

Evaluación ambiental de una síntesis verde de MIL-53(Al) mediante la herramienta DOZN™ y su aplicación en la remoción de paracetamol en solución acuosa.

Marybel Anahí Castillo-Ferat^a (0000-0002-5510-8313), Jacob Josafat Salazar-Rábago^a (0000-0002-2134-0907), Refugio Bernardo García Reyes^a (0000-0003-3869-5103), Jesús Botello-González^a (0000-0003-4710-5785) y Nancy Elizabeth Dávila-Guzman^a (0000-0002-9362-4458)*

^a Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, CP 66455, México.

*e-mail de autor responsable: nancy.davilagz@uanl.edu.mx

Recibido: 15 de mayo de 2026, Aceptado 10 de junio de 2026

Resumen

En este estudio se sintetizó el armazón metal-orgánico MIL-53(Al) mediante una ruta hidrotermal verde libre de N,N-dimetilformamida (DMF), utilizando agua como medio de síntesis. El material fue caracterizado mediante DRX, FTIR, SEM, EDS y fisisorción de nitrógeno, confirmando la formación de una estructura cristalina microporosa con un área superficial BET de 1239 m² g⁻¹. La capacidad adsorptiva del MIL-53(Al) se evaluó para la remoción de paracetamol en agua mediante estudios de equilibrio de adsorción. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir, Sips y Freundlich obteniéndose el mejor ajuste con el modelo de Sips ($R^2 = 0.98$), con una capacidad máxima de adsorción de 42.63 mg g⁻¹. La evaluación mediante DOZN™ evidenció ventajas ambientales asociadas con la eliminación de solventes tóxicos, aunque el alto consumo energético continúa siendo la principal limitación del proceso. Los resultados demuestran que el MIL-53(Al) sintetizado mediante una ruta verde presenta potencial para la remoción de contaminantes farmacéuticos en sistemas acuosos.

Palabras clave: MOF, MIL-53(Al), Contaminantes emergentes, DOZN™, Adsorción

Abstract

A green hydrothermal approach was employed to synthesize the metal-organic framework MIL-53(Al), using water as the reaction medium and avoiding the use of N,N-dimethylformamide (DMF). Structural and physicochemical characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and nitrogen adsorption-desorption analysis. The obtained material exhibited a well-defined microporous crystalline structure and a BET specific surface area of 1239 m² g⁻¹. Its performance as an adsorbent was investigated for the removal of paracetamol from aqueous media through equilibrium adsorption experiments. Equilibrium data were analyzed using the Langmuir, Freundlich, and Sips isotherm models, with the latter providing the most accurate description of the adsorption behavior ($R^2 = 0.98$) and predicting a maximum adsorption capacity of 42.63 mg g⁻¹. Sustainability evaluation using the DOZN™ tool indicated that replacing conventional toxic solvents offers important environmental benefits; nevertheless, energy

demand associated with synthesis and activation stages remains a significant challenge. Overall, the findings highlight the potential of green-synthesized MIL-53(Al) as a sustainable adsorbent for the treatment of pharmaceutical pollutants in water systems.

Keywords: MIL-53(Al), Metal-organic frameworks, Emerging contaminants, DOZN™, Adsorption

1. Introducción

El agua constituye uno de los recursos naturales más valiosos para la vida en el planeta; por ello, su calidad y disponibilidad representan factores esenciales para la salud humana y el equilibrio ambiental. No obstante, el crecimiento urbano, la industrialización y el aumento poblacional han intensificado la explotación de los recursos hídricos, provocando una disminución en la disponibilidad de agua y un incremento en los niveles de contaminación [1]. Se estima que aproximadamente el 80 % de las aguas residuales municipales a nivel mundial son descargadas sin tratamiento previo en cuerpos de agua [2,3].

Las aguas residuales constituyen una mezcla compleja de contaminantes que incluye metales pesados, microorganismos patógenos, materia orgánica y especies inorgánicas disueltas, como nitratos (NO_3^-) y amonio (NH_4^+), cuyos impactos sobre los ecosistemas y la salud humana han sido ampliamente documentados y regulados [3]. No obstante, durante las últimas décadas ha surgido una creciente preocupación por los contaminantes emergentes, entre los que destacan fármacos analgésicos, antibióticos, hormonas y compuestos relacionados con hábitos de consumo, como la cafeína y la nicotina. Estas sustancias han sido detectadas en concentraciones que oscilan entre ng L^{-1} y $\mu\text{g L}^{-1}$ [4].

Los contaminantes emergentes corresponden a sustancias químicas que

previamente no eran consideradas un riesgo ambiental; no obstante, su amplia producción, elevado consumo y persistencia en el ambiente han llevado a que estos compuestos sean considerados de interés debido a su potencia impacto adverso sobre los ecosistemas y la salud humana [5]. Dentro de este grupo, los antiinflamatorios y analgésicos han recibido especial atención debido a su amplio consumo a nivel mundial. Tan solo en Estados Unidos, el consumo de antiinflamatorios de venta libre alcanzó aproximadamente 25 mil millones de dosis en 2018 [6]. Este comportamiento se encuentra estrechamente relacionado con la práctica de la automedicación, ampliamente extendida en la población mundial [7].

En México, el paracetamol se encuentra entre los fármacos más consumidos, con más de 54 millones de presentaciones comercializadas en 2018, incluyendo tabletas, cápsulas, jarabes, supositorios e inyectables. Debido a su elevado consumo y excreción parcial a través de orina, sudor y heces, este compuesto ha sido identificado como un contaminante emergente en afluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, donde se han reportado concentraciones de hasta $40 \mu\text{g L}^{-1}$ [8]. Asimismo, su presencia ha sido detectada incluso en agua potable en algunos países en desarrollo [9-10]. Diversos estudios han demostrado que el paracetamol puede generar alteraciones fisiológicas en organismos acuáticos, afectando negativamente su crecimiento y desarrollo [11-14]. En humanos, la

exposición prolongada a este tipo de compuestos farmacéuticos ha sido asociada con efectos adversos potenciales, incluyendo alteraciones endocrinas, enfermedades cardiovasculares y otros riesgos para la salud [15-16].

