

# Adsorción de especies de arsénico en estructuras de imidazolato zeolíticas modificadas. Un estudio químico cuántico computacional

González Torres Julio César<sup>1\*</sup>, Castañeda Ramírez Aldo Arturo<sup>2</sup>, García Cruz Raúl<sup>1</sup>, Olvera Neria Óscar<sup>1</sup>, Maubert Franco Ana Marisela<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Física Atómica Molecular Aplicada. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química de Materiales. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

\*Autor para correspondencia: [jcgt@azc.uam.mx](mailto:jcgt@azc.uam.mx)

ORCID : 0000-0003-4193-4400

## Recibido:

30/junio/2022

## Aceptado:

28/septiembre/2022

## Palabras clave:

ZIF-8,  
remoción de arsénico,  
DFT

## Keywords:

ZIF-8,  
arsenic removal,  
DFT

## RESUMEN

En este trabajo se estudiaron las interacciones electrónicas entre las especies As(III) y As(V) con una serie de estructuras de imidazolato zeolíticas (ZIF-8) con y sin defectos, utilizando cálculos periódicos de química cuántica computacional que implementa la teoría del funcional de densidad. Los defectos generados son: una vacancia de ligando, dos hidroxilos coordinados a los metales expuestos y dos dióxidos de azufre en los metales expuestos. La estructura con los metales expuestos disminuye la capacidad de adsorción debido a la reducción del 10% del área de la ventana y a su baja energía de interacción, mientras que la estructura con los grupos hidroxilo reduce en 7.82% el área de la ventana, pero presenta una quimisorción para ambas especies, -37.20 kcal/mol con el As(V) y -27.55 kcal/mol para el As(III), permitiendo su regeneración. Esto hace a la estructura ZIF-8 con hidroxilos la más adecuada para la remoción de las especies As.

## ABSTRACT

Computational chemistry calculation for periodic systems, through density functional theory, were performed to study the electronic interactions between arsenic species —As(III) and As(V)—, and a series of zeolitic imidazolate frameworks with and without defects. These defects are: a linker vacancy leaving open metal nodes, two hydroxyl groups filling the open metal nodes, and two sulfur dioxides filling the open metal nodes. The structure with the open metal defects diminishes ZIF-8 adsorption capacity, reducing 10% the window area and delivering a weak electrostatic interaction. In contrast, the structure with hydroxyl groups is the most suitable for the As species removal; although it reduces the window area by 7.82%, it shows a chemisorption energy of -37.20 kcal/mol for As(V) and -27.55 kcal/mol for As(III), these energies are small enough to allow the material regeneration.

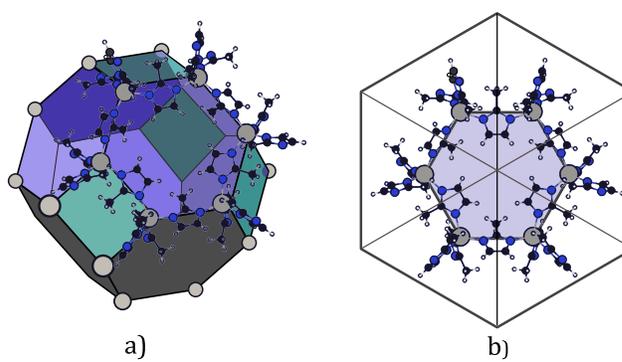
## Introducción

La disolución de especies de arsénico inorgánico en el agua —As(V) arsenato y As(III) arsenito— es el caso más representativo de contaminantes altamente dispersos y tóxicos. Estas especies se producen principalmente por procesos geológicos —erosión y meteorización— y llegan a los mantos acuíferos por deposición; sin embargo, el incremento en la actividad minera, la quema de combustibles y el uso de pesticidas han contribuido a elevar, de manera local, la concentración del arsénico en los cuerpos de agua (Mohan & Pittman, 2007). Beber de manera prolongada agua contaminada con arsénico inorgánico, incluso a bajas concentraciones, causa desde desórdenes neurológicos, pérdida de apetito y náusea (Jain & Ali, 2000), hasta diferentes tipos de cáncer (Bates et al., 1992).

Debido a la alta movilidad en los cuerpos de agua de estas especies, la concentración de arsénico inorgánico ha sido catalogada por la Organización Mundial de la Salud (OMS) como *uno de los problemas de salud pública más preocupantes* (World Health Organization, 2019; World Health Organization (WHO), 2020); y por la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades como *la amenaza más potencial a la salud*, haciendo de su control la principal prioridad para los procesos de purificación del agua (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2019). La concentración de arsénico, fijada por la OMS, en el agua potable debe ser menor a 10 µg/L (Water et al., 2017).

