



Desempenho dual de MIL-53(Al) TDC como adsorvente e sensor fluorescente de Hg(II): Uma abordagem estrutural e espectroscópica

Rafael de Oliveira¹ (PG) *, Hudson Batista da Silva¹ (PG), Charlane Cimini Correa¹ (PQ), Gustavo Fernandes Souza Andrade¹ (PQ), Antonio Carlos Sant'Ana¹ (PQ)

¹ Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFJF, Juiz de Fora/MG - Brasil – 36.036-900

*e-mail: raf.d.oliv@gmail.com

RESUMO

A MOF MIL-53(Al) TDC (TDC: 2,5-tiofenodicarboxilato), foi avaliada como adsorvente eficiente e sensor fluorescente para íons Hg(II). A adsorção foi monitorada por espectroscopia de fluorescência, revelando supressão progressiva da emissão com o aumento da concentração de Hg²⁺. As análises por DRX, FTIR, Raman e reflectância difusa evidenciaram modificações estruturais e eletrônicas na MOF após interação com o metal. Investigaram-se diferentes parâmetros como concentrações de adsorvente e de Hg(II), o efeito do pH do meio, e efeito de matriz, utilizando-se águas minerais com composição iônica conhecida e amostra de água de torneira de concentração iônica desconhecida. A partir desses dados, foram determinados parâmetros críticos para otimização do processo adsorptivo. O trabalho explorou tanto o viés analítico ambiental, com foco na detecção e remoção do contaminante, quanto a caracterização estrutural da MOF após a interação adsorvato-adsorvente.

Palavras-chave: Materiais porosos, Metais pesados, Espectroscopia de Fluorescência, Poluentes inorgânicos.

Introdução

A contaminação de recursos hídricos por íons metálicos é um dos principais desafios ambientais da atualidade. Dentre estes, o íon mercúrico (Hg(II)) destaca-se por sua toxicidade, persistência no ambiente e bioacumulação, podendo causar sérios danos neurológicos, renais e imunológicos aos organismos expostos. Fontes comuns de contaminação incluem efluentes industriais, mineração, o descarte inadequado de recipientes contendo Hg, e a queima de combustíveis fósseis (1,2). Diante da necessidade de tecnologias eficientes para sua remoção e detecção em meios aquosos, materiais porosos como as redes metalorgânicas (MOFs; do inglês, *Metal-Organic Frameworks*) têm atraído atenção crescente. Essas estruturas híbridas, compostas por íons metálicos coordenados a ligantes orgânicos, oferecem alta área superficial, seletividade ajustável e versatilidade funcional, características ideais para aplicações em processos adsorptivos e sensoriamento químico (3,4).

Neste contexto, este trabalho investigou o uso inédito da MOF MIL-53(Al), sintetizada com o ligante TDC (ácido 2,5-tiofenodicarboxílico), como material dual na adsorção e detecção fluorescente de íon Hg(II) em matrizes aquosas. Foram realizadas análises espectroscópicas visando elucidar a interação entre o metal e a MOF, além de estudos de otimização da adsorção envolvendo pH, concentração de MOF e Hg(II), e efeito de matrizes aquosas. Os resultados obtidos contribuem para o desenvolvimento de estratégias integradas de remoção e monitoramento ambiental, unindo eficiência analítica à compreensão estrutural do material após a adsorção.

Experimental

A síntese da MIL-53(Al) TDC (M53) foi realizada segundo método de Tannert *et al.* (5). 2,0 mmol de TDC foi misturado à 2,3 mmol de AlCl₃·6H₂O em 80 mL de solução aquosa de DMF 20 %

v/v. A mistura foi então aquecida a 135 °C sob agitação por 24 h. O sólido branco obtido foi filtrado, lavado copiosamente com *N,N'*-dimetilformamida e etanol, e seco a temperatura ambiente.

A capacidade adsorvente de M53 e seu uso como sensor, foi avaliada por espectroscopia de fluorescência, principalmente com a análise de supressão de fluorescência através da relação de Stern-Volmer. Para tal, suspensões de M53, preparadas em água, foram misturadas a soluções aquosas contendo íons Hg(II), e então analisada em fluorímetro. Como otimização, parâmetros como a concentração de M53 e de Hg(II), e variação do pH das suspensões foram avaliados, além de investigação de efeito de matriz com a aplicação de amostras de água mineral conhecida, e de uma amostra de água de torneira de concentração iônica desconhecida.

