



Centro de Investigación en
Materiales Avanzados, S.C.



Universitat
de les Illes Balears

Redes metal-orgánicas de la familia MIL-100 soportadas en dispositivos 3D para la extracción de metales pesados

Tesis

Para obtener el grado de

Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental (CIMAV)

Máster en Ciencia y Tecnología Química (UIB)

Presenta:

Daniel Roberto Sáenz García

Asesores:

Dra. Luz Olivia Leal Quezada (CIMAV)

Dr. Carlos Palomino Cabello (UIB)

Chihuahua, Chih. Enero del 2021



Resumen

Los metales pesados son liberados al ambiente, tanto por procesos naturales como por actividades antropogénicas, provocando efectos adversos en el medio ambiente y en los organismos biológicos, por lo que es prioritaria su monitorización. Debido a la baja concentración a la que se encuentran estos analitos, se requieren técnicas de extracción, y una de las más utilizadas es la extracción sólido – líquido. Recientemente se ha incrementado la investigación sobre las redes metal – orgánicas (MOFs), que son materiales cuyas propiedades de porosidad, estabilidad química y térmica, entre otras, favorecen la extracción de metales. Estas redes se forman debido a la interacción de nodos metálicos con ligandos orgánicos.

De la amplia gama de MOFs, en esta tesis se eligió sintetizar el MIL – 100 (Fe), funcionalizado mediante la adición del compuesto 1,2 etanoditiol (MIL – 100 (Fe) – SH). Este MOF se caracterizó para obtener sus propiedades estructurales, texturales y de porosidad. Las técnicas de caracterización demostraron que la adición del 1,2 etanoditiol fue exitosa y dio como resultado una mayor extracción de As y Hg, en relación a materiales comercializados, aunque se disminuyeron las propiedades de porosidad.

Para aumentar la aplicabilidad de los MOFs, se diseñó y elaboró un soporte polimérico impreso en 3D. Este dispositivo se recubrió con el MIL – 100 (Fe) – SH y PVDF. Su caracterización indicó que el proceso de recubrimiento fue exitoso y la distribución del MOF fue homogénea en las caras del dispositivo. Posteriormente se optimizaron los parámetros de extracción, tales como el pH y el tiempo de extracción. Las metodologías empleadas para determinar Hg, As y Pb en muestras de agua fueron ICP-OES y HG/CV-AFS. Se validaron a través de ensayos de adición – recuperación, con resultados dentro del rango de 100±10 %. indicando una validación exitosa. Finalmente, se utilizaron los dispositivos desarrollados para la extracción de Pb, Hg y As en agua, lográndose una extracción total de Pb y Hg, y parcial para el As.



Agradecimientos

El presente trabajo está dedicado a mis padres y a mi hermano por apoyarme en toda mi vida a cumplir mis sueños y metas.

A la Dra. Luz Olivia Leal Quezada y al Dr. Rogelio Rodríguez Maese por toda la ayuda, enseñanzas tanto académicas como de vida, disponibilidad y paciencia que han tenido conmigo durante todo el trayecto que he tenido en el CIMAV.

A mis asesores de la UIB, la Dra. Gemma Turnes Palomino y al Dr. Carlos Palomino Cabello por recibirme e instruirme durante la realización de la tesis.

A mi revisor, el Dr. Guillermo González Sánchez por tomarse el tiempo de revisar mi tesis y por sus valiosas aportaciones para la mejora de este trabajo.

A Brenda Mejía por el apoyo y sus consejo que me proporcionó para la realización de la estancia.

A Andreu Figuerola por la capacitación sobre el uso de las impresoras en 3D, el uso del ICP – OES así como toda la información que me proporcionó en el desarrollo analítico.

A mis compañeros Neus, Marta, Sandy, Khirbert, Andrés, Mateo, Cesar y Mabel por todos los buenos momentos que tuvimos, los viajes, las salidas a comer y toda la convivencia que compartimos.

A Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de México por el apoyo económico otorgado durante los dos años de maestría.

A Santander-Universidades en colaboración con la UIB por las ayudas brindadas durante mi estancia en España, enmarcadas en el programa de Ayudas para alumnos de doble titulación.



Índice

Resumen	I
Índice de figuras	VI
Índice de tablas	VIII
Índice de ecuaciones	VIII
Índice de abreviaturas	IX
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Fuentes de exposición y toxicología.....	1
1.2 Extracción en fase sólida (SPE).....	3
1.3 Redes metal-orgánicas	4
1.4 Estereolitografía.....	6
1.5 Técnicas instrumentales.....	8
1.5.1 Difracción de rayos X.....	8
1.5.2 Adsorción de gases	9
1.5.3 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	11
1.5.4 Espectroscopia infrarroja de moléculas sonda.....	14
1.5.5 Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo	15
1.5.6 Generación de hidruros.....	17
1.5.7 Técnica de vapor frío	18
1.5.8 Espectrometría de fluorescencia atómica	19
Capítulo 2 Objetivos	20
2.1 Objetivo general.....	20



2.2 Objetivos específicos	20
Capítulo 3 Materiales y métodos	21
3.1 Reactivos.....	21
3.2 Metodología.....	22
3.2.1 Síntesis de MIL-100 (Fe).....	22
3.2.2 Funcionalización de la red MIL-100 (Fe) con grupos tiol.....	22
3.2.3 Caracterización	22
3.2.4 Diseño y recubrimiento de los dispositivos impresos utilizando SLA.....	23
3.2.5 Condiciones de operación del HG – AFS e ICP – OES	24
3.2.6 Parámetros analíticos	25
3.2.7 Extracción de metales pesados	26
Capítulo 4 Resultados y discusión	27
4.1 Estudio de los materiales en polvo	27
4.1.1 DRX.....	27
4.1.2 Porosidad	28
4.1.3 SEM y EDXS.....	29
4.1.4 Espectroscopia infrarroja de molécula sonda	31
4.1.5 Extracción de metales pesados de las redes metal-orgánicas en <i>batch</i>	32
4.2 Estudio de los dispositivos impresos por SLA	33
4.2.1 Diseño de los dispositivos	33
4.2.2 Caracterización de los dispositivos.....	33
4.2.3 Parámetros instrumentales	36
4.2.4 Efecto del pH	37
4.2.5 Efecto del tiempo	38



Centro de Investigación en
Materiales Avanzados, S.C.



Universitat
de les Illes Balears

4.2.6 Análisis de muestras reales.....	39
Conclusiones.....	2
Bibliografía.....	3



Índice de figuras

Figura 1. Mecanismos de intoxicación por metales pesados en humanos.....	2
Figura 2. Pasos generales de la SPE.....	3
Figura 3. Componentes de las redes metal-orgánicas.....	5
Figura 4. a) Estructura del MIL-100 (Fe), b) cavidades mesoporosas del MIL-100 (Fe) y c) ventanas microporosas que dan acceso a las cavidades mesoporosas.	6
Figura 5. Etapas de la fabricación de un objeto a partir de la técnica de SLA.....	7
Figura 6. Diseño de un instrumento de DRX con geometría Bragg – Brentano.....	8
Figura 7. Clasificación de las isotermas según la IUPAC.....	9
Figura 8. Diagrama de un microscopio SEM.....	11
Figura 9. Interacción entre un haz de electrones y la muestra.....	12
Figura 10. Ilustración de los pasos de emisión de rayos X característicos por la excitación de los electrones de las capas internas. (1) Generación de vacantes ocasionadas por la excitación de los electrones de las capas internas por la interacción con el haz de electrones y (2) ocupación de las vacantes generadas por electrones de capas más externas.	13
Figura 11. Diagrama del paso de los electrones de un estado excitado a uno basal y su emisión de energía.....	15
Figura 12. Diagrama de un instrumento típico de ICP-OES. (1) Sistema de inyección de muestra, (2) antorcha de plasma, (3) generador de ondas de radiofrecuencia, (4) sistema óptico, (5) detector y (6) ordenador.....	16
Figura 13. Diagrama de las partes del instrumento de AFS. (A) Simboliza la entrada del reductor y (B) representa la entrada de la muestra y el líquido de arrastre.	19
Figura 14. Difractogramas de las muestras MIL-100 (Fe) y MIL-100 (Fe)-SH y simulado a partir de la base de datos de la CCDC (ID 755080).	27
Figura 15. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K para el análisis de A) MIL-100 (Fe) y B) MIL-100 (Fe)-SH. Insertadas las gráficas de distribución de tamaño de poro.	28
Figura 16. Micrografías obtenidas con el SEM de la muestra MIL-100 (Fe) a diferentes aumentos.	29

Figura 17. Micrografías obtenidas con el SEM de la muestra MIL-100 (Fe)-SH a diferentes aumentos.	30
Figura 18. A) Espectro de EDXS para el MIL-100 (Fe), B) espectro de EDXS para el MIL-100 (Fe)-SH, y C) mapping de la distribución del S en el MIL-100 (Fe)-SH.....	30
Figura 19. Espectros IR de CO adsorbido a 77 K sobre las muestras MIL-100 (Fe) y MIL-100 (Fe)-SH.	31
Figura 20. Comparación de la capacidad de extracción de MIL-100 (Fe) y MIL-100 (Fe)-SH para Hg, Pb, Cd y As (n=3). Solución de 1 mg L ⁻¹ de Hg, Cd, As y Pb, extracción a pH 6 y 25 mg de MOF utilizado.	32
Figura 21. Diagramas de los dispositivos impresos utilizando SLA. A) vista general, B) vista superior y C) vista lateral.....	33
Figura 22. Difractogramas de μ DRX del dispositivo antes y después de recubrir con PVDF y MIL-100 (Fe)-SH/PVDF. A la derecha se muestra la zona analizada.	34
Figura 23. Micrografías SEM del dispositivo A) sin recubrir y B) recubierto con MIL-100 (Fe)-SH/PVDF. Mapas EDXS del dispositivo recubierto con MIL-100 (Fe)-SH/PVDF de (C) hierro y (D) azufre.	35
Figura 24. Efecto del pH sobre A) la adsorción de Hg y B) la liberación del Fe del recubrimiento. 1 mg L ⁻¹ de Hg, 50 mL de volumen de muestra, 24 h de agitación continua.....	37
Figura 25. Efecto del tiempo de extracción de Hg con el dispositivo recubierto con MIL-100 (Fe)-SH/PVDF. Volumen de muestra 50 mL, 1 mg L ⁻¹ , pH 6.....	38
Figura 26. Extracción de los diferentes elementos en las muestras de agua utilizando los dispositivos.	1



Índice de tablas

Tabla 1. Parámetros empleados en ICP-OES.	24
Tabla 2. Condiciones de generación de hidruros para el análisis de As, Cd, Pb y Hg para las mediciones con el HG – AFS.....	24
Tabla 3. Comparación de las propiedades texturales del MIL-100 (Fe) antes y después de funcionalizar.	29
Tabla 4. Parámetros analíticos obtenidos para el HG-AFS y el ICP-OES	36
Tabla 5. Ensayo de adición – recuperación para la medición de As y Hg en distintas muestras de agua	1
Tabla 6. Concentraciones encontradas de As, Pb y Hg en las muestras de agua	1

Índice de ecuaciones

Ecuación 1. Ley de Bragg.....	8
Ecuación 2. Ecuación de BET	10
Ecuación 3. Área superficial de BET.....	11
Ecuación 4. Hidrólisis del KBH_4 en medio ácido.....	17
Ecuación 5. Reacción de generación del hidruro volátil	17
Ecuación 6. Reacción de generación del vapor de Hg.....	18
Ecuación 7. Reacción Redox del Sn^{2+} con el Hg^{2+}	18
Ecuación 8. Cálculo del LD.....	25
Ecuación 9. Cálculo del LQ.....	25
Ecuación 10. Cálculo de la precisión.....	25
Ecuación 11. Calculo del porcentaje de extracción	26
Ecuación 12. Ensayo adición – recuperación	26



Índice de abreviaturas

Abreviatura	Significado
AFS	Espectroscopía de fluorescencia atómica
BET	Brunauer – Emmett – Teller
BTC	Ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico
CAD	Diseño asistido por computadora
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
CV	Técnica de vapor frío
DMF	N,N-dimetilformamida
DRX	Difracción de rayos X
EDXS	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
ES	Electrones secundarios
FCC	Cubica centrada en las caras
HG	Generación de hidruros
HKUST	Universidad de Hong Kong
ICP-OES	Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo
ID	Número de identificación
LD	Límite de detección
LQ	Límite de cuantificación
MIL	Materiales del Instituto Lavoisier
MOF	Red metal-orgánica
MP	Metales pesados
MSPE	Microextracción en fase sólida
NLDFT	Teoría del funcional de la densidad no local
pH	Potencial de hidrogeno
PSD	Distribución de tamaño de poro
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
RPM	Revoluciones por minuto
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SLA	Estereolitografía
SPE	Extracción en fase sólida
u.a.	Unidades arbitrarias
μ DRX	Microdifracción de rayos X



CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Los metales pesados (MP) son elementos de elevada masa molar y que tienen una densidad relativa igual o mayor a 5 g cm^3 . Aunque el término hace referencia a los metales, también se incluyen algunos metaloides como el arsénico. Debido a sus características, estos metales tienen la propiedad de inducir toxicidad incluso a bajos niveles de exposición. Por ejemplo, cadmio, mercurio, cobre, plomo, cromo, níquel y zinc presentan toxicidad a niveles inferiores de 0.001 mg L^{-1} , resultando su exposición peligrosa para los seres humanos [1]. Debido a su capacidad de bioacumularse y a su carácter toxicológico, se requiere establecer sistemas de monitorización en el medio ambiente, agua potable y alimentos [2].

1.1 Fuentes de exposición y toxicología

Los MP se encuentran naturalmente en la corteza terrestre principalmente como constituyentes de minerales a niveles traza. Entre las fuentes más importantes que ocasionan la contaminación de estos metales se encuentran las fuentes antropogénicas, tales como la minería, la fundición y procesamiento de metales, el lixiviado procedente de los rellenos sanitarios y del agua residual, así como el uso de pesticidas, insecticidas y fertilizantes en agricultura. En menor medida también se pueden encontrar fuentes naturales, como la liberación por actividades volcánicas, corrosión de los metales, erosión del suelo, la meteorización, entre otras [3, 4].

La interacción entre las fuentes de contaminación por metales pesados y las rutas de exposición para los seres humanos, inhalación, ingestión o penetración a través de la piel, se encuentra resumida en la **Figura 1**.

La exposición crónica a los MP puede causar serios problemas en la salud de los seres vivos. Las formas más comunes de exposición incluyen el consumo de agua y alimentos contaminados, inhalación de partículas del aire que los contienen y por contacto con suelos contaminados. En el caso de las plantas, algunas especies tienen la habilidad de extraer y preconcentrar MP del agua y suelo en sus tejidos, tales como hojas, semillas, tallos y raíces [5].

Entre los síntomas por envenenamiento con MP se encuentran bajos niveles de energía, daños a diferentes órganos, como el cerebro, los pulmones, los riñones, cambios en la composición de la

sangre y cáncer. En términos de exposición prolongada, también se encuentran enfermedades que afectan a las capacidades motrices, musculares y neuronales como por ejemplo la esclerosis múltiple, la enfermedad del Parkinson, la enfermedad del Alzheimer y la distrofia muscular [6]. Cabe destacar que, en la lista de sustancias prioritarias tóxicas publicada por la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) de los Estados Unidos de América, los MP ocupan 4 de las primeras 10 posiciones [7].

