

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Captura de arsénico con MOFs basados en *clusters* de circonio(IV) para remediación ambiental

Presentado por: Izaro Rodríguez Renovales

**Realizado en: BCMaterials, Basque Center
for Materials, Applications and
Nanostructures**

**Bajo la dirección de: Gotzone Barandika
Argoitia y Begoña Bazán Blau**

Leioa, 1 de julio de 2022

RESUMEN

En muchas regiones del mundo se consume agua contaminada por especies de arsénico(III) y (V) que sobrepasa los valores máximos establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS). Para capturar esas especies se pueden utilizar, entre otros, compuestos de coordinación de tipo MOF (*Metal-organic frameworks*), que son materiales porosos muy versátiles. Concretamente, los MOFs de circonio(IV) basados en *clusters* hexaméricos de tipo $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(\mu_2-COO)_{12}$ están siendo estudiados para la adsorción de diversas especies químicas. En este sentido, se están usando estrategias de generación de defectos en la esfera de coordinación para favorecer la captura de las especies deseadas y en este trabajo se utilizará para ello la adición de ácido fórmico (H-COOH). Por otra parte, los *clusters* actúan como nodos y se unen a través de ligandos orgánicos para dar lugar a los MOFs deseados. En este trabajo se ha escogido el ácido tiomálico ($H_2C_4SH_4O_4$) como ligando, que cuenta con un grupo tiol (SH). Con este ligando se pretende aprovechar la afinidad del arsénico(III) por el azufre para favorecer su quimiadsorción.

Así, se han sintetizado cuatro materiales de fórmula general $[Zr_6O_4(OH)_{4+y}(C_4SH_4O_4)_{6-x}(H_2O)_y(HCOO)_z]$ donde $2x=y+z$, que se diferencian en la cantidad de ácido fórmico utilizado en la síntesis. Estos materiales se han caracterizado mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), termodifracción de rayos X (TDX), espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), análisis termogravimétrico (TG) y análisis elemental (AE). Además, se ha estudiado su capacidad de adsorción de especies de As^{III} y As^V , con mejores resultados que algunos materiales tradicionales. Por otra parte, los materiales adsorben en mayor medida las especies de As^V .

ABSTRACT

In many regions of the world, water contaminated with arsenic(III) and (V) species is consumed, exceeding the maximum values set by the World Health Organisation (WHO). MOFs (metal-organic frameworks), which are very versatile porous materials, can be used to capture these species. Specifically, zirconium(IV) MOFs based on $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(\mu_2-COO)_{12}$ hexameric clusters are being studied for the adsorption of various chemical species. In this sense, strategies to generate defects in the coordination sphere are being used to favour the capture of the desired species and in this work the addition of formic acid (H-COOH) will be used for this purpose. On the other hand, the clusters act as nodes and bind via organic ligands to give rise to the desired MOFs. In this work, the thiomalic acid ligand ($H_2C_4SH_4O_4$) with a thiol group (SH) has been chosen. The aim of this ligand is to take advantage of the affinity of arsenic(III) for sulphur to favour its chemiadsorption.

Thus, four materials of general formula $[Zr_6O_4(OH)_{4+y}(C_4SH_4O_4)_{6-x}(H_2O)_y(HCOO)_z]$ where $2x=y+z$ have been synthesised, which differ in the amount of formic acid used in the synthesis. These materials have been characterised by X-ray diffraction (XRD), X-ray thermodiffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), thermogravimetric analysis (TGA) and elemental analysis (EA). In addition, their adsorption capacity for As^{III} and As^V species has been studied, with better results than some traditional materials. On the other hand, the materials adsorb As^V species to a greater extent.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Arsénico, un problema global	1
<i>1.1.1. La química del arsénico</i>	2
1.2. Tecnologías para la remoción de arsénico en el agua	3
1.3. Compuestos de coordinación: MOFs	5
<i>1.3.1. MOFs basados en iones Zr(IV)</i>	6
1.4. Objetivos e interés del trabajo	8
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL	8
2.1. Materiales	9
2.2. Síntesis de los compuestos	9
2.3. Caracterización estructural de los compuestos	10
2.4. Caracterización de la capacidad de adsorción de especies de arsénico ...	10
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	13
3.1. Difracción de rayos X (DRX)	13
3.2. Termodifracción de rayos X (TDX)	15
3.3. Espectroscopía infrarroja (IR)	15
3.4. Determinación de la fórmula general de los compuestos	17
<i>3.4.1. Resonancia magnética nuclear (RMN)</i>	17
<i>3.4.2. Análisis termogravimétrico (TG)</i>	18
<i>3.4.3. Análisis elemental (AE)</i>	20
4. CAPTURA DE ESPECIES DE ARSÉNICO(III) Y (V)	20
5. CONCLUSIONES	23
6. BIBLIOGRAFÍA	24
ANEXOS	27

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Arsénico, un problema global

La contaminación del agua por arsénico se ha convertido en una de las mayores preocupaciones medio ambientales de los últimos años. El arsénico es un metaloide altamente bio-persistente, tóxico y carcinógeno, por lo cual, tiene un gran impacto en los ecosistemas y en la salud pública.¹

La contaminación de las aguas por arsénico puede ser tanto natural como antropogénica. El origen natural del arsénico en el agua subterránea está relacionado a la litología de los materiales geológicos que conforman los acuíferos.² La contaminación de arsénico antropogénica se deriva principalmente de la lixiviación de residuos en minas³ o del uso de pesticidas y herbicidas.⁴

Todo ello en conjunto hace que, en diversas zonas del mundo, tales como, Bangladesh, India, Japón, China, Finlandia, Nueva Zelanda, Argentina, Chile y Estados Unidos, entre otros (Figura 1), se consuma agua contaminada por arsénico que supera los límites establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS). De hecho, este límite está fijado en 0.01 mg/L y se reconoce que hay áreas en las que la población consume agua que contiene 0.05 mg/L de arsénico.⁵ A este consumo reiterado y prolongado en el tiempo se asocian muertes por cáncer.⁶

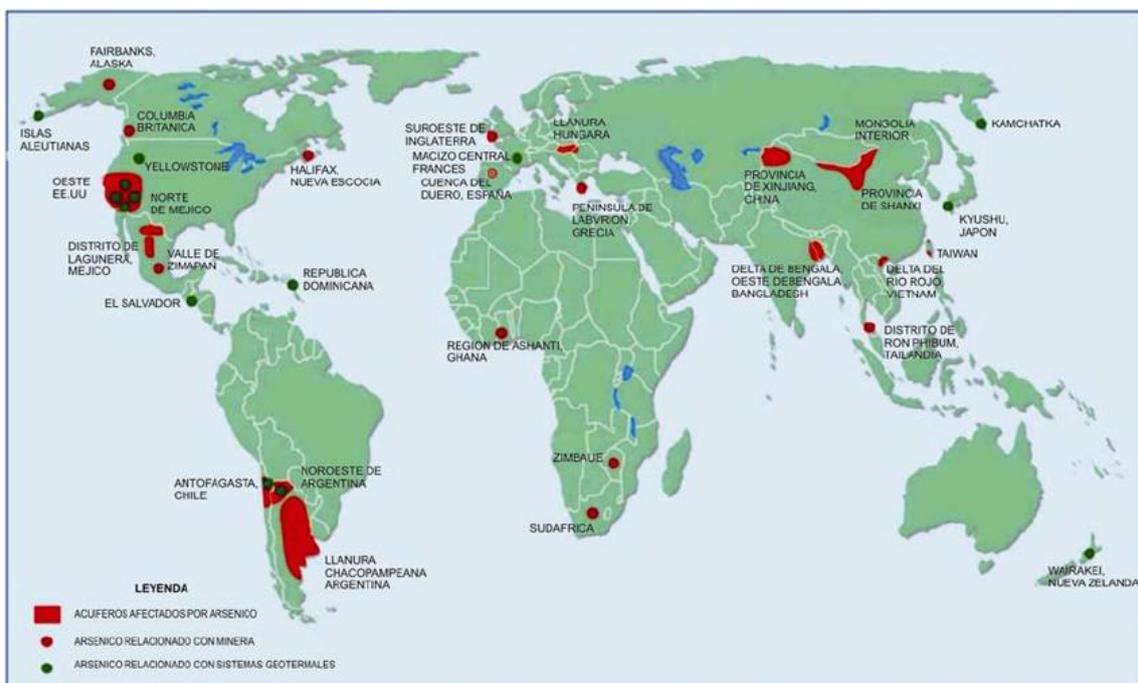


Figura 1. Mapamundi que representa la presencia mundial de arsénico.²

1.1.1. La química del arsénico

El arsénico se clasifica como un elemento metaloide, ya que presenta propiedades físicas y químicas intermedias, aunque se considera un metal pesado, por su impacto ambiental y en la salud humana. El arsénico aparece en compuestos orgánicos e inorgánicos y su toxicidad depende de la complejidad de su estructura de *Lewis* (Figura 2). Las especies inorgánicas, más habituales en medios acuosos, son generalmente más tóxicas porque son más simples estructuralmente. Las especies más habituales contienen arsénico(III) y arsénico(V) en forma de arsenitos y arseniatos, respectivamente.

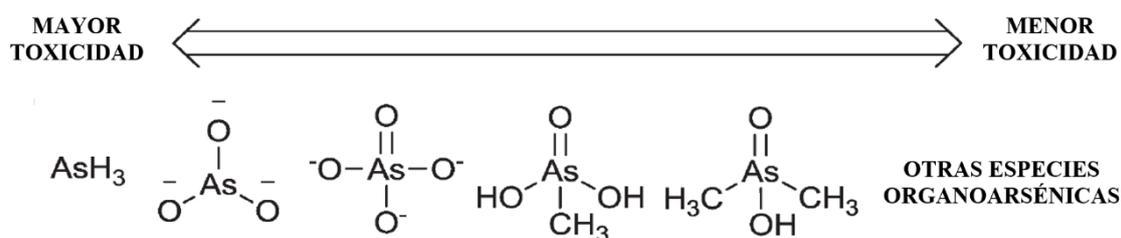


Figura 2. Especies de arsénico inorgánicas y orgánicas en orden de toxicidad decreciente (de izquierda a derecha): arsina, arsenito, arseniato, ácido monometilarsónico (MMA), ácido dimetilarsínico (DMA), y otras especies.⁷

Las especies de arsénico(V) se encuentran comúnmente en aguas superficiales (que contienen más oxígeno disuelto) y son más fáciles de adsorber que las especies de arsénico(III), más habituales en aguas subterráneas (con menores concentraciones de oxígeno disuelto), porque estas últimas suelen ser neutras a los valores de pH habituales (4-10).⁸ La química del arsénico en medio acuoso es compleja, su estado de oxidación y por tanto su movilidad depende de varios factores, entre ellos, el pH y el potencial redox (Eh) (Figura 3). Teniendo en cuenta que es más fácil capturar las especies aniónicas de As^{V} ($\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{HAsO}_4^{2-} / \text{AsO}_4^{3-}$), es interesante analizar la cinética de oxidación de las especies de As^{III} (H_3AsO_3). En este sentido, las reacciones redox de las especies de arsénico son lentas, por lo que, para solubilizar los compuestos neutros de arsénico(III) en forma de oxoaniones de arsénico(V), se requiere un oxidante fuerte,⁹ como el permanganato, el dicloro y el óxido de manganeso.¹⁰ El arsénico(III) se encuentra en forma de oxoanión para valores de pH mayores que 9.22 en forma de H_2AsO_3^- .

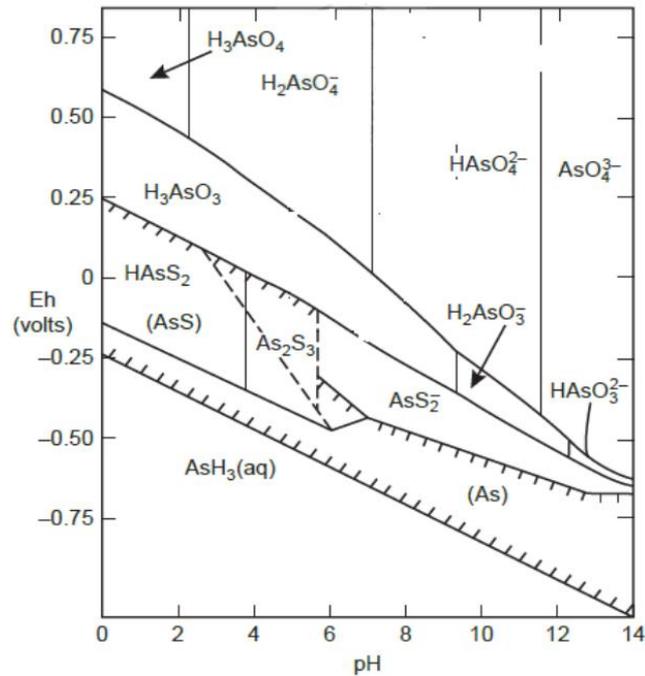


Figura 3. Diagrama Eh-pH del sistema As-H₂O a 25 °C y 1 bar.^{9,10}

1.2. Tecnologías para la remoción de arsénico en el agua

Actualmente existen diversas tecnologías y métodos para la remoción de arsénico en agua. Entre los procesos más comunes se encuentran los tratamientos fisicoquímicos como la oxidación, precipitación/filtración, adsorción, intercambio iónico, filtración por membranas, electrodiálisis reversible y determinados procesos biológicos que usan microorganismos.¹¹ En la Tabla 1 se recoge un resumen de cada método mencionado, así como sus ventajas y desventajas, además de la eficiencia de cada uno de ellos. Varias de estas tecnologías han demostrado ser eficientes a pequeña escala, mientras que a gran escala solo se ha implementado el proceso de precipitación.

