tomada con un microscopio electrónico de transmisión. Fotografía de Edgar Emir González Jiménez
Impresión y terminación: Imprenta Universidad de Antioquia

Impreso y hecho en Colombia / Printed and made in Colombia
Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio o con cualquier propósito, sin la autorización escrita de la Editorial Universidad de Antioquia®

Editorial Universidad de Antioquia®
(574) 219 50 10
editorial@udea.edu.co
http://editorial.udea.edu.co
Apartado 1226. Medellín, Colombia

Imprenta Universidad de Antioquia
(574) 219 53 30
imprenta@udea.edu.co

Nanotecnología. Fundamentos y aplicaciones / Mónica Lucía Álvarez Láinez, Hader Vladimir Martínez Tejada y Franklin Jaramillo Isaza, editores académicos. - - 1. edición. -- Medellín: Editorial Universidad de Antioquia; 2019.
xx, 246 páginas. -- – (Colección Ciencia y Tecnología)
ISBN: 978-958-714-897-8
ISBN: 978-958-714-898-5 (versión electrónica)
1. Nanotecnología. 2. Nanoestructuras. 3. Nanociencias. I. Álvarez Láinez, Mónica Lucía, editora. II. Martínez Tejada, Hader Vladimir, editor. III. Jaramillo Isaza, Franklin, editor. IV. Título. V. Serie.
LC T174.7
620/.5-dc23

Catalogación en publicación de la Biblioteca Carlos Gaviria Díaz

11

Aplicaciones ambientales de la nanotecnología

César Augusto Sierra Ávila
Gustavo Antonio Peñuela Mesa
Mónica Lucía Álvarez-Láinez

11.1 Introducción

Se espera que las capacidades que se puedan desarrollar a partir de la nanotecnología puedan emplearse en la resolución de los problemas ambientales actuales o constituir un proceso de prevención de problemas futuros, ya que en tanto ciencia se constituye como una alternativa promisoria para revolucionar la industria y mejorar nuestra calidad de vida.

Algunas de las características más importantes que deben tener las aplicaciones ambientales de la nanotecnología son: a) tener la capacidad de medir o monitorear una sustancia, molécula o bacteria específica, b) llevar a cabo con eficiencia procesos de purificación o filtración y c) poder implementar una labor de remediación[1]. Teniendo estos puntos en mente, en el presente capítulo se explora el uso de las nanoestructuras para contribuir a mejorar dos de los grandes recursos naturales disponibles: el agua y el aire. Aunque en este capítulo no se aborda de manera directa la remediación del suelo, es generalmente aceptado que la contaminación de este se puede ver reducida si se ataca la contaminación del aire y del agua.

Inicialmente se presentan algunas estrategias usadas para desarrollar procesos de descontaminación o remediación en agua, a partir del uso de na-

noestructuras del tipo redes metalorgánicas (MOF) o de nanopartículas como el dióxido de titanio (TiO_2). También se presentan los aportes de la nanotecnología al mejoramiento de la calidad del aire basados en el desarrollo de sistemas de filtración para material particulado con tamaño inferior a 2,5 μm (conocidos como PM2,5) o compuestos volátiles orgánicos presentes en el aire, lo cual, en la parte final de este texto, nos lleva a introducir de manera breve el concepto de "nanotecnología verde".

Como lo muestra este capítulo, las posibilidades de la nanociencia son ilimitadas, y sus avances actuales son tan concretos que la Comisión Europea, por ejemplo, espera en pocos años llevar al mercado dispositivos con una sensibilidad tal que puedan detectar trazas muy pequeñas de contaminantes en el aire y el agua en tiempo real[2].

11.2 Nanopartículas en la remediación de agua

Aunque la mayor parte del planeta está cubierto de agua, el número de países con problemas de disponibilidad de agua potable sigue en aumento, lo cual puede atribuirse principalmente a un proceso de calentamiento global, que algunos consideran normal y otros consideran producto de la sumatoria de superpoblación y desarrollo tecnológico sin responsabilidades. A lo anterior se suma la creciente contaminación hídrica por desechos orgánicos y tóxicos originados por actividades humanas, como la minería, y provenientes de las ciudades e industrias, entre las que se cuentan la farmacéutica y la del petróleo como las más críticas. En respuesta a lo anterior, e impulsado por requerimientos cada día más exigentes en materia de salud pública, se hace necesario desarrollar metodologías modernas para la remoción de contaminantes presentes en el agua, mediante procesos que en lo ambiental sean altamente eficientes, que tengan amplio espectro de aplicación, bajo costo, fácil implementación y que, aunque suene redundante, sean amigables con el medio, es decir, que sean "verdes". Aquí es donde la nanotecnología desempeña un papel muy importante en el futuro de la humanidad, ya que puede cumplir con todas las características mencionadas, siempre y cuando se conserven ciertos aspectos fisicoquímicos y mecánicos.

Para poner en contexto el grado de actualidad de la nanotecnología en la remediación de aguas, una búsqueda rápida del término *nanoparticles* efectuada en marzo del 2015 en diferentes bases de datos arrojó un total de 449.967 artículos, de los cuales 167 se referían a la combinación de palabras *"nanoparticles, water, remediation"* y 2.691 a *"nanoparticles, water, treatment"*. Para marzo del 2016, es decir, un año más tarde, una nueva búsqueda de las mismas categorías arrojó un total de 565.331 artículos, de los cuales 246 se referían a la primera combinación y 4.485 a la segunda[3]. De estos artículos, 180 corresponden a revisiones *(reviews)*, la primera de las cuales data del 2004[4].

Los trabajos iniciales de remediación de aguas con nanopartículas son de finales de la década de 1990. En estos es claro el interés por las nanopartículas de TiO_2, las cuales fueron utilizadas, por ejemplo, para remediación por fotocatálisis[5]

y degradación de colorantes[6]. De manera similar, Xu y Zhang (1999), usando nanopartículas de Fe y Fe/Pd, removieron solventes clorados de muestras acuosas[7]. Estos trabajos preliminares se llevaron a cabo solo a escala de laboratorio, y su aplicación en campo fue poco recomendada debido a que se estimaba que las nanopartículas podrían convertirse en una nueva contaminación ambiental. Por este motivo, los trabajos siguientes se centraron en la búsqueda de mecanismos para mantener las nanopartículas unidas a soportes sólidos, lo cual les brindaría mayor estabilidad operacional, posibilidad de reutilización y capacidad de ser retiradas del agua con facilidad. Entre los soportes estudiados están los polímeros sintéticos[8], la sílica[9] y el carbón activado[10], con gran énfasis en nanopartículas de hierro[11] y, recientemente, en nanopartículas magnéticas[12]. Otros soportes y metales como nanotubos de carbono, dendrímeros, nanocompuestos, oro, aluminio y zinc, entre otros, han sido objeto de revisión[13].

El auge en el uso de nanopartículas para remediación de agua y suelos condujo a una nueva pregunta: ¿Qué sucede con las nanopartículas que se liberan en el medio ambiente? Esta preocupación no ha sido solo respecto a la salud humana; y tampoco hay aún respuestas definitivas sobre los efectos en la salud del suelo y los ecosistemas. Varios estudios de ecotoxicidad[14] llevan a más preguntas que a respuestas, principalmente por la escasez de datos confiables sobre bioacumulación, biotoxicidad y biodegradabilidad de las nanopartículas.

Una forma novedosa de abordar el problema es partiendo del uso de bionanocompuestos, en los cuales fibras naturales como fique y algodón actúan como soporte sólido de las nanopartículas, pero con la especificidad de que los grupos funcionales de alta reactividad en la estructura química de las fibras son utilizados como puntos de anclaje químico de las nanopartículas. De esta forma, se evita su liberación incontrolada al medio ambiente. En este sentido, novedosos materiales porosos de cobre han sido anclados químicamente a la celulosa, y su inmovilización total ha sido demostrada para varios solventes (ver figura 11.1)[15].

Siguiendo una metodología similar, nanopartículas de MnO_2 fueron sintetizadas *in situ* sobre fibras de fique. Este bionanocompuesto fue estudiado en la degradación de carmín de índigo *(indigo carmine),* colorante de amplio uso en la industria textil colombiana. Las imágenes *a* y *b* de la figura 11.2 muestran cómo, después de cinco minutos de contacto, el 98,88 % del colorante fue degradado sin necesidad de usar agentes oxidantes[16].

Todo lo anterior pone en evidencia la gran preocupación que existe en el ámbito científico y la dimensión del trabajo desarrollado en los últimos años en cuanto a remediación de aguas mediante el uso de nanopartículas. Las características fisicoquímicas de estas las convierten en materiales de gran eficiencia en procesos de degradación, precipitación y absorción de contaminantes en agua. En un futuro cercano, veremos nuevos nanomateriales con la capacidad de remediar un amplio espectro de contaminantes a la vez, anclados a soportes de alta estabilidad operacional, tales como poliolefinas, con baja o nula ecotoxicidad comprobada, y muy posiblemente a costos que permitan la masificación de la tecnología, principalmente hacia regiones afligidas del planeta.