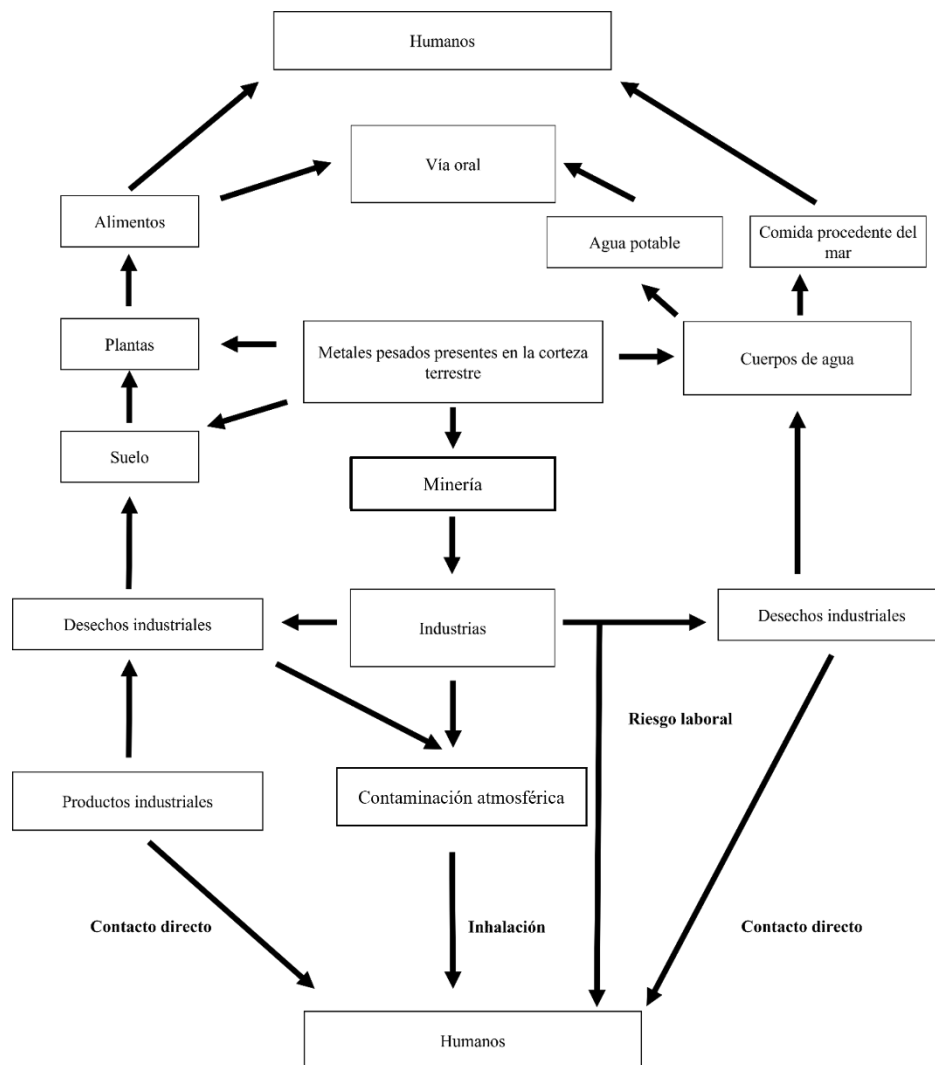


Figura 1. Mecanismos de intoxicación por metales pesados en humanos. Imagen adaptada de [8].

1.2 Extracción en fase sólida (SPE)

Cuando se analizan muestras complejas que contienen elementos traza, con el objetivo de disminuir las posibles interferencias, se requiere utilizar técnicas de pretratamiento que permitan purificar y concentrar estos analitos para su posterior cuantificación. Estas técnicas deben ser rápidas, simples, poder ser miniaturizadas y proporcionar altos factores de enriquecimiento [9]. Se han planteado diversas técnicas de pretratamiento como la coprecipitación [10], microextracción líquido-líquido [11], intercambio de iones [12] y la extracción en fase sólida [13]. Entre ellas, la extracción en fase sólida es una técnica ampliamente utilizada para la extracción, fraccionamiento, preconcentración y separación de contaminantes en muestras ambientales. Fundamentalmente, esta técnica consiste en hacer pasar una muestra líquida por un material sólido, que sea capaz de adsorber los analitos de interés, mientras el resto de la matriz (que contiene los interferentes) es eliminada. Finalmente, se utiliza un eluyente para desorber los analitos. Si el volumen de eluyente es menor que el volumen de la muestra, se produce la preconcentración del analito. Un procedimiento típico de SPE se muestra en la **Figura 2** [14].

Entre los adsorbentes que se han utilizado para la extracción de MP, cabe destacar las zeolitas [15], diferentes formas de quitosano [16], arcillas [17], carbón activado [18] y recientemente las redes metal-orgánicas [19 - 23] .

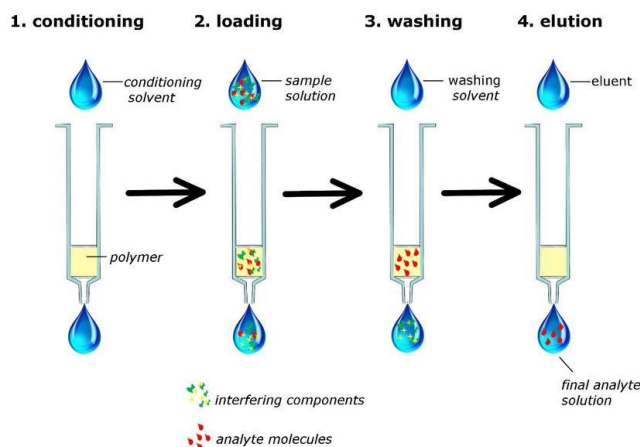


Figura 2. Pasos generales de la SPE.



1.3 Redes metal-orgánicas

Las redes metal-orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés) son sólidos cristalinos porosos formados por la unión de centros o clústeres metálicos, que actúan como nodos, mediante ligandos orgánicos, que funcionan como espaciadores. Estas uniones se pueden producir en una, dos o incluso en tres dimensiones [24]. La estructura de los MOFs viene determinada únicamente por las características geométricas de sus unidades de construcción, es decir, los centros y los ligandos orgánicos (**Figura 3**). Para las primeras síntesis de redes metal-orgánicas se utilizaban principalmente metales de transición, sin embargo, en la actualidad, se han descrito MOFs con casi la totalidad de los elementos que conforman la tabla periódica.

El hecho de poder combinar una alta variedad de iones metálicos y de ligandos orgánicos convierte a los MOFs en materiales muy versátiles, caracterizados por presentar elevada superficie específica y gran estabilidad térmica. A esta diversidad contribuye la posibilidad de modificar su funcionalidad química y el tamaño de los poros, mediante la funcionalización post-sintética tanto del ligando orgánico como del centro metálico [25]. De entre toda la amplia variedad de MOFs, cabe destacar las redes de la familia MIL-100, debido no solo a las propiedades anteriormente mencionadas, sino también a que posee alta estabilidad en solución acuosa y presenta centros metálicos coordinados a moléculas de disolventes, las cuales pueden ser eliminadas mediante un tratamiento térmico adecuado, dando lugar a centros metálicos coordinativamente insaturados que pueden ser funcionalizados.

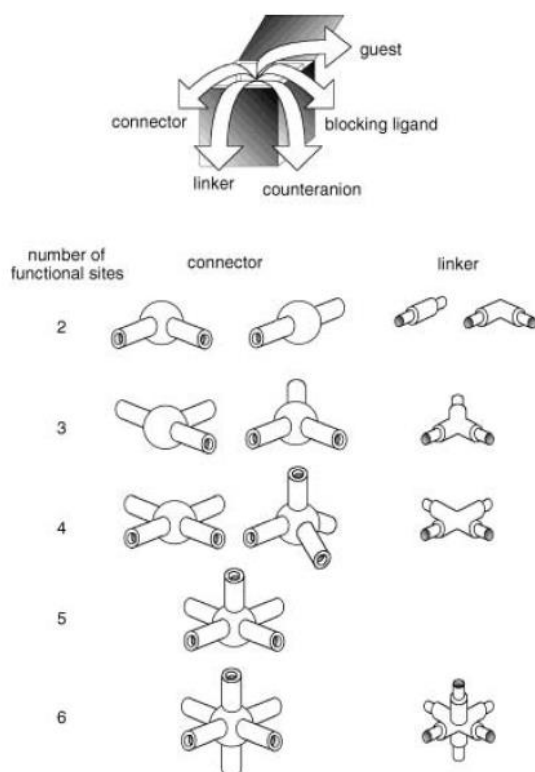


Figura 3. Componentes de las redes metal-orgánicas [26].

Las redes MIL-100 tienen una arquitectura tipo zeotipo y cristalizan en el sistema cúbico (grupo espacial $Fd\bar{3}m$) [27]. La estructura cristalina de esta familia de MOFs consiste en la unión en 3 dimensiones de supertetraedros microporosos, que están formados por trímeros de octaedros MO_6 (M = catión metálico) conectados por ligandos trimesato. La estructura resultante presenta dos tipos de cavidades mesoporosas con un diámetro interno de 25 – 29 Å accesibles a través de ventanas microporosas de 5.5 – 8.6 Å, como se puede ver en la **Figura 4**. Se han descrito MIL-100 formados por distintos metales como Cr, Al, V, Sc o Fe, siendo este último el que más destaca debido a su baja toxicidad y coste.

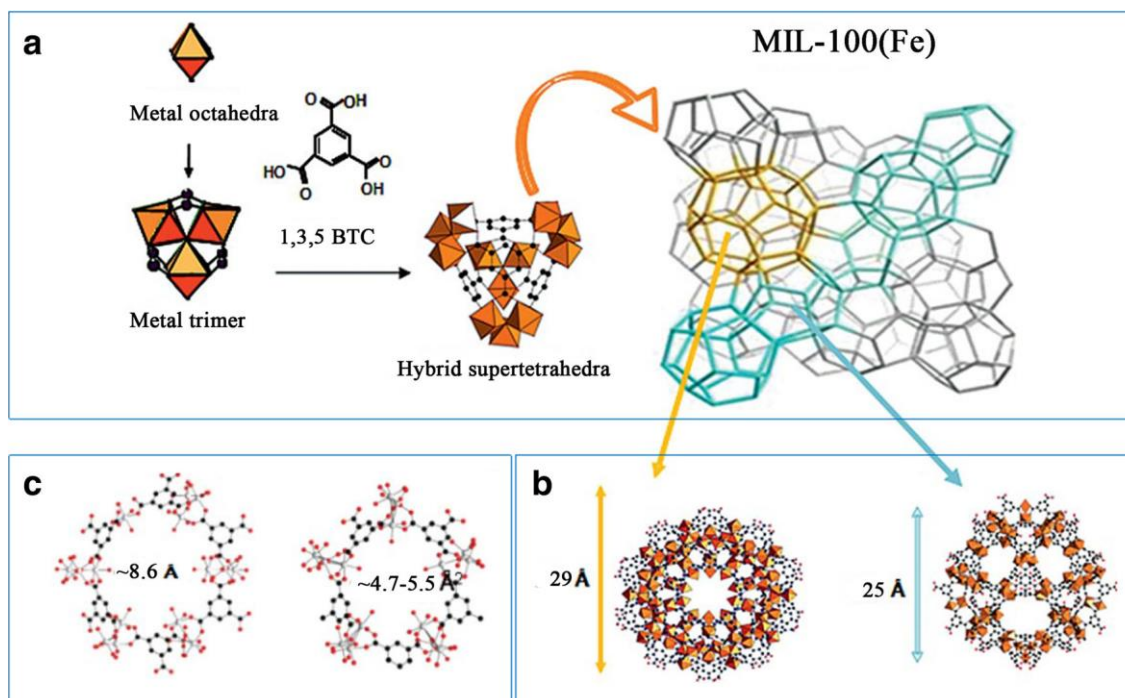


Figura 4. a) Estructura del MIL-100 (Fe), b) cavidades mesoporosas del MIL-100 (Fe) y c) ventanas microporosas que dan acceso a las cavidades mesoporosas [28].

1.4 Estereolitografía

La principal desventaja de los MOFs y otros materiales en polvo para su uso como adsorbentes radica en la recuperación del adsorbente tras la extracción, lo que requiere de procesos de filtración o centrifugación tediosos que, además, en muchas ocasiones, resulta ser incompleto. Una de las propuestas para mejorar y facilitar la recuperación del material adsorbente tras la extracción es la incorporación del material poroso en diferentes soportes para la obtención de materiales híbridos funcionales. Entre los soportes convencionales más utilizados para aumentar la aplicabilidad de los materiales porosos cabe destacar las fibras, los monolitos, o las membranas. Recientemente, ha aparecido una alternativa muy atractiva a los soportes convencionales que se basa en la preparación de materiales híbridos a partir de soportes impresos en 3D.

La manufactura aditiva o también llamada impresión 3D fue desarrollada en la década de 1980 y desde entonces ha ganado especial atención para el desarrollo de prototipos, evaluación de

diseños, desarrollo de dispositivos en medicina, ciencias biológicas, ingeniería, etc. La impresión en 3D es una tecnología que utiliza el diseño asistido por computadora (CAD). El dibujo en CAD es interpretado en capas consecutivas de un sólido (polvo), líquido u otro material y posteriormente la impresora construye el modelo.

La SLA es la primera técnica de impresión en 3D que se desarrolló en 1986 por Charles W. Hull, mientras que para el año 1988 se introdujo la primera impresora. La SLA utiliza una resina fotocurable que es solidificada mediante fotopolimerización utilizando radiación UV proveniente de LEDs o láseres [29]. La trayectoria de la fuente de radiación es controlada de manera que incide en el reservorio de la resina, dando lugar a una primera capa con un patrón en 2D debido a la polimerización de la resina, después la plataforma se mueve dando paso a resina para la siguiente capa. Este proceso se repite con todas las demás capas hasta la obtención del dispositivo, como se muestra en la **Figura 5**.

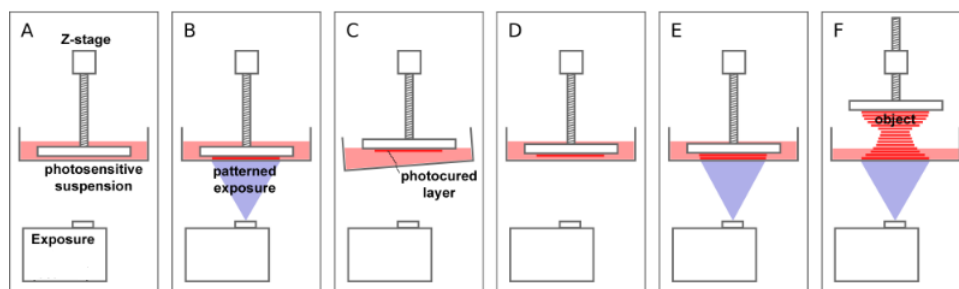


Figura 5. Etapas de la fabricación de un objeto a partir de la técnica de SLA.

1.5 Técnicas instrumentales

1.5.1 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva que permite obtener información de las estructuras cristalinas. La DRX se basa en la interferencia constructiva de los rayos X al interactuar con la muestra. Los rayos X se generan en un tubo de rayos catódicos y, mediante una serie de filtros y colimadores, se produce un haz de radiación monocromático que, tras interactuar con la muestra, llega hasta el detector. En la **Figura 6** se muestra el diseño de un instrumento de DRX. La interacción de los rayos X con la muestra produce una interferencia constructiva si satisface la ley de Bragg (**Ecuación 1**):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta_{hkl}$$

Ecuación 1. Ley de Bragg

Dónde n es un número entero que corresponde al orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de difracción, y hkl son los índices de Miller de la línea de difracción considerada. Representando la intensidad del haz difractado frente el ángulo de difracción 2θ se obtiene un difractograma. Dado que este patrón de difracción de rayos X es característico para cada fase cristalina, mediante la comparación de los difractogramas recogidos en la bibliografía, es posible identificar el sólido cristalino [30].

