

Redes Metal-Orgánicas como agentes prometedores en remediación ambiental

Irene Rincón , Jessica García-González  y Sara Rojas 

INVESTIGACIÓN QUÍMICA



I. Rincón¹

J. García-González²



S. Rojas³

Resumen: Los contaminantes orgánicos emergentes (COEs) son una clase de contaminantes generados por la actividad humana (ej. agroquímicos, productos farmacéuticos y de cuidado personal). Los COEs se liberan directamente al medioambiente tras pasar por las plantas de tratamiento de aguas residuales (no equipadas para eliminarlos), lo que implica un grave riesgo para la salud y el medioambiente. Recientemente, las redes metal-orgánicas o MOFs (del inglés, Metal-Organic Frameworks) se han propuesto como materiales para la eliminación de COEs. Esta revisión describe las diferentes estrategias basadas en MOFs para la eliminación de estos contaminantes en agua (adsorción y/o (foto)catálisis), y cita algunos de los trabajos más destacados.

Palabras clave: Redes metal-orgánicas, descontaminación de aguas, contaminantes orgánicos emergentes

Abstract: Emerging organic pollutants (EOCs) are a class of pollutants generated by human activity (e.g., agrochemicals, pharmaceuticals, and personal care products). EOCs are released directly into the environment after passing through wastewater treatment plants (not equipped to remove them), posing a serious risk to health and environment. Recently, metal-organic frameworks or MOFs have been proposed as materials for the removal of EOCs. This review describes the different strategies based on MOFs for the efficient removal of these pollutants in water (adsorption and/or (photo)catalysis) and cites some of the most prominent works.

Keywords: Metal-organic frameworks, water decontamination, emerging organic contaminants

¹Unidad de Materiales Porosos Avanzados (UMPA). IMDEA Energía. Avda. Ramón de la Sagra n.º 3. 28935 Móstoles, España. ORCID: 0000-0001-6164-2750

²Departamento de Enfermería, Fisioterapia y Medicina, Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad de Almería, 04120 Almería, España. ORCID: 0000-0003-3052-4166

³Biochemistry and Electronics as Sensing Technologies. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Av/ Fuentenueva S/N, 18071, Granada, España. ORCID: 0000-0002-7874-2122

C-e: srojas@ugr.es

Recibido: 04/11/2022

Aceptado: 06/02/2023

Contaminantes emergentes en nuestras aguas

En las últimas décadas, la contaminación del agua se ha convertido en una de las principales preocupaciones a nivel mundial. A pesar de la instalación de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs, 2950 EDARs con una capacidad de depuración de 4000 Hm³ al año, según los datos del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno de España en el año 2016),^[1] la contaminación del agua sigue aumentando de forma drástica año tras año. A medida que se producen y aplican nuevas sustancias químicas en diferentes sectores (industria, medicina, etc.), los contaminantes presentes en aguas residuales también se vuelven diversos.^[2]

Son especialmente preocupantes los denominados contaminantes orgánicos emergentes (COEs), término que se usa no sólo para incluir a las especies contaminantes ya conocidas, sino también a compuestos desarrollados recientemente con potenciales efectos negativos para el medio ambiente y la

salud humana.^[3] Los COEs se encuentran por centenares en los recursos hídricos e incluyen una amplia gama de compuestos, como por ejemplo productos farmacéuticos y de cuidado personal, plaguicidas, productos veterinarios, compuestos y subproductos industriales, aditivos alimentarios y nanomateriales artificiales. Los COEs entran en el medio ambiente desde una gran variedad de fuentes y vías: EDARs que no están equipadas para eliminarlos, efluentes de plantas de tratamiento municipales, fosas sépticas, efluentes hospitalarios, actividades ganaderas, almacenamientos subterráneos de residuos domésticos e industriales, entre otros.^[3] Entre los sistemas de eliminación de contaminantes actuales se encuentran el tratamiento biológico (común en plantas de tratamiento que cuentan con sistema terciario), los sistemas de oxidación avanzados y los procesos de separación con membrana (ósmosis inversa, nanofiltración, etc.) entre otros. Aunque estos últimos métodos han resultado ser eficaces en la eliminación de COEs, su gran demanda energética sumado al elevado coste de aplicación,

hacen que su implementación en las EDARs sea difícil.^[4] Finalmente, teniendo en cuenta el estrés hídrico que sufren amplias zonas del planeta (entre ellas el sur de Europa), el tratamiento adecuado de las aguas residuales debe de convertirse en un importante recurso hídrico, siendo su reutilización una cuestión crucial que debe de abordarse con eficacia.

Contaminantes orgánicos emergentes (COEs): ojos que no ven, corazón que SI siente

Cada día miles de nuevos productos químicos entran en el mercado a nivel mundial. A pesar de que existen más de 50 millones de productos químicos comerciales, tan solo el 1% están inventariados o regulados por ley, y la mayoría de ellos acaban en nuestras fuentes de agua potable sin información acerca de su potencial toxicidad.^[5] Hay que matizar que no todas las sustancias introducidas en el medio acuático son contaminantes, pero sí lo son aquellas que puede tener efectos perjudiciales para la salud humana o el medio ambiente. Las graves consecuencias de verter aguas residuales no tratadas o tratadas inadecuadamente incluyen efectos nocivos para la salud humana, grave impacto ambiental y repercusiones negativas en actividades económicas relevantes. Sin embargo, la presencia de COEs no indica necesariamente que la ingestión de agua conlleve un riesgo para la salud, ya que también intervienen otros factores en la toxicidad de un compuesto (concentración, tiempo de exposición, estabilidad, coexistencia con otros contaminantes, etc.). El gran problema de los COEs es el desconocimiento de su impacto a medio o largo plazo en la salud humana y el medio ambiente.

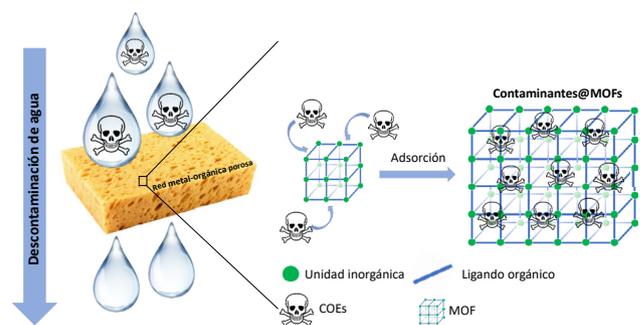
Redes Metal-Orgánicas (MOFs) como materiales excepcionales para la remediación ambiental