Con el objetivo de remover paracetamol de matrices acuosas, se han desarrollado diferentes tecnologías tanto a escala laboratorio como piloto, incluyendo sistemas basados en fitorremediación, procesos de oxidación avanzada y adsorción [16]. Entre estas alternativas, la adsorción destaca debido a su simplicidad operativa, elevada eficiencia, bajo costo relativo y posibilidad de regeneración del adsorbente [17]. De hecho, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) ha señalado a la adsorción como uno de los métodos más eficientes para la eliminación de contaminantes presentes en concentraciones traza en aguas residuales [18]. La adsorción es un fenómeno superficial en el cual átomos, iones o moléculas se adhieren a la superficie de un material sólido [19]. Durante este proceso, el soluto se transfiere desde la fase acuosa hacia la superficie del adsorbente, donde interactúa con sitios activos mediante fuerzas físicas o químicas [20]. En este contexto, el material sólido se denomina adsorbente, mientras que la especie retenida recibe el nombre de adsorbato [21].

Entre los materiales adsorbentes avanzados, los armazones metal-orgánicos (MOF, por sus siglas en inglés) han despertado interés considerable por su elevada área superficial, porosidad ajustable y versatilidad estructural. Estos materiales están constituidos por iones metálicos coordinados con ligantes orgánicos, formando redes cristalinas altamente ordenadas [22]. Dentro de esta familia, el MIL-53(Al) ha sido ampliamente estudiado para la adsorción de contaminantes

orgánicos [23-24] e inorgánicos [23], presentes en agua, debido a su alta estabilidad hidrolítica, particularmente en medios neutros y ligeramente ácidos. Además, este MOF puede conservar su cristalinidad y porosidad sin presentar colapso estructural en solución acuosa [23]. No obstante, las rutas convencionales de síntesis del MIL-53(Al) suelen emplear disolventes tóxicos, como la N,N-dimetilformamida (DMF), lo que limita parcialmente su sostenibilidad ambiental.

En este contexto, las estrategias de síntesis verde de MOF han surgido como una alternativa orientada a disminuir el uso de disolventes orgánicos tóxicos y reducir el impacto ambiental asociado a la producción de estos materiales [25]. DOZN™ es una herramienta de evaluación cuantitativa de química verde basada en los 12 principios de la química verde, los cuales constituyen un marco de referencia para el diseño, desarrollo y optimización de materiales, productos, procesos y sistemas más sostenibles [26].

Esta metodología considera aspectos relacionados con el consumo de recursos, eficiencia energética, toxicidad de reactivos y generación de residuos, agrupando los indicadores en tres categorías principales: i) eficiencia en el uso de recursos, ii) eficiencia energética y iii) reducción de riesgos para la salud humana y el medio ambiente. La puntuación global se expresa en una escala de 0 a 100, donde valores cercanos a 0 indican un menor impacto ambiental [27].

En este estudio se presenta la evaluación de una síntesis alternativa para el MIL-53(Al) que evita el uso de DMF, mediante una valoración cuantitativa basada en los doce principios de la química verde utilizando la herramienta DOZN™. En este contexto, el material sintetizado por esta ruta verde fue

empleado como adsorbente para la remoción de paracetamol en solución acuosa.

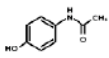
2. Parte experimental

2.1 Materiales y equipos

Los reactivos utilizados en este estudio incluyeron paracetamol ($C_8H_9NO_2$, 98%), nitrato de aluminio nonahidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98 %), ácido tereftálico ($C_8H_6O_4$, 98 %), todos adquiridos de Sigma-Aldrich. El hidróxido de sodio (NaOH, 97 %) fue obtenido de Fisher Chemical. Todos los reactivos fueron utilizados tal como se recibieron, sin requerir purificación adicional. Todas las soluciones empleadas durante los experimentos de síntesis y adsorción se prepararon utilizando agua desionizada.

Las principales propiedades fisicoquímicas, así como la estructura molecular del compuesto farmacéutico evaluado, se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del compuesto farmacéutico utilizado como adsorbato en este estudio.

Estructura química	Peso		Solubilidad
	molecular (g/mol)	pKa [29]	en agua (g L ⁻¹) [30]
	151.63	9.3	14

La caracterización del MIL-53(Al) se llevó a cabo mediante diversas técnicas analíticas. Los grupos funcionales se identificaron mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), utilizando un espectrómetro Bruker modelo Alpha II, en un intervalo espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

El área superficial específica, la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro, se llevó a cabo en un equipo Micromeritics modelo ASAP 2020, para determinar el área superficial específica y las propiedades texturales del material. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se efectuó mediante un microscopio electrónico de barrido Hitachi SU3500 con cañón de emisión termoiónica de 30 kV, con el objetivo de examinar la morfología y la superficie de los materiales. Finalmente, la difracción de rayos X en polvo (XRD) se llevó a cabo en un difractómetro Panalytical Empyrean con fuente de Rayos X de Cu ($K\alpha=1.5405 \text{ \AA}$), empleando un rango de 2θ de 5.0 a 30°. para identificar las fases cristalinas presentes.

2.2 Punto de carga cero

Se preparó una serie de muestras de agua destilada ajustando el pH en un intervalo de 2 a 10 mediante la adición de ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de sodio (NaOH), utilizando un potenciómetro para el monitoreo del pH. Posteriormente, se añadió el adsorbente empleando una relación masa-volumen de 1 g/L. Las muestras se mantuvieron en agitación durante 24 h a 25 °C. Transcurrido este tiempo, se registró el pH final de cada muestra y se evaluó la variación entre el pH inicial y final (ΔpH) para determinar el punto de carga cero (pH_{pcz}) del material [31].

2.3 Preparación del adsorbato

Para la preparación de la solución, se disolvió el paracetamol en agua desionizada con agitación magnética suave. Las concentraciones iniciales y finales se determinarán por medio de un espectrofotómetro HACH, DR6000 UV-Vis ($\lambda = 243 \text{ nm}$).