Desde el punto de vista de la sostenibilidad de un proceso a gran escala, los parámetros más importantes a tener en cuenta son: el coste de la instalación y su mantenimiento, el proceso físico-químico y su eficiencia y la gestión de los residuos.

Tal y como se observa en la Tabla 1, la adsorción es un método altamente eficiente en la remoción de arsénico con adsorbentes como la alúmina activada, los óxidos e hidróxidos de hierro, el dióxido de titanio, el óxido de cerio, zeolitas y arcillas, entre otros.⁵ Para las especies de arsénico(III) destacan también los adsorbentes basados en tioles, como resinas poliméricas y geles de sílice.^{12,13} Uno de los retos que se plantean en los procesos de adsorción es lograr reducir el tiempo de operación y la cantidad de adsorbente necesaria.

Tabla 1. Procesos para la remoción de arsénico del agua.

Método	Principios básicos	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Referencia
Oxidación	Oxidar el arsenito en arseniato incorporando oxígeno. Otros agentes oxidantes: cloro, hipoclorito, ozono, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno etc.	<ul style="list-style-type: none"> - Método simple y común - Grandes volúmenes de agua e instalación de bajo coste 	<ul style="list-style-type: none"> - Limitada efectividad - Costo y disponibilidad de los químicos oxidantes - Necesidad de tratamiento adicional de remoción - Generación de subproductos indeseados 	<ul style="list-style-type: none"> - 95% usando cloro - Radiación UV 50-80% 	11, 14
Precipitación/filtración	Desestabilización de las partículas coloidales del material disuelto que se aglomeran por adición de coagulantes y sedimentan por gravedad o posibilidad de filtrar	<ul style="list-style-type: none"> - Apropiado para aguas con alta turbiedad - Remoción de múltiples contaminantes - Emplea químicos comunes y disponible 	<ul style="list-style-type: none"> - Generación de lodos - Demanda de coagulantes eleva el costo - Oxidación previa necesaria 	<ul style="list-style-type: none"> - Con sales férricas: 98% As^V y 54% As^{III} - Con sales de alúmina: 79% de As^V y 25% de As^{III} 	15
Adsorción	Transferencia de masa donde una sustancia es transportada desde la fase líquida a la superficie de un sólido y queda atrapada por fuerzas físicas o químicas. A mayor área superficial de adsorbente mayor capacidad de acumulación	<ul style="list-style-type: none"> - Efectividad elevada - Disponibilidad de materiales económicos - Operan rápido 	<ul style="list-style-type: none"> - Regeneración o reemplazo del material - Disposición de adsorbente de forma adecuada 	<ul style="list-style-type: none"> - Con alúmina activada: 96% de As^V y 0% de As^{III} - Con óxidos de hierro: 99.95% de As^V y 98% de As^{III} 	16
Intercambio iónico	Proceso fisicoquímico de intercambio reversible de iones entre las fases líquida y sólida, donde no hay un cambio permanente en la estructura del sólido	<ul style="list-style-type: none"> - Sin necesidad de ajuste de pH - Ideal para aguas ácidas con alto contenido en As 	<ul style="list-style-type: none"> - Tratamiento o disposición de líquidos obtenidos al reactivar la resina - No eficiente para la remoción de As³⁺ - Relativamente costoso 	82-99.5% de As ^V y 0% de As ^{III}	17
Membranas	Proceso de separación empleando membranas semipermeables que permiten el paso de agua y separan ciertos solutos	<ul style="list-style-type: none"> - Eliminan el 99% de microorganismos - Poca influencia del pH - Equipos automatizados 	<ul style="list-style-type: none"> - No todas las calidades de agua pueden ser tratadas - Baja tasa de recuperación del agua - Requiere de altas presiones - Altos costos de operación - Bajo contenido de micronutrientes importantes para la salud humana 	91-98% para As ^V y 63-70% de As ^{III}	17
Electrodialisis reversible	Los iones son transferidos a través de una membrana selectivamente permeable a cationes o aniones bajo la influencia de corriente continua. Los iones migran de una disolución más diluida a una más concentrada.	<ul style="list-style-type: none"> - Operan de forma simple - Mantenimiento económico 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto coste por el uso de energía eléctrica - Baja tasa de recuperación del agua 	- 80% de As ^V y 28% de As ^{III}	14, 18
Proceso biológico	Con el uso de microorganismos se logra la transformación, estabilización y remoción de arsénico. Necesidad de bacterias específicas para procesos redox, mineralización, detoxificación o metilación. El mecanismo principal es la fijación del As ³⁺	<ul style="list-style-type: none"> - Minimiza el uso de agentes químicos - Operación simple - Capacidad para remoción de varios contaminantes - Aplicable a cualquier sistema de agua subterránea 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensibilidad ante cambios climáticos, pH y calidad de agua a tratar - Aguas con poco hierro necesidad de añadir sulfato ferroso 	<ul style="list-style-type: none"> - Altas concentraciones de hierro en agua: 90% - Bajas concentraciones de hierro en agua: 40% 	14,19

En este sentido, una de las alternativas más prometedoras en cuanto a su eficiencia y selectividad para adsorber especies de entornos acuosos son los materiales porosos de tipo MOF (*Metal Organic Framework*).²⁰ Concretamente, en lo que se refiere a la adsorción de especies inorgánicas de arsénico, varios estudios demuestran que algunos MOFs son más eficientes que los materiales sólidos porosos más tradicionales como las zeolitas o el carbón activo.^{21,22}

1.3. Compuestos de coordinación: MOFs

Los compuestos de coordinación contienen complejos de metales; generalmente, de transición. En este tipo de compuestos, un átomo central metálico está enlazado a ligandos que pueden ser de naturaleza neutra o iónica, así como mono- o poliatómicos. Tanto los complejos monoatómicos como los poliatómicos (o *clusters*) pueden actuar como nodos cuya interconexión da lugar a estructuras. En el caso de los MOFs estas interconexiones tienen lugar a través de ligandos lo que da lugar a materiales reticulares. Cabe destacar que los compuestos de coordinación porosos se empezaron a desarrollar en los años 80, pero la mayoría de ellos no poseían dos características fundamentales: i) porosidad permanente una vez que las moléculas de cristalización han sido desalojadas por activación térmica, de vacío o química, de los poros del material y ii) un control exquisito de las características estructurales del compuesto, principalmente definido por la geometría y la conectividad de los nodos que la componen.²³ La Figura 4 muestra un esquema de los patrones estructurales más simples generados por la combinación de nodos metálicos y ligandos.

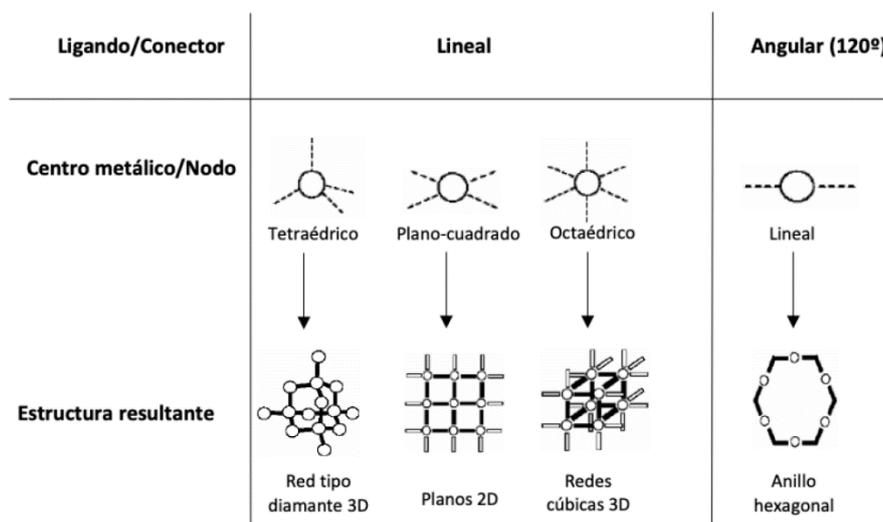


Figura 4. Patrones estructurales simples generados por la conexión de nodos metálicos (esferas blancas) mediante ligandos orgánicos (rayas negras).²⁴

En las redes de coordinación porosas puede haber grandes cavidades y altas áreas de superficie, asociadas a una amplia gama de aplicaciones en campos como el almacenamiento de gases,²⁵ la catálisis heterogénea,²⁶ la separación selectiva de gases,²⁷ la liberación controlada de fármacos²⁸ y otros.²⁹ A su vez, la gran variedad de áreas de aplicación que poseen estos materiales se debe, en gran parte, a su enorme variabilidad estructural y flexibilidad química (p.e. funcionalización pre y post-sintética y diseño del espacio poroso).

1.3.1. MOFs basados en iones Zr(IV)

La especie Zr(IV) da lugar a *clusters* cuya interconexión a través de ligandos carboxilato produce MOFs altamente estables.³⁰ Este tipo de compuestos son inviables con iones metálicos en estados de oxidación II y III. Además, sobre los MOFs de *clusters* de Zr(IV) se han desarrollado diversas estrategias para modificar su estructura y propiedades.

Los MOFs de *clusters* de Zr(IV) son estables en disolventes orgánicos, así como en toda la escala de pH en disoluciones acuosas, lo que ha permitido su uso en áreas como la catálisis, la adsorción y separación de gases y la biomedicina.^{31,32}

Este tipo de MOFs se basan en *clusters* hexaméricos $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(\mu_2-COO)_{12}$ (Figura 5), en los cuales los átomos de circonio se sitúan en los 6 vértices de un octaedro. Los ligandos μ_3-OH y μ_3-O se coordinan a los átomos de circonio de las caras del octaedro. Cada átomo de circonio está coordinado a ocho átomos de O en una geometría antiprismática. Una de las caras del poliedro de coordinación está formada por 4 átomos de oxígeno suministrados por los grupos carboxilato, mientras que la otra cara consta de 4 átomos de oxígeno que provienen de dos grupos de μ_3-O y otros dos de μ_3-OH .

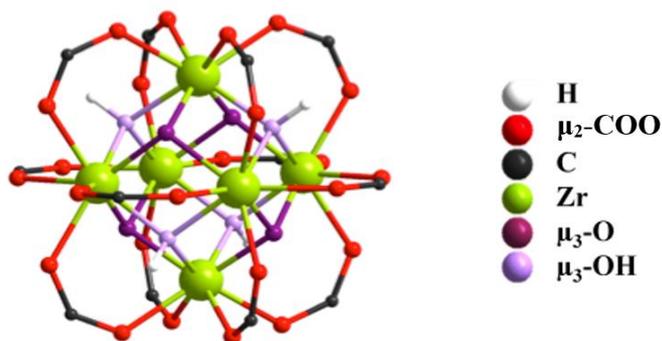


Figura 5. Estructura del cluster $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(\mu_2-COO)_{12}$. Los grupos COO representan los grupos carboxilato proporcionados por ligandos orgánicos de esta naturaleza que serán los encargados de interconectar los clusters de circonio.³³

Cada *cluster* de Zr_6 posee doce posiciones en las cuales se pueden anclar grupos carboxilato y, por lo tanto, puede dar lugar a estructuras con una alta conectividad utilizando ligandos orgánicos di, tri, tetra o hexa-coordinantes. Por ejemplo, el compuesto $[Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6]$, conocido como UiO-66, donde BDC es ácido tereftálico, ha sido ampliamente estudiado para la adsorción de diferentes sustancias.³³⁻³⁵ Entre las modificaciones realizadas a compuestos derivados de UiO-66 cabe destacar la utilización de ligando H₂doBDC (ácido 2,5-dihidroxi-1,4-bencenodicarboxílico) y otros derivados, así como la generación de defectos como estrategia para mejorar la interacción entre la red y las especies huésped. Los defectos en la estructura cristalina de los compuestos derivados del UiO-66 pueden generarse también mediante el uso de mineralizadores o moduladores durante el proceso de síntesis, entre otras estrategias. Generalmente, los compuestos con defectos muestran cavidades porosas con mayores diámetros y una distribución del tamaño de los poros más extendida que los compuestos sin defectos.³⁶⁻³⁸ Considerando lo anterior, en este trabajo se plantea una estrategia similar de generación de defectos para la captura de especies de arsénico en agua, aprovechando la afinidad de las especies de arsénico(III) por los grupos tiol.^{35,39}

Como se ha comentado anteriormente, ya se han desarrollado resinas poliméricas y geles de sílice basados en esta afinidad. Sin embargo, el ensamblaje de un MOF de Zr_6 basado en ligandos con grupos tioles daría lugar a materiales microporosos en los que habría mucha mayor densidad de grupos tiol, lo que previsiblemente mejoraría la capacidad de adsorción.