El método de remoción de arsénico más utilizado, debido a su bajo costo y operabilidad, es la adsorción. Actualmente, el dispositivo Kanchan Arsenic Filter (KAF) es utilizado para la remoción de arsénico en zonas de bajos recursos debido a su simplicidad. El KAF es un filtro de bio-arena que permite la eliminación de patógenos — con los microorganismos contenidos en la arena— y la remoción de arsénico y otros compuestos inorgánicos a través de su adsorción en virutas de hierro oxidadas con el ambiente. Se tiene reportado que estos dispositivos reducen la concentración de arsénico de manera eficiente cuando la concentración del agua está en un rango de 200 a 80 µg/L dejando el efluente con una concentración por debajo de los 10 µg/L (Ngai et al., 2007). Para que el efluente pueda ser ingerido, el agua debe permanecer por lo menos 3 horas en el filtro y que las virutas de hierro no tengan más de seis meses sin ser renovadas (Smith et al., 2017). Las virutas de hierro tienen una capacidad de adsorción máxima de 42.7 mg de arsénico por gramo de adsorbente (Sperlich et al., 2005), lo cual es una capacidad baja si lo comparamos con los MOF's (Molecular Organic Frameworks) (Wang et al., 2019).

Para aumentar la vida promedio de los dispositivos de filtración de agua y reducir los tiempos de residencia del flujo del agua, es importante diseñar materiales adsorbentes con propiedades específicas para la adsorción de las especies de arsénico. Las estructuras de imidazolato (Imdz) tipo zeolita (ZIF, por sus siglas en inglés) son materiales que tienen una alta capacidad de adsorción, que permiten modificar sus propiedades para mejorar aún más su desempeño, y que, además, su síntesis se logra a condiciones de presión y temperatura ambiente lo que reduce los costos de producción (Li et al., 2014). Las ZIF's están compuestas por un nodo metálico unidos a través de cuatro ligantes tipo imidazol como se muestra en la figura 1.

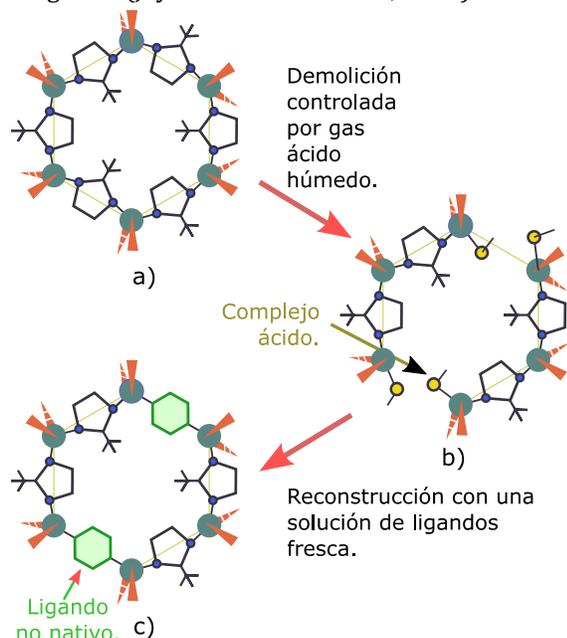


**Figura 1.** (a) Arreglo del octaedro truncado que forman los nodos de la ZIF-8, solo se muestran los Imdz's de una cara. (b) Celda primitiva del cristal ZIF-8. Los círculos grises representan el nodo metálico de zinc, los azules al nitrógeno, los negros al carbono y los huecos al hidrógeno.

A pesar de su gran estabilidad, las ZIF's tienden a formar defectos cuando se encuentran en ambientes húmedos. Utilizando cálculos computacionales que implementan la teoría del funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés) se encontró que el defecto colgante y la vacancia de ligando son termodinámicamente más estables en las ZIF's, por lo que son inducidos espontáneamente por la concentración de agua dentro del poro, sin embargo, debido a factores cinéticos, la concentración de estos permanece baja. Estos factores cinéticos se deben al tipo de generación y propagación de los defectos, las moléculas de agua atacan al Zn, rompiendo el enlace Zn—N, para luego coordinarse a través del oxígeno. Luego, ocurre una transferencia de hidrógeno, y por un lado queda un enlace zinc hidroxilo (Zn—OH) y por el otro el nitrógeno se enlaza al H que se desprende de la molécula, esto genera un ligando colgante (Zhang et al., 2016). Rebecca Han y sus colaboradores, encontraron que una vez que se forma este defecto, la reacción puede seguir, y que es más probable que el sitio de ataque sea en la misma zona del ataque anterior, generando la vacancia de ligando, a través de un mecanismo similar.

Esto lo comprobaron utilizando la DFT, estudiando la interacción de una molécula de agua en múltiples zonas del poro, encontrando que es termodinámicamente más probable que se ataque al metal que contiene al ligando colgante; además, concluyeron que los defectos tienden a aglomerarse en la ZIF-8 y que es mucho más probable que este mecanismo comience en la cara que contiene el anillo de seis átomos de zinc debido a su tamaño y su flexibilidad (R. Han et al., 2019).