2.4 Preparación del adsorbente

El MIL-53(Al) fue sintetizado mediante un método hidrotermal basado en lo reportado por Thierry et al.[32] y Sánchez et al. [33]. En primer lugar, se disolvieron 40 mmol de ácido tereftálico ($C_8H_6O_4$) y 80 mmol de hidróxido de sodio (NaOH) en 3.2 mol de agua desionizada, y la solución se sometió a sonicación hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, se adicionaron 80 mmol de nitrato de aluminio noahidratado $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

La mezcla resultante se transfirió a una autoclave de acero inoxidable revestido con teflón (100 mL) y se sometió a tratamiento hidrotermal a 220 °C durante tres días. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente, el sólido blanco obtenido fue recuperado y lavado repetidamente con agua desionizada para eliminar el ácido tereftálico no reaccionado y subproductos residuales. Finalmente, el material fue purificado mediante tratamiento térmico a 330 °C durante tres días, con el fin de remover restos orgánicos.

2.5 Experimentos de equilibrio de adsorción

Los experimentos de adsorción por lote se evaluó el desempeño del MIL-53(Al) para la remoción de paracetamol bajo diferentes condiciones de operación. Los estudios de equilibrio utilizando concentraciones iniciales de paracetamol en el intervalo de 20–100 $mg L^{-1}$ a pH 5 y 25 °C empleando una relación masa/volumen de 1 $g L^{-1}$ y una agitación constante de 300 rpm. Durante los experimentos, se recolectaron alícuotas a intervalos de tiempo preestablecidos para determinar la concentración de paracetamol en solución. Posteriormente, las muestras fueron centrifugadas durante 3 min a 1000 rpm y filtradas mediante filtros de jeringa con tamaño de poro de 0.22 μm . Finalmente,

las concentraciones de paracetamol se determinaron mediante espectrofotometría UV–Vis utilizando espectrofotómetros HACH DR6000 y Génesis 20® a la longitud de onda característica del paracetamol ($\lambda = 243$ nm). La capacidad de adsorción del MIL-53(Al) se evaluó mediante la ecuación (1):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Donde C_0 y C_e (mg/L) son la concentración inicial y al equilibrio de paracetamol, respectivamente; V es el volumen de la solución en mL; m es la masa del MIL-53(Al) en mg; y q es la capacidad de adsorción en el equilibrio, en mg/g . Los datos experimentales de adsorción se analizaron mediante modelos de Langmuir, Freundlich y Sips (Ecuaciones 2–4) se utilizaron para describir el comportamiento de equilibrio de adsorción. El ajuste de los modelos se realizó mediante regresión no lineal y la calidad del ajuste se evaluó a partir del coeficiente de determinación ajustado R^2 .

Langmuir

$$q_e = \frac{K_L C_e q_m}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Freundlich

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Sips

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^n}{1 + K_s C_e^n} \quad (4)$$

Donde q_e representa la capacidad de adsorción en equilibrio ($mg g^{-1}$), K_L es la constante de Langmuir asociada con la afinidad de adsorción ($mL mg^{-1}$), q_m es la

capacidad máxima de adsorción (mg g^{-1}) y C_e corresponde a la concentración de equilibrio del adsorbato en solución (mg mL^{-1}). Por otro lado, K_F es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción (mL mg^{-1}), mientras que n representa el parámetro de afinidad e intensidad de adsorción del modelo de Freundlich. Para el modelo de Sips, K_s es la constante de equilibrio del modelo y n es el parámetro asociado con la heterogeneidad del sistema adsorbente.

3. Resultados y discusión

3.1 Difracción de rayos X

Con el fin de confirmar la formación de la estructura cristalina del MIL-53(Al), se realizó el análisis DRX (Figura 1). El difractograma del MIL-53(Al) muestra las posiciones angulares de los picos máximos de difracción y los planos cristalográficos concuerdan con el MIL-53(Al) reportado por Loiseau et al. [32], confirmando la síntesis del material y su cristalinidad [34], [35]. No obstante, el material sintetizado presentó un mayor número de reflexiones y diferencias en las intensidades relativas respecto al patrón reportado. Este comportamiento ha sido asociado a variaciones en las condiciones de síntesis y activación, las cuales influyen significativamente en el grado de cristalinidad, el tamaño de cristalito y la orientación preferencial de los cristales [36].

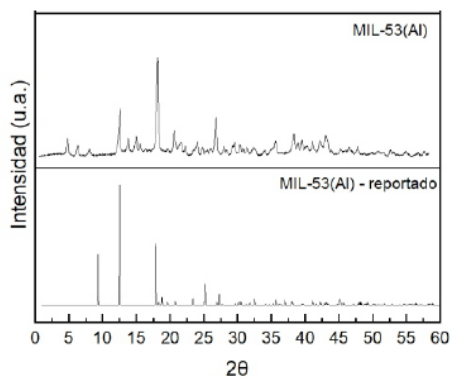


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X del MIL-53(Al). El patrón reportado se obtuvo a partir de la base de datos del Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

3.2 Fisisorción de nitrógeno

Para elucidar las propiedades texturales del MIL-53(Al) mediante el análisis de fisisorción. De acuerdo con la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), la isoterma obtenida corresponde al tipo I (Figura 2), lo que indicó que el material presenta una distribución de tamaño de poro característica de materiales microporosos. El área superficial se calculó mediante el método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), aplicando los criterios de consistencia de Rouquerol para la selección del rango lineal [37], obteniéndose un área superficial de $1239 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el MIL-53(Al). Este valor es comparable con los reportados en la literatura, donde se han obtenido áreas superficiales de 1073, 1140, $1223 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [32, 34, 38]. No obstante, al compararlo con el trabajo reportado por Ahadi et al. [35], el área superficial obtenida en este estudio es menor, ya que dichos autores reportaron un valor de $1538 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

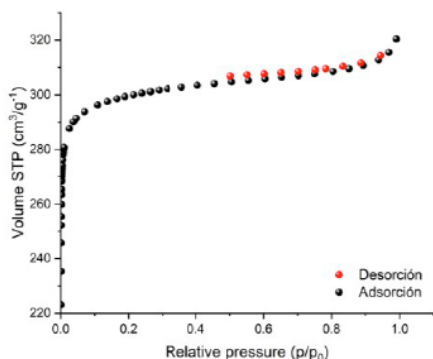


Figura 2. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para el MIL-53(Al). Las esferas negras representan el lazo de adsorción y las esferas rojas el lazo de desorción.

