



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN  
MATERIALES AVANZADOS, S.C.**

**DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Desarrollo de una síntesis de cristales porosos magnéticos para la  
extracción en fase sólida de arsénico**

**Tesis que para obtener el grado de:**

**MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

**Presenta:**

**Abraham Dagda Torres**

**ASESORES:**

**Dra. Luz Olivia Leal Quezada (CIMAV)**

**Dr. Fernando Maya Alejandro (UIB)**

**Dra. Gemma Turnes (UIB)**

**Chihuahua, Chihuahua**

**Junio 2017**

# INDICE DE CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1 Generalidades del arsénico .....	4
1.2 El arsénico en el medio ambiente .....	6
1.2.1 Arsénico en el aire .....	6
1.2.2 Arsénico en la tierra .....	7
1.2.3 Arsénico en el agua .....	9
1.3 Toxicidad del Arsénico.....	12
1.4 Normativa.....	14
1.5 Red metalo-orgánica tipo ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework – 8).....	17
1.5.1 Redes metal-orgánicas .....	17
1.5.2 Redes metalo-orgánicas con estructura zeolítica .....	20
1.5.3 El ZIF-8 como adsorbente de arsénico .....	23
<b>2. METODOLOGÍA ANALÍTICA</b> .....	25
2.1 Técnicas analíticas para la determinación de arsénico .....	25
2.1.1 Espectroscopia atómica .....	26
2.1.2 Espectroscopia de absorción atómica .....	28
2.1.3 Espectroscopia de emisión atómica.....	29
2.1.3 Espectroscopia de fluorescencia atómica .....	30
2.1.5 Espectroscopia de masas .....	30
2.2 La Espectrometría de Fluorescencia Atómica (AFS) como técnica analítica seleccionada para la detección de As .....	31
2.3 Generación de hidruros (HG) .....	35
2.4 Técnicas de análisis en flujo .....	36
2.4.1 Análisis por flujo segmentado (SFA).....	37
2.4.2 Análisis por inyección en flujo (FIA) .....	38
2.4.3 Análisis por inyección secuencial (SIA).....	39
2.4.4 Análisis en flujo multiconmutado.....	40
2.4.5 Análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA).....	41
2.5 Diseños de experimentos factoriales .....	43

<b>3. HIPOTESIS</b> .....	46
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	46
4.1 Objetivo general.....	46
4.2 Objetivos específicos.....	46
<b>5. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	47
5.1 Materiales y Reactivos .....	47
5.2 Software .....	48
5.3 Síntesis de ZIF-8@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	48
5.3.1 Preparación de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	48
5.3.2 Tratamiento con PVP.....	48
5.3.3 Selección del modulador .....	49
5.3.4 Síntesis de ZIF-8@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	51
5.3.5 Diseño de Experimento Factorial de las síntesis .....	52
5.4 Caracterización de los materiales .....	54
5.4.1 Difracción de Rayos X .....	55
5.4.2 Análisis de área Superficial BET.....	55
5.4.3 Microscopia electrónica de barrido .....	55
5.4.4 Termogravimetría.....	55
5.5 Sistema de determinación de As.....	56
5.5.1 Calibración y optimización del flujo de gases .....	57
5.5.2 Determinación de caudales y concentraciones .....	58
5.5.3 Parámetros analíticos.....	59
5.5 Experimento de adsorción de As (III) .....	61
5.6 Calculo del rendimiento .....	62
<b>6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	63
6.1 Rendimiento .....	63
6.2 Optimización de la técnica analítica para la determinación de As .....	70
6.2.1 Optimización y calibración del flujo de gases .....	70
6.2.2 Optimización de reactivos.....	73
6.2.4 Procedimiento en <i>AutoAnalysis</i> y parámetros de operación.....	75
6.2.3 Parámetros analíticos del sistema MSFIA-HG-AFS.....	80
6.3 Caracterización de materiales.....	84

6.3.1	Difracción de rayos X.....	84
6.3.2	Microscopía electrónica de barrido SEM .....	86
6.3.3	Termogravimetría (TGA) .....	87
6.3.4	Análisis de adsorción-desorción de nitrógeno y determinación del área superficial .....	88
6.4	Extracción en batch de arsénico .....	91
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>94</b>
<b>8</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>96</b>
<b>9</b>	<b>ANEXOS</b> .....	<b>100</b>
9.1	Anexo I: Difractogramas de rayos X (radiación CuK $\alpha$ ) .....	100
9.2	Anexo II: Micrografías electrónicas de barrido .....	108
9.3	Anexo III: Isotermas adsorción-desorción de nitrógeno .....	124

## Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas del arsénico .....	5
Tabla 2 . Resumen normativa a nivel mundial de As .....	16
Tabla 3 Tabla resumen de técnicas espectroscópicas atómicas (Skoog, 2015) .....	27
Tabla 4 Ventajas y desventajas de diferentes técnicas espectroscópicas atómicas.....	31
Tabla 5 Diseños factoriales para 2,3 y 4 variables .....	45
Tabla 6 Matriz del diseño de experimentos factorial.....	53
Tabla 7 Matriz DOE con valores experimentales .....	54
Tabla 8 Matriz Doehlert para la concentración de reactivos .....	59
Tabla 9 Especificaciones de las pruebas manuales .....	61
Tabla 10. Resultados del rendimiento obtenido .....	63
Tabla 11 Factores, niveles y matriz experimental del diseño factorial completo ( $2^4$ ) .....	65
Tabla 12 Tabla ANOVA del Análisis DOE para nuestra matriz de rendimiento .....	66
Tabla 13 Resultados Matriz Doehlert.....	73
Tabla 14 Parámetros operacionales.....	75
Tabla 15 Procedimiento para la determinación de As (V) .....	77
Tabla 16 Procedimiento para la determinación de As (III).....	79
Tabla 17 Datos de calibración para optimización del método analítico utilizado para la determinación de As (V).....	81
Tabla 18 Datos de calibración para optimización del método analítico utilizado para la determinación de As (III) .....	82
Tabla 19 Parámetros analíticos obtenidos para la determinación de As (V) .....	84
Tabla 20 Parámetros analíticos obtenidos para la determinación de As (III) .....	84
Tabla 21 Volumen de poros y superficie específica de algunos de los materiales preparados y de materiales análogos extraídos de la bibliografía .....	89
Tabla 22 Comparación resultados BET.....	90
Tabla 23 Resultados de extracciones en batch .....	91
Tabla 24 Resultados extracción batch con exceso de As .....	92

## Índice de figuras

Figura 1 Geometría de los iones arsenito y arseniato (Nazari et al. 2016) .....	9
Figura 2 Diagrama Eh-pH para las especies acuosas del As en el sistema As-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O a 25 °C y 1 bar de presión total (Smedley & Kinniburgh 2002).....	11
Figura 3 Topología tipo sodalita del ZIF-8 .....	21
Figura 4 Esquema de encapsulamiento de nanoesferas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en cristal ZIF 8 .....	24
Figura 5 Diagrama de niveles de energía que muestra los procesos de absorción y relajación, así como la velocidad de los mismos (Sánchez-Rodas et al. 2010) .....	32
Figura 6 Esquema de un sistema AFS (Sánchez-Rodas et al. 2010) .....	35
Figura 7 Esquema de un sistema de análisis por flujo segmentado .....	37
Figura 8 Esquema de un sistema de análisis por inyección en flujo (FIA).....	39
Figura 9 Esquema de un sistema de análisis por inyección secuencial (SIA) .....	40
Figura 10 Esquema de un sistema de análisis por flujo multiconmutado.....	41
Figura 11 Esquema de un sistema de análisis por flujo multijeringa (MSFIA) .....	43
Figura 12 Viales usadas para la evaluación de ligandos.....	50
Figura 13 Viales usadas para la evaluación de ligandos.....	51
Figura 14 Diagrama del sistema MSFIA-HG-AFS utilizado para la determinación de As. ....	57
Figura 15 Gráfica comportamiento de la respuesta con la interacción entre las variables 1 y 3 .....	67
Figura 16 Gráfica comportamiento de la respuesta con la interacción entre las variables 1 y 2 .....	68
Figura 17 Gráfica comportamiento de la respuesta con la interacción entre las variables 1 y 4 ....	69
Figura 18 Calibración del flujo de gas nitrógeno.....	70
Figura 19 Calibración del flujo de gas argón .....	71
Figura 20 Gráfica de optimización del flujo de gas argón .....	72
Figura 21 Gráfica de optimización del flujo del gas nitrógeno.....	72
Figura 22 Gráfica de optimización del flujo de gas hidrógeno.....	72
Figura 23 Gráfico con los resultados de Matriz Doehlert (en color rojo la señal obtenida y en color azul la señal del blanco). ....	74
Figura 24 Recta de calibrado para As (V) .....	81
Figura 25 Recta de calibrado para As (III).....	82
Figura 26 Grafica de comparación de las rectas de calibración obtenidas para As (III) y As (V).....	83
Figura 27 Grafica de correlación lineal entre ambas rectas.....	83
Figura 28 Difractograma (radiación CuK $\alpha$ ) de cuatro de las muestras preparadas (2, 11, 17, 22). A modo de comparación se muestra el difractograma publicado por (Zhang et al. 2013). ....	85
Figura 29 Micrografía SEM de la muestra 18 de ZIF-8@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . Nota: Las nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> se pueden apreciar como pequeños puntos blancos.....	86
Figura 30 Termograma de la muestra 2 .....	87
Figura 31 Isoterma de absorción de nitrógeno muestra #2.....	88
Figura 32 Isoterma de la muestra #4.....	88
Figura 33 Isoterma de la muestra #3.....	89

## ***Agradecimientos***

**A mi familia por su apoyo incondicional para culminar mis estudios de manera satisfactoria. A mi esposa Alicia y a mis hijas Rebeca y Amanda por apoyarme para realizar mi estancia en España.**

**A mis padres y hermanos por hacer de mí quien soy hoy.**

**A mis asesores por confiar en mí y por transmitirme su conocimiento; por su paciencia y comprensión.**

**A mis maestros y amigos en España, por hacer de mi estancia la mejor experiencia posible, y por apoyo en el desarrollo de este trabajo.**

**A CIMAV por el apoyo económico y administrativo que se requirió durante mis estudios y mi estancia en el extranjero.**

**A CONACYT por el apoyo económico a través de mis becas nacional y mixta para la realización de mi maestría y mi estancia.**

**A Dios, por permitirme realizar mis estudios y coincidir con grandes personas.**

## Resumen

En este proyecto de investigación se presenta un método para la síntesis de nanocristales porosos magnéticos (ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), para la extracción de contaminantes ambientales. Dicha síntesis se basa en el encapsulamiento de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en los cristales de la red metalo-orgánica ZIF-8, basada en la coordinación de Zn (II) con 2-metilimidazol. En la síntesis propuesta se hace uso del ligando monodentado butilamina con el fin de promover la protonación del 2-metilimidazol, acelerando el crecimiento cristalino.

Con el fin de evaluar la síntesis propuesta se realizó un diseño de experimentos factorial de dos niveles (DOE), en el cual se propuso modificar las relaciones estequiométricas entre los precursores y evaluar el impacto en las características físicas de interés del cristal (área superficial y distribución de las partículas magnéticas), así como, en el rendimiento de la síntesis y en el desempeño de los nanocristales como adsorbentes de arsénico en medio acuoso.

Las muestras obtenidas en el experimento factorial fueron caracterizadas utilizando las técnicas de difracción de rayos X en polvo, microscopía electrónica de barrido (SEM), adsorción-desorción de nitrógeno y termogravimetría.

El encapsulamiento de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fue exitoso y el análisis SEM permitió observar su presencia y distribución en la superficie del cristal. Todas las muestras obtenidas presentaron un patrón difracción de rayos X comparable con el reportado en la literatura y un área superficial igualmente comparable con la publicada (entre 300 y 600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

Las muestras obtenidas fueron evaluadas como adsorbentes de arsénico en solución acuosa, pudiéndose apreciar una diferencia significativa entre muestras cuando el tiempo de contacto era de 1 h y la concentración de arsénico de 2.5 µg L<sup>-1</sup>. Aumentando el tiempo



de contacto a 8 h, los resultados entre muestras resultaron ser muy similares rondando, en todos los casos, el 100% de adsorción.

Como herramienta para la determinación de la capacidad adsorción de arsénico por parte de las muestras evaluadas, se desarrolló un método espectrofotométrico automatizado. El método desarrollado se basó en la técnica de espectrofotometría de fluorescencia atómica la cual se acoplo a la técnica de generación de hidruros y ésta a su vez a un sistema de análisis por inyección de flujo multijeringa (MSFIA). Con este sistema se obtuvo un límite de detección de  $0.20 \mu\text{g L}^{-1}$  y un rango lineal de  $0-20 \mu\text{g L}^{-1}$  para la determinación de As, así como una frecuencia de análisis  $12 \text{ h}^{-1}$ . Las características analíticas obtenidas fueron adecuadas para poder analizar todas las muestras evaluadas en un tiempo razonable, con una sensibilidad y precisión adecuadas.

## ABSTRACT

In this research project, we present a method for the synthesis of nanocrystals ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The developed method is based on the encapsulation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles during the ZIF-8 metal-organic framework crystal growth. ZIF-8 is based on the coordination of Zn (II) with the organic linker 2-methylimidazole. In the proposed synthesis, the monodentate ligand butylamine is used to promote protonation of the 2-methylimidazole accelerating the ZIF-8 crystal growth.

In order to evaluate the proposed synthesis, a full two-level factorial experiment design (DOE) was carried out, in which it was proposed to modify the stoichiometry reagents to evaluate their impact on the properties of the prepared magnetic porous crystals (surface area and distribution of the magnetic nanoparticles), as well as their performance for the extraction of arsenic from aqueous medium.

The samples obtained from the factorial design experiment were characterized using powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), surface area analysis (BET) and thermogravimetry.

The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were successfully encapsulated in the ZIF-8 crystals as showed by the SEM analysis observing their presence and distribution on the surface of the porous crystals. The samples obtained from the DOE have X-ray diffraction patterns comparable to those reported in the literature, and comparable surface area values (300 - 600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

The samples obtained from the DOE were evaluated as sorbents for the extraction of arsenic from aqueous solution. A significant difference between samples was observed after a contact time of 1 h and a concentration of 2.5 µg L<sup>-1</sup> of As. After a contact time of 8 hours the obtained results for the extraction of As were very similar between them (approximately 100% of As absorption).

As a tool for the determination of arsenic in the samples evaluated, an automated method was developed. The developed automated method is based on atomic fluorescence spectrophotometry coupled to hydride generation implemented using the multisyringe

flow analysis technique (MSFIA). With this system, a limit of detection of  $0.20 \mu\text{g L}^{-1}$  and a linear range of  $0\text{-}20 \mu\text{g L}^{-1}$  were obtained. An analysis throughput of  $12 \text{ h}^{-1}$  was obtained, enabling sample analysis with good sensitivity and reproducibility within a reasonable time.

# CAPITULO I

## 1. INTRODUCCIÓN

Aunque no se han establecido claramente las características que definen un metal pesado, la densidad es en la mayoría de los casos el factor determinante (Järup, 2003). Los metales pesados (MP) se definen como elementos metálicos que tienen una densidad relativamente alta en comparación con el agua (Tchounwou et al. 2012) y, más concretamente, como aquellos con una densidad específica de más de  $5 \text{ g/cm}^3$  (Järup, 2003).

La contaminación con metales pesados es uno de los problemas de salud más significativos en el mundo (Belkhiri et al. 2017). Algunos de los MP son esenciales para la salud humana, aunque una cantidad excesiva de éstos puede tener efectos negativos (Chowdhury et al. 2016). Se ha descrito que metales como el cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), hierro (Fe), magnesio (Mg), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), níquel (Ni), selenio (Se) y zinc (Zn) son nutrientes esenciales que se requieren para diversas funciones bioquímicas y fisiológicas (Tchounwou et al. 2012). Otros metales como el aluminio (Al), antimonio (Sb), arsénico (As), bario (Ba), berilio (Be), bismuto (Bi), cadmio (Cd), galio (Ga), germanio (Ge), oro (Au), indio (In), plomo (Pb), litio (Li), mercurio (Hg), níquel (Ni), platino (Pt), plata (Ag), estroncio (Sr), telurio (Te), talio (Tl), estaño (Sn), titanio (Ti), vanadio (V) y uranio (U) no tienen ninguna función biológica establecida y se consideran como metales no esenciales (Tchounwou et al. 2012).

Los metales pesados no son degradables ni biológica ni químicamente, y pueden tanto acumularse en un espacio limitado como moverse una distancia larga (Belkhiri et al. 2017). Debido a la indestructibilidad de este tipo de metales y a su impacto en el organismo vivo en concentraciones superiores a las umbrales, se requiere un control de la concentración de metales pesados en el medio ambiente (Belkhiri et al. 2017). La dificultad para determinar los MP a los bajos niveles de concentración a los que normalmente se

encuentran en el medio ambiente, hace que se requieran técnicas de análisis muy sensibles.

Aunque los metales pesados son elementos naturales que se encuentran a lo largo de la corteza terrestre, la mayor fuente de contaminación ambiental y de exposición humana es resultado de actividades antropogénicas como la minería y las operaciones de fundición, así como la producción industrial y el uso doméstico y agrícola de compuestos que los contienen (Tchounwou et al. 2012).

La principal amenaza de estos metales para la salud humana está asociada a la exposición al plomo, cadmio, mercurio y arsénico (Järup 2003). Con la asunción de que su carácter pesado (alta densidad) y la toxicidad están inter-relacionadas, los metales pesados también incluyen metaloides, como el arsénico, que son capaces de inducir efectos tóxicos a muy bajas concentraciones (Tchounwou et al. 2012).

El arsénico es un elemento ubicuo que está presente a bajas concentraciones virtualmente en todas las matrices ambientales (Tchounwou et al. 2012). Mucho antes de que las actividades humanas tuvieran algún efecto en el balance natural, el arsénico estaba distribuido en la corteza terrestre, , agua, aire y organismos vivos (Mandal & Suzuki 2002). En la actualidad, las fuentes antropogénicas exceden en 3:1 a las fuentes naturales. El hombre al hacer uso de los recursos naturales ha liberado grandes cantidades de arsénico al agua, aire y suelo (Mandal & Suzuki 2002). Por este motivo, se ha aceptado de manera general, que la contaminación por arsénico en el medio ambiente es un problema de salud pública global (Mandal & Suzuki 2002).

La fuente de arsénico que representa el mayor peligro para la salud humana es el agua para beber que puede provenir de diversas fuentes: aguas superficiales (ríos, lagos, embalses, etc.), aguas subterráneas (acuíferos) o agua de lluvia, dependiendo de la disponibilidad local (Smedley & Kinniburgh 2002).

Como resultado de los nuevos límites permisibles, el desarrollo de tecnologías y procesos innovadores para la separación de arsénico de las aguas residuales y/o de consumo es de

importancia crítica. Hasta ahora, varias técnicas como la precipitación química, la coagulación, la ósmosis inversa, las membranas, y el intercambio iónico, se han estudiado para la separación de arsénico. Sin embargo, estas tecnologías son generalmente de alto coste, complejas y de baja eficiencia. Por lo tanto, existe una urgente demanda de una técnica económica, eficaz y fiable para la remoción de arsénico (Jung et al. 2015).

La adsorción se considera uno de los enfoques alternativos más prometedores debido a su bajo coste, fácil mantenimiento y alta eficiencia. Varios tipos de adsorbentes han sido reportados para la remoción de arsénico; sin embargo, la capacidad de adsorción de los adsorbentes convencionales está generalmente limitada por sus propiedades químicas y estructuras de poros irregulares (Jung et al. 2015).

En los últimos años, se han desarrollado un gran número de materiales cristalinos porosos basados en redes metalo-orgánicas (Metal-organic framework, MOF) principalmente para tres aplicaciones: separación y almacenamiento de gases y catálisis (Furukawa et al. 2013).

En este capítulo, se presenta una descripción general del arsénico, el analito de interés, su presencia en el medio ambiente y la problemática asociada a su presencia en el medio ambiente y, por lo tanto, su repercusión en los seres vivos. También se hace una revisión a la normativa tanto internacional como local, con el objeto de conocer cómo se regula la exposición al As en la población. Por otro lado, se presenta el material nanoestructurado ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, un sólido novedoso que ha sido estudiado recientemente para diversas aplicaciones (Park et al. 2006). Aquí se describen sus características generales, su origen y síntesis, así como se lleva a cabo una revisión a sus aplicaciones potenciales. Con todo ello se espera dar una visión más amplia y una justificación de la selección tanto de del analito como del material absorbente seleccionado.

## 1.1 Generalidades del arsénico

El arsénico (As) es el elemento 33° en la tabla periódica. Está localizado en el grupo 15 (Nazari et al. 2016) y su masa atómica es de 74.92 (Sarkar & Paul 2016). El As es el 20° elemento más abundante en la corteza terrestre (Duker et al. 2005) y su configuración electrónica del arsénico neutro es  $[Ar] 3d^{10}4s^24p^3$  (Nazari et al. 2016). El arsénico es un elemento omnipresente que existe en una variedad de estados de oxidación en la naturaleza, incluyendo  $-3$  (arsina),  $0$  (arsénico),  $+3$  (arsenito) y  $+5$  (arseniato) (Olson 1998).

El arsénico elemental es un metaloide que ocurre principalmente en tres formas alotrópicas: arsénico metálico, arsénico amarillo y arsénico negro. El arsénico metálico es el alótropo más estable y existe como un cristal trigonal de color gris plateado brillante. Es frágil debido a una débil vinculación entre sus capas y se deslustra rápidamente al aire. El arsénico amarillo, es el alótropo de arsénico más tóxico e inestable, cambia rápidamente a arsénico metálico a través de la exposición a la luz o con calefacción suave. Se forma por el enfriamiento rápido de vapor de arsénico. El arsénico negro, que es vidrioso y frágil, presenta baja conductividad eléctrica (Nazari et al. 2016).

En condiciones ambientales oxidantes, las especies pentavalentes son más estables y predominantes, mientras que en las condiciones ambientales reductoras predominan las especies trivalentes (Duker et al. 2005). Los compuestos de arsénico pueden existir como especies orgánicas e inorgánicas, y típicamente las especies inorgánicas son más tóxicas que los compuestos orgánicos solubles de arsénico (Mandal & Suzuki 2002). Las especies de arsénico orgánico generalmente no son tóxicas. Dentro de las más comunes están las metiladas, como el monometilarsénico (MMA) y el dimetilarsénico (DMA) (Duker et al. 2005). El arsénico inorgánico, por su parte, se encuentra en el medio ambiente en forma de óxidos de arsénico o sales de los óxidos ( $AsO_2^-$  arsenito,  $AsO_4^{-3}$ , arseniato) (Olson 1998).

En la tabla 1 a continuación se muestran las propiedades físicas del arsénico.

**Tabla 1. Propiedades físicas del arsénico**

<b>Propiedades</b>	<b>Valor</b>
Numero atómico	33
Peso atómico	74.92 g
Densidad (As metálico)	5.72 g/cm <sup>3</sup>
Densidad (As amarillo)	2.03 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión a 3.7 MPa	817 °C
Punto de ebullición a 0.1 MPa	613 °C
Calor de fusión	370.3 kJ/kg
Calor de evaporación	426.77 kJ/kg
Coefficiente lineal de expansión térmica	5.6 × 10 <sup>-6</sup> 1/K
Calor específico a 25°C	328 J/Kg K
Resistividad eléctrica a 0°C	26 × 10 <sup>-6</sup> Ω.cm

El arsénico metálico (As<sup>0</sup>) se encuentra con poca frecuencia en el medio ambiente y tiene poco interés toxicológico. El arsénico en su estado de oxidación -3 forma un compuesto gaseoso altamente tóxico, la arsina (AsH<sub>3</sub>), que es muy inestable y, por ello, no es un contaminante ambiental común, aunque puede encontrarse en el entorno industrial (Olson 1998). Sin embargo, los estados de oxidación +3 y +5 del arsénico son de importancia toxicológica.

El arsénico ocurre naturalmente en más de 200 diferentes formas minerales, de los cuales aproximadamente el 60% son arseniatos, 20% sulfuros (y sulfosales) y el 20% restante incluye arsenitos, óxidos, arseniuros, silicatos y arsénico elemental.



## **1.2 El arsénico en el medio ambiente**

El arsénico es un elemento ampliamente encontrado en el medio ambiente (Lata & Samadder 2016). Apenas existe como elemento nativo en la naturaleza porque exhibe una alta afinidad para formar enlaces químicos con otros elementos y especies (Nazari et al. 2016).

El arsénico se utiliza en el endurecimiento de aleaciones y en la producción de semiconductores, pigmentos, fabricación de vidrio, pesticidas, rodenticidas y fungicidas. También se utiliza como ingrediente de fármacos para el tratamiento de algunas enfermedades, como por ejemplo, la enfermedad del sueño o la leucemia mieloide crónica. Debido a su utilidad y explotación, la contaminación por arsénico está ahora generalizada en el medio ambiente (Duker et al. 2005).

Existen dos fuentes principales de contaminación por arsénico: la liberación natural de arsénico en aguas subterráneas y las emisiones humanas (Zhang et al. 2015).

La fundición de metales no ferrosos y la producción de energía a partir de combustibles fósiles son los dos procesos industriales principales que conducen a la contaminación por arsénico del aire, el agua y el suelo. Otras fuentes de contaminación son la fabricación y el uso de pesticidas arsenicales y conservantes de la madera (Järup 2003).

### **1.2.1 Arsénico en el aire**

En el aire, la concentración de arsénico ambiental es generalmente marginal (Sarkar & Paul 2016) y la exposición humana al As a través de él es generalmente muy baja (Mandal & Suzuki 2002).

El arsénico entra en la atmósfera a través la erosión eólica, las emisiones volcánicas, la volatilización a baja temperatura de los suelos y los aerosoles marinos (Smedley & Kinniburgh 2002). Las especies de arsénico en el aire, generalmente, son lavadas por la

lluvia o precipitan por diversos procesos físico-químicos de la atmósfera (Sarkar & Paul 2016).

La concentración atmosférica de arsénico siempre está relacionada con la contaminación local (Sarkar & Paul 2016), es menor en las zonas rurales y mayor en las zonas urbanas. En las zonas rurales, la concentración de arsénico oscila entre  $0.02 \text{ ng m}^{-3}$  y  $4 \text{ ng m}^{-3}$ , mientras que en las zonas urbanas se encuentra entre  $3 \text{ ng m}^{-3}$  y  $200 \text{ ng m}^{-3}$ , lo que es una concentración de 50 a 150 veces mayor que la de las zonas rurales (Sarkar & Paul 2016).

En el aire, el arsénico existe predominantemente absorbido en la materia particulada, y está generalmente presente como una mezcla de arsenito y arseniato, siendo las especies orgánicas de poca importancia, excepto en áreas de aplicación de plaguicidas con contenido de arsénico o áreas con actividad biótica (Mandal & Suzuki 2002).

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), que tienen un intervalo de tamaños de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , proporcionan un sitio ideal a los metales y metaloides presentes en la atmósfera para adsorberse sobre ellos (Sarkar & Paul 2016).

### **1.2.2 Arsénico en la tierra**

El arsénico puede ser encontrado en gran variedad de minerales, rocas, suelos y sedimentos (Sarkar & Paul 2016), pero sólo algunos de éstos se encuentran comúnmente en cantidades significativas (Smedley & Kinniburgh 2002).

Como se mencionó anteriormente, el As se encuentra naturalmente en más de 200 formas minerales diferentes, de las cuales aproximadamente el 60% son arseniatos, el 20% sulfuros y sulfosales y el 20% restante incluye arseniuros, arsenitos, óxidos, silicatos y arsénico elemental.

Ambas formas del arsénico, inorgánica y orgánica, y los estados de oxidación As (III) y As (V) pueden existir en el suelo (Sarkar & Paul 2016). Como la química de As es similar a la del azufre, las mayores concentraciones del elemento tienden a ocurrir en minerales de sulfuro, así su mineral más abundante es la arsenopirita (Smedley & Kinniburgh 2002).

Los principales minerales que se unen al arsénico (como arseniato y arsenito) en los sedimentos son los óxidos metálicos, particularmente los de Fe, Al y Mn. Alrededor del 50% del Fe en sedimentos de agua dulce está en forma de óxidos de Fe y alrededor del 20% del Fe es Fe 'reactivo'. Las arcillas también adsorben el arsénico debido al carácter similar al óxido de sus aristas.

Los principales factores que influyen en la concentración de As en los suelos son la roca madre y las actividades humanas. Factores como el clima, los componentes orgánicos e inorgánicos de los suelos y el potencial redox también afectan el nivel de arsénico en los suelos, por su movilidad y absorción (Mandal & Suzuki 2002).

La abundancia terrestre del arsénico es de alrededor de  $1.5 \times 10^{-3}$  mg kg<sup>-1</sup> (Mandal & Suzuki 2002). Los niveles naturales de arsénico en el suelo oscilan generalmente entre 1 y 40 mg kg<sup>-1</sup>, pero la aplicación de plaguicidas o la eliminación de desechos pueden producir valores mucho más altos (Tchounwou et al. 2012, Mandal & Suzuki 2002).

Los niveles de arsénico en el suelo de diferentes países van de 0.1 a 50 mg kg<sup>-1</sup> con un promedio de 5 mg kg<sup>-1</sup>, pero varía considerablemente dependiendo de la región (Mandal & Suzuki 2002).

Las partículas de materia orgánica contienen diversos tipos de grupos funcionales, tales como carboxilo, hidroxilo, fenólico, alcohólico, éter y amidas. Estos grupos funcionales son capaces de reaccionar con el arsénico, dando sedimentos con mayor capacidad de adsorción (Zhang et al. 2015).

Las altas concentraciones de ciertos minerales que contienen arsénico se encuentran a menudo relacionadas con la presencia de metales de transición, como cadmio, plomo, plata, oro, antimonio, fósforo, tungsteno y molibdeno (Smedley & Kinniburgh 2002). Muchos de estos han sido y son de interés para su explotación en la minería. Es por ello que la fundición de minerales de cobre, níquel, plomo, zinc y oro ha sido identificada como una de las principales fuentes antropogénicas de arsénico en el medio (Sarkar & Paul 2016).

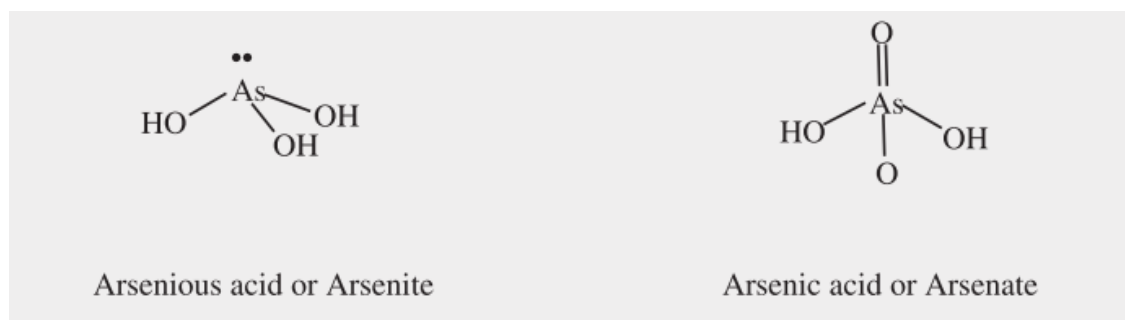
La principal afectación a la salud humana por la presencia de As en suelos, rocas o sedimentos se da por la interacción de éstos con el agua ya que la gran solubilidad y movilidad del As resultan ser claves para su biodisponibilidad.

Los sedimentos se consideran como una zona de amortiguación para los contaminantes del agua. En la interfaz del sedimento-agua, ocurren complejos procesos físicos, químicos y biológicos, incluyendo adsorción, desorción y floculación o precipitación o ambos. Por lo tanto, los sedimentos acumulan contaminantes y, a la inversa, se convierten en la fuente de contaminantes bajo ciertas condiciones (Zhang et al. 2015).

### 1.2.3 Arsénico en el agua

El comportamiento del arsénico en disolución no es típico de un catión, ya que existe en la forma de oxianión en lugar de como catión. Tanto el arsenito como el arseniato son solubles en agua; sin embargo, el arsenito es más tóxico y soluble que el arseniato (Nazari et al. 2016).

Como se muestra en la figura 1, el ácido arsenioso y el ion arsenito tienen estructura piramidal con un par de electrones libres como el cuarto brazo de un tetraedro. En solución acuosa el arsenito mantiene dicha estructura piramidal. En el caso del arsénico pentavalente, el ácido arsénico y el ion arseniato tienen una estructura tetraédrica en la que el arsénico está enlazado a cuatro átomos de oxígeno (Nazari et al. 2016).



**Figura 1 Geometría de los iones arsenito y arseniato (Nazari et al. 2016)**

Las formas orgánicas de arsénico pueden ser producidas por la actividad biológica, principalmente en aguas superficiales, pero rara vez son cuantitativamente importantes (Smedley & Kinniburgh 2002).

En relación con los otros elementos formadores de oxianiones, el As se encuentra entre los más problemáticos para el medio ambiente debido a su movilidad en una amplia gama de condiciones redox (Smedley & Kinniburgh 2002). Así, se puede encontrar en concentraciones en el intervalo de  $\text{mg L}^{-1}$  cuando todos los demás elementos formadores de oxianiones suelen estar presentes en el intervalo de  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Smedley & Kinniburgh 2002).

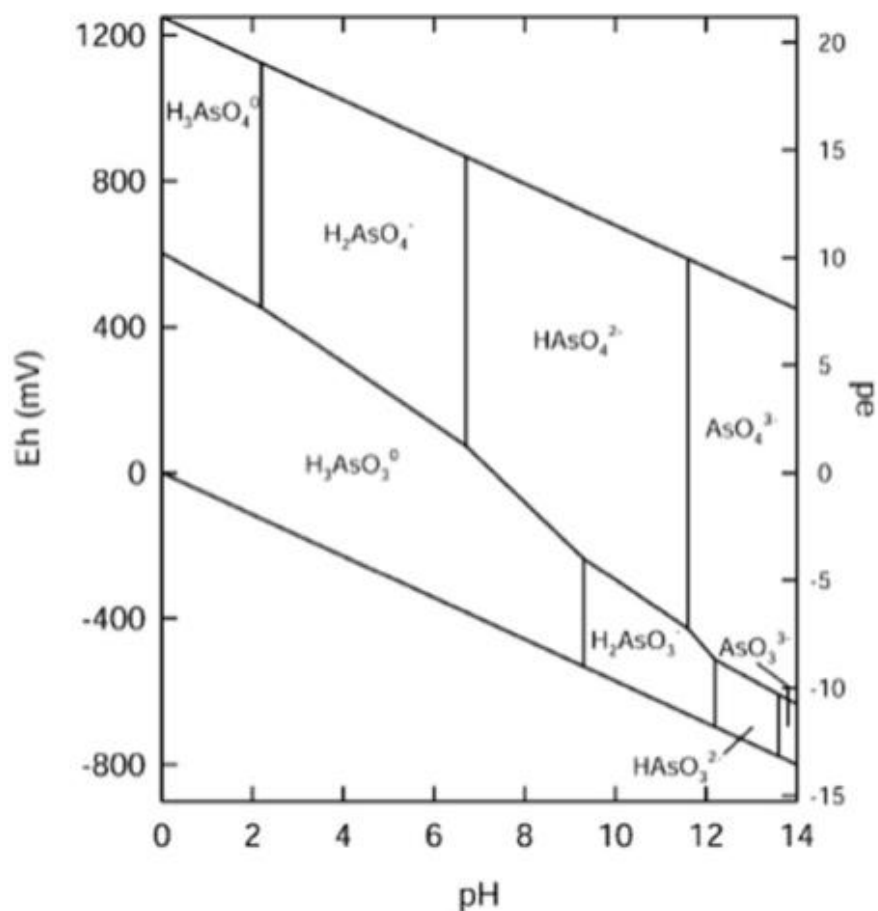
Como se mencionó en el apartado anterior, la presencia de arsénico en aguas se relaciona principalmente con el proceso de lixiviación del arsénico que contienen rocas y sedimentos (Choong et al. 2007).

La concentración de arsénico en las aguas subterráneas está muy influenciada por las características mineralógicas del acuífero. Los acuíferos que contienen arsénico pueden liberar compuestos de arsénico en el agua de acuerdo a su exposición a la intemperie y el cambio de clima (Sarkar & Paul 2016).

Bajo condiciones naturales, el mayor intervalo y las concentraciones más altas de As están en las aguas subterráneas como resultado de la fuerte influencia de las interacciones agua-roca y la mayor probabilidad de que las condiciones físicas y geoquímicas en los acuíferos sean favorables para la movilización y acumulación de este metaloide (Smedley & Kinniburgh 2002).

A potenciales redox moderados o altos, el arsénico puede estabilizarse como una serie de oxianiones pentavalentes (arsenato):  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Sin embargo, en la mayoría de las condiciones reductoras (ácidas y ligeramente alcalinas) y potencial redox bajos, predominan las especies de arsenito. El As (III) y As (V) son raros en ambientes acuáticos.