En este trabajo se ha escogido el ligando tiomalato o mercaptosuccinato (MSA) como conector entre los *clusters* de Zr_6 . Así se obtendría un *cluster* de fórmula ideal $[Zr_6O_4(OH)_4(C_4SH_4O_4)_6]$, donde $C_4SH_4O_4$ es tiomalato. El H₂MSA es un ácido C₄ asimétrico con dos grupos carboxilato como ocurre en el ácido fumárico o el ácido succínico, pero con un grupo tiol (-SH) (Figura 6), lo que le confiere su capacidad como quelante de metales pesados.⁴⁰

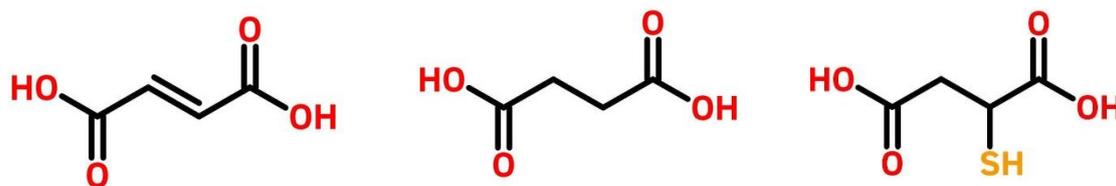


Figura 6. Estructura los compuestos (de izquierda a derecha) ácido fumárico, ácido succínico y ácido mercaptosuccínico.

Finalmente, cabe destacar que, en el contexto de los tratamientos de agua dirigidos al consumo humano, en este trabajo se pretenden desarrollar MOFs basados en los *clusters* de circonio(IV) de tipo $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(\mu_2-COO)_{12}$ para la captura de especies de arsénico(III) y (V) para la remediación ambiental.

1.4. Objetivos e interés del trabajo

Los MOFs representan una de las líneas prioritarias de investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales, ya que presentan aplicaciones de interés medio ambiental como la eliminación de contaminantes en aguas de consumo humano.

Así, el objetivo principal de este Trabajo de Fin de Máster (TFM) es la captura de especies de arsénico(III) y (V) para la remediación ambiental, mediante MOFs basados en los *clusters* de circonio(IV) de tipo $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(\mu_2-COO)_{12}$, conectados por el ligando MSA (tiomalato o mercaptosuccinato).

Para ello, los objetivos parciales son 1) el diseño estructural y síntesis de los MOFs, 2) su caracterización estructural y de las propiedades físico-químicas, 3) la generación de defectos estructurales y 4) el análisis de la capacidad de adsorción de especies de arsénico(III) y (V).

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Se han diseñado, sintetizado y caracterizado 4 compuestos que han sido nombrados de la siguiente forma: BCM-1-f8, BCM-2-f4, BCM-2-f1 y BCM-2-f0, donde BCM hace referencia al *Basque Center for Materials, Applications & Nanostructures*, lugar de desarrollo de los materiales.

2.1. Materiales

En la Tabla 2 se muestra la información relacionada con los reactivos empleados para la síntesis de los 4 compuestos sintetizados, así como los compuestos de arsénico para preparar las disoluciones *stock* de arsénico(III) y (V) empleadas en los ensayos de adsorción y los reactivos necesarios para el procedimiento colorimétrico utilizado que se explica más adelante. Todos los reactivos son comerciales.

Tabla 2. Información sobre los reactivos.

Reactivo	Marca comercial	Número CAS	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)	Riesgos
Tetracloruro de circonio	<i>Alfa Aesar</i>	10026-11-6	ZrCl ₄	233.03	98	
Ácido tiomálico o mercaptosuccínico	<i>TCI</i>	70-49-5	C ₄ H ₆ O ₄ S	150.16	98	
Ácido fórmico	<i>LabKem</i>	64-18-6	CH ₂ O ₂	46.02	98	
Arsenito de sodio	<i>Sigma Aldrich</i>	7784-46-5	NaAsO ₂	129.90	90	
Arseniato de disodio	<i>Sigma Aldrich</i>	10048-95-0	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	312.01	98	
Ácido clorhídrico	<i>Panreac</i>	7647-01-0	HCl	36.46	37	
Ácido ascórbico	<i>Sigma Aldrich</i>	50-81-7	C ₆ H ₈ O ₆	176.12	99	
Heptamolibdato de amonio	<i>Sigma Aldrich</i>	12054-85-2	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·3H ₂ O	1235.86	99	
Tartrato antimonio de potasio	<i>Sigma Aldrich</i>	28300-74-5	K ₂ (SbO) ₂ C ₈ H ₄ O ₁₀ ·3H ₂ O	613.83	99.95	
Ácido sulfúrico	<i>Panreac</i>	766-93-9	H ₂ SO ₄	98.02	96	
Permanganato de potasio	<i>Sigma Aldrich</i>	7722-64-7	KMnO ₄	158		
Fosfato diácido de potasio	<i>Sigma Aldrich</i>	7778-77-0	KH ₂ PO ₄	136.02		

2.2. Síntesis de los compuestos

En la Tabla 3 se muestran las cantidades de reactivos necesarias para preparar los compuestos sintetizados. El procedimiento de síntesis ha sido el mismo para los 4 materiales variando la cantidad de ácido fórmico: reactivo que actúa como generador de defectos.

Tabla 3. Reactivos utilizados en la síntesis de los materiales.

Compuesto	Tetracloruro de circonio (g)	Ácido tiomálico (g)	Ácido fórmico (mL)	Agua destilada (mL)
BCM-1-f8	1.7	2.5	8.34	41.7
BCM-2-f4	1.7	2.5	4.17	41.7
BCM-2-f1	1.7	2.5	1.04	41.7
BCM-2-f0	1.7	2.5	-	41.7

En un frasco de vidrio a modo de reactor de 100 mL se disuelve 1.7 g de tetracloruro de circonio en 20 mL de agua destilada. En un vaso de precipitados que contiene 21.7 mL de agua destilada y la cantidad de ácido fórmico de la Tabla 3, se disuelven 2.5 g de ácido tiomálico. Finalmente, se añade esta disolución al frasco de la disolución de tetracloruro de circonio. Después se lleva el frasco reactor a la estufa sometiéndolo a una temperatura de 100 °C durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se obtiene un producto sólido de color blanco que se limpia con agua y etanol dos veces.

2.3. Caracterización estructural de los compuestos

La caracterización estructural de los materiales se ha llevado a cabo mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y termo-difracción de rayos X (TDX), espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), análisis termogravimétrico (TG) y análisis elemental (AE). Los detalles asociados a las técnicas se encuentran en Anexo A.1.

2.4. Caracterización de la capacidad de adsorción de las especies de arsénico

Los materiales se activan a 80°C para su caracterización como adsorbentes de las especies de As^{III} y As^V. Posteriormente, se ha empleado un método colorimétrico para el cual se necesitan generar cromóforos de arsénico. Mediante el mismo se mide la absorbancia de las disoluciones post-adsorción mediante la técnica de espectroscopía ultravioleta (UV).

- **Preparación de las muestras problema de arsénico(V) y arsénico(III)**

A partir de las disoluciones *stock* de 200 ppm de arseniato de sodio heptahidratado (Na₂HAsO₄·7H₂O) y arsenito de sodio (NaAsO₂), se preparan disoluciones problema de arsénico(III) y (V) de diferentes concentraciones: 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 150 ppm. El pH de estas se han ajustado a un valor de 4 mediante dos

disoluciones diluidas de NaOH (0.1M) y HCl (0.1M). Para la determinación de las isothermas de adsorción, se han pesado 10 mg de cada material en 8 tubos cónicos para centrífuga (Falcon™), añadiéndose a posteriori 10 mL de las 8 disoluciones. Se ha establecido un tiempo de equilibrio de adsorción de 24 horas. Transcurrido ese tiempo, las muestras se centrifugan a 6500 r.p.m durante 20 minutos. De las disoluciones centrifugadas se extraen 4 mL para aplicarles el método colorimétrico que se explica en el siguiente apartado. Como el rango de medida del protocolo colorimétrico es de 2-0.1 ppm, se han diluido las muestras cuyas concentraciones de partida eran de 10 ppm o superiores como se indica en la Figura 7.

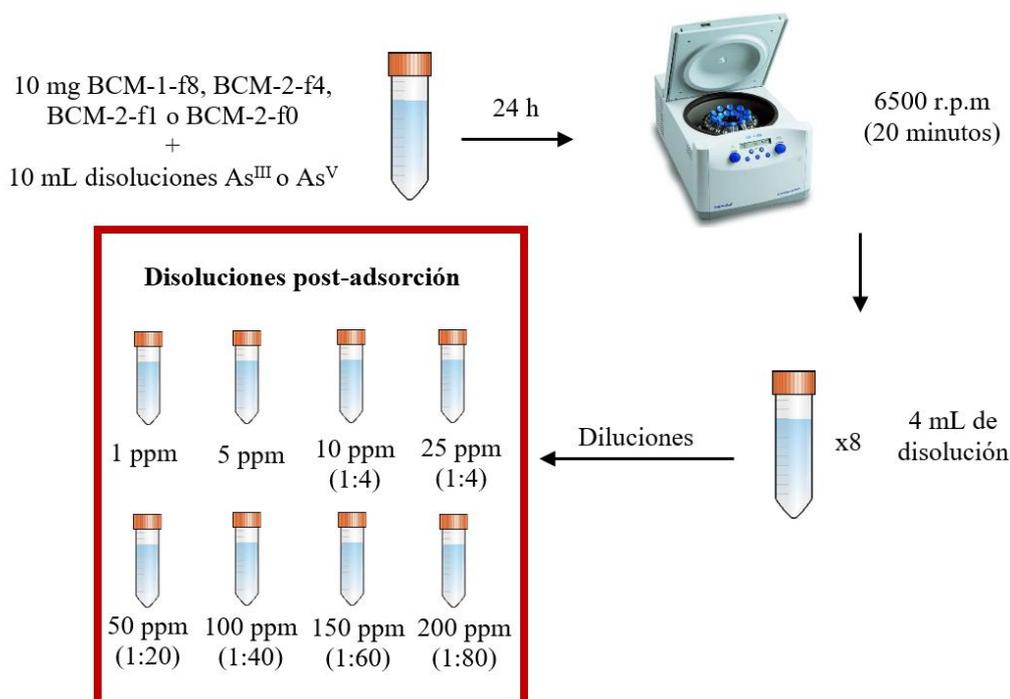


Figura 7. Esquema del procedimiento para el ensayo de adsorción de arsénico(III) y (V).

- **Método colorimétrico de cuantificación de las especies de arsénico(III) y (V)**

A las disoluciones post-adsorción, se les aplica el método colorimétrico, como se explica a continuación. Previamente, se prepara el reactivo MO que consiste en ácido ascórbico, heptamolibdato de amonio, tartrato de antimonio y potasio y ácido sulfúrico, como se indica en la Figura 8.

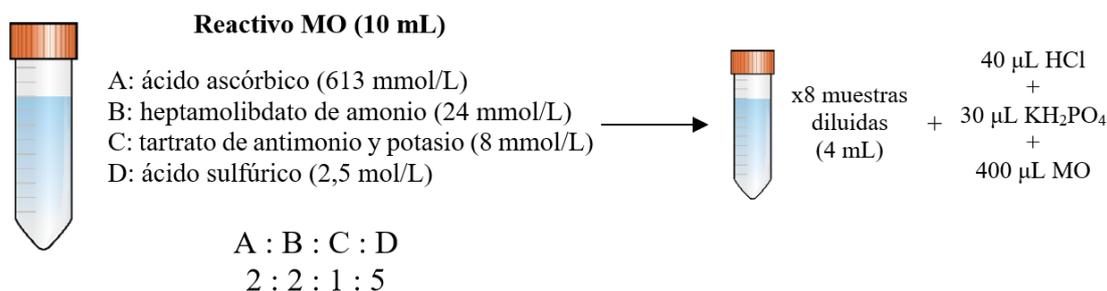


Figura 8. Esquema del procedimiento de preparación del reactivo de color MO y adición de reactivos a las disoluciones post-adsorción.

