

## Estudo comparativo de rotas sintéticas da MIL-100(Fe): efeitos na modulação morfoestrutural e no desempenho photocatalítico

Lucas G. P. Santos<sup>1\*</sup>, Alan G. Câmara<sup>1</sup>, Celmy M.B.M. Barbosa<sup>1</sup>, César F. B. Piscoya<sup>1</sup>, Erica J. M. Dantas<sup>1</sup>, Fausthon F. Silva<sup>2</sup>, Santiago Arias<sup>1</sup>, Vithor G. R. M. Oliveira<sup>1</sup> Jose G. A. Pacheco<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Instituto e Pesquisas de Petróleo e Energia (LITPEG), Laboratório de Refino e Tecnologia Limpa (LabRefino/Lateclim), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 50740-540, Brasil. \*lucas.gsantos@ufpe.br

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 58.051-900, João Pessoa, PB, Brasil.

### Resumo/Abstract

**RESUMO** – A poluição de corpos hídricos por corantes, decorrente de descargas industriais, permanece uma preocupação ambiental significativa. Dentre as alternativas para tratamento, destacam-se os processos oxidativos avançados com catalisadores heterogêneos, como as estruturas metal-orgânicas (MOFs), pela eficiência na degradação de poluentes orgânicos. Este estudo investigou quatro rotas sintéticas para obtenção do MIL-100(Fe), utilizando ácido trimésico como ligante e ferro como centro metálico: hidrotermal (HT), precipitação com adição rápida (PR), adição gradual de ferro ao ligante (PFL) e do ligante ao ferro (PLF). Caracterizações por DRX e FT-IR confirmaram a formação da estrutura desejada; imagens de MEV revelaram morfologias porosas; análises termogravimétricas indicaram estabilidade térmica até 300 °C; e espectros de UV-Vis/DRS mostraram absorção nos espectros UV e visível. A atividade catalítica foi avaliada via processo foto-Fenton heterogêneo com 10 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,5 g·L<sup>-1</sup> de catalisador na degradação do corante Reactive Black 5 (30 ppm, 280 mL) em reator batelada sob irradiação UV-Vis. PLF e PFL apresentaram melhor taxa de degradação, enquanto HT mostrou maior adsorção.

**Palavras-chave:** MOF, foto-Fenton heterogêneo, RB5.

**ABSTRACT** – The pollution of water bodies by dyes, resulting from industrial discharges, remains a significant environmental concern. Among the treatment alternatives, advanced oxidation processes employing heterogeneous catalysts—such as metal-organic frameworks (MOFs)—stand out due to their efficiency in degrading organic pollutants. This study investigated four synthetic routes for obtaining MIL-100(Fe), using trimesic acid as the organic linker and iron as the metal center: hydrothermal synthesis (HT), precipitation with rapid addition (PR), gradual addition of iron to the linker (PFL), and gradual addition of the linker to iron (PLF). Characterization by XRD and FT-IR confirmed the formation of the desired structure; SEM images revealed porous morphologies; thermogravimetric analyses indicated thermal stability up to 300 °C; and UV-Vis/DRS spectra showed absorption in both UV and visible regions. Catalytic activity was assessed via a heterogeneous photo-Fenton process using 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 0.5 g·L<sup>-1</sup> of catalyst for the degradation of the Reactive Black 5 dye (30 ppm, 280 mL) in a batch reactor under UV-Vis irradiation. PLF and PFL exhibited the highest degradation rates, while HT showed superior adsorption capacity.

**Keywords:** MOF, heterogeneous photo-Fenton, RB5.

### Introdução

Com o agravamento da poluição hídrica por corantes sintéticos, como o Reactive Black 5 (RB5), um corante azo amplamente utilizado na indústria têxtil e conhecido por sua elevada toxicidade e baixa biodegradabilidade, torna-se urgente o desenvolvimento de tecnologias eficientes e ambientalmente sustentáveis para o tratamento de efluentes [1]. Dentre as abordagens promissoras, destacam-se os processos de oxidação avançada (POAs), especialmente o processo foto-Fenton heterogêneo, que se baseia na geração de radicais hidroxila altamente reativos, capazes de mineralizar compostos orgânicos recalcitrantes [2].