El diagrama de Eh-pH (Fig. 2) proporciona la vista del área de estabilidad de las especies de arsénico en una solución dependiendo del pH de la solución y el potencial redox (Eh). Los valores positivos de Eh indican un ambiente oxidante; cuantos mayores sean dichos valores más favorecidos están las reacciones de oxidación. Considerando que valores de Eh negativos son indicativos de un ambiente reductor; cuantos más negativos sean dichos valores, más favorecidas están las reacciones de reducción.



**Figura 2 Diagrama Eh-pH para las especies acuosas del As en el sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25 °C y 1 bar de presión total (Smedley & Kinniburgh 2002).**

La importancia de los óxidos en el control de la concentración de As en aguas naturales se ha estudiado durante mucho tiempo por lo que se han realizado una amplia gama de estudios dirigidos a determinar la capacidad de adsorción de diversos óxidos, tanto naturales como sintéticos, y establecer los procesos de adsorción a nivel molecular. Aun

así, todavía subsisten importantes incertidumbres en relación con las interacciones de As (III) y As (V) en concentraciones ambientales y en presencia de otros iones interactivos (Zhang et al. 2015).

Cationes presentes en cuerpos de agua, tales como  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ , y  $\text{Na}^+$  (I) pueden facilitar la adsorción de As (III) y As (V), efecto que se intensifica cuando las concentraciones de estos cationes aumentan. Esto se debe a que dichos cationes son capaces de unirse a la superficie del adsorbente, reforzando la interacción electrostática directa entre el adsorbente y los iones de arsénico, aumentando su atracción y facilitando su fijación sobre la superficie del adsorbente. Por lo tanto, cualquier aumento en la concentración de estos cationes fortalecerá el proceso de adsorción (Zhang et al. 2015).

De las diversas fuentes de As en el medio ambiente, su presencia en el agua potable probablemente representa la mayor amenaza para la salud humana (Smedley & Kinniburgh 2002), especialmente cuando ésta supera el límite de seguridad establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS), habiéndose convertido así en un problema de salud pública global que representa un desafío para los ingenieros, científicos e incluso los responsables políticos (Choong et al. 2007).

### **1.3 Toxicidad del Arsénico**

Debido a la distribución generalizada del elemento en todo el medio ambiente, no debería sorprender que la mayoría de las personas ingieran una cantidad mensurable de arsénico cada día (Olson 1998). La Administración de Alimentos y Fármacos de los Estados Unidos ha calculado que la ingesta diaria media de arsénico inorgánico es de aproximadamente  $0,5 \mu\text{g/g}$  de peso corporal para adultos, lo que corresponde a un intervalo de 30 a  $38 \mu\text{g/d}$  para adultos que pesan entre 60 y 75 kg.

Como ya se mencionó, la toxicidad del arsénico varían en función de la forma en la que se encuentre, así, por ejemplo, la toxicidad del As (III) es más de 60 veces superior a la del As (V) (Smedley & Kinniburgh 2002).

Desde hace mucho tiempo se sabe que el arsénico interactúa con los sistemas biológicos. Durante casi 2500 años los compuestos de arsénico se utilizaron como medicamentos y tónicos para una gran variedad de dolencias, incluyendo infecciones parasitarias, lesiones cutáneas, bronquitis crónica, asma, anemia perniciosa, cáncer de piel y sífilis. Actualmente, sin embargo, estos compuestos son sólo medicinalmente importantes en el tratamiento de ciertas infecciones protozoarias (Olson 1998).

El arsénico (por ejemplo, As (III)) puede ser tóxico debido a su capacidad de interacción con grupos sulfhidrilo de proteínas y enzimas, que pueden provocar su desnaturalización dentro de las células, así como porque pueden causar un aumento de las especies reactivas de oxígeno en las células (Duker et al. 2005).

En humanos, la dosis letal de trióxido de arsénico administrado ha sido estimada entre 70 a 180 mg (1 a 5 mg kg<sup>-1</sup> para adultos con un peso entre 60 y 75 kg), sin embargo se han reportado sobrevivientes a dosis mayores a 10 gr en casos de ingesta de dosis bajas y repetidas (ej. 4 a 15 mg de As por día).

Además, el Departamento de Salud y Servicios Sociales (DHHS) y la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos, así como la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), han reconocido el arsénico inorgánico como sustancia carcinogénica. De hecho, varios estudios han demostrado que la ingestión de arsénico inorgánico puede aumentar el riesgo de cáncer de piel, hígado, vejiga y pulmones y que exposiciones agudas a grandes dosis de arsénico inorgánico son fatales para los seres humanos (Choong et al. 2007).



## 1.4 Normativa

El arsénico se encuentra entre los elementos más regulados en todo el mundo. Su toxicidad comprobada y amplia movilidad en el ambiente hacen necesario establecer límites de contacto seguro a través de las diferentes fuentes y vías de exposición. Desde el punto de vista medioambiental, el arsénico se encuentra regulado tanto en aire, como en suelos y agua, aunque no a los mismos niveles ni en todos los países ni en los tres medios.

El medio para el que existe una normativa más extensa es el agua debido a su consumo directo y su uso en alimentación y riego. La EPA ha establecido un límite de 0.01 mg/Kg para arsénico en el agua potable. La Organización Mundial de la Salud también recomienda un máximo de 0.01 ppm para agua potable. En México el límite máximo permisible de arsénico en agua potable es de 0.025 ppm según la NOM-127-SSA1-1994.

En México la presencia de As en suelos está regulada a través de la norma NOM 147 SEMARNAT/SSA 2004, que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio, que varían en función del uso que se pretenda dar al suelo. Así, cuando la superficie es menor a 1000 m<sup>2</sup>, el suelo se debe remediar hasta una concentración de 22 mg/Kg para uso agrícola, residencial y/o comercial y de 260 mg/kg para uso industrial. Cuando la superficie es mayor a 1000 m<sup>2</sup>, se debe determinar una concentración específica para cada sitio, que se obtiene tomando en cuenta los valores antes mencionados multiplicados por un factor de bioaccesibilidad que debe ser determinado por personal especializado teniendo en cuenta la fuente de la contaminación, los mecanismos de liberación y transporte, y las rutas y vías de exposición.

En Mexico, no hay una normativa específica que establezca concentraciones máximas de As en aire. La EPA tampoco ha establecido ninguna norma en este sentido, pero si lo ha hecho la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de EEUU (OSHA, por sus siglas en inglés) que ha fijado un máximo de 10 µg/m<sup>3</sup>. También la Union Europea tiene

normativa al respecto, la DIRECTIVA 2004/107/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, que establece como límite máximo  $6 \text{ ng/m}^3$  referente al contenido total en la fracción  $\text{PM}_{10}$  como promedio en un año natural.

A continuación se muestra una tabla resumen de algunas de las diferentes regulaciones de As en el mundo.

Tabla 2 . Resumen normativa a nivel mundial de As

Agencia/Normativa	Medio	Nivel (mg/kg)	Observaciones
NOM-127-SSA1-1994	Agua potable	0.025	México
OMS	Agua potable	0.01	
EPA	Agua potable	0.01	
NOM 147 SEMARNAT/SSA 2004	Suelos	22	Uso agrícola, doméstico y comercial
		260	Uso industrial
OSHA	Aire	0.01	Ambiente
DIRECTIVA 2004/107/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO	Aire	$6 \times 10^{-6}$	
Food and Drugs Administration- USA	Alimentos	0.5-2	Aplicable a los animales tratados con medicamentos veterinarios
Union Europea, REGLAMENTO (CE) N o 1881/2006 Contenido máximo de metales en alimentos	Alimentos	0.20	Arroz elaborado
		0.25	Arroz descascarillado
		0.30	Tortitas, obleas, galletas y pasteles de arroz
		0.10	Arroz destinado a alimentos para lactantes y niños de corta edad
Legislación brasileña de metales pesados	Alimentos	0.10	Bebidas Alcohólicas
		1	Cereales
		1	Huevos
Legislación Australiana y NeoZelandesa de alimentos	Alimentos	1	Pescado
		1	Cereales
		2	Crustáceos
		2	Pescados
		1	Moluscos

\* 2014 D. Alberto Alonso Díaz CATICE de Valencia Secretaría de Estado de Comercio

\* <http://eur-lex.europa.eu/search.html?qid=1501210251225&text=arsénico>

## **1.5 Red metalo-orgánica tipo ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework – 8)**

La dificultad para determinar el arsénico a los bajos niveles de concentración a los que normalmente se encuentra en el medio ambiente, hace que se requieran técnicas de análisis muy sensibles. Con el fin de eliminar o separar eficazmente el arsénico de las soluciones acuosas, ya sea para su eliminación como para su preconcentración previa a su análisis, se han explorado diversas opciones (Liu et al. 2015), siendo la adsorción una de las que despierta más interés debido a su alta eficiencia, fácil operación y bajo costo (Liu et al. 2015).

Una de las técnicas más comúnmente empleadas para aumentar la selectividad de una metodología analítica es la extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés), que se basa en la retención del componente de interés por parte de un sólido adsorbente y su elución posterior una vez que las posibles interferencias de la matriz han sido eliminadas permitiendo así la separación y preconcentración del analito de interés de la matriz, reduciendo los límites de detección y potenciales interferencias de otros iones presentes en la muestra (Pons et al. 2005).

Son varios los sólidos investigados hasta el momento como potenciales adsorbentes para la extracción en fase sólida. Una alternativa que despierta cada vez más interés es el uso de sólidos porosos y más concretamente de redes metalo-orgánicas.

### **1.5.1 Redes metal-orgánicas**

En las últimas décadas, el área de los materiales porosos se ha convertido en uno de los campos de estudio más intenso para los químicos, físicos y científicos de materiales. Estos materiales han encontrado una gran cantidad de aplicaciones en muchos campos, como, por ejemplo, en adsorción y catálisis. Los sólidos porosos se pueden aplicar también como adsorbentes o rellenos de membranas en la separación y purificación de diversos compuestos químicos. La evaluación de materiales porosos avanzados para estas aplicaciones es, por lo tanto, un tema de intensa investigación científica (Li et al. 2012).

Los sólidos porosos abarcan un gran número de materiales, tanto naturales como sintéticos, inorgánicos u orgánicos, y cristalinos o amorfos. Sin embargo, hasta mediados de la década de 1990, prácticamente solo dos tipos de sólidos porosos, materiales inorgánicos y basados en carbono, se estaban aplicando ampliamente en la industria (Li et al. 2012).

Entre los sólidos inorgánicos porosos, el ejemplo por excelencia son las zeolitas, una clase de aluminosilicatos cristalinos con poros interconectados de 4 a 13 Å. De hecho, una parte importante de la economía mundial actualmente depende del uso de zeolitas en muchos procesos industriales, lo que refleja la importancia de dichos materiales porosos en la vida diaria (Li et al. 2012).

En cuanto a los carbonos activados son amorfos y, en comparación con las zeolitas, a pesar de no tener estructuras uniformes, los carbonos activados suelen tener mayor porosidad y superficie específica por lo que ocupan una gran parte del mercado de sólidos porosos (Li et al. 2012).

Los Polímeros de Coordinación Porosos (PCP, por sus siglas en inglés) o redes metal-orgánicas (Metal-Organic Frameworks, MOFs) son una clase única de materiales porosos híbridos obtenidos a partir de la coordinación de centros o agregados metálicos y ligandos orgánicos adecuados (Diring et al. 2010).

En los últimos años se han desarrollado un gran número de materiales cristalinos porosos basados en redes metal-orgánicas (MOF) para su aplicación principalmente en adsorción, almacenamiento de gases y catálisis (Furukawa et al. 2013).

La preparación del primer MOF con porosidad permanente se publicó en 1995. Desde su descubrimiento se han propuesto y están en uso varios nombres para referirse a ellos entre los que se incluyen polímeros de coordinación porosa, redes de coordinación porosa, polímeros microporosos de coordinación, MOF tipo zeolita y MOF isoreticulares (Hasan et al. 2015).

Un avance importante en la química de los MOF se produjo en 1999 cuando se publicó la síntesis, caracterización estructural, mediante difracción de rayos X de monocristal, y la determinación de las propiedades de adsorción de gases a baja temperatura del MOF-5, un MOF robusto y altamente poroso (Furukawa et al. 2013).

La gran variedad tanto estructural como en cuanto a composición de los MOFs, combinada con otras características únicas, los distingue de otros sólidos porosos tradicionales. Conviene destacar también que las superficies específicas de algunos MOFs se encuentran entre las más altas conocidas hasta la fecha. Todo ello ha despertado el interés en este tipo de materiales para los que se exploran nuevas aplicaciones continuamente (Li et al. 2012).

Las propiedades de adsorción de los MOFs se pueden modificar mediante el ajuste o control del tamaño y forma de sus poros a través de una adecuada selección de los ligandos y centros metálicos, la funcionalización de su superficie o aprovechando la flexibilidad estructural que presentan algunos de ellos (Li et al. 2012).

A fin de aumentar la superficie específica se puede hacer uso de ligando orgánicos más grandes que suelen dar lugar a un mayor espacio de almacenamiento y un mayor número de centros de adsorción dentro de un determinado material. Sin embargo, en algunos casos el resultado es la obtención de redes interpenetradas en las que 2 o más redes se encuentran físicamente entrecruzadas dividiendo los poros más grandes en varios más pequeños lo que supone otra manera de variar el tamaño de poro y puede resultar de interés para algunas aplicaciones prácticas.

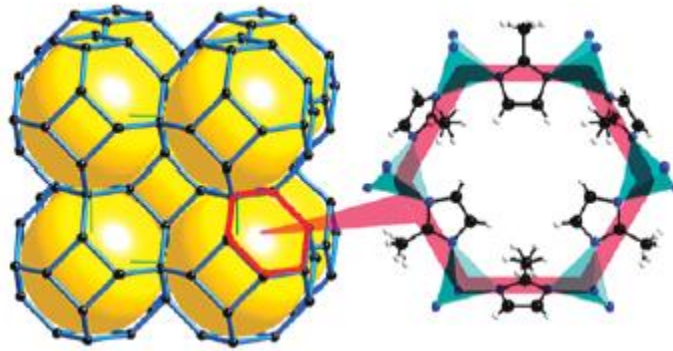
Además, es importante mantener el diámetro de poro en el rango de microporos (por debajo de 2 nm) mediante una selección juiciosa de enlazadores orgánicos para maximizar el área de la superficie BET del armazón, porque se sabe que las superficies BET obtenidas a partir de isotermas son similares a las áreas de superficie geométricas derivadas de la estructura cristalina (Furukawa et al.2013).

Otra de las ventajas de los MOFs es que también es posible controlar el tamaño y forma de sus cristales a través del procedimiento sintético utilizado (Furukawa et al.2013). Así, en 2006, Park y colaboradores publicaron una ruta sintética que permitía el control preciso de la morfología de un MOF tipo ZIF-8 obteniendo nanocristales rómbicos dodecaédricos de elevada cristalinidad y porosidad, estables químicamente, con un diámetro promedio de 40 nm y una distribución de tamaños estrecha (Park et al. 2006). Curiosamente, el estudio mostró además que la morfología de los nanocristales se transformó de dodecaedros cúbicos a rómbicos en la última etapa de la formación de cristales, lo que puso de manifiesto que la morfología de los nanocristales de MOF se puede ajustar a través de la optimización de condiciones de la síntesis (Shekhah et al. 2009).

### **1.5.2 Redes metalo-orgánicas con estructura zeolítica**

Las redes metalo-orgánicas con estructura zeolítica (*Zeolitic imidazolate framework, ZIF*) constituyen una distintiva y nueva subclase de MOFs (Cravillon et al. 2011), con interesantes propiedades para su aplicación en separación, adsorción y catálisis (Zhang et al. 2013).

Los ZIFs están constituidos por la unión, a través del nitrógeno, de ligandos imidazol o derivados de este a metales como el Zn, Co o Cu (Lee et al. 2015). Los ZIFs son isoestructurales a algunas zeolitas porque el imidazol desprotonado puede formar puentes entre dos metales con un ángulo similar al que se observa en las unidades estructurales de las zeolitas, lo que permite dar lugar a estructuras prácticamente análogas (Park et al., 2006).



**Figura 3 Topología tipo sodalita del ZIF-8**

Los ZIFs combinan propiedades altamente deseables tanto de las zeolitas como de los MOFs, como son: estructuras variables, microporos mono dispersos, elevadas áreas superficiales y flexibilidad estructural (Tanaka et al. 2012).

Entre ellos, el ZIF-8 ( $\text{Zn}(\text{mIM})_2$ , mIM = 2-metilimidazol), que tiene estructura tipo sodalita, ha atraído una considerable atención dada sus potenciales múltiples aplicaciones (Wu et al. 2014). El ZIF-8, uno de los ZIF más ampliamente estudiados, fue sintetizado originalmente en forma de microcristales por Yagui y colaboradores. Obtuvieron cristales con un tamaño de poro de 11.6 Å y aperturas de ventana de 3.4 Å, aunque estudios posteriores han demostrado que su estructura es flexible y permite la entrada de moléculas de tamaño superior al de la ventana, (Bustamante et al. 2014).

Al igual que para los MOFs en general, también en el caso del ZIF-8 es de interés el poder controlar el tamaño y forma de los cristales (Smedley & Kinniburgh 2002).

Dada la influencia que puede tener la morfología sobre algunas de las propiedades de los mismos (Lu et al. 2012). . El desarrollo de una síntesis que permita el control de la morfología de los cristales resultantes requiere de una comprensión detallada de los fundamentos fisicoquímicos de los procesos de cristalización (Cravillon et al. 2011).

Con esta finalidad, recientemente se ha estudiado el efecto sobre la morfología de diferentes factores de la síntesis del ZIF-8 entre los que destacan: el uso de diferentes solventes para síntesis (Bustamante et al. 2014), la temperatura (Gross et al. 2012) o la



relación en composición entre los precursores (Chen et al. 2014)-(Cravillon et al. 2011)-(He et al. 2014), entre otros.

El ZIF-8 se puede preparar en alta pureza a través de diferentes rutas de síntesis (Lee et al. 2015). Un enfoque muy atractivo para controlar el tamaño y forma del cristal que se ha introducido recientemente, es el uso de moduladores que consiste en introducir en la mezcla de síntesis un ligando adicional monodentado que compite con los ligandos multidentados por los centros metálicos, Entre los compuestos más habitualmente utilizados como moduladores se pueden citar el formiato de sodio y la butilamina ( $\text{BuNH}_2$ ), que permiten en el caso de la  $\text{BuNH}_2$  una rápida formación del cristal, que da lugar a cristales de menor tamaño (Cravillon et al. 2011).

En lo que respecta al uso de solventes, se han desarrollado diversos métodos que hacen uso de diferentes disolventes para la síntesis del ZIF-8 (Bustamante et al. 2014).

Los cristales de ZIF 8 obtenidos con el uso de DMF suelen producir cristales de buena calidad en los que, sin embargo, la dimetilformamida queda retenida en el interior de la estructura porosa dado que la molécula orgánica es más grande que la abertura de la ventana del MOF. De esta manera, el disolvente queda atrapado en el interior de los cristales de ZIF-8 y debe eliminarse mediante un proceso de intercambio (Kida et al. 2012).

El grupo de Cravillon logró preparar cristales de ZIF-8 a temperatura ambiente reemplazando la dimetilformamida por metanol. El metanol, al tener un diámetro cinético menor al de la dimetilformamida, puede eliminarse mucho más fácilmente que ésta.

La mayoría de las síntesis de ZIF-8 publicadas hasta ahora se llevan a cabo en disolventes orgánicos como DMF y metanol (Kida et al. 2012). Sin embargo, los disolventes orgánicos presentan ciertas desventajas como son altos costos, la posibilidad de causar problemas ambientales así como riesgos derivados de su toxicidad o inflamabilidad. Una buena alternativa, dado que su tamaño es inferior a la de la cavidad sodalita y no presenta riesgos, es el agua (Kida et al. 2012). Sin embargo, la síntesis en medio acuoso del ZIF-8 requiere un gran exceso de 2-metilimidazol y los cristales de ZIF-8 así obtenidos suelen

tener un área superficial menor que la de los preparados haciendo uso de disolventes orgánicos, lo que sugiere que el producto contiene subproductos retenidos en el sistema poroso. (Tanaka et al. 2012).

### **1.5.3 El ZIF-8 como adsorbente de arsénico**

Debido a su estabilidad química en agua, el ZIF-8 es uno de los MOFs más ampliamente investigado especialmente para la separación de gases, el almacenamiento de hidrógeno, la captura de dióxido de carbono, la separación selectiva de moléculas orgánicas por tamaño, y en catálisis.

En los últimos años, existe un interés creciente en el uso de este MOF para el tratamiento del agua (Liu et al. 2015). Así, por ejemplo, se ha estudiado y demostrado el potencial del ZIF 8 como adsorbente de arsénico en sistemas acuosos (Wu et al. 2014, Jian et al. 2015). Li y colaboradores describen el ZIF-8 como un adsorbente eficaz para la remoción de trazas de As y como un nuevo material con alto potencial de aplicación en el tratamiento de aguas, lo que, según estos autores, debería motivar investigaciones más extensas sobre el uso de ZIF-8 para la purificación de agua (Li et al. 2014).

En diversos estudios se ha demostrado que el ZIF-8 presenta capacidades de adsorción de arsénico por encima de otros adsorbentes actualmente utilizados. Sin embargo, a pesar de que se ha demostrado el potencial del ZIF-8 para la extracción de arsénico, el uso directo de los cristales de este material para obtener una extracción eficiente es problemático, debido a la dificultad de empaquetarlos en forma de columna. Una posible solución para facilitar el uso del ZIF-8 para la extracción de arsénico sería su magnetización (Lu et al. 2012). Una manera de lograrlo es su combinación con partículas magnéticas entre las que destacan los óxidos de hierro debido a su fuerte capacidad de respuesta magnética (Zhang et al. 2013).

Se han descrito diversos métodos de preparación de compuestos híbridos formados por nanopartículas magnéticas y MOF como, por ejemplo, la síntesis in-situ de las nanopartículas en presencia del MOF o la preparación del MOF en presencia de las

nanopartículas pre sintetizadas. (Lu et al. 2012). En este último caso, las nanopartículas magnéticas sintetizadas previamente se estabilizan con ciertos agentes tensioactivos, o incluso iones, lo que aumenta el radio hidrodinámico de las nanopartículas resultando ser, en general, mayor que el tamaño de la cavidad del MOF por lo que las nanopartículas no quedan atrapadas en las cavidades de MOF, sino que quedan rodeadas por el mismo.

La polivinilpirrolidona (PVP) es un polímero anfifílico, no iónico, utilizado ampliamente no sólo como un agente tensioactivo para estabilizar diversas nanopartículas en disolventes polares (tales como metanol y N,N-dimetilformamida, que se utilizan comúnmente como disolventes para la síntesis de MOF), sino también como agente de protección para ayudar a controlar el tamaño y la forma de ciertas nanopartículas durante su síntesis (Lu et al. 2012). Lu et al. Propusieron en 2012 el uso de este polímero para la para la preparación de materiales híbridos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$  tal como se muestra en la figura 4.



**Figura 4** Esquema de encapsulamiento de nanoesferas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en cristal ZIF 8

Es sabido que variando las condiciones de síntesis del ZIF-8 se pueden obtener diversas morfologías, y esto a su vez afectar a la capacidad de absorción de As del material resultante (Lui et al. 2015). Es por esto que el estudio a fondo de las diferentes metodologías de síntesis resulta de vital importancia en la evaluación del desempeño del ZIF 8 como adsorbente. Además la búsqueda de opciones que faciliten el uso de este material supone un paso más en la aplicación real del mismo.

## CAPITULO 2

### 2. METODOLOGÍA ANALÍTICA

#### 2.1 Técnicas analíticas para la determinación de arsénico

La elección de un método analítico depende comúnmente de la naturaleza del analito, concentración del mismo, de la instrumentación disponible y del conocimiento del analista.

Las técnicas utilizadas para la detección de arsénico en muestras ambientales o biológicas deben ser selectivas y sensibles (Gong et al. 2002). En la actualidad, es necesaria la combinación de diferentes técnicas de detección, separación, pre-concentración e introducción de muestras para alcanzar esta selectividad y sensibilidad.

En los últimos 40 años se han desarrollado diferentes métodos de determinación de arsénico inorgánico que han permitido evaluaciones de riesgo oportunas y eficientes de la contaminación inorgánica de arsénico en todo el mundo (Hung et al. 2004).

La determinación y especiación de arsénico a niveles traza en muestras ambientales requiere como ya se dijo un sistema de detección altamente sensible. La espectrometría atómica provee la mejor sensibilidad para la detección de arsénico (Leal et al. 2006).

Los métodos de espectroscopia se utilizan en la determinación cualitativa y cuantitativa de más de 70 elementos. Es habitual que permitan detectar partes por millón o por billón y en algunos casos incluso concentraciones menores. Los métodos espectroscópicos atómicos, además de altamente selectivos, suelen ser rápidos. Se dividen en dos grupos, espectrometría atómica óptica y espectrometría de masas (Skoog, 2015).

### **2.1.1 Espectroscopia atómica**

Dentro de las técnicas espectrométricas atómicas más relevantes se encuentran la absorción atómica, la emisión atómica, la detección de masas y la fluorescencia atómica. A continuación se presenta un breve resumen y comparación de cada una de ellas.

La determinación espectroscópica de especies atómicas solo puede efectuarse en medios gaseosos, donde están separados entre sí los átomos o iones elementales. Por consiguiente, el primer paso en todo procedimiento de espectroscopia atómica es la atomización, proceso en el que una muestra se volatiliza y se descompone de manera que se produzcan átomos, o iones en fase gaseosa. La eficacia de la reproducibilidad de la etapa de atomización puede influir mucho en la sensibilidad, precisión y exactitud del método (Skoog, 2015).

A continuación se presenta una tabla resumen con las principales técnicas espectroscópicas atómicas utilizadas:

**Tabla 3 Tabla resumen de técnicas espectroscópicas atómicas (Skoog, 2015)**

<b>Método de atomización</b>	<b>Temperatura característica °C</b>	<b>Tipo de Espectroscopia</b>	<b>Nombre común y siglas</b>
Plasma acoplado inductivamente	6000-8000	Emisión	Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente ICP-AES
		Masas	Espectroscopia de masas de plasma acoplado inductivamente ICP-MS
Llama	1700-3150	Absorción	Espectroscopia de absorción atómica AAS
		Emisión	Espectroscopia de emisión atómica AES
		Fluorescencia	Espectroscopia de fluorescencia atómica AFS
Electro térmico	1200-3000	Absorción	AAS electro térmica
		Fluorescencia	AFS electro térmica
Plasma de corriente continua	5000-10000	Emisión	Espectroscopia de plasma de corriente continua DC, DCP
Arco Eléctrico	3000-8000	Emisión	Espectroscopia de emisión de fuente de arco
Chispa Eléctrica	Varia con el tiempo y la posición	Emisión	Espectroscopia de emisión de fuente de chispa
		Masas	Espectroscopia de masas de fuente de chispa

### **2.1.2 Espectroscopia de absorción atómica**

En la espectroscopia de absorción atómica (AAS), el vapor del analito es irradiado haciendo uso de una fuente de radiación externa. Si dicha fuente es de la frecuencia (longitud de onda) apropiada, la absorben los átomos del analito promoviéndolos a estados excitados (Skoog, 2015).

Después de unos cuantos nanosegundos, los átomos se relajan a su estado fundamental mediante la transferencia de energía a otros átomos o moléculas del medio (Skoog, 2015). Se detecta la radiación que no es absorbida de manera que cada elemento deja su huella a través de las longitudes de onda vacías.

Existen dos variantes principales de la AAS: la de llama y la de horno de grafito.

La espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS) es un método analítico maduro, que está presente en casi cualquier laboratorio analítico para determinaciones elementales de metales. Sin embargo, hay campo aún para la innovación especialmente en lo que respecta a la introducción de la muestra en el atomizador y el aumento de las eficiencias de muestreo del analito y los tiempos de residencia en el atomizador (Bings et al. 2010).

La espectrometría de absorción atómica electrotérmica, especialmente aquella que hace uso de hornos de grafito, se ha desarrollado en las últimas décadas como un método para el análisis de ultratrazas a un precio asequible (Hung et al. 2004).

En la espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS) se ha prestado especial atención a los procesos termoquímicos responsables de la formación de la nube de átomos, ya que es de importancia crucial para la magnitud y forma de la señal y, por consiguiente, para la exactitud y precisión alcanzables (Bings et al. 2010).

### **2.1.3 Espectroscopia de emisión atómica**

La espectrometría de emisión atómica es ampliamente utilizada en análisis elemental. Actualmente el ICP es la fuente más popular y usada en espectrometría de emisión, aunque el DCP y las flamas aún son utilizadas en algunas circunstancias (Skoog, 2015).

En la espectroscopia de emisión, los átomos del analito son excitados mediante calor o energía eléctrica. Normalmente la energía es proporcionada por un plasma, una flama, una descarga de baja presión o por un láser de alta energía. Antes de aplicar la fuente de energía externa, los átomos se encuentran en su estado energético más bajo o estado basal. La energía aplicada causa que los átomos pasen momentáneamente a un estado energético mayor o estado excitado (Hung et al. 2004). Después de algunos nanosegundos, los átomos excitados se relajan al estado basal liberando su energía como fotones de radiación visible o ultravioleta. La transición hacia o desde el estado basal es llamada transición de resonancia y la línea espectral que resulta es llamada línea de resonancia (Bings et al. 2010). La emisión atómica o iónica del plasma es separada en sus longitudes de onda componentes por el dispositivo de separación de longitudes de onda, ya sea un monocromador, un policromador o un espectrógrafo. La radiación aislada es convertida en señales eléctricas mediante un transductor, transductores múltiples o un detector de matriz. Finalmente, las señales eléctricas son registradas y procesadas mediante un sistema informático (Skoog, 2015).

La espectroscopia de emisión se utiliza con frecuencia para las determinaciones de varios elementos. Existen dos tipos de instrumentos disponibles generalmente para este propósito. El primero de ellos, que es secuencial, escanea longitud por longitud y el segundo, que es simultáneo, escanea hasta 64 longitudes de manera simultánea (Skoog, 2015).



### **2.1.3 Espectroscopia de fluorescencia atómica**

Al igual que en la absorción atómica, en la espectroscopia de fluorescencia atómica se utiliza una fuente externa de excitación. Sin embargo, en vez de medir la energía radiante atenuada de la fuente, se cuantifica la energía radiante de fluorescencia, generalmente en ángulo recto con el haz de la fuente. Para estos experimentos, se debe evitar o discriminar la radiación de la fuente dispersa. La fluorescencia atómica frecuentemente se mide a la misma longitud de onda que la radiación de la fuente, en cuyo caso se denomina fluorescencia de resonancia (Skoog, 2015).

### **2.1.5 Espectroscopia de masas**

En la espectrometría de masas atómica, también llamada espectrometría de masas elemental, es deseable obtener de la muestra iones en fase gaseosa antes que átomos en fase gaseosa. En el caso de las fuentes de atomización energéticas, como los plasmas, una fracción considerable de los átomos producidos se ioniza, generalmente en forma de iones monovalentes positivos por lo que la proporción masa/carga en ocasiones se abrevia de manera conveniente al término de masa. Es habitual que las masas atómicas se expresen en unidades de masa atómica (UMA) o Dalton (Da) (Skoog, 2015). Los iones de masa atómica distinta se separan en un dispositivo llamado “anализador de masas”, para producir el espectro de masas. La separación se basa en la proporción masa/carga de la especie iónica (Bings et al. 2010).

La elección de la técnica espectroscópica atómica dependerá del tipo de muestra así como de la accesibilidad al instrumento. A continuación se presenta una tabla resumen con las principales ventajas y desventajas de las técnicas descritas:

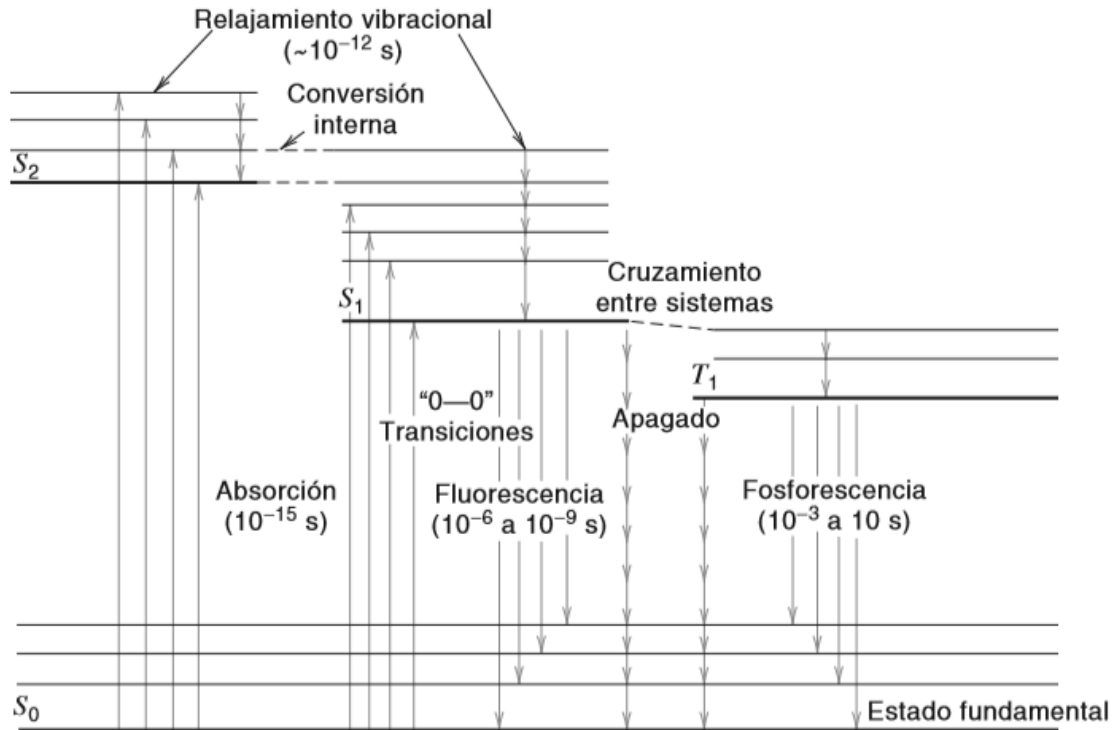
**Tabla 4 Ventajas y desventajas de diferentes técnicas espectroscópicas atómicas**

<b>Sistema de detección</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>AAS</b>	Facilidad de operación Bajo coste de operación	Menor sensibilidad Monoelemental Interferencias
<b>ICP OES</b>	Alta sensibilidad Detección multielemental	Coste de operación
<b>ICP MS</b>	Muy alta sensibilidad Capacidad de especiación	Coste de operación Coste de mantenimiento Operación delicada
<b>AFS</b>	Alta sensibilidad Facilidad de operación Capacidad de especiación	Rango de elementos que analiza

## **2.2 La Espectrometría de Fluorescencia Atómica (AFS) como técnica analítica seleccionada para la detección de As**

Los átomos gaseosos presentan fluorescencia cuando son expuestos a una radiación cuya longitud de onda coincide exactamente con las líneas de absorción (o emisión) del elemento en cuestión (Skoog, 2015). Tanto la absorción como los subsiguientes procesos de emisión atómica se producen a longitudes de onda que son características de las especies atómicas presentes.

La fluorescencia atómica es un proceso que se basa en la absorción de radiación por un vapor atómico con la subsiguiente detección de estados radiactivamente desactivados a través de la emisión en una dirección (típicamente) ortogonal a la fuente de excitación (Hung et al. 2004). En la figura 5 se muestran los saltos entre niveles energéticos que se dan a nivel atómico.



**Figura 5 Diagrama de niveles de energía que muestra los procesos de absorción y relajación, así como la velocidad de los mismos (Sánchez-Rodas et al. 2010)**

La espectrometría de fluorescencia atómica (AFS) es una técnica de detección ideal para elementos formadores de hidruros (Sánchez-Rodas et al. 2010). Las características analíticas del AFS, tales como los límites de detección y el amplio intervalo de calibración lineal, permiten además su aplicación a una gran variedad de muestras ambientales, biológicas y de alimentos. La AFS representa una alternativa adecuada a otros métodos espectroscópicos atómicos comúnmente empleados, tales como la espectrometría de absorción atómica (AAS) y la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (Hung et al. 2004).

Los instrumentos para AFS se pueden clasificar en dispersivos y no dispersivos, dependiendo del método de selección de la longitud de onda. Los instrumentos dispersivos requieren un monocromador de baja resolución si se emplea una fuente de radiación de línea, pero para una fuente de radiación continua se requiere un monocromador de alta resolución. En instrumentos no dispersivos no se emplean

monocromadores, lo que resulta en un diseño más simple y en menores costes (Sánchez-Rodas et al. 2010).

Lo más común es que los espectrómetros AFS sean instrumentos no dispersivos, equipados con lámparas de cátodo hueco de descarga potenciada (BDHCLs) como fuente de radiación de excitación. Las especies volátiles de los elementos que forman hidruros, obtenidas de muestras líquidas después de la reacción de generación de hidruros, se transportan con un flujo de argón a un separador gas-líquido, seguido de atomización y excitación en una llama de hidrógeno (Hung et al. 2004).