En los últimos años, se han publicado numerosos estudios relacionados con el desarrollo de nuevos procesos para la eliminación de COEs. Algunos ejemplos son la ozonización,^[6] cloración,^[7] sonodegradación,^[8] biodegradación,^[9] catálisis inorgánica,^[10] o tratamiento con carbón activado.^[11] Entre todas estas tecnologías, las redes metal-orgánicas o MOFs (del inglés, Metal-Organic Frameworks) han sido recientemente propuestas para la eliminación de contaminantes en agua.^[12] Los MOFs son una clase de polímeros de coordinación porosos constituidos por nodos inorgánicos (ej. átomos, clústers, cadenas) y ligandos enlazadores orgánicos (ej. carboxilatos, fosfonatos, azolatos) que se ensamblan formando una red periódica multidimensional.^[13] Estos materiales se han propuesto para diversas aplicaciones, como la adsorción,^[14] separación,^[15] detección,^[16] catálisis,^[17] pilas de combustible,^[18] administración de fármacos,^[19] tratamiento de sobredosis,^[20] biocatálisis,^[21] etc. Los MOFs presentan características que los hacen materiales prometedores para la eliminación de contaminantes en agua: *i)* gran superficie específica (Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}) hasta $7000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

y volumen de poro (V_p) asociados a altas capacidades de adsorción, *ii)* centros activos donde los contaminantes pueden ser quimisorbidos y/o degradados; *iii)* algunos son muy estables en el agua; *iv)* tienen cavidades fácilmente funcionlizables y adaptables, donde pueden tener lugar interacciones específicas entre el anfitrión y el huésped; *v)* se pueden sintetizar a gran escala; y *vi)* pueden estar conformados en forma de monolitos,^[22] gránulos, membranas o columnas,^[23] adaptadas a los dispositivos que se utilizan en EDARs.

Por otro lado, si los comparamos con otros adsorbentes orgánicos (carbones) o inorgánicos (zeolitas o sílices), los MOFs presentan varias ventajas para la eliminación de una gran variedad de contaminantes: *i)* una composición, que permite combinaciones casi infinitas, *ii)* una gran variabilidad estructural, *iii)* una porosidad muy alta con un gran panel de tamaños y formas de poros, que van desde los microporos hasta los mesoporos, y *iv)* una fácil modulación de sus propiedades fisicoquímicas mediante una simple funcionalización del enlazador orgánico, adsorción de un modulador en su porosidad, o incluso la transmetalación parcial de nodos metálicos.^[24]

Recientemente, los materiales MOF se han estudiado en remediación ambiental, no sólo como adsorbentes selectivos de COEs (**Esquema 1**), sino también como plataforma para su degradación mediante procesos catalíticos. Desde el primer MOF reportado en la adsorción de un colorante (naranja de metilo-MO) en agua en el año 2010,^[25] o el primer MOF en la degradación catalítica de un producto industrial (fenol-PH) en agua en el año 2007,^[26] se han publicado una gran cantidad de trabajos relacionados con el uso de MOFs para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes incluyendo tintes,^[27] especies metálicas,^[28] productos farmacéuticos,^[29] plastificantes,^[30] agroquímicos,^[31] y productos industriales,^[32] entre otros. Asimismo, se han dedicado grandes esfuerzos a la modificación de las propiedades adsorbentes y catalíticas de los MOFs mediante el control de su tamaño de poro (añadiendo grupos funcionales, creando defectos...) o a través de la preparación de materiales composite a base de MOF (asociados con partículas metálicas, óxido de grafito, perovskitas, etc.), con el fin de obtener adsorbentes y/o catalizadores mejorados para el tratamiento de aguas contaminadas. En este trabajo, se citarán algunos ejemplos destacados en el uso de los mejores MOFs tridimensionales (3D)-MOFs y composites basados en MOFs probados hasta la fecha



Esquema 1. Esquema del uso de los MOFs como materiales adsorbentes de COEs.

para la eliminación de COEs del agua mediante procesos de adsorción o catálisis, concretamente en la eliminación de fármacos y plaguicidas.

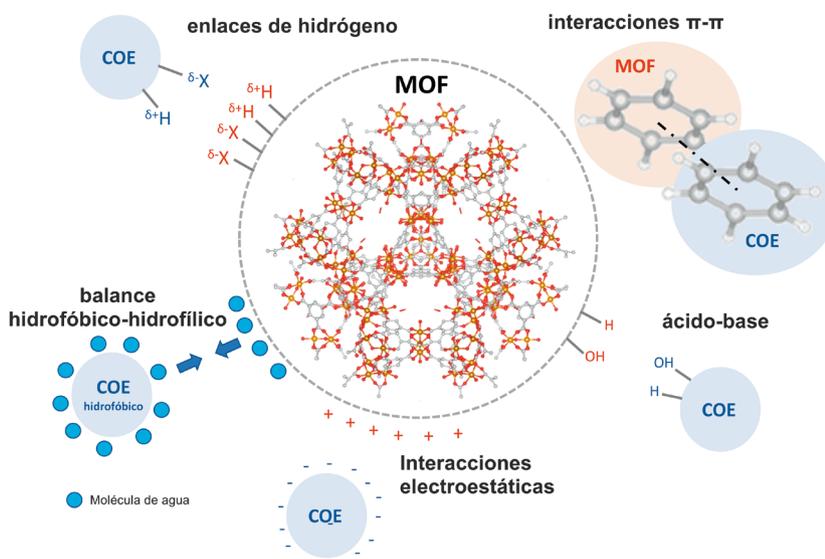
Estrategias basadas en MOFs para la descontaminación de agua

Adsorción

De entre los nuevos métodos utilizados en la eliminación de COEs en agua, los protocolos basados en adsorción han sido extensamente estudiados, ya que son procesos económicos, simples y que requieren poca energía. Recientemente, se han descrito los distintos mecanismos que controlan los procesos de adsorción de COEs utilizando MOFs.^[33] Es importante el conocimiento derivado del estudio de estos mecanismos de adsorción para el diseño de nuevos materiales con propiedades mejoradas. Además de la porosidad accesible y el tamaño de poro de los MOFs, la adsorción de COEs en este tipo de materiales viene controlada principalmente por una combinación de efectos entre el adsorbato y el adsorbente, como las interacciones electrostáticas, el balance hidrofóbico-lipofílico, interacciones ácido-base, interacciones π - π , y posibles enlaces de hidrógeno (**Esquema 2**).

Dado el gran número de estudios publicados en este campo, en esta revisión se destaca solo un ejemplo de cada uno de estos mecanismos de adsorción. La modificación superficial de los MOFs se utiliza normalmente para incrementar las interacciones electrostáticas entre adsorbato y adsorbente. Por ejemplo, el MOF **UiO-66** (UiO = Universitetet i Oslo, **Figura 1**), $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$, $S_{\text{BET}} \approx 1100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, con cavidades octaédricas y tetraédricas de ~ 11 y ~ 8 Å, respectivamente, accesibles a través de microporos de aprox. $5\text{--}7$ Å,^[34,35] basado en Zr(IV) y el ligando ácido 1,4-benceno-dicarboxílico