Nesse contexto, estruturas metal-orgânicas (MOFs) têm se mostrado catalisadores potenciais, especialmente o MIL-100(Fe), constituído por ácido trimésico (ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico) como ligante e centros metálicos de ferro [3]. Essa MOF se destaca por sua elevada área superficial, estrutura porosa ordenada e abundância de sítios ativos, características que favorecem a difusão de reagentes e a geração de espécies reativas [4]. A síntese original, proposta por Horcajada et al. (2007) [5], foi realizada por via solvothermal, exigindo seis dias de reação a 150 °C, uso de ácido corrosivo, o ácido fluorídrico (HF), e um ácido forte, o ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), o que impõe limitações quanto

a viabilidade industrial de produção e à sustentabilidade do processo.

Métodos alternativos como a síntese hidrotérmica e rotas de precipitação com diferentes modos de adição dos reagentes tem sido explorados visando otimizar o equilíbrio entre desempenho catalítico e simplicidade metodológica [6]. Neste estudo, foram avaliadas quatro rotas para a síntese do MIL-100(Fe) e sua influência no desempenho catalítico frente a degradação do RB5 via processo foto-Fenton heterogêneo, considerando ainda os princípios da Química Verde. Os resultados obtidos contribuem para a racionalização da aplicação de MOFs em tecnologias avançadas de tratamento de efluentes.

## Experimental

### Reagentes

Cloreto férrico anidro ( $\text{FeCl}_3$ , Neon, 97%), ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico ( $\text{H}_3\text{BTC}$  ou TMA, Sigma-Aldrich, 98%), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ , Neon, 98%) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Neon, 37%) foram empregados como reagentes. O corante RB5 foi adquirido da Sigma-Aldrich, com pureza  $\geq 50\%$ . Água ultrapura (condutividade  $\leq 0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) foi utilizada para o preparo das soluções.

### Síntese das MOFs MIL-100 (Fe)

Para a rota Hidrotermal (HT), seguiu-se a metodologia proposta por Han et al. (2017) [7]. Em um vaso de Teflon de 240 mL, foram adicionados 4 mmol de  $\text{H}_3\text{BTC}$ , 6 mmol de  $\text{FeCl}_3$  e 120 mL de água ultrapura. O recipiente foi então inserido no conjunto de aço inoxidável, selado hermeticamente e submetido a aquecimento em estufa até 130 °C por 4 horas em estufa. Finalizada a etapa térmica, o sistema foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente. O material sólido formado foi separado por centrifugação (3700 rpm, 60 min) e posteriormente submetido a duas etapas de lavagem: inicialmente com água deionizada e, em seguida, com uma solução 1:1 de água deionizada e etanol. Após a lavagem, o sólido foi seco em estufa a 60 °C por 18 horas e, por fim, macerado.

Para as rotas de síntese por precipitação, foram preparadas duas soluções: a solução A, composta por 48 mmol de  $\text{NaOH}$  e 15,6 mmol de  $\text{H}_3\text{BTC}$  em 60 mL de água; e a solução B, contendo 20 mmol de  $\text{FeCl}_3$  em 170 mL de água..

Na precipitação com adição rápida (PR), conforme descrito por Zheng, Rehman e Zhang (2023) [4], a solução B foi rapidamente vertida sobre a solução A, previamente mantida sob agitação a 600 rpm, em temperatura ambiente. O sistema foi então mantido sob as mesmas condições por 18 horas para envelhecimento.

As rotas de precipitação com adição gradual foram realizadas com base no procedimento descrito por Guesh et al. (2017) [3]. Na precipitação com adição controlada da solução de ferro à de ligante (PFL), a solução B foi

adicionada à solução A com vazão constante de 0,5 mL·min<sup>-1</sup>, mantendo a agitação de 600 rpm e temperatura ambiente. Para a rota inversa (PLF), a solução de ligante foi adicionada gradualmente à solução de ferro, sob as mesmas condições operacionais.

Ao final do envelhecimento, os materiais obtidos por precipitação foram submetidos às mesmas etapas de separação, lavagem e secagem descritas para a rota hidrotermal.