La señal analítica, llamada intensidad de la radiación de fluorescencia, depende de una serie de factores: (a) la intensidad de la fuente de excitación, (b) las concentraciones de los átomos, (c) la eficiencia cuantitativa del proceso, es decir, la energía emitida en la fluorescencia por la energía absorbida por unidad de tiempo, y (d) la extensión de cualquier autoabsorción en el atomizador (Sánchez-Rodas et al. 2010).

La radiación de fluorescencia es linealmente dependiente de la radiación de la fuente de excitación y de la eficiencia cuántica de fluorescencia, siempre que se evite la saturación. Si la concentración atómica es baja, la señal de fluorescencia varía linealmente frente a la concentración atómica total. La intensidad de la señal AFS es además proporcional a la concentración del analito en la muestra, la eficiencia óptica de los instrumentos, y de los ángulos utilizados para la excitación y recolección de radiación.

En cuanto a las desventajas de la AFS, las principales son (a) la extinción y (b) las interferencias. Una desventaja adicional de la AFS es la dispersión de la fuente y la emisión del atomizador que causan interferencias espectrales, aunque estas son mínimas cuando se usan las técnicas de generación de hidruros (HG) y vapor frío (CV).

Para ser adecuada para estudios espectroscópicos, una fuente debe generar un haz de radiación lo suficientemente potente para ser detectado y medido de manera fácil. Además, la corriente de salida debe ser estable por periodos razonables de tiempo. Típicamente, para que haya una buena estabilidad, la alimentación de la fuente debe estar

bien regulada. Las fuentes espectroscópicas pueden ser de dos tipos: fuentes continuas, las cuales emiten radiación que solo cambia de intensidad lentamente en función de la longitud de onda, y las fuentes lineales, que emiten un número limitado de líneas espectrales, cada una de las cuales abarca un intervalo de longitud de onda muy estrecho (Skoog, 2015).

En el caso de un espectrofotómetro de fluorescencia atómica, se tiene una fuente lineal que solo irradia en el rango espectral del analito de interés, teniendo que cambiar de lámpara cuando se desea medir otro analito. Las BDHCL cumplen con estos requerimientos. Estas lámparas están disponibles comercialmente lo que ha contribuido significativamente a la comercialización de los instrumentos de AFS.

La mayoría de los atomizadores utilizados para AFS son similares a los utilizados en AAS o AES. Para una producción eficiente y rápida de átomos libres, con un mínimo ruido de fondo, se requiere un largo tiempo de residencia del analito en la trayectoria óptica, es decir en la línea en la que se emite la luz de excitación y en la que se detecta la señal correspondiente. Otros aspectos a considerar en la elección del atomizador son la facilidad de manejo y el coste económico (Hung et al. 2004).

Se presenta a continuación (Figura 6) un esquema de un sistema AFS compuesto por las bombas correspondientes tanto para los reactivos como para la muestra, un separador gas-liquido, el deshumidificador *Permapure* y el sistema de detección.

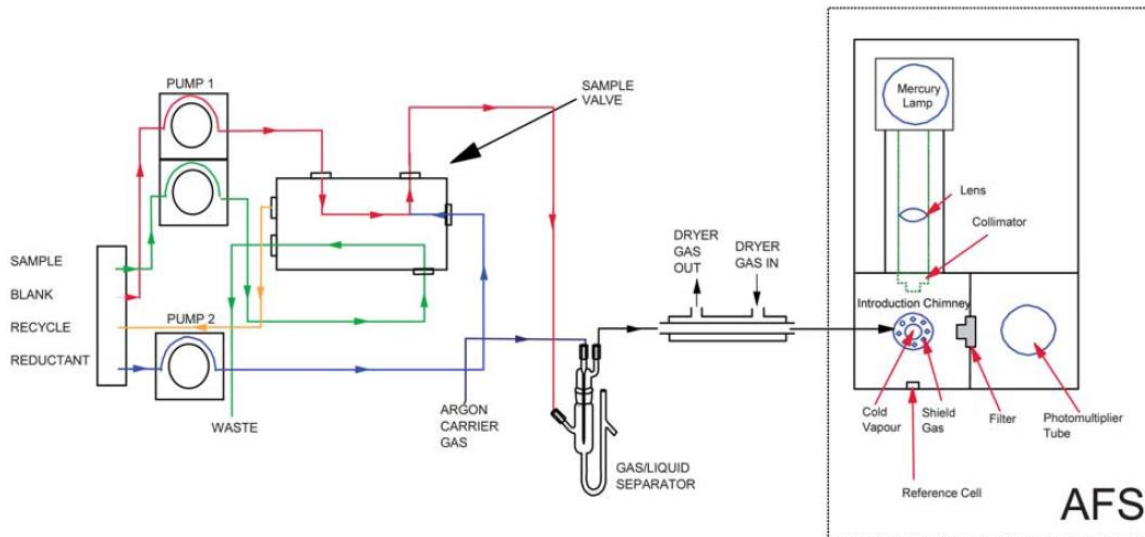


Figura 6 Esquema de un sistema AFS (Sánchez-Rodas et al. 2010)

### 2.3 Generación de hidruros (HG)

Es un proceso de derivatización química que produce hidruros volátiles tras el tratamiento químico de una muestra con un agente reductor, típicamente borohidruro de sodio, en un medio ácido (Le et al. 1994).

La técnica de generación de hidruros, con sus principales ventajas de alta sensibilidad y relativa simplicidad, ha sido ampliamente utilizada para la determinación de arsénico a niveles de trazas (Le et al. 1994). De hecho es, tal vez, el método de derivatización de muestra más popular utilizado para la detección inorgánica de arsénico desde que Holak lo reportó por primera vez en 1969 (Hung et al. 2004). En los años siguientes, las ventajas de la técnica llevaron a su aplicación a todos los elementos que forman hidruros volátiles.

Desde el punto de vista analítico, la síntesis de los hidruros volátiles se considera generalmente como una reacción de reducción del metal o metaloide. En general, se acepta que el agente reductor químico (metal de zinc o boro hidruro de sodio en medio ácido) funciona como una fuente de hidrógeno (Laborda et al. 2002).

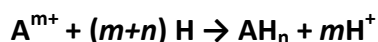


**Ecuación 1**



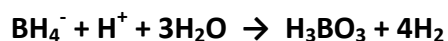
**Ecuación 2**

El hidrógeno nascente estaría implicado en la reducción del metal o metaloide y en la formación del respectivo hidruro:



**Ecuación 3**

La generación de hidruros se realiza en medio ácido, donde la producción de hidrógeno es fácilmente observable porque la reacción del ion tetrahidrobórato o del zinc con el agua es muy rápida. En el caso del ion tetrahidrobórato, la reacción correspondiente es la siguiente:



**Ecuación 4**

Se trata de una reacción de segundo orden que depende de las concentraciones de protón y tetrahidrobórato. Dicha reacción se completa en unos pocos microsegundos a pH bajos, mientras que el tetrahidrobórato es estable durante varios días en soluciones básicas siendo la formación de hidrógeno es muy lenta (Laborda et al. 2002).

## **2.4 Técnicas de análisis en flujo**

La aceptación de la existencia de una correlación entre la preservación del medio ambiente y el nivel de vida ha llevado a la necesidad de una vigilancia y control continuo de un gran número de parámetros ambientales. De esta manera se han establecido nuevos métodos analíticos rápidos, robustos y, siempre que sea posible, multiparamétricos, capaces de analizar un gran número de muestras en un corto período de tiempo (Cerdà et al 1999). Entre ellos destacan los métodos químicos de análisis en flujo que se introdujeron en el campo del análisis químico a mediados de los años setenta (Estela & Cerdà 2005).

A continuación se presenta una breve descripción de las técnicas de análisis en flujo más sobresalientes.

### 2.4.1 Análisis por flujo segmentado (SFA)

El análisis por flujo segmentado fue una de las primeras técnicas ampliamente impuestas en los laboratorios que llevan a cabo un gran volumen de análisis, como hospitales y laboratorios oceanográficos.

Las muestras son aspiradas secuencialmente y entre ellas se sitúan burbujas de aire que separan (segmentan) el flujo establecido, incluyendo un ciclo de lavado. Normalmente, las burbujas de aire se eliminan antes de llegar a la celda de flujo del detector. Con frecuencia consisten en técnicas multicanal, en las que hay un detector individual para cada parámetro a determinar, y, por lo tanto, son generalmente caras, aunque ofrecen buenas posibilidades de capacidad de trabajo.

Estos sistemas fueron gradualmente eliminados por sistemas automáticos discontinuos, hasta que se introdujo el análisis por inyección en flujo (FIA) (Cerdeira et al 1999). En la Figura 7 se presenta el esquema básico de un sistema de análisis por flujo segmentado.

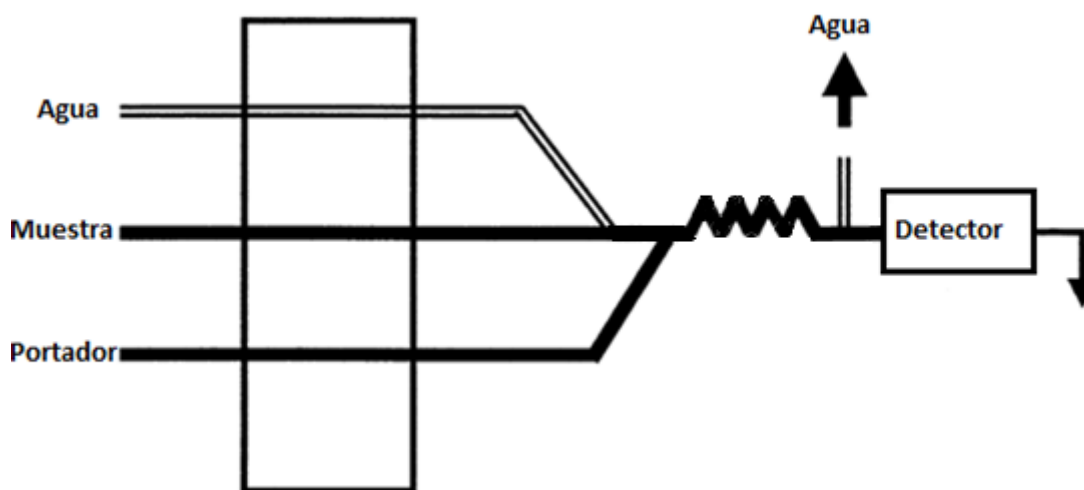


Figura 7 Esquema de un sistema de análisis por flujo segmentado

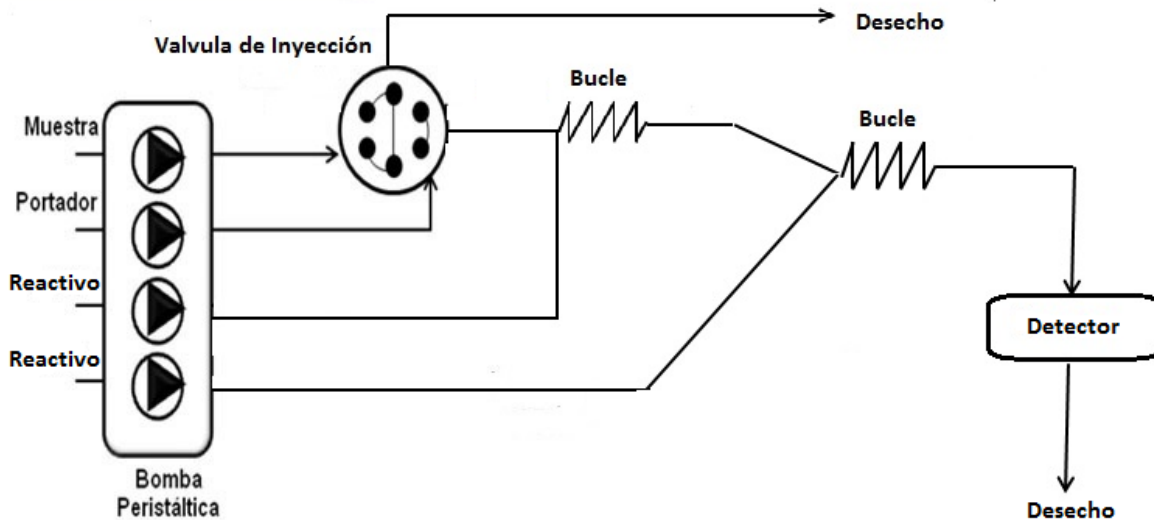


### **2.4.2 Análisis por inyección en flujo (FIA)**

La designación de análisis por inyección en flujo (FIA) (Figura 8) fue propuesta en 1975 por J. Ruzicka y E. Hansen. En sus inicios, se utilizó una jeringa para inyectar una muestra en un flujo de reactivo. Hoy en día, se utilizan válvulas de selección que insertan la muestra en un flujo de reactivos, en lugar de inyectarla.

Aunque esquemática y conceptualmente el FIA y el SFA pueden parecer muy similares, las diferencias en la práctica son notables. En primer lugar, en FIA las muestras no están segmentadas por burbujas de aire. Por otra parte, el volumen de muestra inyectado en SFA es considerablemente mayor que el del FIA siendo la frecuencia de análisis en éste último 120 muestras / h frente a las 60 muestras / h del SFA. La precisión de ambas técnicas es similar (1-2%), mientras que el consumo de reactivos disminuye drásticamente en el caso del FIA para el que además no es necesario el ciclo de lavado y la aplicación de métodos cinéticos es factible, con o sin flujo detenido. Sin embargo, sin duda alguna, la ventaja principal del FIA es la gran reproducibilidad en los resultados obtenidos por una técnica que, además, se puede establecer sin dificultades excesivas y a bajo costo de inversión y mantenimiento.

En cuanto a sus desventajas, la principal de ellas es el uso de bombas peristálticas que requieren de mangueras flexibles de materiales poco resistentes al uso prolongado y a ciertos reactivos y muestras, como ácidos o bases relativamente fuertes o solventes orgánicos.



**Figura 8 Esquema de un sistema de análisis por inyección en flujo (FIA)**

### **2.4.3 Análisis por inyección secuencial (SIA)**

El análisis por inyección secuencial (SIA) también fue propuesto por J. Ruzicka et al. en 1990. Inicialmente se propuso el uso de bombas de propulsión sinusoidales difíciles de programar, pero posteriormente se han introducido otras alternativas como las mismas bombas peristálticas utilizadas en FIA o las buretas utilizadas en valoraciones automáticas.

Las buretas automáticas eliminan el uso del tubo flexible que se emplean en las bombas peristálticas, haciendo más factible el uso de disolventes o reactivos agresivos. En SIA el colector puede permanecer fijo y el control de los tiempos de reacción puede llevarse a cabo por medio de un temporizador interno del ordenador. Este dispositivo fija la circulación de los líquidos en las diferentes direcciones, pudiendo detener los flujos en cualquier momento requerido.

Sin embargo, a pesar de estas ventajas, el SIA presenta una serie de desventajas frente al FIA, siendo una menor frecuencia de análisis la más importante. En la Figura 9 puede verse un ejemplo de un analizador SIA.

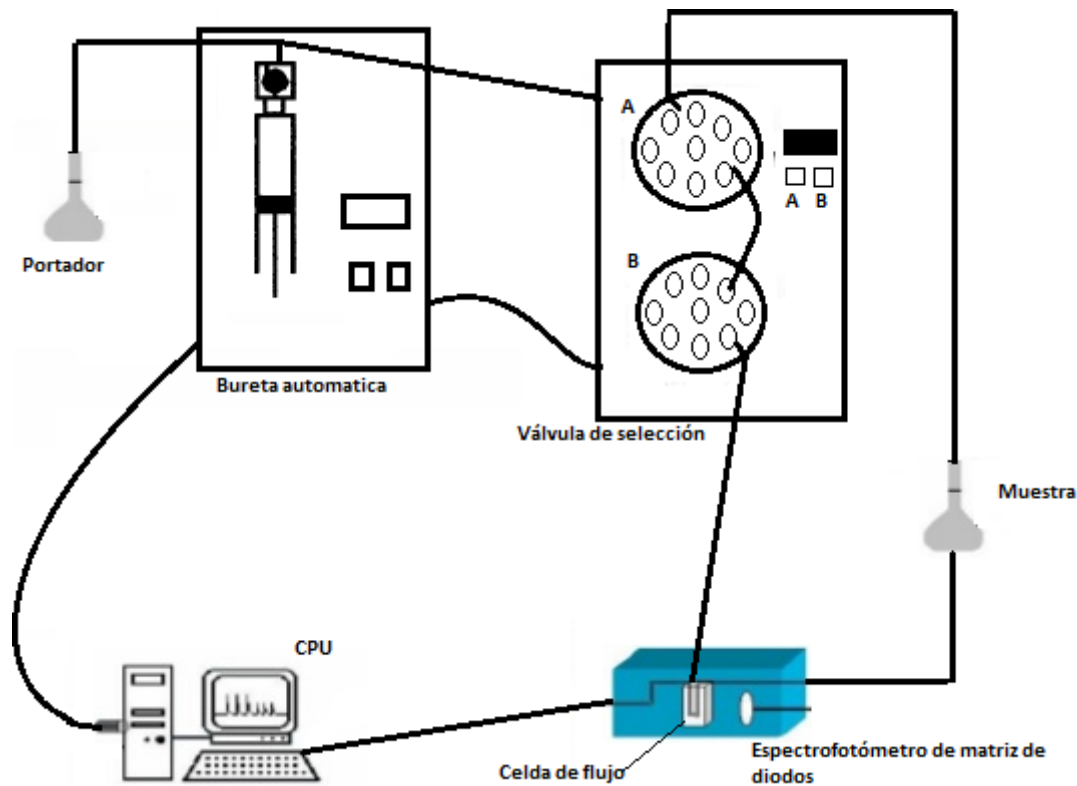


Figura 9 Esquema de un sistema de análisis por inyección secuencial (SIA)

#### 2.4.4 Análisis en flujo multiconmutado

La multiconmutación es un nuevo enfoque en el análisis en flujo que se puede implementar mediante el uso de dispositivos de conmutación discreta, como la válvula solenoide de tres vías. El enfoque se ha utilizado para realizar el muestreo binario, haciendo factible la reducción del consumo de reactivos, las determinaciones secuenciales y el manejo secuencial de reactivos incompatibles en colectores de línea única. Esta técnica se ha propuesto para ampliar significativamente los rangos de determinación. En la Figura 10 se muestra un ejemplo de un sistema de análisis en flujo multiconmutado.

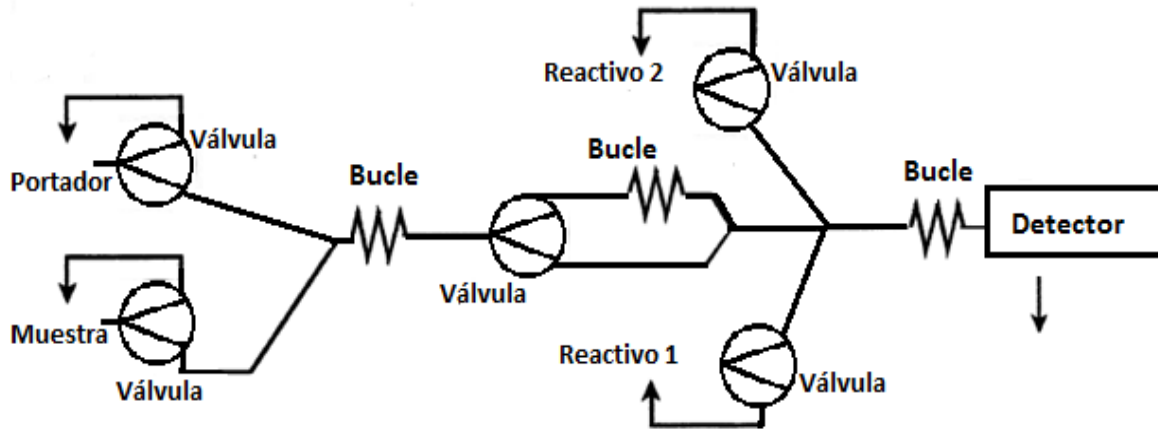


Figura 10 Esquema de un sistema de análisis por flujo multiconmutado

#### 2.4.5 Análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA)

Esta técnica se presentó con el objetivo de transferir la robustez de los métodos SIA, basados en el uso de jeringas, a la técnica FIA y así resolver el problema del uso de bombas peristálticas junto con los inconvenientes relacionados con el uso de tubos flexibles.

En MSFIA los líquidos sólo están en contacto con el vidrio o con el politetrafluoroetileno (PTFE), lo que hace factible el uso de reactivos agresivos y solventes. Para hacer esta técnica competitiva desde el punto de vista económico frente a las restantes técnicas, se han montado los primeros prototipos adaptando una típica bureta automática de valoraciones (como las utilizadas en SIA) para realizar simultáneamente el movimiento de cuatro jeringas, que pueden ser de diferente capacidad, permitiendo que por los diferentes canales se trabaje con un flujo diferente. En esta técnica se ha incorporado también el uso de electroválvulas empleadas en las técnicas de multiconmutación para eliminar los aspectos críticos del uso de motores rotativos. Así, se resuelve el problema de la detección de posiciones y, además, aumenta la velocidad en la selección de canales.

Esta técnica fue desarrollada y propuesta en 1999 por Cerdà et al. (Cerdà et al. 1999), del grupo de Química Analítica, Automatización y Medio Ambiente del Departamento de

Química de la Universidad de las Islas Baleares (UIB, Mallorca). De esta técnica se destaca que es una de las técnicas de análisis en flujo más versátiles, ya que reúne diversas características beneficiosas de sus antecesoras.

Cada módulo multijeringa (Figura 11) puede equiparse con 4 jeringas, cuyos pistones están fijados a una barra, y a la cabeza de cada una de las jeringas hay una válvula solenoide de conmutación de tres vías. El movimiento del motor propulsa simultáneamente los pistones de las cuatro jeringas, trabajando en modo multicanal como en FIA, pero evitando el uso de los tubos frágiles de Tygon de las bombas peristálticas. La válvula solenoide de tres vías permite su conexión al sistema (ON) o al depósito de reactivo (OFF), independientemente del desplazamiento del pistón. Por lo tanto, hay dos direcciones de flujo opcionales, una para movimiento de dispensar y otra dirección para el movimiento de aspirar (Cerdà, 2006). Los cambios de posición de las válvulas son muy rápidos y las conmutaciones por lo tanto pueden llevarse a cabo sin detener el movimiento del pistón (Miró, et al., 2002). En la Figura 11 se pueden visualizar los posibles movimientos de las jeringas y sus válvulas.

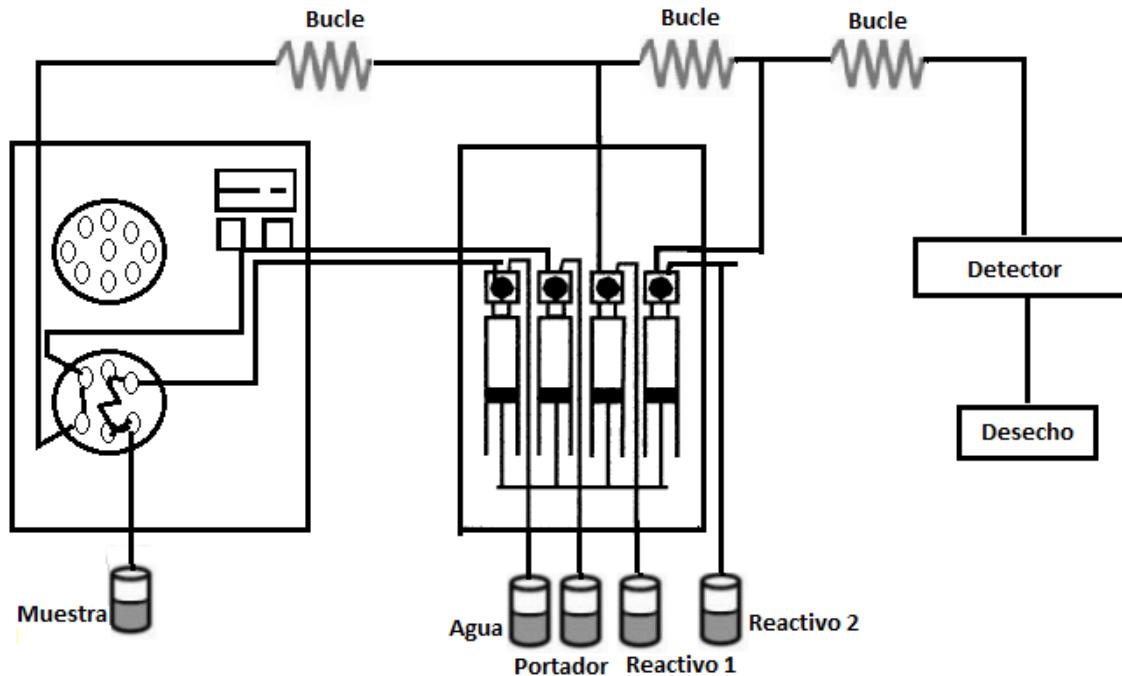


Figura 11 Esquema de un sistema de análisis por flujo multijeringa (MSFIA)

## 2.5 Diseños de experimentos factoriales

En cualquier procedimiento experimental, varias variables o factores experimentales pueden influir en el resultado (Lundstedt et al. 1998). La optimización puede definirse como el acto de mejorar el desempeño de un sistema, proceso o producto, para obtener el máximo beneficio de ellos (Caldas et al. 2011). El diseño experimental y la optimización son herramientas que se utilizan para examinar sistemáticamente diferentes tipos de problemas que surgen en, por ejemplo, la investigación, el desarrollo y la producción. Es obvio que si los experimentos se realizan al azar, el resultado obtenido también será aleatorio. Por lo tanto, es una necesidad planificar los experimentos de tal manera que se obtenga la información requerida.

En el campo de la química analítica, la optimización se relaciona con el establecimiento de condiciones experimentales en las que un procedimiento es capaz de producir la mejor

respuesta posible. Obviamente, la naturaleza de la respuesta varía según el tipo de procedimiento y el propósito para el cual se requiere la respuesta (Caldas et al. 2011).

Hay dos formas de estudiar la influencia de las variables de un proceso:

- (1) El estudio univariado donde las variables se estudian una a una; o
- (2) Un enfoque del diseño experimental en el que se estudian muchas variables del proceso al mismo tiempo, denominado estudio multivariado (Edwin Raj & Daniel 2011).

El segundo enfoque reduce el número de experimentos con una exploración completa en el rango experimental seleccionado (Edwin Raj & Daniel 2011).

El diseño de experimentos (DOEs) es el enfoque moderno para planificar experimentos estadísticamente que permitan identificar los parámetros que influyen principalmente en la respuesta. Las variables de proceso y su rango para los experimentos tienen que ser elegidos después de una consideración cuidadosa y mediante la realización de muchos experimentos piloto (Edwin Raj & Daniel 2011).

En general, la optimización multivariable consta de los pasos siguientes:

- Cribado (screening) de factores y;
- Optimización de la respuesta

Para el primer paso, se prefieren los diseños factorial de dos niveles porque son capaces de dar información sobre el efecto de cada variable y las interacciones entre ellas sobre la respuesta o las respuestas a partir de un pequeño número de experimentos (Lundstedt et al. 1998). Si las combinaciones de  $k$  factores se investigan en dos niveles, un diseño factorial consistirá en  $2^k$  experimentos.

En la Tabla 5, se muestran los diseños factoriales para 2, 3 y 4 variables experimentales. Para continuar el ejemplo con números más altos, seis variables implicaría la realización de  $2^6 = 64$  experimentos, siete variables  $2^7 = 128$  experimentos, etc.

Factorial designs											
Two variables			Three variables				Four variables				
Exp. no.	Variables		Exp. no.	Variables			Exp. no.	Variables			
	$x_1$	$x_2$		$x_1$	$x_2$	$x_3$		$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
<b>1</b>	-	-	<b>1</b>	-	-	-	<b>1</b>	-	-	-	-
<b>2</b>	+	-	<b>2</b>	+	-	-	<b>2</b>	+	-	-	-
<b>3</b>	-	+	<b>3</b>	-	+	-	<b>3</b>	-	+	-	-
<b>4</b>	+	+	<b>4</b>	+	+	-	<b>4</b>	+	+	-	-
			<b>5</b>	-	-	+	<b>5</b>	-	-	+	-
			<b>6</b>	+	-	+	<b>6</b>	+	-	+	-
			<b>7</b>	-	+	+	<b>7</b>	-	+	+	-
			<b>8</b>	+	+	+	<b>8</b>	+	+	+	-
							<b>9</b>	-	-	-	+
							<b>10</b>	+	-	-	+
							<b>11</b>	-	+	-	+
							<b>12</b>	+	+	-	+
							<b>13</b>	-	-	+	+
							<b>14</b>	+	-	+	+
							<b>15</b>	-	+	+	+
							<b>16</b>	+	+	+	+

**Tabla 5 Diseños factoriales para 2,3 y 4 variables**

Los niveles de los factores están dados por el signo menos (-) para el nivel bajo y el signo más (+) para el nivel alto. También se incluye un nivel cero, un centro, en el que todas las variables se ajustan a su valor medio. Siempre se deben incluir tres o cuatro experimentos centrales en diseños factoriales, por las siguientes razones:

- El riesgo de perder relaciones no lineales en el medio de los intervalos se minimiza
- La repetición permite la determinación de intervalos de confianza.

Los valores a los que deben corresponder (-) y (+) para cada variable se definen a partir de lo que se supone que es una variación razonable a investigar. De esta manera se ha resuelto el tamaño del dominio experimental. Dicho dominio se pueden ilustrar de una manera simple para dos y tres variables: Para dos variables los experimentos describen las esquinas de un cuadrado mientras que en un diseño con tres variables se corresponden con las esquinas en un cubo.



## **CAPITULO 3**

### **3. HIPOTESIS**

El desarrollo de una metodología para la síntesis de nanopartículas de ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y su aplicación en la extracción de arsénico permitirá evaluar el potencial de éstas como adsorbente de este metaloide para su aplicación en sistemas en línea.

## **CAPITULO 4**

### **4. OBJETIVOS**

#### **4.1 Objetivo general**

Desarrollar una metodología para la síntesis de nanopartículas de ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y evaluar su desempeño en la extracción sólido-líquido de arsénico para determinar su potencial como adsorbente de este metaloide en sistemas en línea.

#### **4.2 Objetivos específicos**

- Desarrollar una metodología para la síntesis de ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
- Evaluar las condiciones de síntesis con un efecto importante en el desempeño de los materiales obtenidos en la extracción sólido-líquido de arsénico.
- Evaluar el desempeño del material ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como adsorbente de As en solución acuosa.

# CAPITULO 5

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5.1 Materiales y Reactivos

Todos los productos químicos utilizados fueron comprados a alguna casa comercial reconocida y se utilizaron sin purificación previa.

- Ácido nítrico concentrado,
- Ácido clorhídrico concentrado
- Butilamina
- 2-metilimidazol
- Formiato de sodio
- Nitrato de zinc hexahidratado
- Borohidruro de sodio
- Polivinilpirrolidona (PVP)
- Yoduro de potasio
- Tiourea
- Solución Estándar de As (V) 1000 ppm
- Metanol (MeOH)

Para la preparación de las disoluciones se utilizó agua Milli-Q. El material de vidrio necesario para las determinaciones fue sumergido en una disolución de ácido clorhídrico al 10% (v/v) (J.T. Baker, 37.6%) y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (J.T. Baker, 64.8%) al 15% durante 24 horas, después de lo cual se enjuagó 3 veces con agua Milli-Q para eliminar el exceso de ácido.

Los materiales, dispositivos y equipos utilizados fueron:

- Módulo multijeringa (Crison) con 4 jeringas (V1= 5 ml, V2= 5 ml, V3= 2.5 ml, V4= 10 ml).
- Una válvula de selección de ocho puertos.
- Tubería de teflón de 0.5, 0.8 y 1.5 mm de diámetro.
- Dos conectores de metacrilato de 3 y 2 vías.
- Dos válvulas solenoides de tres vías (12 V).
- Un espectrofotómetro de fluorescencia atómica Excalibur (PS Analytical).
- Un separador gas –líquido.

## 5.2 Software

Se utilizó el software Autoanalysis 5.0 para la programación y control de los equipos e instrumentos, mientras que para los análisis estadísticos se usaron los programas Minitab 17 y Statistica 8.

## 5.3 Síntesis de ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

### 5.3.1 Preparación de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Se disolvieron 6.8 g de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 12.0 g de acetato de sodio y 2.0 g de Citrato de sodio (Na<sub>3</sub>Cit·2H<sub>2</sub>O) en 200 ml de etilenglicol. La disolución amarilla obtenida se transfirió a un autoclave que se introdujo, a continuación, en una estufa a 200 ° C durante 10 h. Transcurrido este tiempo, el producto resultante se separó del líquido sobrenadante con la ayuda de un imán y se lavó con agua y etanol varias veces (Zheng et al. (2015).

### 5.3.2 Tratamiento con PVP

Para el recubrimiento de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con PVP se siguió el procedimiento descrito por Lu et al. (2012).

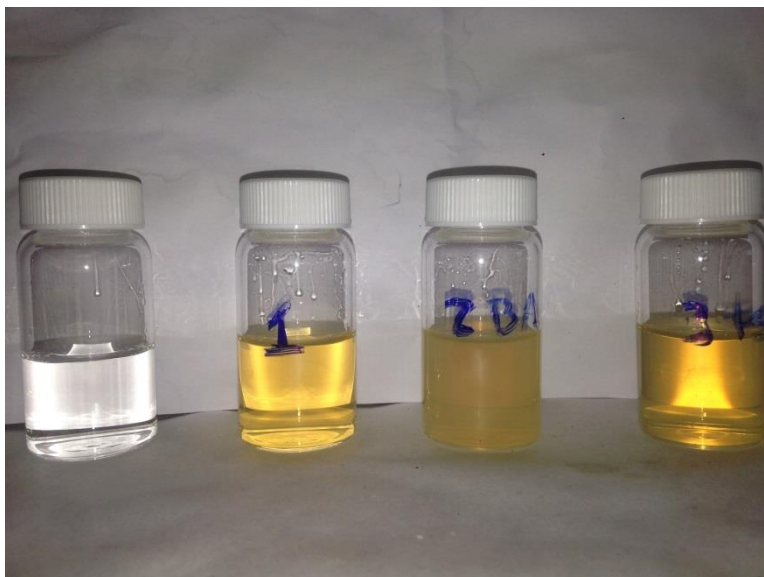
Se prepararon 250 ml de una disolución 0.45 mM de PVP en agua por cada 100 mg de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a tratar. Se introdujeron las nanopartículas en de ladi solución y

se dejaron en agitación continua durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se separaron las nanopartículas con ayuda de un imán de neodimio de 1.2 Tesla de saturación y se lavaron tres veces con metanol. Finalmente, se secaron en un horno convencional durante 24 h a 75 °C.

### **5.3.3 Selección del modulador**

Como se ha comentado anteriormente, un modo de controlar el tamaño y forma del cristal es el uso de moduladores que consiste en introducir en la mezcla de síntesis un ligando adicional monodentado que compite con los ligandos multidentados por los centros metálicos, lo que permite variar las velocidades de nucleación y crecimiento y, de esta manera, el tamaño del cristal. Entre los compuestos más habitualmente utilizados como moduladores se pueden citar el formiato de sodio y la butilamina (Cravillon et al. 2011).

Con el fin de evaluar cuál de ellos sería más adecuado en nuestro caso, se realizó un sencillo experimento que consistió en llevar a cabo varias síntesis preliminares en igualdad de condiciones, con la única excepción del ligando monodentado utilizado, siguiendo el método descrito por Cravillon (2011). Para cada una de ellas se determinó la velocidad de formación de los cristales, el rendimiento de la síntesis y se llevó a cabo la caracterización estructural de los sólidos obtenidos mediante difracción de rayos X de polvo microcristalino. En la Figura 12 se muestran algunos de los viales utilizados para la evaluación.

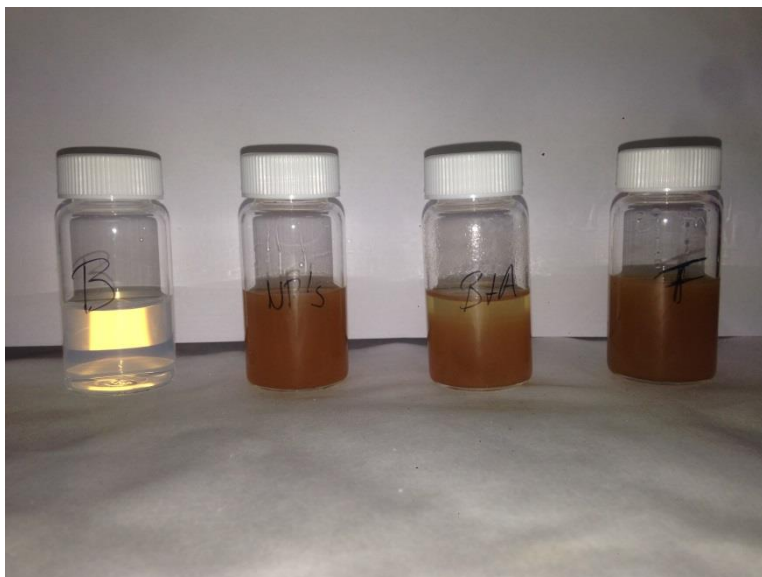


**Figura 12 Viales usadas para la evaluación de ligandos**

Para cada ligando, se realizaron 5 síntesis que fueron interrumpidas a los 30, 60, 120, 300 y 480 min. Los sólidos obtenidos en cada caso fueron separados por centrifugación a 2000 rpm, se lavaron 3 veces con metanol y, finalmente, se secaron en estufa a 75°C durante 24 horas.