Jayachandrababu y sus colaboradores, tomando como guía el mecanismo de degradación de las ZIF's en ambientes húmedos que contienen SO<sub>2</sub>, propusieron una nueva metodología de síntesis para poder obtener estructuras tipo ZIF con una gran variedad de ligandos, la cual llamaron: *Síntesis de ZIF's híbridas por demolición y reconstrucción controlada*. Estos autores encontraron que, aunque, las ZIF's se obtienen virtualmente con cualquier nodo metálico y un derivado del imidazolato, muchas veces la síntesis no genera materiales cristalinos, sino que la mezcla genera geles o simplemente soluciones, o en algunos casos, se obtiene un material con una estructura morfológica diferente a la deseada, debido a la naturaleza química de los ligandos. Asimismo, encontraron que cuando la estructura se encuentra parcialmente degradada, se puede regenerar si se sumerge en una nueva solución "fresca" del ligando; en vez de utilizar el mismo ligando, se sumerge después en una solución con un ligando diferente, se obtiene una estructura con dos ligandos diferentes como se muestra en la figura 2 (Jayachandrababu et al., 2019).



**Figura 2.** Esquema de la síntesis por demolición controlada en las ZIF's. (a) ZIF sintetizada de manera estándar. (b) Exposición a ambientes húmedos con contenidos de gas de azufre.

(c) Regeneración con nuevos ligandos.

Esta síntesis abre una nueva puerta al diseño de nuevas ZIF con propiedades específicas. Se pueden proponer diferentes arreglos de ZIF-8 tipo sodalita con diferentes ligandos no nativos y diferentes conformaciones, lo cual modificará las propiedades químicas del material.

En este trabajo se proponen diferentes estructuras ZIF-8 variando los ligandos no nativos, para estudiar el efecto que tienen estos en la adsorción de las especies de As(III) y As(V).

## Metodología

Para estudiar las propiedades físicas y químicas de la ZIF-8 se utilizó la estructura cristalográfica que se encuentra en el repositorio Cambridge Structure Database reportada por Morris et. al., la cual fue determinada a diferentes temperaturas (la máxima a 298 K) (Morris et al., 2012). Esta ZIF-8 tiene un grupo puntual  $143m$  con parámetros  $a=b=c=16.85 \text{ \AA}$  y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Debido a que la celda unitaria tiene 276 átomos, para nuestros cálculos, se utilizó la celda primitiva la cual contiene 138 átomos y se centra en la ventana de 6 nodos.

Con la celda primitiva se realizaron optimizaciones de geometría sin ninguna restricción, tanto de los átomos como de la celda que los contiene. Con la geometría de menor energía, se estudiaron cuatro sistemas diferentes, i) el primero con la estructura ZIF-8 sin defectos (ZIF-Pu); ii) el segundo con una vacancia del ligando Imdz, que resulta en dos átomos metálicos expuestos (ZIF-ME); iii) en el tercero se coordinaron dos grupos hidróxilo en el lugar donde el ligando unía dos nodos (ZIF-OH); y iv) por último, se sustituyeron los grupos hidroxilos por dos grupos SO<sub>2</sub> en los nodos expuestos productos de la vacancia de ligando (ZIF-SO<sub>2</sub>). En cada sistema se relajaron todas las posiciones de los átomos dejando fijos los parámetros de la celda.

Para estos cuatro sistemas se estudiaron las adsorciones de las especies de As(III) y As(V), colocando la especie a 2.8 Å de la ventana de mayor tamaño y minimizando la energía de este nuevo sistema.

Por último, se calcularon las energías de interacción de las especies de arsénico en las estructuras modificadas de ZIF-8, utilizando la siguiente ecuación.

$$E_{int} = E_{ZIFxAs(x)} - E_{ZIFx} - E_{As(x)}$$

Donde  $E_{ZIFxAs(x)}$  es la energía total de la ZIF modificada con la especie de arsénico que se trate,  $E_{ZIFx}$  es la energía total de cualquiera de los cuatro modelos generados y  $E_{As(x)}$  es la energía total —en la misma celda unitaria— de la cualquiera de las especies de arsénico. Una energía de

interacción negativa indica atracción y una energía de interacción positiva repulsión.