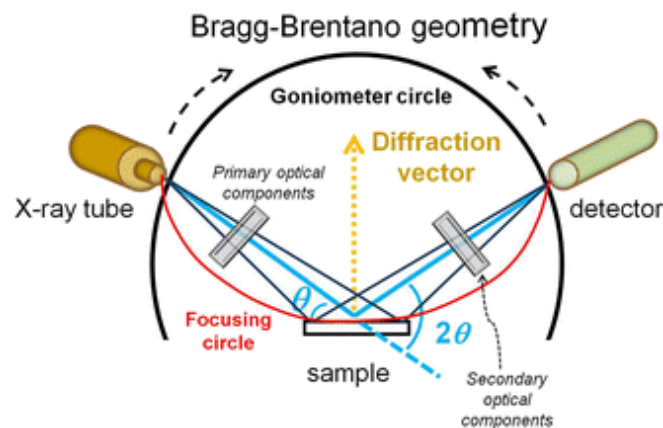


Figura 6. Diseño de un instrumento de DRX con geometría Bragg – Brentano.

1.5.2 Adsorción de gases

La adsorción de gases es una técnica que ha sido ampliamente utilizada para caracterizar la porosidad de los materiales. Esta técnica se basa en la adsorción de un gas por un material sólido. Esta adsorción puede ser de manera física (fisorción) o química (quimisorción). La fisorción se produce principalmente por fuerzas de Van der Waals que presentan una baja energía ($1 - 2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Esta baja energía permite que la desorción del gas se produzca ya sea incrementando la temperatura o reduciendo la presión de vapor y por ello es un proceso reversible. Este tipo de adsorción permite conocer las propiedades porosas de un material, tales como el área superficial y la distribución del tamaño de poro. Por otro lado, la quimisorción se produce con la formación de un enlace químico entre el adsorbato y el adsorbente, siendo una interacción de alta energía ($10 - 100 \text{ kcal mol}^{-1}$) irreversible. La quimisorción es útil para conocer los mecanismos de procesos catalíticos [31].

Las isothermas de adsorción – desorción representan la cantidad de gas adsorbido en función de la presión parcial del gas a una temperatura constante. La cantidad de gas adsorbido se encuentra normalizada por la cantidad de masa de adsorbente para permitir la comparación entre distintos materiales. La mayoría de las isothermas se pueden clasificar en función de su forma en los tipos representados en la **Figura 7**. Cuando las interacciones adsorbato-adsorbato son irrelevantes respecto a las interacciones adsorbato-adsorbente, se obtienen isothermas de tipo I, II, IV y VI. En cambio, se obtienen isothermas de tipo III y V cuando las interacciones adsorbato-adsorbato predominan sobre las interacciones adsorbato-adsorbente.

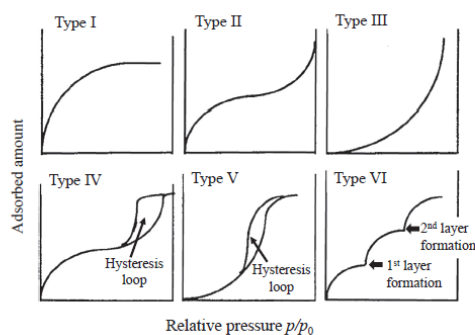


Figura 7. Clasificación de las isothermas según la IUPAC [32].

Existen varios métodos que utilizan las isothermas de adsorción – desorción para obtener información. El método más utilizado para determinar el área superficial específica de materiales micro y mesoporosos es el método BET (Brunauer – Emmett – Teller). El método BET se basa en la adsorción multicapa donde más de una capa de átomos o moléculas es formada sobre la superficie del sólido y en consecuencia no todas ellas interactúan con la superficie del adsorbente. La adsorción multicapa es un fenómeno que ocurre cuando la temperatura del adsorbente es menor que la temperatura de condensación del adsorbato [33]. En el caso del método de BET se asume que existe una adsorción multicapa y todas las capas están en equilibrio y no interactúan unas con otras.

La aplicación de este método se basa en dos etapas. En primer lugar, se transforma la gráfica de la isoterma de adsorción en una gráfica BET en su forma lineal (**Ecuación 2**):

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m * C} + \frac{C - 1}{n_m C} * \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 2. Ecuación de BET}$$

Dónde n es la masa del gas adsorbido, P/P_0 es la presión relativa, n_m es la masa de la monocapa de adsorbato, C es la constante de BET.

Representando $P/P_0/(n(1 - P/P_0))$ frente a P/P_0 se obtiene un rango lineal de BET que posee el máximo valor del coeficiente de regresión, aunque usualmente es en el rango de 0.05 – 0.3, para su obtención se recomienda tomar los siguientes criterios [34]:

- 1- El rango de presión debe ser seleccionado cuando $n(1 - P/P_0)$ aumenta en función de P/P_0 .
- 2- La constante de BET debe ser mayor a cero.
- 3- El valor de n_m debe corresponder a P/P_0 en el rango lineal seleccionado.

A partir de la pendiente y la ordenada en el origen obtenidas se determina la masa de la monocapa de adsorbato y, finalmente, se calcula el área superficial (a_s) mediante la **Ecuación 3**:

$$a_s = \frac{n_m * L * \sigma_m}{m}$$

Ecuación 3. Área superficial de BET

Donde σ_m es el área de la sección transversal del gas utilizado (16.2 \AA^2 para el nitrógeno), L el número de Avogadro (6.023×10^{23}) y m la masa de adsorbente analizado [35].

Para obtener la distribución de tamaño de poro (PSD) se utiliza el método de la teoría de la densidad funcional no local (NLDFT) que utiliza la teoría de la densidad funcional de fluidos para construir las isothermas de adsorción en poros geométricos ideales [36].

1.5.3 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un microscopio electrónico que produce un haz de electrones enfocado que interactúa con la muestra produciendo imágenes con gran profundidad de campo. El microscopio SEM consta de un cañón de electrones, lentes condensadoras, bobinas de escaneo y sistemas de detección (**Figura 8**).

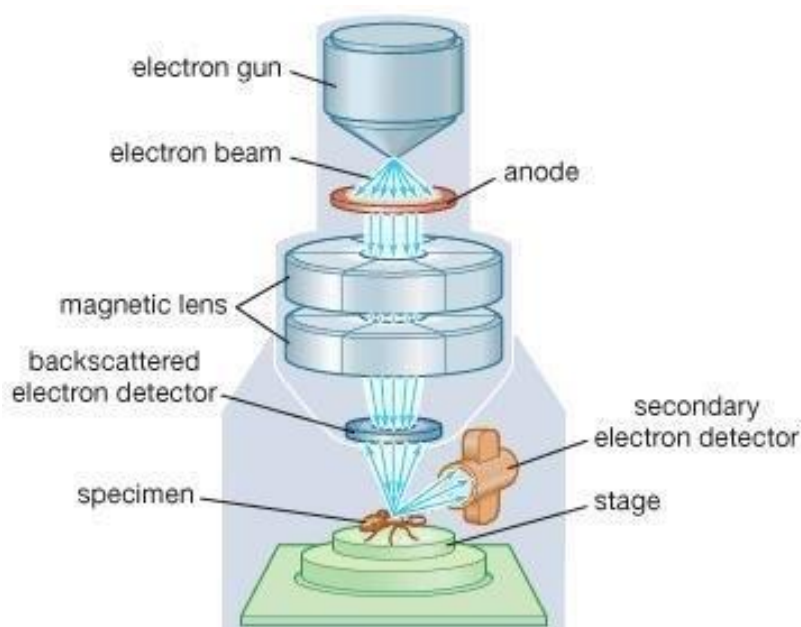


Figura 8. Diagrama de un microscopio SEM.

Al interactuar el haz de electrones con la muestra se produce, entre otras cosas, electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados y rayos X característicos (**Figura 9**). Los SE son aquellos electrones que se escapan de la superficie de la muestra y sirven para proporcionar información acerca de la morfología y topografía de la muestra, mientras que los electrones retrodispersados son aquellos electrones del haz que son reflejados por los átomos de la superficie y proporcionan una variación en el contraste de la imagen acorde al número atómico de los elementos [37, 38].

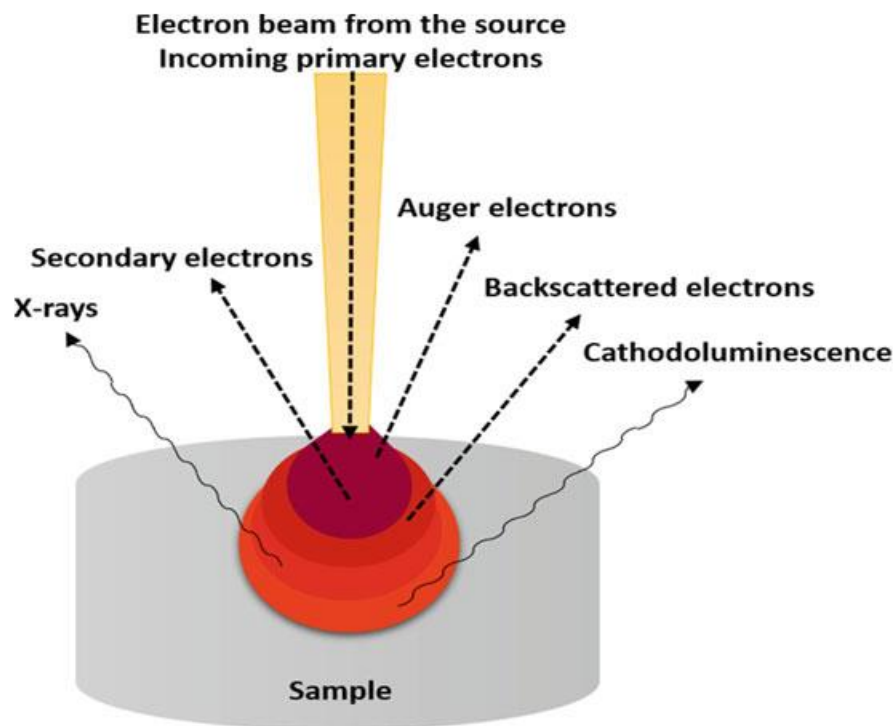


Figura 9. Interacción entre un haz de electrones y la muestra.

La espectroscopia de rayos X dispersiva de energía (EDXS) se basa en la medición de los rayos X que se obtienen al interaccionar el haz de electrones con la muestra. Esta interacción provoca que los electrones de las capas cercanas al núcleo sean excitados y despedidos generando vacantes. Posteriormente, los electrones que se encuentran en las siguientes capas ocupan esas vacantes emitiendo rayos X característicos para compensar la diferencia de energía entre los niveles atómicos involucrados en este proceso como se muestra en la **Figura 10**. El análisis de esta radiación X característica permite conocer la composición elemental de la muestra, así como realizar mapeos elementales [39].

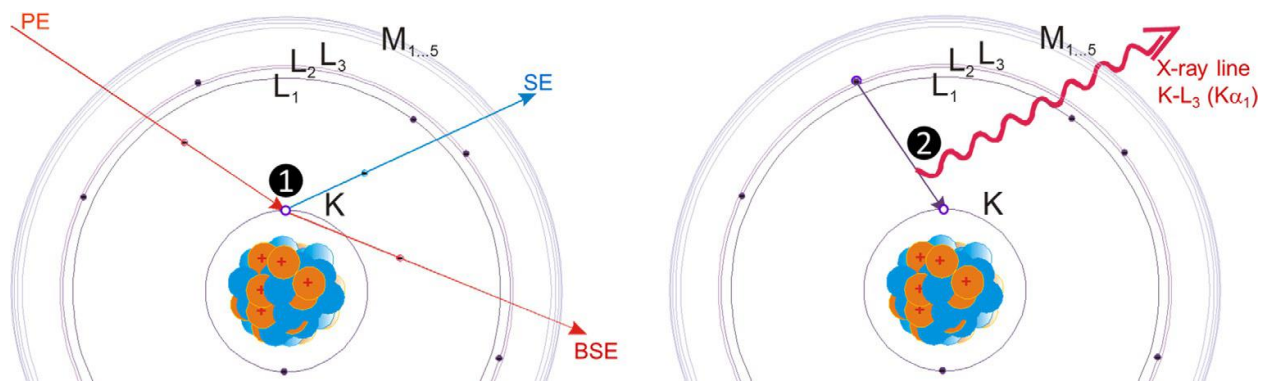


Figura 10. Ilustración de los pasos de emisión de rayos X característicos por la excitación de los electrones de las capas internas. (1) Generación de vacantes ocasionadas por la excitación de los electrones de las capas internas por la interacción con el haz de electrones y (2) Ocupación de las vacantes generadas por electrones de capas más externas.



1.5.4 Espectroscopia infrarroja de moléculas sonda

La espectroscopía infrarroja de moléculas sonda es una técnica muy útil para el estudio de la superficie, tanto externa como interna de sólidos porosos [40]. Se basa en la adsorción de moléculas, conocidas como moléculas sonda, sobre la superficie del sólido y el estudio de las modificaciones vibracionales que sufren tanto la sonda molecular como los centros activos del sólido por la interacción entre ellos.

La variación del número de modos activos debido a un cambio de simetría de la molécula sonda y los cambios en el número de ondas, en la intensidad y en la anchura de sus bandas de absorción IR, junto con las modificaciones en las vibraciones de la red y en los centros ácidos de Brønsted permiten obtener información precisa para la caracterización de la superficie del material.

El monóxido de carbono es ampliamente utilizado como sonda molecular para la caracterización de sólidos debido a su pequeño tamaño y a su fuerte interacción química con superficies iónicas, covalentes y metálicas. La coordinación del CO con los centros ácidos superficiales se traduce en el espectro IR como la aparición en la zona de tensión C–O de tantas bandas como familias de centros ácidos distintos reconozca la molécula. El CO interacciona a través del átomo de carbono, formando aductos de tipo $\text{OH}\cdots\text{CO}$ y $\text{M}^{n+}\cdots\text{CO}$ con centros ácidos de Brønsted y Lewis, respectivamente. Como consecuencia de estas interacciones se produce un aumento de la frecuencia de vibración con respecto a la molécula libre (2143 cm^{-1}) debido a la interacción a través del átomo de carbono, cuya magnitud es una medida de la fortaleza del centro ácido.

1.5.5 Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo

La espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) es una técnica analítica que permite la detección y cuantificación de la mayoría de los elementos químicos. El principio del ICP-OES se basa en que los átomos e iones presentes en la muestra absorben energía proveniente de una fuente de plasma que se encuentra a 10 000 K para mover electrones del estado basal al estado excitado. Cuando ocurre la relajación del átomo y los electrones pasan del estado excitado al estado basal, se emiten fotones con una longitud de onda característica para cada elemento (**Figura 11**). Las diferentes longitudes de onda son separadas por un sistema óptico y determinadas por un detector [41].