### Caracterização da MOF MIL-100(Fe)

As fases cristalinas dos materiais foram determinadas por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Smartlab SE Rigaku (Japão), operando com radiação  $\text{K}\alpha$  ( $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$ ), em um intervalo de  $2\theta$  de 3 a 35°, passo de 0,002°, 30 keV, 30 mA e taxa de varredura de 2° min<sup>-1</sup>. Os grupos funcionais presentes nas estruturas foram identificados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), empregando o equipamento Perkin Elmer Spectrum 400, equipado com módulo ATR. Os espectros FT-IR foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>, sendo realizadas 20 vareduras. As propriedades ópticas dos materiais foram analisadas por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região UV-vis, com o uso do espectrofotômetro Agilent Technologies CARY 100, equipado com uma esfera integradora. As propriedades térmicas dos materiais, incluindo a estabilidade e os eventos calorimétricos, foram avaliadas por termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), respectivamente, utilizando o analisador termogravimétrico Netzsch STA 449 F3 Jupiter, sob atmosfera de ar, com vazão de 50 mL·min<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura de 30 °C a 900 °C e taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup>. A avaliação da morfologia dos materiais foi realizada via microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento Tescan Mira 3, com tensão de aceleração de 5 keV. Para a análise, as amostras foram previamente metalizadas com ouro (10 nm), em equipamento metalizador BAL-TEC SCD 050 sob vácuo.

### Ensaio de fotodegradação do corante RB5

Os experimentos de degradação photocatalítica do corante foram realizados em uma caixa photocatalítica equipada com uma lâmpada policromática Osram ultra-vitalux®, cuja emissão compreende o intervalo de 315 a 700 nm, combinando radiações UV-A e UV-B na proporção de 13,6:3, conforme especificações do fabricante, além da região visível, de modo a simular a radiação solar. As reações foram conduzidas utilizando 280 mL de solução de RB5 a 30 mg·L<sup>-1</sup>, contendo 0,14 g do material MOF (equivalente a 0,5 g·L<sup>-1</sup>) e 10 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O tempo zero foi considerado após um período de 30 minutos de adsorção no escuro, a fim de se garantir o tempo de equilíbrio.

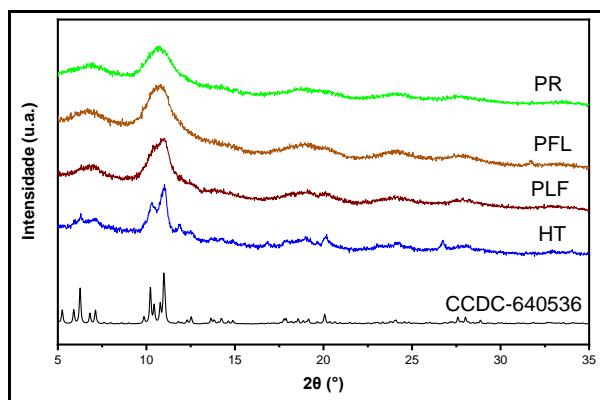
Durante a irradiação, alíquotas de 3,5 mL foram coletadas a cada 10 minutos, sendo o catalisador sólido imediatamente separado por filtração a vácuo. A concentração remanescente do corante foi monitorada via espectrofotometria, utilizando espectrofotômetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 25, avaliando-se a absorbância no comprimento de onda de absorção máxima de 598 nm, permitindo o monitoramento da concentração de corante para cada alíquota reacional.

## Resultados e Discussão

### Caracterização dos materiais

#### Difração de raios X

A Figura 1 apresenta os difratogramas dos materiais sintetizados, juntamente com o padrão de referência da MIL-100(Fe) (CCDC-640536). Todas as amostras apresentaram reflexões compatíveis com os planos cristalográficos característicos da estrutura da MOF MIL-100(Fe), o que confirma a formação da fase desejada, independente da rota sintética. No entanto, o material obtido por via hidrotérmica apresentou reflexões mais bem definidas e intensas, com maior grau de semelhança ao padrão teórico, sugerindo um grau superior de cristalinidade e ordenamento estrutural em relação às demais rotas. Em contraste, os materiais sintetizados por precipitação apresentaram reflexões com picos mais largos e menos intensos, características geralmente associadas a estruturas com menor grau de organização interna e presença de defeitos cristalinos mais pronunciados.