A partir de los datos de la isoterma y empleando la teoría del funcional de densidad no lineal (NLDFT), se determinó la distribución de tamaño de poro, obteniéndose un valor promedio de 1.25 nm. Este resultado es inferior al reportado por Ahadi et al. [35], obtuvieron un tamaño de poro de 1.74 nm, lo que sugiere diferencias en las condiciones de síntesis o activación del material.

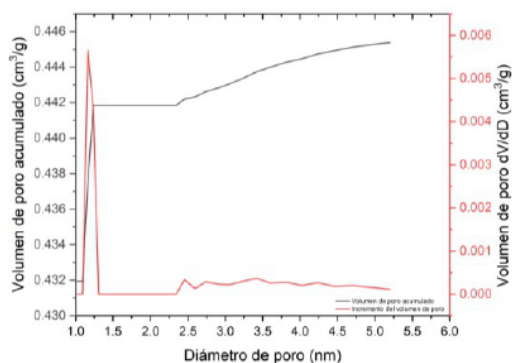


Figura 3. Distribución del tamaño de poro obtenida mediante el método NLDFT.

3.3 Microscopia electrónica de barrido

La caracterización morfológica del MIL-53(Al) se llevó a cabo mediante

microscopía electrónica de barrido (SEM). Como se observa en la Figura 4 el material está constituido por partículas de forma irregular, frecuentemente asociado a la naturaleza cristalina de los armazones metal-orgánicos (MOF) [39-41].

A partir de la medición directa de múltiples partículas usando el software IMAGE J en la imagen SEM, se determinó un tamaño promedio de partícula de 0.316 μm . El histograma de distribución evidencia una tendencia cercana a una distribución normal, con mayor frecuencia de partículas en el intervalo de 0.20–0.30 μm . Este tamaño micrométrico favorece una mayor área superficial externa, lo cual puede contribuir en el proceso de adsorción y acceso a los sitios activos.

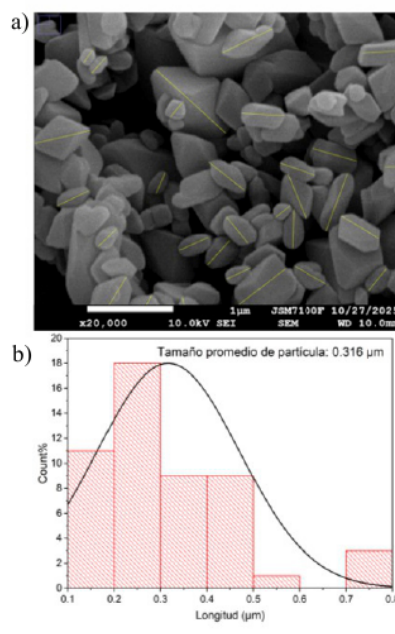


Figura 4. (a) Micrografía SEM del MIL-53(Al). (b) Distribución del tamaño de partícula del MIL-53(Al) obtenida a partir del análisis estadístico de las micrografías.

3.4 Espectroscopia de energía dispersiva

La caracterización elemental del MIL-53(Al) mediante EDS (Figura 5) revela una composición consistente en los cuatro puntos analizados. El predominio de señales de carbono y oxígeno se asocia a la fracción orgánica del ligante (ácido tereftálico), mientras que la señal de aluminio ratifica la presencia de los centros metálicos del armazón. Esta homogeneidad elemental valida la síntesis del MIL-53(Al), presentando una correspondencia directa con los perfiles reportados previamente para este tipo de estructuras metal-orgánicas [42].

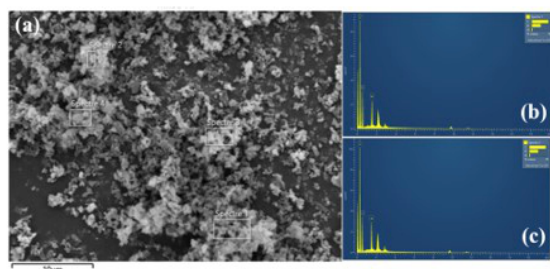


Figura 5. Micrografía SEM y análisis elemental por EDS en diferentes regiones del MIL-53(Al). (a) Imagen SEM indicando las áreas seleccionadas para el análisis EDS; (b,c) espectros EDS obtenidos en los puntos correspondientes.

3.5 Caracterización por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Se identificaron los grupos funcionales presentes en el MIL-53(Al), el espectro de infrarrojo en modo transmitancia (Figura 6) muestran las bandas características del MIL-53(Al) sintetizado. El espectro FTIR del MIL-53(Al) presenta una banda en el intervalo de $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, atribuida a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (O–H), asociadas principalmente

al agua adsorbida en la superficie del material [35]. La banda observada a 1690 cm^{-1} se asocia con las vibraciones del grupo carbonilo (C=O) [43], mientras que la señal localizada en 1592 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del anillo aromático (C=C) [44]. Asimismo, las bandas situadas en 1507 y 1417 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$) [35]. La banda presente a 988 cm^{-1} está relacionada con la vibración de flexión del grupo hidroxilo (O–H) coordinado en el octaedro de aluminio [35]. Por otra parte, las señales en el intervalo de $670\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones de flexión fuera del plano del enlace C–H aromático, características de sistemas aromáticos [39].

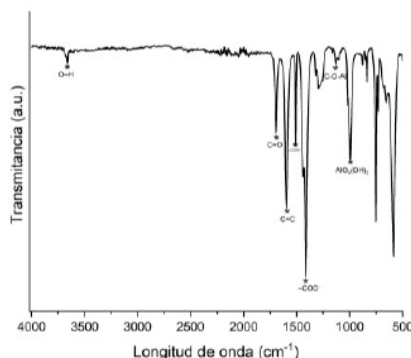


Figura 6. Caracterización de los grupos funcionales presentes en el MIL-53(Al) mediante FTIR.