Las diferentes muestras se pesaron y se caracterizaron mediante difracción de rayos X y los resultados obtenidos se utilizaron para determinar el rendimiento y velocidad de formación del ZIF-8 así como para evaluar la correcta formación del ZIF-8.

En la Figura 13 se muestran los viales utilizados para la evaluación del ligando cuando se desarrolla la síntesis y el encapsulamiento.



**Figura 13** *Viales usadas para la evaluación de ligandos*

#### **5.3.4 Síntesis de ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

En una síntesis típica se disolvieron por separado las cantidades correspondientes (según Tabla 7 - DOE) de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 2-metilimidazol (Hmim), cada una en la mitad del volumen total de metanol. Usando una micropipeta se añadió la butilamina ( $\text{BuNH}_2$ ) a la solución de Hmim para inmediatamente después mezclar las dos disoluciones. A la disolución resultante, y bajo agitación constante, se añadieron las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  previamente dispersadas en metanol. Se mantuvo la agitación hasta garantizar la mezcla homogénea de los componentes prolongándola en el tiempo o no según el experimento. Transcurridas 24 horas, los sólidos resultantes se separaron mediante centrifugación a 4000 rpm durante 10 min y con el uso de un imán de neodimio de 1.2 tesla de saturación magnética. Finalmente se lavaron 3 veces con metanol y se dejaron secar en una estufa durante 24 horas a  $75^\circ\text{C}$ .

### 5.3.5 Diseño de Experimento Factorial de las síntesis

Se planteó un diseño de experimento factorial (DOE) completo de dos niveles. La elección de los factores se hizo con el objeto de optimizar aquellas características físicas de los materiales obtenidos relevantes para la extracción de arsénico, para lo que se estudió el efecto de cada uno de ellos sobre el rendimiento de la síntesis y el área superficial y la capacidad de adsorción de As de los materiales preparados. Dichos factores son: la relación entre la concentración de los precursores, en este caso el Hmim, BuNH<sub>2</sub>, y el disolvente (MeOH), con respecto a los iones de Zn disponibles, así como la influencia del uso de modulador y la aplicación de agitación constante.

A continuación se presenta la tabla matriz del diseño de experimentos factorial ( $2^4$ ):

**Tabla 6 Matriz del diseño de experimentos factorial**

Orden Std	Orden de corrida	Pt Central	Bloque	Hmin (mMol)	BuNH <sub>2</sub> (mMol)	MeOH (mMol)	Agitación
20	1	0	1	8.5	5	1450	Con
7	2	1	1	2	8	2500	Sin
11	3	1	1	2	8	400	Con
18	4	0	1	8.5	5	1450	Con
13	5	1	1	2	2	2500	Con
9	6	1	1	2	2	400	Con
3	7	1	1	2	8	400	Sin
10	8	1	1	15	2	400	Con
22	9	0	1	8.5	5	1450	Con
5	10	1	1	2	2	2500	Sin
12	11	1	1	15	8	400	Con
6	12	1	1	15	2	2500	Sin
14	13	1	1	15	2	2500	Con
15	14	1	1	2	8	2500	Con
1	15	1	1	2	2	400	Sin
19	16	0	1	8.5	5	1450	Sin
16	17	1	1	15	8	2500	Con
4	18	1	1	15	8	400	Sin
21	19	0	1	8.5	5	1450	Sin
8	20	1	1	15	8	2500	Sin
17	21	0	1	8.5	5	1450	Sin
2	22	1	1	15	2	400	Sin



**Tabla 7 Matriz DOE con valores experimentales**

No. Muestra	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g)	Hmim (g)	BuNH <sub>2</sub> (μL)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (μL)	Agitación
1	0.1268	0.2973	210.57	216.19	Con
2	0.0735	0.0406	195.41	125.39	Sin
3	0.4595	0.2536	1221.28	783.68	Con
4	0.1268	0.2973	210.57	216.19	Con
5	0.0735	0.0406	48.85	125.39	Con
6	0.4595	0.2536	305.32	783.68	Con
7	0.4595	0.2536	1221.28	783.68	Sin
8	0.4595	1.9021	305.32	783.68	Con
9	0.1268	0.2973	210.57	216.19	Con
10	0.0735	0.0406	48.85	125.39	Sin
11	0.4595	1.9021	1221.28	783.68	Con
12	0.0735	0.3043	48.85	125.39	Sin
13	0.0735	0.3043	48.85	125.39	Con
14	0.0735	0.0406	195.41	125.39	Con
15	0.4595	0.2536	305.32	783.68	Sin
16	0.1268	0.2973	210.57	216.19	Sin
17	0.0735	0.3043	195.41	125.39	Con
18	0.4595	1.9021	1221.28	783.68	Sin
19	0.1268	0.2973	210.57	216.19	Sin
20	0.0735	0.3043	195.41	125.39	Sin
21	0.1268	0.2973	210.57	216.19	Sin
22	0.4595	1.9021	305.32	783.68	Sin

#### 5.4 Caracterización de los materiales

Las diferentes pruebas de caracterización fueron realizadas en los diferentes laboratorios especializados tanto en la UIB como en el CIMAV. A continuación se especifican los equipos y las condiciones experimentales utilizadas para dichas pruebas.

### **5.4.1 Difracción de Rayos X**

La caracterización cristalográfica de los materiales preparados se llevó a cabo mediante difracción de rayos X en su modalidad de polvo microcristalino comparando los correspondientes difractogramas con el reportado en la literatura.

Para la obtención de los difractogramas, en el intervalo angular de 2 a 80° (2θ), se hizo uso de un difractómetro Siemens D-5000 equipado con un anticátodo de cobre (radiación CuKα de longitud de onda  $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ), trabajando en atmósfera libre y a temperatura ambiente.

### **5.4.2 Análisis de área Superficial BET**

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K se obtuvieron con un analizador Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption, previa desgasificación de las muestras a vacío a 80°C durante 12 horas. A partir de las isotermas se determinó la superficie específica de cada una de las muestras para lo que se hizo uso del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

### **5.4.3 Microscopia electrónica de barrido**

Para la caracterización morfológica de los materiales sintetizados se hizo uso de la microscopía electrónica en su modalidad de barrido (SEM). Las micrografías que se presentan en esta Memoria se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido JEOL, operando a 10 kV. Para ello fue necesario optimizar el método de preparación de muestra para garantizar que el magnetismo de las mismas no afectara a la integridad del microscopio.

### **5.4.4 Termogravimetría**

Para evaluar la estabilidad de los materiales preparados se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de unas de las muestras (suponiendo que los del resto serían

similares). Para ello se hizo uso de un instrumento Linseis STA. La muestra estudiada fue calentada de 25°C a 800°C, con una velocidad de calentamiento de 0.5 °C min<sup>-1</sup>.

### 5.5 Sistema de determinación de As

Para la determinación de As se puso a punto un sistema MSFIA-HG-AFS, que conlleva la optimización de los parámetros de operación así como la determinación de los parámetros analíticos del método.

Dicho sistema constaba de un espectrofotómetro de fluorescencia atómica PS Excalibur (PS Analytical) como detector, acoplado a la técnica de generación de hidruros y a un módulo multijeringa (MSFIA) Crison para la introducción de muestra, y se controlaba, vía ordenador, mediante el software *AutoAnalysis* (Figura 14 y Figura 15). El mismo software permitió la recopilación y procesamiento de datos. El tratamiento de la muestra (MSFIA-HG) comprendió dos etapas: La primera de ellas tenía como objetivo la pre-reducción del arsénico con el fin de poder determinar As total y/o sus especies, mientras que el objetivo de la segunda era la generación y separación del hidruro para enviarlo al detector.

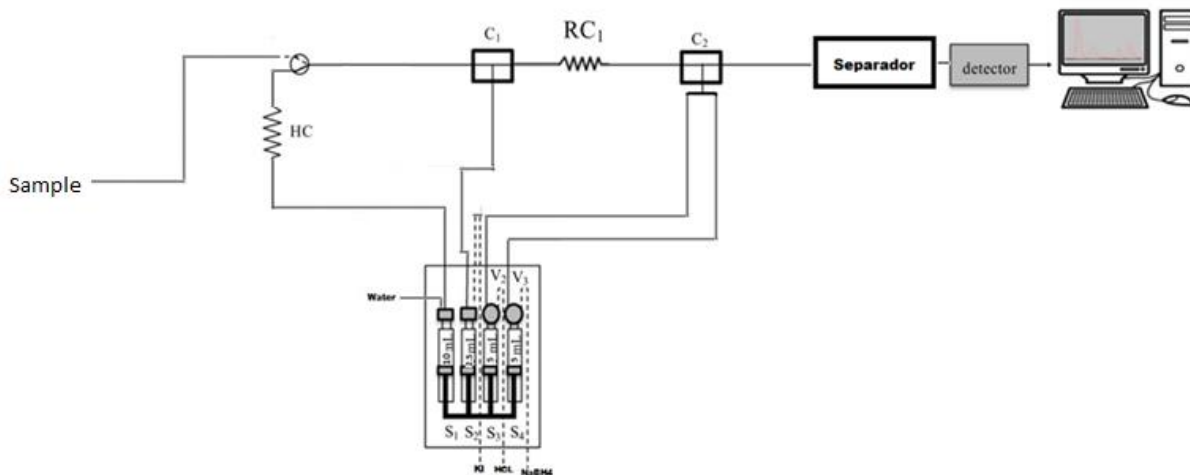
La bureta multijeringa utilizada constaba de cuatro jeringas de 5, 5, 2.5 y 10 ml, respectivamente, cada una conectada a una válvula solenoide de tres vías. Estas válvulas permiten dirigir el flujo en dos direcciones, lo que permitió cargar y suministrar el HCl, el NaBH<sub>4</sub>, el KI, y el líquido portador (carrier), respectivamente.

La reacción de reducción del As de +5 a +3 se llevó a cabo con KI. Para la pre-reducción se hizo uso de un conector de metacrilato de 3 vías y un bucle de reacción hecho con tubería de 0.8 mm de diámetro y 310 cm de largo. La reacción se dejó en espera por 120 seg.

Para la generación del hidruro se utilizó un conector de 4 vías en el que el HCl y el NaBH<sub>4</sub> se mezclan con la muestra pre-reducida e inmediatamente se envían al separador gas-líquido. La generación del hidruro comienza en la tubería ya que la reacción es espontánea. El separador hace uso de argón (231 ml/min) como gas portador. El hidruro volátil pasa por una membrana *Permapure* con un flujo a contracorriente de nitrógeno

(479 ml/min) para eliminar la humedad de la fase gaseosa. Para finalizar, la detección se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro de fluorescencia atómica y los datos fueron recogidos, haciendo uso del software AutoAnalysis, en un ordenador.

A continuación se muestra un esquema del sistema construido:



**Figura 14** Diagrama del sistema MSFIA-HG-AFS utilizado para la determinación de As.

### 5.5.1 Calibración y optimización del flujo de gases

El flujo de gases utilizados en el sistema ( $Ar$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ) fue calibrado con el fin de controlar de manera precisa su aplicación y poder así optimizar la señal obtenida.

El exceso o falta de gas argón, que transporta el hidruro volátil al instrumento, puede provocar que no todo el hidruro llegue al atomizador o lo haga de manera irregular. El equilibrio en cuanto a la cantidad de gas hidrógeno, que alimenta la flama, es necesario para evitar obtener una señal de fondo muy alta, que no permita tener bajos límites de detección, pero que a su vez permita la correcta atomización de la muestra. Por último, en cuanto al gas nitrógeno es necesario para deshumidificar la muestra enviada, sin embargo un exceso de flujo incrementa los costos.

Para la calibración se determinó el flujo con un medidor externo y se relacionó con el flujo medido en el rotámetro.

Para la optimización del flujo de gases se realizó un experimento univariante utilizando los flujos medidos en la calibración, una muestra estándar de As de concentración conocida ( $10 \mu\text{g/L}^{-1}$ ) y un blanco. Para ambos se determinó la intensidad de la señal obtenida y se determinó para qué niveles de flujo se obtenía la mayor intensidad de señal en la muestra, la menor intensidad de blanco y por supuesto la mayor diferencia de intensidad de fluorescencia entre blanco y muestra.

Las concentraciones de los reactivos y el volumen de muestra utilizados fueron los siguientes:  $\text{NaBH}_4$  al 0.3% (w/v), KI al 20% (w/v), HCl 3 mol/l y 1 ml de muestra.

### **5.5.2 Determinación de caudales y concentraciones**

Está descrito en la literatura que el uso de bajas velocidades de flujo de muestra y reactivos hacia el detector producen picos más anchos y una disminución en la frecuencia de análisis, mientras que, altas velocidades de flujo podrían causar un incremento de la presión dentro del sistema, afectando a la repetitividad de la señal (Leal *et al.*, 2006).

Para establecer el volumen óptimo de muestra a introducir se determinó la intensidad de la señal, así como la forma del pico obtenido, para diferentes flujos de muestra en un intervalo de  $0.5$  a  $2 \text{ ml min}^{-1}$  seleccionado basándose en datos bibliográficos.

La optimización de las concentraciones de los reactivos se realizó a partir de un experimento basado en una matriz de Doehlert. El intervalo a estudiar se determinó en base a literatura y pruebas preliminares empíricas. En cuanto a la concentración de HCl fue fijada en 6 mol/l ya que a esta concentración se pretendía estudiar la disolución de las nanopartículas de  $\text{ZIF-8@Fe}_3\text{O}_4$  que se iban a utilizar como adsorbentes. Durante las pruebas preliminares se trabajó con otras concentraciones de HCl sin que la diferencia en la señal o en los parámetros analíticos fuera significativa.

A continuación, se presenta la tabla diseñada:

**Tabla 8 Matriz Doehlert para la concentración de reactivos**

<b>Variables Independientes</b>	<b>Valores reales y codificados (niveles)</b>						
	<b>- 1</b>	<b>-</b>	<b>- 0.5</b>	<b>0</b>	<b>+ 0.5</b>	<b>+ 0.866</b>	<b>+ 1</b>
		<b>0.866</b>					
<b>NaBH<sub>4</sub> % (w/v)</b>	0.2	-	0.25	0.3	0.35	-	0.4
<b>KI %(w/v)</b>	-	20	-	30	-	40	-

<b>Matrix Doehlert</b>				
<b>Ensayos</b>	<b>NaBH<sub>4</sub></b>	<b>KI</b>	<b>Blanco</b>	<b>I.F</b>
<b>1</b>	0.20	30	34.92	
<b>2</b>	0.25	20	23.06	
<b>3</b>	0.25	40	65.03	
<b>4</b>	0.3	30	35.66	
<b>5</b>	0.35	20	40.96	
<b>6</b>	0.35	40	63.05	
<b>7</b>	0.4	30	65.73	
<b>8(C)</b>	0.3	30	33.4	
<b>9(C)</b>	0.3	30	34.21	
<b>10(C)</b>	0.3	30	37.34	

### 5.5.3 Parámetros analíticos

Haciendo uso de una disolución estándar de As, se construyeron dos curvas de calibración una para cada especie (As (V) y As (III)). El rango de estudio fue de 0 a 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  (0, 0.5, 2.5, 5, 10, 20) para ambas especies. Las determinaciones se realizaron de manera ascendente. Se calcularon los límites de detección y de cuantificación, el rango lineal, la desviación estándar (RSD), la sensibilidad y la frecuencia de análisis para cada método.

El rango lineal se define como el intervalo de concentraciones a las cuales la pendiente de la curva se mantiene constante. Para validar la linealidad se debe cumplir que el coeficiente de determinación sea lo más próximo a 1. A mayor proximidad a este valor mejor correlación de los resultados obtenidos con la linealidad.

Otro parámetro que se deriva de la curva de calibración es la sensibilidad. De acuerdo a la IUPAC, la sensibilidad se define como la pendiente de la curva de calibración en la concentración de interés, y se refiere a la medida de la capacidad de diferenciar concentraciones de valores muy semejantes (Skoog, et al., 2008).

El límite de detección (LOD) es la concentración más baja detectable del analito en una muestra en las condiciones que se lleva a cabo el experimento, sin necesidad de ser cuantificada, pero que además tiene diferencia significativa de la señal del blanco. Este se determina con la siguiente ecuación:

$$LOD = \frac{3S_b}{m}$$

Donde “ $S_b$ ” es la desviación estándar, y “ $m$ ” corresponde a la pendiente de la curva de calibración.

El límite de cuantificación es la concentración mínima de analito presente en una muestra que puede ser determinada con una precisión y exactitud aceptable en las condiciones experimentales de trabajo (Morante, et al., 2007). Este se determina con la siguiente ecuación establecida por la IUPAC (Currie, 1999):

$$LOQ = \frac{10S_b}{m}$$

La reproducibilidad es el grado en que concuerdan entre si los resultados obtenidos cuando el método es aplicado a la misma muestra repetidas veces en distintos días. La reproducibilidad también se puede expresar como una desviación estándar relativa (RSD).

Para determinar la reproducibilidad se realizaron 5 determinaciones en 5 días diferentes, preparando las disoluciones de patrones cada día. La concentración de As que se utilizó fue de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Por último, se calcularon la media aritmética ( $\bar{X}$ ), la desviación estándar ( $s$ ) y la desviación estándar relativa (RSD).

## 5.5 Experimento de adsorción de As (III)

Como es sabido en experimentos y mediciones de la capacidad de adsorción de materiales, parámetros como el volumen de la disolución, la dosis de adsorbente, y la concentración del analito afectan al desempeño del extractante.

En nuestro caso se decidió realizar dos experimentos, cada uno con un objetivo distinto. Ambos experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, Haciendo uso de vasos de precipitado de 50 ml que contenían una disolución de As (III) a diferentes concentraciones y usando diferentes dosis de adsorbente (tabla 9). En ambos casos se midió el pH aunque no fue ajustado para ninguna muestra. El tiempo de contacto fue diferente según el objetivo de la prueba.

Prueba	Dosis adsorbente (mg)	Conc. As(III) (mg/L <sup>-1</sup> )	Tiempo (h)
1	20 mg	60	8
2	50 mg	2.5	1

**Tabla 9 Especificaciones de las pruebas manuales**

El primer experimento se realizó con un exceso de analito, con respecto a la capacidad de adsorción máxima reportada en la literatura, y dejando en contacto la disolución y el adsorbente un tiempo suficiente (24 h) para que se alcanzaran el máximo de adsorción.

Para el segundo experimento, teniendo en cuenta que la aplicación que se pretende dar al material preparado es la extracción y preconcentración de bajas concentraciones de arsénico, se decidió usar una disolución menos concentrada en comparación con las usadas en la literatura y un tiempo inferior de.

Una vez separadas las nano partículas de adsorbente magnéticamente, se determinó el porcentaje de adsorción leyendo la concentración de As en el sobrenadante para lo que se



utilizó el sistema MSFIA-HG-AFS puesto a punto. El porcentaje de arsénico adsorbido se calculó a partir de la siguiente fórmula:

$$\%ABS = [(Co-Ce) * V] / (Co * V) * 100$$

dónde:

**Ce** = concentración final

**V** = volumen de muestra

**Co** = concentración inicial

## 5.6 Calculo del rendimiento

La obtención de una cantidad suficiente y aceptable de un producto siempre es importante para la viabilidad de un proceso. Para poder evaluar el rendimiento en la formación del material magnético, una vez obtenido el material, se separó del líquido sobrenadante con ayuda de un imán de neodimio y se lavó tres veces con metanol antes de secarlo en la estufa a 75°C durante 24 h. Para el cálculo del rendimiento se usó la siguiente fórmula:

$$\text{Rendimiento} = (\text{peso seco} / \text{masa total})$$

Donde la masa total es la suma de los pesos de los reactivos usados y el peso seco es el peso de la muestra después de ser secada en la estufa a 75°C durante 24 h.

Los datos fueron analizados estadísticamente con apoyo del software *Statistica* usando un método de análisis factorial. Se buscaron aquellos factores relevantes para la síntesis, que permitan obtener la mayor cantidad de nanopartículas magnéticas.

## CAPITULO 6

### 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 6.1 Rendimiento

A continuación se presenta la tabla con los valores de rendimiento obtenidos en la síntesis del cristal magnético, expresados en fracción de masa:

*Tabla 10. Resultados del rendimiento obtenido*

No. Muestra	Rendimiento	No. Muestra	Rendimiento
1	0.01473133	12	0.02671238
2	0.03077095	13	0.02671238
3	0.0135594	14	0.03077095
4	0.01489593	15	0.01180798
5	0.02320433	16	0.01292078
6	0.01069417	17	0.02461991
7	0.00732046	18	0.04126529
8	0.02800882	19	0.01297564
9	0.01673392	20	0.0267569
10	0.00832329	21	0.01124739
11	0.03070856	22	0.02906307

**\*\*Las muestras se presentan en el orden en que se llevaron a cabo los experimentos**

Los porcentajes de rendimiento obtenidos fueron de entre el 1% y el 4%. El mayor porcentaje de aportación de masa total son los miligramos de nanopartículas magnéticas añadidas, por lo que se estima que la pérdida de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que no fueron encapsuladas es la principal razón de este porcentaje. Esto se podría confirmar estudiando el sobrenadante de la síntesis.

Estos resultados ponen de manifiesto que sería recomendable equilibrar las dosis de reactivos necesarios para la síntesis del ZIF-8 y la cantidad de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  añadidas, así como realizar un DOE en el que se estudien estos factores. Igualmente habría que estudiar más a fondo el momento en el que se añaden las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a cada síntesis con el fin de buscar que una mayor cantidad sean encapsuladas.

La relación entre la concentración de reactivos que permite obtener una mayor cantidad de ZIF-8@  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , según la tabla anterior, se correspondería con la muestra #18 del experimento. Conviene notar, sin embargo, que los valores obtenidos son muy similares para ciertas muestras.

En la muestra 18 se utilizaron (+ + - -) las siguientes concentraciones: 15 mmol de Hmin, 8 mmol de  $\text{BuNH}_2$  y 400 mmol de MeOH, y la síntesis se llevó a cabo sin agitación. Sin embargo, como se explica más adelante, esta combinación no es necesariamente la combinación con las mejores características físicas de interés.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir del análisis factorial realizado, que muestran la relevancia y el impacto que tanto las concentraciones de reactivos como el uso o no de agitación tienen en la cantidad de nanopartículas obtenidas.

**Tabla 11 Factores, niveles y matriz experimental del diseño factorial completo (2<sup>4</sup>)**

Factores	Niveles		
	Bajo ( - )	Media ( 0 )	Alto ( + )
Hmin	2	8.5	15
<b>BuNH<sub>2</sub></b>	2	5	8
MeOH	400	1450	2500
Agitación	Sin	---	Con

Ensayos	Hmim	BuNH <sub>2</sub>	MeOH	Agitación	Rendimiento
1	-	-	+	-	0.0083
2	+	-	-	-	0.0291
3	+	-	-	+	0.0280
4	+	+	-	+	0.0307
5	-	+	-	+	0.0136
6	-	-	-	-	0.0118
7	0	0	0	-	0.0130
8	0	0	0	+	0.0147
9	+	-	+	-	0.0267
10	-	+	+	-	0.0308
11	-	-	+	+	0.0232
12	0	0	0	+	0.0167
13	0	0	0	-	0.0167
14	0	0	0	-	0.0112
15	+	-	+	+	0.0267
16	-	-	-	+	0.0107
17	-	+	+	+	0.0308
18	+	+	-	-	0.0413
19	+	+	+	+	0.0246
20	-	+	-	-	0.0073
21	+	+	+	-	0.0268
22	0	0	0	+	0.0149

## ANOVA

Variable: Rendimiento

$R^2 = 0.95878$

Adj: 0.85574 (Matriz FFD)

Diseño  $2^{(4-0)}$

MS Pure Error=0.0000045

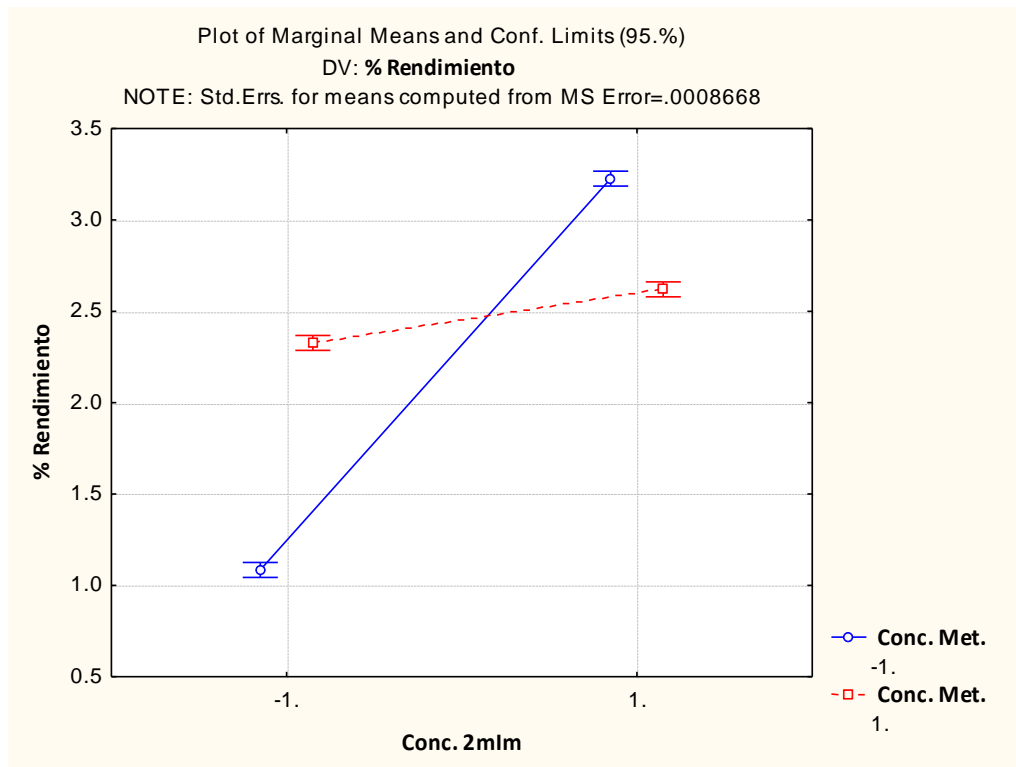
DV: Rendimiento

**Tabla 12 Tabla ANOVA del Análisis DOE para nuestra matriz de rendimiento**

	SS	Df	MS	F	p
Curvatura	0.000324	1	0.000324	71.3889	0.001075
(1) Hmim	0.000593	1	0.000593	130.6476	0.000334
(2) BuNH <sub>2</sub>	0.000107	1	0.000107	23.6039	0.008289
(3) MeOH	0.000040	1	0.000040	8.8849	0.040709
(4) Agitación	0.000006	1	0.000006	1.3477	0.310239
(1) X (2)	0.000015	1	0.000015	3.3515	0.141113
(1) X (3)	0.000342	1	0.000342	75.4131	0.000968
(1) X (4)	0.000072	1	0.000072	15.9199	0.016265
(2) X (3)	0.000014	1	0.000014	3.0165	0.157423
(2) X (4)	0.000023	1	0.000023	5.0768	0.087339
(3) X (4)	0.000023	1	0.000023	5.0768	0.087339
(1) X (2) X (3)	0.000148	1	0.000148	32.5279	0.004672
(1) X (2) X (4)	0.000001	1	0.000001	0.2429	0.647929
(1) X (3) X (4)	0.000000	1	0.000000	0.0006	0.982399
(2) X (3) X (4)	0.000014	1	0.000014	3.0986	0.153166
Lack of Fit	0.000056	2	0.000028	6.1593	0.060083
Pure Error	0.000018	4	0.000005		
Total SS	0.001797	21			

El modelo presenta un bajo valor de error y un coeficiente de ajuste aceptable. Todo lo que está señalado en rojo es significativo dentro del rango estudiado. Existe una pérdida de ajuste significativa, pero puede ser por cuenta del diseño factorial de 2 niveles, es

decir, solo se evalúan términos lineales. Para probar modelos cuadráticos tendría que llevarse a cabo una superficie de respuesta, pero no es el objetivo de este estudio encontrar valores críticos y sí el comportamiento de las variables que den lugar a un incremento en la respuesta dentro del rango elegido. En la figura 17 se comparan las interacciones en las variables 1 y 3.

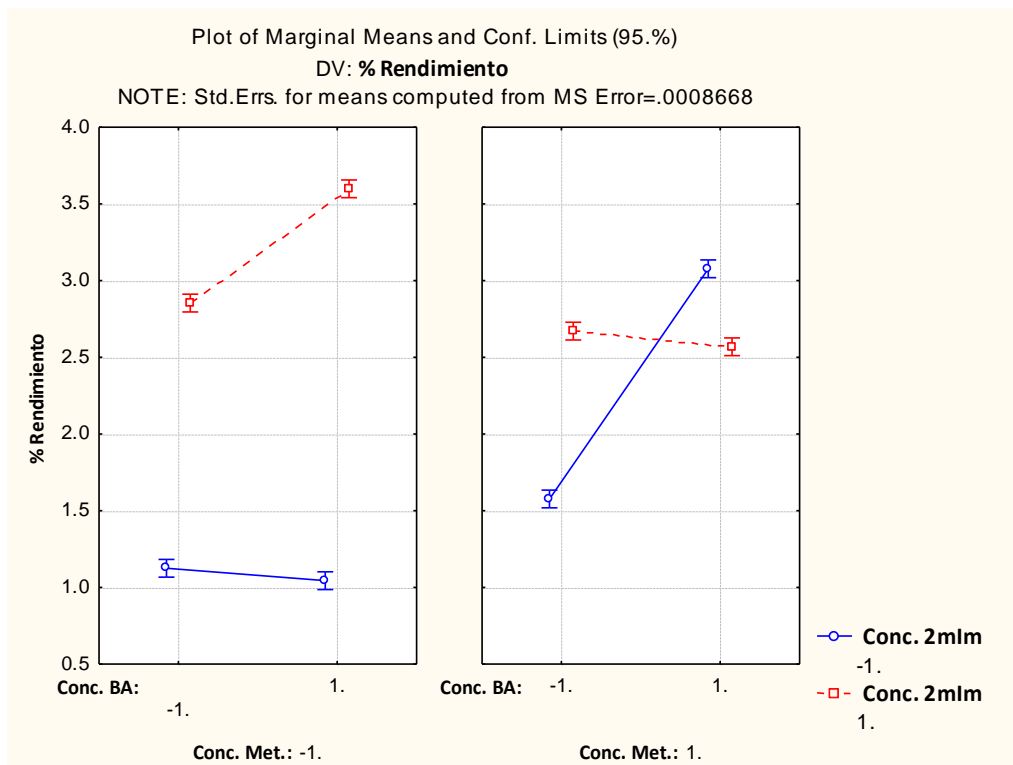


**Figura 15 Gráfica comportamiento de la respuesta con la interacción entre las variables 1 y 3**

La Figura 17 muestra el comportamiento de la respuesta con la interacción entre las variables 1 y 3, que pone de manifiesto que cuando la variable “conc. 2 Hmlm está en el nivel más alto se consigue mejor respuesta, mientras que el comportamiento de la línea azul indica que el metanol en el nivel más bajo ofrece una respuesta más alta. Sin embargo, en la gráfica de Pareto el efecto principal del metanol es significativo y positivo, indicando que éste debe ser utilizado en su nivel más alto. En ese caso debe prevalecer el comportamiento del efecto principal del metanol, utilizándolo en su nivel más alto. Además, la gráfica de la interacción muestra que no hay una diferencia tan grande en la

respuesta cuando el metanol está en su nivel más alto (línea roja), si la variable “Conc. 2 mlm” está también en su nivel más alto; en estas condiciones el metanol puede ser usado en nivel más alto sin perjudicar la respuesta, ya que no ofrece cambios acentuados.

De acuerdo con la figura siguiente (Figura 16), se puede notar que el metanol promueve un efecto de interacción con el ligando monodentado butilamina que puede afectar la respuesta.

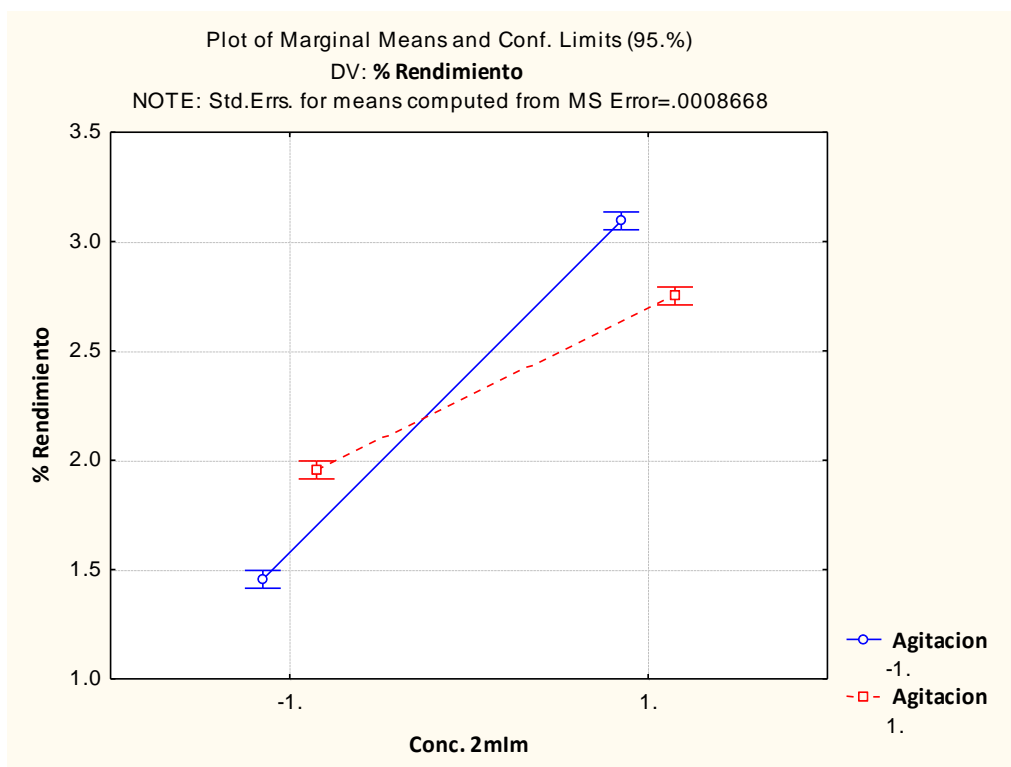


**Figura 16 Gráfica comportamiento de la respuesta con la interacción entre las variables 1 y 2**

La Figura 18 muestra el comportamiento de la interacción de tercer orden, entre las variables 1, 2 y 3. Según los datos mostrados en ambas gráficas la respuesta más favorable se obtiene con la variable “Conc. 2mlm” en su nivel más alto, el metanol en su nivel más bajo (gráfica izquierda) y la “conc. ButilAmina” en el nivel más alto.

El efecto de la variable agitación es menos significativo, pero, de acuerdo con la figura 19 y con el gráfico de Pareto, se obtiene una mejor respuesta cuando se utiliza agitación. La

figura 19 muestra además que existe un efecto de interacción entre las variables “Conc. 2 mlm” y “agitación”.



**Figura 17** Gráfica comportamiento de la respuesta con la interacción entre las variables 1 y 4

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se propone la utilización:

- 1- Concentración de 2mlm en su nivel más alto
- 2- Concentración de BA en su nivel más alto
- 3- Concentración de metanol en su nivel mediano
- 4- Sistema con agitación

Si se quisiera buscar valores críticos para estas variables se aconseja un diseño de experimentos más complejo, como la matriz Doehlert, así como estudiar el efecto del factor de la dosis añadida de nanopartículas de  $Fe_3O_4$ . En este experimento basándose en



pruebas preliminares se añadió una cantidad elevada de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para poder considerarlas en exceso.

## 6.2 Optimización de la técnica analítica para la determinación de As

### 6.2.1 Optimización y calibración del flujo de gases

A continuación, se presentan las correlaciones hechas para la calibración del flujo de gases. Las Figuras 20, 21 y 22 muestran que para los tres gases se obtuvo una muy buena correlación ( $R^2 \approx 0.98$ ) por lo que resultó confiable realizar ajustes en el rotámetro siguiendo la equivalencia obtenida.