(H_2BDC) ha sido descrito para la eliminación del antibiótico sulfametazina en agua.^[36] Su capacidad de adsorción de sulfametazina (tan solo 3.5% en 24 h) se ha mejorado gracias a la funcionalización de su porosidad, utilizando en ligando H_2BDC funcionalizado con diferentes grupos ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), siendo el derivado UiO-66- NH_2 el mejor adsorbente de sulfametazina (28% en 24 h) de toda la serie. La modificación del equilibrio hidrofílico-lipofílico también se ha utilizado para mejorar las propiedades adsorbentes de los MOFs. Recientemente, se ha descrito la modificación postsintética del MOF **UiO-67** $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BPDC})_6]$ (H_2BPDC = ácido bifenilo-4,4'-dicarboxílico, $S_{\text{BET}} \approx 1900 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, tamaños de poro ~ 16 y ~ 12 Å) con ácido perfluorooctanoico para eliminar por primer vez contaminantes de tipo hidrocarburo en aguas utilizando MOFs.^[37] Este material hidrofóbico compuesto por UiO-67 y el ácido perfluorooctanoico, con un ángulo de contacto con agua de 141° , es capaz de absorber hasta $6.60 \pm 0.06 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ de aceite de motor. Las interacciones ácido-base también se han utilizado para la eliminación de COEs con MOFs. Un ejemplo es la modificación del MOF **MIL-101(Cr)** o $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{F}/\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BCD})_3]$ (MIL = Matériaux Institut Lavoisier, $S_{\text{BET}} \approx 4100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $V_p = 2.02 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, tamaño de poro $29\text{--}34$ Å) mediante el tratamiento con ácido aminometanosulfónico o etilendiamina para la generación de grupos ácido ($-\text{SO}_3\text{H}$) o grupos básicos ($-\text{NH}_2$), respectivamente, y su efecto en la eliminación de fármacos ácidos seleccionados como modelo de COEs el antiinflamatorio naproxeno y el ácido clofibrico, utilizado para disminuir los niveles de triglicéridos.^[38] Los resultados demuestran que el derivado MIL-101(Cr) con grupos básicos es 1.17 y 1.10 veces más efectivo que el material MIL-101(Cr) original en la adsorción de naproxeno y ácido clofibrico, respectivamente, poniendo de manifiesto el efecto de las interacciones ácido-base en los procesos de adsorción de COEs. En otro trabajo se describe el nuevo MOF **YCM-101** o $[\text{In}(\text{OH})(\text{BDC}-\text{F}_4)]$ (YCM = Youngstown Crystalline Material), sintetizado a base de InCl₃



Esquema 2. Esquema de los posibles mecanismos de adsorción de COEs mediante MOFs.

y ácido tetrafluorotereftálico (H_2BDC-F_4) en la eliminación del antibiótico tetraciclina vía apilamiento $\pi-\pi$.^[39] A pesar de que el YCM-101 no es poroso, es capaz de eliminar hasta 32 mg de fármaco por gramo de MOF. Además, gracias al análisis mediante difracción de rayos X en monocristal, se comprobó que el YCM-101 es capaz de establecer interacciones $\pi-\pi$ entre la red y moléculas de benceno, lo que soportaría la eliminación de tetraciclina gracias a interacciones de tipo $\pi-\pi$. Finalmente, en otro trabajo significativo, los enlaces de hidrógeno se propusieron como mecanismo principal en la adsorción de cinco sustancias utilizadas como modelo de COEs (los bactericidas cloroxilenol y triclosán, los antiinflamatorios ketoprofeno y naproxeno, y bisfenol-A utilizado principalmente para la preparación de plásticos), mediante el MOF **MIL-101(Gr)** original o funcionalizado con grupos -OH.^[40] En este trabajo los autores demostraron que a medida que aumentaba el número de H-aceptores (oxígenos en los COEs) y aumentaba el número de grupos -OH en el MOF, la cantidad de COE adsorbida se incrementaba de forma proporcional.

Además de todas estas interacciones, las ventajas del uso de MOFs frente a otros adsorbentes son sus propiedades texturales únicas (ej. grandes áreas superficiales, porosidad adaptable, tortuosidad, conectividad, etc.). De forma general, cuanto mayor sea el área superficial de un MOF, mayor será su capacidad de adsorber COEs. Algunos de los MOFs descritos que presentan una porosidad récord son el **DUT-32** o $[Zn_4O(BPDC)(BTCTB)_{4/3}]$, (DUT = Dresden University of Technology) basado en el ligando ditópico H_2BPDC y el ligando tritópico 4,4',4''-(benceno-1,3,5-trioltris(carbonilimino)) trisbenzoato (H_3BTCTB) y con una S_{BET} de $6411 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$;^[41] o el **MOF-210** basado en el clúster metálico $Zn_4O(CO_2)_6$ y los

ligandos 4,4',4''-(benceno-1,3,5-triil-tris(etino-2,1-diil))tribenzoato y H_2BPDC con una S_{BET} de $6240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[42]

(Foto)catalisis

En los últimos años, el uso de MOFs en procesos de oxidación avanzada (como la fotocatalisis, reacciones de Fenton y oxidaciones mediadas por radicales sulfato) para la degradación de contaminantes en agua han destacado por su simplicidad y reproducibilidad.^[43] Especies muy reactivas, como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y los radicales sulfato, se utilizan en combinación con los MOFs para producir radicales (OH^* o SO_4^*) con el fin de mejorar la oxidación de COEs a productos menos tóxicos.^[44,45] El papel de los MOFs en la fotodegradación de COEs se basa en dos aspectos principales: *i*) los MOFs pueden exhibir actividad catalítica intrínseca, o *ii*) pueden volverse catalíticamente activos al ser modificados. Por ejemplo, catalizadores homogéneos pueden incorporarse a los MOFs (durante su síntesis o post-sintéticamente), haciéndolos no sólo catalíticamente activos, sino también integrando una degradación de COEs selectiva en cuanto a forma, tamaño, reactividad o isómero presente gracias a la porosidad/tortuosidad del MOF. Además, la existencia de centros metálicos coordinativamente insaturados (CUS) u otras especies activas (ej. grupos funcionales, especies metálicas)^[46] física- o químicamente absorbidos en su porosidad y/o defectos estructurales, desempeñan un papel crucial en el rendimiento catalítico. Finalmente, los MOFs se pueden recuperar fácilmente y reutilizar, lo que resulta muy atractivo en la eliminación de contaminantes en condiciones reales, en las que la separación y la eliminación de residuos pueden ser costosas.

Eliminación de COEs utilizando MOFs

En esta revisión se presentan algunos de los resultados más destacados en la aplicación de los MOFs en la eliminación de COEs presentes en aguas contaminadas. En concreto, se hará referencia a la eliminación de fármacos y plaguicidas, utilizados como modelos de COEs, por ser los grupos de contaminantes detectados en mayor concentración en sistemas acuáticos (ej. se han detectado concentraciones 8, 12, 16 and 25 veces más altas de los herbicidas oxadiazón, pretilachlor, bentazon, y ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético-MCPA en el río Ródano (Francia) en comparación con los estándares de calidad del agua establecidos por la Unión Europea (UE), respectivamente;^[47] o hasta 32.9 ng de quinolonas en un litro de agua del grifo de Barcelona).^[48]

Fármacos

Este grupo de compuestos engloba todas aquellas sustancias utilizadas para prevenir, tratar o aliviar los síntomas causados por una enfermedad o dolencia (antiinflamatorios, antiepilépticos, estatinas, hormonas, betabloqueantes, an-

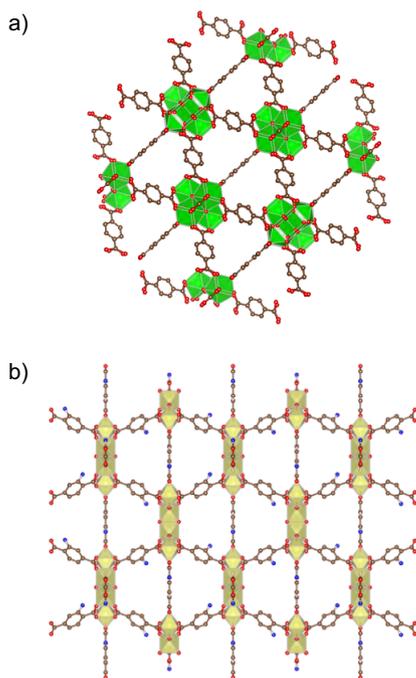


Figura 1. Estructura 3D de los MOF (a) UiO-66 y (b) MIL-125-NH₂.

tibióticos, antidepresivos, agentes de contraste, fármacos veterinarios, etc.).^[49,50] Bajas concentraciones de estos compuestos, así como sus metabolitos o productos de degradación, son capaces de afectar fisiológicamente a los organismos que viven en aguas contaminadas pudiendo llegar a afectar a los humanos,^[51] lo que los convierte en sustancias prioritarias en procesos de descontaminación.