3.6 Estimación del punto de carga cero del adsorbente.

La determinación del punto de carga cero permitió identificar el pH al cual la superficie del MIL-53(Al) presenta carga neta aproximadamente neutra. De acuerdo con la gráfica de ΔpH en función del pH inicial, el valor de pH_{PZC} se ubicó alrededor de 4.5. Esto indica que, a valores de pH menores a 4.5, la superficie del material

tiende a estar cargada positivamente, mientras que a pH superiores a 4.5 adquiere una carga superficial predominantemente negativa (Figura 7).

Al comparar el valor del punto de carga cero (pHpzc) obtenido en este estudio con los reportados en la literatura para el MIL-53(Al), se observa una buena concordancia. Karami et al.[40] y Sharabati et al.[45] reportaron valores de pHpzc cercanos a 4.4, similares al determinado en este trabajo. Asimismo, Ahadi et al. [35] indicaron que, a valores de pH superiores a 5, la superficie del material adquiere carga negativa, en concordancia con el comportamiento esperado en función del pHpzc.

Por otro lado, Li et al. [43] reportaron un pHpzc de aproximadamente 2, valor considerablemente menor al obtenido en este estudio. Esta diferencia podría atribuirse al método de síntesis del MIL-53(Al), ya que no se especifica si se realizó un proceso de purificación del material. En este sentido, la presencia de ligante orgánico no reaccionado (ácido tereftálico) atrapado en los poros del material puede generar una mayor densidad de sitios ácidos presentes en la superficie, lo que contribuye a una disminución del valor de pHpzc [41].

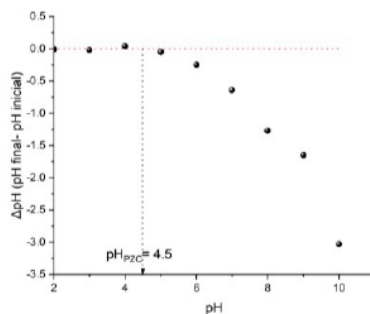


Figura 7. Estimación del punto de carga cero del adsorbente.

4. Isoterma de adsorción en lote

La interacción de equilibrio entre el paracetamol y el MIL-53(Al) se investigó mediante estudios de isotermas de adsorción con el objetivo de estimar la capacidad máxima de adsorción. Los datos experimentales de equilibrio (q_e frente a C_e) fueron analizados utilizando los modelos de Langmuir, Sips y Freundlich, con el propósito de interpretar y describir el comportamiento adsorptivo del sistema y analizar los posibles mecanismos de interacción adsorbato-adsorbente. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 8.

Los parámetros de los modelos, junto con los valores calculados y los datos experimentales, se resumen en la Tabla 2. Con base en el coeficiente de determinación ajustado (R^2) el modelo de Sips mostró el mayor grado de concordancia con los resultados experimentales ($R^2 = 0.98$). Los parámetros obtenidos indicaron capacidades máximas de adsorción de 42.63 mg/g para el MIL-53(Al) en polvo determinado a pH 5 y 25 °C.

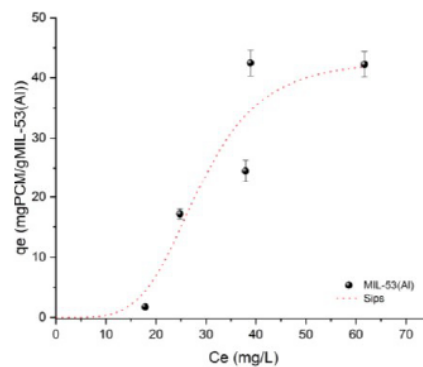


Figura 8. Equilibrio de adsorción de paracetamol sobre MIL-53(Al) a diferentes concentraciones iniciales (20–100 mg/L), utilizando una dosis de adsorbente de 1 g/L, pH 5, 300 rpm y 25 °C.

Tabla 2. Parámetro de ajuste de los modelos de isotermas (Langmuir, Sips y Freundlich) para la adsorción de paracetamol en MIL-53(Al).

Modelo	Parámetro	Valor
Langmuir	K_L (mg/mL)	0.044
	q_m (mg/g)	42.23
	R^2	0.46
Freundlich	K_f (mg/g)	0.46
	n	0.89
	R^2	0.74
Sips	K_s (mg/mL)	1.81×10^{-10}
	q_m (mg/g)	42.6
	n	6.83
	R^2	0.98

Los modelos de Langmuir, Sips y Freundlich han sido reportados en la literatura para describir la adsorción de analgésicos como el paracetamol. Asimismo, el valor de q_s calculado permite establecer una comparación directa de la capacidad de adsorción del MIL-53(Al) con la reportada para otros adsorbentes, facilitando la evaluación de su desempeño.

Los resultados de los estudios de adsorción revelaron que el MIL-53(Al) desarrolló una capacidad de adsorción en equilibrio de 42.63 mg g^{-1} para paracetamol, evidenciando un desempeño competitivo frente a diversos adsorbentes reportados en la literatura. Por ejemplo, el carbón activado granular ha mostrado capacidades de adsorción de hasta 29.3 mg g^{-1} a pH 2 y $25 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el carbón activado modificado con KOH alcanza valores cercanos a 45.45 mg g^{-1} a pH 3 [46,47]. En contraste, otros materiales carbonosos presentan capacidades de adsorción considerablemente menores, como el carbón modificado con ácido fosfórico obtenido a partir de cáscaras de semillas de *Moringa oleifera*, con una capacidad de 17.4 mg g^{-1} [48], y el carbón activado

sintetizado utilizando *Cannabis sativum*, que reporta valores de 13.1 mg g^{-1} [49].

En el caso de otros MOF reportados en la literatura, el MIL-100(Fe) presenta una capacidad de adsorción de 21.63 mg g^{-1} [28], considerablemente inferior a la obtenida para el MIL-53(Al) en este estudio. De manera similar, materiales modificados como el MIL-101(Cr) han mostrado capacidades de adsorción cercanas a 1.87 mg g^{-1} , evidenciando un desempeño adsorbente significativamente menor para remoción de paracetamol [50].