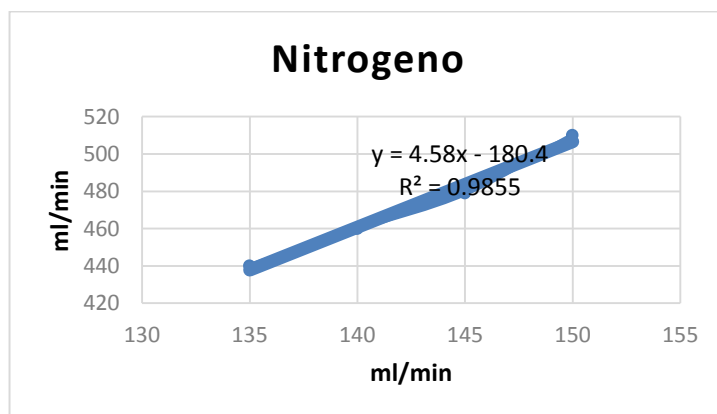
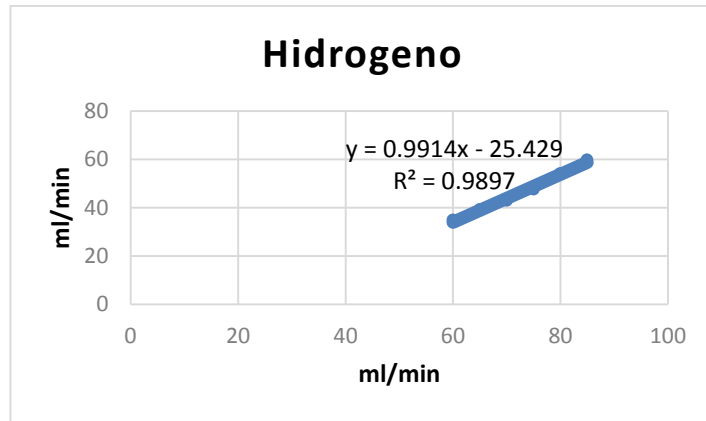
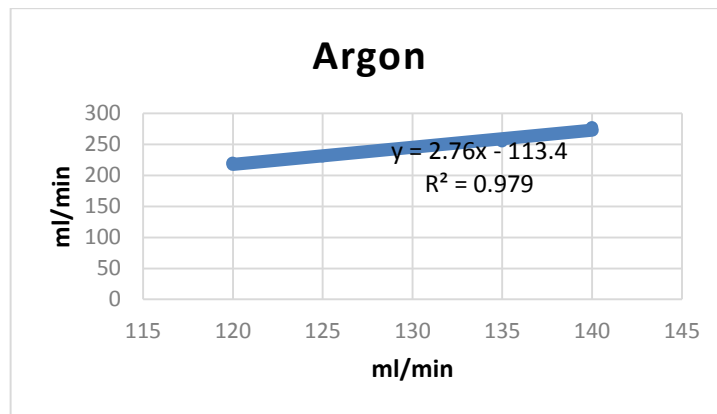


Figura 18 Calibración del flujo de gas nitrógeno

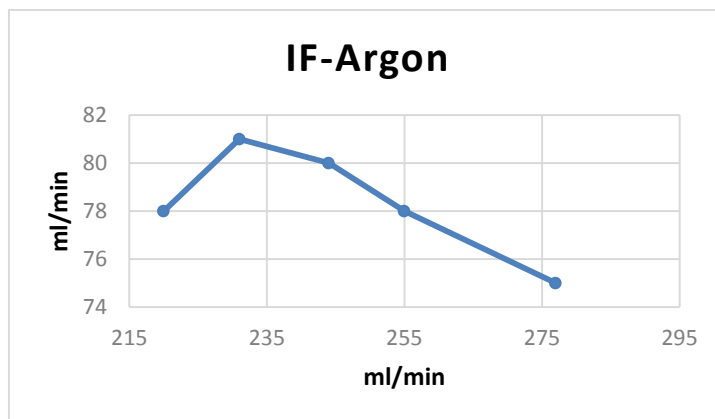


**Figura Calibración del flujo de gas hidrógeno**

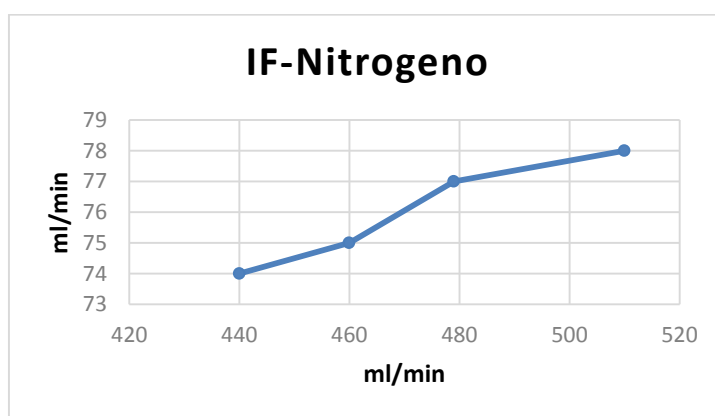


**Figura 19 Calibración del flujo de gas argón**

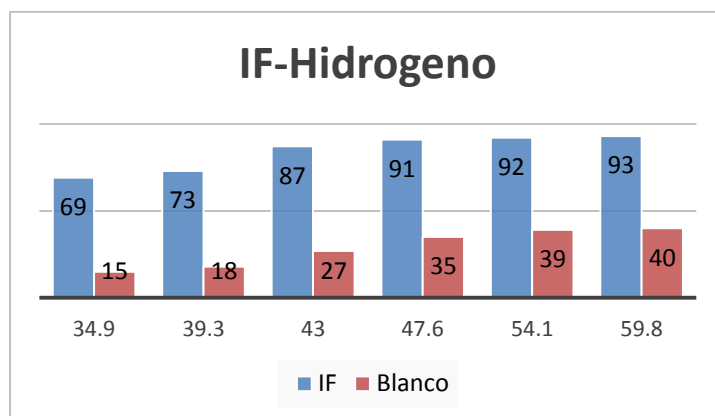
En el experimento univariante para la optimización del flujo de los gases se obtuvieron los siguientes resultados (Figuras 23, 24 y 25):



**Figura 20** Gráfica de optimización del flujo de gas argón



**Figura 21** Gráfica de optimización del flujo del gas nitrógeno



**Figura 22** Gráfica de optimización del flujo de gas hidrógeno

Según los resultados mostrados en los gráficos, los flujos óptimos serían 231 ml/min para el argón y 479 ml/min para el nitrógeno. Para el gas hidrogeno la mejor relación entre blanco y muestra se obtuvo a los 47.6 ml/min. Dichas condiciones fueron utilizadas para todas las determinaciones posteriores.

## 6.2.2 Optimización de reactivos

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los ensayos realizados según la matriz Doehlert (Tabla 13 y Figura 26). Esta matriz permitió analizar las variaciones de la Intensidad de Fluorescencia dentro de un pequeño rango en el cual se obtiene las mejores señales.

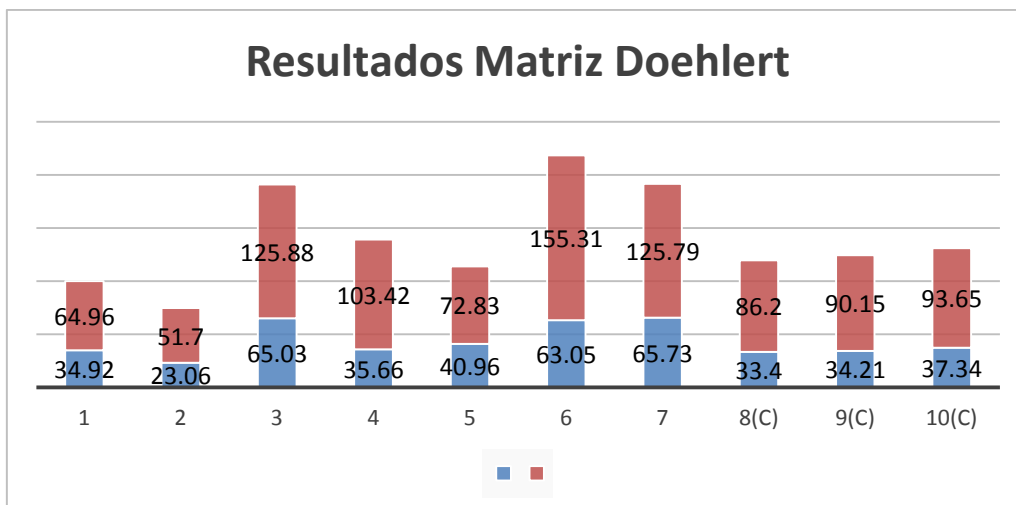
**Tabla 13 Resultados Matriz Doehlert**

<b>Variables Independientes</b>	<b>Valores reales y codificados (Niveles)</b>						
	<b>- 1</b>	<b>-</b>	<b>- 0.5</b>	<b>0</b>	<b>+ 0.5</b>	<b>+</b>	<b>+ 1</b>
		<b>0.866</b>				<b>0.866</b>	
<b>NaBH<sub>4</sub> % (w/v)</b>	0.2	-	0.25	0.3	0.35	-	0.4
<b>KI %(w/v)</b>	-	20	-	30	-	40	-

<b>Matriz Doehlert</b>					
<b>Assays</b>	<b>NaBH<sub>4</sub></b>	<b>KI</b>	<b>Blank</b>	<b>I.F</b>	
<b>1</b>	0.20	30	34.92	64.96	
<b>2</b>	0.25	20	23.06	51.70	
<b>3</b>	0.25	40	65.03	125.88	
<b>4</b>	0.3	30	35.66	103.42	
<b>5</b>	0.35	20	40.96	72.83	
<b>6</b>	0.35	40	63.05	155.31	
<b>7</b>	0.4	30	65.73	125.79	
<b>8(C)</b>	0.3	30	33.4	86.20	
<b>9(C)</b>	0.3	30	34.21	90.15	
<b>10(C)</b>	0.3	30	37.34	93.65	

Se puede asegurar que la prueba fue confiable al obtener valores muy similares para las muestras centrales, las cuales permiten confirmar la precisión y repetitividad de la técnica utilizada y del experimento.



**Figura 23** Gráfico con los resultados de Matriz Doehlert (en color rojo la señal obtenida y en color azul la señal del blanco).

Para las diferentes combinaciones se puede observar que existe un punto donde se obtiene una máxima diferencia entre blanco y muestra, éste se puede considerar el punto óptimo.

En este punto (0.35% NaBH<sub>4</sub>, 40% KI) se obtiene, además, la señal más alta para la muestra, lo que indica que la reacción de generación del hidruro tiene su mejor rendimiento en estas condiciones o muy cerca de ellas.

Este resultado va acompañado de un buen rendimiento en la reacción de pre-reducción, como se pone de manifiesto el que la concentración de KI se reduce a la mitad (20%) e igualmente lo hace la señal obtenida (72.83 de intensidad de fluorescencia).

Se observa que la señal del blanco incrementa cuando las concentraciones tienden a estar en su nivel más alto. Es conveniente que no exista un exceso de hidrógeno que incremente la señal del blanco, éste puede provenir de un exceso en la reacción debido a que no haya podido reaccionar con el analito, o del flujo de gas utilizado para la flama del atomizador. Para evitarlo es importante que la mayor cantidad de As se encuentre disponible para reaccionar. Las concentraciones óptimas encontradas fueron utilizadas en todas las determinaciones posteriores a este experimento.

#### 6.2.4 Procedimiento en *AutoAnalysis* y parámetros de operación

A continuación se presenta una Tabla resumen con los parámetros de operación utilizados para la calibración del sistema de determinación de As (Tabla 14). Estos parámetros fueron optimizados en etapas anteriores y en algunos casos fueron determinados en base a pruebas preliminares.

**Tabla 14 Parámetros operacionales**

Parámetro	As(V)	As(III)
Corriente de la lámpara	80 mVa	80 mVa
Altura del atomizador	1.2 cm	1.2 cm
Temperatura del atomizador	100 °C	100 °C
Flujo del gas argón	231 ml/min	231 ml/min
Flujo del gas nitrógeno	479 ml/min	479 ml/min
Flujo del gas hidrógeno	47.6 ml/min	47.6 ml/min
Tiempo de lectura	15 seg	15 seg
Ganancia	100	100
Tiempo de espera reacción	0	120

Estos parámetros son una base simple pero importante para obtener la mejor respuesta tanto del sistema como del instrumento usado como detector. Algunos de ellos, como la ganancia y el tiempo de lectura, fueron determinados durante la programación del procedimiento en el software *AutoAnalysis*. Este procedimiento permitió el control de todo el sistema con el fin de automatizar desde la toma de muestra hasta la lectura y recopilación de la señal.

Se realizaron dos procedimientos distintos, uno para cada especie a determinar. La principal diferencia entre ambos recae en la necesidad de pre-reducir la muestra para determinar el As (V), esto conlleva una etapa más en el procedimiento durante el tiempo necesario para asegurar la reducción.

A continuación se muestran, en las Tablas 15 y 16, las etapas de las que se componen cada uno de los procedimientos utilizados para la determinación de As (V) y As (III), respectivamente.

**Tabla 15 Procedimiento para la determinación de As (V)**

INSTRUMENTOS	MANDO
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Dispensar 2.000 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off 8-Off ]. Modo Exclusivo
Lazo	COMENZAR: muestra
Espera	Espera a que el usuario ingrese: <<...>>. Botón Normal
Comentarios	Llena capilar de la muestra
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Recoger 0.400ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1-Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off 8-Off]. Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Dispensar 0.900 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off 8-Off ]. Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Recoger 0.500ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1-Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off 8-Off] . Modo Exclusivo
Lazo	COMENZAR: Lectura
PSA Escalibar (0x390)	Haga un espacio en blanco (Establecer cero)
Comentarios	Toma de muestra
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Recoger 0.750ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1-Off 2-Off 3-Off 4-Off 6-Off 8-Off] . Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Recoger 1.000ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1-Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off 8-Off] . Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Dispensar 1.050 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 6-Off 8-Off ]. Modo Exclusivo
Espera	Espera 25 segundos
PSA Escalibar (0x390)	Mida cada 0,50 segundos. Ganancia=100
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Dispensar 1.500 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off 8-Off ]. Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Recoger 0.800ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1-Off 2-Off 3-Off 4-Off 6-Off 8-Off] . Modo Exclusivo
Espera	Espera 15 segundos
PSA Escalibar (0x390)	Detener Medida
Ciclo	END: Repetir 3 veces desde la lectura
Espera	Espera a que el usuario ingrese: <<...>>. Botón Normal
Comentarios	Limpieza tuberías
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Dispensar 0.500 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1-Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off 8-Off ]. Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Recoger 1.000ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1-Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off 8-Off] . Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Dispensar 1.000 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off 8-Off ]. Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Recoger 0.500ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales



	[ 1-Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off 8-Off] . Modo Exclusivo
Espere	Espere a que el usuario ingresé: <<...>>. Botón si y no. Almacenar en <<muestra>>
Ciclo	END: Repetir mientras muestra=1 repetir desde la muestra
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Cebado y recoger a 30.000ml/min con cabezales [1-Off 2-Off 3.Off 4-Off 5-Off 6-Off 8-Off]). Modo Exclusivo

**Tabla 16 Procedimiento para la determinación de As (III)**

INSTRUMENTOS	MANDO
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Dispensar 1.000 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off]. Modo exclusivo
Lazo	COMIENZA: Muestra
<b>Espere</b>	<b>Espere a que el usuario ingrese: &lt;&lt;...&gt;&gt;. Botón Normal</b>
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Recoger 0.400 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off]. Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Dispensar 0.900 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off]. Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Dispensar 1.000 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off]. Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Recoger 1.500 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off]. Modo Exclusivo
Lazo	COMIENZA: Lectura
PSA Escalibar (0x390)	Haga un espacio en blanco (establecer cero)
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Recoger 1.000ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off]. Modo Exclusivo
PSA Escalibar (0x390)	Mide cada 0,50 segundos. Ganancia =100
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Dispensar 2.500 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off]. Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Recoger 1.500 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off]. Modo Exclusivo
<b>Espere</b>	<b>Espere 20 segundos</b>
PSA Escalibar (0x390)	Detener medida
Lazo	END: Repetir 3 veces desde la lectura
<b>Espere</b>	<b>Espere a que el usuario ingrese: &lt;&lt;...&gt;&gt;. Botón Normal</b>
Automático Multijeringa Ch: 1, Pos:	(Dispensar 1.000 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off]. Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Recoger 1.500 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off]. Modo Exclusivo
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Dispensar 2.000 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off]. Modo Exclusivo

Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Recoger 1.500 ml (Bureta 1) a 20.000 mL/min con cabezales [ 1- Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off]. Modo Exclusivo
<b>Espera</b>	<b>Espera a que el usuario ingrese: &lt;&lt;...&gt;&gt;. Botón Normal</b>
Lazo	END: Repite mientras Muestra=1 repetición de la muestra
Automático Multijeringa a Ch: 1, Pos:	(Cabezado en recoger a 30.000mL/min con cabezales [1-Off 2-Off 3-Off 4-Off 5-Off 6-Off]. Modo Exclusivo

Como se puede observar, el volumen de muestra utilizado en ambos procedimientos no es el mismo. Debido al diámetro y longitud del bucle de reacción de pre-reducción, se hace necesario reducir el volumen de muestra para controlar con mayor facilidad la movilidad de la muestra en el sistema de determinación de As total sin perder intensidad en la señal y obtener un ensanchamiento en el pico de la muestra.

### 6.2.3 Parámetros analíticos del sistema MSFIA-HG-AFS

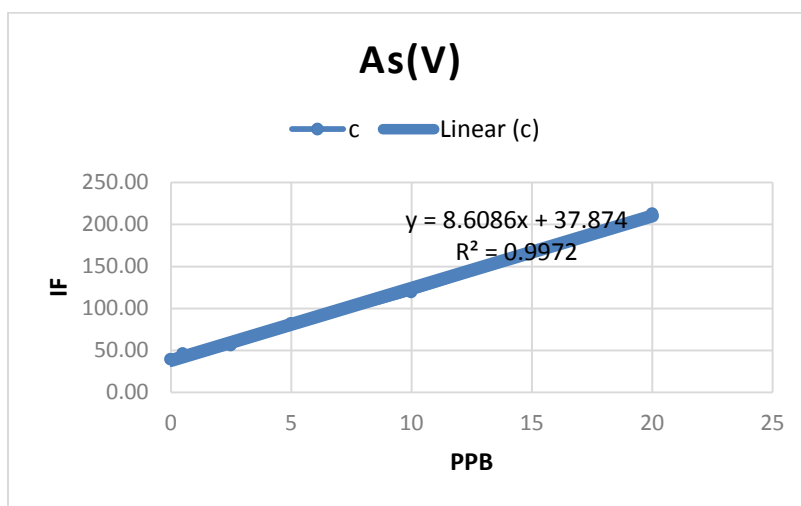
Una vez hecha la optimización de las variables, se continuó con los ensayos para obtener los parámetros analíticos del método seleccionado. Los parámetros a determinar fueron los siguientes: límite detección, límite de cuantificación, rango lineal, sensibilidad, repetitividad.

Para la obtención de las respectivas rectas de calibración de cada especie de As se prepararon, a partir de una disolución estándar, disoluciones de concentraciones de 0.5 a 20 µg/L. La inyección al sistema se realizó de forma ascendente en relación a la concentración. Se utilizaron 5 disoluciones de patrones diferentes (n= 5) para cubrir el rango de ambas muestras. Para determinar la calidad del ajuste de las rectas se utilizó el coeficiente de determinación o coeficiente de correlación lineal. A partir de las rectas obtenidas fueron determinados los parámetros correspondientes.

A continuación se presenta, en la tablas 17 y 18 y en las Figuras 27 y 28, los resultados obtenidos:

**Tabla 17 Datos de calibración para optimización del método analítico utilizado para la determinación de As (V)**

Muestra	1	2	3	Promedio	Desv. Est.
0	38.57	39.71	38.66	38.98	0.63
0.5	40.98	50.17	47.31	46.16	4.70
2.5	59.59	52.01	55.63	55.75	3.79
5	82.74	77.71	84.74	81.73	3.62
10	126.72	118.80	111.97	119.16	7.38
20	211.18	215.20	211.41	212.60	2.26

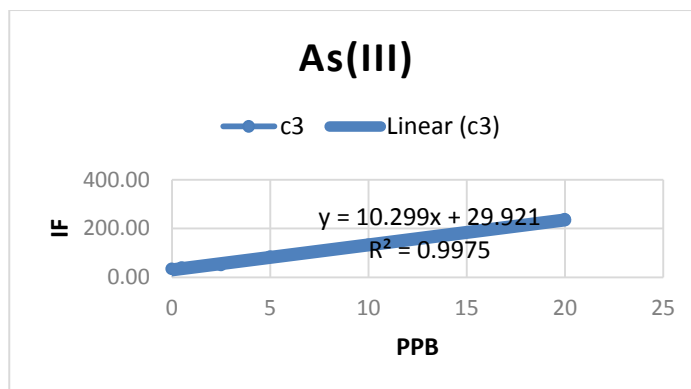


**Figura 24 Recta de calibrado para As (V)**

Para la determinación de As (V) se obtuvo un coeficiente de regresión de 0.9972, lo que confirma la precisión del sistema y asegura que se puede trabajar en el rango de 0 a 20  $\mu\text{g/L}$  de manera lineal.

**Tabla 18 Datos de calibración para optimización del método analítico utilizado para la determinación de As (III)**

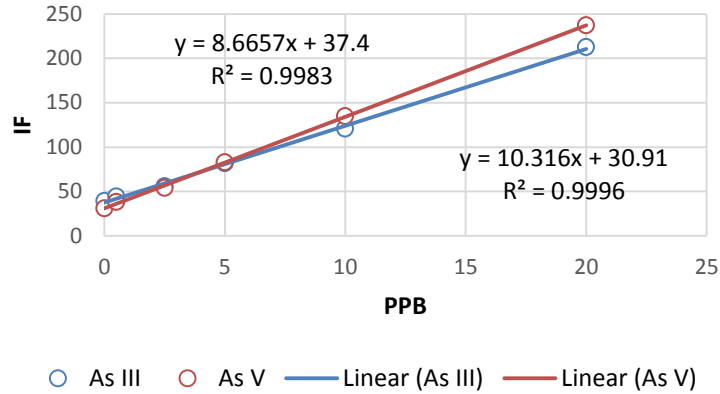
Muestra	1	2	3	Promedio	Desv. Est.
0	33.07	34.35	33.95	33.12	1.79
0.5	35.41	37.98	40.90	38.10	2.75
2.5	44.95	53.77	46.73	48.48	4.66
5	75.13	79.26	93.48	82.62	9.63
10	131.89	137.57	124.64	131.37	6.48
20	241.90	233.00	236.67	237.19	4.47



**Figura 25 Recta de calibrado para As (III)**

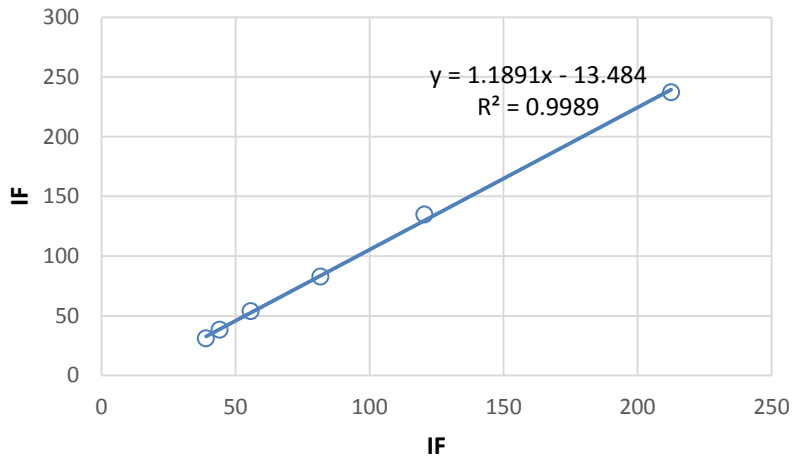
De igual manera, también en el caso de la recta de calibración de As (III) se obtuvo un buen coeficiente de correlación  $R^2 = 0.9975$  por lo que dentro de este rango se puede trabajar de manera lineal. Cabe resaltar que tanto con el instrumento como con el detector utilizados, así como con la técnica analítica en sí, se han logrado rangos lineales de trabajo más amplios a este sin mayores complicaciones. El rango fijado en este trabajo no tiene como objetivo alcanzar el mayor rango lineal sino un rango que nos permita trabajar dentro de las concentraciones que serán utilizadas posteriormente y que como propósito tienden a ser más pequeñas ya que suelen representar un reto mayor.

En la Figura 29 se muestra una comparativa de las rectas de calibrado obtenidas para ambas muestras. Se puede observar que hasta una concentración de aproximadamente  $10 \mu\text{g/L}$ , las líneas se corresponden casi por completo y que, a pesar de que superada dicha concentración, empiezan a separarse, ninguna de las dos rectas pierde la linealidad en el rango estudiado.



**Figura 26** Grafica de comparación de las rectas de calibración obtenidas para As (III) y As (V)

Por último, se analizó la relación que guardan las señales obtenidas para ambas especies (Figura 30), pudiéndose confirmar la correspondencia que tienen entre sí. Esto indica que, para ambas especies, el incremento en la señal cuando la concentración aumenta es proporcional entre sí, lo que corrobora la fiabilidad del sistema utilizado.



**Figura 27** Grafica de correlación lineal entre ambas rectas

A continuación se presentan las tablas resúmenes (Tabla 19 y Tabla 20) con los parámetros analíticos obtenidos para cada especie:

**Tabla 19 Parámetros analíticos obtenidos para la determinación de As (V)**

<b>Parámetro</b>	<b>Resultado</b>
Rango lineal	0-20 µg/L
Ecuación de la recta	$y=8.6086x + 37.874$
Coefficiente de correlación	$R^2 = 0.9972$
Límite de detección	0.22 µg/L
Límite de cuantificación	0.74 µg/L
<b>Desviación estándar (10 µg/L)</b>	2.5
Frecuencia de muestreo	12 muestras / hora

**Tabla 20 Parámetros analíticos obtenidos para la determinación de As (III)**

<b>Parámetro</b>	<b>Resultado</b>
Rango lineal	0-20 µg/L
Ecuación de la recta	$y = 10.299x + 29.921$
Coefficiente de correlación	$R^2 = 0.9975$
Límite de detección	0.19 µg/L
Límite de cuantificación	0.64 µg/L
<b>Desviación estándar (10 µg/L)</b>	1.88
Frecuencia de muestreo	20 muestras / hora

## **6.3 Caracterización de materiales**

### **6.3.1 Difracción de rayos X**

En la figura 31 se muestran algunos de los difractogramas obtenidos junto uno de los disponibles en bibliografía (Zhang et al. 2013). Como se puede observar tanto en la figura 31 como en el resto de difractogramas recogidos en el anexo (figuras A1-A21), todos los difractogramas obtenidos presentaron los picos correspondientes a la estructura tipo ZIF-8, lo que demuestra la obtención, en todos los casos, de la red metalo-orgánica. Sin embargo, las diferencias observadas, en cuanto a intensidad y ancho de los picos, entre los difractogramas de las distintas muestras reflejan la existencia de una gran diversidad en cuanto a cristalinidad y tamaño de partícula entre las diversas muestras preparadas (Park et al. 2006). Los difractogramas no presentan, sin embargo, los máximos de difracción correspondientes al  $Fe_3O_4$ ; aunque su presencia pudo ser confirmada por otras técnicas de caracterización.

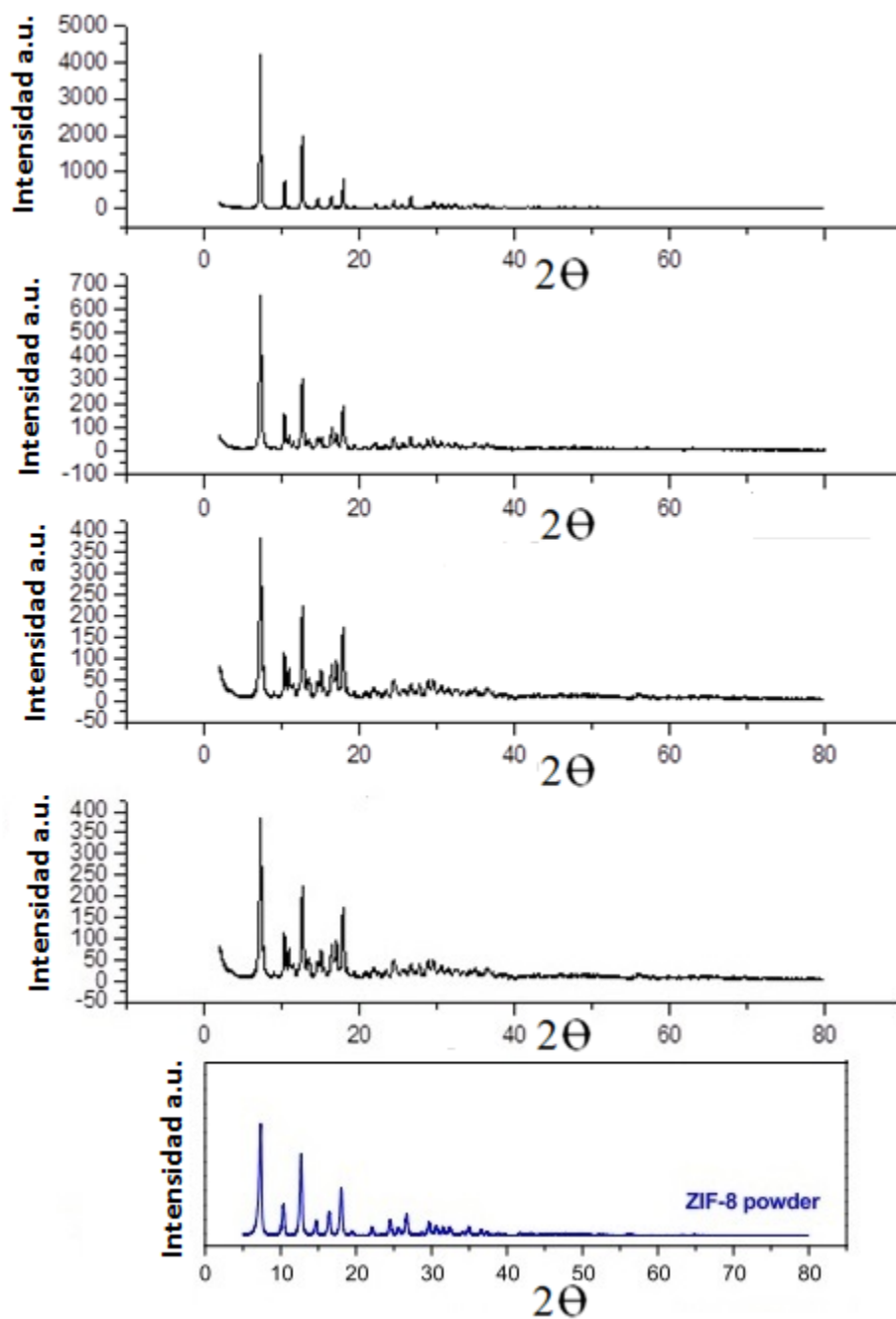
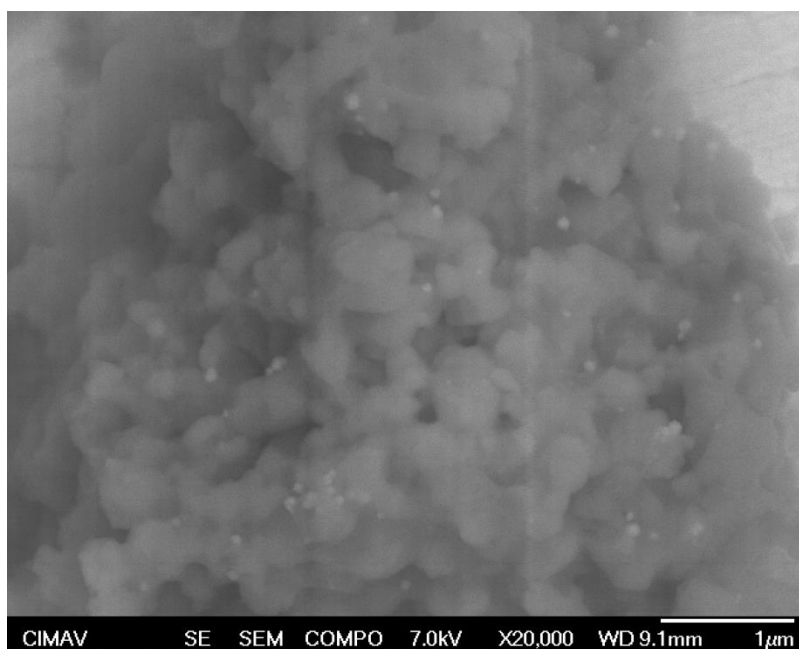


Figura 28 Difractograma (radiación  $\text{CuK}\alpha$ ) de cuatro de las muestras preparadas (2, 11, 17, 22). A modo de comparación se muestra el difractograma publicado por (Zhang et al. 2013).



### 6.3.2 Microscopía electrónica de barrido SEM

La morfología de las muestras sintetizadas se examinó mediante microscopía electrónica de barrido. En la figura 29 se muestra una micrografía electrónica de una de los materiales preparados mientras que las correspondientes al resto se recogen en el anexo (figuras A22-A52). Se puede observar que, en todos los casos, las muestras están formadas por agregados de partículas irregulares de diferentes tamaños. El análisis mediante microscopía electrónica de barrido permitió determinar además la presencia de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en la superficie de los cristales, que se confirmó mediante la realización del análisis elemental de las muestras con EDAX. Las figuras muestran además que las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no se distribuyen de forma homogénea sobre la superficie del material y su concentración varía de una muestra a otra. En cualquier caso, todas las muestras presentaron la suficiente saturación magnética para ser manipuladas por medio de un imán de neodimio de 1.2 tesla.