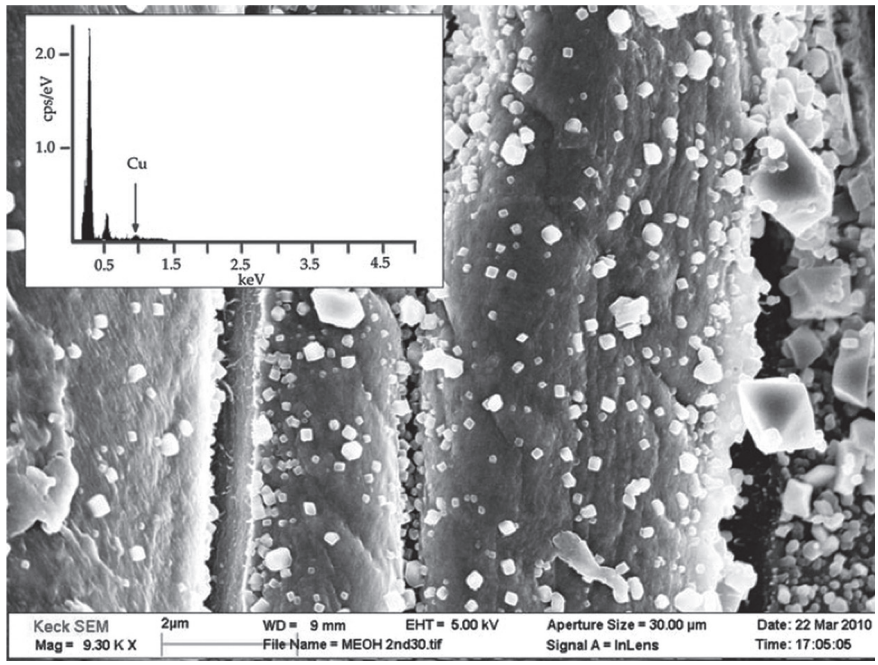
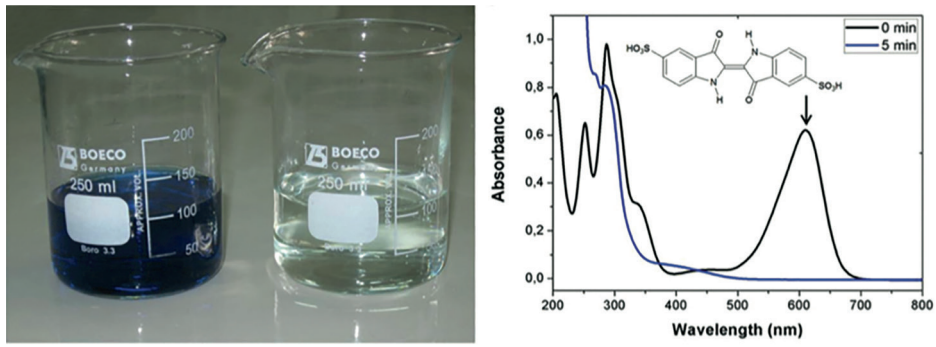


Figura 11.1 Imagen FE-SEM de celulosa (fibras en gris oscuro) y redes metalorgánicas de cobre (poliedros en gris claro) químicamente unidas. El inserto muestra un espectro EDS que indica la presencia de cobre

Fuente: Tomada de Silva, Sierra-Ávila e Hinestroza.[15]



a) b)

Precursor concentration (mM)	Raw Fique fibers	Cationized Fique fibers	2	5	10	30	100
CR% at λ_{600}	15.70±2.30	30.30±2.25	98.80±0.35	98.25±0.15	98.10±0.13	96.85±0.10	96.05±0.10

Figura 11.2 Proceso de degradación de *indigo carmine* por bionanocompuestos de fique-MnO_2: a) solución del color antes y después del tratamiento y b) monitoreo por UV-Vis de la solución

Fuente: Tomada de Chacón-Patiño, Blanco-Tirado, Hinestroza y Combariza.[16]

11.2.1 Uso de redes metalorgánicas (MOF) en nanotecnología

Las MOF son materiales porosos formados por enlaces supramoleculares entre un metal y un conector orgánico y, por lo tanto, son también conocidos como polímeros de coordinación[17]. Su alto ordenamiento cristalino, la porosidad persistente, el área superficial controlable y la presencia de centros metálicos asequibles los presentan como materiales ideales en catálisis[18], como los quimiosensores[19], y en absorción/separación de gases[20], entre otras áreas. Aunque hay diversas formas de obtenerlos, es ampliamente aceptado que la síntesis de MOF tiene mucho, o todo, de serendipia, y esto es debido principalmente al poco conocimiento que se tiene de los procesos de nucleación y crecimiento de cristales de MOF, lo que ha llevado a que la búsqueda de nuevos sistemas porosos se haga por un simple mecanismo de prueba y error[21].

En la actualidad, cuando el potencial tecnológico de los MOF ha sido extensamente reportado, los esfuerzos científicos encaminan hacia el mejoramiento de las eficiencias en las aplicaciones antes enunciadas, lo cual puede ser posible si se logra control sobre el tamaño y la forma de los cristales. Esto les imprimiría a los MOF mayor dominio y uniformidad en las propiedades y, además, les abriría novedosas oportunidades en áreas como la biomedicina, donde se necesitan cristales de tamaños apropiados para el transporte, por ejemplo, de medicamentos a través de canales celulares; por lo tanto, se ha acuñado el término nano-MOF para designar los cristales de MOF en tamaños nanométricos. Sin embargo, algunos autores han sugerido que el término también puede ser usado para materiales con poros en la escala nanométrica[22]. Por ejemplo, Petoud y colaboradores muestran un "nano MOF" con una longitud de 0,5 (±0,3) µm, un ancho de 316 (±156) µm y un espesor de 176 (±52) µm, y nanoporos de 4,3 x 0,9 nm[23].

Hablando estrictamente de cristales en tamaño nanométrico, varios métodos basados en microondas y ultrasonido y en el uso de plantillas y aditivos han sido reportados. A continuación, solo se discutirán algunos métodos que sobresalen por combinar control de tamaño con monodispersión del cristal mediante un elaborado entendimiento de los procesos de cristalización, lo cual hace que estos métodos sean altamente reproducibles. Kondo, Takanashi y Maeda, usando una plantilla de sílice mesoporoso, sintetizaron *in situ* cristales de HKUST-1, con dimensiones entre 70 y 120 nm[24]. Sin el uso de plantilla, pero controlando cuidadosamente la relación molar de los reactivos, se han reportado cristales de MOF-5 con tamaños entre 26 y 35 nm[25]. En estos dos casos, el tamaño fue determinado por difracción de rayos X en polvo. Más recientemente, la búsqueda de metodologías reproducibles para la formación de nano-MOF ha introducido el uso de aditivos que algunas veces han sido denominados como "moduladores"[26]. Ma y colaboradores[27], usando como aditivo el $C_{19}H_{42}BrN$ —que controla la velocidad de nucleación—, obtuvieron cristales de IRMOF-n (ver figura 11.3) con tamaños de entre 200 y 300 nm.

Los moduladores han sido definidos como ligandos monodentados, que compiten con los ligandos polidentados (los dos con la misma funcionalidad química) por los centros metálicos durante el proceso de crecimiento del cristal y, por lo tanto, controlan el tamaño final del MOF[28]. Este fenómeno ha sido reportado para la formación a temperatura ambiente de MOF de imidazoles (conocidos como ZIF), en

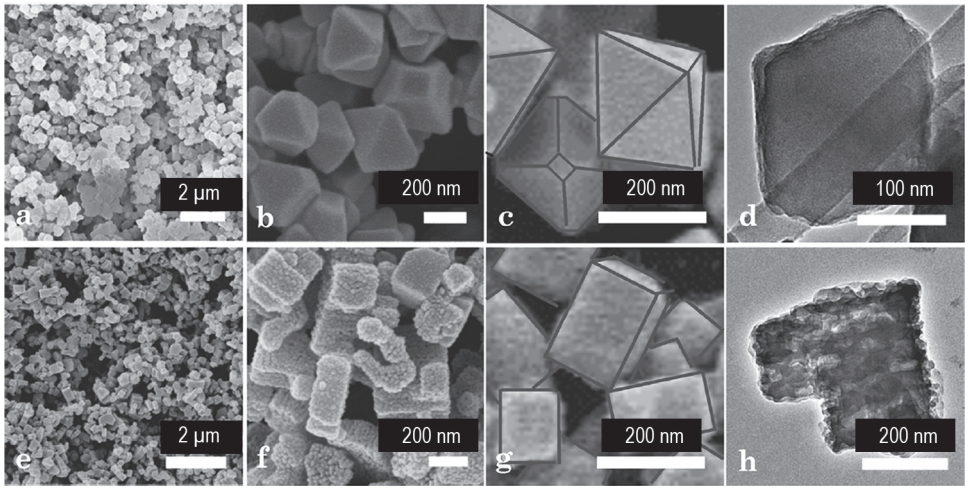


Figura 11.3 Micrografías SEM y TEM de cristales de IRMOF-3

Fuente: Ma, Zacher, Zhang, Fischer y Metzler-Nolte.[27]

tamaños finamente controlados por el tipo de modulador usado, que van desde los 10 nm hasta 1 µm[29]. Otro modulador interesante que ha sido empleado es el ácido acético, el cual ayudó a controlar la morfología de los MOF mientras se obtenían cristales de tamaño nanométrico[30]. Es importante anotar que la mayoría de los trabajos resaltan la gran similitud encontrada entre los patrones de difracción de rayos X para los nano-MOF, con los de su MOF análogo de tamaño superior.