5. Evaluación de la química verde de la síntesis hidrotérmal

La Figura 9 presenta los principios de química verde en tres categorías: uso eficiente de recursos, eficiencia energética y reducción de riesgos humanos y ambientales. Los resultados muestran diferencias significativas entre las categorías evaluadas. El parámetro asociado con la eficiencia energética presentó el puntaje más elevado, cercano a 100, indicando el proceso de síntesis posee un impacto ambiental considerablemente alto energéticamente. Este comportamiento puede atribuirse principalmente a las condiciones hidrotérmicas empleadas durante la síntesis del MIL-53(Al), particularmente la temperatura de reacción de $220 \text{ }^\circ\text{C}$ durante tres días y el posterior tratamiento térmico a $330 \text{ }^\circ\text{C}$ por un periodo adicional de tres días. Estas etapas incrementan significativamente el consumo energético del proceso, afectando negativamente la sostenibilidad global del material sintetizado.

Por otro lado, las categorías relacionadas con la optimización en el aprovechamiento de recursos y la disminución de los riesgos humanos y ambientales presentaron valores considerablemente menores. Estos resultados sugieren que, aunque el proceso

requiere una elevada demanda energética, usar agua como medio de síntesis contribuye favorablemente a disminuir el impacto asociado al empleo de disolventes orgánicos tóxicos. En particular, la ausencia de N,N-dimetilformamida (DMF), comúnmente utilizada en síntesis convencionales de MOF, representa una alternativa segura para el ambiental y seguridad química.

Asimismo, el bajo puntaje asociado a la reducción de riesgos humanos y ambientales indica una menor peligrosidad de los reactivos empleados y una menor generación de residuos peligrosos en comparación con rutas sintéticas convencionales reportadas para MIL-53(Al). Estos resultados evidencian que la estrategia de síntesis utilizada puede considerarse parcialmente alineada con los principios de química verde, aunque la elevada demanda energética continúa siendo una limitación importante para su escalamiento sostenible.

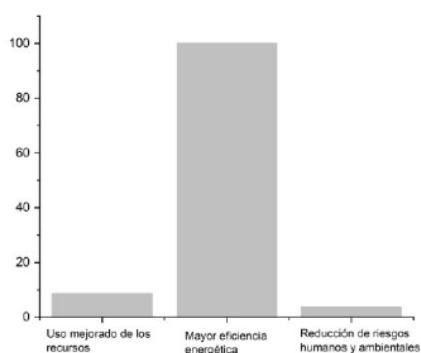


Figura 9. Evaluación de sostenibilidad de la síntesis de MIL-53(Al) mediante DOZN™.

6. Conclusiones

En este estudio se sintetizó al MIL-53(Al) mediante una ruta hidrotérmal verde libre de DMF, utilizando agua como medio de

síntesis. Las técnicas de caracterización confirmaron la formación de la estructura cristalina característica del MOF, así como la presencia de los grupos funcionales asociados al material.

Los estudios de adsorción demostraron que el MIL-53(Al) presenta capacidad para remover paracetamol en solución acuosa, evidenciando afinidad entre el adsorbato y la superficie del material. El análisis de equilibrio mostró que el modelo de Sips describió adecuadamente el comportamiento experimental, sugiriendo un proceso de adsorción asociado con superficies heterogéneas y diferentes energías de interacción. La capacidad máxima de adsorción obtenida posiciona al MIL-53(Al) como un material competitivo frente a diversos adsorbentes reportados en la literatura para la remoción de contaminantes farmacéuticos emergentes.

Además, la evaluación mediante la herramienta DOZN™ demuestra que la sostenibilidad de la síntesis del MIL-53(Al) se encuentra principalmente limitada por el consumo energético del proceso hidrotérmal y de activación térmica. Por lo tanto, futuras investigaciones deberían enfocarse en el desarrollo de rutas sintéticas más eficientes energéticamente, incluyendo la reducción de tiempos de reacción, temperaturas de síntesis o el uso de métodos alternativos asistidos por microondas o ultrasonido.

7. Referencias

- [1] T. S. Abd Manan, A. Malakahmad, and S. Sivapalan, "Toxicological studies of Perak River water using biological assay," *Eng. Challenges Sustain. Futur. - Proc. 3rd Int. Conf. Civil, offshore Environ. Eng. ICCOEE 2016*, pp. 299–304, 2016, doi: 10.1201/b21942-59.