Los MOFs han resultado ser eficientes en la eliminación de fármacos de aguas contaminadas, principalmente mediante procesos de adsorción, pero también (foto)catálisis.

Adsorción

Como ya se ha mencionado, generalmente cuanto mayor sea la porosidad de un MOF, mayor será su capacidad de adsorción de fármacos. Entre todos los MOFs reportados en procesos de adsorción de fármacos para la descontaminación de agua, destacan los MOFs micro y nano particulados de la familia **UiO-66**, ya que presentan una gran área superficial y gran estabilidad en agua. Dadas sus propiedades excepcionales, estos materiales se han descrito en la eliminación de una gran variedad de fármacos. Por ejemplo, mediante procesos de adsorción el MOF UiO-66 es capaz de eliminar el broncodilatador clenbuterol ($160 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 1 h),^[52] el fármaco anticonvulsivo carbamazepina ($37.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 5 h),^[53] los antiinflamatorios diclofenaco ($189 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),^[54] ibuprofeno ($\approx 600 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 57 h y quetoprofeno ($\approx 640 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 50 h),^[55] o los antibióticos sulfaclorpiridazina ($417 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 10 min)^[56] y tetraciclina ($23.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 50 min), entre algunos de los ejemplos reportados. Además, como ya se ha mencionado, algunos de sus derivados, muestran una mejora en la capacidad de adsorción de este tipo de compuestos orgánicos respecto al MOF original. Por ejemplo, los derivados UiO-66-NH₂ y UiO-66-SO₃H son capaces de adsorber hasta 555 y $263 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de diclofenaco, respectivamente, mejorando los resultados obtenidos para el UiO-66.^[54,57] En relación con la potencial aplicación de los MOFs de esta familia en condiciones reales, recientemente se ha publicado la generación *in situ* del UiO-66 en matrices de lumen alineados de madera.^[58] La membrana UiO-66@madera resultante contiene la estructura mesoporosa del UiO-66, así como muchos lúmenes alargados y abiertos en la dirección del crecimiento de la madera. Esta característica estructural única mejora la transferencia de masa de los COEs y aumenta la probabilidad de contacto de estos contaminantes con el UiO-66 a medida que el agua fluye a través de la membrana, mejorando así la eficacia de la eliminación (96% para sustancias orgánicas, como el betabloqueante propranolol).

También hay que destacar los trabajos de eliminación de fármacos en aguas contaminadas utilizando el MOF **PCN-222(Zr)** ($[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{OH})_8(\text{TCPP})_2]$, PCN = Porous Coordination Network, H₂TCPP: tetraquis(4-carboxifenil)porfirina, $S_{\text{BET}} \approx 2330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_p \approx 1.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, tamaño de poro $\approx 36 \text{ \AA}$). El PCN-222(Zr) ha demostrado excelentes capacidades de adsorción de una gran variedad de COEs, entre ellos algunos fármacos utilizados como modelo de contaminante, como por ejemplo los antibióticos cefradina ($330 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 4 h

^[59] y cloranfenicol ($370 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en $< 1 \text{ min}$).^[60] Con vistas a su potencial aplicación en condiciones reales, una de las ventajas del uso del PCN-222(Zr) en la eliminación de cefradina es su capacidad de reutilización (hasta 4 ciclos de adsorción de cefradina en agua), por lo que a pesar del coste de los reactivos necesarios para su síntesis, este MOF resulta económicamente interesante para esta aplicación concreta.

Catálisis

Aunque la mayor parte de estudios de eliminación de COEs se basan en procesos de adsorción, el uso de MOFs en la degradación de fármacos en agua mediante procesos de catálisis o fotocatalisis es una alternativa eficaz.

Entre los MOFs utilizados para degradación (foto) catalítica de fármacos en agua, queremos destacar los materiales de la familia MIL. Un ejemplo es el trabajo publicado por Lu y colaboradores en el que MOF flexible **MIL-53(Fe)-NH₂** o $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{BDC-NH}_2)]$ (tamaño de poro máximo $\approx 8 \text{ \AA}$) forma un material compuesto con nitruro de carbono ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) y el polímero diimida piromelítica (PDI). Este composite presenta una capacidad fotocatalítica superior en la degradación del anticonvulsivo carbamazepina (78% en 2.5 h) o el antibiótico tetraciclina ($>90\%$ en 1 h).^[61] En otro trabajo se describe el potencial de un composite basado en el MOF **MIL-101(Fe)** y TiO₂ en la degradación de COEs.^[62] En concreto, el MIL-101(Fe)@TiO₂ es capaz de degradar hasta 92% de la tetraciclina presente en agua en tan solo 10 min cuando la suspensión es irradiada con una lámpara de 300 W Xe/Hg.

En cuanto a la potencial aplicación en condiciones reales de los MOFs como materiales para la degradación catalítica de fármacos, queremos destacar dos trabajos publicados recientemente por nuestro grupo de investigación y colaboradores. En el primero, se preparó un composite de MOF basado en nanoclústers de plata (AgNCs) monodispersos soportados en el MOF poroso con actividad fotocatalítica **MIL-125-NH₂** (**Figura 1 y 2**) o $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{BDC-NH}_2)_6]$ ($S_{\text{BET}} \approx 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_p \approx 0.65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ con cavidades octaédricas ($\approx 12.5 \text{ \AA}$) y tetraédricas ($\approx 6 \text{ \AA}$), accesibles a través de ventanas de 5-7 \AA).^[46] Además de demostrar su eficacia mejorada en la fotodegradación de COEs (96% de sulfametazina en 30 min en agua de grifo) y su gran estabilidad (2% de degradación en 2 h), se desarrolló de forma original un dispositivo basado en este composite para la degradación fotocatalítica en continuo de sulfametazina. Utilizando tan solo 10 mg de AgNC@MIL-125-NH₂, se consiguió eliminar un 70% de la sulfametazina presente en agua contaminada durante dos horas utilizando las mismas condiciones que se utilizan normalmente en plantas depuradoras de aguas (flujos, tiempos de retención, etc.), demostrando una posible aplicación real de los MOFs en el tratamiento de aguas.