A caracterização da interação M53...Hg²⁺ foi realizada em uma amostra à parte, denominada M53/H. 150 mg de M53 foi suspensa em 2,0 mL de Hg(II) 0,2 mol L⁻¹, sonificada por 30 min, e deixada em repouso por 5 h. Após, a mistura foi centrifugada por 30 min a 14000 rpm, o sobrenadante retirado, e o sólido seco a 40 °C sob vácuo.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a caracterização da amostra M53/H, visando investigar a adsorção de Hg(II), onde as principais modificações são destacadas em asterisco. A Figura 1A mostra que, após adsorção do metal, a banda de reflectância da MOF na região do ultravioleta foi levemente deslocada para maior comprimento de onda, enquanto pequena diminuição da reflectância foi observada no visível, sugerindo pequena mas efetiva modificação da estrutura eletrônica da M53. A Figura 1B mostra os espectros no infravermelho de M53 e M53/H, que, quando comparados, evidenciam deslocamentos de quase todas as bandas do espectro. As mudanças de intensidade das bandas destacadas, em 1034 e 998 cm⁻¹, são atribuídas à deformação angular de ligações C-H e C-C do grupo tienil, respectivamente,

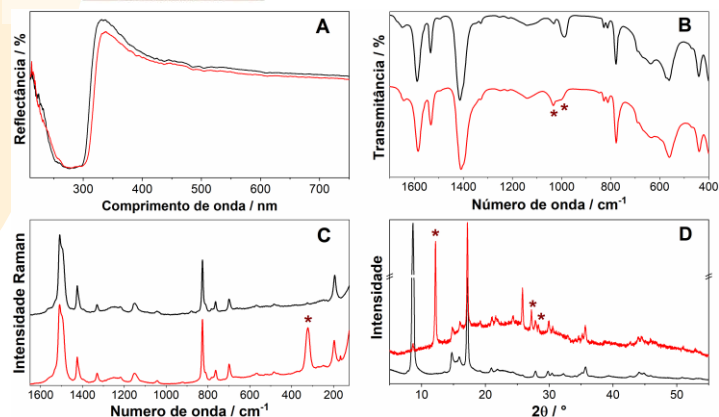


Figura 1. Caracterização de M53 (preto) e de M53/H (vermelho): espectroscopias de (A) refletância difusa, (B) absorção no infravermelho e (C) espalhamento Raman, e (D) difração de raios X.

indicativo de que o metal possa se adsorver principalmente através do grupo aromático. Os espectros Raman na Figura 1C apresentam diversos deslocamentos de banda, similar ao espectro infravermelho, mas agora com o aparecimento de uma banda intensa em 322 cm^{-1} atribuída a estiramento de ligações Hg-S (6). Tal atribuição proposta sugere interação direta entre o íon metálico e átomo de enxofre do anel presente no ligante, influenciando ainda a distribuição de cargas deste grupo. Por fim, as análises de DRX mostradas na Figura 1D sugerem modificações estruturais, com o aparecimento de três novos picos, queda de intensidade de picos característicos de M53, e aumento de fundo, característico de material de menor cristalinidade.

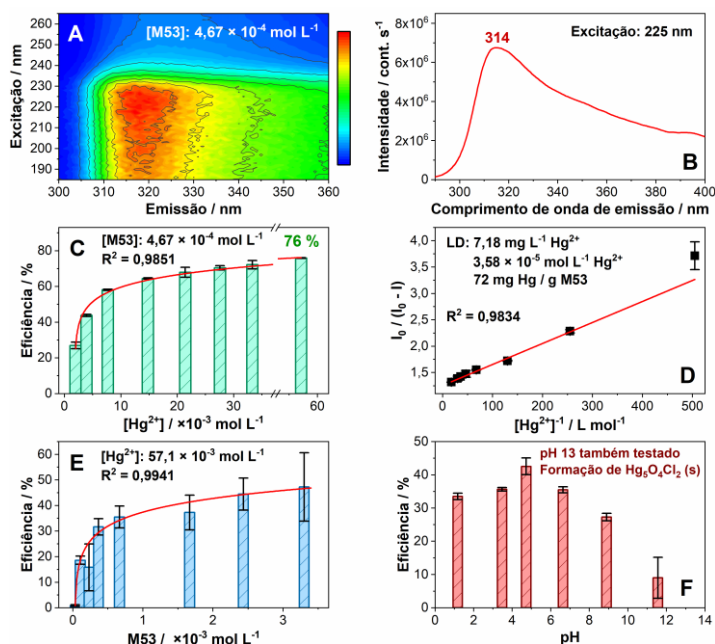


Figura 2. (A) Mapa excitação/emissão e (B) espectro de emissão de fluorescência de suspensão aquosa de M53. Otimização da concentração de (C) Hg^{2+} , (D) de M53 e de pH no processo adsorptivo. (F) Relação de Stern-Volmer obtido a partir dos dados em (C).