- [2] Q. A. Ali and O. A. Ghareeb, "Wastewater Management and Its Role in Achieving the Various Goals of Sustainable Development: A Review," *Emerg. Issues Environ. Geogr. Earth Sci. Vol. 7*, no. February, pp. 135–149, 2024, doi: 10.9734/bpi/eieges/v7/11457f.
- [3] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, and P. Hartemann, "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature," *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 214, no. 6, pp. 442–448, 2011, doi: 10.1016/j.ijheh.2011.08.002.
- [4] H. B. Quesada, A. T. A. Baptista, L. F. Cusioli, D. Seibert, C. de Oliveira Bezerra, and R. Bergamasco, "Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review," *Chemosphere*, vol. 222, pp. 766–780, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.02.009.
- [5] M. Lei *et al.*, "Overview of Emerging Contaminants and Associated Human Health Effects," *Biomed Res. Int.*, vol. 2015, no. 1, p. 404796, Jan. 2015, doi: 10.1155/2015/404796.
- [6] A. Food and Drug, "Drug Safety and Risk Management Advisory Committee Meeting," 2021. [Online]. Available: http://www.fda.gov/ohrms/dockets/ac/06/briefing/2006-4202_00_TOC.htm.
- [7] I. Ramos dos Santos *et al.*, "Uso indiscriminado de antiinflamatorios no esteroidales y sus relaciones con enfermedades gastrointestinales," *Cienc. Lat. Rev. Científica Multidiscip.*, vol. 6, no. 6, pp. 1789–1802, 2022, doi: 10.37811/cl_rcm.v6i6.3637.
- [8] L. E. Lesser *et al.*, "Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico," *Chemosphere*, vol. 198, pp. 510–521, 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.154.
- [9] R. Hernández-Tenorio, J. L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, N. Ramos-Delgado, and A. Hernández-Ramírez, "Determination of pharmaceuticals discharged in wastewater from a public hospital using lc-ms/ms technique," *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 65, no. 1, pp. 94–108, 2021, doi: 10.29356/jmcs.v65i1.1439.
- [10] J. Li, Q. Ye, and J. Gan, "Degradation and transformation products of acetaminophen in soil," *Water Res.*, vol. 49, pp. 44–52, 2014, doi: 10.1016/j.watres.2013.11.008.
- [11] A. V. Hallare, H. R. Köhler, and R. Triebkorn, "Developmental toxicity and stress protein responses in zebrafish embryos after exposure to diclofenac and its solvent, DMSO," *Chemosphere*, vol. 56, no. 7, pp. 659–666, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.04.007.
- [12] J. Lee, K. Ji, Y. Lim Kho, P. Kim, and K. Choi, "Chronic exposure to diclofenac on two freshwater cladocerans and Japanese medaka," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 74, no. 5, pp. 1216–1225, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.03.014.
- [13] E. J. van den Brandhof and M. Montforts, "Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 73, no. 8, pp. 1862–1866, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.ecoenv.2010.08.031.
- [14] K. Ji *et al.*, "Effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs on hormones and genes of the hypothalamic-pituitary-gonad axis, and reproduction of zebrafish," *J. Hazard. Mater.*, vol. 254–255, no. 1, pp. 242–251, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.036.
- [15] J. Li, Q. Ye, and J. Gan, "Degradation and transformation products of acetaminophen in soil," *Water Res.*, vol. 49, pp. 44–52, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.watres.2013.11.008.
- [16] H. N. Phong Vo *et al.*, "Acetaminophen micropollutant: Historical and current occurrences, toxicity, removal strategies and

- transformation pathways in different environments,” *Chemosphere*, vol. 236, p. 124391, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124391.
- [17] P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Ghaedi, and S. Haghdoost, “Fundamentals of adsorption technology,” *Interface Sci. Technol.*, vol. 33, pp. 1–70, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1.
- [18] I. Anil, S. T. Gunday, A. Bozkurt, and O. Alagha, “Design of Crosslinked Hydrogels Comprising Poly(Vinylphosphonic Acid) and Bis[2-(Methacryloyloxy)Ethyl] Phosphate as an Efficient Adsorbent for Wastewater Dye Removal,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 1, Jan. 2020, doi: 10.3390/NANO10010131.
- [19] M. B. Ahmed, J. L. Zhou, H. H. Ngo, and W. Guo, “Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges,” *Sci. Total Environ.*, vol. 532, pp. 112–126, 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.130.
- [20] C. WANG, “METAL-ORGANIC MATERIALS FOR HARMFUL ANIONIC SPECIES REMOVAL FROM AQUEOUS,” *BMC Public Health*, vol. 5, no. 1, pp. 1–8, 2017, [Online]. Available: <https://ejournal.poltektegal.ac.id/index.php/siklus/article/view/298%0Ahttp://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.jana.2015.10.005%0Ahttp://www.biomedcentral.com/1471-2458/12/58%0Ahttp://ovidsp.ovid.com/ovidweb.cgi?T=JS&P>
- [21] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M. J. Iqbal, and M. Hussain, “A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method,” *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021 288, vol. 28, no. 8, pp. 9050–9066, Jan. 2021, doi: 10.1007/S11356-021-12395-X.
- [22] F. zohra Zeggai, Z. Ait-Touchente, K. Bachari, and A. Elaissari, “Investigation of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Properties, and Applications - An In-Depth Review,” *Chem. Phys. Impact*, vol. 10, no. March, p. 100864, 2025, doi: 10.1016/j.chphi.2025.100864.
- [23] A. Karami, R. Sabouni, and M. Ghommem, “Experimental investigation of competitive co-adsorption of naproxen and diclofenac from water by an aluminum-based metal-Karami, A., Sabouni, R., & Ghommem, M. (2020). Experimental investigation of competitive co-adsorption of naproxen and diclofenac from,” *J. Mol. Liq.*, vol. 305, p. 112808, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112808.
- [24] L. Li *et al.*, “The preparation of novel adsorbent materials with efficient adsorption performance for both chromium and methylene blue,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 141, pp. 253–259, May 2016, doi: 10.1016/J.COLSURFB.2015.06.023.
- [25] M. Zeraati, A. Rahdar, D. I. Medina, and G. Sargazi, “Synthesis of Al-Based Metal-Organic Framework in Water With Caffeic Acid Ligand and NaOH as Linker Sources With Highly Efficient Anticancer Treatment,” *Front. Chem.*, vol. 9, no. November 2021, pp. 1–9, 2021, doi: 10.3389/fchem.2021.784461.
- [26] P. Sharma and E. Ponnusamy, “DOZNTM 2.0: A quantitative green chemistry evaluator for a sustainable future,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 970–971, p. 122367, 2022, doi: 10.1016/j.jorganchem.2022.122367.
- [27] B. Choi, S. Jeong, and Y. Park, “Exploring the Potential of High Value-Added Recycling of Wool Wastes with the Aid of Sustainable Process Design by DOZNTM,” *J. Nat. Fibers*, vol. 22, no. 1, 2025, doi: 10.1080/15440478.2025.2508285.
- [28] F. G. Quintero-Álvarez, C. K. Rojas-Mayorga, D. I. Mendoza-Castillo, I. A. Aguayo-Villarreal, and A. Bonilla-Petriciolet, “Physicochemical Modeling of the Adsorption of Pharmaceuticals on MIL-100-Fe and MIL-101-Fe