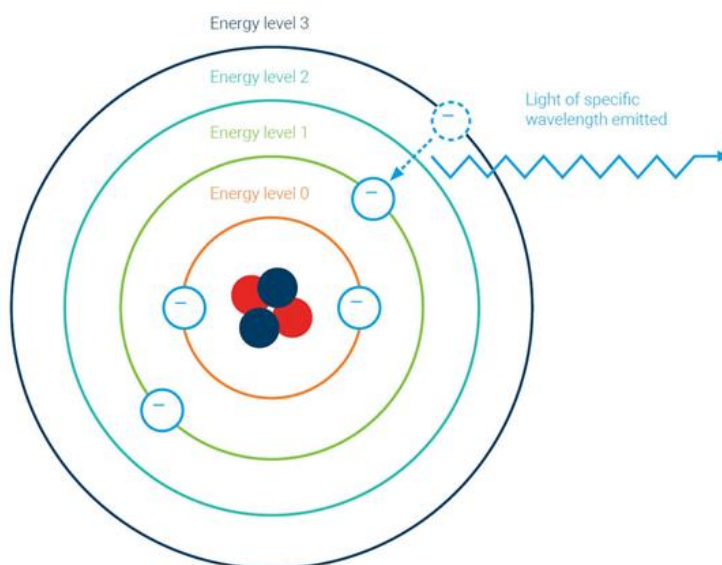


Figura 11. Diagrama del paso de los electrones de un estado excitado a uno basal y su emisión de energía.

El esquema del ICP-OES se muestra en la **Figura 12**. El ICP-OES consta de un sistema de inyección de muestra, una antorcha de plasma, un generador de ondas de radiofrecuencia, un sistema óptico, un detector y un ordenador. La muestra líquida entra al sistema mediante la aspiración creada por una bomba peristáltica. El líquido es convertido en un fino aerosol en el nebulizador utilizando un flujo de gas Ar. Posteriormente, se llega a la antorcha de plasma que provee la energía necesaria para la rotura de enlaces y la ionización de ciertos átomos produciendo átomos e iones. Este plasma de Ar es generado por un campo magnético mediante el uso de radiofrecuencias. En el plasma ocurre el proceso de emisión de radiación electromagnética por los iones y átomos de los elementos presentes en la muestra. Después, esta radiación es separada por el sistema óptico en base a su longitud de onda. Finalmente, las señales son recolectadas por un detector que tiene la propiedad de estar conformado por pixeles, lo que permite analizar y registrar todas las señales producidas de manera simultánea.

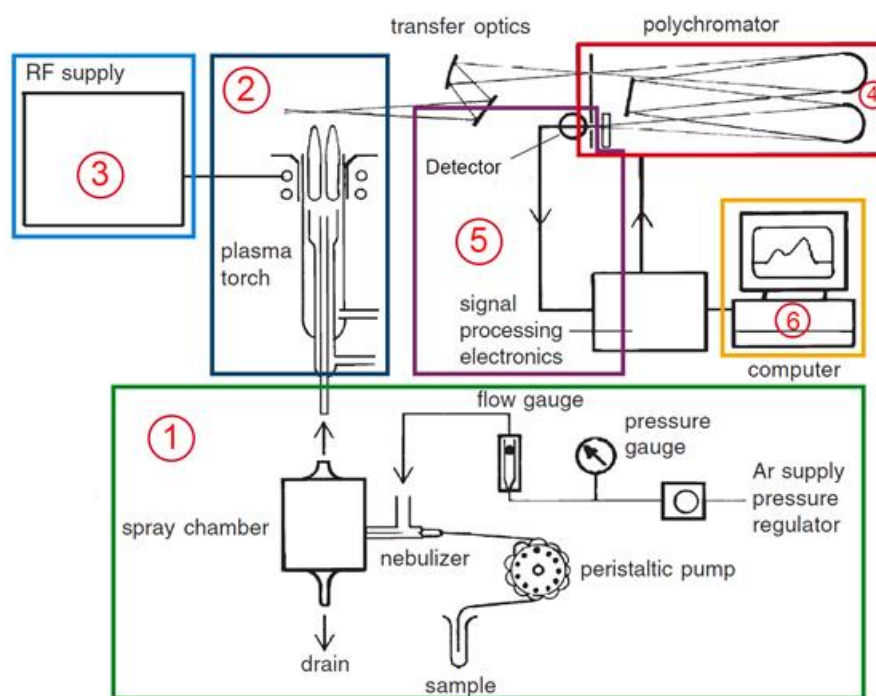


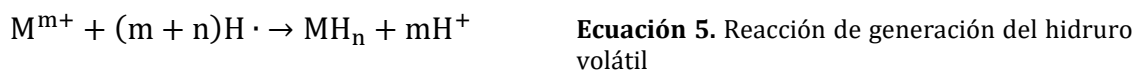
Figura 12. Diagrama de un instrumento típico de ICP-OES. (1) Sistema de inyección de muestra, (2) antorcha de plasma, (3) generador de ondas de radiofrecuencia, (4) sistema óptico, (5) detector y (6) ordenador.

1.5.6 Generación de hidruros

La generación de hidruros (HG) es una técnica de introducción de muestras en fase gaseosa para los equipos de espectroscopia atómica, donde el analito es convertido en un hidruro volátil estable y transferido hasta el atomizador. Finalmente, es analizado usando una fuente de excitación y un detector.

Entre las ventajas de esta técnica, cabe destacar que permite separar los analitos de interés de la matriz, reduciendo así posibles interferencias y disminuyendo los límites de detección, tiene la posibilidad de realizar especiación química, y presenta una excelente precisión [42].

La generación de hidruros es una propiedad química que solo tienen un pequeño número de elementos, como el As, Pb, Cd, Se, Sb, Bi, Ge, Te y Sn. Estos elementos son capaces de formar enlaces covalentes con el hidrógeno a temperatura ambiente en una reacción que se lleva a cabo con un agente reductor (KBH_4 o NaBH_4) en medio ácido. Las reacciones para la generación del hidruro volátil y el gas hidrógeno que se utiliza en el equipo de fluorescencia atómica como combustible de la llama para la atomización del hidruro, se detallan en las **Ecuaciones 4 y 5** [43].



Dónde M representa al analito, m el estado de oxidación del analito, n es el número de hidrógenos al que se va a enlazar el analito.

La generación de hidruros fue inicialmente reportada por Holak en 1969 para la determinación de arsénico. La inclusión de la generación de hidruros en un sistema en línea incrementa la sensibilidad del detector y reduce las posibles interferencias de la matriz de la muestra. Estos tipos de sistemas son particularmente beneficiosos para el detector de fluorescencia atómica, donde las interferencias representan el mayor problema [44].

Los metales de transición pueden interferir en la determinación de los elementos generadores de hidruros debido a la reacción entre el reductor y el metal interferente dando lugar a un

precipitado, que es capaz de catalizar la descomposición de los hidruros volátiles. Para evitar esta interferencia, se utilizan agentes enmascarantes, los cuales reaccionan con el metal interferente, formando un precipitado o un complejo, o con el analito, dando lugar a un precursor más reactivo que el propio analito [45].

1.5.7 Técnica de vapor frío

El Hg es el único elemento que en su forma metálica en condiciones ambientales exhibe una alta presión de vapor (0.16 Pa a 20°C). Esta propiedad permite que sea determinado por espectroscopía atómica sin necesidad de un atomizador. De tal manera que el Hg presente en la muestra es reducido a Hg^0 , y por su presión de vapor es transferido a la fase gaseosa. Esto proporciona dos ventajas principales; la primera es la extracción del analito de la matriz, lo que elimina muchas de las interferencias que se pudieran presentar y la segunda son los bajos límites de detección que se obtienen ya que cerca del 100% del analito presente en la muestra es transferido a la fase gaseosa en unos pocos segundos [46].

Para reducir el Hg se utilizan principalmente dos agentes reductores que son el KBH_4 y el SnCl_2 . En el caso del KBH_4 , se requiere hidrolizar el KBH_4 (**Ecuación 6**) y, posteriormente, el radical libre en forma de $\text{H}\cdot$ formado reacciona con el ion mercurio para formar el mercurio metálico y el gas hidrógeno (**Ecuación 7**) [47]. En esta reacción, las concentraciones utilizadas del reductor son más bajas que las de las reacciones de generación del hidruro volátil para otros elementos, ya que no se requiere la formación del gas hidrógeno, porque en este método no se necesita la atomización por llama.



En el caso de que se utilice SnCl_2 como reductor, la reacción que tiene lugar con el Hg se presenta en la **Ecuación 10** [48]. El vapor de Hg es trasladado al sistema de detección con la ayuda de un gas inerte, generalmente Ar.



La generación de vapor frío acoplado a la espectroscopia de fluorescencia atómica se ha utilizado para determinar concentraciones de mercurio en agua de pozo, agua de río y aguas marinas [49].

1.5.8 Espectrometría de fluorescencia atómica

La espectrometría de fluorescencia atómica (AFS, por sus siglas en inglés) es una técnica que se basa en la fotoexcitación de los átomos de un elemento mediante fotones a una longitud de onda específica (λ_0) que los hacen pasar de un estado basal a un estado excitado, y como consecuencia del proceso de desexcitación, los átomos emiten una radiación a una longitud de onda (λ_f). Si λ_0 es igual a λ_f , se produce un fenómeno que se denomina fluorescencia de resonancia [50].

Los equipos de fluorescencia atómica más comunes utilizan un sistema de introducción de muestra que consta de una bomba peristáltica para impulsar los líquidos, un bucle de reacción que se utiliza para asegurar que el agente reductor y la muestra reaccionen, un separador gas-líquido para la separación del hidruro volátil o del vapor de mercurio de la matriz de la muestra, un atomizador para la ruptura de los enlaces del hidruro metálico, las lámparas de cátodo hueco de doble descarga que proporcionan la energía necesaria para excitar a los átomos del analito y un tubo fotomultiplicador como detector, tal como se ilustra en la **Figura 13**.

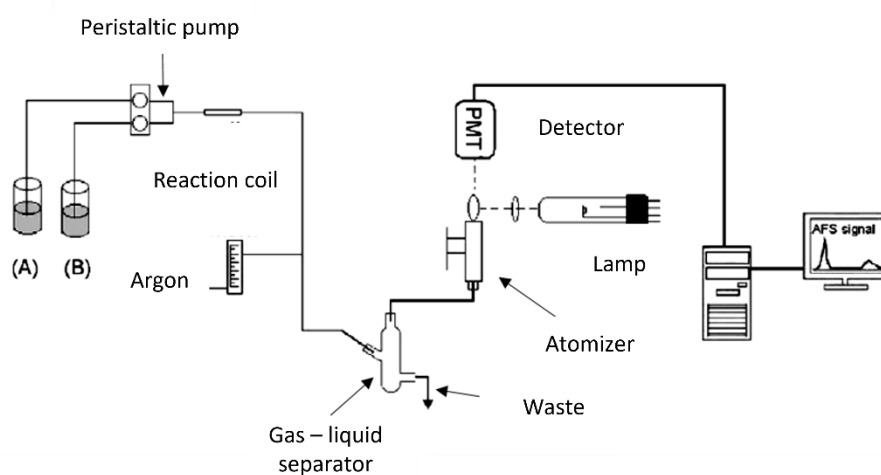


Figura 13. Diagrama de las partes del instrumento de AFS. (A) Simboliza la entrada del reductor y (B) representa la entrada de la muestra y el líquido de arrastre [51].



Capítulo 2 Objetivos

2.1 Objetivo general

El objetivo de la presente investigación es diseñar y desarrollar dispositivos que tengan elevada capacidad para la extracción de metales pesados en muestras ambientales.

2.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar la red MIL-100 (Fe) e incorporar grupos tiol en su estructura mediante un procedimiento post-sintético.
2. Caracterizar las redes metal-orgánicas preparadas estructural, morfológica y texturalmente mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, EDXS, espectroscopía infrarroja de molécula sonda y adsorción-desorción de N₂.
3. Evaluar la capacidad de extracción de metales pesados de los MOFs preparados en batch.
4. Diseñar y fabricar soportes poliméricos mediante el uso de impresión 3D.
5. Inmovilizar los MOFs sobre los soportes impresos en 3D y caracterizarlos con adecuadas técnicas instrumentales.
6. Implementar los dispositivos híbridos preparados en la extracción de metales pesados en muestras de interés ambiental.

Capítulo 3 Materiales y métodos

3.1 Reactivos

➤ $K_3[Fe(CN)_6]$ (J. T Baker)	➤ HNO_3 (Scharlau)
➤ H_3BTC (Tokio Chemical Industries)	➤ DMF (Scharlau)
➤ NH_3/H_2O (Scharlau)	➤ Etanol (PanReac)
➤ <i>p</i> -benzoquinona (Sigma Aldrich)	➤ Fe (Sigma Aldrich)
➤ 1,2-etanoditiol (Tokio Chemical Industries)	➤ Tolueno (Sigma Aldrich)
➤ PVDF (Sigma Aldrich)	➤ HCl (J. T Baker)
➤ KOH (J. T Baker)	➤ KBH_4 (Sigma Aldrich)
➤ Solución stock 1000 mg L^{-1} de Pb (High Purity Standards)	➤ Solución stock 1000 mg L^{-1} de As (High Purity Standards)
➤ Solución stock 1000 mg L^{-1} de Hg (High Purity Standards)	



3.2 Metodología

3.2.1 Síntesis de MIL-100 (Fe)

El MIL-100 (Fe) se sintetizó conforme a la metodología presentada por Bauza y colaboradores [52]. Para ello, se mezclaron 0.28 g de Fe y 0.21 mL de HNO₃ en 25 mL de agua desionizada. La mezcla resultante se introdujo en un baño de ultrasonidos durante 15 min y, transcurrido este tiempo, se agregaron 0.7 g de H₃BTC y 5.4 mg de p-benzoquinona y se dejó en agitación continua durante 12 h. A continuación, se agregaron 12.5 mL de DMF y se mantuvo la agitación durante 2 h más. Transcurrido este tiempo, la suspensión fue separada por centrifugación y se llevaron a cabo 3 lavados con etanol. Se obtuvo un sólido de color naranja que se secó a temperatura ambiente a vacío durante toda la noche.

3.2.2 Funcionalización de la red MIL-100 (Fe) con grupos tiol

Para la funcionalización de la red MIL-100 (Fe) con grupos tiol, en primer lugar, se llevó a cabo una activación térmica de la muestra (0.4 g) a 150 °C durante 24 h con un flujo de gas nitrógeno en un matraz de 3 bocas. Posteriormente, se agregaron 40 mL de tolueno anhidro y 0.6 mL de solución 0.24 M de 1,2 etanoditiol/tolueno, manteniendo en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la muestra se lavó 3 veces con etanol y se dejó secar a vacío a temperatura ambiente.

3.2.3 Caracterización

Las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X con un difractómetro D5000 (Siemens) utilizando radiación CuK α ($\lambda = 0.1541$ nm) en un rango 2θ de 1.5 – 20 °. Los datos se compararon con los obtenidos a través de la base de datos Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) utilizando el software Mercury V 3.10.3. Para obtener las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno, las muestras fueron desgasificadas utilizando un desgasificador FlowPrep 060 Sample Degas System (Micrometrics) a 413 K durante 24 h y posteriormente fueron medidas a 77 K en el instrumento TriStar II Surface Area and Porosity



(Micrometrics). Los datos fueron analizados utilizando el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Las micrografías electrónicas presentadas en esta memoria fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3400N, operando a 15 kV. Las muestras se recubrieron previamente con una capa fina de oro de unos 20 nm de espesor para evitar la acumulación de carga eléctrica. Los espectros infrarrojos de monóxido de carbono presentados en esta memoria se obtuvieron con un espectrofotómetro de transformada de Fourier Bruker Vertex 80v equipado con un criodetector MCT, trabajando a una resolución de 3 cm^{-1} . La transparencia en el IR de los materiales permitió trabajar en el modo de transmisión. Para la obtención de los espectros de CO a baja temperatura se utilizó una celda de cuarzo como la descrita por Marchese y col., con ventanas de cloruro de sodio y un portamuestras de cobre que permite enfriar la muestra con nitrógeno líquido. Previamente a la obtención de los espectros, se llevó a cabo la activación térmica de las muestras, preparadas en forma de pastillas autosoportadas y colocadas en un sobre de oro, para lo que se acopló la celda a una línea de vacío. Una vez activada la muestra, la celda cerrada se transfirió a la cavidad de medida del espectrofotómetro donde se registraron los espectros de IR antes de dosificar y tras la adsorción de CO.