A las muestras post-adsorción se les añade 40 µL de HCl (10%, pureza: 37%), 30 µL de KH₂PO₄ (1 mmol/L) y 400 µL del reactivo MO. El complejo que se forma es un arsenomolibdato heteropoliácido de arsénico(V) de tipo α -Keggin ([AsMo₁₂O₄₀]³⁻) que tras ser reducido se convierte en *complejo* β -Keggin ([AsMo₁₂O₄₀]⁷⁻) de color azul. En el complejo α -Keggin todos los átomos de molibdeno se encuentran en estado de oxidación VI, mientras que en el complejo β -Keggin 4 átomos de Mo^{VI} se han reducido a Mo^V (Figura 9).⁷

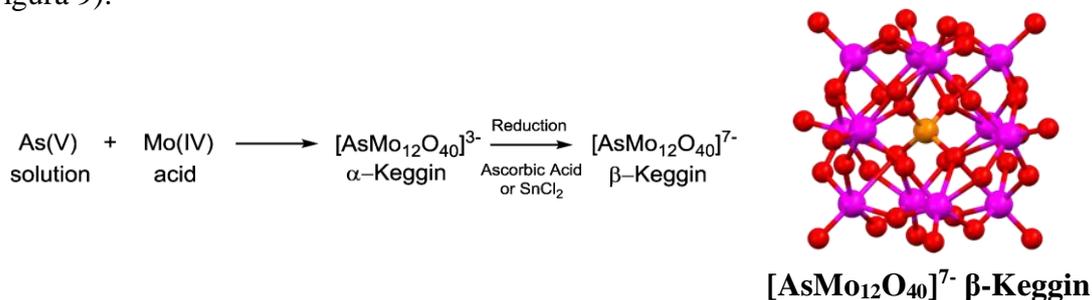


Figura 9. Esquema básico de la reacción de formación del producto coloreado de arsenomolibdato β -Keggin, donde la esfera naranja representa el átomo de arsénico(V), las moradas los átomos de molibdeno y las rojas los átomos de oxígeno.

Transcurridas 24 horas se mide la absorbancia de cada muestra en la longitud de onda de máxima absorción (900 nm).⁷ Es importante tener en cuenta que el protocolo colorimétrico utilizado solo es sensible a especies de As^V. Por ello, para cuantificar especies de As^{III} es necesario oxidar las disoluciones post-adsorción. Para ello, se añaden 138 µL de KMnO₄ (3 mmol/L) a las disoluciones As^{III} post-adsorción y se deja reaccionar 10 minutos para posteriormente aplicar el procedimiento colorimétrico. En ambos casos

(disoluciones de As^{III} y As^{V}) se han elaborado rectas de calibración que se encuentran en el Anexo A.2.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los compuestos sintetizados han sido caracterizados mediante DRX, TDX, espectroscopía IR, RMN, análisis TG y AE. Además, se ha estudiado su capacidad de adsorción para las especies de arsénico en las disoluciones $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y NaAsO_2 preparadas.

3.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 10 se muestran los patrones de DRX de los 4 materiales estudiados. Observamos que el patrón de difracción de los compuestos BCM-2-f4, BCM-2-f1 y BCM-2-f0 es muy similar en cuanto a la posición e intensidad relativa de los máximos de difracción. Sin embargo, el patrón de difracción del compuesto BCM-1-f8 es muy diferente.

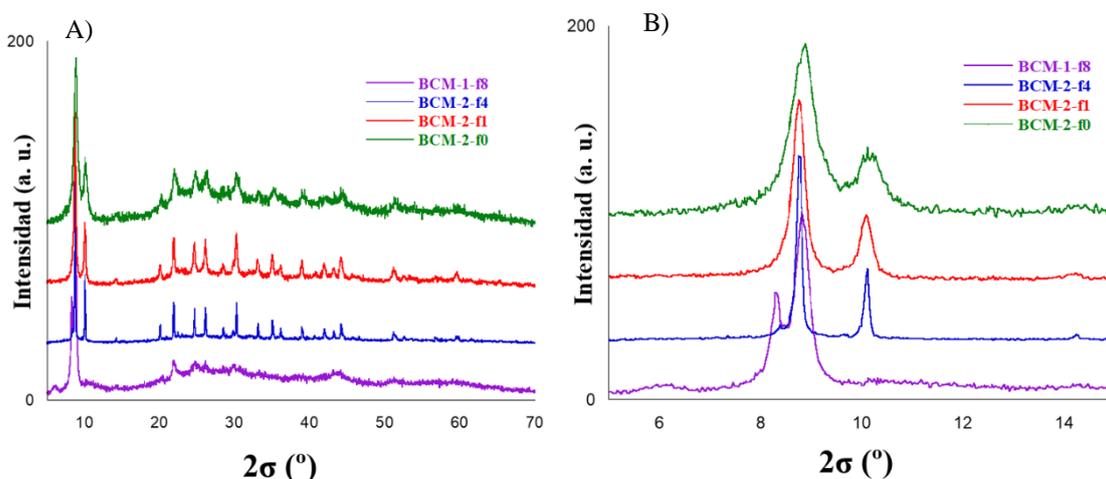


Figura 10. A) Patrones de DRX para los materiales BCM-1-f8 en morado, BCM-2-f4 en azul, BCM-2-f1 en rojo y BCM-2-f0 en verde y B) el rango 5–15 2σ con el aumento de las señales características de cada material.

Se ha realizado el ajuste de perfil completo de los patrones de difracción de los compuestos BCM-2 con el modelo estructural de grupo espacial F23 (n° 196), $a = 17.76310(6)$ Å (Figura 11), obtenido a partir de una muestra monocristalina. Los valores del parámetro a son 17.76 Å, 17.81 Å y 17.79 Å para BCM-2-f0, BCM-2-f1 y BCM-2-f4, respectivamente. Sin embargo, no se ha encontrado un modelo estructural adecuado para BCM-1-f8, ya que no se han obtenido monocristales de suficiente calidad y tamaño.

En este caso, se ha realizado un ajuste de perfil a partir de la celda hexagonal y la simetría del tereftalato de circonio denominado como EHU-30,⁴¹ que se trata de la forma polimórfica hexagonal de la familia de compuestos denominados como UiO-66.³³ Si bien el ajuste se aproxima a los datos experimentales, el compuesto parece tener una simetría menor que la hexagonal (Figura 11).

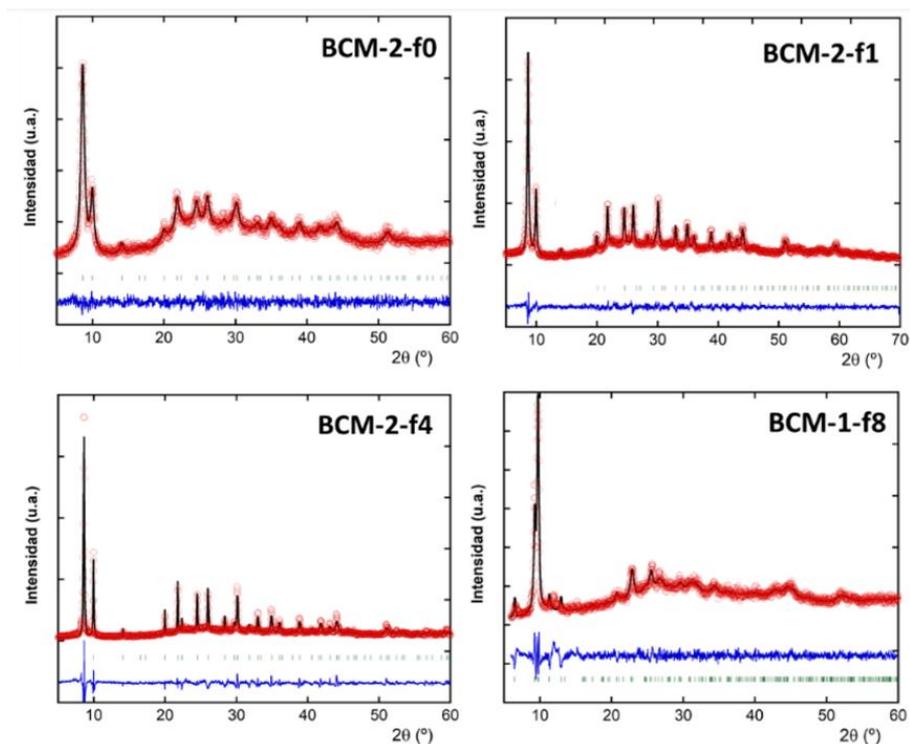


Figura 11. Ajuste de análisis de perfil completo de BCM-1-f8, BCM-2-f4, BCM-2-f1 y BCM-2-f0, donde en puntos de color rojo se representan las intensidades observadas, con una línea negra el patrón de difracción calculado, con una azul la diferencia entre los datos experimentales y la simulación de estos, y mediante barras verticales de color verde las posiciones de Bragg.⁴²

Es importante señalar que la tendencia a una mayor cristalinidad con la cantidad de ácido fórmico se pierde para el compuesto BCM-1-f8, el cual siendo en el que mayor cantidad de ácido fórmico se ha utilizado en la síntesis, presenta menor cristalinidad que la de los compuestos cúbicos.

La Figura 12 muestra algunos detalles de la estructura cristalina del compuesto BCM-2-f0. Como se puede observar, los aniones tiomalato se unen a los nodos hexaméricos de Zr^{IV} . La posición los grupos tiol se encuentra bastante deslocalizada. Cada *cluster* está

unido a otros doce a través de los grupos tiomalato, dando lugar a una red compacta (Figura 12).

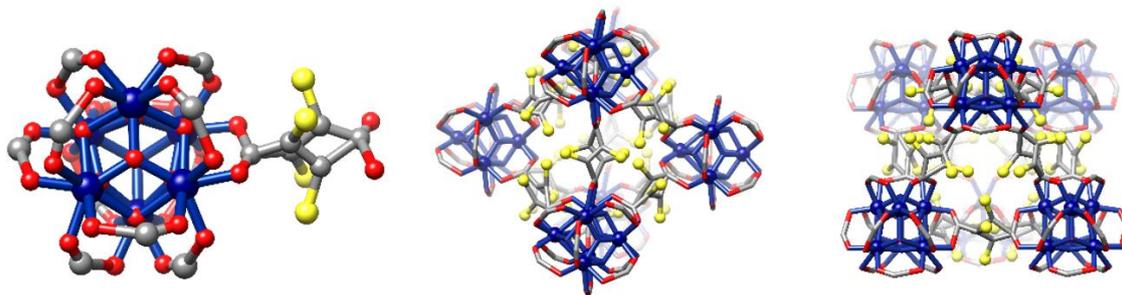


Figura 12. Detalle de la estructura cristalina de BCM-2-f0. Las esferas rojas corresponden a oxígeno, las amarillas a azufre, las grises a carbono y las azules a circonio. Los átomos de hidrógeno se han eliminado de la ilustración para mayor claridad.

3.2. Termodifracción de rayos X (TDX)

Los patrones de termodifracción de rayos X de la Figura 13 muestran que la descomposición de los compuestos se produce a 300°C para BCM-1-f8, a 150°C para BCM-2-f4 y a 250°C para BCM-2-f1 y BCM-2-f0 y en todos ellos no se observa una transformación estructural.

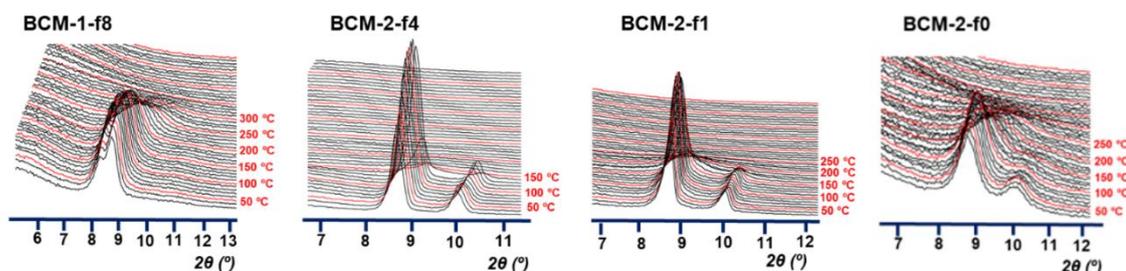


Figura 13. Patrones de TDX (7–13 2θ) de los compuestos medidos en el rango de temperatura de 30–500°C en atmósfera de aire.

3.3. Espectroscopía infrarroja (IR)

A partir de los espectros IR obtenidos (Figura 14) se ha realizado una asignación de los máximos de los compuestos estudiados que tienen espectros muy similares.