Para calcular la energía total de los sistemas, se utilizó la Teoría del Funcional de la Densidad, la cual toma como variable principal a la densidad de probabilidad electrónica para calcular la energía un sistema de electrones (Hohenberg & Kohn, 1964), la densidad se construye a través de las ecuaciones auto-consistentes propuestas por Kohn y Sham (Kohn & Sham, 1965), ambas implementadas para el uso de sistemas periódicos en el código computacional VASP5.2 (Kresse & Furthmüller, 1996a, 1996b; Kresse & Hafner, 1993, 1994). Existe una sola energía total para cada distribución electrónica diferente —por cada arreglo geométrico de un juego de átomos—. Para tomar en cuenta los efectos del intercambio-correlación utilizaremos el funcional reportado por Perdew Burke y Ernzerhof (Perdew et al., 1996) para sólidos (PBEsol) (Constantin et al., 2009). Para tomar en cuenta los efectos de dispersión —debido a la polaridad de las especies arsénico y los ligandos— se utilizó la corrección propuesta por Grimme et. al., (Grimme et al., 2011). La energía de corte de los átomos en el sistema periódico será de 540 eV con una malla de 27 puntos k debido al tamaño de la celda. El conjunto de funciones de base para los átomos considera a todos los electrones, y se encuentran diseñados con las metodologías reportadas por Kresse para el proyector de onda aumentada (Kresse & Joubert, 1999).

Los arreglos cristalinos —tanto la ZIF-8 pura, con defectos y con los ligandos no nativos— fueron construidos y visualizados en el código VESTA (Momma & Izumi, 2011).

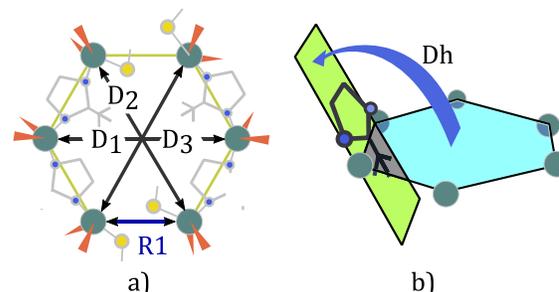
## Resultados y discusión

### Propiedades geométricas de las ZIF-8 modificadas

Para estudiar el efecto en la adsorción de las especies de arsénico que tienen tanto los defectos como los ligandos no nativos en la estructura ZIF-8, se encontraron las estructuras de mínima energía de los cuatro sistemas propuestos: ZIF-Pu, ZIF-ME, ZIF-OH y ZIF-SO<sub>2</sub>.

Se tiene reportado que la ZIF-8 permite la difusión a través de sus poros a moléculas que tienen un radio cinético mayor al diámetro del poro, p. e. las especies de arsénico (C. Han et al., 2018). Para garantizar que estas moléculas se sigan difundiendo, la geometría de las ventanas o bien deben aumentar en área o al menos no modificarse en demasía. Además, los grupos Imdz, no deben bloquear las ventanas (girando sobre el eje Zn-Imidazolato-Zn) ya que esto impediría la difusión de las moléculas. Para determinar la variación de la geometría

de los sistemas, calculamos las distancias de las diagonales Zn-Zn, las distancias entre nodos y los ángulos diedros entre la cara del poro y el nitrógeno del Imdz, como se muestra en la figura 3.



**Figura 3.** Ventana de 6 miembros. (a) D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> y D<sub>3</sub> son las diagonales entre los nodos de Zn y R1 es la distancia entre los Zn en el defecto. (b) Dh es el ángulo diedro entre el plano que forman la ventana de 6 elementos y el anillo del Imdz.

Después de la optimización de geometría, la simetría se mantiene. El ángulo diedro del segundo vecino (Figura 3 (b)), tanto a la izquierda como a la derecha del defecto se mantienen constantes. De igual forma, el ángulo diedro entre el primer Imdz cercano al defecto por la izquierda y la derecha se mantienen constantes, por lo que en la tabla 1 solo reportan para los dos ángulos diedros.

**Tabla 1.** Ángulos diedros, Dh (°), de los primero y segundos vecinos del ligando Imdz para los diferentes sistemas propuestos.

Vecino Imdz	ZIF-Pu	ZIF-ME	ZIF-OH	ZIF-SO <sub>2</sub>
Primero	168.63	158.70	175.67	171.77
Segundo	155.60	155.60	168.42	154.65

Para un valor de 90° ambos planos son ortogonales, con lo que la ventana tiene la mayor área para el paso de las especies de arsénico. Por otra parte, para un valor cercano a 180° ambos planos son paralelos con lo que el área de la ventana disminuye. La tabla 1 muestra que para la vacancia de ligante (dejando los metales expuestos) hay una pequeña variación respecto de la estructura ZIF-8 pura, la geometría se mantiene. La sustitución por OH es la que más obstruye la ventana, mientras que la sustitución por SO<sub>2</sub> es la que provoca una mayor área expuesta de la ventana. Estas áreas tienen una contribución importante para la difusión de las especies dentro de los poros, sin embargo, no se puede relacionar directamente con la mejora en la adsorción, ya que los poros y las ventanas no son rígidos. Si aumenta la presión parcial de la especie que se difunde o se le proporciona energía al sistema —comúnmente en forma de calor— las ventanas pueden actuar de manera

dinámica permitiendo la penetración de especies con radios cinéticos incluso mayores al área expuesta (Haldoupis et al., 2010).