- MOFs,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 2022, 2022, doi: 10.1155/2022/4482263.
- [29] C. A. Igwegbe *et al.*, “Environmental protection by the adsorptive elimination of acetaminophen from water: A comprehensive review,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 104, pp. 117–135, 2021, doi: 10.1016/j.jiec.2021.08.015.
- [30] P. E. Stackelberg, J. Gibs, E. T. Furlong, M. T. Meyer, S. D. Zaugg, and R. L. Lippincott, “Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds,” *Sci. Total Environ.*, vol. 377, no. 2–3, pp. 255–272, May 2007, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2007.01.095.
- [31] G. A. Cobian-Solorio, I. A. Aguayo-Villarreal, C. K. Rojas-Mayorga, R. Muñoz-Valencia, M. J. Empan-Legaspi, and N. E. Davila Guzman, “Non-steroidal anti-inflammatory drugs adsorption from aqueous solution by MOFs MIL-100(Fe), ZIF-8 and UiO-66: Synthesis, characterization, and comparative study,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1321, no. May 2024, 2025, doi: 10.1016/j.molstruc.2024.139698.
- [32] T. Loiseau *et al.*, “A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration,” *Chemistry*, vol. 10, no. 6, pp. 1373–1382, Apr. 2004, doi: 10.1002/CHEM.200305413.
- [33] M. Sánchez-sánchez, N. Getachew, M. Díaz-garcía, Y. Chebude, and I. Díaz, “room temperature: salts as linker sources †,” pp. 1500–1509, 2015, doi: 10.1039/c4gc01861c.
- [34] P. Rallapalli, D. Patil, K. P. Prasanth, R. S. Somani, R. V. Jasra, and H. C. Bajaj, “An alternative activation method for the enhancement of methane storage capacity of nanoporous aluminium terephthalate, MIL-53(Al),” *J. Porous Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 523–528, 2010, doi: 10.1007/s10934-009-9320-5.
- [35] N. Ahadi, S. Askari, A. Fouladitajar, and I. Akbari, “Facile synthesis of hierarchically structured MIL-53(Al) with superior properties using an environmentally-friendly ultrasonic method for separating lead ions from aqueous solutions,” *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–17, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-06518-8.
- [36] A. Taheri, E. G. Babakhani, and J. Towfighi, “Study of synthesis parameters of MIL-53(Al) using experimental design methodology for CO₂/CH₄ separation,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 1–2, pp. 247–269, 2018, doi: 10.1177/0263617416688690.
- [37] J. Rouquerol, P. Llewellyn, and F. Rouquerol, “Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 160, no. December 2007, pp. 49–56, 2007, doi: 10.1016/s0167-2991(07)80008-5.
- [38] S. Y. Kim, J. H. Kang, S. I. Kim, and Y. S. Bae, “Extraordinarily large and stable methane delivery of MIL-53(Al) under LNG-ANG conditions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 365, pp. 242–248, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.01.182.
- [39] E. Rahmani and M. Rahmani, “Al-Based MIL-53 Metal Organic Framework (MOF) as the New Catalyst for Friedel-Crafts Alkylation of Benzene,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 1, pp. 169–178, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b04206.
- [40] A. Karami, R. Sabouni, and M. Ghommem, “Experimental investigation of competitive co-adsorption of naproxen and diclofenac from water by an aluminum-based metal-organic framework,” *J. Mol. Liq.*, vol. 305, p. 112808, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112808.
- [41] J. L. Woodliffe, R. S. Ferrari, I. Ahmed, and A. Laybourn, “Evaluating the purification and activation of metal-organic frameworks from a technical and circular economy perspective,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 428, p. 213578, 2021, doi:

- 10.1016/j.ccr.2020.213578.
- [42] J. Imanipoor, M. Mohammadi, M. Dinari, and M. R. Ehsani, "Adsorption and Desorption of Amoxicillin Antibiotic from Water Matrices Using an Effective and Recyclable MIL-53(Al) Metal-Organic Framework Adsorbent," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 66, no. 1, pp. 389–403, 2021, doi: 10.1021/acs.jced.0c00736.
- [43] C. Li, Z. Xiong, J. Zhang, and C. Wu, "The Strengthening Role of the Amino Group in Metal-Organic Framework MIL-53 (Al) for Methylene Blue and Malachite Green Dye Adsorption," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, no. 11, pp. 3414–3422, Nov. 2015, doi: 10.1021/ACS.JCED.5B00692/SUPPL_FILE/JE5B00692_SI_001.PDF.
- [44] Z. Jia, M. Jiang, and G. Wu, "Amino-MIL-53(Al) sandwich-structure membranes for adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions," *Chem. Eng. J.*, vol. 307, pp. 283–290, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.08.090.
- [45] M. Al Sharabati and R. Sabouni, "Selective removal of dual dyes from aqueous solutions using a metal organic framework (MIL-53(Al))," *Polyhedron*, vol. 190, p. 114762, 2020, doi: 10.1016/j.poly.2020.114762.
- [46] A. Skwarczynska-Wojasa and A. Puskarewicz, "Removal of Acetaminophen from Aqueous Solutions in an Adsorption Process," *Materials (Basel)*, vol. 17, no. 2, p. 431, Jan. 2024, doi: 10.3390/ma17020431.
- [47] H. Nourmoradi, K. F. Moghadam, A. Jafari, and B. Kamarehie, "Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from Quercus Brantii (Oak) acorn as a low-cost biosorbent," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 6, pp. 6807–6815, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.10.047.
- [48] H. B. Quesada *et al.*, "Acetaminophen adsorption using a low-cost adsorbent prepared from modified residues of Moringa oleifera Lam. seed husks," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 94, no. 10, pp. 3147–3157, 2019, doi: 10.1002/jctb.6121.
- [49] M. Sajid, S. Bari, M. Saif Ur Rehman, M. Ashfaq, Y. Guoliang, and G. Mustafa, "Adsorption characteristics of paracetamol removal onto activated carbon prepared from Cannabis sativum Hemp," *Alexandria Eng. J.*, vol. 61, no. 9, pp. 7203–7212, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.AEJ.2021.12.060.
- [50] P. Baeza *et al.*, "Effect of the Incorporation of Ni in the Adsorption Capacity of Paracetamol (N-Acetyl-P-Aminophenol) on MIL-101(Cr)," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 231, no. 5, 2020, doi: 10.1007/s11270-020-04584-0.