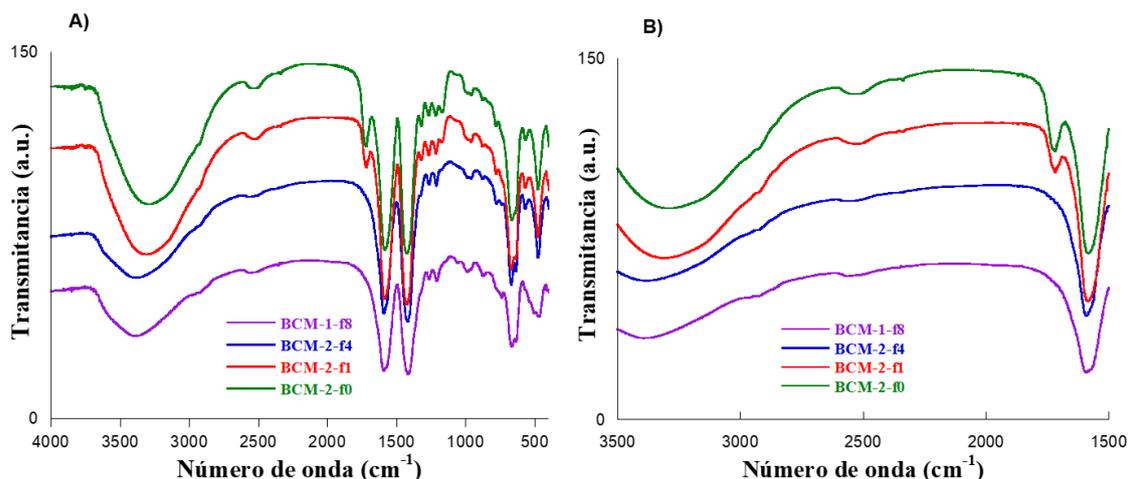


Figura 14. A) Espectro IR de BCM-1-f8 en morado, BCM-2-f4 en azul, BCM-2-f1 en rojo y BCM-2-f0 en verde. B) Detalle de los espectros de una longitud de onda de 3500 a 1500 cm^{-1} .

En la Tabla 4 se recogen las asignaciones de las bandas presentes en los espectros IR.

Tabla 4. Asignación de bandas de los compuestos estudiados.

ν (cm^{-1})	
3600-3000	ν (O-H)
2513	ν (S-H)
1715	ν (C=O)
1580	ν (C-C)
1415	ν (O-C-O)
665	ν (C-S)
566	ν (Zr-O _{carboxilato})

La banda ancha localizada en intervalo de frecuencia de 3600–3000 cm^{-1} corresponde a vibración de tensión de los enlaces O-H relacionados con las moléculas de agua e hidroxilo de los compuestos. Estos tienen su origen tanto en los grupos hidroxilo asociados a los átomos de oxígeno μ_3 -O de los *clusters* de circonio, así como a las posiciones en las que existe un defecto del ligando orgánico, que es reemplazado por una molécula de agua y un grupo hidroxilo.

En 1580 cm^{-1} y 1415 cm^{-1} se observan dos de las bandas más características e intensas de los ligandos basados en grupos carboxilato. Las vibraciones asimétricas asociadas con el grupo O-C-O del ligando orgánico. En este intervalo de longitudes de onda se observa una señal débil de estiramiento a 1715 cm^{-1} para los compuestos BCM-2-f0 y BCM-2-f1, pero no para BCM-1-f4 y BCM-2-f8. Esta señal corresponde a los grupos C=O del tiomalato,⁴¹ que pertenecerían a grupos carboxilato del ligando orgánico que se han desconectado del *cluster* por uno de los extremos. En el caso de BCM-1-f4 y BCM-2-f8, la mayor presencia de formiato haría que estos aniones ocupen estas posiciones lo que desplazaría totalmente a los aniones tiomalato de la estructura. Otra banda de gran importancia es la localizada a 2513 cm^{-1} (Figura 14(B)) que corresponde a la banda de estiramiento del grupo S-H del tiomalato. Además, en el espectro de la Figura 14(A), a 665 cm^{-1} está presente la banda C-S del tiomalato.⁴³ Finalmente, la banda relacionada con los enlaces Zr-O_{carboxilato} se observa a 566 cm^{-1} .⁴¹

3.4. Determinación de la fórmula general de los compuestos

Tras confirmar la coordinación de los ligandos tiomalato y los *clusters* de circonio, a continuación, se explica el modo en el que se han definido la fórmula general de cada compuesto. Para ello son fundamentales los datos procedentes de la resonancia magnética nuclear, la termogravimetría y el análisis elemental.

3.4.1. Resonancia magnética nuclear (RMN)

Esta técnica se ha empleado con la finalidad de conocer la fracción molar formiato:tiomalato que se detalla en la Tabla 5. Los espectros de RMN aparecen en el apartado A.5 de los Anexos.

Tabla 5. Relación molar formiato/tiomalato de cada compuesto.

Compuesto	Relación molar Formiato:Tiomalato
BCM-1-f8	1:5
BCM-2-f4	1:16
BCM-2-f1	1:400

La relación molar entre el formiato y el tiomalato decrece a medida que se reduce la cantidad empleada de ácido fórmico en la síntesis. Para BCM-2-f1 la cantidad de formiato que se observa es despreciable.

3.4.2. Análisis termogravimétrico (TG)

Los resultados del análisis termogravimétrico de los compuestos se muestran en la Figura 15. Las curvas son similares para los 4 compuestos y en ellas se observan 3 etapas de pérdida de masa:

1. 25–30°C: eliminación de las moléculas de agua de cristalización y ligandos no orgánicos.
2. 130–480°C: eliminación de los ligandos orgánicos.
3. 480–620°C: calcinación del producto que se identifica mediante DRX como dióxido de circonio (ZrO_2).

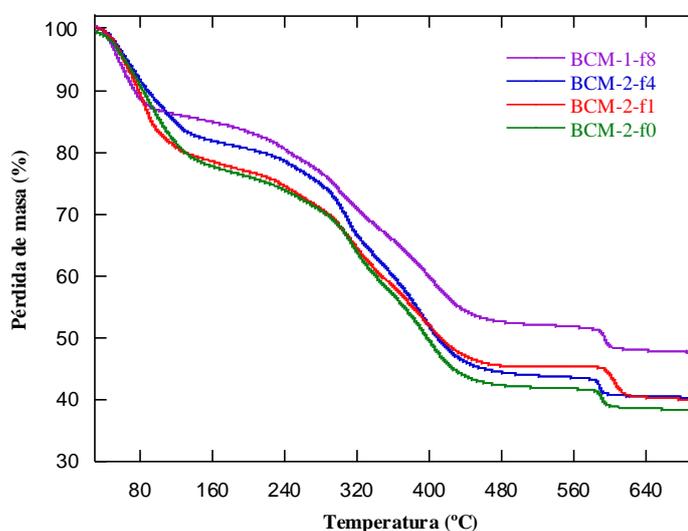


Figura 15. Curvas termogravimétricas: en morado BCM-1-f8, en azul BCM-2-f4, en rojo BCM-2-f1 y en verde BCM-2-f0.

Se parte de la fórmula química ideal $[Zr_6O_4(OH)_4(C_4SH_4O_4)_6]$ (donde $C_4SH_4O_4^{2-}$ es tiomalato), que corresponde a la estructura sin defectos. Es importante recordar que el compuesto puede contener moléculas de cristalización. Los defectos que se generan en la estructura vienen determinados por la pérdida de grupos tiomalato y de esta manera la fórmula general queda como sigue: $[Zr_6O_4(OH)_{4+y}(C_4SH_4O_4)_{6-x}(H_2O)_y(HCOO)_z]$ donde $2x = y + z$, siendo x el número de defectos. Cuando se pierde un ligando tiomalato, la carga y las posiciones de coordinación en el *cluster* de circonio asociadas a la misma se puede compensar:

- mediante 2 aniones OH^- y dos moléculas de H_2O , como pares H_2O/OH^- , es decir, $z = 0$.
- mediante dos aniones $HCOO^-$, es decir, $y = 0$

- mediante una combinación de las dos anteriores: un par de $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ y un anión HCOO^- , es decir, $y = z$

En la Tabla 6 se recogen los datos más relevantes del análisis termogravimétrico para los 4 compuestos estudiados. En ella se observa que los valores de pérdida de masa atribuidos a los ligandos y al residuo de calcinación son muy similares (excepto para BCM-1-f8).

Tabla 6. Asignación de masa perdida y residual en la termogravimetría de los compuestos estudiados.

Compuesto	Masa atribuible a las moléculas de H_2O y ligandos no orgánicos (%)	Masa atribuible a ligandos orgánicos (%)	Masa atribuible al residuo de ZrO_2 (%)
BCM-1-f8	14	39	47
BCM-2-f4	18	42	40
BCM-2-f1	18	42	40
BCM-2-f0	22	40	38

Para calcular el número de defectos (x), se compara el valor teórico y experimental correspondiente al residuo de ZrO_2 (Anexo A.3). Los resultados indican, que para los compuestos BCM-2-f1 y BCM-2-f0, $x=0.8$. Para el compuesto BCM-2-f4, con una relación molar de 1:16 formiato:tiomalato, el número de defectos resultantes es $x= 1.1$. (Anexo A.5).

El número de defectos determinados están dentro de los valores que han sido reportados para MOFs de circonio como el UiO-66,³³ en cuya estructura la conectividad de los *clusters* es similar al material cúbico estudiado en este TFM.

Sin embargo, bajo la premisa de la fórmula general utilizada en los casos anteriores, el grado de defectos calculado para BCM-1-f8 queda por encima de $x=3$, Este hecho es poco probable si la estructura inicial del material fuera similar a la del polimorfo hexagonal del UiO-66 (también denominado EHU-30).⁴¹ De hecho, se ha determinado que un valor $x>2$ daría lugar al colapso estructural del material. Por lo tanto, dada la falta de un modelo estructural, no se pueden extraer conclusiones sobre el número de defectos presentes en BCM-1-f8.

3.4.3. Análisis elemental (AE)

El AE realizado (Anexos A.4) permite comparar la cantidad de azufre presente en los compuestos con la calculada en función del número de defectos (Tabla 7). La diferencia de los valores observados y calculados entra dentro de lo esperable.

Tabla 7. Contenido de azufre observado y calculado según los defectos determinados.

Compuesto	Número de defectos	Cantidad de azufre observado (%)	Cantidad de azufre calculado (%)
BCM-2-f4	1.1	9.58	10.57
BCM-2-f1	0.8	9.24	11.02
BCM-2-f0	0.8	10.03	11.02

En resumen, el estudio de defectos realizado permite proponer las siguientes fórmulas generales para el *cluster* hexamérico:

$[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_{5.6}(\text{C}_4\text{SH}_4\text{O}_4)_{5.2}(\text{H}_2\text{O})_{1.6}]$ para BCM-2-f1 y BCM-2-f0

$[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_{5.1}(\text{C}_4\text{SH}_4\text{O}_4)_{4.9}(\text{H}_2\text{O})_{1.1}(\text{HCOO})_{1.1}]$ para BCM-2-f4

4. Captura de especies de arsénico(III) y (V)

Tras la caracterización de los compuestos, se ha investigado la capacidad de adsorción de estos materiales para las especies de arsénico(III) y (V).

Las isotermas de adsorción para los compuestos estudiados se han obtenido a partir de disoluciones de arsénico(III) y (V) en un rango de 1–200 ppm. En la Figura 16 se representa la capacidad de adsorción de cada material, en función de la concentración final de la especie adsorbida. Los datos experimentales se han ajustado a los modelos de *Langmuir* y *Freundlich* que se describen a continuación:

- *Modelo de Langmuir*:⁴⁴

$$q_e = q_m K_L \frac{C_e}{1 + K_L C_e}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del material (mg/g) en condiciones de equilibrio, q_m es el máximo de capacidad de adsorción, C_e es la concentración de equilibrio y K_L es la constante de *Langmuir*.

- *Modelo de Freundlich*:⁴⁵

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del material (mg/g) en condiciones de equilibrio, C_e es la concentración de equilibrio y K_F y n son constantes para el adsorbato y el adsorbente a una temperatura determinada.