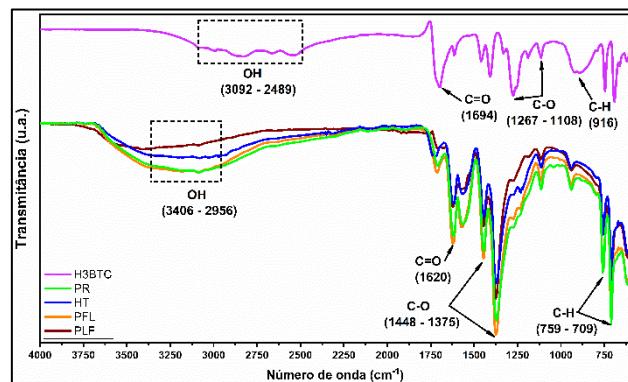
**Figura 1.** Difratogramas dos materiais sintetizados.

### Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Na análise por FT-IR, que corrobora com o trabalho de Lestari et al. (2024) [6] e apresentada na Figura 2, os espectros das MOF MIL-100(Fe) apresentaram bandas largas na faixa de 3406–2809 cm<sup>-1</sup>, atribuídas à presença de grupos hidroxila e moléculas de água adsorvidas, elementos intrínsecos à estrutura porosa da MOF. A vibração de

estiramento do grupo carbonila (C=O) foi registrada em torno de 1623 cm<sup>-1</sup>, enquanto as bandas associadas ao estiramento C–O, localizadas entre 1448 e 1375 cm<sup>-1</sup>, apresentaram deslocamentos em relação ao espectro do ligante livre H<sub>3</sub>BTC, evidenciando a formação de ligações coordenadas entre os grupos carboxílicos e os centros metálicos Fe<sup>3+</sup>. Adicionalmente, as vibrações de flexão fora do plano dos grupos aromáticos C–H foram observadas entre 759 e 709 cm<sup>-1</sup>, o que confirma a preservação das estruturas benzênicas no material final.

Embora os espectros obtidos para todas as rotas sintéticas revelem padrões funcionais semelhantes, sutis variações na definição e intensidade das bandas sugerem diferenças no grau de ordenamento estrutural e na eficiência de coordenação, possivelmente decorrentes das distintas condições reacionais empregadas.



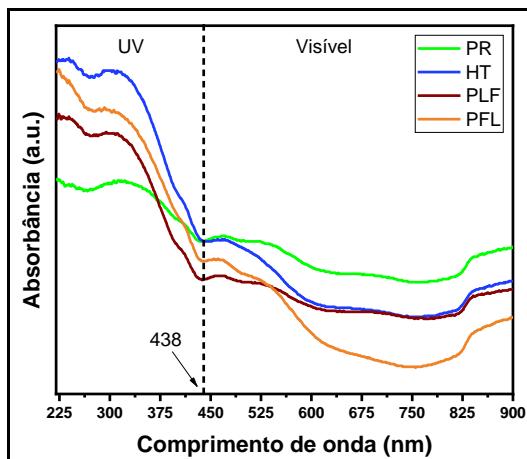
**Figura 2.** Gráfico de FT-IR das MOFs.

### Espectroscopia de reflectância difusa

Na análise de DRS, apresentada na Figura 3 e com resultados semelhantes ao de Rasheed et al. (2018) [9], observaram-se diferenças relevantes no perfil de absorção óptica entre os materiais obtidos pelas distintas rotas sintéticas. A amostra produzida por via hidrotermal apresentou absorção mais intensa na região do ultravioleta, sugerindo maior concentração de espécies eletronicamente ativas nesse intervalo espectral.

Em contraste, o material sintetizado pela rota de precipitação com adição rápida (PR) exibiu menor absorção no UV, mas absorveu com maior intensidade na região do visível, indicando possível modificação nas transições eletrônicas associadas à estrutura do material.

As rotas por precipitação com adição gradual revelaram comportamentos distintos entre si: enquanto o material sintetizado pela rota PFL apresentou maior absorção no UV, a rota PLF resultou em maior resposta óptica no visível, evidenciando que pequenas variações na dinâmica de nucleação e crescimento dos cristais podem influenciar significativamente as propriedades ópticas das MOFs.



