

## Interacciones superficiales en la adsorción de arseniato sobre MOFs de zirconio: estudio combinado experimental y teórico mediante DFT

Manuel Arroyave<sup>1</sup>; Juan Amaro-Gahete<sup>2,3,4</sup>; Oscar Hurtado-Aular<sup>1</sup>; Abdelhakim Elmouwahidi<sup>4</sup>; Francisco Carrasco-Marín<sup>4</sup>; Marcelo Avena<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, B8000CPB, Bahía Blanca, Argentina.

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Avenida de Esparta s/n, ES28232, Las Rozas de Madrid, Madrid, España.

<sup>3</sup> Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071, Córdoba, España.

<sup>4</sup> Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Departamento de Química Inorgánica - Unidad de Excelencia de Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente - Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES18071, Granada, España.

marroyave@inquisur-conicet.gob.ar

Área temática: D. Fenómenos de Superficies

Se estudiaron las interacciones superficiales que controlan la adsorción de As(V) sobre dos MOFs de zirconio, UiO-66 y MOF-801 [1,2], mediante un enfoque combinado que incluyó experimentos de adsorción, caracterización fisicoquímica y cálculos DFT (PBE-D3). Los nanomateriales fueron caracterizados por PXRD, Raman, BET, SEM, TGA, potencial zeta y XPS. La adsorción se evaluó mediante estudios cinéticos e isothermas de equilibrio a pH 3,5; 7,0 y 9,5. Ambos MOFs presentaron una adsorción rápida, alcanzando el equilibrio en 60 min. Las isothermas mostraron poca dependencia con el pH, con valores máximos de adsorción de 0,42  $\mu\text{mol m}^{-2}$  para ambos materiales en casi todo el intervalo estudiado, excepto para MOF-801 a pH 7,0, donde la capacidad disminuyó a 0,27  $\mu\text{mol m}^{-2}$ .

Los estudios teóricos indican que la adsorción involucra principalmente interacciones entre un hidrógeno del oxoanión de arseniato y un oxígeno carbonílico del linker orgánico del MOF, así como por la interacción entre un oxígeno del arseniato y un puente  $\mu\text{-OH}$  del clúster inorgánico. Estos resultados sugieren una contribución dominante de interacciones de dispersión, reforzadas por puentes de hidrógeno. Por otro lado, los cálculos termodinámicos predicen que UiO-66 adsorbe preferentemente  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  en todo el rango de pH, mientras que en MOF-801 se favorece  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a pH ácido y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a pH más altos, este comportamiento permite explicar la menor adsorción observada a pH 7,0.

Los resultados de XPS mostraron adsorción de As(V) sin procesos redox en ambos nanomateriales. Sin embargo, solo en MOF-801 se observaron señales compatibles con la formación de complejos internos Zr-O-As, lo que sugiere la participación de sitios con defectos o centros de Zr subcoordinados en la interacción superficial. En conjunto, estos resultados aportan una comprensión más profunda de los mecanismos de adsorción de arseniato sobre MOFs de zirconio y muestran cómo la naturaleza de los sitios superficiales puede definir modos de interacción diferentes aun entre materiales estructuralmente emparentados. Este conocimiento resulta relevante para el diseño racional de adsorbentes y para una mejor comprensión de los fenómenos superficiales que controlan la reactividad de estos nanomateriales.

### REFERENCIAS

1. Furukawa, H.; Gándara, F.; Zhang, Y. B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 4369–4381
2. Trepte, K.; Schaber, J.; Schwalbe, S.; Drache, F.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Kortus, J.; Brunner, E.; Seifert, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 10020–10027