Para el sistema puro, debido a la homogeneidad de la distribución electrónica, la geometría es altamente simétrica, y la distancia de las diagonales es igual. Un incremento general en las diagonales de la ventana indica que el área aumenta lo que beneficia la difusión de especies. Sin embargo, para el ZIF-ME —vacancia de ligando dejando los metales expuestos— existe una reducción del área de la ventana del 10%, la insaturación de ambos metales provoca una atracción entre ellos con lo que reduce la distancia Zn-Zn de 6.01 Å a 3.68 Å, como se muestra en la tabla 2.

**Tabla 2.** Distancias, en ángstrom [Å], entre átomos de Zn en la ventana de seis elementos en los sistemas de ZIF-8 modificados. Utilizamos la letra D para distancias de diagonales y R1 es la distancia Zn-Zn en el defecto.

Distancias	ZIF-Pu	ZIF-ME	ZIF-OH	ZIF-SO <sub>2</sub>
D1	12.02	10.70	11.53	12.12
D2	12.02	10.70	10.91	12.16
D3	12.02	11.33	10.80	12.11
R1	6.01	3.68	4.40	6.59

De igual forma hay una reducción del área de la ventana cuando los metales se coordinan con hidroxilos, en este caso debido a una interacción tipo puente de hidrógeno entre los hidroxilos adyacentes. Por último, en el caso de la sustitución del ligando por grupos SO<sub>2</sub> existe un aumento en el área, este grupo tiene mayor radio cinético que el hidroxilo, además los grupos SO<sub>2</sub> adyacentes se repelen, aumentando la distancia entre átomos de zinc a 6.59 Å, lo que provoca un aumento generalizado en las diagonales.

#### Adsorción de As(V) y As(III) en las ZIF-8 modificadas

La especie arsenato, As(V), se encuentra con mayor frecuencia en aguas de uso doméstico. En esta especie el átomo de arsénico se encuentra coordinado a tres grupos hidroxilos y a un oxígeno en una estructura tetraédrica. El átomo de oxígeno, genera un momento dipolar que le confiere mayor reactividad a los hidrógenos de los hidroxilos, respecto de los mismos en la especie arsenito As(III) —donde la esfera externa es parcialmente positiva debido al metal que se coordina solo a tres hidroxilos—. Debido a esta diferencia, la eficiencia de adsorción varía respecto del material adsorbente, lo que buscamos es un material donde la adsorción sea alta para ambas especies.

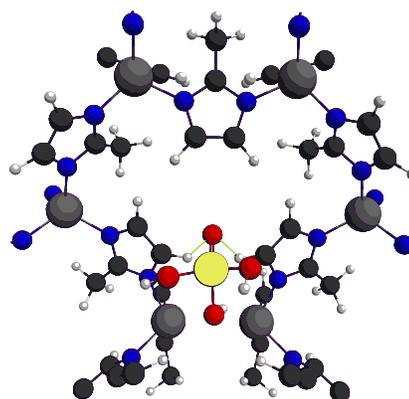
La tabla 3 muestra las energías de interacción para ambas especies. En general, ambas especies se adsorben —aunque en diferentes magnitudes— en los sistemas modificados, sin embargo, la especie As(V) presenta mayores energías de adsorción.

**Tabla 3.** Energías de adsorción [kcal/mol], y distancia entre el átomo de la especie de As y el átomo más cercano del sistema ZIF-8 modificado.

Sistema	As(V)		As(III)	
	E <sub>ads</sub>	r <sub>int</sub>	E <sub>ads</sub>	r <sub>int</sub>
ZIF-Pu	-11.84	---	-3.30	---
ZIF-ME	-8.65	---	-3.40	---
ZIF-OH	-37.20	1.34	-27.55	1.48
ZIF-SO <sub>2</sub>	-10.05	1.90	-5.02	2.13

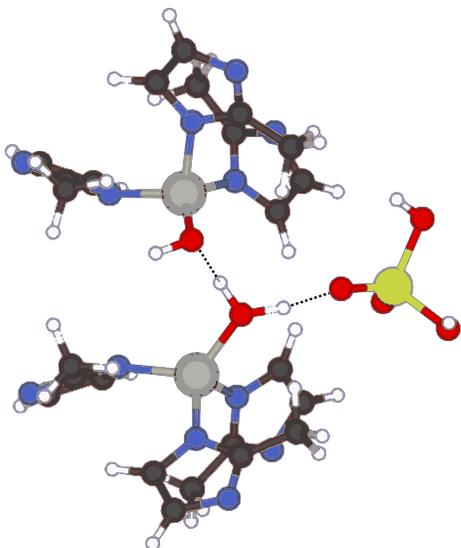
Es importante destacar que si bien el As(V) es la especie más común, y presente en las aguas superficiales, el As(III) presenta mayor toxicidad y se encuentra en mayor frecuencia en las aguas profundas, las cuales cada día están siendo más utilizadas debido al agotamiento de los cuerpos de agua (Joel & Michael, 2020).