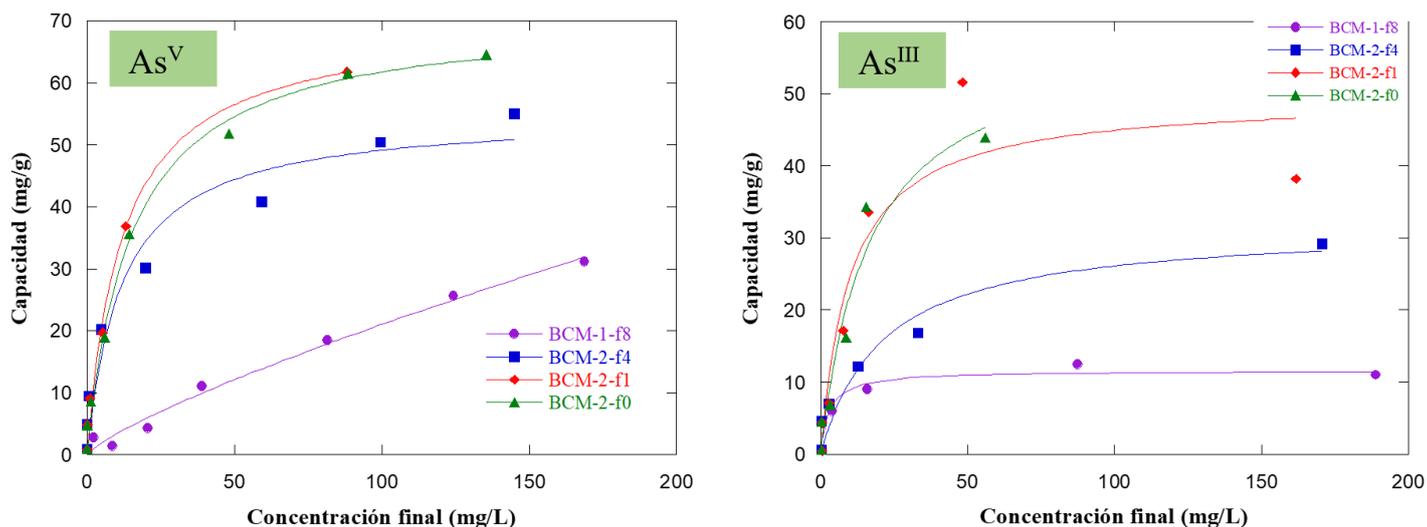


Figura 16. Isothermas de adsorción para As(III) y As(V). Puntos: datos experimentales. Líneas: ajuste de Langmuir o Freundlich; concentración de adsorbente 1 mg/mL, volumen de disolución de arsénico: 10 mL, $T = RT$, pH 4, tiempo de equilibrio: 24 horas.

La capacidad de adsorción final de los compuestos, la afinidad de adsorción y los parámetros de correlación obtenidos a partir de los ajustes experimentales han sido recogidos en la Tabla 8. Los modelos de *Freundlich* y *Langmuir* se han probado para todos los casos, siendo el modelo de *Langmuir* el que mejor describe las isothermas de la Figura 16. Solo para BCM-1-f8 (para As^V) el modelo que encaja es el de *Freundlich*.

Tabla 8. Parámetros obtenidos del ajuste de las isothermas de adsorción de As(III) y As(V) de la Figura 16 mediante los modelos no lineales de Langmuir y Freundlich.

Arsénico(V)			
Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
BCM-2-f4	54.98±4.69	0.08±0.03	0.9753
BCM-2-f1	70.06±4.51	0.08±0.01	0.9932
BCM-2-f0	71.21±2.55	0.06±0.007	0.9964
Freundlich	n	K_F (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ g ⁻¹)	R^2

BCM-1-f8	1.25±0.10	0.53±0.16	0.9940
Arsénico(III)			
<i>Langmuir</i>	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
BCM-1-f8	11.61±1.13	0.39±0.17	0.9472
BCM-2-f4	31.73±4.18	0.04±0.02	0.9677
BCM-2-f1	55.03±6.89	0.08±0.04	0.9481
BCM-2-f0	58.76±9.56	0.06±0.02	0.9770

Tal y como se observa en la Tabla 8, la capacidad de adsorción que se consigue tanto para las especies de As^{III} como para la de As^V en los materiales BCM-2-f0 y BCM-2-f1 es similar, ya que en ambos casos se ha determinado el mismo número de defectos ($x=0.8$). No obstante, el compuesto BCM-2-f4 presenta una capacidad de adsorción algo menor. Para explicar esto hay que tener en cuenta que, aunque este compuesto presenta un número mayor de defectos ($x=1.1$; lo que favorecería la adsorción de As^{III} y As^V), se ha determinado que los ligandos tiomalato que se pierden se sustituyen parcialmente por aniones formiato ($y=z$, lo que no ocurre en los compuestos BCM-2-f0 y BCM-2-f1 para los que se ha determinado que $z=0$). Esto iría en contra de la capacidad de adsorción ya que impediría el acceso de las especies de As^{III} y As^V a esas posiciones de coordinación. En los materiales BCM-2-f0 y BCM-2-f1 las posiciones que quedan libres por la ausencia de aniones tiomalato se ocupan por moléculas de agua o iones hidroxilo que son fácilmente desplazables por las especies capturadas.

Por otra parte, la capacidad de adsorción de las especies de As^{III} es menor que la corresponde a las de As^V . Si se acepta que el As^{III} se une preferentemente a los grupos tiol de los ligandos tiomalato, se puede pensar que el acceso a la esfera de coordinación queda bloqueado por el impedimento estérico que genera ésta. Estas hipótesis concuerdan con los hallazgos de espectroscopia IR, donde se ha determinado que los ligandos formiato desplazan a los grupos tiomalato de la estructura en BCM-2-f4 pero no en BCM-2-f0 y BCM-2-f1.

Los valores observados distan de los reportados recientemente con nanocristales de celulosa (333.3 mg g^{-1} y 250.0 mg g^{-1} para As^{III} y As^V , respectivamente),⁴⁶ pero son sustancialmente mejores que los obtenidos con materiales convencionales como la alúmina activada (3.5 mg g^{-1} y 16 mg g^{-1} para As^{III} y As^V , respectivamente).⁴⁷

Teniendo en cuenta que en las aguas naturales las concentraciones de las especies de As^{III} y As^V suelen ser de unas pocas unidades de ppm,⁵ se han llevado a cabo ensayos a concentraciones semejantes. En la Figura 17 se representa la capacidad de adsorción de los materiales estudiados para concentraciones de As^{III} y As^V de 1, 5, 10 y 25 ppm.

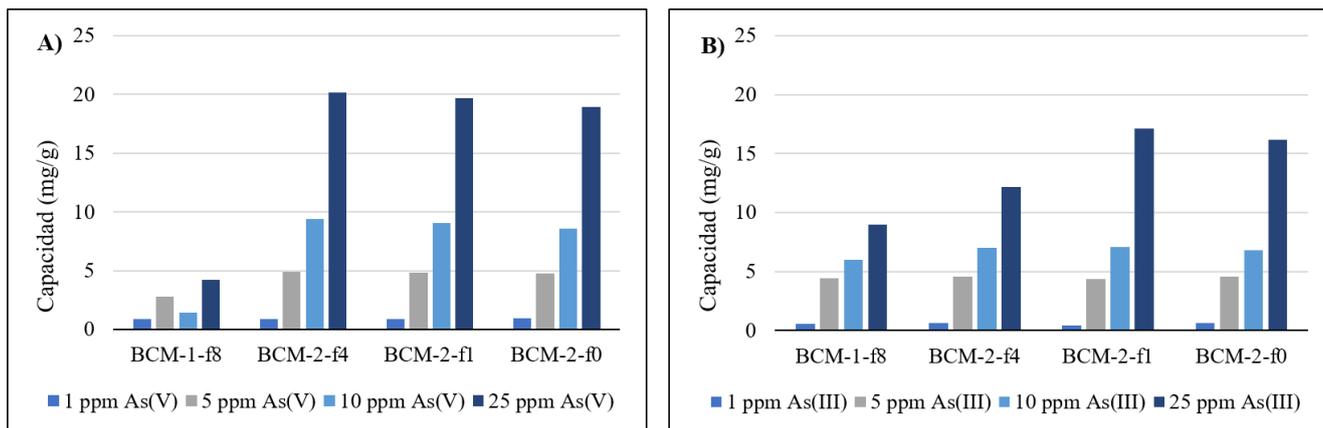


Figura 17. Comparativa de la capacidad de adsorción de a) As(V) y b) As(III) (1, 5, 10 y 25 ppm).

Se observa como los materiales estudiados adsorben de forma adecuada las especies de As^{III} y As^V a bajas concentraciones. No se observan diferencias significativas entre ellos, más allá de que los materiales presentan mayor afinidad por As^V que por As^{III}.

5. CONCLUSIONES

- El material generado a partir de nodos de $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(\mu_2-COO)_{12}$ con ligandos tiomalato contiene defectos intrínsecos (sobre todo, ausencia de ligandos tiomalato), cuya proporción se puede aumentar adicionando ácido fórmico. Sin embargo, a partir de cierta cantidad el compuesto se transforma en otro cuya estructura se desconoce.
- Los tres materiales de fórmula general $[Zr_6O_4(OH)_{4+y}(C_4SH_4O_4)_{6-x}(H_2O)_y(HCOO)_z]$ (donde x es el número de defectos y $2x=y+z$) adsorben especies de As^{III} y As^V en varios rangos de concentraciones para valores de x de 0.8 y 1.1.
- La capacidad de adsorción de estos compuestos es mucho mayor que la de materiales tradicionales como la alúmina activada.
- Los resultados de este trabajo son acordes a la idea de que los lugares de coordinación de los ligandos tiomalato ausentes son defectos adecuados para la captura de As^V, mientras que el As^{III} se coordina selectivamente a los grupos tiol del ligando orgánico.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rosales, M.; Orive, J.; Espinoza-González, R.; Fernández de Luis, R.; Gauvin, R.; Brodusch, N.; Rodríguez, B.; Gracia, F.; García, A. *Chem. Eng. J.* **2021**, 415, 128906.
- [2] Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. *Appl. Geochemistry.* **2002**, 17(5), 517–568.
- [3] Armienta, M.; Rodríguez, R.; Aguayo, A. *Hydrogeol. J.* **1997**, 5(2), 39–46.
- [4] Wang, J.; Shraim, A. *Chemosphere.* **2003**, 52(9), 1353–1359.
- [5] Ravenscroft, P.; Brammer, H.; Richards, K.; *Arsenic Pollution: A Global Synthesis*; 1ª Ed. 2009.
- [6] Tuzen, M.; Çitak, D.; Mendil, D.; Soylak, M. *Talanta.* **2009**, 78(1), 52–56.
- [7] Yogarajah, N.; Tsai, S. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* **2015**, 1(4), 426–447.
- [8] López P. M. *Adsorción de arsénico y fluoruros en nanopartículas y su posterior separación del agua tratada*. Ph.D Tesis, Centro de investigación en materiales avanzados, México, 2013.
- [9] Pourbaix, M. *Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions*; 1ª Ed. 1966.
- [10] Ferguson, J.F.; Galvis J. *Water Resour.* **1972**, 6, 1259–1274.
- [11] D'Ambrosio C. *Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico*. IV Congreso Hidrogeológico Argentino. **2005**, 1–11.
- [12] Lezzi, A.; Cobianco, S.; Roggero, A. *J. Polym. Sci.* **1994**, 32(10), 1877–1883.
- [13] Ruizendaal, L.; Pujari, S. P.; Gevaerts, V.; Paulusse, J. M. J.; Zuilhof, H. *Chem. Asian J.* **2011**, 6(10), 2776–2786.
- [14] Castro de Esparza, M.L. *Remoción del arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos*. International Congress of Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America. **2006**.
- [15] Litter, I. M.; Mansilla, D. H. *Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina*. Proyecto OEA-AE 141/2001. **2003**.
- [16] Maiti, A.; Das Gupta, S.; Kumar, B. J.; Sirshendu, D. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 55, 350–359.
- [17] Clido, J.; Nieto, J.; Ponce, S.; Rodríguez, J.; Solís, J.; Estrada, W. *Remoción de arsénico del agua mediante irradiación solar en Lima, Perú*. Proyecto OEA/AE 141/2001. **2004**.
- [18] Hidalgo, J.; Villalobos, H. *Arsénico en el agua potable*. Informe. **2020**.
- [19] Ioannis A.; Katsoyiannis, A.; Zouboulis, I. *Water Res.* **2004**, 38, 17–26.
- [20] Yaghi, O. M.; Kalmutzki, M. J.; Diercks, C. S. *Introduction to Reticular Chemistry (Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks)*. 1ª Ed. 2019.