3.2.4 Diseño y recubrimiento de los dispositivos impresos utilizando SLA

Los diseños de los dispositivos fueron realizados utilizando el software Rhinoceros 6 (McNeel y asociados), mientras que la impresión se realizó con una impresora 3D de resina Form 2 (Formlabs) con resina fotoactiva Clear (Formlabs Clear V4 (FLGPCL04)) que está compuesta de monómeros y oligómeros de metacrilato y un iniciador. El procedimiento de recubrimiento se realizó en base a lo publicado por Figuerola y colaboradores [53]. Para ello, 150 mg de MOF se colocaron en un vial junto con 5 mL de acetona y la mezcla se sonicó durante 30 min. A continuación, se añadió 1 g de solución de 7.5 % PVDF en DMF y la mezcla se volvió a sonicar durante 30 min. A continuación, se evaporó la acetona mediante una corriente de gas nitrógeno y la mezcla resultante se depositó gota a gota sobre los soportes preparados. Finalmente, los soportes impregnados fueron secados a 60° durante 1 h.

3.2.5 Condiciones de operación del HG – AFS e ICP – OES

Para la cuantificación analítica de los metales se utilizaron un instrumento de ICP – OES (Perkin Elmer, Optima 5300 DV) con las condiciones de operación mostradas en la **Tabla 1** y también se utilizó un equipo de HG – AFS (Rayleigh, AF – 640) con los parámetros de generación de hidruros mostrados en la **Tabla 2**.

Tabla 1. Parámetros empleados en ICP-OES.

Condiciones de operación ICP-OES		
Longitud de onda de medición (nm)	As	188.979
	Cd	214.44
	Pb	220.353
	Hg	184.886
	Fe	238.204
Poder de radiofrecuencia (W)		1300
Flujo de plasma (L min ⁻¹)		15
Flujo de gas auxiliar (L min ⁻¹)		0.2
Tipo de nebulizador		concéntrico
Flujo de toma de muestra (mL min ⁻¹)		1.5

Tabla 2. Condiciones de generación de hidruros para el análisis de As, Cd, Pb y Hg para las mediciones con el HG – AFS.

Parámetro	As	Cd	Pb	Hg
KBH₄ (%)	1.7%	2%	1.7%	0.08%
HCl (%)	10.53%	1.2%	1.2%	4.5%
Temperatura adicional del atomizador (°C)	ROOM (Sin aplicación de temperatura adicional)	ROOM (Sin aplicación de temperatura adicional)	ROOM (Sin aplicación de temperatura adicional)	200°C
Flujo de Ar (mL min⁻¹)	300	200	400	200

3.2.6 Parámetros analíticos

Los parámetros analíticos obtenidos en este trabajo fueron el límite de cuantificación (LQ), el límite de detección (LD), el rango lineal y la precisión, expresada como precisión interdía y precisión intradía. El LD es la cantidad mínima de analito que puede ser detectada y difiere de la señal del blanco (**Ecuación 8**), mientras que el LQ es la menor cantidad de analito que puede ser determinada con precisión y con exactitud (**Ecuación 9**).

$$LD = \frac{3S_b}{m} \quad \text{Ecuación 8. Cálculo del LD}$$

$$LQ = \frac{10S_b}{m} \quad \text{Ecuación 9. Cálculo del LQ}$$

Donde S_b se refiere a la desviación estándar al medir 10 blancos consecutivos y m es la pendiente de una curva de calibración.

La precisión se mide en torno a la desviación estándar relativa (RSD), que se calcula con la **Ecuación 10**.

$$RSD = \frac{100S}{\bar{X}} \quad \text{Ecuación 10. Cálculo de la precisión}$$

Donde S es la desviación estándar de un estándar durante un día (precisión intradía) y durante varios días (precisión interdía) y \bar{X} es el promedio de la señal analítica [54, 55].

3.2.7 Extracción de metales pesados

Para el desarrollo de los experimentos de adsorción se utilizaron soluciones con un volumen de 50 mL y una concentración de 1 mg L^{-1} . Se ajustó el pH de las soluciones utilizando soluciones de NH_3 y HNO_3 . El cálculo del porcentaje de extracción se obtuvo con la **Ecuación 11** [56].

$$\text{Extracción (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100$$

Ecuación 11. Cálculo del porcentaje de extracción

Para la validación del método se utilizó el método de adición – recuperación que consiste en la medición de la muestra y su comparación con la adición de una cantidad conocida de analito. El % de recuperación viene dado por la **Ecuación 12** [57].

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Valor con adición} - \text{Valor sin adición}}{\text{Valor añadido}} * 100$$

Ecuación 12. Ensayo adición –
recuperación

Capítulo 4 Resultados y discusión

4.1 Estudio de los materiales en polvo

4.1.1 DRX

En la **Figura 14** se presentan los difractogramas obtenidos para la muestra MIL-100(Fe) antes y después del proceso de funcionalización junto con el difractograma simulado de la red MIL-100 obtenido a partir de los datos cristalográficos. El difractograma obtenido para la muestra MIL-100 (Fe) resultó ser el correspondiente a una estructura tipo MIL-100 sin que se pudiesen detectar líneas adicionales correspondientes a otras fases cristalinas. Por otro lado, el difractograma de la muestra funcionalizada con grupos tiol (MIL-100 (Fe)-SH) también muestra los picos característicos de la estructura MIL-100, indicando que el proceso de funcionalización no provoca cambios significativos en la estructura cristalina del material [58].

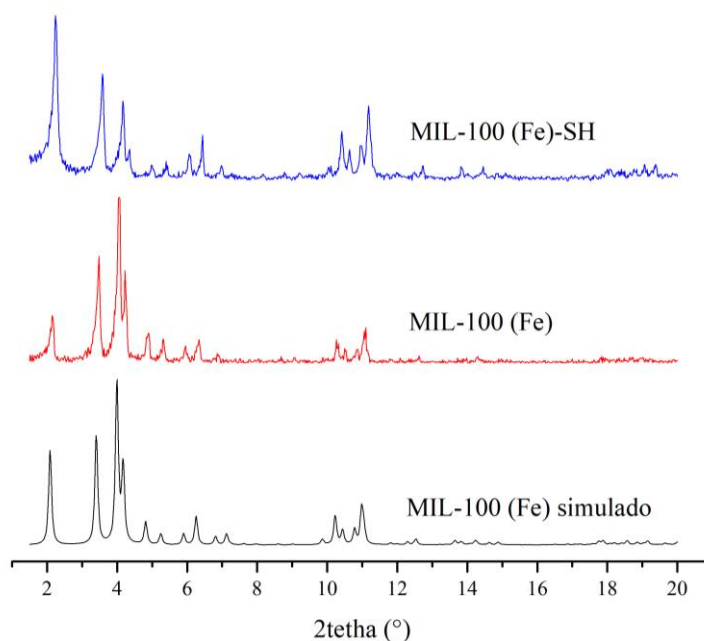


Figura 14. Difractogramas de las muestras MIL-100 (Fe) y MIL-100 (Fe)-SH y simulado a partir de la base de datos de la CCDC (ID 755080).

4.1.2 Porosidad

La caracterización textural de las muestras MIL-100 (Fe) y MIL-100 (Fe)-SH se llevó a cabo mediante la adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K (**Figura 15**). Se puede observar que ambas isothermas corresponden a una isoterma de tipo I según la clasificación de la IUPAC, característica de materiales fundamentalmente microporosos [59]. La distribución de poros de ambos materiales (recuadros **Figura 15**) indican en ambos casos la presencia de microporos de 10 y 16 Å. En la **Tabla 3** se muestran las características texturales del MIL-100 (Fe) y el MIL-100 (Fe)-SH. Se puede observar que el proceso de funcionalización da lugar a una reducción de los valores de área superficial y volumen de poro, ya que las moléculas de 1,2-etanoditiol coordinadas a los centros metálicos de hierro obstruyen la difusión de nitrógeno y ocupan parcialmente el espacio dentro de los poros [60].

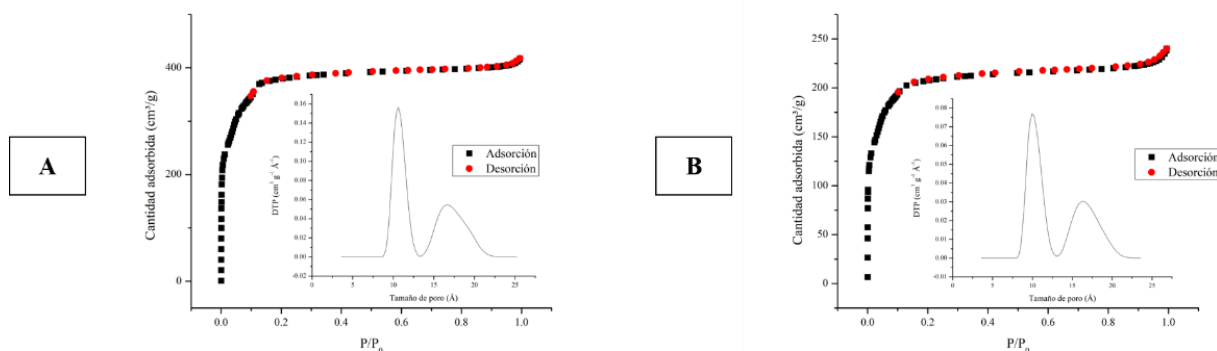


Figura 15. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K para el análisis de A) MIL-100 (Fe) y B) MIL-100 (Fe)-SH. Insertadas las gráficas de distribución de tamaño de poro.

Tabla 3. Comparación de las propiedades texturales del MIL-100 (Fe) antes y después de funcionalizar.

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Tamaño de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
MIL-100 (Fe)	1507	10.6 y 16.5	0.64
MIL-100 (Fe)-SH	840	10.6 y 16.5	0.36

4.1.3 SEM y EDXS

Las micrográficas electrónicas de barrido de la red MIL-100 (Fe) y MIL-100 (Fe)-SH, a diferentes aumentos, se muestran en las **Figuras 16 y 17**, respectivamente. Se puede observar que ambos sólidos están formados por agregados de partículas globulares, indicando que la morfología se mantiene invariable tras el proceso de funcionalización.

Con el objetivo de comprobar la presencia de 1,2-etanoditiol en la muestra MIL-100 (Fe)-SH se utilizó la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X. El espectro y el mapa EDXS demostraron la incorporación de 1,2-etanoditiol y su distribución homogénea en la muestra MIL-100 (Fe)-SH (**Figura 18**).

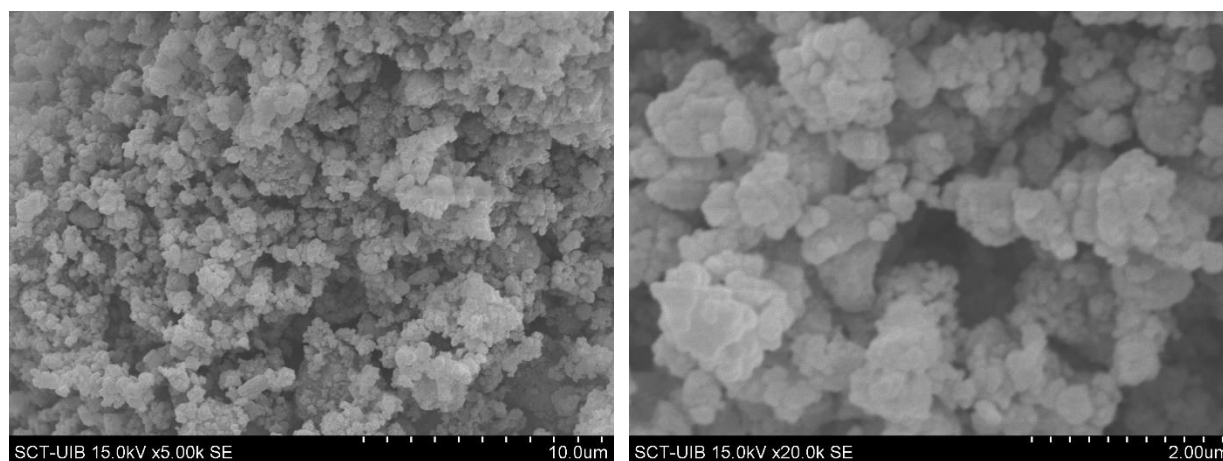


Figura 16. Micrográficas obtenidas con el SEM de la muestra MIL-100 (Fe) a diferentes aumentos.

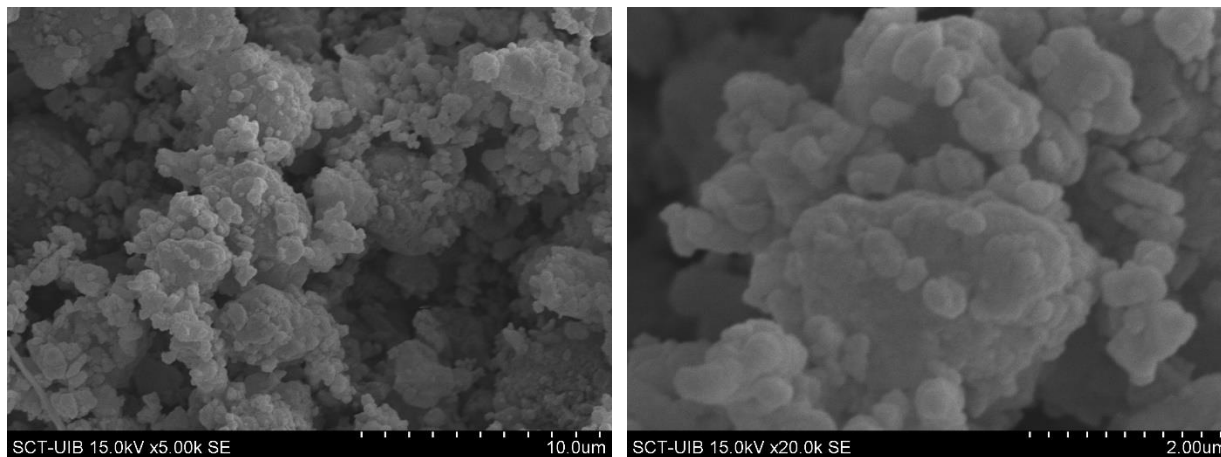


Figura 17. Micrográficas obtenidas con el SEM de la muestra MIL-100 (Fe)-SH a diferentes aumentos.