En otro trabajo, se han estudiado diversos MOFs fotocatalíticos basados en Ti para el tratamiento de agua contaminada con el antibiótico sulfametazina y el betabloqueante atenolol también en condiciones reales (misma concentración de fármacos que la encontrada normalmente en ríos, luz solar simulada, agua del grifo, etc.).^[63] En este caso, hay que

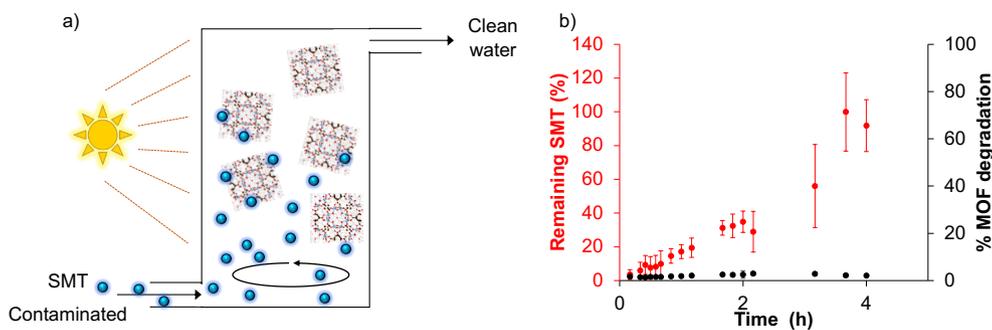


Figura 2. (a) Vista esquemática del sistema de flujo continuo basado en AgNC@MIL-125-NH₂. (b) Efecto del tiempo sobre la sulfametazina restante (círculos rojos, eje y) y degradación del MOF (lixiviación ligando) en un reactor de AgNC@MIL-125-NH₂, trabajando a flujo continuo de 30 mL h⁻¹ con una concentración de 10 ppm de sulfametazina en agua. Reproducido de la ref.^[64] con el permiso de la Royal Society of Chemistry.

destacar que por primera vez se evaluó la degradación simultánea de dos COEs utilizando un MOF como fotocatalizador. De entre todos los MOFs estudiados, destaca el **MIL-100(Ti)**, que es capaz de degradar de forma simultánea el 100% de sulfametazina y atenolol en agua contaminada bajo radiación visible tras 2 y 4 h, respectivamente, manteniéndose estable tanto química (aprox. <2% del MOF se degrada) como estructuralmente. Además, mediante espectrometría de masas se demostró que los productos de degradación de los COEs generados son menos tóxicos que la sulfametazina y el atenolol, mejorando por tanto la calidad del agua.

Agroquímicos

Los agroquímicos son sustancias químicas empleadas en agricultura con el fin de mantener y conservar los cultivos vegetales. Estos compuestos son de vital importancia ya que se utilizan en todo el mundo para aumentar la producción agrícola y satisfacer la demanda de alimentos. Los agroquímicos pueden dividirse en plaguicidas (insecticidas, herbicidas, fungicidas, rodenticidas, alguicidas, molusquicidas y nematocidas), fertilizantes (que aportan principalmente macronutrientes: N, P y K), acondicionadores del suelo (que mejoran las cualidades físicas y mecánicas del suelo), agentes enalantes (Ca y Mg) y acidificantes, y reguladores del crecimiento vegetal (también conocidos como fitohormonas). Estos compuestos pueden ser sustancias contaminantes y acabar en las aguas superficiales por escorrentía o en las subterráneas por filtración, con una concentración que variará a lo largo del año debido a la periodicidad de su uso como consecuencia de la estacionalidad de los cultivos.

En el periodo de 2011-2018, las ventas de plaguicidas aumentaron hasta las 360000 toneladas anuales solo en la UE y los principales grupos vendidos fueron fungicidas, herbicidas y bactericidas.^[64] Aunque la fuente principal de exposición a los plaguicidas para la población general es la ingestión de alimentos (principalmente de origen vegetal), la mayor exposición se produce en los trabajadores agrícolas de invernaderos cubiertos de plástico para el cultivo de hortalizas de forma intensiva.^[65,66] En este sentido, la superficie total de invernaderos ha

aumentado en todo el mundo, alcanzando en 2019 aproximadamente el medio millón de hectáreas.^[67] Según el Mapa Vegetal Mundial del año 2018, España es el segundo país del mundo, después de China, en cuanto a superficie de suelo agrícola dedicado a invernaderos con cubierta de plástico para la producción de cultivos hortícolas. De las 70000 ha estimadas en España, más de 44000 se encuentran en Andalucía,^[68] la mayoría de ellas en la provincia de Almería.

En relación con la toxicidad en humanos producida por plaguicidas, muchos manifiestan su toxicidad a través de acciones bioquímicas y funcionales en el sistema nervioso central y periférico. Además, estudios previos relacionan la exposición a agroquímicos a largo plazo con enfermedades crónicas, como trastornos dérmicos, respiratorios, hepáticos y renales,^[69] problemas de fertilidad,^[70,71] trastornos reproductivos y anomalías congénitas masculinas,^[72] epilepsia,^[73] y cáncer (por ejemplo, sarcoma, pulmón, cerebro, gónadas, hígado, sistema digestivo y tracto urinario).^[74,75]

Los estudios relacionados con la aplicación de MOFs en procesos de descontaminación de plaguicidas, aunque no son muy numerosos, muestran de forma efectiva la eliminación/degradación de este tipo de contaminantes mediante procesos de adsorción y/o catálisis.

Adsorción

Los MOFs han demostrado ser materiales porosos eficaces en la eliminación de plaguicidas a través de procesos de adsorción. De nuevo, destacan MOFs con una gran porosidad y estabilidad en agua. Un ejemplo es el **UiO-67**, que en agua contaminada es capaz de eliminar los herbicidas glifosato (537 mg·g⁻¹, mejorando a otros materiales adsorbentes como la montmorillonita, 50 mg·g⁻¹)^[76] y glufosinato (360 mg·g⁻¹ en tan solo 5 h).^[77] También se ha descrito el uso de **UiO-66** en la rápida eliminación del herbicida atrazina (6.78 mg·g⁻¹ en 2 min),^[78] o los insecticidas diclorvos y metrifonato (571.43 mg·g⁻¹ y 378.78 mg·g⁻¹, respectivamente, en aproximadamente 3 h).^[79] Otro MOF basado en Zr comúnmente utilizado en la eliminación de COEs, y en concreto de plaguicidas, es el **NU**

1000 ($[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(-\text{OH})_4(-\text{OH}_2)_4(\text{PyTBA})_2]$; PyTBA = 4,4',4'',4'''-(pirene-1,3,6,8-tetrail)tetrabenzoato; $S_{\text{BET}} \approx 2100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; tamaño de poro ≈ 12 y 30 \AA , NU = Northwestern University). Este MOF ha demostrado su potencial en la adsorción de plaguicidas tan diversos como los herbicidas atrazina (93% ó $36 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en tan solo 1 min)^[80] y glifosato (100% ó $1516.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 20 min),^[81] o el nematocida fenamifos ($6400 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 2 h),^[82] consiguiendo resultados espectaculares. Finalmente, nos gustaría destacar el trabajo publicado recientemente en la adsorción de agroquímicos mediante el uso de una serie de MOFs derivados a base de furano tiofeno y el material **MIL-101(Cr)**.^[83] Estos derivados son capaces de eliminar el 96% de los herbicidas ensayados cuando se encuentran en concentraciones muy pequeñas (30 ppm). En concreto, el derivado MIL-101(Cr)-C5 demostró ser el mejor adsorbente, con una capacidad de eliminación de los herbicidas diuron, alacloro y tebutiuron de 186.4, 150.2 y $95.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