Todo lo anterior muestra que es muy poco lo que se ha hecho en el área de los nano-MOF; esto es así, si lo comparamos con la gran información que se tiene de los MOF *bulky* o "MOF gruesos", aunque es claro que el conocimiento adquirido a nivel fundamental sobre el proceso de cristalización de MOF se debe al trabajo realizado hasta ahora en nano-MOF. Pese a que este conocimiento se ha aplicado casi exclusivamente a la síntesis de MOF ya conocidos, en un futuro cercano se espera que este sirva de base para generar metodologías sintéticas que permitan la producción de MOF a gran escala (para su fácil comercialización) y la obtención de novedosos MOF, sin que sea efecto de la serendipia (ver figura 11.4).

Otra área novedosa y de gran interés mundial donde los MOF pueden tener un impacto significativo es en el tratamiento y la purificación de aguas. Aprovechando la estructura porosa de los MOF, algunos trabajos los muestran como posibles tamices moleculares, donde el reto operacional es obtener una estructura supramolecular de alta estabilidad en medio acuoso, un proceso que se ve afectado por la facilidad que tienen los centros metálicos de sufrir hidroxilación en este tipo de medio, lo que produce el rompimiento del enlace metal-ligando y ocasiona la destrucción del MOF. Una forma muy ingeniosa de enfrentar este problema es hacer la síntesis del MOF en agua, lo cual ha sido mostrado para el M-PTC usando unidades de perileno como ligandos, y sales de magnesio, níquel, cobalto y manganeso como fuente del metal[31]. En el proceso descrito, el pequeño tamaño de los poros (0,6 nm) permitió

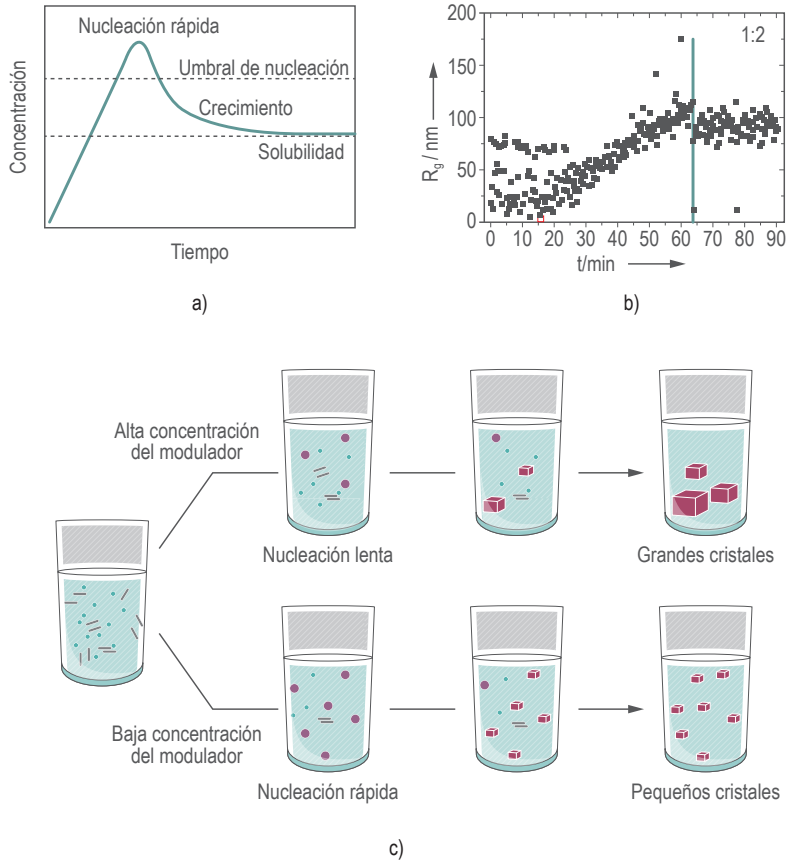


Figura 11.4 Nucleación y crecimiento de cristales de MOF[28]: a) diagrama esquemático de la nucleación siguiendo un modelo de LaMer, b) crecimiento de MOF-5, y su terminación por adición de un modulador a un tiempo indicado en la línea vertical y c) representación esquemática de la nucleación controlada de nanocristales de HKUST-1

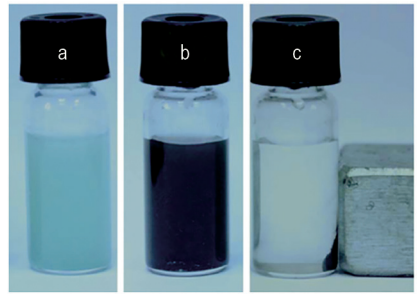


Figura 11.5 a) Fotografía de MOF en agua, b) adición de hierro para provocar la magnetización *in situ* y c) separación de MOF unida a la contaminación mediante el uso de un magneto

Fuente: Huo y Yan.[32]

hacer una separación selectiva entre moléculas de pesticidas modelo presentes en muestras acuosas. Otros trabajos han usado procesos de magnetización *in situ* del MOF (ver figura 11.5), para extraer compuestos poliaromáticos del agua, llegando en estos a atrapar así hasta 77 ng L^{-1} del contaminante[32].

En la mayoría de los trabajos sobre tratamiento de aguas con MOF hasta ahora publicados, las metodologías implementadas llevan a una heterogeneidad de tamaños, ya que el control de estos no es su objetivo principal; por lo tanto, los experimentos se realizan con una mezcla de cristales cuyas dimensiones van desde los nanómetros hasta los micrómetros. Es de esperar que un tamaño nanométrico y una morfología homogénea permitan un mayor número de sitios reactivos, una mayor y mejor compactación de los cristales y un mayor control de las condiciones operacionales; adicionalmente, recientes trabajos de revisión[33] han expuesto otro factor para tener en cuenta: el amplio espectro cubierto por los MOF en tratamiento de aguas, lo cual incluye la absorción de compuestos orgánicos volátiles, azufrados, nitrogenados, colorantes, farmacéuticos y de cuidado personal, entre otros. Esta situación muestra que aún estamos lejos de desarrollar un sistema universal nano-MOF o MOF que tenga la capacidad de absorber todo tipo de contaminantes, sin importar la naturaleza química de estos.

11.3 Degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes

La incapacidad de los tratamientos tradicionales para remover eficientemente compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en las aguas, tales como varios plaguicidas organoclorados policlorobifenilos (PCB), hidrocarburos y nitrocompuestos, entre otros, ha promovido la utilización de alternativas que involucren especies oxidantes muy fuertes, como los radicales libres hidroxilos[34]. El agua es un recurso natural que diariamente consumimos, y cuya calidad potable a veces se cuestiona, en especial en zonas rurales y en ciertas zonas urbanas, porque pueden quedar trazas de contaminantes, tales como plaguicidas. La eliminación de estos compuestos no se debe hacer solamente en la potabilización de las aguas, sino también en los vertimientos de las aguas residuales. Por ello se requiere usar nuevas tecnologías que permitan el tratamiento de aguas, en especial si estas contienen compuestos orgánicos recalcitrantes, la mayoría de los cuales son muy tóxicos.

Cuando se habla de *fotocatálisis*, se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Durante el proceso fotocatalítico ocurren reacciones tanto de oxidación como de reducción, por lo que la fotocatálisis se puede aplicar a la oxidación de compuestos orgánicos al igual que a la reducción de iones inorgánicos y de compuestos orgánicos[34].

El proceso inicia con la generación de un par electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con energía $h\upsilon$ que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor *Eg* incide sobre este, se promueve un electrón e^-, de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generándose un hueco h^+, en la banda de valencia. La energía de banda prohibida se define como la diferencia energética de la banda de valencia y la banda de conducción de un semiconductor. Mediante esta reacción, se generan especies oxidantes, como el

radical libre hidroxilo, que en un medio acuoso reaccionan con los contaminantes orgánicos degradándolos a anhídrido carbónico y agua (CO_2 + H_2O), así como posibles compuestos inorgánicos generados por la presencia de otros elementos en el compuesto, tales como cloro, azufre, nitrógeno y otros[35]. Así mismo, la fotocatálisis posee un importante efecto biocida, con desinfecciones incluso superiores al 99,9 % de efectividad en la eliminación de legionela, aerobios, bacterias, virus y todo tipo de organismos patógenos, sin utilizar ningún agente químico[36].

La actividad fotocatalítica con un semiconductor como el TiO_2 depende de:

• Propiedades de absorción de luz; por ejemplo, coeficiente y espectro de absorción de luz.

• Velocidad de reducción y oxidación en la superficie ocasionada por electrones y huecos.

• Velocidades de recombinación electrón-hueco.