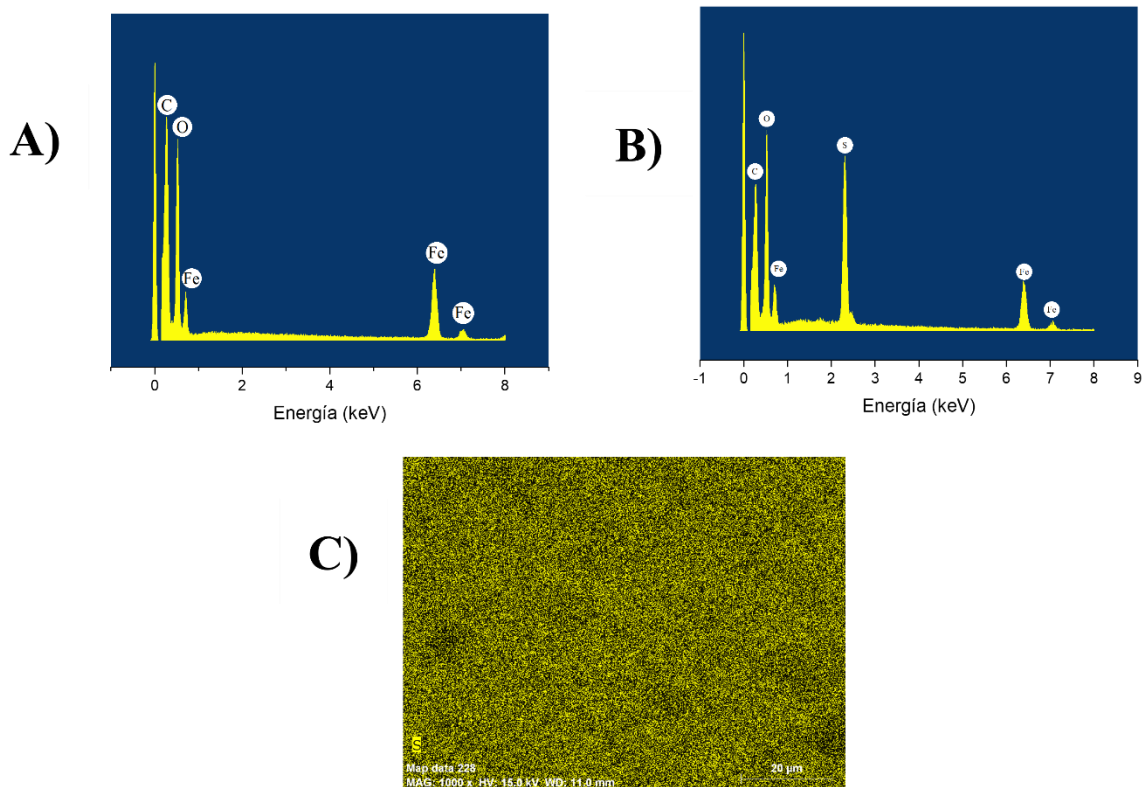


Figura 18. A) Espectro de EDXS para el MIL-100 (Fe), B) espectro de EDXS para el MIL-100 (Fe)-SH, y C) mapping de la distribución del S en el MIL-100 (Fe)-SH

4.1.4 Espectroscopia infrarroja de molécula sonda

Con el objetivo de comprobar la funcionalización con grupos tiol de los centros de hierro coordinativamente insaturados de la red MIL-100 (Fe), se llevó a cabo la caracterización de la superficie de las redes metal-orgánicas preparadas mediante FTIR de CO adsorbido a 77 K. En la **Figura 19** se presentan los espectros IR de las muestras MIL-100 (Fe) y MIL-100 (Fe)-SH correspondiente a la zona de tensión del enlace C–O. La adsorción de CO sobre la muestra MIL-100 (Fe) da lugar a una banda de absorción en torno a 2164 cm^{-1} ligeramente asimétrica, lo que sugiere que son varios complejos de CO adsorbido los que contribuyen al perfil resultante. De acuerdo con la bibliografía existente, [61] [62] esta banda se asigna al modo de tensión C–O del monóxido de carbono que interacciona con los átomos de hierro coordinativamente insaturados formando aductos del tipo $\text{Fe}^{2+}\cdots\text{CO}$ y $\text{Fe}^{3+}\cdots\text{CO}$. La adsorción de CO sobre la muestra MIL-100 (Fe)-SH muestra la misma banda asimétrica entorno a 2164 cm^{-1} , aunque de menor intensidad, indicando que los centros de hierro en esta muestra están parcialmente funcionalizados por los grupos tiol.

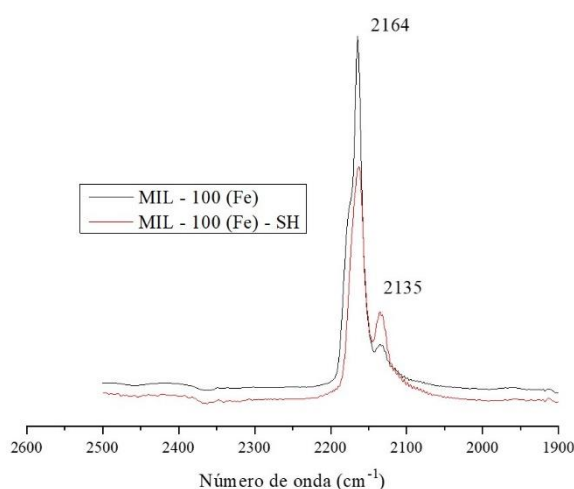


Figura 19. Espectros IR de CO adsorbido a 77 K sobre las muestras MIL-100 (Fe) y MIL-100 (Fe)-SH.

4.1.5 Extracción de metales pesados de las redes metal-orgánicas en *batch*

Con el objetivo de estudiar la capacidad de adsorción de los materiales obtenidos, se llevó a cabo la extracción simultánea de los metales pesados As, Cd, Hg y Pb en agua utilizando disoluciones de 1 mg L^{-1} de concentración de cada metal (**Figura 20**). Se puede observar que ambos materiales presentaron una capacidad de extracción de Cd y Pb similares, sin embargo, en el caso del As y el Hg, el material MIL-100 (Fe)-SH demostró una mayor capacidad de extracción, indicando que, para estos metales, la incorporación de grupos tiol mejora la adsorción, especialmente en el caso del mercurio. La afinidad de grupos tiol por As y Hg ha sido reportada por otros autores [63, 64]. Considerando los buenos resultados obtenidos en el caso del Hg con la muestra MIL-100 (Fe)-SH, se seleccionó este material y el Hg para llevar a cabo la optimización de los dispositivos impresos en 3D.

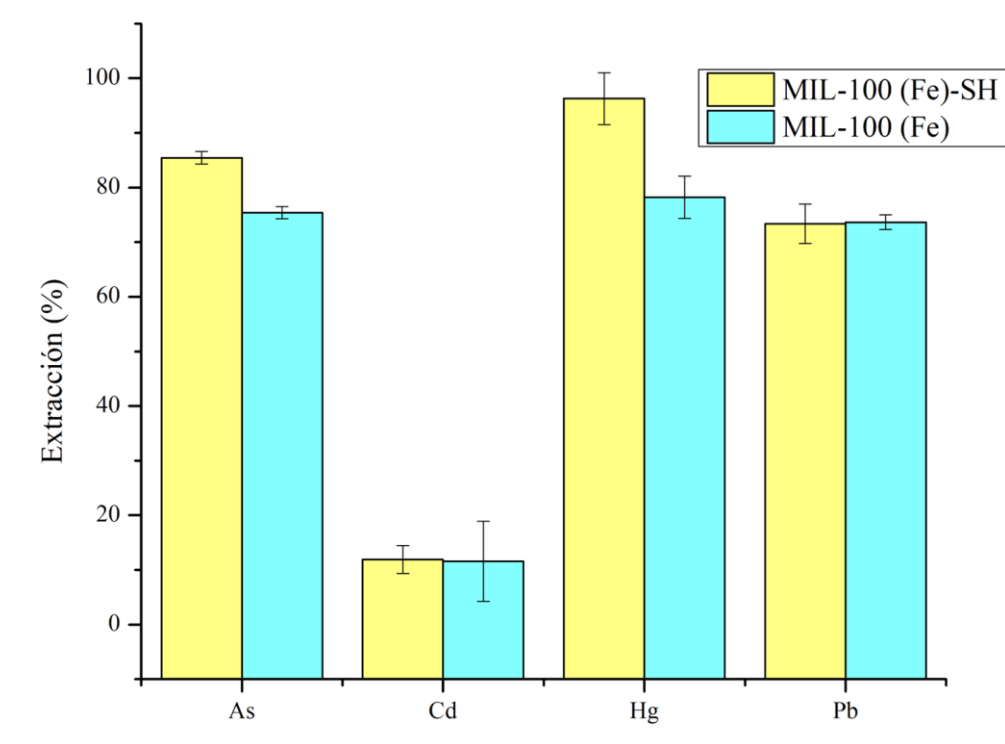


Figura 20. Comparación de la capacidad de extracción de MIL-100 (Fe) y MIL-100 (Fe)-SH para Hg, Pb, Cd y As (n=3). Solución de 1 mg L^{-1} de Hg, Cd, As y Pb, extracción a pH 6 y 25 mg de MOF utilizado.

4.2 Estudio de los dispositivos impresos por SLA

4.2.1 Diseño de los dispositivos

En la **Figura 21** se muestran los diagramas del diseño de los dispositivos impresos utilizando SLA. Estos diseños consisten en una matriz de cubos interconectados con un canal en el centro que permite la incorporación de un agitador magnético de 2.2 mm de diámetro.

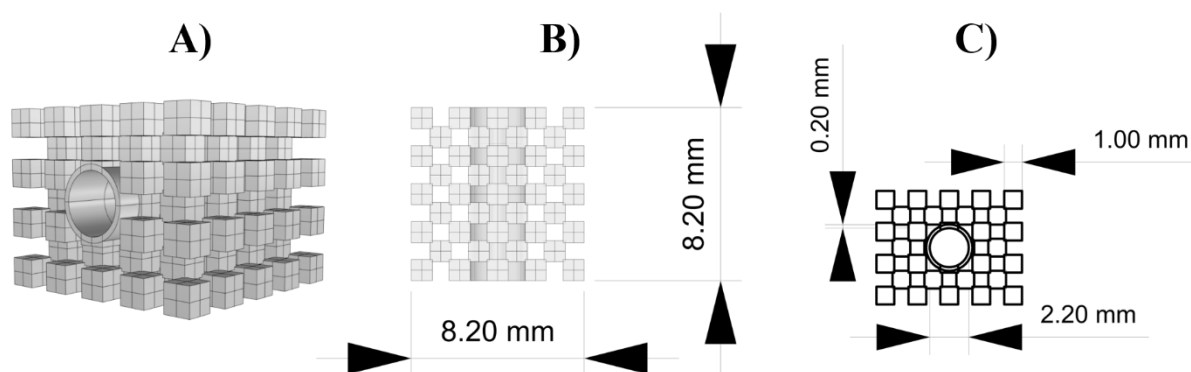


Figura 21. Diagramas de los dispositivos impresos utilizando SLA. A) vista general, B) vista superior y C) vista lateral.

4.2.2 Caracterización de los dispositivos

En la **Figura 22** se muestran los difractogramas de μ DRX del dispositivo antes y después de recubrir con MIL-100 (Fe)-SH/PVDF. A modo de comparación se incluye también el difractograma del dispositivo recubierto con PVDF. Se puede observar que tanto el difractograma del dispositivo inicial como el del dispositivo recubierto con PVDF no muestran picos de difracción, sin embargo, el dispositivo recubierto con MIL-100 (Fe)-SH/PVDF presenta los picos característicos de la estructura MIL-100, poniendo de manifiesto que el procedimiento aplicado permite depositar el material sobre el dispositivo 3D.

Para comprobar la correcta incorporación del material sobre el dispositivo se utilizó las técnicas de SEM y EDXS (**Figura 23**). Se puede observar que el dispositivo sin recubrimiento

presenta una superficie lisa, mientras que después del proceso de recubrimiento el dispositivo presenta una capa uniforme de MIL-100 (Fe)-SH. Los mapas EDXS de Fe y S del dispositivo confirmaron la distribución homogénea del material en el dispositivo.

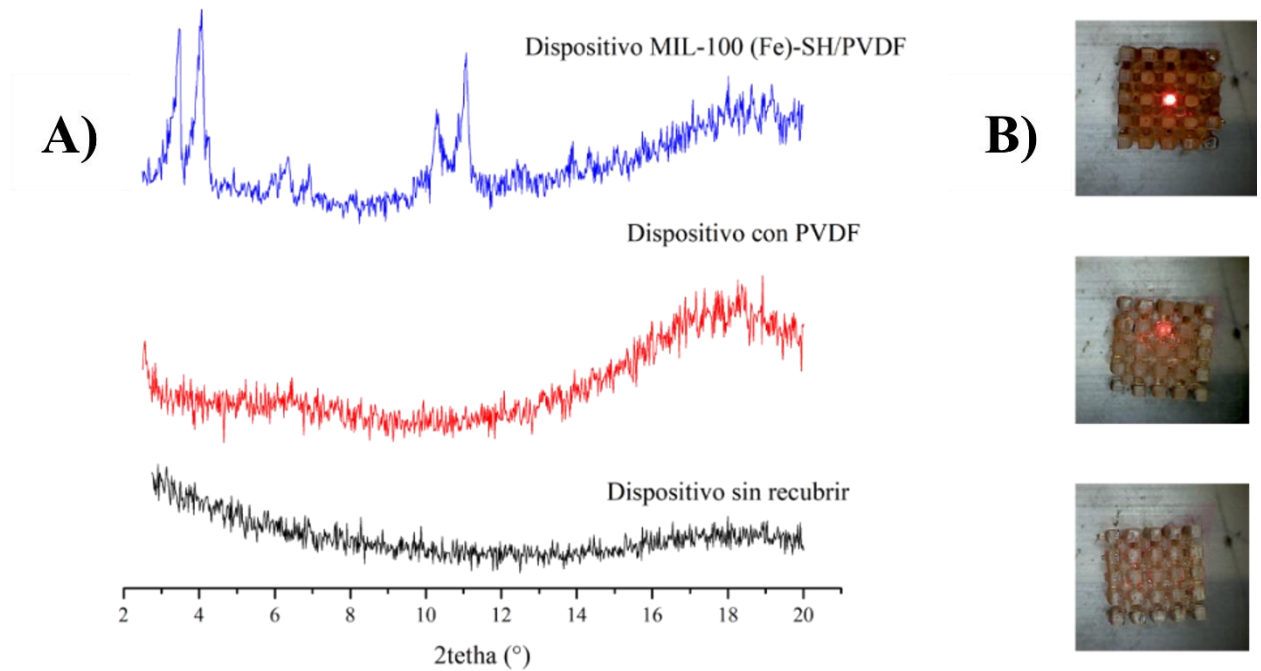
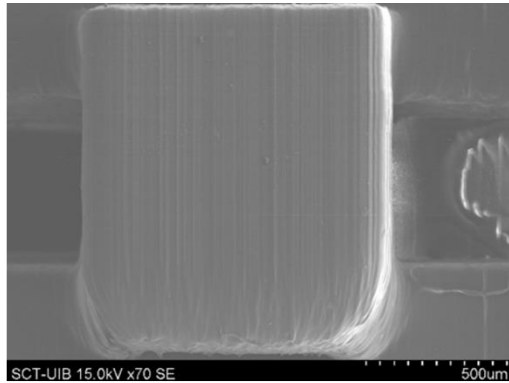
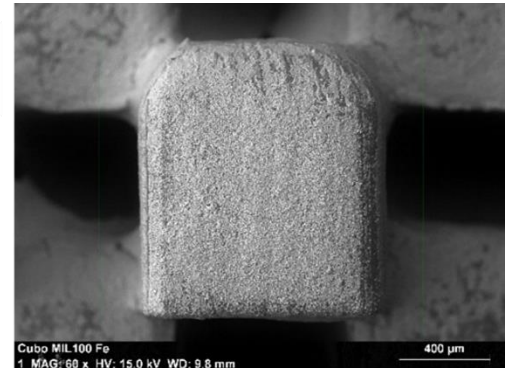


Figura 22. Difractogramas de μ DRX del dispositivo antes y después de recubrir con PVDF y MIL-100 (Fe)-SH/PVDF. A la derecha se muestra la zona analizada.