**Figura 29** *Micrografía SEM de la muestra 18 de ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nota: Las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se pueden apreciar como pequeños puntos blancos*

### 6.3.3 Termogravimetría (TGA)

Con el objetivo de estudiar la estabilidad térmica de los materiales preparados se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de una de las muestras preparadas (Figura 30), suponiendo que el comportamiento de las demás sería similar. En la figura puede observar una primera pérdida de peso probablemente debida a la pérdida de las moléculas de disolvente presentes en la muestra. Seguidamente, entre los 250 °C y los 600 °C se produce una pérdida gradual de peso, que se puede atribuir a la combustión del ligando. Este análisis fue utilizado para determinar la temperatura máxima a la que se puede calentar el material y dicha información fue, a su vez, usada para elegir el tratamiento a realizar antes de la obtención de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

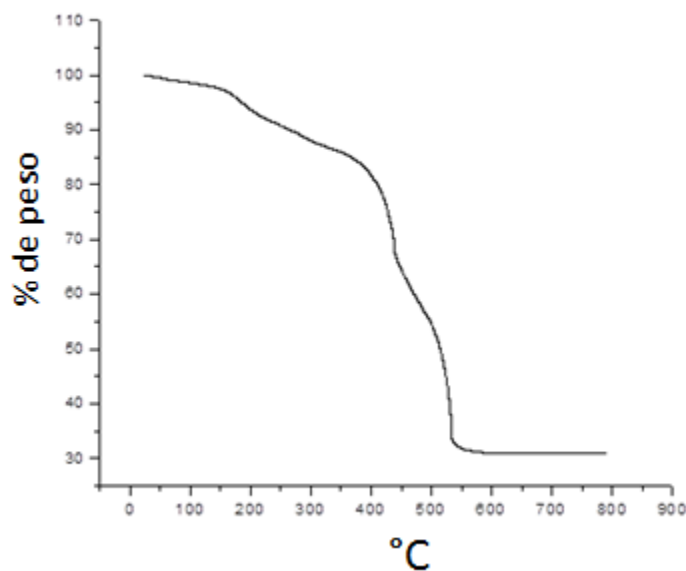
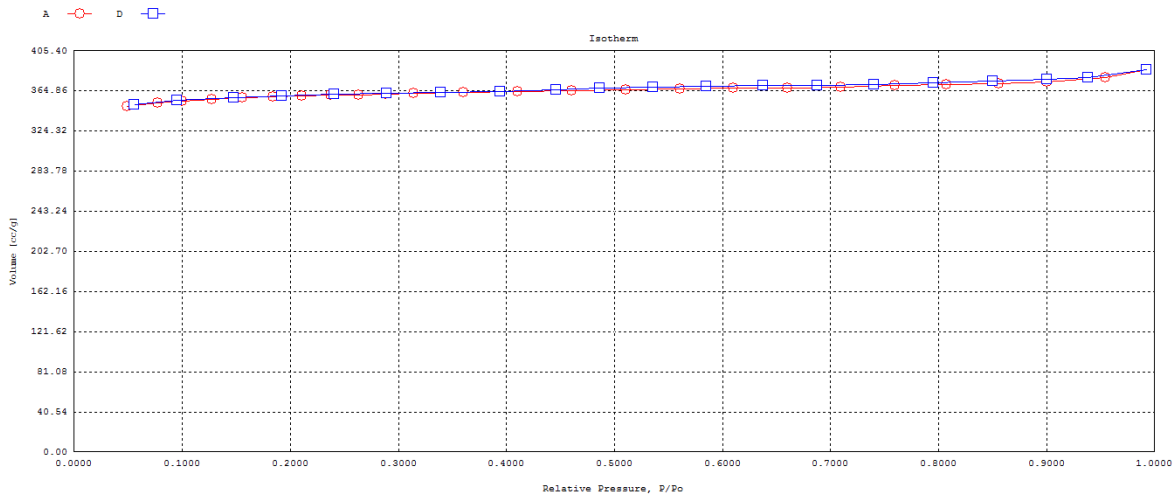


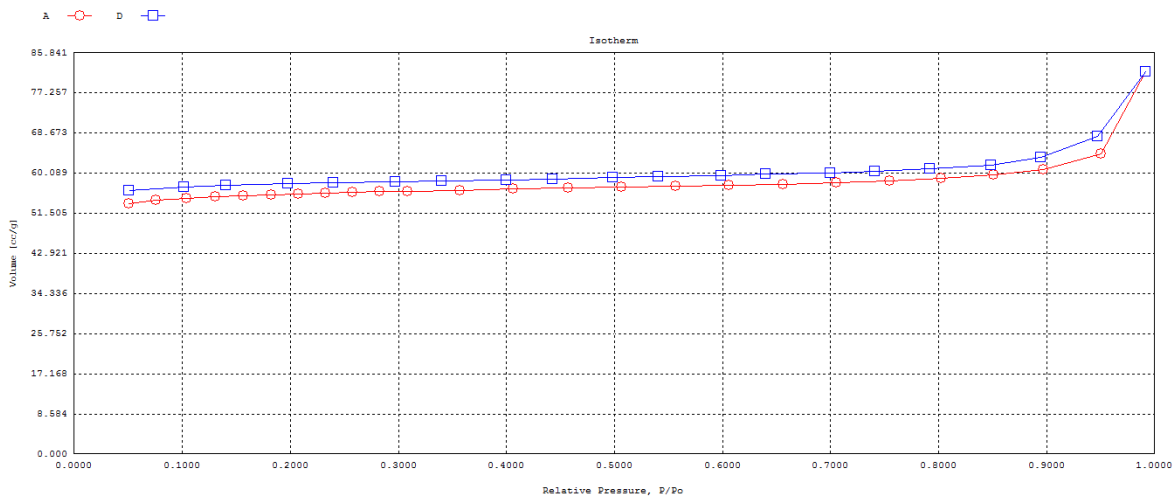
Figura 30 Termograma de la muestra 2

### 6.3.4 Análisis de adsorción-desorción de nitrógeno y determinación del área superficial

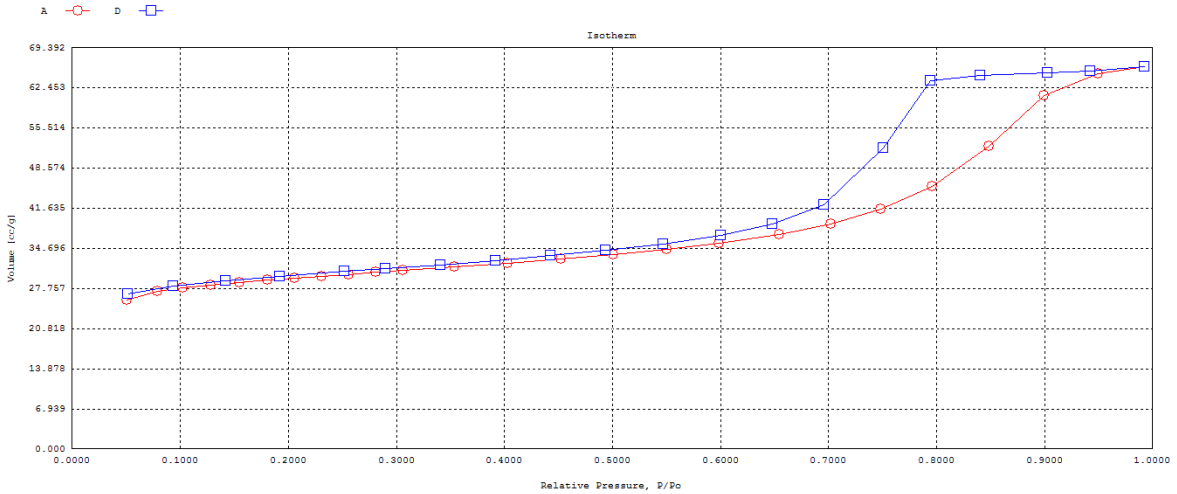
En las figuras 30 a la 33 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de algunos de los materiales preparados. El resto se recogen en el anexo (figuras A53 A A63). Los valores de volumen de poros y área superficial obtenidos para algunas de las muestras a partir del análisis de dichas isothermas se recogen en la tabla 21.



**Figura 31** Isotherma de absorción de nitrógeno muestra #2



**Figura 32** Isotherma de la muestra #4



**Figura 33 Isotherma de la muestra #3**

A modo de comparación se incluyen también algunos valores de área superficial publicados para el ZIF-8 así como para materiales híbridos ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Tabla 21 Volumen de poros y superficie específica de algunos de los materiales preparados y de materiales análogos extraídos de la bibliografía**

Muestra	Volumen promedio de poros cc/g	Area Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)
2	0.109	2.39E+02
3	0.122	1.08E+02
4	0.048	1.82E+02
7	0.290	7.85E+02
8	0.026	4.86E+01
11	0.269	7.39E+02
15	0.076	2.07E+02
18	0.069	6.24E+01
20	0.162	5.53E+02
ZIF-8 puro	0.443	1.20E+03
T	0.068	1.95E+02

**Tabla 22 Comparación resultados BET**

Material	Área Superficial (m <sup>2</sup> *g <sup>-1</sup> )	Referencia
Zif-8	1549	(Lee et al. 2015)
Zif-8	1617	(Cravillon et al. 2011)
Zif-8	1346	Este trabajo
ZIF-8@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	430.9	(Zhang et al. 2013)

Se puede observar que el área superficial del ZIF-8 puro, en ausencia de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, obtenido en este trabajo es similar a la reportada por otros autores, mientras que, en el caso de la preparación en presencia de nanopartículas de magnetita, el área superficial varía bastante de una muestra a otra, encontrándose tanto valores por encima como por debajo del publicado por Zhang et al. (2013), aunque, en todos los casos, dicho valor es inferior al del ZIF-8 puro. Este último resultado es lógico dado que las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> encapsuladas añaden masa pero no área superficial al material preparado de ahí que el área por gramo de muestra disminuya en el caso de los materiales híbridos con respecto a la red metalo-orgánica pura.

En cuanto a las isotermas de adsorción-desorción se observan diferencias de unas muestras a otras que ponen de manifiesto la influencia del método de preparación en la textura del material obtenido. Así, por ejemplo, la muestra #2 (figura 30) presenta una isoterma tipo I típica de materiales fundamentalmente microporosos, mientras que las isotermas de otras muestras como la #3 o la #4, presentan aumentos en la cantidad de nitrógeno adsorbido a altas presiones o bucles de histéresis que sugieren la presencia de poros de tamaño más grande, principalmente, mesoporos. Estas diferencias en cuanto a la porosidad pueden ser importantes de cara a la aplicación de estos materiales como adsorbentes.

## 6.4 Extracción en batch de arsénico

A continuación se presenta la tabla con los resultados de la pruebas de extracción de arsénico (Tabla 23). Los resultados presentados fueron obtenidos tras 1 y 8 horas de tiempo de contacto.

**Tabla 23 Resultados de extracciones en batch**

No. De corrida	8 h	1 h
1	98.18	51.67
2	99.90	52.58
3	99.98	52.62
4	89.72	47.22
5	99.81	52.53
6	97.75	51.45
7	99.36	52.29
8	69.50	32.36
9	96.15	50.60
10	99.98	52.62
11	99.15	52.18
12	98.69	51.94
13	85.78	45.15
14	98.84	52.02
15	94.48	49.72
16	98.69	51.94
17	72.88	38.36
18	75.64	39.81
19	99.94	52.60
20	97.00	51.05
21	90.91	47.84
22	85.33	44.91

Se obtuvo una tasa de extracción de 103 mg As/g para la extracción con exceso de analito, valor que es similar al publicado por Liu et al. (2015) (Tabla 24).

**Tabla 24 Resultados extracción batch con exceso de As**

	<b>Tasa de Adsorción (mg As/g)</b>	<b>Referencia</b>
<b>1</b>	122	(Liu et al. 2015)
<b>2</b>	108	(Liu et al. 2015)
<b>3</b>	107	(Liu et al. 2015)
<b>4</b>	49.49	(Jian et al. 2015)
<b>5</b>	103	Este trabajo

En los experimentos se puede observar que existe una diferencia significativa entre algunas de las muestras. Estas diferencias se hacen más notables cuando el tiempo de contacto es de 1 h.

Analizando estos resultados junto con los obtenidos en la caracterización textural de las muestras, se puede concluir que el factor que más afecta al desempeño de los materiales preparados es el volumen de poro. Así, las muestras 2, 3, 7, 11, 20, que son las que presentan los mayores volúmenes de poro, son también las que muestran un mejor desempeño en la adsorción de arsénico, mientras que muestras como la número 8, que presenta tanto un área superficial como un volumen de poros bajos, muestran el menor desempeño en la adsorción de arsénico.

A continuación se presenta una tabla resumen de los valores obtenidos tanto en la caracterización de las muestras obtenidas como de su desempeño en adsorción de As en los experimentos planteados.

**Tabla 25 Resumen de valores obtenidos en la caracterización de muestras y del desempeño de muestras en la extracción de As**

<b>No. De corrida</b>	<b>Adsorción a 8 h</b>	<b>Adsorción a 1 h</b>	<b>Rendimiento de la síntesis</b>	<b>Área superficial</b>	<b>Volumen de poros</b>
<b>1</b>	98.18	51.67	1.47		
<b>2</b>	99.90	52.58	3.08	2.39E+02	0.109
<b>3</b>	99.98	52.62	1.36	1.08E+02	0.122
<b>4</b>	89.72	47.22	1.49	1.82E+02	0.048
<b>5</b>	99.81	52.53	2.32		
<b>6</b>	97.75	51.45	1.07		
<b>7</b>	99.36	52.29	0.73	7.85E+02	0.290
<b>8</b>	69.50	32.36	2.80	4.86E+01	0.026
<b>9</b>	96.15	50.60	1.67		
<b>10</b>	99.98	52.62	0.83		
<b>11</b>	99.15	52.18	3.07	7.39E+02	0.269
<b>12</b>	98.69	51.94	2.67		
<b>13</b>	85.78	45.15	2.67		
<b>14</b>	98.84	52.02	3.08		
<b>15</b>	94.48	49.72	1.18	2.07E+02	0.076
<b>16</b>	98.69	51.94	1.29		
<b>17</b>	72.88	38.36	2.46		
<b>18</b>	75.64	39.81	4.13	6.24E+01	0.069
<b>19</b>	99.94	52.60	1.30		
<b>20</b>	97.00	51.05	2.68	5.53E+02	0.162
<b>21</b>	90.91	47.84	1.12		
<b>22</b>	85.33	44.91	2.91		



## 7 CONCLUSIONES

En este trabajo se ha optimizado un método para la síntesis de cristales porosos magnéticos. Para ello se variaron las concentraciones de los reactivos precursores, obteniéndose en todos los casos materiales híbridos ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, con una distribución de las nanopartículas magnéticas adecuada que permite y facilita la manipulación del material, aunque con características distintas especialmente en lo relativo a su superficie específica y porosidad.

Los resultados han mostrado también que, en función de las condiciones de síntesis, varía la cantidad de nanopartículas obtenidas. No todas las muestras para los que se obtuvieron los mejores rendimientos tuvieron el mejor desempeño en la extracción de arsénico pero sí las que presentaron los mejores desempeños están entre las que se obtuvieron con mejores rendimientos.

Las pruebas de adsorción realizadas han demostrado la existencia de una correlación entre el volumen de poro, y la capacidad de adsorción de arsénico del material, de manera que las muestras con mayor volumen de poros son las que muestran un mejor desempeño en la extracción del arsénico. El área superficial también parece presentar una relación con la capacidad de extracción de arsénico, sin embargo, entre las muestras que presentaron un buen porcentaje de extracción (>98%) existe una diferencia significativa (hasta 400 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup>) de área superficial por lo que su influencia parecer ser menor. Es en las muestras con pobre desempeño donde se aprecia que todas presentan tanto las áreas como los volúmenes de poros más bajos.

Los experimentos de extracción han permitido así establecer que, aunque todos los materiales preparados son buenos adsorbentes del As, bajo condiciones específicas, como en las que se pretende utilizar el material, sí existe una diferencia significativa entre ellos dependiendo de las condiciones de síntesis utilizadas. Esta diferencia podría ser relevante para mejorar las prestaciones del material en su uso en sistemas en línea, ya que se podría

reducir el tiempo de contacto o mejorar la tasa de pre-concentración y obtener mejores límites de detección.

## 8 BIBLIOGRAFÍA

- Belkhiri, L. et al., 2017. Evaluation of potential health risk of heavy metals in groundwater using the integration of indicator kriging and multivariate statistical methods. *Groundwater for Sustainable Development*, 4, pp.12–22.
- Bings, N.H., Bogaerts, A. & Broekaert, J.A.C., 2010. Atomic spectroscopy: A review. *Analytical Chemistry*, 82(12), pp.4653–4681.
- Bustamante, E.L., Fernández, J.L. & Zamaro, J.M., 2014. Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 424, pp.37–43. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.014>.
- Caldas, L.F.S. et al., 2011. Multivariate optimization of a spectrophotometric method for copper determination in Brazilian sugar-cane spirits using the Doehlert design. *Microchemical Journal*, 99(1), pp.118–124. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2011.04.008>.
- Chen, B. et al., 2014. A cost-effective method for the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 materials from stoichiometric precursors via aqueous ammonia modulation at room temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 193, pp.7–14. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.006>.
- Choong, T.S.Y. et al., 2007. Arsenic toxicity , health hazards and removal techniques from water : an overview. 217, pp.139–166.
- Chowdhury, S. et al., 2016. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of The Total Environment*, 569, pp.476–488.
- Cravillon, J. et al., 2011. Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: Insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering. *Chemistry of Materials*, 23(8), pp.2130–2141.
- Diring, S. et al., 2010. Controlled multiscale synthesis of porous coordination polymer in nano/micro regimes. *Chemistry of Materials*, 22(16), pp.4531–4538.
- Duker, A.A., Carranza, E.J.M. & Hale, M., 2005. Arsenic geochemistry and health. *Environment International*, 31(5), pp.631–641.
- Edwin Raj, R. & Daniel, B.S.S., 2011. Customization of closed-cell aluminum foam properties using design of experiments. *Materials Science and Engineering A*, 528(4–5), pp.2067–2075. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.11.035>.
- Estela, J.M. & Cerdà, V., 2005. Flow analysis techniques for phosphorus: An overview. *Talanta*, 66, pp.307–331.
- Furukawa, H. et al., 2013. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, 341, p.974. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23990564>.

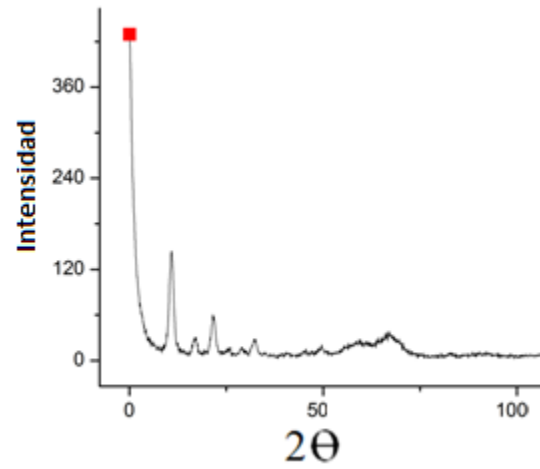
- Gross, A.F., Sherman, E. & Vajo, J.J., 2012. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidazolate frameworks. *Dalton Transactions*, 41(18), p.5458.
- He, M. et al., 2014. Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 184, pp.55–60. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.003>.
- Hung, D.Q., Nekrassova, O. & Compton, R.G., 2004. Analytical methods for inorganic arsenic in water : a review. 64, pp.269–277.
- Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68, pp.167–182.
- Jian, M. et al., 2015. Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 465, pp.67–76. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.10.023>.
- Jung, B.K. et al., 2015. Adsorptive removal of p -arsanilic acid from water using mesoporous zeolitic imidazolate framework-8. *Chemical Engineering Journal*, 267, pp.9–15. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.093>.
- Laborda, F. et al., 2002. Hydride generation in analytical chemistry and nascent hydrogen: When is it going to be over? *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 57(4), pp.797–802.
- Lata, S. & Samadder, S.R., 2016. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. *Journal of Environmental Management*, 166, pp.387–406. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.039>.
- Le, X.-C., Cullen, W.R. & Reimer, K.J., 1994. Effect of cysteine on the speciation of arsenic by using hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 285(3), pp.277–285. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0003267094800669>.
- Leal, L.O., Forteza, R. & Cerdà, V., 2006. Speciation analysis of inorganic arsenic by a multisyringe flow injection system with hydride generation-atomic fluorescence spectrometric detection. *Talanta*, 69(2), pp.500–508. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914005006995> [Accessed December 28, 2015].
- Lee, Y.R. et al., 2015. ZIF-8: A comparison of synthesis methods. *Chemical Engineering Journal*, 271, pp.276–280. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.094>.
- Li, J. et al., 2014. Zeolitic Imidazolate Framework - 8 with High Efficiency in Trace Arsenate Adsorption and Removal from Water.
- Li, J., Sculley, J. & Zhou, H., 2012. Metal À Organic Frameworks for Separations. pp.869–932.
- Liu, B. et al., 2015. Highly efficient removal of arsenic(III) from aqueous solution by zeolitic imidazolate frameworks with different morphology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 481, pp.358–366. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775715300261>.

- Lu, G. et al., 2012. Imparting functionality to a metal–organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation. *Nature Chemistry*, 4, pp.310–316.
- Lundstedt, T. et al., 1998. Experimental design and optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42(1–2), pp.3–40.
- Mandal, B.K. & Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: A review. *Talanta*, 58(1), pp.201–235.
- Nazari, A.M., Radzinski, R. & Ghahreman, A., 2016. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic. *Hydrometallurgy*, Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.011>.
- Olson, J.O.F.H., 1998. Reproductive Toxicology Review An Assessment of the Developmental Toxicity Of Inorganic Arsenic. 12(4), pp.385–433.
- Park, K.S. et al., 2006. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(27), pp.10186–10191.
- Pons, C., Forteza, R. & Cerdà, V., 2005. Multi-pumping flow system for the determination, solid-phase extraction and speciation analysis of iron. *Analytica Chimica Acta*, 550(1–2), pp.33–39.
- Sánchez-Rodas, D. et al., 2010. Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(7), p.933. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b917755h>.
- Sarkar, A. & Paul, B., 2016. The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review. *Chemosphere*, 158, pp.37–49. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.043>.
- Smedley, P.L. & Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), pp.517–568.
- Tanaka, S. et al., 2012. Size-controlled Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Crystals in an Aqueous System at Room Temperature. *Chemistry Letters*, 41(10), pp.1337–1339.
- Tchounwou, P.B. et al., 2012. Heavy metals toxicity and the environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101, pp.133–164. Available at: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77950880787&partnerID=tZOtx3y1>.
- Wu, Y.-N. et al., 2014. Amino acid assisted templating synthesis of hierarchical zeolitic imidazolate framework-8 for efficient arsenate removal. *Nanoscale*, 6, pp.1105–1112. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24296611>.
- Zhang, L. et al., 2015. Review of arsenic geochemical characteristics and its significance on arsenic pollution studies in karst groundwater, Southwest China. *Applied Geochemistry*, pp.1–9. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.05.014>.
- Zhang, T. et al., 2013. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-8 magnetic core-shell microspheres and their

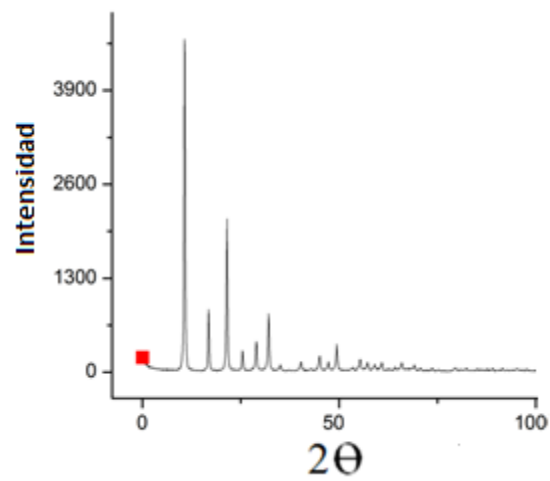
potential application in a capillary microreactor. *Chemical Engineering Journal*, 228, pp.398–404. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.020>.

## 9 ANEXOS

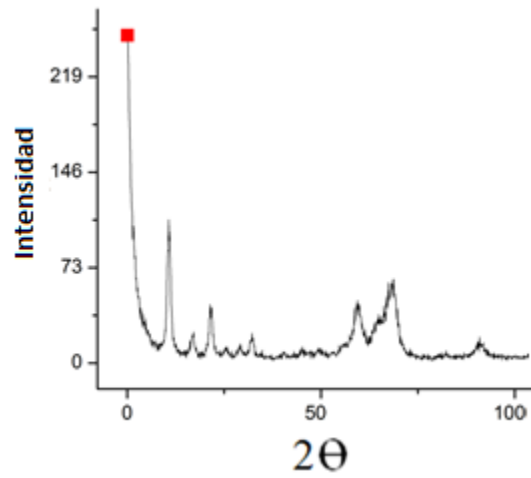
### 9.1 Anexo I: Difractogramas de rayos X (radiación CuK $\alpha$ )



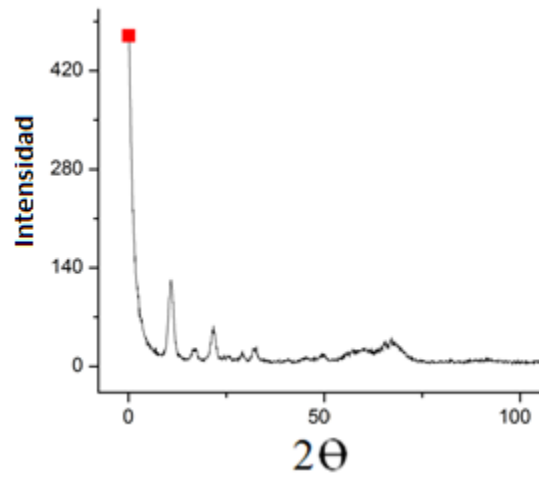
*Figura A1 Difractograma de la muestra #1*



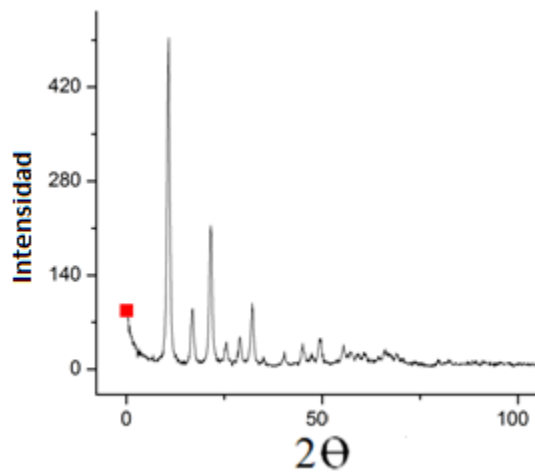
*Figura A2 Difractograma de la muestra #2*



**Figura A3 Difractograma de la muestra # 3**

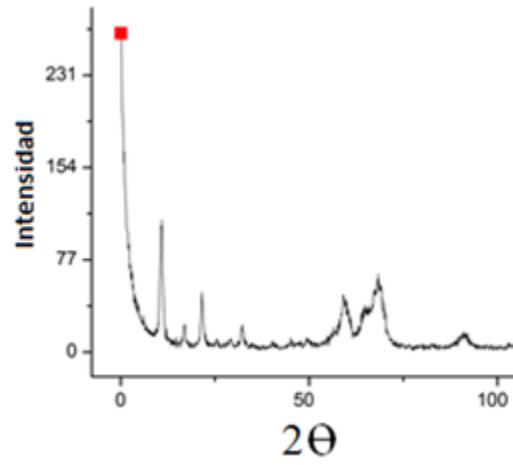


**Figura A4 Difractograma de la muestra #4**

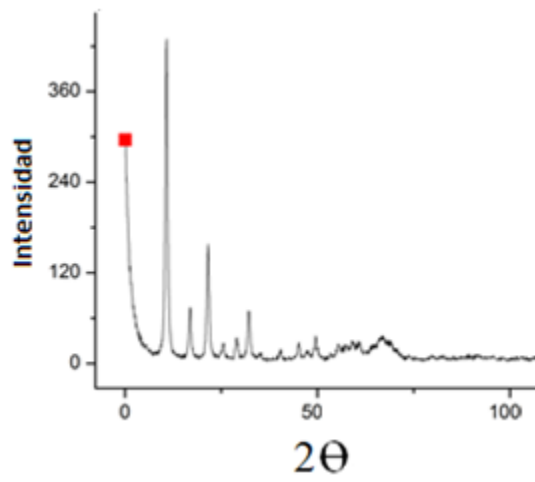


**Figura A5 Difractograma de la muestra #5**

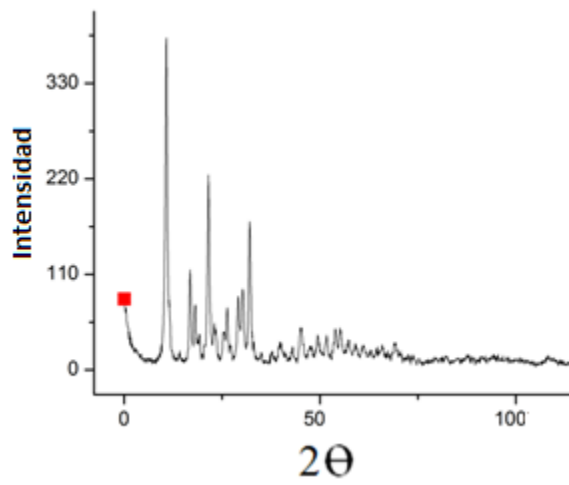




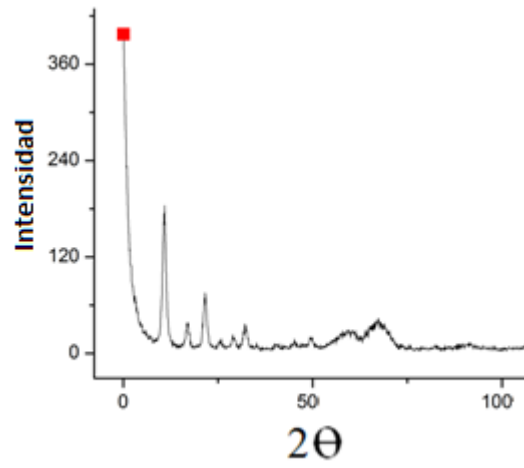
**Figura A6 Difractograma de la muestra #6**



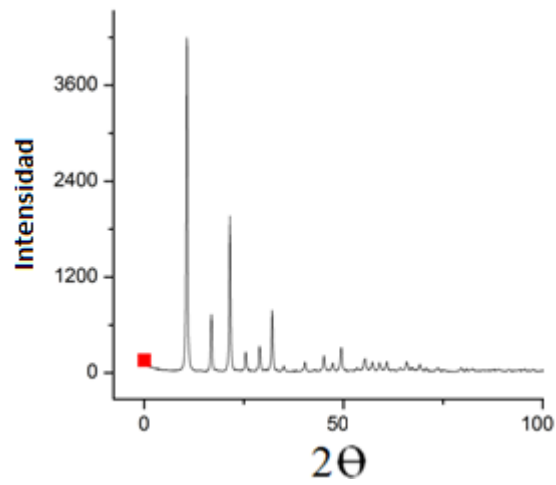
**Figura A7 Difractograma de la muestra #7**



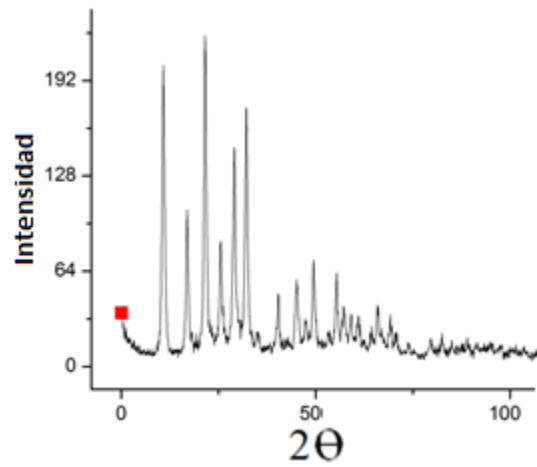
**Figura A8 Difractograma de la muestra #8**



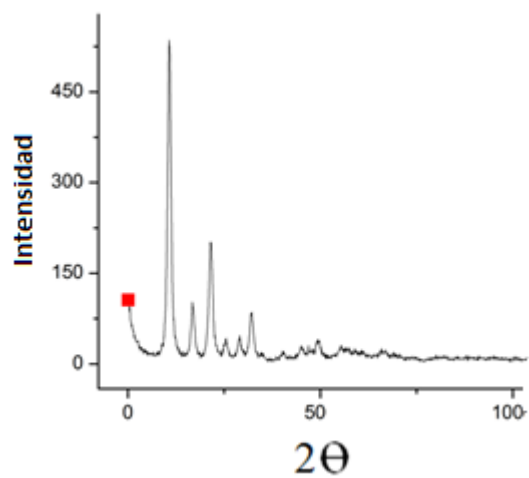
**Figura A9 Difractograma de la muestra #9**



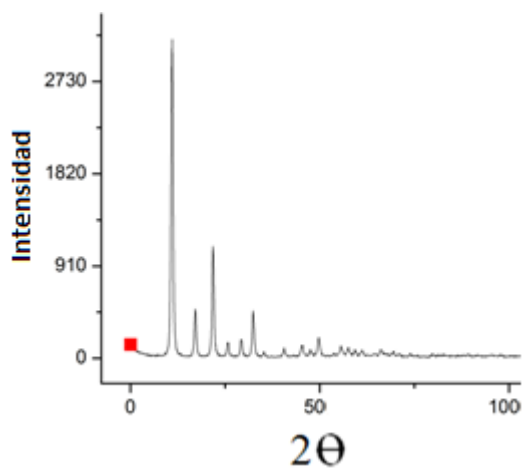
**Figura A10 Difractograma de la muestra #10**



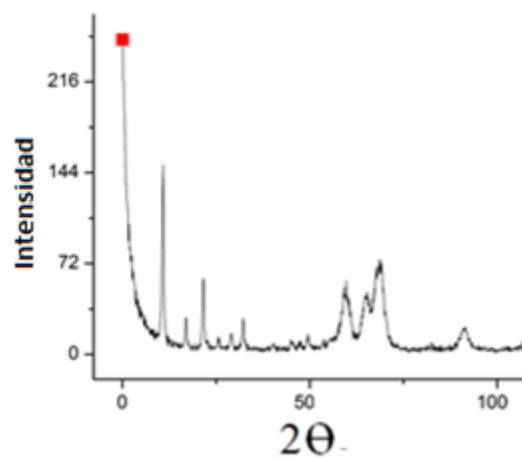
**Figura A11 Difractograma de la muestra #11**



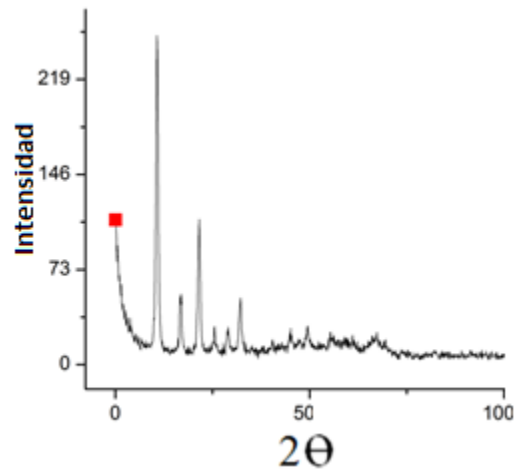
**Figura A12 Difractograma de la muestra #12**



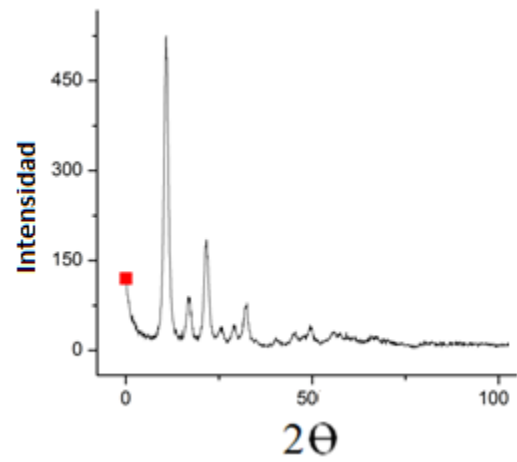
**Figura A13 Difractograma de la muestra #14**



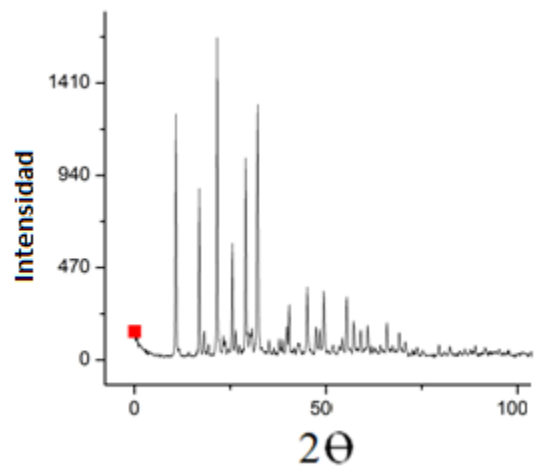
**Figura A14 Difractograma de la muestra #15**



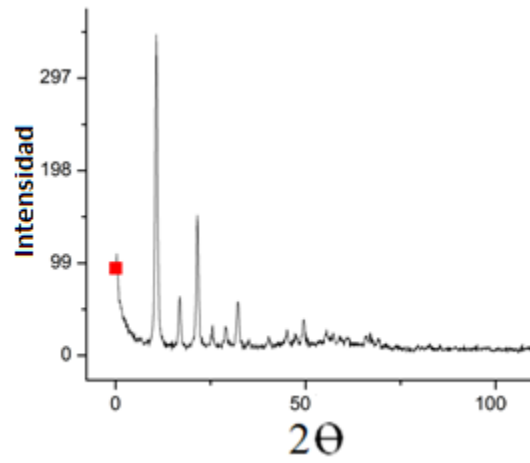
**Figura A15 Difractograma de la muestra #16**



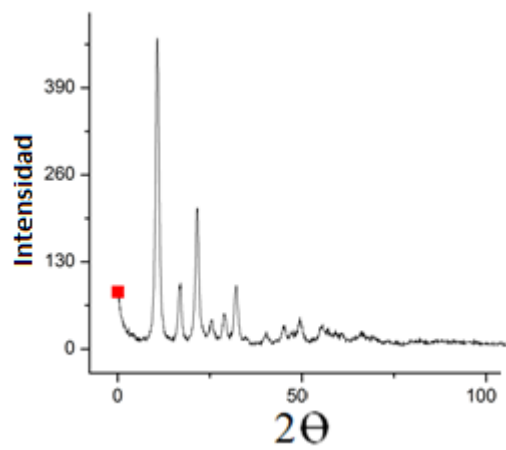
**Figura A16 Difractograma de la muestra #17**



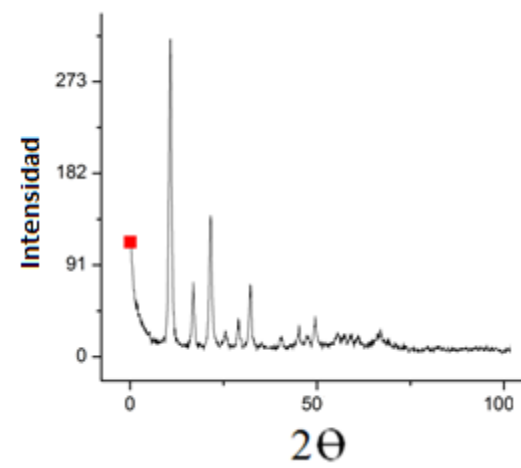
**Figura A17 Difractograma de la muestra #18**



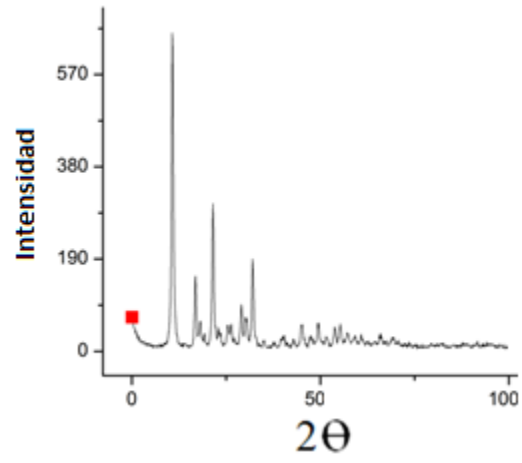
**Figura A18** Difractograma de la muestra #19