A pesar de las ventajas del TiO_2, su eficiencia en las aplicaciones a menudo es baja, debido principalmente a una alta cantidad de cargas (pares electrón-hueco), a la recombinación de estas y al ancho de banda del semiconductor de titanio (3,2 eV para la anatasa), de tal forma que solo puede absorber luz en el espectro ultravioleta ($\lambda \leq 387$ nm), que representa una fracción muy pequeña del espectro de luz solar (de 3 a 5 %)[34]. Por esta razón, muchos estudios se han enfocado en modificar el tamaño del cristal del TiO_2, con el fin de incrementar su capacidad de absorción de la luz. También se han reportado rutas sintéticas para el dopaje de nanopartículas de TiO_2 con carbono[37], así como la síntesis de TiO_2 con CeO_2, mediante la cual se genera un acople de semiconductores y un corrimiento a la zona visible del espectro electromagnético[38]. La degradación fotocatalítica bajo luz solar usando nanopartículas del TiO_2 fue 20 veces mayor para el colorante azul remazol brillante, 4 veces mayor para el colorante de azul de metileno y 1,6 veces para el colorante naranja GT, en comparación con los tradicionales polvos del TiO_2 puro. En el caso de la combinación de TiO_2 con CeO_2, se encontró un incremento del 15 % en la descomposición para el colorante azul de metileno en comparación con el TiO_2 comercialmente usado en la degradación de compuestos orgánicos[39].

Una gran superficie con una densidad constante de puntos de absorción deriva en una mayor velocidad de reacción, favoreciendo así la rápida oxidación de los contaminantes orgánicos recalcitrantes. Por esto se requiere que el material de TiO_2 tenga una gran área superficial; no obstante, la superficie es un defecto del material, y como tal favorece la recombinación electrón-hueco. Por lo tanto, hay que llegar a un equilibrio que favorezca el proceso de manera global. De otro lado, cuanto mayor sea la cristalinidad, menor será la concentración de defectos y, de esa manera, la actividad fotocatalítica será superior[37].

Dentro de esta aplicación existen tres clases[37]:

1. Nanomateriales de TiO_2 puros, denominados también de primera generación, donde los parámetros más importantes son el tamaño y el espesor de la pared.

2. Nanomateriales de TiO_2 dopados con metales, o de segunda generación, más eficientes que los primeros debido al efecto sinérgico de la presencia de este metal.

3. Nanomateriales de TiO_2 dopados con elementos no metálicos, o de tercera generación. También aumentan el efecto fotocatalítico sobre los de primera gene-

ración, con el beneficio sobre los de segunda generación de no contener metales pesados, ya que, debido a su aplicación en sistemas ambientales, la presencia de dichos metales es más bien un inconveniente.

Los nanotubos obtenidos con este fin pueden ser implementados en los dispositivos actualmente utilizados, o en el tratamiento de aguas, tales como los filtros de tambor, o en reactores tubulares.

En los últimos años se ha trabajado en la síntesis de TiO_2 nanoestructurado (nanopartículas, nanotubos y nanofibras), por medio de diferentes técnicas fisicoquímicas, entre las que se encuentran: sol-gel, precipitación química, síntesis hidrotérmica, síntesis electroquímica y síntesis química en microemulsión[39-43]. La síntesis electroquímica de nanotubos y la síntesis química en microemulsión de nanopartículas permiten obtener materiales con estructuras geométricas bien definidas, altamente ordenadas y dimensiones homogéneas fácilmente controlables[40, 42]. Cuando el TiO_2 es tratado con una solución acuosa de 5 a 10 M de NaOH por tiempos mayores a veinte horas y empleando temperaturas comprendidas entre 110 y 160 °C, y luego de un tratamiento de lavado que incluye el uso de HCl, se pueden obtener configuraciones de nanotubos cuyo diámetro es mayor a 8 nm y menor a 100 nm.

11.3.1 Fotodegradación del p-Nitrofenol sobre nanoestructuras de TiO_2[44]

El p-Nitrofenol es un producto químico nocivo para la salud humana, que es utilizado en la fabricación de tinturas y fungicidas, entre otros. Para efectuar la fotocatálisis del p-Nitrofenol sobre las nanoestructuras de TiO_2 a escala de laboratorio, se puede hacer en un sistema de reacción en flujo basado en un reactor de ~9 cm^3 de volumen (9 cm de largo x 1 cm de altura x 1 cm de ancho), con su cara superior enfrente del simulador solar y de un material transparente a la radiación UV. El reactor está conectado a un reservorio de 200 mL con agitación magnética, en el cual se carga la solución del contaminante. Inicialmente, la solución circula en dirección reservorio/reactor, y luego, en sentido contrario, es decir, en dirección reactor/reservorio, por medio de una bomba peristáltica. En cada experimento se degradan 100 mL de solución del contaminante. Antes de encender el simulador solar la solución se recircula en el sistema, para establecer un patrón de flujo estable, junto con el equilibrio de absorción-desorción del orgánico sobre el TiO_2.

La intensidad de la radiación durante cada experimento se fija en 30 mW/cm^{-2} (incidencia típica de radiación UV en un día soleado en la superficie terrestre) y se mide con un radiómetro; la temperatura de la reacción se mantiene constante e igual a 23 ± 1 °C; el flujo de la solución se establece en 10 mL/s^{-1} y el pH inicial de cada solución se ajusta a 5 (pH < pKa). Para los experimentos en suspensión, se emplean 144 mg/L^{-1} (14,4 mg) de catalizador. La fotocatálisis del p-Nitrofenol en el sistema de reacción descrito se estudia manteniendo la masa del semiconductor (12,9-14,4 mg). Pero variando su morfología (nanotubos y nanopartículas soportadas, nanopartículas en suspensión y catalizador como película delgada) y la concentración del orgánico[44], López y colaboradores encontraron que tanto los nanotubos

sintetizados electroquímicamente como las partículas sintetizadas por vía química en microemulsión son capaces de degradar eficientemente al p-Nitrofenol. La máxima velocidad de reacción para el sistema estudiado con diferentes nanoestructuras tuvo el siguiente orden: nanopartículas en suspensión > nanotubos > nanopartículas soportadas > película delgada, lo que coincide con el porcentaje de degradación del p-Nitrofenol, que fue corroborado estadísticamente a través de un análisis de varianza (Anova), en un intervalo de confianza de 95 %.

11.3.2 Degradación fotocatalítica del plaguicida carbofurán[46]

Se efectuó la degradación fotocatalítica del carbofurán (CBF) usando TiO_2, comparándola con el empleo de luz ultravioleta. Se evaluó la disminución de la concentración del carbofurán, del carbono orgánico disuelto (DOC), de la demanda química de oxígeno (COD) y de la toxicidad. En este trabajo se observó que, pasados 160 minutos, el CBF remanente alcanzaba valores de alrededor de un 0 % para el sistema UV/TiO_2. También se identificaron los productos de degradación y se planteó una vía de degradación como la que aparece en la figura 11.6.

11.3.3 Fotodegradación de plaguicidas

Se ha comprobado que la fotocatálisis es muy eficiente en la degradación de plaguicidas (alacloro, clorpirifos, endosulfán, clorotalonilo, atrazina, irgarol, malatión, carbofurán, thiodan)[45-47], antibióticos (tetraciclina, ácido oxolínico)[48-49] y colorantes[50-51].

11.3.3.1 Fotodegradación de contaminantes emergentes

La aparición de "nuevos" contaminantes, denominados emergentes, es quizá una de las mayores preocupaciones a nivel mundial. En particular, los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP) son compuestos potencialmente peligrosos que no están contemplados en las normativas actuales de calidad de agua y que son una posible amenaza para la salud humana y los ecosistemas[52]. Además, son compuestos que pueden ser persistentes, bioacumulables y de difícil remoción en los procesos convencionales de tratamiento. Dentro de este tipo se clasifica un diverso grupo de compuestos químicos, usados en medicina, veterinaria y prácticas agrícolas, y algunos componentes de productos cosméticos, protectores solares y fragancias de uso frecuente, e incluso de aditivos en la industria alimentaria. Aunque los contaminantes prioritarios incluidos en las normativas son caracterizados por su ecotoxicidad crónica o su persistencia en el ambiente, los PPCP no necesitan ser persistentes, ya que se liberan de forma continua en los recursos hídricos, siendo varios de ellos fuentes de captación para las plantas de potabilización[53]. Estos contaminantes pueden ser removidos eficientemente por tecnologías avanzadas de oxidación[54-55].