- [21] Dipendu, S.; Zongbi, B.; Feng, J.; Shuguang, D. *ES&T*. **2010**, 44(5), 1820-1828.
- [22] Pauletto, P.S.; Bandosz, T. *J. Hazard. Mater.* **2022**, 425, 127810.
- [23] Batten, S.R.; Champness, N.R.; Chen, X.M.; García-Martínez, J.; Kitawaga, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M.P.; Reedijk, J. *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 1715–1724.
- [24] Thomas, J. *SupraMOFs: Supramolecular porous materials assembled from metal-nucleobase discrete entities*. Ph.D. Tesis, Universidad del País Vasco, Leioa, 2015.
- [25] Gandara, F.; Furukawa, H.; Lee, S.; Yaghi, O.M. *J. Amer. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5271–5274.
- [26] Dang, G.H.; Nguyen, D.T.; Le, D.T.; Truong, T.; Phan, N.T.S. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, 395, 300–306.
- [27] Venna, S.R.; Carreon, M.A. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, 124, 401–417.
- [28] Hu, Q.; Yu, J.; Liu, M.; Liu, A.; Dou, Z.; Yang, Y. *J. Med. Chem.* **2014**, 57, 5679–5685.
- [29] Gao, J.; Miao, J.; Li, P.Z.; Teng, W.Y.; Yang, L.; Zhao, Y.; Liu, B.; Zhang, Q. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 3786–3788.
- [30] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.
- [31] Kandiah, M.; Nilsen, M. H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Larabi, C.; Quadrelli, E. A.; Bonino, F.; Lillerud, K. P. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 6632–6640.
- [32] Be´tard, A.; Fischer, R. A. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1055–1083.
- [33] Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(42), 13850–13851.
- [34] Ahmadijokani, F.; Molavi, H.; Rezakazemi, M.; Tajahmadi, S.; Bahi, A.; Ko, F.; Aminabhavi, T.M. Li, J.; Arjmand, M. *Prog. Mater. Sci.* **2022**, 125, 2022, 100904.
- [35] Audu, C. O.; Nguyen, H. G. T.; Chang, C.Y.; Katz, M. J.; Mao, L.; Farha, O.r; Hupp, J. T.; Nguyen, T. *Chem. Sci.* **2016**, 7(10), 6492–6498.
- [36] Muguruza, A.; Fernández de Luis, R.; Iglesias, N.; Bazán, B.; Urriaga, M. K.; Larrea, E. S.; Fidalgo-Marijuan, A.; Barandika, G. *J. Inorg. Biochem.* **2020**, 205, 110977.
- [37] Saiz, P.; Iglesias, N.; González Navarrete, B.; Rosales, M.; Quintero, Y. M.; Reizabal, A.; Orive, J.; Fidalgo Marijuan, A.; Larrea, E. S.; Lopes, C.; Lezama, L.; García, A.; Lanceros-Mendez, S.; Arriortua, M. I.; Fernandez de Luis, R. *Eur. J. Chem.* **2020**, 26(61), 13861–13872.

- [38] Drout, R. J.; Robison, L.; Chen, Z.; Islamoglu, T.; Farha, O. K. *Trends Chem.* **2019**, 1(3), 304–317.
- [39] Egawa, H.; Nonaka, T.; Maeda, H. *Sep. Sci. Technol.* **1985**, 20, 653.
- [40] Bjørklund, G.; Crisponi, G.; Nurchi, V. M.; Cappai, R.; Buha Djordjevic, A.; Aaseth, M. *Mol.* **2019**, 24(18), 3247.
- [41] Perfecto-Irigaray, M.; Beobide, G.; Castillo, O.; da Silva, I.; García-Lojo, D.; Luque, A.; Mendia, A.; Perez-Yañez, S. *Chem. Comm.* **2019**, 55, 5954–5957.
- [42] Resultados no publicados.
- [43] Arivarasan, A.; Bharathi, S.; Ezhilarasi, S.; Arunpandiyan, S.; Jayavel, R. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2019**, 29, 859–868.
- [44] Demir, S.; Brune, N. K.; Van Humbeck, J. F.; Mason, J. A.; Plakhova, T. V.; Wang, S.; Tian, G.; Minasian, S. G.; Tyliczszak, T.; Yaita, T. *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2, 253–265.
- [45] Chung-hai, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 208(2), 379–387.
- [46] Chai, F.; Zhang, R.; Min, X.; Yang, Z.; Chai, L.; Zhao, F. *Sci. Total Environ.* **2022**, 842, 156937.
- [47] Tsair-Fuh, L.; Jun-Kun, W. *Water Res.* **2001**, 35(8), 2049–2057.

ANEXOS

A.1. Técnicas experimentales

Difracción de rayos X: las medidas de difracción de rayos X en muestra policristalina para los materiales BCM, se han realizado a temperatura ambiente con el difractómetro automático modelo *Phillips PANalytical X'Pert PRO* con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), perteneciente a los Servicios Generales de Investigación (*SGIKer*) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), en las siguientes condiciones: rango $2\sigma = 5\text{--}70^\circ$, medida = 0.015° , tiempo de exposición = 10 s por paso. El difractómetro *Phillips PANalytical X'Pert PRO* sirve para analizar muestras policristalinas con una geometría theta-theta, con ranura programable, un monocromador secundario de grafito ajustado a una radiación de cobre y un rápido detector *PixCel* en estado sólido ajustado a una longitud activa de 3.347° en 2σ .

La termodifracción de rayos X se ha medido con el difractómetro modelo *Bruker D8 Advance Vantec* con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) equipado con una etapa de temperatura variable *HTK2000*. Los patrones de difracción se han recogido desde 30°C hasta 500°C incrementando 10°C en cada paso en un rango $6 < 2\sigma < 38^\circ$ con un paso de medida de 0.03° y una exposición de 10 s por paso.

Para la indexación de los perfiles de difracción (*pattern-matching*) se ha utilizado el programa *FullProf 2000* y la herramienta *WinPLOTR*.

Espectroscopía de transformada de Fourier infrarroja: los espectros de infrarrojo han medido con el espectrómetro en modo de reflectancia totalmente atenuada modelo *JASCO FT/IR-6100 (FTIR-ATR)*. Cada espectro se midió a temperatura ambiente en el rango de medida de $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 1 cm^{-1} . Se han medido 32 escaneos y se han promediado para obtener los espectros finales. Los compuestos BCM se prepararon a 1% en pastillas de KBr.

Resonancia magnética nuclear: para la obtención de los espectros ^1H -RMN (500 MHz) primero se ponen 25 mg de muestra en 700 μL de una disolución de 1M de NaOH (en agua deuterada, D_2O) en digestión durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo el residuo sólido correspondiente a ZrO_2 se filtra y se toma el espectro de RMN de la fracción líquida. El equipo empleado en esta técnica fue el modelo *Bruker ADVANCE 500* que midió a temperatura ambiente.

Análisis termogravimétrico: el análisis térmico al que se han sometido los materiales BCM se han realizado en una termobalanza *NETZSCH STA 449 F3 Simultaneous DSC-TGA* (Grupo Eidos) y en las condiciones de una atmósfera de aire sintético (25 mL/min) y una velocidad de calentamiento de 2.5 °C/min desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 700 °C.

Análisis elemental: el análisis elemental de los compuestos se ha llevado a cabo con un analizador elemental *Euro AE Elemental Analyzer* (CHNS).

Espectroscopía UV-Vis: las disoluciones de arsénico post adsorción se han estudiado mediante absorción UV. El equipo empleado es el modelo *Cary 60* de *Agilent Technologies*. Las medidas se han hecho en el rango de medida 350—1000 nm con el programa rápido de medida. Las disoluciones se midieron empleando cubetas de poliestireno.

A.2. Curvas de calibración de arsénico

Se ha realizado una curva de calibración para cada especie de arsénico.

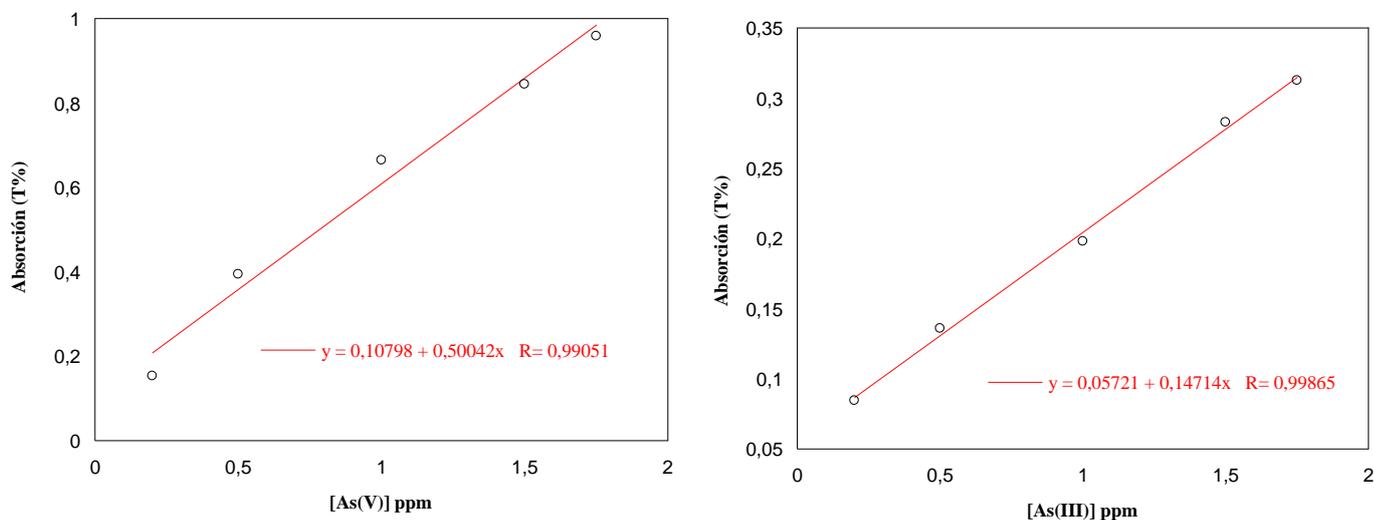


Figura A.1. Curvas de calibración para cada especie de arsénico.

A.3. Modelo teórico sobre los defectos a partir del análisis termogravimétrico

La Figura A.2 muestra el cambio del peso molecular del *cluster* en función del número de defectos.

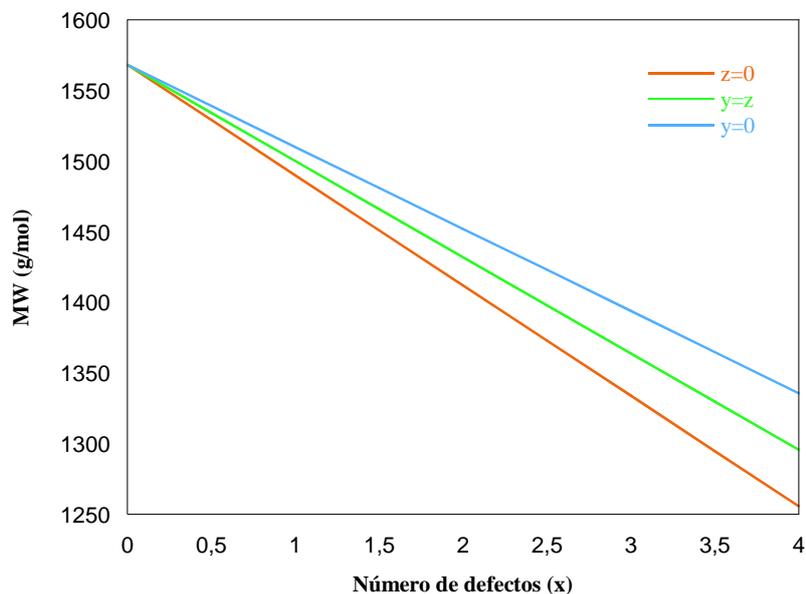


Figura A.2. Peso molecular de $[Zr_6O_4(OH)_{4+y}(C_4SH_4O_4)_{6-x}(H_2O)_y(HCOO)_z]$ frente al número de defectos.

En las Figuras A.3, A.4 y A.5 se observan los cálculos realizados para los compuestos BCM-1-f8, BCM-2-f4, BCM-2-f1 y BCM-2-f0.

La Figura A.3 sobre el compuesto BCM-1-f8, según las líneas discontinuas negras, se obtiene un 47% de ZrO_2 residual, el número de defectos para $z=0$ es $x=2.1$, para $y=z$ es $x=2.7$ y para la situación de $y=0$, el número de defectos es por valor mayor de 4, una situación inusual en este tipo de compuestos de circonio. Debido a esto, se puede pensar que no se cumple la fórmula general planteada para este compuesto.