A Figura 2 apresenta resultados de fluorescência de M53 antes e após adsorção de Hg^{2+} , e a otimização deste sistema adsorptivo. Nas Figuras 2A e B são mostrados dados de fluorescência de M53, que apresenta excitação máxima próxima a 225 nm, e emissão máxima

em 314 nm, com emissão se estendendo até cerca de 450 nm. A presença de Hg^{2+} no sistema causa a supressão da fluorescência de M53, com isso toda quantificação da adsorção de metal se deu pela queda da fluorescência da MOF. A variação da concentração de analito, presente na Figura 2C, mostra aumento da eficiência de adsorção com a concentração, atingindo a expressiva captura de 122 g Hg(II) / g M53. A relação de Stern-Volmer, modelo cinético de supressão de fluorescência, mostrada na Figura 2D, expressa ajuste linear satisfatório aos dados, e limite de detecção (LD) de $7,18\text{ mg L}^{-1}$ de Hg(II) para as concentrações de metal analisadas. Figura 2E apresenta o efeito da concentração de M53, onde novamente é observada maior eficiência na maior concentração utilizada. No entanto, grande variação do resultado é verificada, decorrente da maior instabilidade das suspensões aquosas em concentrações acima de 2 mmol L^{-1} , e decantação muito rápida. Por fim, o efeito de pH, presente na Figura 2F, mostra maior eficiência na adsorção de Hg^{2+} em pH entre 3,5 e 7,0, e melhor resultado em pH natural, 4,7.

Maior detalhamento dos resultados de caracterização de M53/H, e demais resultados de adsorção monitorados por espectroscopia de fluorescência, como análise do tempo de adsorção e efeitos de matrizes aquosas em condições otimizadas, serão melhor apresentados posteriormente na forma de pôster.

Conclusões

O presente trabalho apresenta a capacidade da MOF M53 na adsorção de metais pesados, além de sua fácil aplicação como sensor em decorrência das propriedades fluorescentes do material usado. Dentre os resultados parciais de otimização apresentados, 76% da concentração inicial de Hg(II) foi removida, correspondente a cerca de 122 g Hg / g MOF, demonstrando a alta performance de M53 em tal aplicação. Além do contexto analítico e ambiental, é fundamental ressaltar ainda a estrutura do adsorvente após a sorção. Alterações na estrutura do material ocorreram, comprometendo sua durabilidade a longo prazo e, com isso, podendo tornar os próprios constituintes e possíveis metabólitos da MOF um problema ambiental. Tal avaliação estrutural, geralmente ausente em literatura, é essencial para otimizar a eficiência como adsorvente e sensor, e para evitar danos ambientais a outros setores, indo além do foco de eficiência rápida e máxima, e do apelo ambiental superficial.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a UFJF, e as agências de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

1. P. B. Tchounwou; C. G. Yedjou; A. K. Patlolla; D. J. Sutton, *Molecular, Clin. Env. Tox.* **2012**, 101, 133-164.
2. M. Balali-Mood; K. Naseri; Z. Tahergorabi; M. R. Khazdair; M. Sadeghi, *Front. Pharmacol.* **2021**, 12, 1-19.
3. E. Moradi; R. Rahimi; V. Safarifard, *J. Solid State Chem.* **2020**, 286, 121277.
4. X. Chen; J. Xu; S. Gong; L. Zhang; N. Bi; J. Gou; Y. Li; T. Zhao; L. Jia, *Sep. Purif. Technol.* **2025**, 352, 128258.
5. N. Tannert; S. J. Enrst; C. Jansen; H. J. Bart; S. K. Henninger; C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6(36), 17706-17712.
6. G. G. Hoffmann; W. Brockner; I. Steinfatt, *Inorg. Chem.* **2001**, 40(5), 977-985.