(Foto)catalísis

La eliminación de plaguicidas mediante procesos catalíticos, aunque menos común que los procesos de adsorción, es una alternativa eficaz en procesos de descontaminación. En este proceso destaca la eliminación de los herbicidas isoproturón y 2,4-diclorofenol mediante el uso de composites basados en una enzima y un MOF de Zr.^[84] El MOF jerarquizado sintetizado mediante la estrategia "defecto cristalino" **H-MOF(Zr)** posee mesoporos y microporos capaces de alojar a enzimas o sustratos, respectivamente.^[85] En concreto, los materiales compuestos basados en la enzima cloroperoxidasa H-MOF(Zr)@CPO y peroxidasa de rábano H-MOF(Zr)@HRP son capaces de degradar el 100% de ambos herbicidas presentes en aguas naturales en tan solo 15 min. Finalmente, en otro estudio, Koning y colaboradores compararon la capacidad de degradación catalítica del insecticida paraoxón mediante el uso de diferentes MOFs basados en Zr (**NU-1000**, **PCN-777**, **MOF-808** y **UiO-66-NH₂**).^[86] Los resultados obtenidos en agua Milli-Q demuestran que de entre todos los MOFs de Zr utilizados, solo el UiO-66-NH₂ es capaz de degradar paraoxón (75%), obteniendo un tiempo de vida media de 35 min.

Retos del uso de los MOFs en la descontaminación de aguas

Los MOFs han demostrado un gran potencial en la eliminación de COEs de agua a través de procesos de adsorción, pero también de catálisis (Figura 3). Sin embargo, previo a su potencial uso, se debe determinar su estabilidad en las condiciones de trabajo, ya que es un parámetro fundamental para su futura aplicación en condiciones reales. A pesar de que hay una gran cantidad de estudios en remediación ambiental basados en MOFs o derivados, algunos de estos materiales están formados por metales y/o ligandos nocivos, que pueden liberarse al medio aumentando así el problema

de la contaminación del agua. Por lo tanto, es fundamental, seleccionar MOFs que sean muy estables en las condiciones de trabajo y/o que estén basados en moléculas/metales que no sean tóxicos, y estudiar su estabilidad en las condiciones de trabajo (aguas reales, concentraciones de contaminantes encontradas en ríos, mezclas de contaminantes, etc.).

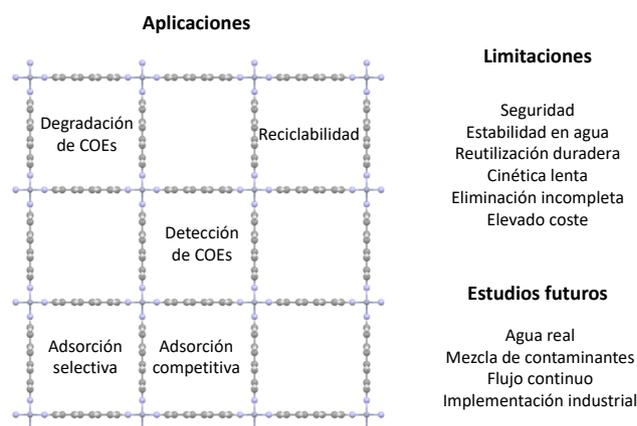


Figura 3. Esquema sobre las aplicaciones, limitaciones y estudios futuros de los MOFs en la eliminación de COEs en agua.

Resulta necesario considerar las condiciones de trabajo para la aplicación real de los MOFs. La gran mayoría de trabajos publicados describen el efecto de cambios de pH, temperatura, y concentración de COEs en la capacidad de eliminación de estos por los MOFs. Sin embargo, solo algunos estudios trabajan con concentraciones de COEs que se encuentran normalmente en nuestras aguas o incluso con mezclas de contaminantes. Asimismo, los experimentos realizados en condiciones estáticas proporcionan información básica acerca del comportamiento de estos materiales como adsorbentes y/o catalizadores de COEs, pero debemos tener en cuenta que la eliminación de COEs es diferente cuando se trabaja en flujos continuos o discontinuos. Por lo tanto, es fundamental estudiar diversos factores que afectan la capacidad de los MOFs en la descontaminación de agua, como son *i)* el uso de aguas residuales reales, *ii)* concentraciones reales de COEs en aguas contaminadas, *iii)* la influencia en la capacidad de eliminación en mezclas de contaminantes, *iv)* cambios de pH y temperatura en aguas reales, *v)* tu potencial reutilización, y *vi)* trabajar en las mismas condiciones de flujo continuo que se van a utilizar a escala real.

Relacionado también con su estabilidad, es fundamental estudiar la reutilización y fatiga de estos materiales, de forma que, a pesar de ser materiales caros en comparación con otros materiales porosos (como por ejemplo algunos carbones), su uso a largo plazo resulte rentable además de efectivo. Con el objetivo de conseguir su aplicación real a escala industrial, la reciclabilidad de estos materiales debe realizarse mediante el uso de disolventes baratos y verdes. Además, sería económicamente muy atractivo la posibilidad de poder recuperar los COEs previamente adsorbidos o sus productos de degradación para su purificación y reutilización. Finalmente, con el fin de abaratar la preparación de los

MOFs, es necesario el desarrollo de nuevas rutas sintéticas que eviten el uso de reactivos caros y peligrosos.

La comunidad científica ha conseguido grandes avances en la aplicación de MOFs en la descontaminación de agua. A pesar de su gran potencial, algunos parámetros cruciales, como la estabilidad y el estudio en condiciones reales requieren un estudio más amplio y en profundidad. Por otro lado, las tecnologías tradicionales que se utilizan para la eliminación de contaminantes en agua han demostrado ser ineficientes frente a la eliminación de este nuevo tipo de contaminantes. Los MOFs han demostrado ser una plataforma multifuncional, ya que no solo se pueden usar para la eliminación de contaminantes, sino también para su detección,^[87] microextracción y separación,^[88] e incluso como agentes detoxificantes para el tratamiento de sobredosis de fármacos.^[20,89] Finalmente, como habitantes de la tierra, es nuestra obligación salvaguardar nuestro planeta, reduciendo la cantidad de COEs que vertemos al medio ambiente. En este sentido, los MOFs también deben jugar un papel importante en el desarrollo inteligente de fármacos o agroquímicos,^[90,91] preparando formulaciones donde se requieran dosis menores de compuesto activo para conseguir los mismos efectos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los proyectos MOFSEIDON (PID2019-104228RB-I00) y AgroMOFs (TED2021-132440B-I00) financiados por el MCI/AEI/10.13039/501100011033/FEDER "Una manera de hacer Europa", ESENCE (RTC2019-007254-5) financiado por el MCIN/AEI/10.13039/501100011033), a la red Multifuncional Metallodrugs in Diagnosis and Therapy Network (MICIU, RED2018-102471-T) y a la Junta de Andalucía (ProyExcel_00105).