**Figura A19** Difractograma de la muestra #20

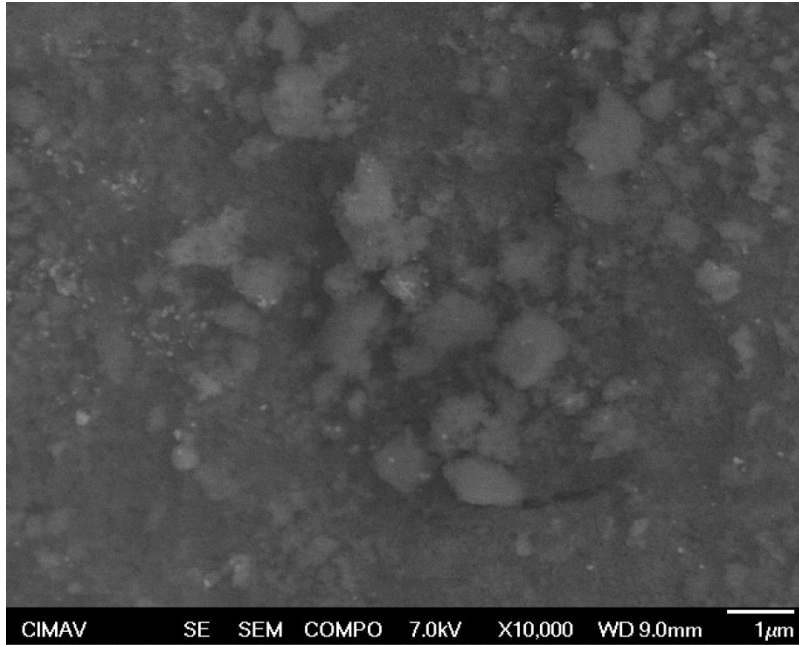


**Figura A20** Difractograma muestra #21

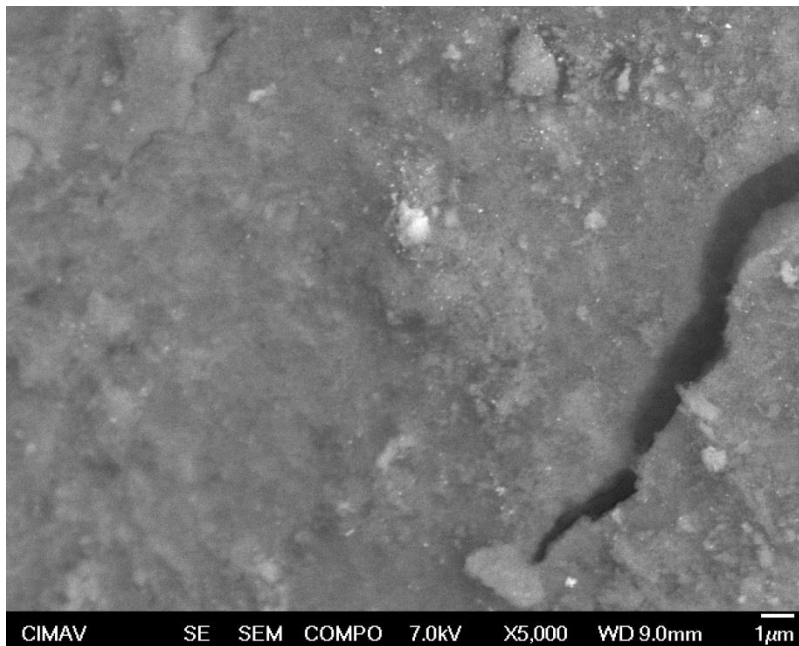


**Figura A21** Difractograma muestra #22

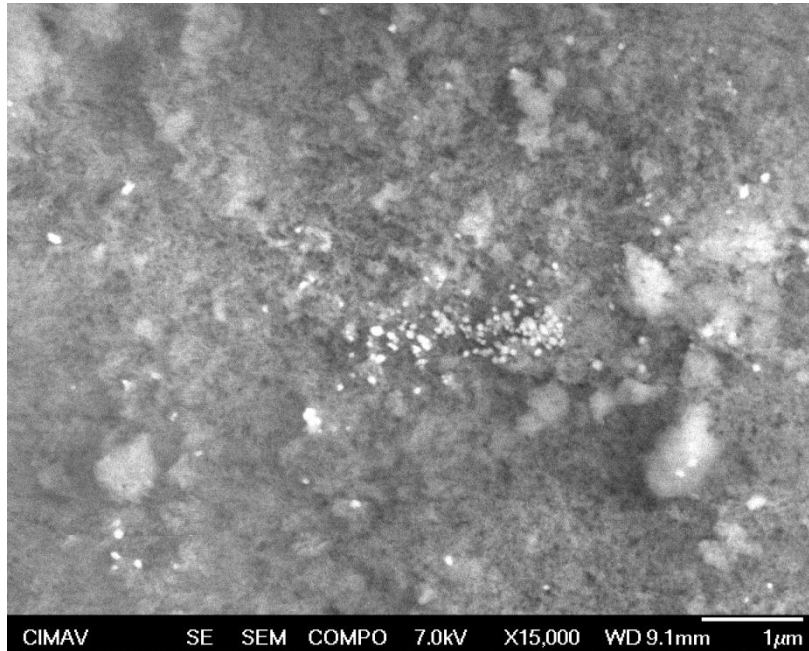
## 9.2 Anexo II: Micrografías electrónicas de barrido



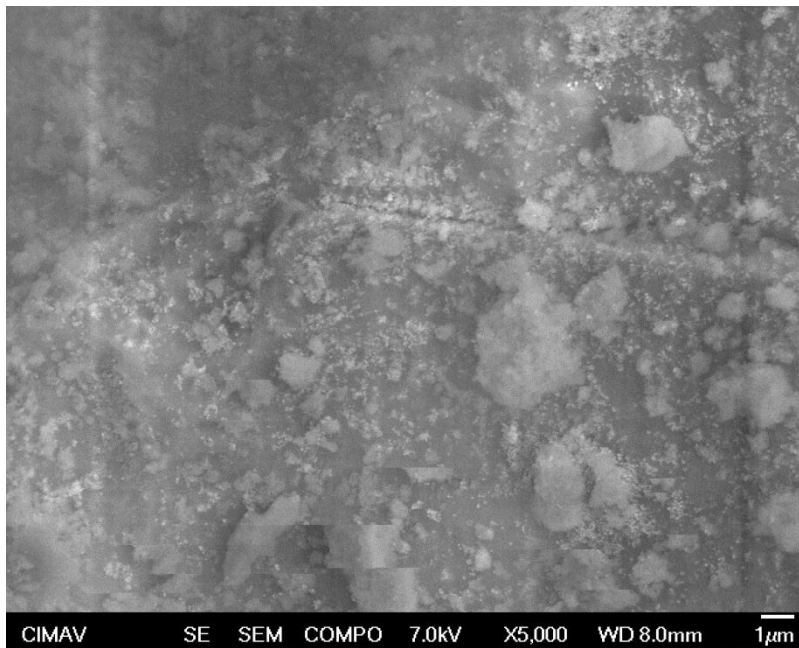
**Figura A22** *Micrografía de la muestra #4 10000x*



**Figura A23** *Micrografía de la muestra #4 5000x*

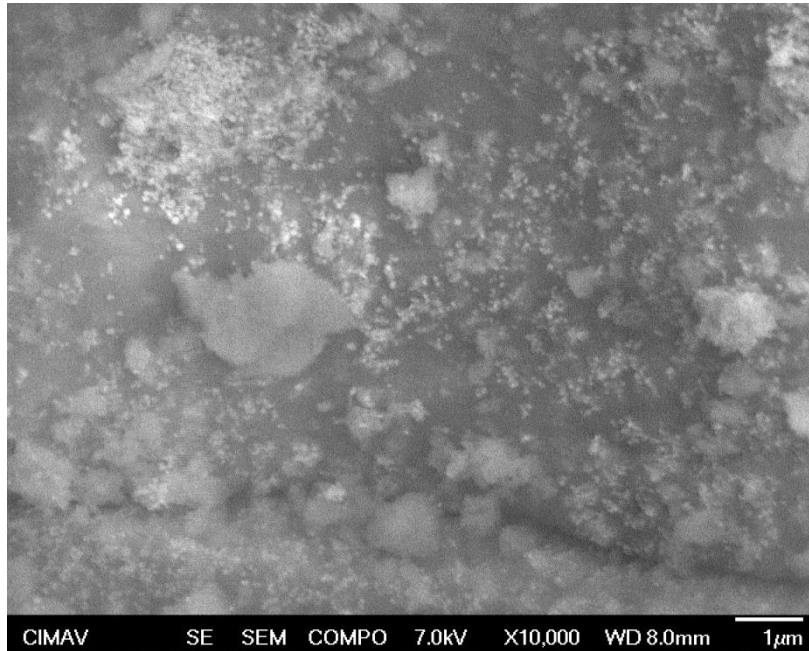


**Figura A24 Micrografía de la muestra 4 15000x**

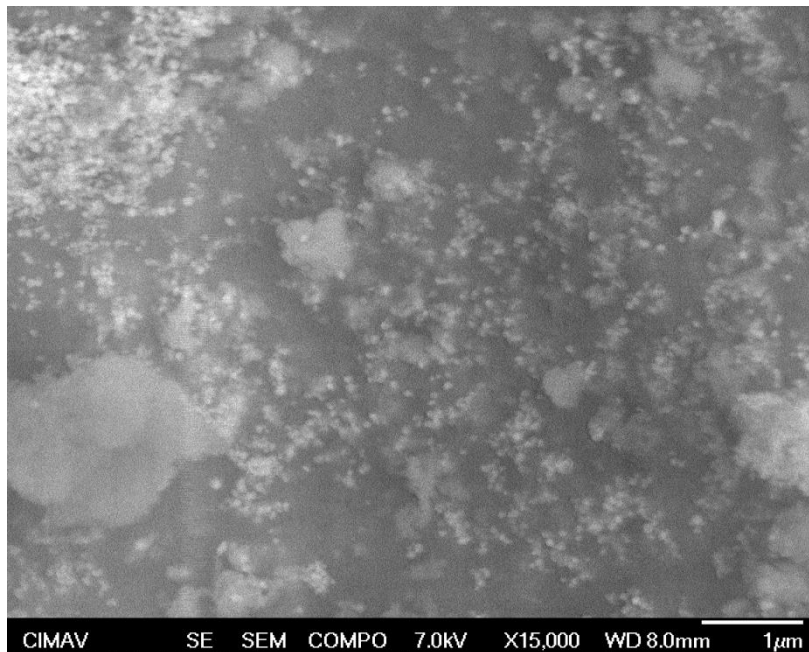


**Figura A25 Micrografía de la muestra 7 5000x**

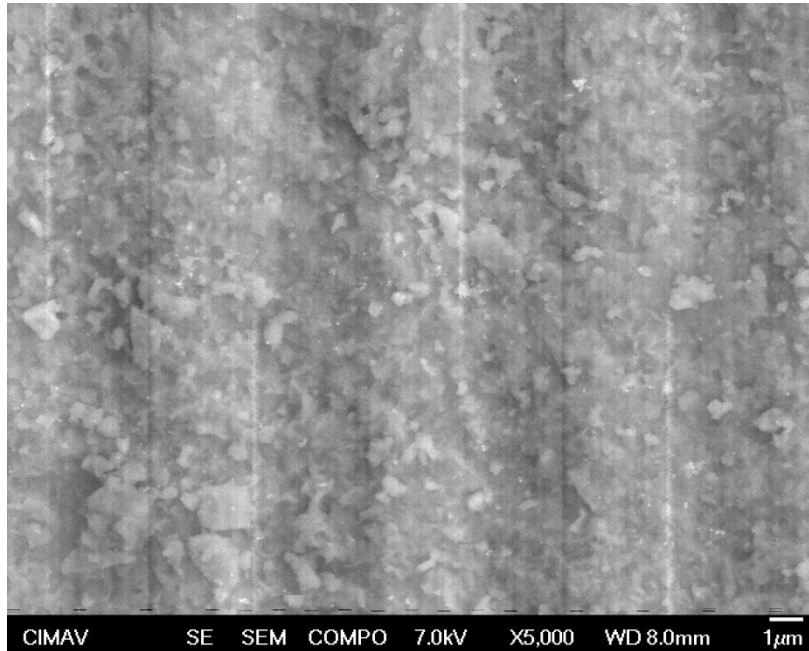




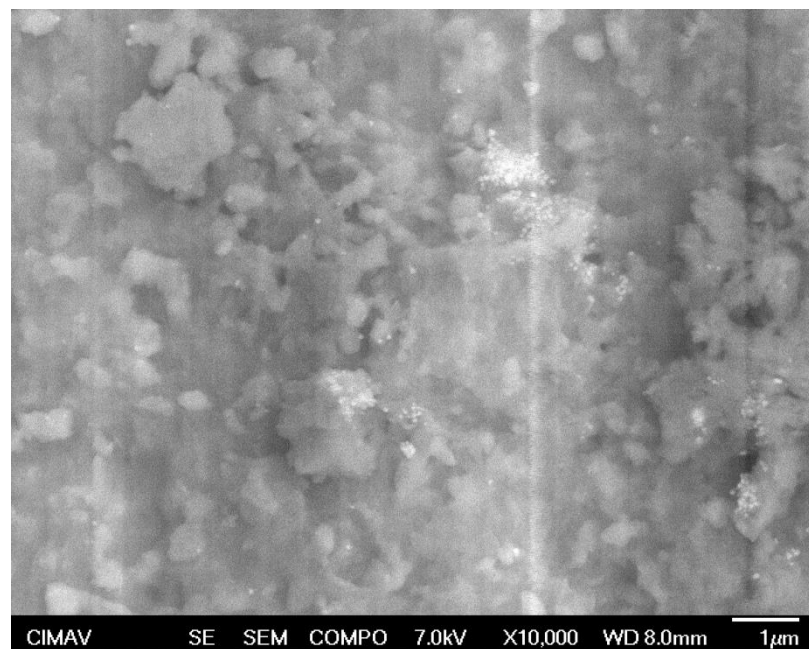
**Figura A26 Micrografía de la muestra 7 10000x**



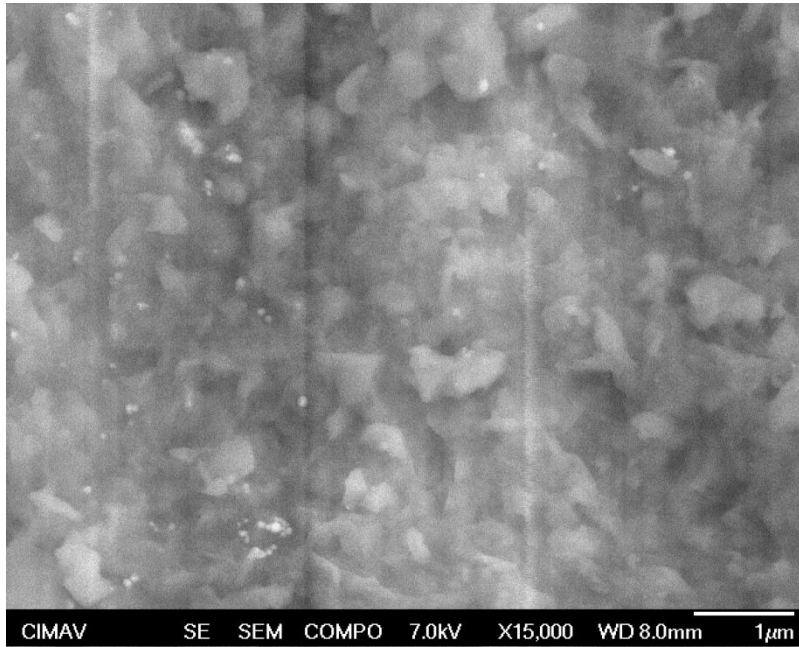
**Figura A27 Micrografía de la muestra # 7 15000x**



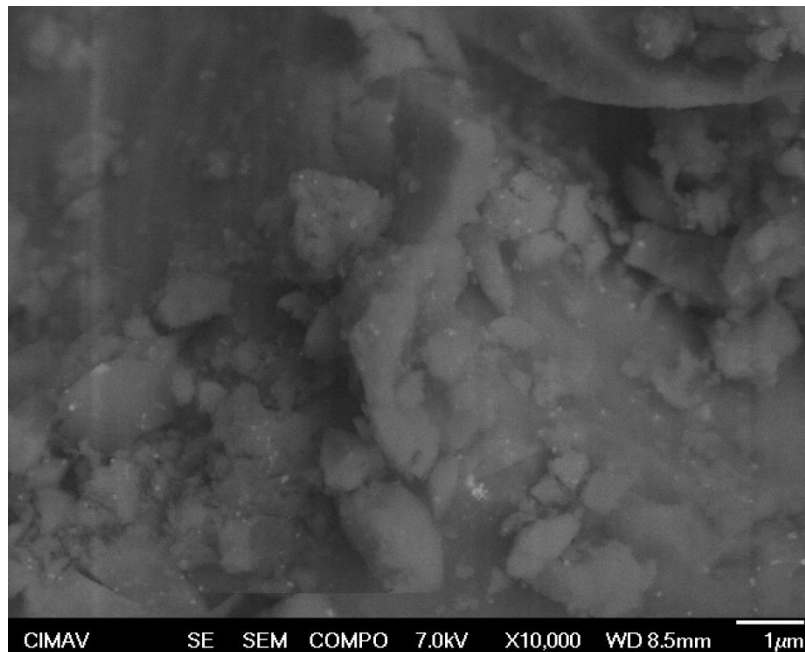
**Figura A28 Micrografía de la muestra # 8 5000x**



**Figura A29 Micrografía de la muestra # 8 10000x**

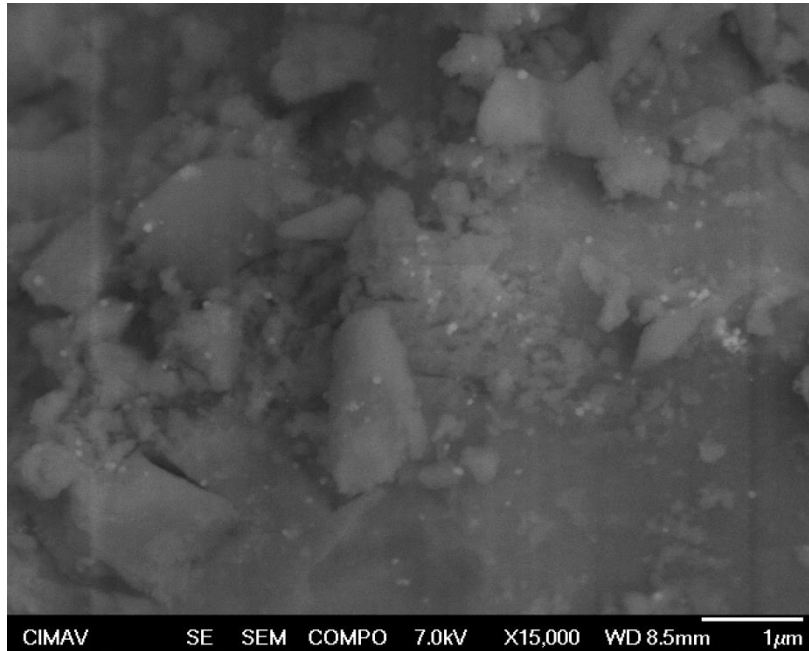


**Figura A30 Micrografía de la muestra # 8 15000x**



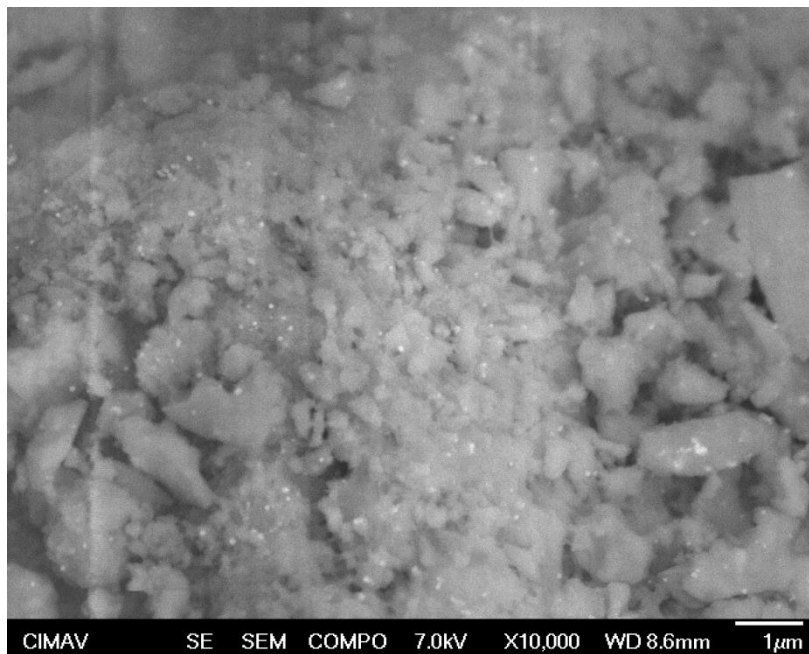
**Figura A31 Micrografía de la muestra # 11 10000x**





**Figura A32 Micrografía de la muestra # 11 15000x**

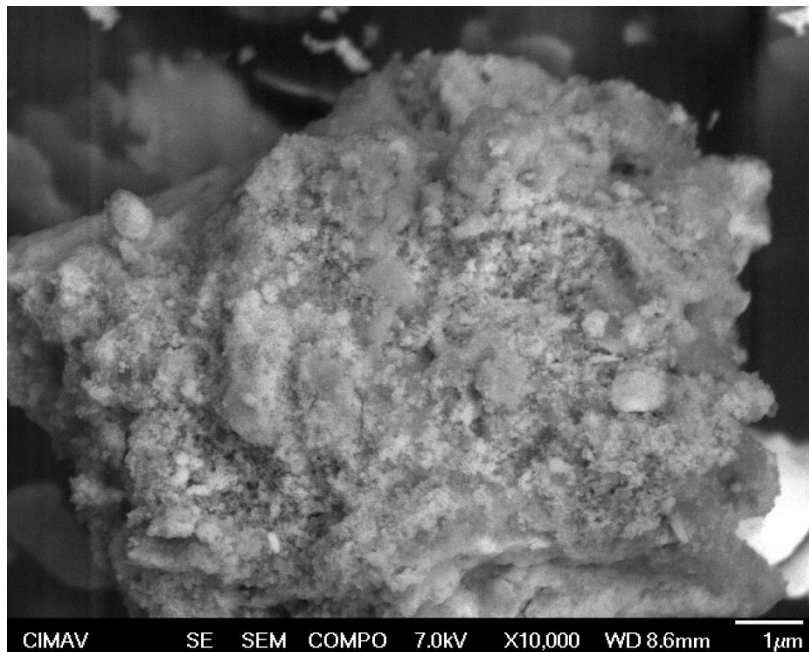
1



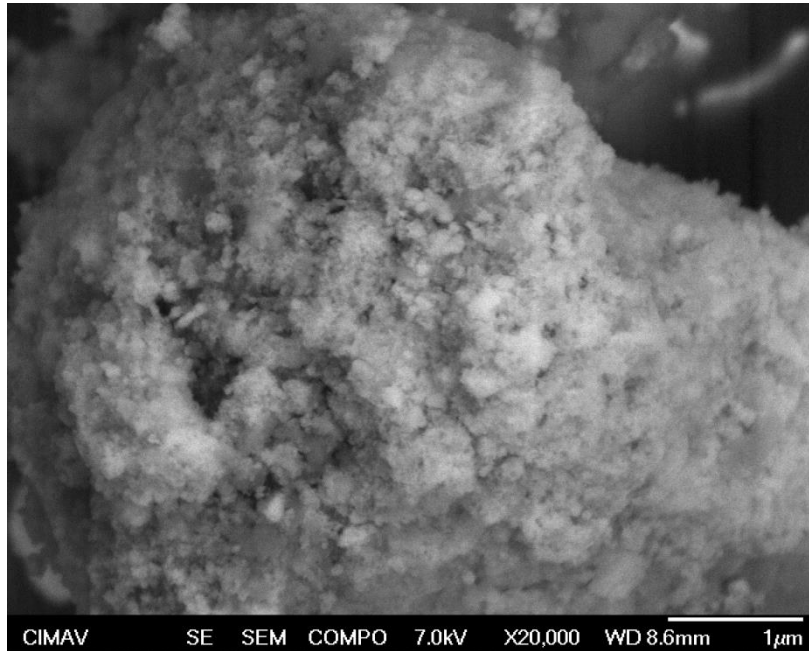
**Figura A33 Micrografía de la muestra # 11 10000x**



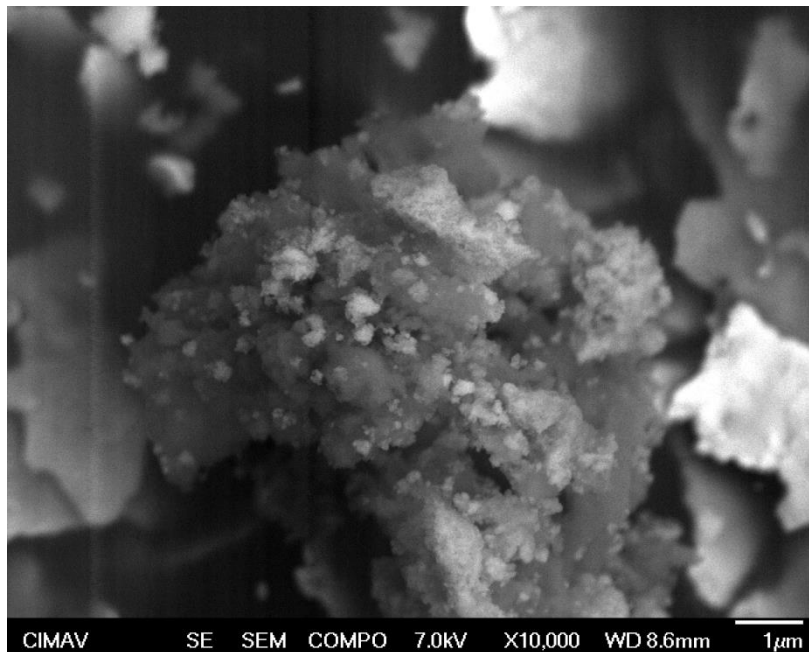
**Figura A34 Micrografía de la muestra # 11 5000x**



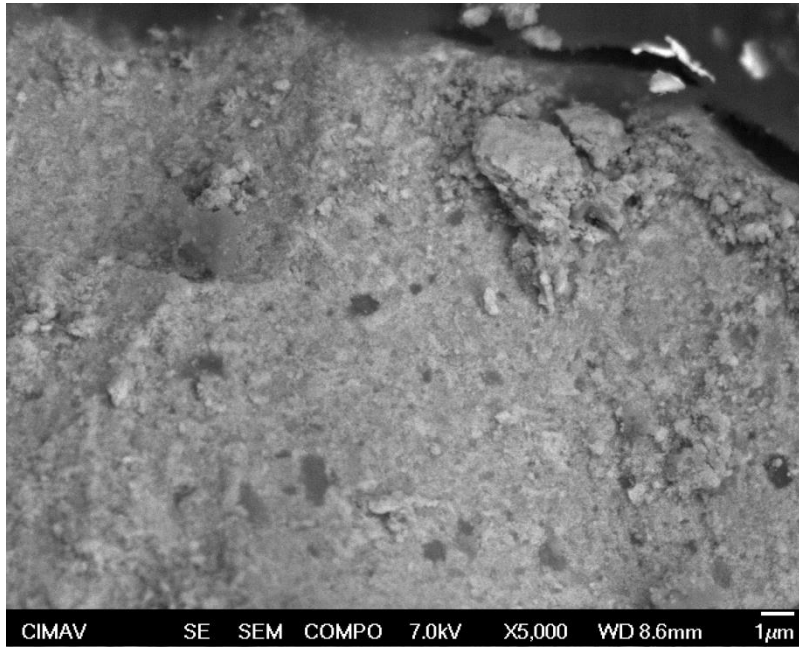
**Figura A35 Micrografía muestra # 15 10000x**



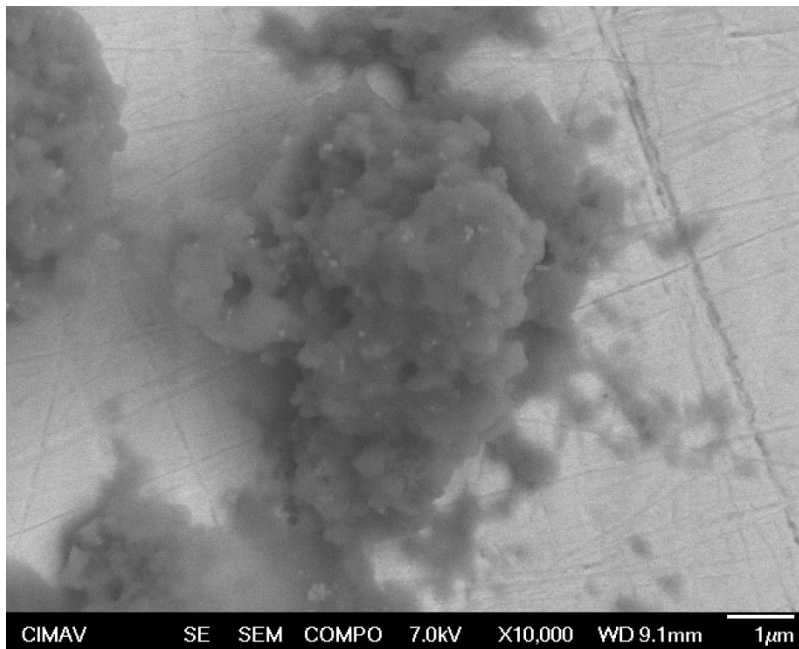
**Figura A36 Micrografía de la muestra # 15 20000x**



**Figura A37 Micrografía de la muestra # 15 10000x**

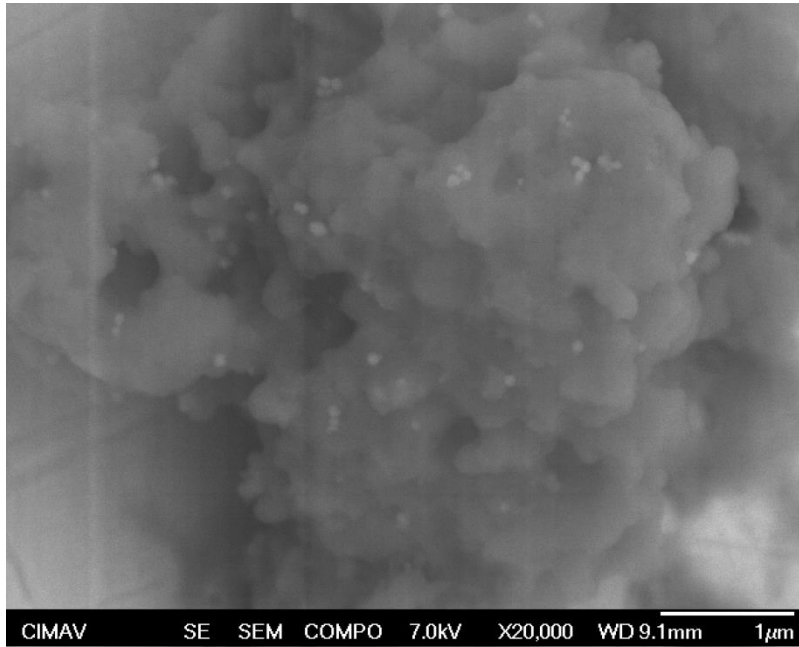


**Figura A38 Micrografía de la muestra # 15 5000x**

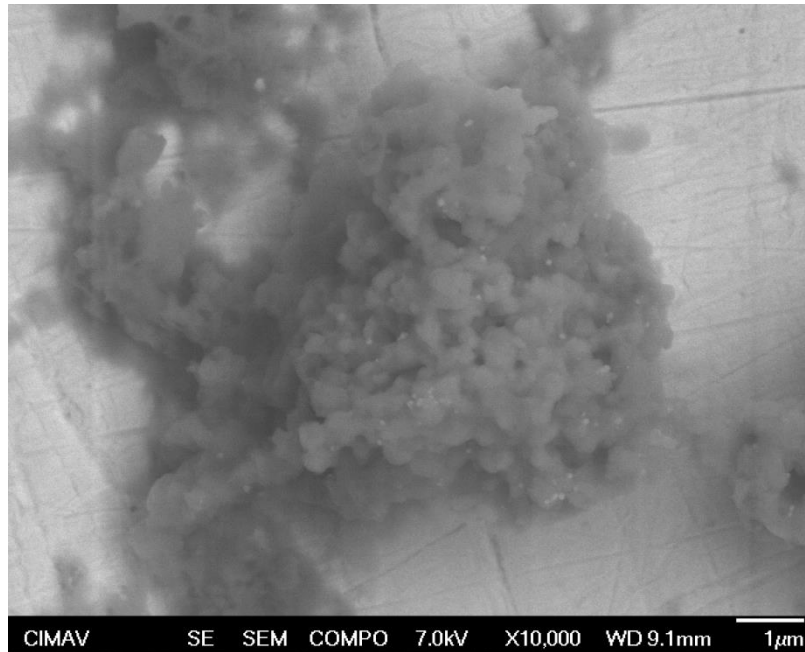


**Figura A39 Micrografía muestra # 18 Liq 10000x**



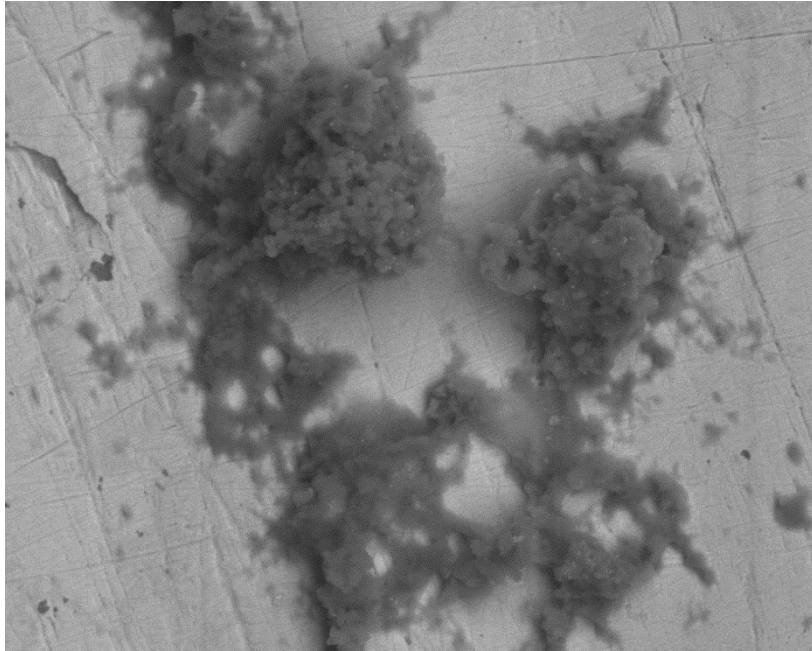


**Figura A40 Micrografía de la muestra # 18L 20000x**

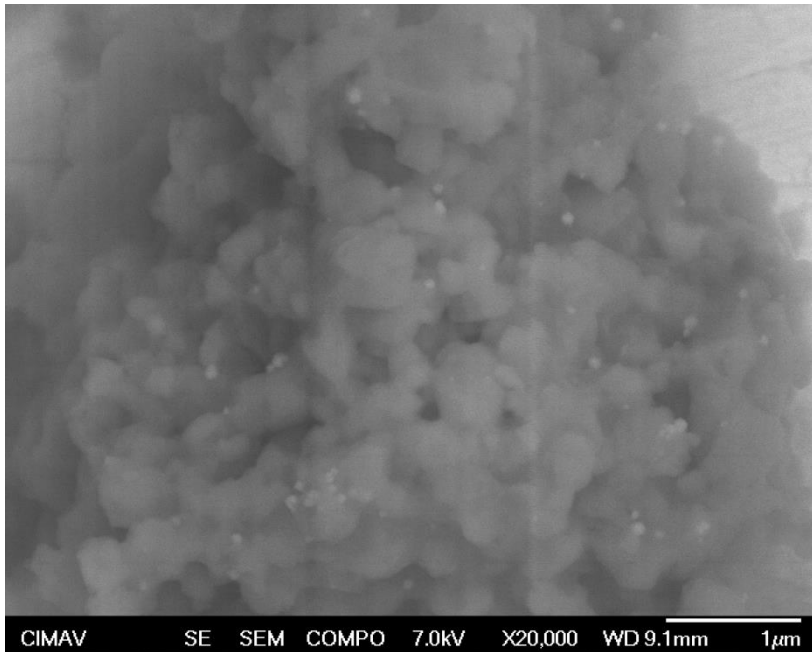


**Figura A41 Micrografía de la muestra 18L 10000x**

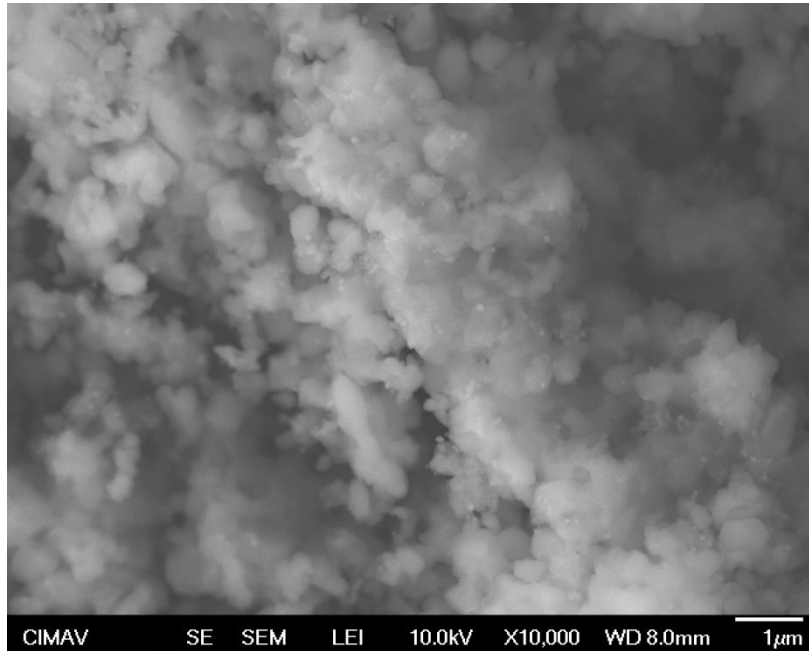




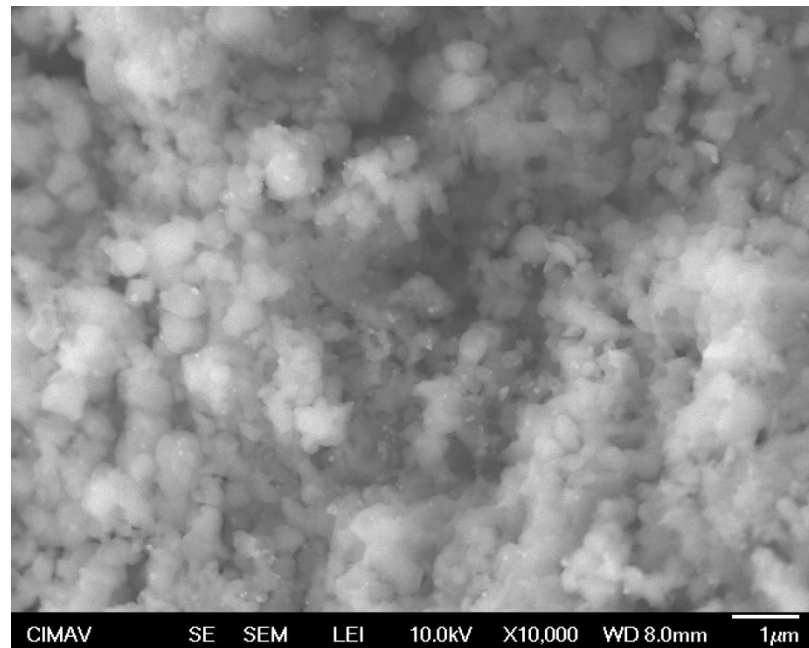
**Figura A42 Micrografía de la muestra # 18L 15000x**