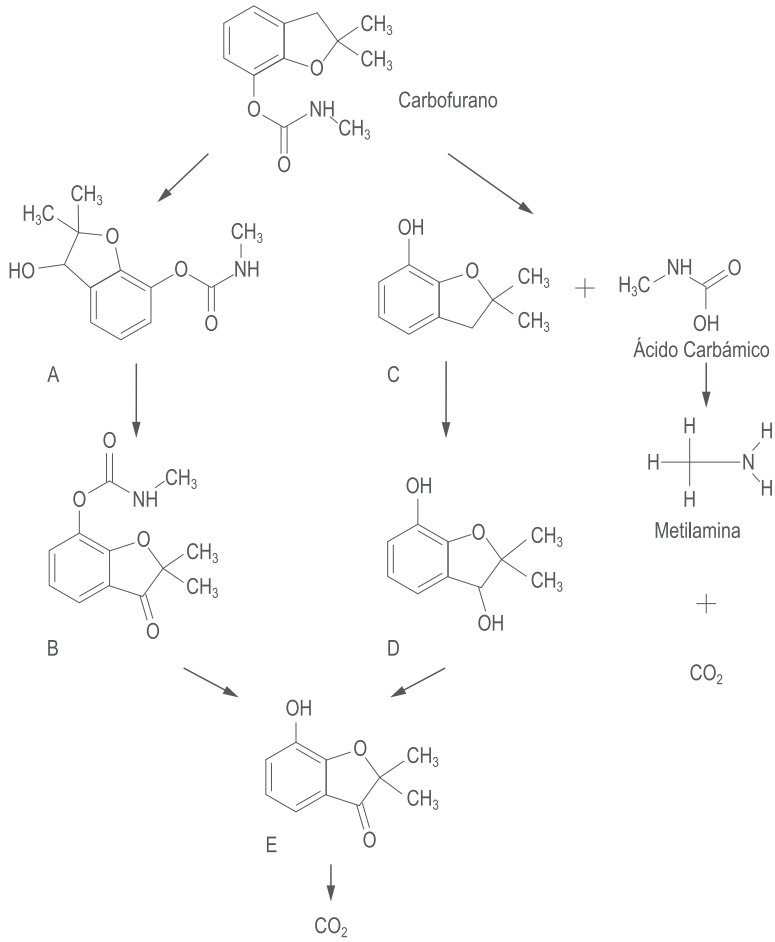


Figura 11.6 Vía propuesta de degradación durante la fotocatálisis del carbofurán

Fuente: Esquema propio, de López, Torres y Peñuela.[46]

11.4 Nanomateriales para la remediación del aire

No son desconocidos los problemas asociados a la contaminación generada por los procesos industriales, vehículos y descargas residenciales, los cuales causan deterioro de la salud y daños en el ambiente y los recursos naturales. Estos inconvenientes se vienen manejando por medio de métodos tradicionales de control, tratamiento y filtración; sin embargo, la nanotecnología está desarrollando un papel importante en el mejoramiento de estas tecnologías, al generar sistemas de captura o catalíticos para descomposición de materiales orgánicos contaminantes y membranas nanoestructuradas para filtración de material particulado con tamaño inferior a 2,5 µm.

En el informe sobre el estado del medio ambiente y los recursos naturales

renovables en Colombia (sección calidad del aire) publicado por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (Ideam) en el 2007, se encuentra que en el país los principales contaminantes de la atmósfera son: el material particulado con tamaños de 10 µm (PM10) y de 2,5 µm (PM2,5), monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, de azufre, metano, ozono y sustancias orgánicas fluoradas, entre otras[56].

La calidad del aire no solo se mide en espacios abiertos; también se mide en espacios cerrados tales como casas, oficinas, carros, hospitales y laboratorios. Inclusive, existe un término clínico denominado "síndrome del edificio enfermo", para denominar enfermedades causadas por la mala calidad del aire en espacios cerrados, donde unos de los principales contaminantes son los compuestos orgánicos volátiles (VOC).

El término *remediación del aire* significa remover los contaminantes que presenta el aire en un espacio específico. Este proceso inicia con el monitoreo de los compuestos presentes para identificar su composición.

11.4.1 Sensores

En cuanto al monitoreo y el control de agentes contaminante, los sensores de gases en estado sólido fabricados a partir de óxidos metálicos nanocristalinos son los más utilizados, debido a su respuesta rápida con análisis en tiempo real, así como a su alta sensibilidad y resolución.

Algunos de estos sensores han sido fabricados para medir una diversidad de compuestos tales como monóxido de carbono en concentraciones inferiores a 1 ppm y dióxido de nitrógeno por debajo de 10^{-1} ppm. La medida se centra en identificar cambios en la conductividad eléctrica debido a la quimisorción de las moléculas del gas. Además, existen sensores de H_2S, NH_3, O_3, CO, CH_4, H_2 y SO_2; de material particulado PM0,3, PM2,5 y PM10, y de temperatura, de humedad y de formaldehído.

Hay muchos tipos de sensores de gas en estado sólido, tales como electrolitos sólidos o semiconductores. Algunos óxidos metálicos o combinaciones de estos para fabricar dichos sensores son: Cr_2O_3, Mn_2O_3, Co_3O_4, NiO, CuO, SrO, In_2O_3, WO_3, TiO_2, V_2O_3, Fe_2O_3, GeO_2, Nb_2O_5, MoO_3, Ta_2O_5, La_2O_3, CeO_2 y Nd_2O_3[57]. Muchos de ellos han sido sintetizados en forma de nanoalambres, nanocintas o nanopeines, con la finalidad de incrementar su área superficial y, por ende, su reactividad.

En la actualidad, la demanda en la miniaturización de dispositivos portátiles o vestibles que sean capaces de sensar componentes tóxicos del ambiente se ha incrementado considerablemente. Muchos de los esfuerzos para lograr esto se centran en el desarrollo de nanomateriales o nanoestructuras híbridas para mejorar la sensibilidad y reducir el consumo energético[58-59], que pueden presentar algunos de los óxidos metálicos mencionados en el párrafo anterior.

11.4.2 Tecnología de filtración basada en nanofibras

Muchos de los contaminantes presentes en el aire pueden ser atrapados por los sistemas convencionales de filtración; sin embargo, los retos se encuentran cuando se tiene

material particulado con tamaño menor a PM2,5, virus y bacterias, entre otros. Por lo tanto, son objeto de investigación alternativas para filtración elaboradas con fibras en escala nanométrica, que permitirán atrapar dichas sustancias. Estas alternativas se encuentran enfocadas en el diseño de las membranas de filtración a partir de:

- Sistemas de filtración de menores tamaños que generen menores caídas de presión.
- Mayor vida de servicio.
- Sistemas con capacidad de ser reutilizados.
- Sistemas con actividad superficial que, además de retener material particulado, sean capaces de descomponer compuestos orgánicos que vengan acompañados de estos.

Con el fin de generar sistemas fibrosos que puedan cumplir con tales requerimientos, en las últimas décadas se han investigado nanofibras obtenidas mediante electrohilado, para el desarrollo de nuevos sistemas de filtración[60-61].

Algunos autores han estimado de una manera exponencial, hasta el año 2020, el crecimiento de las aplicaciones de las nanofibras en el área de la filtración, ya que los materiales fibrosos tienen la ventaja de presentar una alta eficiencia de filtración, relacionada con la finura de las fibras[62]. En la industria, generalmente los medios filtrantes se usan para limpiar el agua y el aire de partículas como, por ejemplo, gotas de petróleo o aceite con tamaños menores a 0,3 µm, en donde se ha encontrado que las fibras fabricadas mediante electrohilado pueden resolver este problema[63-66]. Igualmente, el conocimiento de las partículas que se encuentran en el aire y en el agua es de importancia epidemiológica y técnica, ya que permite, por un lado, determinar el potencial efecto en la salud humana por la presencia de sustancias tóxicas y cancerígenas y, por otro lado, valorar, controlar y prevenir el aporte de las fuentes de emisión a la contaminación del medio ambiente.

El mecanismo de captura de partículas en medios filtrantes está relacionado con el tamaño. Mientras las partículas más pequeñas presentan movimiento browniano, y se capturan por difusión, las partículas más grandes tienen más *momentum*, y se capturan según el mecanismo de impacto inercial. En el caso de las primeras, hay un rango de tamaño comprendido entre 0,04 y 0,4 µm (40 y 400 nm), en el que las partículas son muy pequeñas para experimentar efectos difusivos y muy grandes para presentar impacto inercial[62]. Las partículas de este tamaño son las que se atrapan con mayor dificultad en los sistemas de filtración comercial de alta eficiencia —como el filtro de detención de partículas de alta eficiencia (HEPA), y el filtro de partículas ultrabajas de aire (ULPA)—, y por ese motivo se piensa que la utilización de nanofibras con diámetros inferiores a 500 nm representa una alternativa interesante para incrementar la eficiencia de los medios de captura de contaminantes pequeños, como son el material particulado PM10, PM2,5 o de menor tamaño, moléculas de compuestos orgánicos, virus y bacterias, entre otros.

Los filtros fabricados a partir de fibras han sido utilizados en la captura de partículas de tamaño micrónico y submicrónico. El gran reto hoy en día es tanto la captura de partículas nanométricas como la descomposición o degradación de pesticidas, compuestos orgánicos tóxicos y biológicos (bacterias y virus), teniendo como punto de partida el desarrollo de la fibra, a partir de conocer cómo es el efecto

de forma de las partículas que se vayan a atrapar, la morfología de los agregados, el régimen del flujo en que se encuentran, la humedad, el tamaño que deben tener las fibras y la carga de material particulado que pueden soportar[65]. Existen diferentes maneras de estructurar un sistema de filtración con nanofibras: como un recubrimiento, un sistema laminar, en forma de sándwich o como un sistema híbrido nanofibra/nanopartículas. En este apartado solo nos centraremos en el último, ya que es allí donde encontramos que la nanotecnología muestra todo su potencial.

Los sistemas de filtración híbridos también se consideran multifuncionales. Este es el caso de los filtros inteligentes, los cuales son "inteligentes" porque, además de servir de barrera física para el medio que desean filtrar (por ejemplo, aire con material particulado), también se espera que sufran algún tipo de reacción de oxidación-reducción o, simplemente, que encapsulen moléculas de tamaño inferior al entramado del filtro.