Sara Rojas agradece al programa Ramón y Cajal (RYC2021-032522-I) financiado por el MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

Bibliografía

- [1] MAPA, *Saneamiento y depuración de aguas residuales. Diseño, construcción y explotación*, **2016**.
- [2] M. Yang, *J. Environ. Sci. (China)* **2011**, *29*, 223.
- [3] D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart, R. S. Ward, *Environ. Pollut.* **2012**, *163*, 287.
- [4] V. K. Parida, D. Saidulu, A. Majumder, A. Srivastava, B. Gupta, A. K. Gupta, *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105966.
- [5] S. Zandaryaa, *A World Sci.* **2011**, *9*, 18.
- [6] M. Ibáñez, E. Gracia-Lor, L. Bijlsma, E. Morales, L. Pastor, F. Hernández, *J. Hazard. Mater.* **2013**, *260*, 389.
- [7] J. L. Acero, F. J. Benitez, F. J. Real, G. Roldan, E. Rodriguez, *Chem. Eng. J.* **2013**, *219*, 43.
- [8] E. A. Serna-Galvis, A. M. Botero-Coy, D. Martínez-Pachón, A. Moncayo-Lasso, M. Ibáñez, F. Hernández, R. A. Torres-Palma, *Water Res.* **2019**, *154*, 349.
- [9] N. H. Tran, T. Uruse, H. H. Ngo, J. Hu, S. L. Ong, *Bioresour. Technol.* **2013**, *146*, 721.

- [10] N. Klammerth, N. Miranda, S. Malato, A. Agüera, A. R. Fernández-Alba, M. I. Maldonado, J. M. Coronado, *Catal. Today* **2009**, *144*, 124.
- [11] M. I. Bautista-Toledo, F. J. Maldonado-Hódar, S. Morales-Torres, L. M. Pastrana-Martínez, *Molecules* **2021**, *26*.
- [12] S. A. Snyder, S. Adham, A. M. Redding, F. S. Cannon, J. De-Carolis, J. Oppenheimer, E. C. Wert, Y. Yoon, *Desalination* **2007**, *202*, 156.
- [13] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [14] J. Cepeda, M. Pérez-Mendoza, A. J. Calahorra, N. Casati, J. M. Seco, M. Aragonés-Anglada, P. Z. Moghadam, D. Fairen-Jimenez, A. Rodríguez-Diéguez, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17409.
- [15] N. Monni, E. Andres-Garcia, K. Caamaño, V. García-López, J. M. Clemente-Juan, M. Giménez-Marqués, M. Oggianu, E. Cadoni, G. Mínguez Espallargas, M. Clemente-León, M. L. Mercuri, E. Coronado, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 25189.
- [16] A. A. García-Valdivia, E. Echenique-Erandonia, G. B. Ramírez-Rodríguez, J. M. Delgado-López, B. Fernández, S. Rojas, J. Cepeda, A. Rodríguez-Diéguez, *Inorganics* **2021**, *9*, 20.
- [17] J. M. Pérez, S. Rojas, A. García-García, H. Montes-Andrés, C. Ruiz Martínez, M. S. Romero-Cano, D. Choquesillo-Lazarte, V. K. Abdelkader-Fernández, M. Pérez-Mendoza, J. Cepeda, A. Rodríguez-Diéguez, I. Fernández, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 1377.
- [18] P. Salcedo-Abraira, S. M. F. Vilela, N. Ureña, F. Salles, A. Várez, P. Horcajada, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11803.
- [19] F. J. Carmona, S. Rojas, C. C. Romão, J. A. R. Navarro, E. Barea, C. R. Maldonado, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6581.
- [20] S. Rojas, T. Baati, L. Njim, L. Manchego, F. Neffati, N. Abdejelil, S. Saguem, C. Serre, M. F. M. F. Najjar, A. Zakhama, P. Horcajada, N. Abdeljelil, S. Saguem, C. Serre, M. F. M. F. Najjar, A. Zakhama, P. Horcajada, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9581.
- [21] M. Bilal, M. Adeel, T. Rasheed, H. M. N. Iqbal, *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8*, 2359.
- [22] D. Madden, R. Babu, C. Camur, N. Rampal, J. Silvestre-Albero, T. Curtin, D. Fairen-Jimenez, *Faraday Discuss.* **2021**, *231*, 51.
- [23] S. Rojas, J. A. R. Navarro, P. Horcajada, *Dalt. Trans* **2021**, *50*, 2493.
- [24] Y. Harada, Y. Hijikata, S. Kusaka, A. Hori, Y. Ma, R. Matsuda, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 2545.
- [25] E. Haque, J. E. Lee, I. T. Jang, Y. K. Hwang, J. S. Chang, J. Jegal, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181*, 535.
- [26] M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. Llabrés I Xamena, H. Garcia, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 5106.
- [27] F. Martínez, P. Leo, G. Orcajo, M. Díaz-García, M. Sanchez-Sanchez, G. Calleja, *Catal. Today* **2018**, *313*, 6.
- [28] G. Boix, J. Troyano, L. Garzón-Tovar, C. Camur, N. Bermejo, A. Yazdi, J. Piella, N. G. Bastus, V. F. Puentes, I. Imaz, D. Maspoch, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 10554.
- [29] S. Rojas, J. A. R. Navarro, P. Horcajada, *Dalt. Trans.* **2021**, *50*, 2493.
- [30] N. A. Khan, B. K. Jung, Z. Hasan, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.* **2015**, *282*, 194.
- [31] C. Negro, H. Martínez Pérez-Cejuela, E. F. Simó-Alfonso, J. M. Herrero-Martínez, R. Bruno, D. Armentano, J. Ferrando-Soria, E. Pardo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 28424.
- [32] Y. Xu, J. Lv, Y. Song, X. Zhou, C. Tian, X. Hong, Y. Cai, C. Zhao, Z. Lin, *Environ. Sci. Nano* **2019**, *6*, 3590.
- [33] Z. Hasan, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.* **2015**, *283*, 329.