En el caso de la adsorción del As(III), el sistema con los metales expuestos es el que presenta la menor interacción (-8.65 kcal/mol) como muestra la tabla 3. Si consideramos que el valor mínimo de energía de los enlaces químicos es alrededor de 23 kcal/mol, concluimos que el ZIF-ME atrae electrostáticamente a la especie As(V). La figura 4 muestra la interacción que hay con el oxígeno de As(V) y los hidrógenos de los ligandos Imdz vecinos al defecto.



**Figura 4.** Interacción del As(V) con el ZIF-ME, se muestra la ventana de 6 elementos (se ocultaron algunos átomos para su mejor visualización). Las nuevas esferas, la amarilla y las rojas corresponden los átomos de arsénico y oxígeno respectivamente.

El sistema donde los nodos de Zn se coordinan con hidroxilos es el que tiene mayor energía de adsorción de la especie As(V). Esto se debe a que un hidrógeno del arsenato se transfiere a un hidroxilo del sistema ZIF-OH, el cual a su vez está coordinado (por un puente de hidrógeno al hidroxilo vecino, como se muestra en la figura 5. Esto genera un enlace Zn-O-H-A; esta interacción se ha reportado previamente a través de experimentos (Wang et al., 2019).

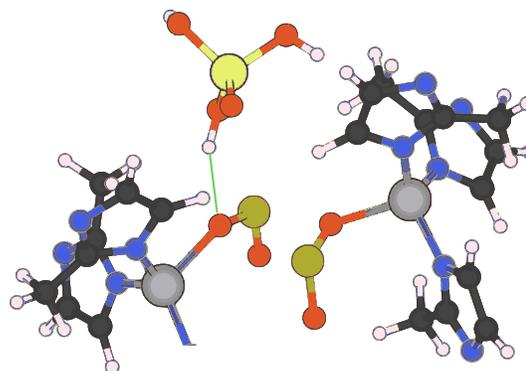


**Figura 5.** Extracto de la zona de interacción en el sistema ZIF-OH. El sistema es periódico por lo cual el As(V) se encuentra a su vez en otro poro del material.

La distancia de enlace es de 1.34 Å cercana a la distancia de enlace del O-H en el agua (1.10 Å), esto se refleja en una energía de enlace de -37.20 kcal/mol la cual, si bien puede considerarse un enlace químico, no es un enlace fuerte comparado con el enlace O=O que requiere alrededor de 119 kcal/mol.

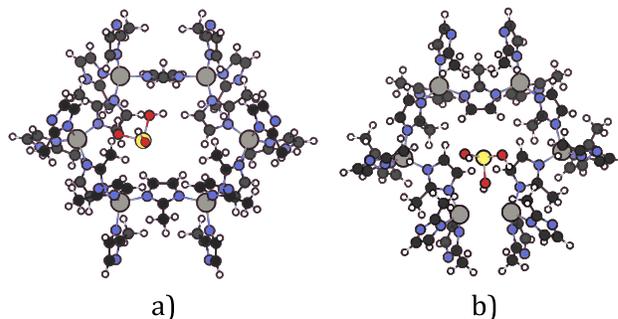
Por otro lado, la interacción entre el As(V) y el sistema ZIF-SO<sub>2</sub> es de -10.05 kcal/mol, una fisorción. Hay que remarcar que la interacción del As(V) empieza a 2.8 Å de la ventana, lo cual permite que o bien la especie interactúe con la zona donde se tiene el defecto, o bien con algún átomo del ligando del sistema —el Zn está acorazado por los cuatro ligandos enlazados inhibiendo su interacción—, para todos los casos el As(V) interactúa en la zona donde se perturba la cristalinidad del sistema.

La distancia de interacción entre el hidrógeno de un hidroxilo del As(V) y un oxígeno del grupo funcional SO<sub>2</sub> es 1.90 Å (la distancia está marcada con una línea verde en la figura 6), muy por arriba de la distancia de enlace O-H del agua, confirmando la fisorción del As(V).



**Figura 6.** Extracto de la zona de interacción en el sistema ZIF-SO<sub>2</sub>. El sistema es periódico por lo cual el As(V) se encuentra a su vez en otro poro del material. La línea verde solo marca el eje internuclear O—H.