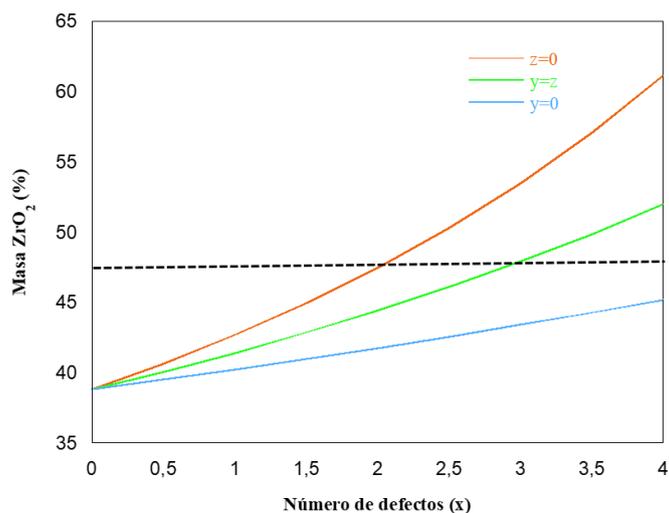


Figura A.3. a) Masa de ZrO₂ residual (%) para BCM-1-f8.

En la Figura A.4, (para BCM-2-f4 y BCM-2-f1), se observa un 40% de ZrO₂ residual. El número de defectos oscila entre $x=0.8$ (para $z=0$) y $x=1.9$ (para $y=0$). Para el caso $y=z$ el número de defectos es $x=1.3$.

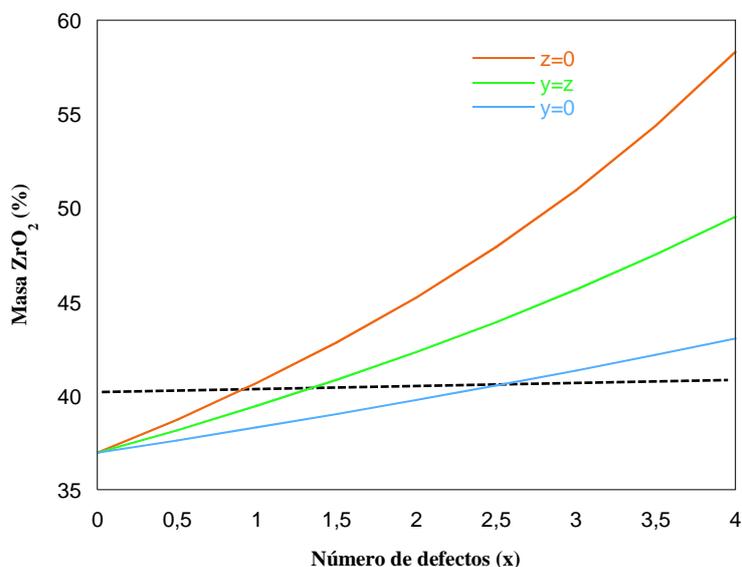


Figura A.4. a) Masa de ZrO₂ residual (%) para BCM-2-f4 y BCM-2-f1.

Finalmente, la Figura A.5 muestra los datos relativos al compuesto BCM-2-f0. En la síntesis de este compuesto no se ha empleado ácido fórmico, por lo que solo se le aplica el caso $z=0$. En la Figura A.5, con un 38% de ZrO₂ residual, el número de defectos que se determina es de $x=0.8$.

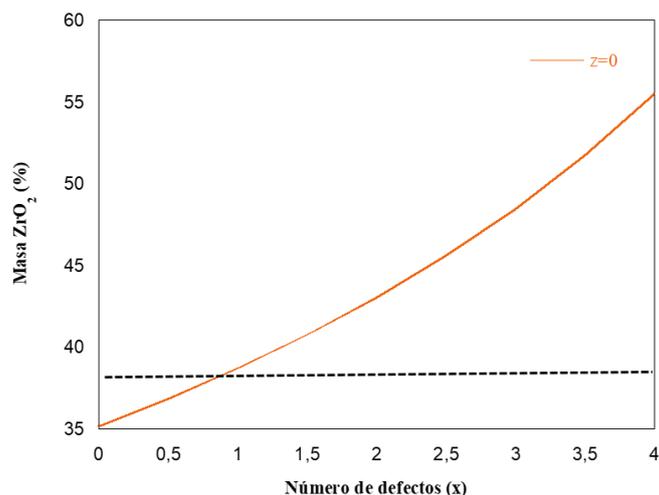


Figura A.5. a) Masa de ZrO₂ residual (%) para BCM-2-f0.

A.4. Modelo teórico sobre los defectos a partir del análisis elemental

Para las situaciones de defectos $z=0$ e $y=z$, se han realizado unos cálculos que relacionan la cantidad de azufre que presentarían los compuestos dependiendo de los defectos determinados por TG, para posteriormente comparar los datos de %S determinados mediante AE y los calculados teóricamente a partir de este modelo.

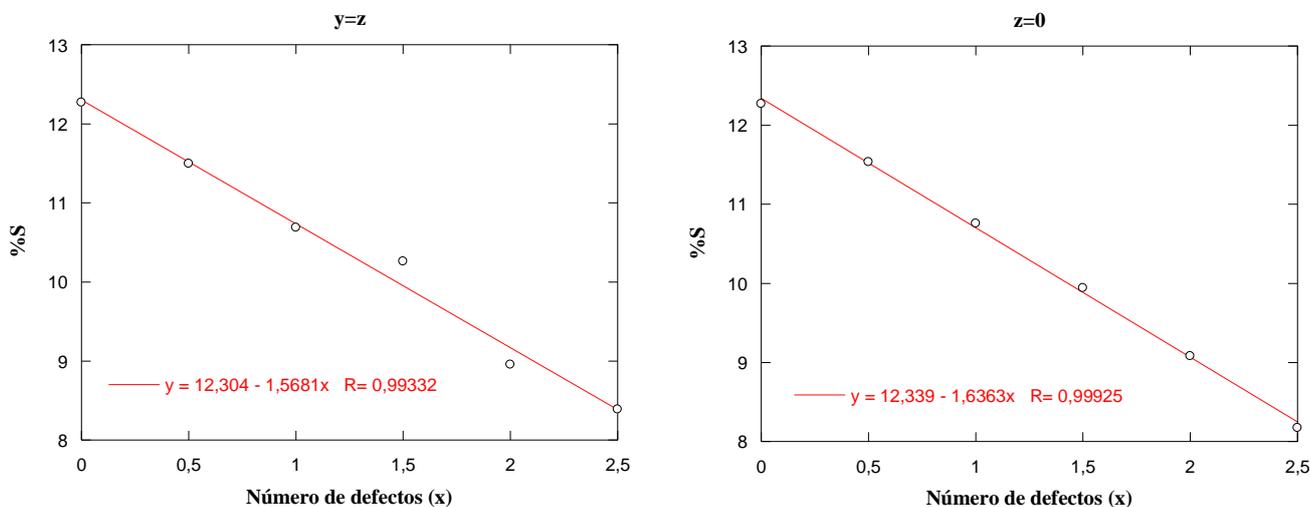


Figura A.6. Cantidad de azufre presente en los compuestos dependiendo del número de defectos.

A.5. Espectros RMN y asignación de bandas de MSA

Esta técnica se ha empleado para conocer la fracción molar formiato:timalato. La señal correspondiente al formiato se encuentra a 8.33 ppm y las correspondientes al timalato se encuentran a 3.35 y 2.22 ppm (Figura A.7).

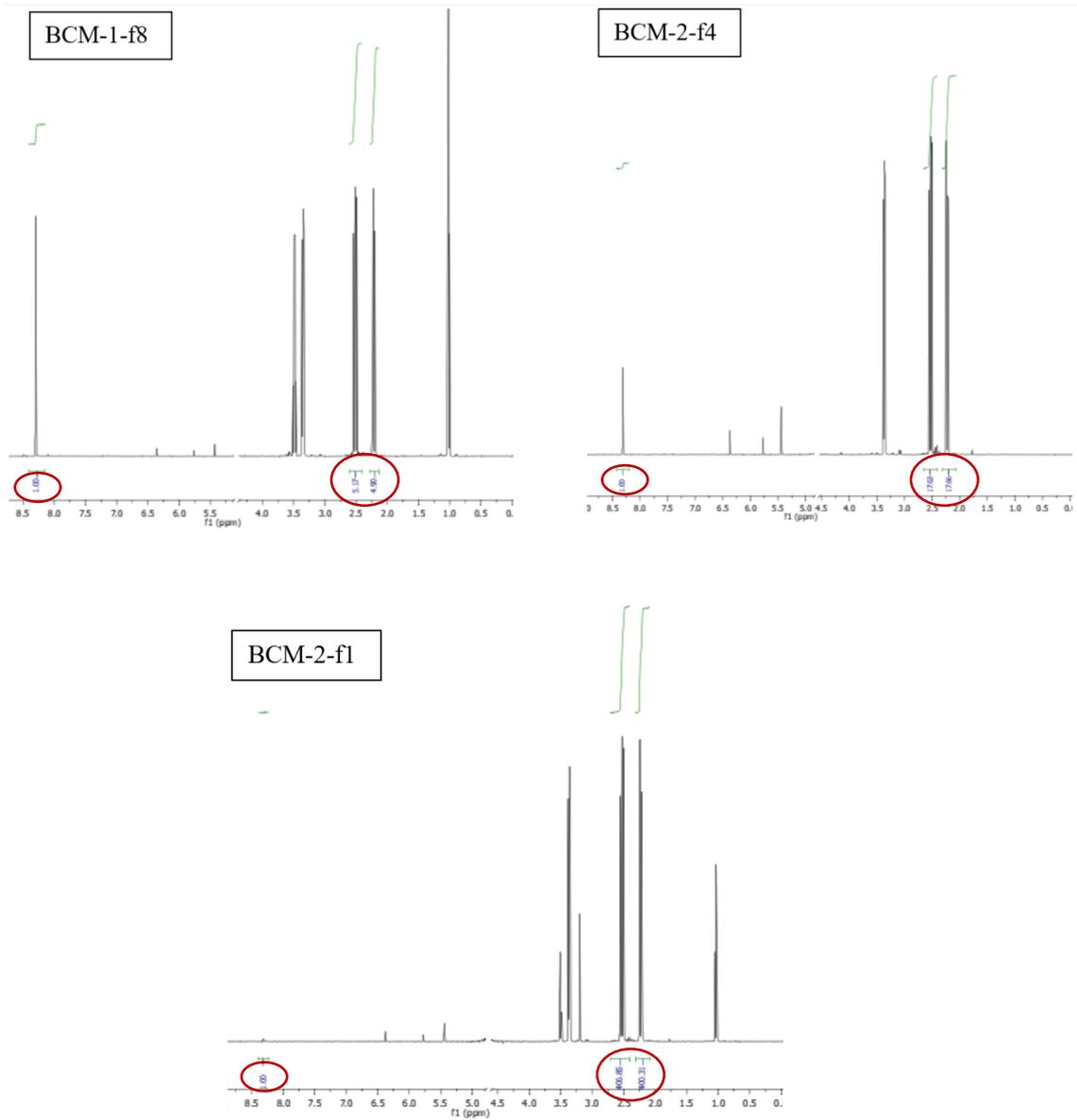


Figura A.7. Espectros de RMN para BCM-1-f8, BCM-2-f4 y BCM-2-f1.

En la Figura A.8 se muestra la relación del número de defectos frente a la relación molar de formiato:tiomalato, que para BCM-2-f4 ha sido de 1:16 que se corresponde a 1.1 defectos, que coincide con lo calculado mediante los datos termogravimétricos.

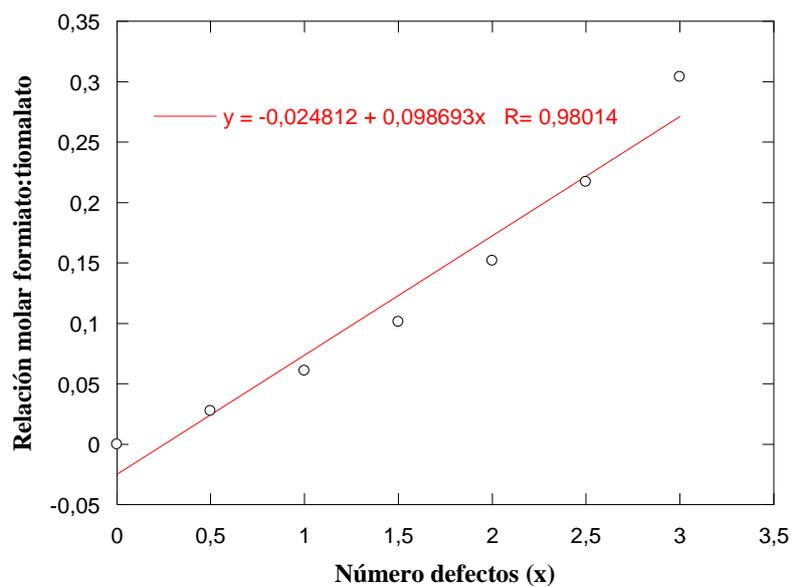


Figura A.8. Número de defectos para BCM-2-f4 en función de la relación molar formiato:timalato.