Una manera de obtener estos filtros inteligentes es por medio de la funcionalización de nanofibras fabricadas mediante procesos de electrohilado adicionando nanopartículas, moléculas cíclicas o MOF; es decir, cambiar su química superficial logra que el filtro tenga, por ejemplo, propiedades antibacterianas o fotocatalíticas. Si se compara con un filtro convencional, esta funcionalización de las fibras incrementaría la eficiencia de filtración.

Existen estudios en los cuales se fabrican nanofibras de diferentes polímeros, que son funcionalizados con un subproducto del almidón denominado ciclodextrina (CD), de forma toroidal, de altura aproximada de 7,8 Å, y en tres tamaños: la α de ~6 Å, la β de ~8 Å y la γ de ~10 Å, características que la hacen atractiva para atrapar VOC. Una de las claves en la fabricación de estas nanofibras es que la CD quede en la superficie de la fibra, para garantizar la eficiencia del filtro y su actividad superficial. Se han fabricado fibras con acetato de celulosa (CA), a las cuales se les injertó CD mediante reacción tipo *click*, para garantizar la permanencia de la CD en la fibra. Estas fibras fueron fabricadas para ser estudiadas como filtros moleculares capaces de remover fenantreno[67], el cual es un hidrocarburo policíclico aromático (PAH), generado en la quema de carbón y de gas, y que, además, está presente en el humo del cigarrillo, sustancia que, según la Agencia de Protección Ambiental (EPA), es irritante y es un potencial carcinógeno[68].

En el presente trabajo, se evidenció una buena eficiencia de remoción del fenantreno en una solución acuosa, a partir de la fabricación de un filtro de CA con β-CD. De igual manera, fibras de tereftalato de polietileno (PET) y polimetilmetacrilato (PMMA) han sido funcionalizadas con CD para atrapar VOC[69]. Así mismo, se utilizó el vapor de anilina como modelo para medir la capacidad que tienen las CD de atrapar estos vapores, y se encontró que la γ-CD es capaz de atrapar 3.500 ppm de vapor de anilina, a diferencia de la nanofibra de PET, que atrapó solamente 1.200 ppm[70-72]. Fibras de poliacrilonitrilo (PAN) modificadas tanto química como físicamente con β-CD fueron fabricadas para atrapar formaldehído (tipo de VOC con características cancerígenas), y se evidenció una disminución a valores permitidos de formaldehído, en doce horas de exposición con la membrana de PAN funcionalizada con β-CD[71].

Otra nanopartícula utilizada en la funcionalización de nanofibras es el TiO_2,

debido a sus características fotocatalíticas. Estas partículas fueron incorporadas en nanofibras de PAN, y se encontró que estos filtros presentaban una reducción en la caída de presión, así como un aumento en la eficiencia de filtrado superior al que presentan las fibras fabricadas solo con PAN, especialmente para partículas de tamaño entre 0,1 y 0,5 µm. Los autores atribuyen este comportamiento a la carga eléctrica que les adiciona el TiO_2 a las fibras[73]. Fibras de PAN han sido funcionalizadas superficialmente con TiO_2, TiO_2/CeO_2 y CeO_2, mediante diferentes procesos de síntesis, con el fin de dispersar dichas nanopartículas de manera homogénea sobre la superficie de las fibras y potenciar la actividad fotocatalítica de los semiconductores (ver figura 11.7)[59].

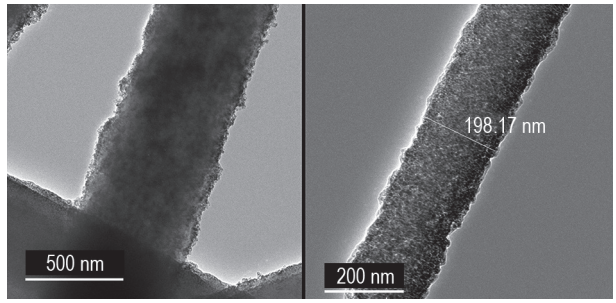


Figura 11.7 Nanofibras de PAN con nanopartículas de TiO_2/CeO_2 dispersas sobre su superficie

Fuente: Cano-Franco.[59]

Nanopartículas de plata (Ag) también han sido incorporadas en la fabricación de nanofibras de poliamida[74], PAN, PVC y CA[75], debido a su poder antibacteriano, especialmente en bacterias gram-positivas, como *Staphylococcus aureus*, y gram-negativas, como *Escherichia coli*. De igual manera, se han incorporado nanopartículas de ZnO, debido a su carácter de protector UV[76].

En la fabricación de filtros multicapas, nanofibras de poliamida-6 han sido depositadas sobre membranas porosas usadas como sustrato para la captura de nanoaerosoles (50-500 nm). En esta ocasión, se han fabricado fibras de tamaños de entre 94 y 220 nm, y se ha encontrado que la eficiencia del proceso de filtración está relacionada de manera directa con el tamaño de las fibras; sin embargo, se halló también que esto elevaba la caída de presión en el proceso de filtrado[77].

El auge de la nanotecnología ha hecho del electrohilado una técnica para fabricar nanocompuestos fibrilares con capacidad de ser utilizados en aplicaciones de alto desempeño, como es el caso de las nanofibras de carbono, que pueden ser utilizadas en aplicaciones de filtración de alta temperatura (superior a los 800 °C)[78].

11.5 Nanotecnología verde

La gran mayoría de los sectores industriales han sucumbido al impacto de la nanotecnología, al incorporar nanomateriales en sus productos. Dichos productos suelen ser

fabricados con procesos equivalentes a los usados por la industria química, de modo que suelen generar contaminantes similares a los producidos por esta industria. Por esta razón, para mitigar el potencial daño al ambiente, se deben incorporar mecanismos de prevención a través de la creación de procesos de fabricación simples y limpios.

Se ha establecido que el desarrollo sostenible es la base para el crecimiento económico, mientras se asegure la protección del ambiente[2]. Por lo tanto, la nanotecnología verde debe ser considerada como un esfuerzo necesario para desarrollar protocolos razonables que aseguren una generación de productos y de procesos de manufactura que minimicen el riesgo del uso de nanomateriales.

La nanotecnología verde se puede hacer, ya sea a partir del uso de la química verde o de la incorporación de los nanomateriales o los nanoproductos dentro un análisis del ciclo de vida; sin embargo, para llevar a cabo este análisis es necesario pensar en una estrategia que involucre el reciclaje y la recuperación de nanomateriales. Dicho proceso puede servir de referente para medir el impacto real que se tiene con productos de contenido nano. Otra manera de contribuir con nanomateriales verdes es a partir de estudios que relacionen la estructura y la función, ya que es importante conocer la relación del área superficial y de la química de la superficie, con la funcionalidad y la toxicidad.

El desarrollo de métodos de recuperación basados en la nanotecnología podría, en el futuro, ayudar a disminuir los niveles actuales de contaminación y contribuir a la sostenibilidad del medio ambiente.

Las características morfológicas y fisicoquímicas que presentan las nanopartículas las convierten en materiales con una gran eficiencia para procesos de degradación, precipitación y absorción de contaminantes en el agua. Para el caso del aire, poder diseñar membranas basadas en nanofibras y que, además, se puedan modificar superficialmente con nanopartículas capaces de generar los mismos procesos descritos para degradar y absorber contaminantes, es una de las grandes ventajas que se están habilitando con el trabajo en la nanoescala.

En un futuro cercano, veremos nuevos nanomateriales con capacidad de remediar un amplio espectro de contaminantes a la vez, anclados a soportes de alta estabilidad operacional, tales como poliolefinas, que tienen baja o nula ecotoxicidad comprobada, y muy posiblemente a costos que permitan la masificación de esta tecnología, principalmente hacia regiones afligidas del planeta.

Bibliografía

[1] Institute of Medicine (2005). Roundtable on environmental health sciences, research, and medicine. En L. Goldman y C. Coussens (eds.). *Implications of Nanotechnology for Environmental Health Research*. Washington: National Academies Press. Disponible en https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK21028/.

[2] Rickerby, D. G. y Morrison, M. (2007). Nanotechnology and the environment: a European perspective. *Science and Technology of Advance Materials*, *8*(1-2), 19-27. DOI: 10.1016/j.stam.2006.10.002.

[3] Búsqueda realizada el 10 de marzo del 2016, en *Scifinder* y en *Web of Science*.

[4] Obare, S. O. y Meyer, G. J. J. (2004). Nanostructured materials for environmental remediation of organic contaminants in water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A, Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 39*(10), 2549-2582. DOI: 10.1081/ESE-200027010.

[5] Towata, A., Sando, M., Iseda, K. y Taoda, H. (1998). Synthesis of titania photocatalysis dispersed

with nickel nanosized particles. *Nanostructured Materials, 10*(6), 1033-1042. DOI: 10.1016/S0965-9773(98)00124-X.

[6] Wu, T., Liu, G., Zhao, J., Hidaka, H. y Serpone, N. (1999). Evidence for H_2O_2 generation during the TiO_2-assisted photodegradation of dyes in aqueous dispersions under visible light illumination. *The Journal of Physical Chemistry B., 103*(23), 4862-4867. DOI: 10.1021/jp9846678.