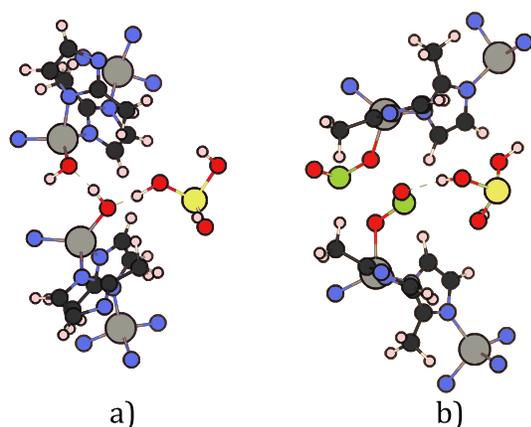
El As(III) tiene menores energías de interacción. Para el caso de los sistemas ZIF-Pu y ZIF-ME la energía de atracción electrostática es muy pequeña como se muestra en la tabla 3. En ambos casos, los cambios en la geometría del nodo son nulos y no hay interacción directa con ningún átomo del sistema, como se muestra en la figura 7. En esta figura el cierre del poro del ZIF-8 se debe, como vimos en la sección previa, a la reducción del enlace Zn-Zn, debido a la vacancia del ligando.



**Figura 7.** Interacción del As(III) con (a) el sistema ZIF-Pu y (b) ZIF-ME.

De igual forma que para la especie As(III), el sistema ZIF-OH es el que presenta una mayor energía de adsorción para la especie As(V) (-27.55 kcal/mol).

En este caso, el hidrógeno permanece en la especie de arsénico, y forma un enlace de 1.48 Å con el oxígeno del hidroxilo coordinado al Zn del sistema, como se muestra en la figura 8 a).



**Figura 8.** Extractos de las interacciones de la especie de As(III) con el sistema a) ZIF-OH y b) ZIF-SO<sub>2</sub>. Para poder visualizar fácilmente se ocultaron en la visualización los otros átomos de los sistemas.

Por último, se encontró una atracción electrostática débil (-5.02 kcal/mol) de la especie As(III) hacia el sistema ZIF-SO<sub>2</sub>. La atracción se debe a la interacción de un hidrógeno de la especie, con otro oxígeno del grupo funcional SO<sub>2</sub> del sistema a una distancia de 2.13 Å.

## Conclusiones

En este trabajo se estudiaron los cambios geométricos que provocan los defectos y sustituciones en la estructura cristalina del material ZIF-8, así como su efecto en la adsorción de las especies de As(III) y As(V).

Se encontró que una vacancia del ligando —dejando los átomos de Zn expuestos— disminuye en 10% el área del poro, además de que es el sistema que menos probabilidad tiene de adsorber alguna de las especies. Si bien hay reportes de ZIF-8 con defectos de metales expuestos, en general es difícil que se mantengan debido a que tienen una gran afinidad por grupos hidroxilos debido a su baja coordinación.

Por otro lado, el sistema en donde los metales expuestos, resultado de la vacancia del ligando, se coordinan con dos grupos hidroxilo (ZIF-OH) es el que, para ambas especies, tiene mayor energía de adsorción. Esto es resultado de la interacción entre ambos hidroxilos, los cuales forman un puente de hidrógeno entre ellos, aumentando la electronegatividad de los oxígenos. Los oxígenos del OH que pertenecen al nodo de zinc descoordinado del ligando orgánico, en el caso del As(V), se enlazan con un átomo de hidrógeno proveniente del As(V), generando la adsorción. Por otro lado, la especie As(III) atrae hacia sí a un grupo hidroxilo. A pesar de esto, el sistema ZIF-OH reduce en 7.82% el área de la ventana, lo que disminuiría la difusividad de la especie. Aunque como los poros no

son rígidos, es posible que a temperatura ambiente la energía sea suficiente para que no se altere su difusividad. En este aspecto, se tienen que realizar más estudios para correlacionar las áreas de las ventanas con la energía requerida por las especies para cruzar de un poro a otro.

Con los datos obtenidos en este trabajo concluimos que el sistema ZIF-OH es el mejor candidato, dentro de los que se estudiaron, ya que permite la adsorción de ambas especies con energías de adsorción que permitirán la posterior desorción y la reutilización del material.

## Agradecimientos

Agradecemos al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo de la Universidad Autónoma Metropolitana por el tiempo de cómputo otorgado para realizar los cálculos en el cluster Yolta.

Julio González agradece al Conacyt por la beca de investigación otorgada.