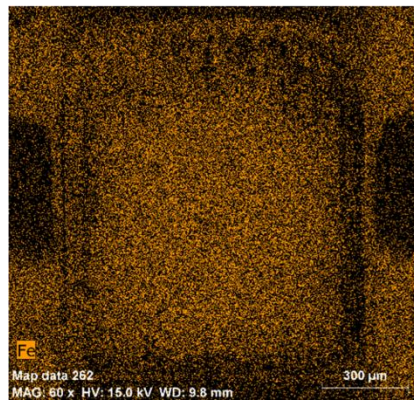
A)



B)



C)



D)

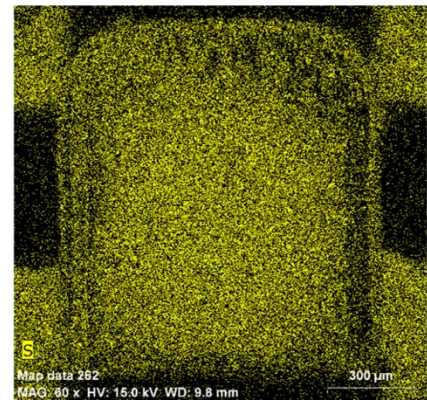


Figura 23. Micrográficas SEM del dispositivo A) sin recubrir y B) recubierto con MIL-100 (Fe)-SH/PVDF. Mapas EDXS del dispositivo recubierto con MIL-100 (Fe)-SH/PVDF de (C) hierro y (D) azufre.

4.2.3 Parámetros instrumentales

Los parámetros analíticos obtenidos para las técnicas de ICP-OES y HG-AFS se muestran en la **Tabla 4**. Se puede observar que el HG-AFS tiene una mayor sensibilidad que el ICP-OES. Por otro lado, el ICP-OES tiene la capacidad de ser multielemental y de poder medir Fe, además de presentar un rango lineal más amplio que el HG-AFS. En términos de precisión ambas técnicas tuvieron un RSD menor al 5 %.

Tabla 4. Parámetros analíticos obtenidos para el HG-AFS y el ICP-OES.

Técnica	Elemento	Rango lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Precisión interdía (RSD)	Precisión intradía (RSD)
HG-AFS	As	1 – 100	0.19	0.64	3.37	3.14
	Pb	2 – 100	0.35	1.18	4.21	3.84
	Hg	0.5 – 10	0.11	0.36	4.96	4.74
ICP-OES	As	85 – 500	24.2	80.7	4.89	4.38
	Hg	40 – 500	7.19	23.98	4.32	3.82
	Pb	80 – 500	19.65	65.51	5.02	4.52
	Fe	250 – 500	6.28	20.93	2.45	3.63

4.2.4 Efecto del pH

Con el objetivo de optimizar el pH de extracción, se determinó la capacidad de extracción de Hg del dispositivo recubierto con MIL-100 (Fe)-SH/PVDF (**Figura 24A**), así como su estabilidad, mediante el seguimiento de la liberación de Fe al medio (**Figura 24B**), a diferentes valores de pH. Se puede observar que a un pH de 2, se produce la menor extracción de Hg, debido a la competencia entre el metal y los iones H^+ por los grupos SH del dispositivo [65]. Además, a ese pH se produce la mayor liberación de Fe al medio, indicando la degradación del MIL-100 (Fe)-SH del dispositivo debido a la oxidación del Fe presente [66]. De acuerdo con los resultados, la mayor capacidad de extracción de Hg y menor degradación del material se obtuvo a pH 6, el cual se seleccionó como valor de pH óptimo.

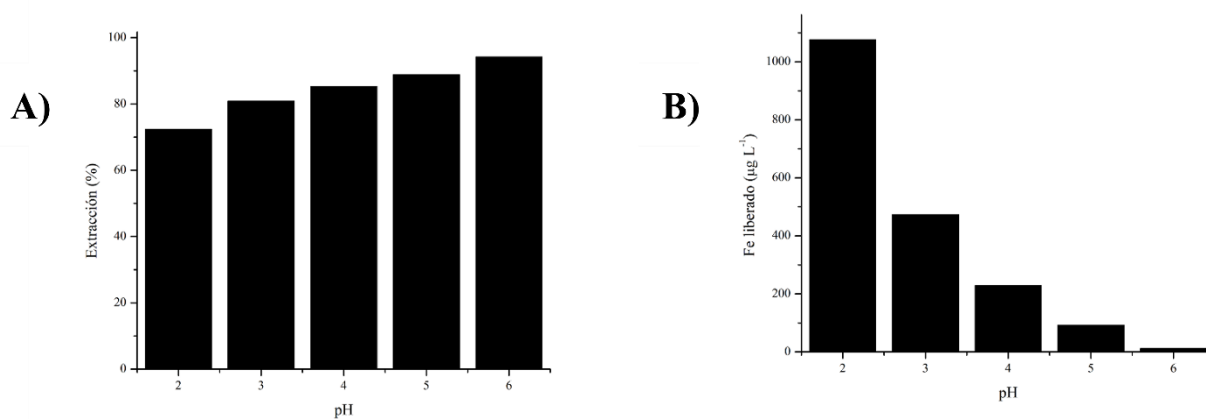


Figura 24. Efecto del pH sobre A) la adsorción de Hg y B) la liberación del Fe del recubrimiento. 1 mg L^{-1} de Hg, 50 mL de volumen de muestra, 24 h de agitación continua.

4.2.5 Efecto del tiempo

En la **Figura 25** se muestra el efecto del tiempo de extracción de Hg utilizando el dispositivo recubierto con MIL-100 (Fe)-SH/PVDF. Se puede observar que a las 16 h se alcanza un porcentaje de extracción del 100 %, por ello, se seleccionó 16 h como tiempo de extracción para las siguientes determinaciones.

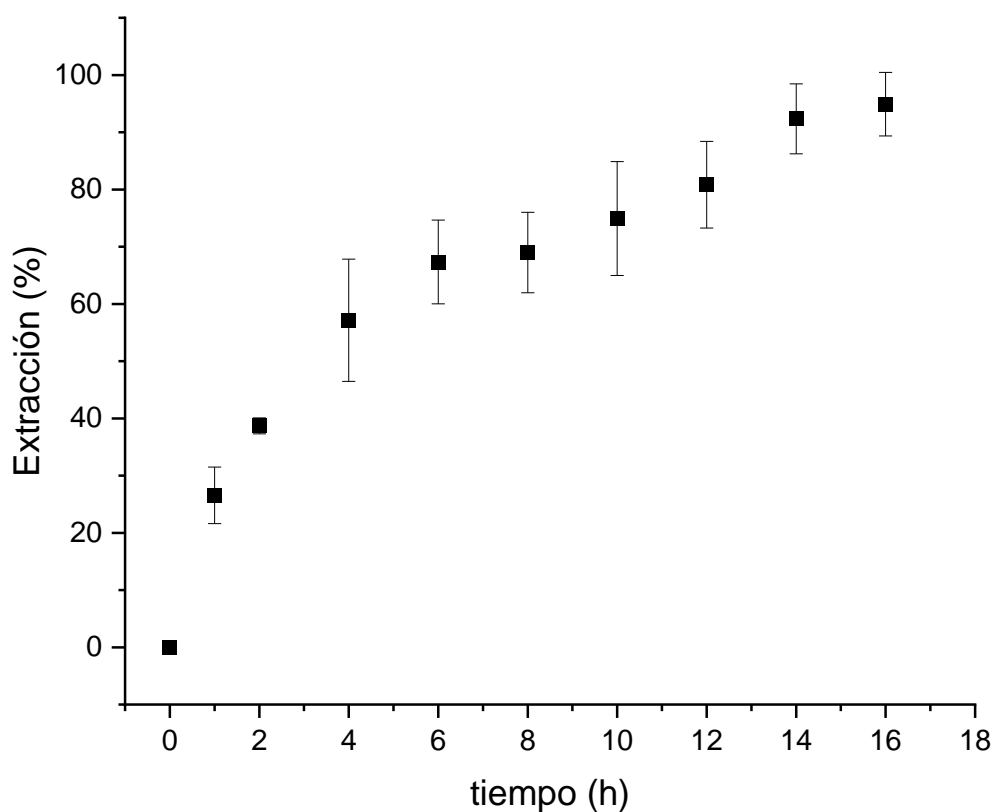


Figura 25. Efecto del tiempo de extracción de Hg con el dispositivo recubierto con MIL-100 (Fe)-SH/PVDF. Volumen de muestra 50 mL, 1 mg L⁻¹, pH 6.



4.2.6 Análisis de muestras reales

Con el objetivo de estudiar la aplicabilidad del dispositivo desarrollado, se llevó a cabo la extracción de varios metales pesados (Hg, Pb y As) en muestras reales. Las muestras seleccionadas para el análisis fueron muestras de agua de pozo y agua de grifo recogidas localmente en la región de Chihuahua, mientras que también se analizó agua procedente de la laguna de Bustillos ubicada en Anáhuac, Chihuahua. Los resultados del ensayo de adición – recuperación se muestran en la **Tabla 5**. La cantidad añadida para esta prueba fueron concentraciones cercanas al LQ, es por ello que en el caso de Pb se seleccionaron 2 y 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ de adición, mientras que para Hg y As se seleccionaron 1 y 2 $\mu\text{g L}^{-1}$. En todos los casos se obtuvieron recuperaciones en un rango de $100 \pm 10\%$. En la **Tabla 6** se muestra una tabla resumen de las concentraciones obtenidas de As, Pb y Hg para las tres muestras analizadas.

Tabla 5. Ensayo de adición – recuperación para la medición de As y Hg en distintas muestras de agua

Resumen	As		Hg		Pb	
	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperación (%)	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperación (%)	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperación (%)
Agua grifo	7.54		1.84		3.06	
Adición 1 ^a	8.56	102.94	2.79	94.53	4.90	91.73
Adición 2 ^b	9.52	99.42	3.72	93.68	7.29	105.70
Agua pozo	6.59		1.09		10.31	
Adición 1 ^a	7.61	102.46	2.09	100.16	12.17	93.24
Adición 2 ^b	8.48	94.31	3.06	98.54	14.66	108.88
Agua de lago	31.75		0.61		5.08	
Adición 1 ^b	32.69	94.58	1.67	106.39	6.93	92.62
Adición 2 ^c	33.81	102.74	2.78	108.44	9.17	102.34

^a adición de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, ^b adición de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ y ^c adición de $4 \mu\text{g L}^{-1}$

Tabla 6. Concentraciones encontradas de As, Pb y Hg en las muestras de agua

Muestras	As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Agua de pozo	13.18 ± 0.07	20.62 ± 0.56	1.36 ± 0.1
Agua de grifo	15.07 ± 0.24	6.12 ± 0.44	2.30 ± 0.12
Agua de lago	63.49 ± 0.48	6.35 ± 0.47	0.76 ± 0.04

En la **Figura 26** se muestran los porcentajes de extracción de los metales pesados para las diferentes muestras de agua. En el caso del Pb y Hg se obtuvieron extracciones del 100 % mientras que el As para el agua de pozo se obtuvo una extracción cercana al 80 % y para el agua de la laguna del 25 %. Esto se puede deber a la presencia de materia orgánica donde el As este formando compuestos orgánicos que impidan que interactúe con los grupos -SH del MIL-100 (Fe)-SH.

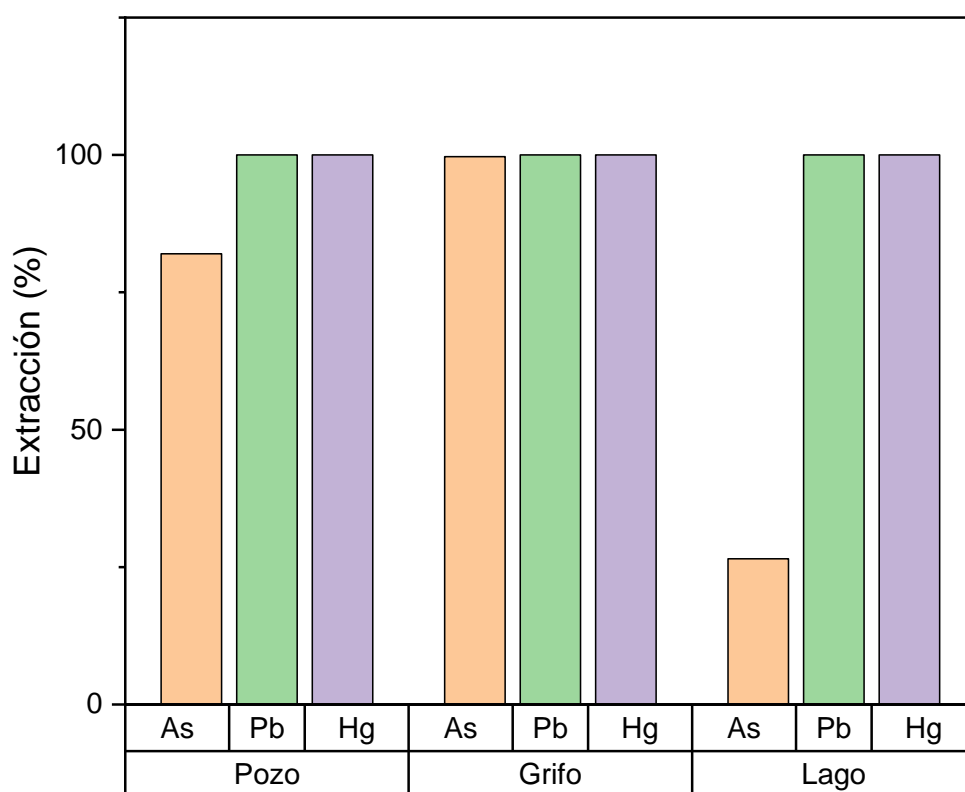


Figura 26. Extracción de los diferentes elementos en las muestras de agua utilizando los dispositivos.



Conclusiones

A partir de los resultados experimentales de este trabajo pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Se ha obtenido la red metal-orgánica MIL-100 (Fe) funcionalizada con grupos tiol mediante la incorporación del 1,2-etanoditiol a los centros metálicos coordinativamente insaturados presentes en la estructura. Los resultados de caracterización del material mediante difracción de rayos X y adsorción-desorción de N₂ indicaron que el proceso de funcionalización no provoca cambios significativos en la cristalinidad del material, pero si da lugar a una disminución de la porosidad respecto a la red precursora. Los estudios de EDXS confirmaron la presencia de 1,2-etanoditiol en la muestra funcionalizada y mediante la caracterización por espectroscopía IR de CO adsorbido se demostró que se había llevado a cabo una funcionalización parcial de los centros metálicos.
- El estudio de extracción de metales pesados en polvo de las redes MIL-100 (Fe) y MIL-100 (Fe)-SH demostró que la incorporación de grupos tioles a la estructura del MOF mejora la capacidad de extracción de Hg y As.
- Se diseñaron exitosamente dispositivos funcionales para la extracción de metales pesados, que permitan una elevada superficie de contacto y la incorporación de un agitador magnético, mediante la incorporación del material MIL-100 (Fe)-SH con PVDF sobre soportes impresos en 3D.
- El análisis de 3 muestras reales de agua diferente (agua de pozo, agua de grifo y agua de lago) demostró la aplicabilidad de los dispositivos preparados, obteniendo el 100% de extracción para Hg y Pb y se extrajo parcialmente el As.