**Figura 3.** Gráfico de DRS das MOFs.

#### Análise termogravimétrica

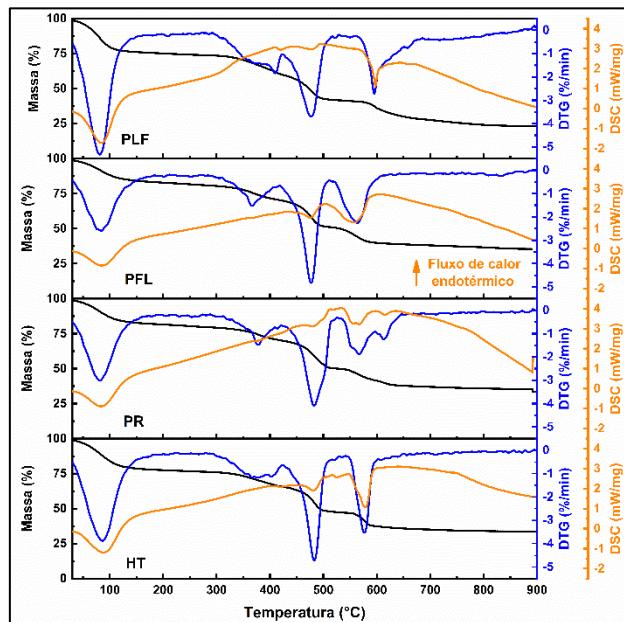
A Figura 4 apresenta as curvas de TG (em preto) e DTG (em azul) dos materiais obtidos pelas diferentes rotas sintéticas (HT, PR, PLF e PFL). Observa-se que todos os materiais apresentam perfis térmicos similares, evidenciando três principais eventos de decomposição, assim como os resultados obtidos por Nivetha et al. (2020) [8], com variações discretas entre os métodos utilizados.

Na curva TG, a primeira etapa de perda de massa ocorre até aproximadamente 150 °C, com variação em torno de 15%, associada à remoção de água adsorvida e grupos hidroxila, típica das estruturas porosas das MOFs. O segundo evento, entre 250 °C e 500 °C, corresponde à decomposição gradual da estrutura orgânica, com colapso progressivo das unidades ligantes ( $H_3BTC$ ), resultando em uma perda acumulada próxima de 52%. O terceiro estágio é identificado entre 580 °C e 630 °C, como indicado pelos picos de DTG, e está relacionado à conversão dos resíduos carbonáceos e metálicos remanescentes em óxidos metálicos, totalizando uma perda mássica final de aproximadamente 65%.

Embora os perfis sejam majoritariamente sobrepostos, nota-se que o material obtido por via hidrotérmica (HT) apresenta picos de DTG mais intensos e bem definidos, especialmente no segundo evento, sugerindo um processo de decomposição mais concentrado e ordenado. Por outro lado, as amostras obtidas por rotas de precipitação (PR, PLF e PFL) apresentam picos mais alargados e menos intensos, o que pode indicar decomposição mais gradual e heterogênea da estrutura. Essas observações sugerem que as condições de síntese influenciam não apenas a estabilidade térmica global das MOFs, mas também o modo como se dá a degradação de seus constituintes orgânicos e a formação dos óxidos metálicos residuais.

Adicionalmente, as curvas de DSC (curvas laranja), também representadas na Figura 4, mostram eventos térmicos associados às transformações físico-químicas dos

materiais. Todos os perfis exibem picos exotérmicos, voltados para baixo, confirmando a natureza exotérmica da decomposição em presença de ar.