## Referencias

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2019). *Substance priority list*. <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html#2019spl>
- Bates, M. N., Smith, A. H., & Hopenhayn-Rich, C. (1992). Arsenic Ingestion and Internal Cancers: A Review. *Am. J. Epidemiol.*, 135(5), 462–476. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.aje.a116313>
- Constantin, L. A., Perdew, J. P., & Pitarke, J. M. (2009). Exchange-correlation hole of a generalized gradient approximation for solids and surfaces. *Phys. Rev. B*, 79(7), 75126. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.075126>
- Grimme, S., Ehrlich, S., & Goerigk, L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.*, 32(7), 1456–1465. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
- Haldoupis, E., Nair, S., & Sholl, D. S. (2010). Efficient Calculation of Diffusion Limitations in Metal Organic Framework Materials: A Tool for Identifying Materials for Kinetic Separations. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(21), 7528–7539. <https://doi.org/10.1021/ja1023699>
- Han, C., Verploegh, R. J., & Sholl, D. S. (2018). Assessing the Impact of Point Defects on Molecular Diffusion in ZIF-8 Using Molecular Simulations. *J. Phys. Chem. Lett.*, 9(14), 4037–4044. [10.1021/acs.jpcclett.8b01749](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b01749)
- Han, R., Tymińska, N., Schmidt, J. R., & Sholl, D. S. (2019). Propagation of Degradation-Induced Defects in Zeolitic

- Imidazolate Frameworks. *J. Phys. Chem. C*, *123*(11), 6655–6666. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00304>
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, *136*(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Jain, C. K., & Ali, I. (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Res.*, *34*(17), 4304–4312. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00182-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00182-2)
- Jayachandrababu, K. C., Chiang, Y., Zhang, F., Korde, A., Han, R., Bhattacharyya, S., Sholl, D. S., & Nair, S. (2019). Synthesizing New Hybrid Zeolitic Imidazolate Frameworks by Controlled Demolition and Reconstruction. *ACS Mater. Lett.*, *1*(4), 447–451. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00211>
- Joel, P., & Michael, B. (2020). Global threat of arsenic in groundwater. *Science*, *368*(6493), 845–850. <https://doi.org/10.1126/science.aba1510>
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, *140*(4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996a). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, *6*(1), 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996b). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, *54*(16), 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, *47*(1), 558–561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
- Kresse, G., & Hafner, J. (1994). Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *J. Phys. Condens. Matt.*, *6*(40), 8245–8257. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/40/015>
- Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, *59*(3), 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- Li, J., Wu, Y., Li, Z., Zhang, B., Zhu, M., Hu, X., Zhang, Y., & Li, F. (2014). Zeolitic Imidazolate Framework-8 with High Efficiency in Trace Arsenate Adsorption and Removal from Water. *J. Phys. Chem. C*, *118*(47), 27382–27387. <https://doi.org/10.1021/jp508381m>
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J. Hazard. Mater.*, *142*(1), 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, *44*(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Morris, W., Stevens, C. J., Taylor, R. E., Dybowski, C., Yaghi, O. M., & Garcia-Garibay, M. A. (2012). NMR and X-ray Study Revealing the Rigidity of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *J. Phys. Chem. C*, *116*(24), 13307–13312. <https://doi.org/10.1021/jp303907p>
- Ngai, T. K. K., Shrestha, R. R., Dangol, B., Maharjan, M., & Murcott, S. E. (2007). Design for sustainable development—Household drinking water filter for arsenic and pathogen treatment in Nepal. *Journal of Environ. Sci. Health A*, *42*(12), 1879–1888. <https://doi.org/10.1080/10934520701567148>
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, *77*(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Smith, K., Li, Z., Chen, B., Liang, H., Zhang, X., Xu, R., Li, Z., Dai, H., Wei, C., & Liu, S. (2017). Comparison of sand-based water filters for point-of-use arsenic removal in China. *Chemosphere*, *168*, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.021>
- Sperlich, A., Werner, A., Genz, A., Amy, G., Worch, E., & Jekel, M. (2005). Breakthrough behavior of granular ferric hydroxide (GFH) fixed-bed adsorption filters: modeling and experimental approaches. *Water Res.*, *39*(6), 1190–1198. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.032>
- Wang, C., Luan, J., & Wu, C. (2019). Metal-organic frameworks for aquatic arsenic removal. *Water Res.*, *158*, 370–382. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.043>
- Water, Sanitation, & Hygiene and Health Team (WHO). (2017). Guidelines for drinking-water quality (World Health Organization, Ed.; 4th ed.). <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>
- World Health Organization. (2019). Preventing disease through healthy environments: exposure to arsenic: a major public health concern. *World Health Organization*. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/329482>
- World Health Organization (WHO). (2020). 10 chemicals of public health concern. <https://www.who.int/news-room/photo-story/photo-story-detail/10-chemicals-of-public-health-concern>
- Zhang, C., Han, C., Sholl, D. S., & Schmidt, J. R. (2016). Computational Characterization of Defects in Metal–Organic Frameworks: Spontaneous and Water-Induced Point Defects in ZIF-8. *J. Phys. Chem. Lett.*, *7*(3), 459–464. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02683>