[7] Xu, Y. y Zhang, W. X. (2000). Subcolloidal Fe/Ag Particles for Reductive Dehalogenation of Chlorinated Benzenes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2238-2244.

[8] Farrukh, A., Akram, A., Ghaffar, A., Hanif, S., Hamid, A., Duran, H. y Yameen, B. (2013). Design of polymer-brush-grafted magnetic nanoparticles for highly efficient water remediation. *ACS Applied Materials & Interfaces 5*(9), 3784-3793. DOI: 10.1021/am400427n.

[9] Ponder, S. M., Darab, J., Bucher, J., Caulder, D., Craug I., Davis, L., … Mallouk, T. E. (2001). Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants. *Chemistry of Materials, 13*(2), 479-486. DOI: 10.1021/cm000288r.

[10] Sunkara, B., Zhan, J., Kolesnichenko, I., Wang, Y., He, J., Holland, J., … John, V. (2011). Modifying metal nanoparticle placement on carbon supports using an aerosol-based process, with application to the environmental remediation of chlorinated hydrocarbons. *Langmuir, 27*(12), 7854-7859. DOI: 10.1021/la200657m.

[11] Cundy, A., Hopkinson, L. y Whitby, R. (2008). Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. *Science of the Total Environment, 400*(1-3), 42-51. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.07.002.

[12] Tang, S. y Lo, I. M. C. (2013). Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research, 47*(8), 2613-2632. DOI: 10.1016/j.watres.2013.02.039.

[13] El Rahman, A. M. E. A. y Gepreel, M. A.-H. (2013) Nanotechnology applications in water treatment; future avenues and challenges: a review. *6th International Perspective on Water Resources & the Environment Conference*. Disponible en https://www.researchgate.net/publication/236017947_Nanotechnology_Applications_in_Water_Treatment_Future_Avenues_and_Challenges_A_review.

[14] Sánchez, A., Recillas, S., Font, X., Casals, E., Gonzalez, E. y Puntes, V. (2011). Ecotoxicity of, and remediation with, engineered inorganic nanoparticles in the environment. *TrAC – Trends in Analytical Chemistry, 30*(3), 507-516. DOI: 10.1016/j.trac.2010.11.011.

[15] Silva, M., Sierra-Ávila, C. e Hinestroza, J. P. (2012). *In situ* synthesis of a Cu-BTC metal-organic framework (MOF 199) onto cellulosic fibrous substrates: cotton *Cellulose, 19*(5), 1771-1779. DOI: 10.1007/s10570-012-9752-y.

[16] Chacón-Patiño, M., Blanco-Tirado, C., Hinestroza, J. P. y Combariza, M. Y. (2013). Biocomposite of nanostructured MnO_2 and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chemistry, 15*, 2920-2928. DOI: 10.1039/C3GC40911B.

[17] Yagui, O. M., Li, G. y Li, H. (1995). Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature, 378*, 703-706. DOI: 10.1038/378703a0.

[18] Gascon, J., Corma, A., Kapteijn, F. y Xamena, F. (2014). Metal organic framework catalysis: *Quo vadis? ACS Catalysis, 4*(2), 361-378. DOI: 10.1021/cs400959k.

[19] Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O., Allendorf, M. y Hupp, J. T. (2012). Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chemical Reviews, 112*(2), 1105-1125. DOI: 10.1021/cr200324t.

[20] Thomas, M. (2009). Adsorption and desorption of hydrogen on metal-organic framework materials for storage applications: comparison with other nanoporous materials. *Dalton Transactions, 9*, 1487-1505. DOI: 10.1039/B815583F.

[21] Shekhah, O., Wang, H., Zacher, D., Fischer, R. A. y Wöll, C. (2009). Growth mechanism of metal-organic frameworks: insights into the nucleation by employing a step-by-step route. *Angewandte Chemie International Edition, 48*(27), 5038-5041. DOI: 10.1002/anie.200900378.

[22] Akhbari, K. y Morsali, A. (2013). Modulating methane storage in anionic nano-porous MOF materials via post-synthetic cation exchange process. *Dalton Transactions, 42*, 4786-4789. DOI: 10.1039/C3DT32846E.

[23] Foucault-Collet, A., Gogick, K. A., White, K. A., Villete, S., Collet, G., Li, T., … Petoud, S. (2013). Lanthanide near infrared imaging in living cells with Yb3+ nano metal organic frameworks. *PNAS, 110*(43), 17199-17204. DOI: 10.1073/pnas.1305910110.

[24] Kondo, A., Takanashi, S. y Maeda, K. J. (2012). New insight into mesoporous silica for nano

metal-organic framework. *Journal of Colloid and Interface Science*, *384*(1), 110-115. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.06.040.

[25] Zhang, L. y Hu, Y. H. (2011). Observation of ZnO nanoparticles outside pores of nano $Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$ metal-organic framework. *Physics Letters A*, *375*(13), 1514-1517. DOI: 10.1016/j.physleta.2011.02.045.

[26] Hermes, S., Witte, T., Hikov, T., Zacher, D., Bahnmüller, S., Langstein, G., … Fischer, R. (2007). Trapping metal-organic framework nanocrystals: an in-situ time-resolved light scattering study on the crystal growth of MOF-5 in solution. *Journal of the American Chemical Society*, *129*(17), 5324-5325. DOI: 10.1021/ja068835i.

[27] Ma, M., Zacher, D., Zhang, X., Fischer, R. A. y Metzler-Nolte, N. (2011). A method for the preparation of highly porous, nanosized crystals of isoreticular metal-organic frameworks. *Crystal Growth & Design*, *11*(1), 185-189. DOI: 10.1021/cg101130m.

[28] Sindoro, M., Yanai, N., Jee, A. y Granick, S. (2014). Colloidal-sized metal-organic frameworks: synthesis and applications. *Accounts of Chemical Research*, *47*(2), 459-469. DOI: 10.1021/ar400151n.

[29] Cravillon, J., Nayuk, R., Springer, S., Feldoff, A., Huber, K. y Wiebcke, M. (2011). Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: insight into crystal growth by time-resolved *in situ* static light scattering. *Chemistry of Materials*, *23*(8), 2130-2141. DOI: 10.1021/cm103571y.

[30] Tsuruoka, T., Furukawa, S., Takashima, Y., Yoshida, K., Isoda, S. y Kitagawa, S. (2009). Nanoporous nanorods fabricated by coordination modulation and oriented attachment growth. *Angewandte Chemie International Edition*, *48*(26), 4739-4743. DOI: 10.1002/anie.200901177.

[31] Majumder, M., Sheath, P., Mardel, J., Harvey, T., Thornton, A. W., Gonzago, A., … Hill, M. R. (2012). Aqueous molecular sieving and strong gas adsorption in highly porous MOFs with a facile synthesis. *Chemistry of Materials*, *24*(24), 4647-4652. DOI: 10.1021/cm301726k.

[32] Huo, S. H. y Yan, X. P. (2012). Facile magnetization of metal-organic framework MIL-101 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. *Analyst*, *137*(15), 3445-3451. DOI: 10.1039/c2an35429b.

[33] Khan, N. A., Hasan, Z. y Jhung, S. H. J. (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review. *Journal of Hazardous Materials*, *244-245*, 444-456. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.11.011.

[34] Hincapié, M., Peñuela, G., Maldonado, M., Malato, O., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., … Malato, S. (2006). Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B*, *64*(3-4), 272-281. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.11.013.

[35] Blesa, M. (ed.) (2004). *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*. Mar del Plata: Red CYTED VIII-G.

[36] Lydakis-Simantiris, N., Riga, D., Katsivela, E., Mantzavinos, D. y Xekoukoulotakis, N. P. (2010). Disinfection of spring water and secondary treated municipal wastewater by TiO_2 photocatalysis. *Desalination 250*(1), 351-355. DOI: 10.1016/j.desal.2009.09.055.

[37] Nagaveni, K., Sivalingam, G., Hegde, M. S. y Madras, G. (2004). Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO_2. *Applied Catalysis B: Environmental*, *48*(2), 83-93. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.09.013,

[38] Cano-Franco. C. y Álvarez-Láinez, M. (2017). Effect of CeO_2 content in morphology and optoelectronic properties of TiO_2-CeO_2 nanoparticles in visible light organic degradation. *Journal of Materials Science*, [enviado].

[39] Madriz, L., Carrero, H., Herrera, J., Cabrera, A., Canudas, N. y Fernández, L. (2011). Photocatalytic activity of metalloporphyrin – titanium mixtures in microemulsions. *Topics in Catalysis*, *54*(1-4), 236-243. DOI: 10.1007/s11244-011-9640-y.

[40] Macak, J. M., Hildebrand, H., Marten-Jahns, U. y Schmuki, P. (2008). Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO_2 nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *621*(2), 254-266. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.01.005.

[41] Chen, X. y Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, *107*(7), 2891-2959. DOI: 10.1021/cr0500535.

[42] Eriksson, S., Nylén, U., Rojas, S. y Boutonnet, M. (2004). Preparation of catalyst from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A. General*, *265*(2), 207-219. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.01.014.