**Figura 4.** Análise de TGA.

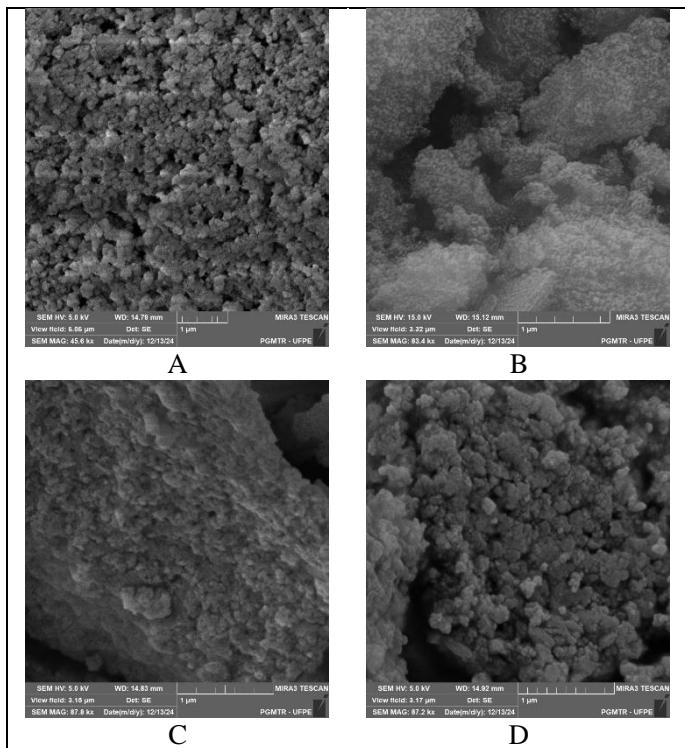
#### Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias, que se assemelha com as do trabalho de Sánchez, Palomino e Cabello (2023) [10], apresentadas na Figura 5 mostram variações morfológicas entre os materiais sintetizados, diretamente influenciadas pela rota empregada. A rota PLF (A) apresentou partículas de dimensões reduzidas, com morfologia homogênea e compactamente agregadas, sugerindo boa dispersão e possível aumento da área superficial. Por outro lado, a amostra PFL (B) exibiu partículas substancialmente maiores e menos uniformes, com presença de regiões porosas evidentes e aglomerações irregulares, indicando menor controle durante a etapa de nucleação e crescimento.

O material sintetizado pela rota de precipitação com adição rápida (C) mostrou uma superfície mais densa e rugosa, composta por aglomerados com baixa definição morfológica, o que sugere crescimento desordenado e possível coalescência prematura das partículas. Em contraste, a amostra obtida por via hidrotérmica (D) apresentou partículas finas e bem distribuídas, com aspecto globular e alta homogeneidade, características que favorecem a formação de estruturas mais organizadas e potencialmente mais acessíveis a processos de adsorção e catálise.

Essas diferenças morfológicas refletem a influência direta das condições de síntese na organização microestrutural das MOFs, com destaque para as rotas HT e PLF, que resultaram

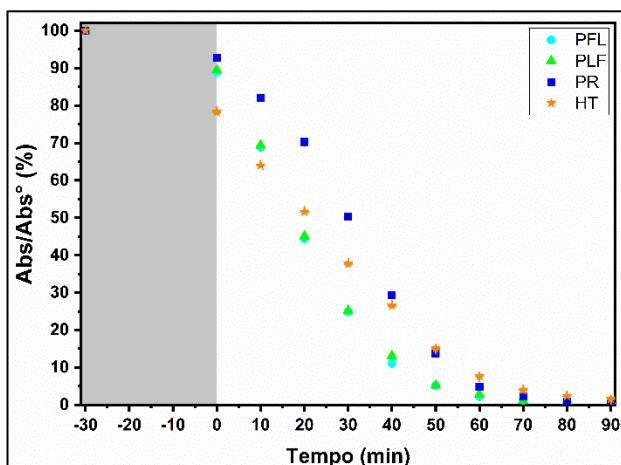
em materiais visualmente mais homogêneos e com maior densidade de partículas finas.



**Figura 5.** Imagens dos materiais em escala de 1 um.

#### Avaliação photocatalítica do corante RB5

No experimento de foto-Fenton heterogêneo, todos os materiais reduziram a absorbância da solução muito próxima a zero após 2h de experimento (30 minutos de adsorção e 90 min de foto-Fenton heterogêneo), possuindo diferenças entre 10 e 60 minutos. Contudo, como pode ser observado na Figura 6, as rotas por precipitação gradual tiveram redução mais rápida, indicando que esta metodologia sintética traz efeitos melhores.



**Figura 6.** Gráfico de degradação do RB5 em processo foto-Fenton heterogêneo.

#### Conclusões

Os resultados obtidos ao longo deste estudo demonstram que todas as rotas sintéticas empregadas foram eficazes na obtenção do material-alvo, o MOF MIL-100(Fe), conforme confirmado pelas técnicas de caracterização.