- [34] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [35] P. Ghosh, Y. J. Colón, R. Q. Snurr, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11329.
- [36] S. Rojas, A. Torres, V. Dato, F. Salles, D. Ávila, J. García-González, P. Horcajada, *Faraday Discuss.* **2021**, *231*, 356.
- [37] S. Douglas, T. Genna, D. T. Genna, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 5848.
- [38] Z. Hasan, E. J. Choi, S. H. Jhung, *Chem. Eng. J.* **2013**, *219*, 537.
- [39] M. D. Defuria, M. Zeller, D. T. Genna, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3530.
- [40] J. Y. Song, S. H. Jhung, *Chem. Eng. J.* **2017**, *322*, 366.
- [41] R. Grunker, V. Bon, P. Müller, U. Stoeck, S. Krause, U. Mueller, I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3450.
- [42] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keefe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424.
- [43] V. K. Sharma, M. Feng, *J. Hazard. Mater.* **2019**, *372*, 3.
- [44] V. K. Sharma, *Oxidation of Amino Acids, Peptides, and Protines: Kinetics and Mechanism*, **2011**.
- [45] V. K. Sharma, J. Zhao, H. Hidaka, *Catal. Today* **2014**, *224*, 263.
- [46] A. Arenas-Vivo, S. Rojas, I. Ocaña, A. Torres, M. Liras, F. Salles, D. A. Esteban, S. Bals, D. Avila Brande, P. Horcajada, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 15704.
- [47] L. Comoretto, B. Arfib, S. Chiron, *Sci. Total Environ.* **2007**, *380*, 124.
- [48] R. López-Serna, S. Pérez, A. Ginebreda, M. Petrović, D. Barceló, *Talanta* **2010**, *83*, 410.
- [49] I. C. Vasilachi, D. M. Asimnicesei, D. I. Fertu, M. Gavrilescu, *Water (Switzerland)* **2021**, *13*, 1.
- [50] P. Chaturvedi, P. Shukla, B. S. Giri, P. Chowdhary, R. Chandra, P. Gupta, A. Pandey, *Environ. Res.* **2021**, *194*, 110664.
- [51] A. J. Ebele, M. Abou-Elwafa Abdallah, S. Harrad, *Emerg. Contam.* **2017**, *3*, 1.
- [52] H. Yang, B. Wang, J. Cheng, R. Wang, S. Zhang, S. Dong, S. Wei, P. Wang, J. R. Li, *Microchim. Acta* **2019**, *186*, 454.
- [53] C. Chen, D. Chen, S. Xie, H. Quan, X. Luo, L. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 41043.
- [54] Z. Hasan, N. A. Khan, S. H. Jhung, *Chem. Eng. J.* **2016**, *284*, 1406.
- [55] S. Lin, Y. Zhao, Y. S. Yun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 28076.
- [56] M. R. Azhar, H. R. Abid, V. Periasamy, H. Sun, M. O. Tade, S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *500*, 88.
- [57] S. Zhuang, R. Cheng, J. Wang, *Chem. Eng. J.* **2019**, *359*, 354.
- [58] R. Guo, X. Cai, H. Liu, Z. Yang, Y. Meng, F. Chen, Y. Li, B. Wang, *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 2705.
- [59] Y. Zhao, S. Hou, D. Liu, C. Zhong, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 15132.
- [60] X. Zhao, H. Zhao, W. Dai, Y. Wei, Y. Wang, Y. Zhang, L. Zhi, H. Huang, Z. Gao, *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *526*, 28.
- [61] Y. Li, Y. Fang, Z. Cao, N. Li, D. Chen, Q. Xu, J. Lu, *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *250*, 150.
- [62] L. He, Y. Dong, Y. Zheng, Q. Jia, S. Shan, Y. Zhang, *J. Hazard. Mater.* **2019**, *361*, 85.
- [63] S. Rojas, J. García-González, P. Salcedo-Abraira, I. Rincón, J. Castells-Gil, N. M. Padial, C. Martí-Gastaldo, P. Horcajada, *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 14513.
- [64] J. A. Foley, N. Ramankutty, K. A. Brauman, E. S. Cassidy, J. S. Gerber, M. Johnston, N. D. Mueller, C. O'Connell, D. K. Ray, P. C. West, C. Balzer, E. M. Bennett, S. R. Carpenter, J. Hill, C. Monfreda, S. Polasky, J. Rockström, J. Sheehan, S. Siebert, D. Tilman, D. P. M. Zaks, *Nature* **2011**, *478*, 337.
- [65] S. C. Machado, I. Martins, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2018**, *98*, 276.
- [66] B. Negatu, H. Kromhout, Y. Mekonnen, R. Vermeulen, *Ann. Occup. Hyg.* **2016**, *60*, 551.
- [67] CUESTA ROBLE CONSULTING, <https://www.cuestaroble.com/statistics.html>, **2022**.
- [68] C. van Rijswijk, <https://research.rabobank.com/far/en/sectors/regional-food-agri/world-vegetable-map-2018.html>, **2018**.
- [69] V. Kumar, P. Kumar, In *Contaminants in Agriculture and Environment: Health Risks and Remediation*, **2019**, pp. 76–95.
- [70] A. M. García, *Am. J. Ind. Med.* **2003**, *44*, 584.
- [71] Z. I. Figueroa, H. A. Young, S. L. Mumford, J. D. Meeker, D. B. Barr, G. M. Gray, M. J. Perry, *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2019**, *222*, 1021.
- [72] J. G. González, M. I. V. Miranda, M. R. Mullor, A. F. H. Jerez, T. P. Carreño, R. A. Rodríguez, *Reprod. Toxicol.* **2017**, *71*, 95.
- [73] M. Requena, T. Parrón, A. Navarro, J. García, M. I. Ventura, A. F. Hernández, R. Alarcón, *Neurotoxicology* **2018**, *68*, 13.
- [74] K. L. Bassil, C. Vakil, M. Sanborn, D. C. Cole, J. S. Kaur, K. J. Kerr, *Can. Fam. Physician* **2007**, *53*, 1705.
- [75] A. J. De Roos, S. H. Zahm, K. P. Cantor, D. D. Weisenburger, F. F. Holmes, L. F. Burmeister, A. Blair, *Occup. Environ. Med.* **2003**, *60*, 1.
- [76] G. A. Khoury, T. C. Gehris, L. Tribe, R. M. Torres Sánchez, M. dos Santos Afonso, *Appl. Clay Sci.* **2010**, *50*, 167.
- [77] X. Zhu, B. Li, J. Yang, Y. Li, W. Zhao, J. Shi, J. Gu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 223.
- [78] I. Akpınar, A. O. Yazaydin, *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*, 2368.
- [79] A. Jamali, F. Shemirani, A. Morsali, *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *80*, 83.
- [80] I. Akpınar, R. J. Drout, T. Islamoglu, S. Kato, J. Lyu, O. K. Farha, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 6097.
- [81] A. Pankajakshan, M. Sinha, A. A. Ojha, S. Mandal, *ACS Omega* **2018**, *3*, 7832.
- [82] L. González, F. J. Carmona, N. M. Padial, J. A. R. Navarro, E. Barea, C. R. Maldonado, *Mater. Today Chem.* **2021**, *22*, 100596.
- [83] Y. Yang, J. Che, B. Wang, Y. Wu, B. Chen, L. Gao, X. Dong, J. Zhao, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5383.
- [84] X. Gao, Q. Zhai, M. Hu, S. Li, J. Song, Y. Jiang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2019**, *94*, 1249.
- [85] H. Huang, J. R. Li, K. Wang, T. Han, M. Tong, L. Li, Y. Xie, Q. Yang, D. Liu, C. Zhong, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1.
- [86] M. C. De Koning, M. Van Grol, T. Breijaert, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11804.
- [87] D. K. Singha, P. Majee, S. Mandal, S. K. Mondal, P. Mahata, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12155.
- [88] P. Rocio-Bautista, V. Pino, J. H. Ayala, C. Ruiz-Pérez, O. Vallcorba, A. M. Afonso, J. Pasán, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 31304.
- [89] S. Rojas, N. Guillou, P. Horcajada, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 22188.
- [90] S. Rojas, A. Rodríguez-Diéguez, P. Horcajada, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 16983.
- [91] B. Sierra-Serrano, A. García-García, T. Hidalgo, D. Ruiz-Camino, A. Rodríguez-Diéguez, G. Amariei, R. Rosal, P. Horcajada, S. Rojas, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 34955.