[43] Carp, O., Huisman, C. L. y Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry, 32*(1-2), 33-177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.

[44] López, D., Lozada, W., Blanco, S., Durán, G., Madriz, L. y Vargas, R. (2011). Fotocatálisis de p-nitrofenol sobre películas de TiO_2 nanoestructurado. *Avances en Ciencias e Ingeniería, 2*(4), 47-58. Disponible en https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3815065.

[45] Manimegalai, G., Shantha Kumar, S. y Sharma, Ch. (2011). Pesticide mineralization in water using silver nanoparticles. *International Journal of Chemical Sciences, 9*(3), 1463-1471. Disponible en http://www.tsijournals.com/articles/pesticide-mineralization-in-water-using-silver-nanoparticles.pdf.

[46] López-Álvarez, B., Torres-Palma, R. A. y Peñuela, G. (2011). Solar photocatalitycal treatment of carbofuran at lab and pilot scale: effect of classical parameters, evaluation of the toxicity and analysis of organic by-products. *Journal of Hazardous Materials, 191*(1-3), 196-203. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.060.

[47] Bootharaju, M. S. y t. Pradeep, T. (2012). Understanding the degradation pathway of the pesticide, chlorpyrifos by noble metal nanoparticles. *Langmuir*, *28*(5), 2671-2679. DOI: 10.1021/la2050515.

[48] Palominos, R., Mondaca, M., Giraldo, A., Peñuela, G., Pérez-Moya, M. y Mansilla, H. (2009). Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO_2 and ZnO suspensions. *Catalysis Today, 144*(1-2), 100-105. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.12.031.

[49] Giraldo, A., Peñuela, G., Torres-Palma, R., Pino, N. J., Palominos, R. A. y Mansilla, H. D. (2010). Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO_2 in suspension. *Water Research, 44*(18), 5158-5167. DOI: 10.1016/j.watres.2010.05.011.

[50] Vidhu, V. y Philip, D. (2014). Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nanoparticles. *Micron, 56*, 54-62. DOI: 10.1016/j.micron.2013.10.006.

[51] Bhakya, S., Muthukrishnan, S., Sukumaran, M., Muthukumar, M., Senthil Kumar, T. y Rao, M. (2015). Catalytic degradation of organic dyes using synthesized silver nanoparticles: a green approach. *Journal of Bioremediation & Biodegradation, 6*(5), 312-320. DOI: 10.4172/2155-6199.1000312.

[52] Gracia-Lor, E., Martínez, M., Sancho, J. V., Peñuela, G. y Hernández, F. (2012). Multi-class determination of personal care products and pharmaceuticals in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid-chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta, 99*, 1011-1023. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.07.091.

[53] Aristizabal-Ciro, C., Botero-Coy, A. M., López, F. J. y Peñuela, G. A. (2017). Monitoring pharmaceuticals and personal care products in reservoir water used for drinking water supply. *Environmental Science and Pollution Research, 24*(8), 7335-7347. DOI: 10.1007/s11356-016-8253-1.

[54] Zúñiga-Benítez, H., Aristizábal-Ciro, C. y Peñuela, G. A. (2016). Heterogeneous photocatalytic degradation of the endocrine-disrupting chemical Benzophenone-3: Parameters optimization and by-products identification. *Journal of Environmental Management, 167*, 246-258. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.11.047.

[55] Zúñiga-Benítez, H. y Peñuela, G. A. (2017). Solar lab and pilot scale photo-oxidation of ethylparaben using H_2O_2 and TiO_2 in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 337*,62-70. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.01.019.

[56] Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales - Ideam (2007). Informe anual sobre el estado del medio ambiente y los recursos naturales renovables en Colombia: Calidad del Aire 2007. Bogotá. Disponible en http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/020650/020650.htm.

[57] Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D. y Gao, R. (2010). Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors, 10*(3), 2088-2106. DOI: 10.3390/s100302088.

[58] Llobet, E., Brunet, J., Pauly, A., Ndiaye, A. y Varenne, C. (2017). Nanomaterials for the selective detection of hydrogen sulfide in air. *Sensors, 17*, 391. DOI: 10.3390/s17020391.

[59] Cano-Franco, C. (2016). *Nanofibras poliméricas de PAN activadas superficialmente con nanopartículas de TiO_2-CeO_2 para degradación fotocatalítica* [tesis de maestría]. Medellín: Universidad Eafit.

[60] Bhardwaj, N. y Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances, 28*(3), 325-347. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004.

[61] Li, D. y Xia, Y. (2004). Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Advanced Materials, 16*(14), 1151-1170. DOI: 10.1002/adma.200400719.

[62] Hutten, I. M. (2007). *Handbook of Nonwoven Filter Media*. Oxford: Elsevier Science.

[63] Beherentz, E., Rojas, N. Y., Osorio, D. M. y Uscátegui, N. A. (2006). Concentraciones de material particulado respirable suspendido en el aire en inmediaciones de una vía de transporte público colectivo. *Encuentro Ciudadano sobre Calidad del Aire - Ventanilla Acercar Transporte*. Colombia. Disponible en http://unicesar.ambientalex.info/infoCT/Materialparticuladosda.pdf.

[64] Decostere, B., Hogie, J., Dejans, P. y Van Hulle, S. W. H. (2009). Removal of heavy metals occurring in the washing water of flue gas purification. *Chemical Engineering Journal, 150*(1), 196-203. DOI: 10.1016/j.cej.2008.12.025.

[65] Wang, C.-s y Otani, Y. (2013) Removal of nanoparticles from gas streams by fibrous filters: a review. *Industrial and Engineering Chemistry Research, 52*(1), 5-17. DOI: 10.1021/ie300574m.

[66] Lasprilla-Botero, J., Álvarez-Láinez, M., Lagaron, J. M. (2018). The influence of electrospinning parameters and solvent selection on the structural morphology and diameter of polyimide nanofibers. *Materialstoday Communications, 14*, 1-19. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2017.12.003.

[67] Celebioglua, A., Demircia, S. y Uyar, T. (2014). Cyclodextrin-grafted electrospun cellulose acetate nanofibers via "click" reaction for removal of phenanthrene. *Applied Surface Science, 305*(30). DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.03.138.

[68] Material Safety Data Sheet. (s. f.). Phenanthrene. MSDS, CAS # 85-01-8, *Acros Organics*. Disponible en http://www.clayton.edu/portals/690/chemistry/inventory/MSDS%20phenanthrene.pdf.

[69] Kayaci, F. y Uyar, T. (2014). Electrospun polyester/cyclodextrin nanofibers for entrapment of volatile organic compounds. *Polymer Engineering & Science, 54*(12), 2970-2978. Disponible en http://hdl.handle.net/11693/26566.

[70] Uyar, T., Havelund, R., Nur, Y., Balan, A., Hacaloglu, J., Toppare, L., Besenbacher, F. y Kingshott, P. (2010). Cyclodextrin functionalized poly(methyl methacrylate) (PMMA) electrospun nanofibers for organic vapors waste treatment. *Journal of Membrane Science, 365*(1-2), 1 409-417. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.09.037.

[71] Noreña, D. y Álvarez-Láinez, M. (2016). Functionalization of polyacrylonitrile nanofibers with β-cyclodextrin for the capture of Formaldehyde. *Materials & Design, 95*, 632-640. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.01.106.

[72] Celebioglua, A. y Uyar, T. (2013). Electrospun gamma-cyclodextrin (γ-CD) nanofibers for the entrapment of volatile organic compounds. *RSC Advances, 3*(45), 22891-22895. DOI: 10.1039/C3RA44870C.

[73] Cho, D, Naydich, A, Frey, M. W. y Joo, Y. L. (2013) Further improvement of air filtration efficiency of cellulose filters coated with nanofibers via inclusion of electrostatically active nanoparticles. *Polymer, 54*(9), 2364-2372. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.02.034.

[74] Montazer, M. y Malekzadeh, S. B. (2012). Electrospun antibacterial nylon nanofibers through in situ synthesis of nanosilver: preparation and characteristics. *Journal of Polymer Research, 19*(10), 9980. DOI: 10.1007/s10965-012-9980-8.

[75] Sundarrajan, S. y Ramakrishna, S. (2010). Fabrication of functionalized nanofiber membranes containing nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10*(2), 1139-1148. DOI: 10.1166/jnn.2010.1876.

[76] Lala, N. L., Ramaseshan, R., Bojun, L., Sundarrajan, S., Barhate, R. S., Ying-jun, L. y Ramakrishna, S. (2007). Fabrication of nanofibers with antimicrobial functionality used as filters: protection against bacterial contaminants. *Biotechnology & Bioengineering, 97*(6), 1357-1365. DOI: 10.1002/bit.21351.

[77] Hung, C.-H. y Leung, W. W.-F. (2011). Filtration of nano-aerosol using nanofiber filter under low Peclet number and transitional flow regime. *Separation and Purification Technology, 79*(1), 34-42. Disponible en http://hdl.handle.net/10397/10930.

[78] Zapata-González, A. y Álvarez-Láinez, M. (2017). Fabricación de nanofibras de carbono para aplicaciones en sistemas de filtración. *Workshop Nanotechnology: Characterization, Metrology, Manufacturing and Safety.* Bogotá: Universidad de los Andes.