Observou-se, entretanto, que a rota de síntese exerce influência significativa sobre as propriedades estruturais e ópticas dos materiais, como foi evidenciado pelo DRS, DRX e MEV, as quais, por sua vez, afetam diretamente o desempenho catalítico no processo foto-Fenton.

A partir dos ensaios de degradação do corante modelo, demonstrados pela curva de degradação, verificou-se que os materiais sintetizados via método por gotejamento apresentaram maior eficiência na degradação do contaminante ao longo do tempo de irradiação, indicando maior reatividade frente aos parâmetros impostos no processo.

Dessa forma, conclui-se que a rota por gotejamento se mostra mais promissora para preparação de MIL-100(Fe) em aplicações ambientais voltadas ao tratamento de efluentes via foto-Fenton.

#### Agradecimentos

Agradecer ao Lateclim/LabRefino e ao i-LITPEG pela infraestrutura para desenvolvimento da pesquisa; ao Departamento de Materiais pelas fotografias de MEV; a Central Analítica do Departamento de Química fundamental pelas análises de DRS e a FACEPE pela bolsa BIC-1113-3.06/24.

#### Referências

- LELLIS, B. et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, v. 3, n. 2, p. 275–290, 2019.
- Dantas, E. J. M., Alves, M. E., Arias, S., Camara, A. G., Cavalvanti, J. V. F. L., Silva, G. L., Barbosa, C. M. B. M., & Pacheco, J. G. A. (2024). Cellulose-MIL-88A photocatalytic membrane to treat effluents containing dyes and oil emulsions. *Catalysis Today*, 441.
- Guesh, K., Caiuby, C. A. D., Mayoral, Á., Díaz-García, M., Díaz, I., & Sanchez-Sánchez, M. (2017). Sustainable Preparation of MIL-100(Fe) and Its Photocatalytic Behavior in the Degradation of Methyl

- Orange in Water. **Crystal Growth and Design**, 17(4), 1806–1813.
- 4. Zheng, X., Rehman, S., & Zhang, P. (2023). Room temperature synthesis of monolithic MIL-100(Fe) in aqueous solution for energy-efficient removal and recovery of aromatic volatile organic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, 442.
  - 5. Horcajada, P., Surblé, S., Serre, C., Hong, D.-Y., Seo, Y.-K., Chang, J.-S., Grenèche, J.-M., Margiolaki, I., & Férey, G. (2007). Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. **Chemical Communications**, (27), 2820–2822. <https://doi.org/10.1039/B704325B>
  - 6. Lestari, W. W., Meilani, R., Nurcahyo, I. F., Larasati, L., & Dendy, D. (2024). In Situ Electro-synthesis of EDTA-Modified MIL-100(Fe) as an Enhanced Candidate Detoxifying Agent for Pb(II) and Its Adsorption Characteristics. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, 34(3), 1028–1039
  - 7. Han, L., Qi, H., Zhang, D., Ye, G., Zhou, W., Hou, C., Xu, W., & Sun, Y. (2017). A facile and green synthesis of MIL-100(Fe) with high-yield and its catalytic performance. **New Journal of Chemistry**, 41(22), 13504–13509.
  - 8. Nivetha, R., Gothandapani, K., Raghavan, V., Jacob, G., Sellappan, R., Bhardwaj, P., Pitchaimuthu, S., Kannan, A. N. M., Jeong, S. K., & Grace, A. N. (2020). Highly Porous MIL-100(Fe) for the Hydrogen Evolution Reaction (HER) in Acidic and Basic Media. **ACS Omega**, 5(30), 18941–18949.
  - 9. Rasheed, H. U., Lv, X., Zhang, S., Wei, W., ullah, N., & Xie, J. (2018). Ternary MIL-100(Fe)@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CA magnetic nanophotocatalysts (MNPCs): Magnetically separable and Fenton-like degradation of tetracycline hydrochloride. **Advanced Powder Technology**, 29(12), 3305–3314.
  - 10. Crespí Sánchez, N., Turnes Palomino, G., & Palomino Cabello, C. (2023). Sulfonic-functionalized MIL-100-Fe MOF for the removal of diclofenac from water. **Microporous and Mesoporous Materials**, 348.