Bibliografía

- [1] P. Tchounwou, C. Yedjou y A. Patlolla, «Heavy Metal Toxicity and the Environment,» de *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, Springer, 2012, pp. 133-165.
- [2] F. Fernández-Luqueño, F. López-Valdez, P. Gamero-Melo, S. Luna-Suárez, E. N. Aguilera-González, A. I. Martínez, M. d. S. García-Guillermo, R. Herrea-Mendoza, M. A. Álvarez-Garza y I. R. Pérez-Velázquez, «Heavy Metal Pollution in Drinking Water- A Global Risk for Human Health: A Review,» *African Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 7, nº 7, pp. 567-584, 2013.
- [3] Q. Zhou, N. Yang, Y. Li, B. Ren, X. Ding, H. Bian y X. Yao, «Total Concentrations and Sources of Heavy Metal Pollution in Global River and Lake Water Bodies from 1972 to 2017,» *Global Ecology and Conservation*, vol. E00925, 2020.
- [4] J. Briffa, E. Sinagra y R. Blundell, «Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans,» *Heliyon*, vol. 6, p. e04691, 2020.
- [5] P. Kumar, S. Soo, M. Zhang, Y. Tsang y K. Kim, «Heavy Metals in Food Crops: Health Risks, Fate, Mechanisms and Management,» *Environment International*, vol. 125, pp. 365-385, 2019.
- [6] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. Mathew y K. Beeregowda, «Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals,» *Interdisciplinary Toxicology*, vol. 7, nº 2, pp. 60-72, 2014.
- [7] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, «ATSDR's Substance Priority List,» [En línea]. Available: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>. [Último acceso: 2021 06 29].

- [8] G. Engwa, M. Unachuwku y F. Nweke, «Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans,» de *Poisoning in the Modern World - New Tricks for an Old Dog?*, IntechOpen, 2019, pp. 1-25.
- [9] S. Jahan, H. Xue, R. Zhong, J. Yan, H. Xiao, L. Fan y C. Co, «A Highly Efficient Three-Phase Single Drop Microextraction Technique for Sample Preconcentration,» *Analyst*, vol. 140, pp. 3193-3200, 2015.
- [10] B. Feist y B. Mikula, «Preconcentration of Some Metal Ions with Lanthanum-8-Hydroxyquinoline Co-precipitation System,» *Food Chemistry*, vol. 147, pp. 225-229, 2014.
- [11] N. Altunay, E. Yildirim y R. Gürkan, «Extraction and Preconcentration of Trace Al and Cr from Vegetable Samples by Vortex-Assisted Ionic Liquid-based Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Prior to Atomic Absorption Spectrometric Determination,» *Food Chemistry*, vol. 245, pp. 586-594, 2018.
- [12] S. Verbych, N. Hilal, G. Sorokin y Leaper M, «Ion Exchange Extraction of Heavy Metal Ions from Wastewater,» *Separation Science and Technology*, vol. 39, nº 9, pp. 2031-2040, 2005.
- [13] M. Tuzen, K. Saygi y M. Soylak, «Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, pp. 632-639, 2008.
- [14] A. Andrade - Eiroa, M. Canle, V. Leroy - Cancellieri y V. Cerda, «Solid - phase Extraction of Organic Compounds : A Critical Review (Part I),» *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 80, pp. 641 - 654, 2016.
- [15] T. Nguyen, P. Loganathan, T. Nguyen, S. Vigneswaran, J. Kandasamy y R. Naidu, «Simultaneous Adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an Iron-Coated Australian



- Zeolite in Batch and Fixed-Bed Column Studies,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 270, pp. 393-404, 2015.
- [16] L. Huang, W. Huang, R. Shen y Q. Shuai, «Chitosan/thiol Functionalized Metal–organic Framework Composite for the Simultaneous Determination of Lead and Cadmium Ions in Food Samples,» *Food Chemistry*, vol. 330, p. 127212, 2020.
- [17] S. Gu, X. Kang, L. Wang, E. Lichtfouse y C. Wang, «Clay Mineral Adsorbents for Heavy Metal Removal from Wastewater: a Review,» *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, pp. 629-654, 2019.
- [18] V. Nejadshafiee y M. Reza, «Adsorption Capacity of Heavy Metal Ions Using Sultone-Modified Magnetic Activated Carbon as a Bio-Adsorbent,» *Materials Science and Engineering: C*, vol. 101, pp. 42-52, 2019.
- [19] D. Sung, W. Reeder, S. Moosavi, D. Tiana, D. Britt, E. Oveisi y W. Queen, «Rapid, Selective Heavy Metal Removal from Water by a Metal–Organic Framework/Polydopamine Composite,» *ACS Central Science*, vol. 4, n° 3, pp. 349-356, 2018.
- [20] Y. Wang, H. Chen, J. Tang, G. Ye, H. Ge y X. Hu, «Preparation of Magnetic Metal Organic Frameworks Adsorbent Modified with Mercapto Groups for the Extraction and Analysis of Lead in Food Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry,» *Food Chemistry*, vol. 181, pp. 191-197, 2015.
- [21] D. Wang, Y. Ke, D. Guo, H. Guo, J. Chen y W. Weng, «Facile Fabrication of Cauliflower-Like MIL-100 (Cr) and Its Simultaneous Determination of Cd, Pb, Cu and Hg from Aqueous Solution,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 216, pp. 504-510, 2015.

- [22] E. Ghorbani-Kalhor, «A Metal-Organic Framework Nanocomposite Made from Functionalized Magnetite Nanoparticles and HKUST-1 (MOF-199) for Preconcentration of Cd, Pb and Ni,» *Microchim Acta*, vol. 183, pp. 2639-2647, 2016.
- [23] Y. Fang, J. Wen, G. Zeng, F. jia, S. Zhang, Z. Peng y H. Zhang, «Effect of Mineralizing Agents on the Adsorption Performance of Metal–Organic Framework MIL-100(Fe) Towards Chromium(VI),» *Chemical Engineering Journal*, vol. 337, n° 1, pp. 532-540, 2018.
- [24] C. Pettinari, A. T̃ab̃acaru y S. Galli, «Coordination polymers and metal–organic frameworks based on poly(pyrazole)-containing ligands,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 307, pp. 1-31, 2015.
- [25] P. Kumar, K. Vellingiri, K. Kim y R. Brown, «Modern Progress in Metal-Organic Frameworks and their Composites for Diverse Application,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 253, pp. 251-265, 2017.
- [26] S. Kitagawa, R. Kitaura y S. Noro, «Functional Porous Coordination Polymers,» *Angewandte Chemie*, vol. 43, n° 18, pp. 2334-2375, 2004.
- [27] F. Jeremias, A. Khutia, S. Henninger y C. Janiak, «MIL-100(Al,Fe) as Water Adsorbent for Heat Transformation Purposes- A Promising Application,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 10148-10151, 2012.
- [28] Y. Fang, Z. Yang, H. Li y X. Liu, «MIL-100(Fe) and its derivatives: from synthesis to application for wastewater decontamination,» *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, pp. 4703-4724, 2020.
- [29] «10.03 Stereolithography,» de *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier, 2014, pp. 20 - 63.



- [30] B. Dutrow y C. Clark, «X - Ray Powder Diffraction (XRD),» [En línea]. Available: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html. [Último acceso: 01 11 2021].
- [31] M. Naderi , «Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET),» de *Progress in Filtration and Separation*, Academic Press, 2015, pp. 585-608.
- [32] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti y J. Rounwuérol, «IUPAC recommendations 1984; Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity,» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, pp. 603-619, 1985.
- [33] M. Thommes, «Textural Characterization of Zeolites and Ordered Materials by Physical Adsorption,» de *Introduction to Zeolite Science and Practice* , Elsevier, 2007, pp. 495 - 523.
- [34] J. Rouquerol, P. Llewellyn y F. Rouquerol, «Is the Bet Equation Applicable to Microporous Adsorbents?,» *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 160, pp. 49-56, 2007.
- [35] F. Ambroz, T. Macdonald, V. Martis y I. Parkin, «Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous,» *Small Methods*, vol. 2, pp. 1800173 (1-17), 2018.
- [36] G. Kupgan, T. Liyana-Arachchi y C. Colin, «NLDFT Pore Size Distribution in Amorphous Microporous Materials,» *Langmuir*, vol. 33, pp. 11138-11145, 2017.
- [37] M. Mutalib, M. Rahman, M. Othman y I. Jaafar, «Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy - Dispersive X - Ray (EDX) Spectroscopy,» de *Membrane Characterization* , Elsevier, 2017, pp. 161-179.

- [38] S. Akhtar, S. Khan, S. Khan y A. Asiri, «Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization,» de *Handbook of Materials Characterization*, Springer, 2018, pp. 113-146.
- [39] V. Hodoroba, «Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS),» de *Characterization of Nanoparticles*, Elsevier, 2020, pp. 397-417.
- [40] P. Nachtigall, M. R. Delgado, D. Nachtigallova y C. O. Arean, «The Nature of Cationic Adsorption Sites in Alkaline Zeolites—Single, Dual and Multiple Cation Sites,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, nº 5, pp. 1552-1569, 2012.
- [41] Agilent Technologies, Inc., «ICP-OES Frequently Asked Questions,» [En línea]. Available: <https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-instruments/icp-oes-faq>. [Último acceso: 02 08 2021].
- [42] P. Pohl, «Hydride Generation: Recent Advances in Atomic Emission Spectrometry,» *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 23, nº 2, pp. 87-101, 2004.
- [43] A. DULivo , M. Onor y E. Pitzalis, «Role of Hydroboron Intermediates in the Mechanism of Chemical Vapor Generation in Strongly Acidic Media,» *Analytical Chemistry*, vol. 76, pp. 6342-6352, 2004.
- [44] D. Hung, O. Nekrassova y R. Compton, «Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review,» *Talanta*, p. 269–277 , 2004.
- [45] A. Ramesh y P. Riyazuddin , «Chemical Interferences in Hydride- Generation Atomic Spectrometry,» *Trends in Analytical Chemistry*, pp. 166-176, 2010.
- [46] Z. Long , C. Chen, X. Hou y C. Zheng , «Recent Advances of Hydride Generation-Analytical Atomic Spectrometry: Part II- Analysis of Real Samples,» *Applied Spectroscopy Review*, vol. 47, nº 7, pp. 495-517, 2014.



- [47] L. Wu, C. Zheng, Q. Ma, C. Hu y X. Hou, «Chemical Vapor Generation for Determination of Mercury by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry,» *Applied Spectroscopy Reviews*, pp. 79-102, 2007.
- [48] P. Pohl, I. Jimenéz Zapata, E. Voges, N. H. Bings y J. A. Broekaert, «Comparison of the Cold Vapor Generation Using NaBH₄ and SnCl₂ as Reducing Agents and Atomic Emission Spectrometry for the Determination of Hg with a Microstrip Microwave Induced Argon Plasma Exiting from the Wafer,» *Microchim Acta*, vol. 161, pp. 175-184, 2008.
- [49] C. Yuang, K. Lin y A. Chang, «Determination of trace mercury in environmental samples by cold vapor atomic fluorescence spectrometry after cloud point extraction,» *Microchimica Acta*, pp. 313-319, 2010.
- [50] J. A. Broekaert, «Atomic Fluorescence Spectrometry,» de *Analytical Spectrometry with Flames and Plasmas*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005, pp. 332-337.
- [51] N. Aras y O. Y. Ataman, «Atomic Fluorescence Spectrometry,» de *Trace Element Analysis of Food and Diet*, The Royal Society of Chemistry, 2006, pp. 164-171.
- [52] M. Bauza, G. Turnes y C. Palomino, «MIL-100(Fe)-derived carbon sponge as high-performance material for oil/water separation,» *Separation and Purification Technology*, vol. 257, p. 117951, 2021.
- [53] A. Figuerola, D. Medina, A. Santos-Neto, C. Palomino Cabello, V. Cerdà, G. Turnes Palomino y F. Maya, «Metal–Organic Framework Mixed-Matrix Coatings on 3D Printed Devices,» *Applied Materialstoday*, vol. 16, pp. 21-27, 2019.
- [54] A. Shrivastava y V. B. Gupta, «Methods for the Determination of Limit of Detection and Limit of Quantitation of the Analytical Methods,» *Chronicles of Young Scientists*, vol. 2, n° 1, pp. 21-25, 2011.



- [55] R. Rodríguez, J. Avivar, L. Ferrer, L. O. Leal y V. Cerda, «Automated Total and Radioactive Strontium Separation and Preconcentration in Samples of Environmental Interest Exploiting a Lab-on-valve System,» *Talanta*, vol. 96, pp. 96-101, 2012.
- [56] M. Babazadeh, R. Hosseinzadeh-Khanmiri, J. Abolhasani, E. Ghorbani-Kalhor y A. Hassanpour, «Solid phase extraction of heavy metal ions from agricultural samples with the aid of a novel functionalized magnetic metal-organic framework,» *RSC Advances*, vol. 5, pp. 19884-19892, 2015.
- [57] M. M. Wolle y S. D. Conklin, «Speciation analysis of arsenic in seafood and seaweed: Part II—single laboratory validation of method,» *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, pp. 1-14, 2018.
- [58] F. Ke, L. Qiu, Y. Yuan, F. Peng, X. Jiang, A. Xie, Y. Shen y J. Zhu, «Thiol-Functionalization of Metal-Organic Framework by a Facile Coordination-Based Postsynthetic Strategy and Enhanced Removal of Hg²⁺ from Water,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 196, pp. 36-43, 2011.
- [59] P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D. Hong, Y. Seo, J. Chang, J. Grenèche, I. Margiolaki y G. Férey, «Synthesis and Catalytic Properties of MIL-100(Fe), an Iron(III) Carboxylate with Large Pores,» *Chemical Communications*, pp. 2820-2822, 2007.
- [60] P. Horcajada, H. Chevreau, D. Heutaux, F. Benyettou, F. Salles, T. Devic, A. García-Marquez, C. Yu, H. Lavidar, C. Dutson, E. Magnier, G. Maurin, E. Elkaim y C. Serre, «Extended and Functionalized Porous Iron(III) tri- or dicarboxylates with MIL-100/101 topologies,» *Chemical Communications*, vol. 52, 2014.
- [61] J. Yoon, Y. Seo, Y. Hwang, J. Chang, H. Leclerc, S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont, M. Daturi, P. Llewellyn, C. Serre, P. Horcajada, J. Grenèche, A. Rodrigues y G. Férey, «Controlled Reducibility of a Metal-Organic Framework with Coordinatively



Unsaturated Sites for Preferential Gas Sorption,» *Angew. Chem*, vol. 49, pp. 5949-5952, 2010.

- [62] H. Leclerc, A. Vimont, J. Lavalley, M. Daturi, A. Wiersum, P. Llwellyn, P. Horcajada, G. Férey y C. Serre, «Infrared study of the influence of reducible iron(III) metal sites on the adsorption of CO, CO₂, propane, propene and propyne in the mesoporous metal–organic framework MIL-100,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, p. 11748–11756, 2011.
- [63] J. Zhang, Z. Xiong, X. Li y C. Wu, «Exploring a Thiol-Functionalized MOF for Elimination of Lead and Cadmium from Aqueous Solution,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 221, pp. 43-50, 2016.
- [64] J. Li, Y. Liu, Y. Ai, A. Alsaedi, T. Hayat y X. Wang, «Combined Experimental and Theoretical Investigation on Selective Removal of Mercury Ions by Metal Organic Frameworks Modified with Thiol Groups,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 354, pp. 790-801, 2018.
- [65] M. Reza, «Preconcentration of Mercury(II) Using a Thiol-Functionalized Metal-Organic Framework Nanocomposite as a Sorbent,» *Microchimica Acta*, vol. 181, pp. 435-444, 2014.
- [66] I. Bezverkhy, G. Weber y J. Bellat, «Degradation of Fluoride-Free MIL-100(Fe) and MIL-53(Fe) in Water: Effect of Temperature and pH,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 219, pp. 117 - 124, 2016.