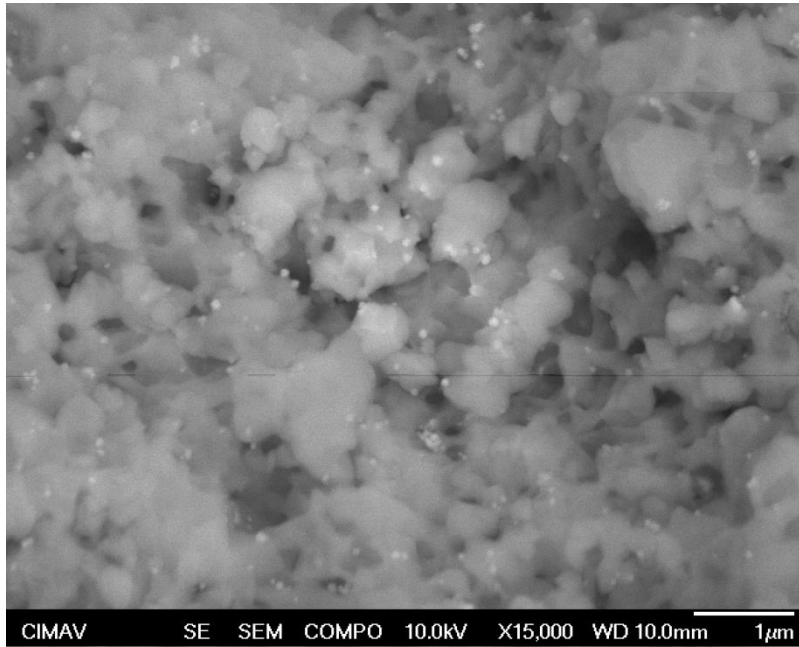
**Figura A43 Micrografía muestra # 18L 20000x**



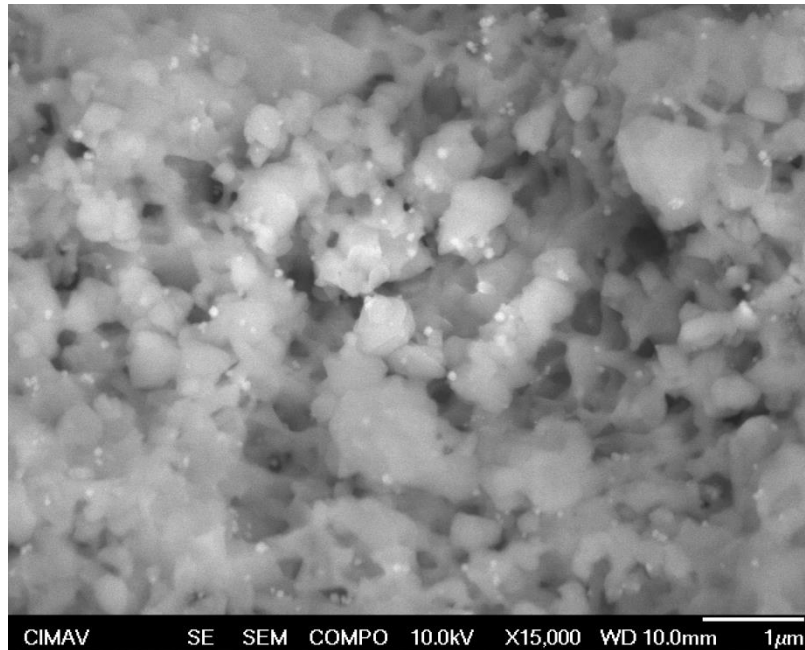
**Figura A44 Micrografía de la muestra # 18S 10000x**



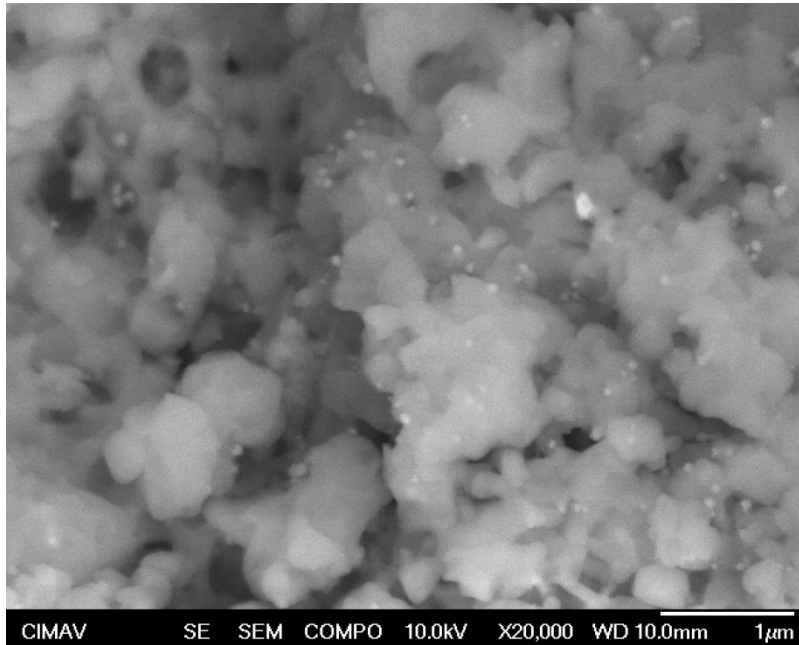
**Figura A45 Micrografía de la muestra # 18S 10000x**



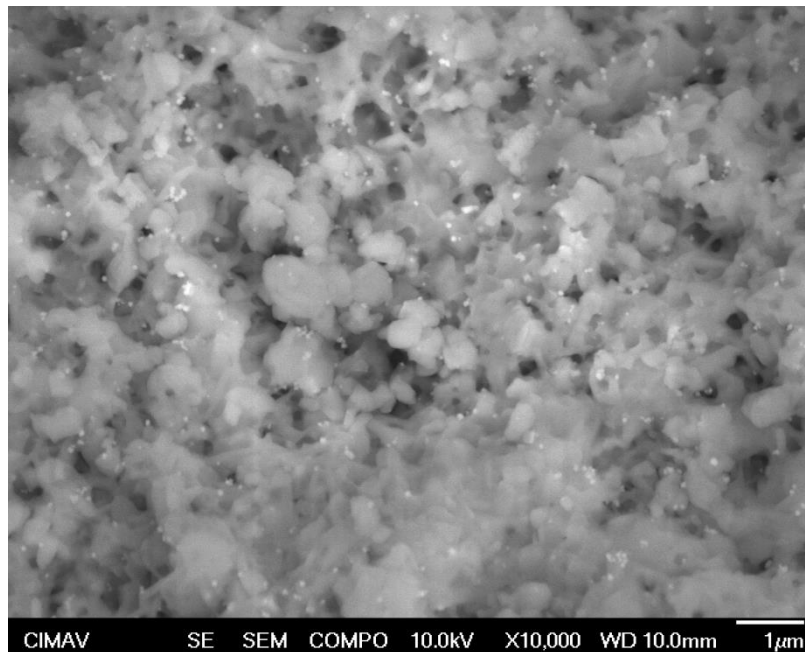
**Figura A46 Micrografía de la muestra # 18S 15000x**



**Figura A47 Micrografía de la muestra # 18S 15000x**

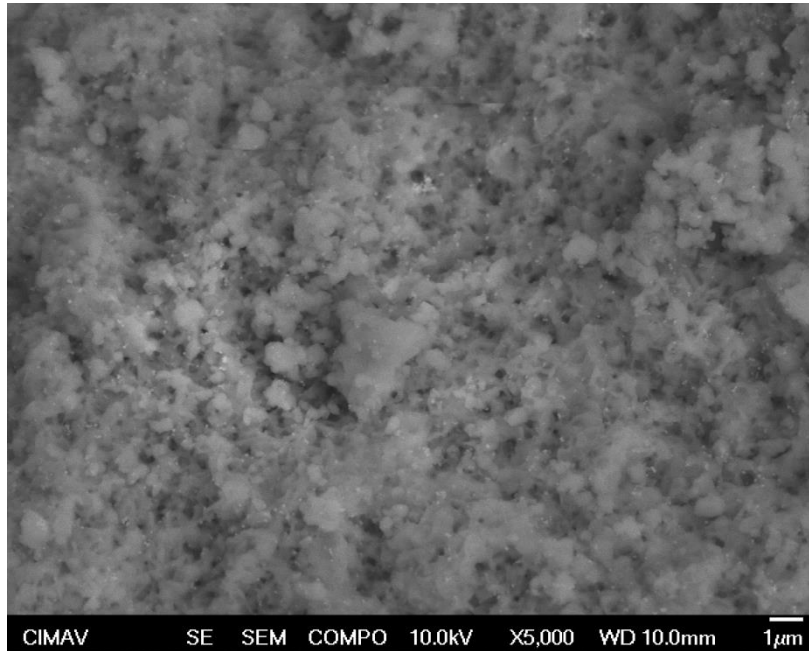


**Figura A48 Micrografía de la muestra # 18S 20000x**

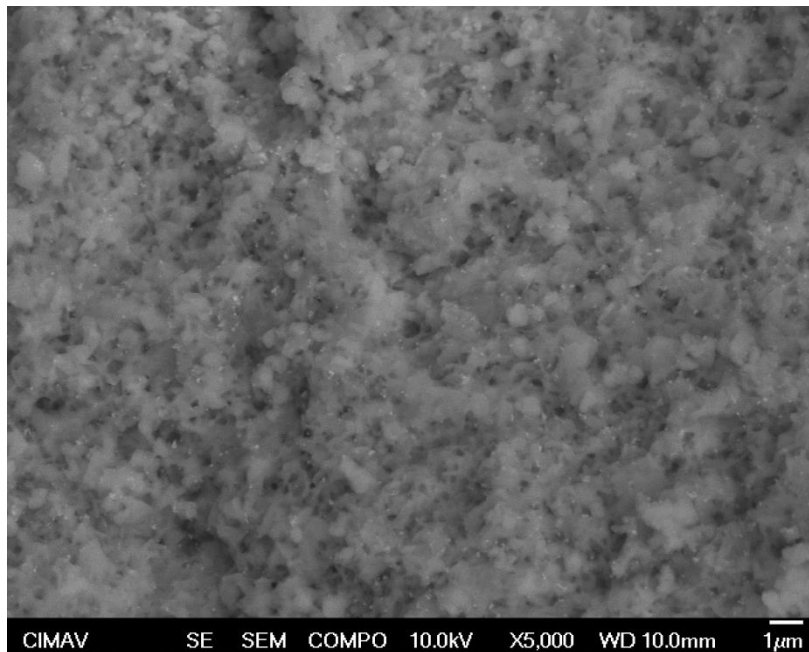


**Figura A49 Micrografía de la muestra # 18S 10000x**

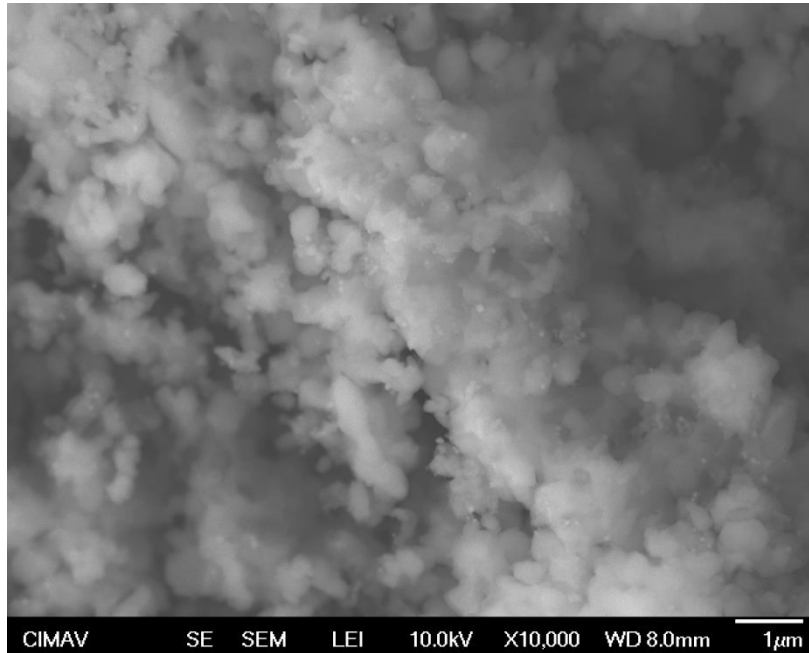




**Figura A50 Micrografía muestra # 18 S 5000x**



**Figura A51 Micrografía de la muestra 18S 5000x**



**Figura A52 Micrografía muestra # 18S 10000x**

### 9.3 Anexo III: Isotermas adsorción-desorción de nitrógeno

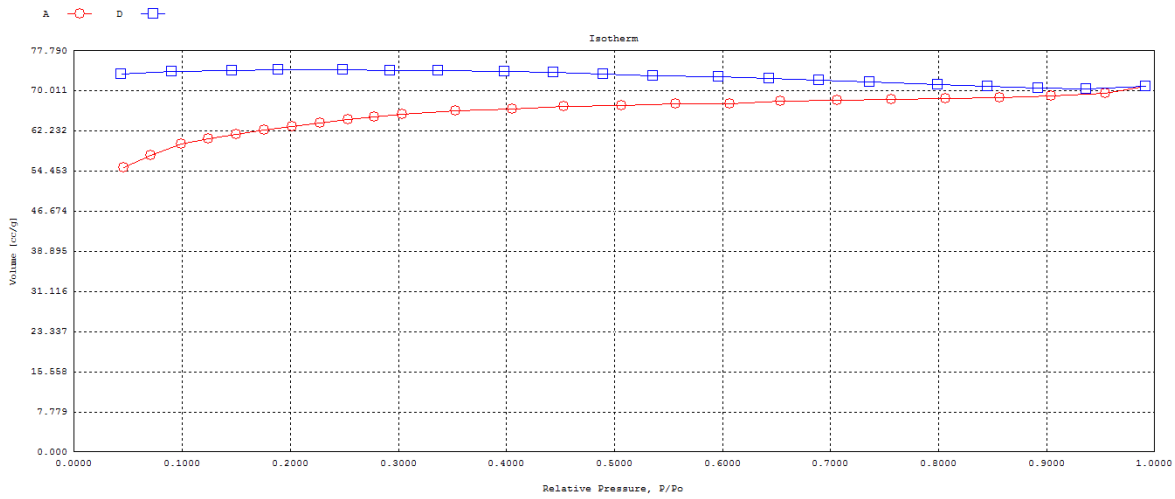


Figura A53 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra 2

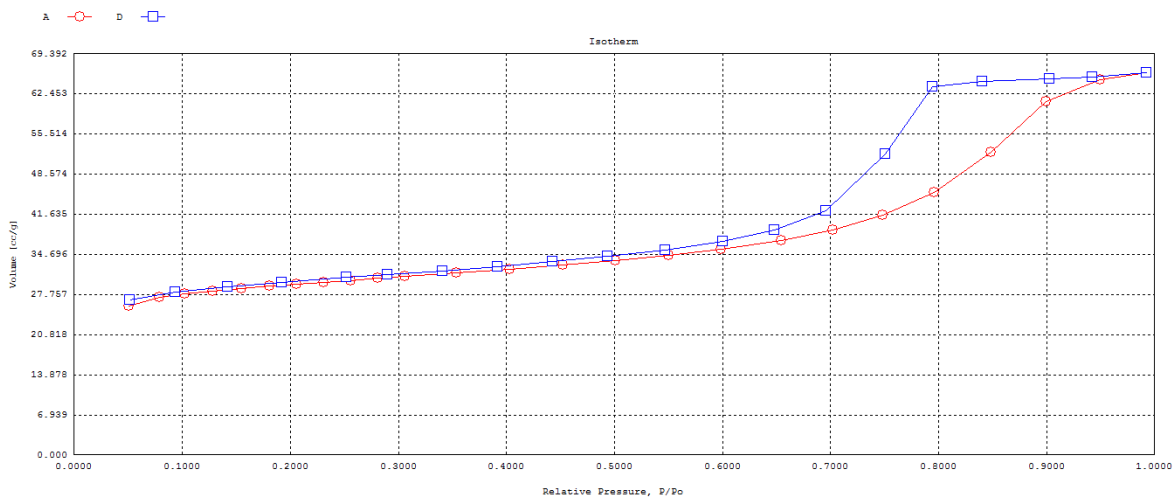
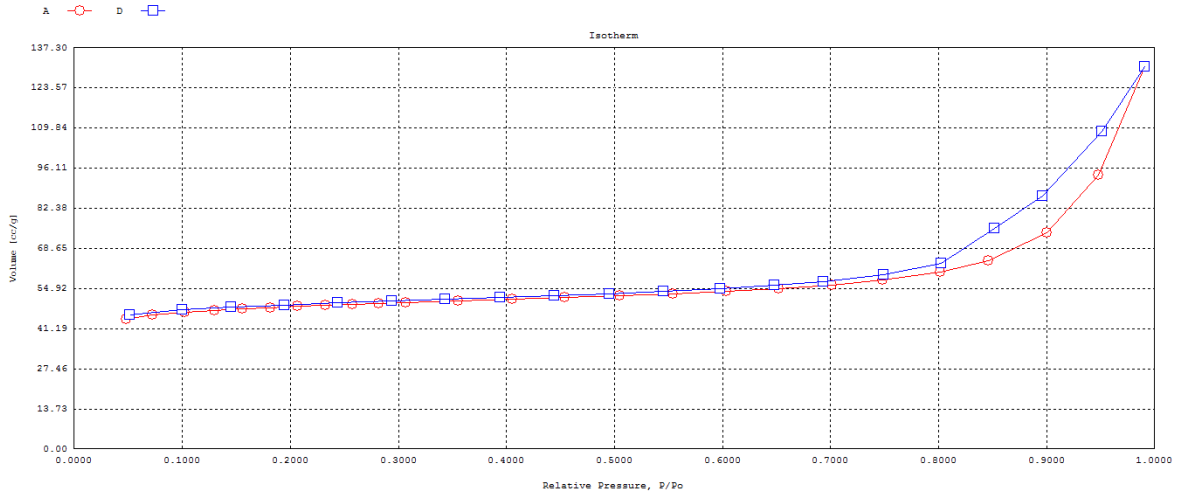
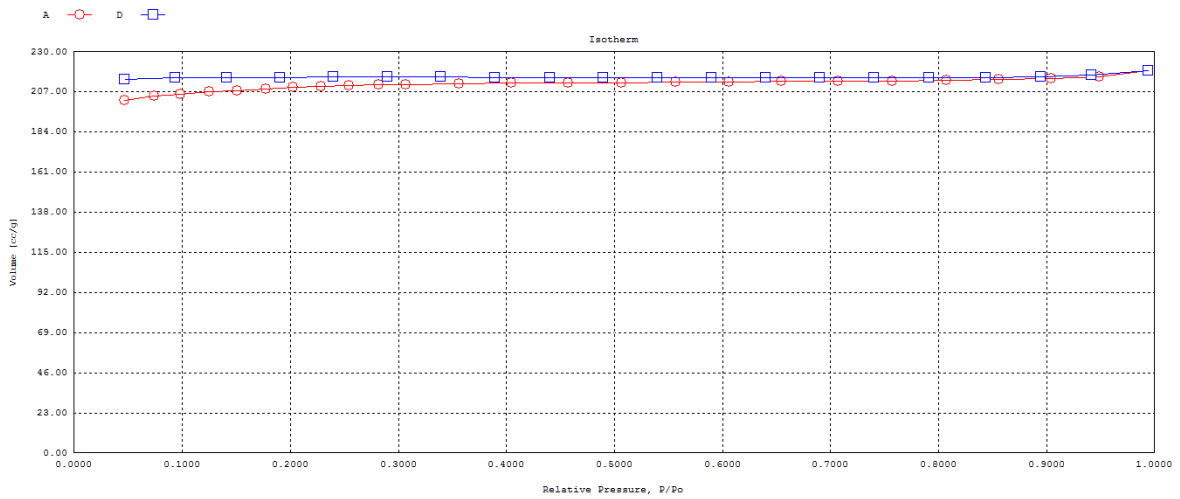


Figura A54 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra #3

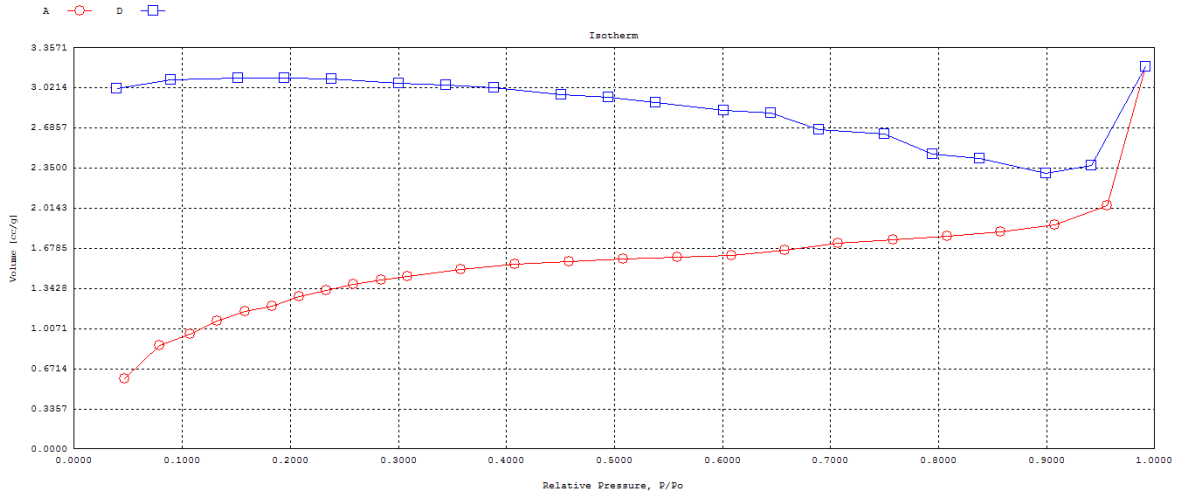


**Figura A55 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra #4**

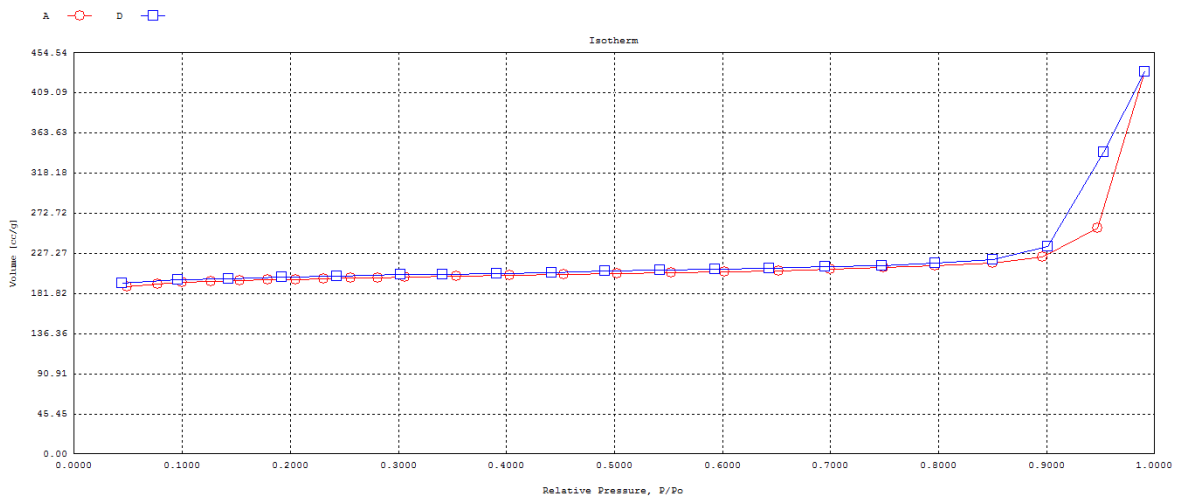


**Figura A56 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra #7**

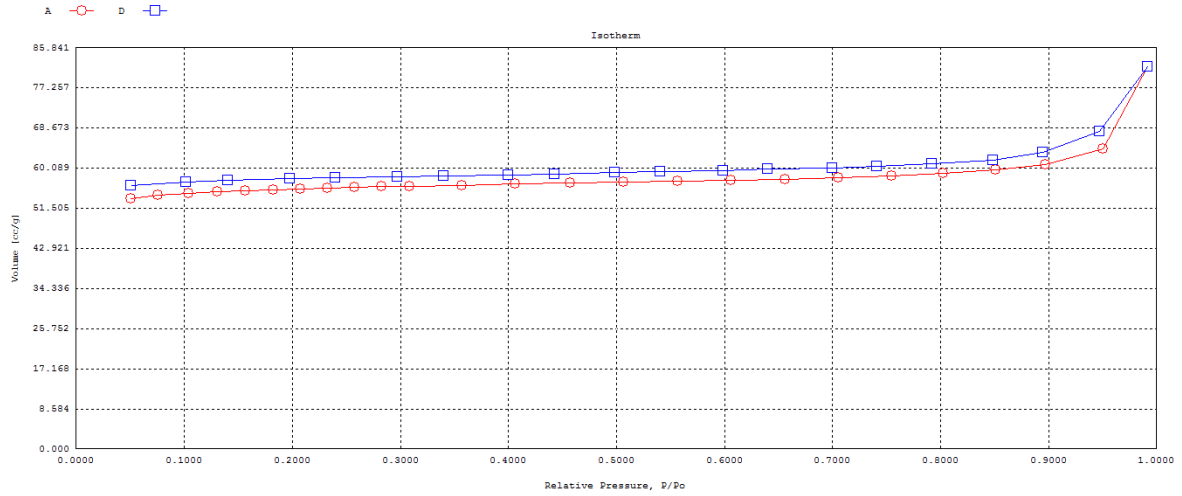




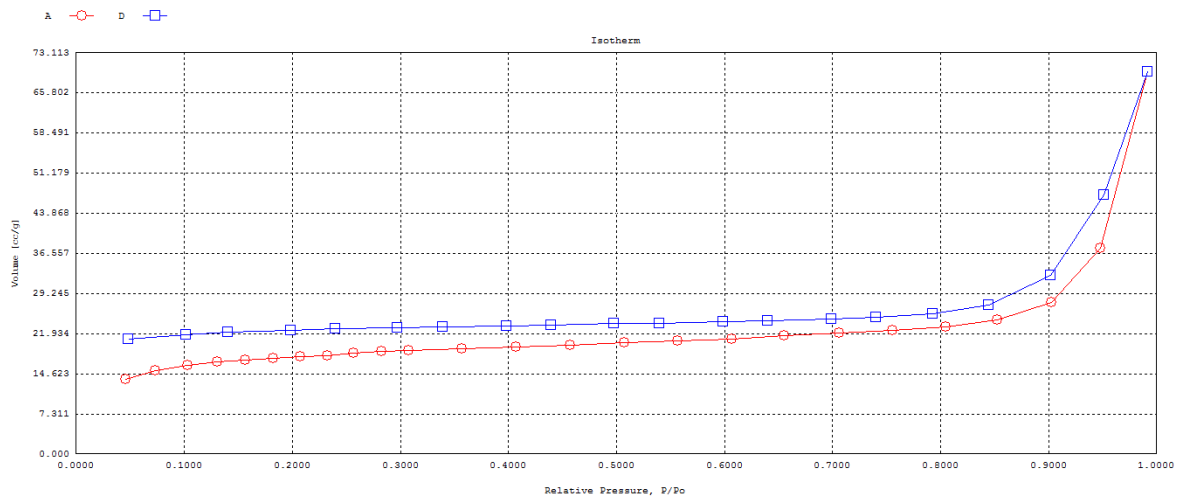
**Figura A57 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra #8**



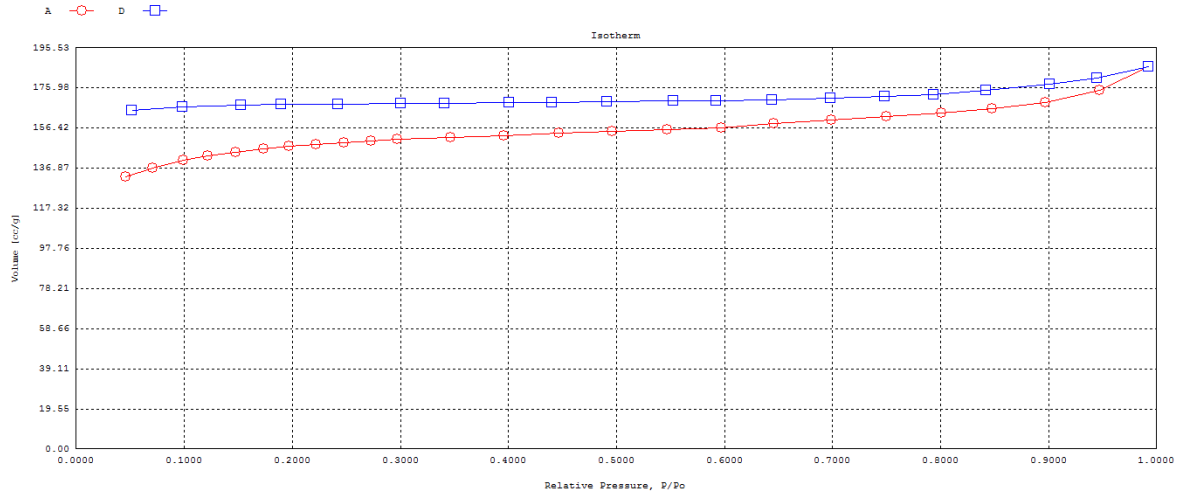
**Figura A58 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra #11**



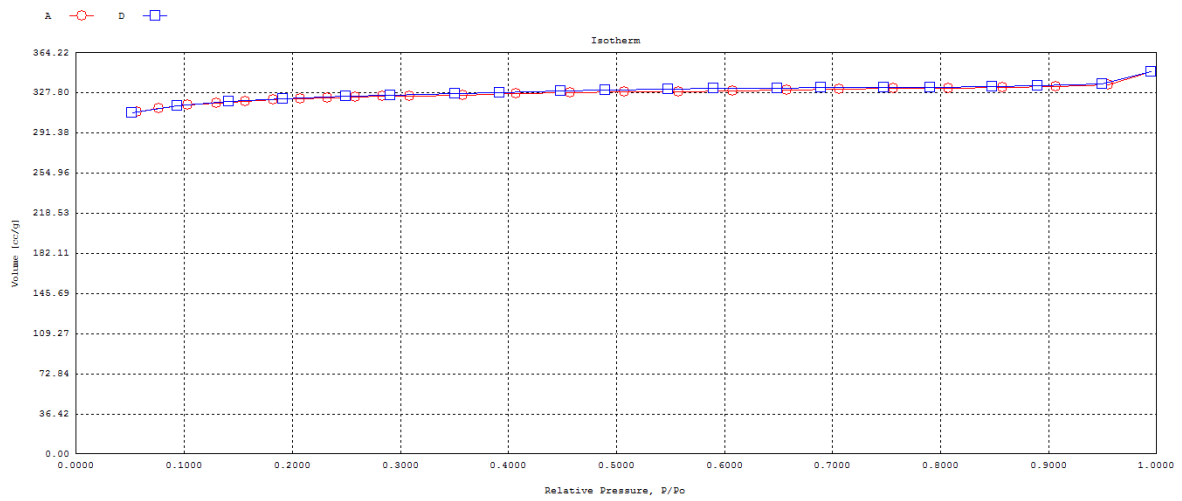
**Figura A59** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra #15



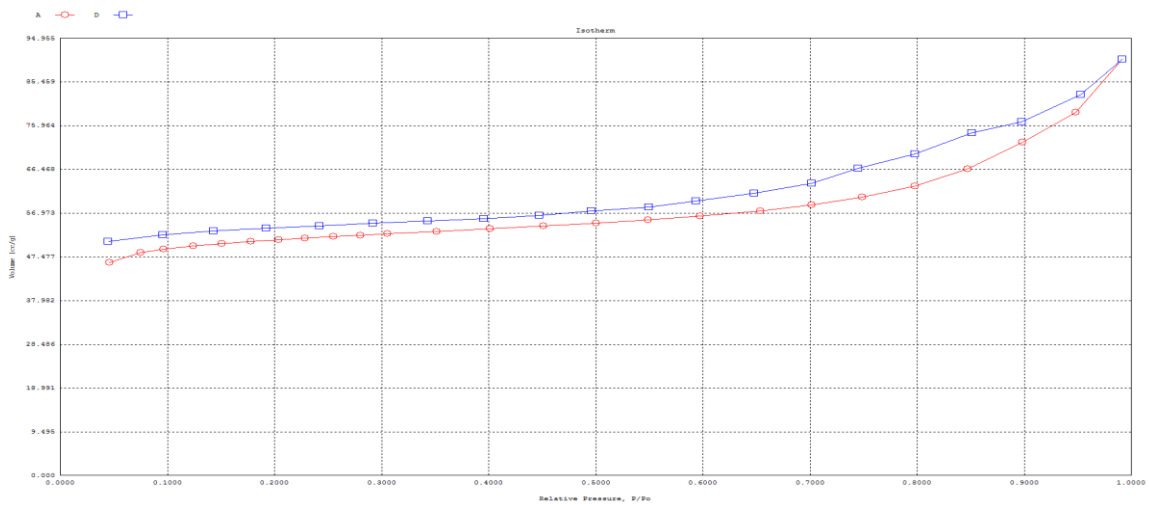
**Figura A60** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra #18



**Figura A61** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra #20



**Figura A62** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra ZIF-8 puro



**Figura A63** *Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra T*