



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**

**CENTRO DE CIÊNCIAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**

**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**ALEXANDRE LIMA FERNANDES**

**AVALIAÇÃO DA MOF HKUST-1 COMO ADSORVENTE EM PÓ E EM  
LEITOS ESTRUTURADOS POR IMPRESSÃO 3D**

**FORTALEZA**

**2025**

ALEXANDRE LIMA FERNANDES

AVALIAÇÃO DA MOF HKUST-1 COMO ADSORVENTE EM PÓ E EM LEITOS  
ESTRUTURADOS POR IMPRESSÃO 3D

Monografia submetida à coordenação  
Curso de Bacharelado em Química, da  
Universidade Federal do Ceará, como um  
dos  
requisitos para obtenção do grau de  
Bacharel  
em Química com Habilitação Química.  
Local do estágio: Laboratório de  
Bioinorgânica (LABIO).

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gonzaga de  
França Lopes.

Coorientador: Dr. José Marcos da  
Silveira Carvalho.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F398a Fernandes, Alexandre Lima.  
Avaliação da MOF HKUST-1 como adsorvente em pó e em leitos estruturados por impressão 3D /  
Alexandre Lima Fernandes. – 2025.  
44 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Curso de Química, Fortaleza, 2025.  
Orientação: Prof. Dr. Luiz Gonzaga de França Lopes.  
Coorientação: Prof. Dr. José Marcos da Silveira Carvalho.

1. Redes metalorgânicas. 2. Adsorção. 3. Manufatura aditiva. 4. Química Ambiental. I. Título.  
CDD 540

ALEXANDRE LIMA FERNANDES

AVALIAÇÃO DA MOF HKUST-1 COMO ADSORVENTE EM PÓ E EM LEITOS  
ESTRUTURADOS POR IMPRESSÃO 3D

Monografia apresentada ao Curso de  
Bacharelado em Química da  
Universidade Federal do Ceará, como  
requisito parcial à obtenção do título de  
Bacharel em Química

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Luiz Gonzaga de França Lopes (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. José Marcos da Silveira Carvalho  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Me. Luiz Thiago Vasconcelos da Silva  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, cuja Graça me permite estar aqui hoje, e que produz em mim tanto o querer quanto o realizar.

À minha mãe, Claudia, por todo o amor e por todos os sacrifícios que fez por mim até hoje. Por ter conduzido minha educação na infância, no que concerne às letras, aos números e, sobretudo, à moral, e por, até hoje, me ensinar algo novo todos os dias. Por ser, para mim, uma grande referência de estudos e de comportamento.

Ao meu pai, Alexandre, por todo o amor e por ter investido no meu futuro desde sempre. Por ter compartilhado comigo, na infância, uma fração da rotina de trabalho de um cientista, levando-me à conclusão de que eu gostaria de me dedicar a compreender melhor a Natureza. Por ter me apoiado em todos os momentos.

À minha irmã, Marcela, por todo o amor e por todas as vezes em que foi uma presença fundamental em minha vida. Por ser, para mim, uma inspiração em termos de sua dedicação aos estudos e de sua gentileza.

À minha família, na pessoa dos meus avós Lenir e Sílvio, Raimunda e José (*in memoriam*), minhas tias Cristiane, Aline, Alessandra e Amanda, meus tios Ismael, Renato (*in memoriam*), Reginaldo, Ivonildo, Matheus, Ângelos, e meus primos William, Yasmin, Tainá, Lara, Enzo, Arthur. Laís.

Ao meu orientador, professor Luiz - ou, como o chamamos, professor Luizinho -, por ter me aceito como estudante de iniciação científica no segundo semestre de graduação, por sua disponibilidade em me auxiliar durante toda a iniciação científica, pelas oportunidades que me proporcionou na Academia e por ter me orientado no estágio de pesquisa e na redação desta monografia.

Ao meu coorientador, Marcos - analogamente, apelidado Marquinhos -, por ter compartilhado comigo muitos aspectos de sua experiência de bancada, por ter sanado muitas dúvidas minhas no laboratório e por ter me coorientado no estágio de iniciação em pesquisa e na redação desta monografia.

Ao professor Eduardo, pelas recomendações e observações nas reuniões semanais, que me ajudaram a aprimorar meu conhecimento enquanto estudante de iniciação científica.

A todos os professores do Grupo de Bioinorgânica da Universidade Federal do Ceará que eu tive o prazer de conhecer: Audísio, Dieric, Eduardo, Elisane, Idalina, Izaura, Karine, Luiz, Tércio.

Ao Demócrito, que me ajudou a conhecer a rotina de um laboratório de pesquisa logo no início da minha graduação, em um momento no qual eu precisava desenvolver novas habilidades.

A todos os alunos e egressos do Grupo de Bioinorgânica da Universidade Federal do Ceará que eu tive o prazer de conhecer durante a graduação.

Ao Grupo de Eletroquímica e Corrosão da Universidade Federal do Ceará, por ter cedido temporariamente o paquímetro utilizado neste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica e do Departamento de Química Analítica e Físico-Química que ministraram disciplinas para mim durante a graduação: Adriana, Alda Karine, Antônio Carlos, Belmino, Daniel Esdras, Eduardo, Elisane, Izaura, Jair, Judith, Luiz (Luizinho), Marcos Mattos, Maria das Graças, Mary Anne, Nilce, Paulo Naftali, Pedro Neto, Ronaldo, Ruth, Wladiana.

A todos os professores de outros departamentos que ministraram disciplinas para mim durante a graduação.

Ao Grupo Fotônicos, do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, por terem me recebido e me introduzido à pesquisa em redes metalorgânicas, sobretudo na pessoa do professor Sidney Ribeiro (que me orientou e me recebeu com enorme gentileza na cidade de Araraquara), na pessoa de Marina Abuçafy (que acompanhou todo o meu trabalho enquanto estive na UNESP, com muita paciência e muita diligência) e na pessoa de Thales Reggiani (que nos ajudou em alguns experimentos essenciais para o progresso do trabalho).

Aos amigos que fiz durante a graduação, sobretudo na pessoa de Pedro Landim, Anderson Sena e Renato Veríssimo.

Aos meus professores de química do ensino médio, sobretudo na pessoa de Antonino Fontenelle e na pessoa de Sérgio Matos.

Ao Arquimedes, que foi meu professor de química no nono ano do ensino fundamental e no primeiro ano do ensino médio, por suas aulas que mesclavam um ensino consistente de química com a disseminação de uma mentalidade vencedora.

“Eu temo o homem de um livro só.”

- São Tomás de Aquino.



## RESUMO

Em virtude da utilização em massa de combustíveis fósseis, o teor de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera terrestre tem aumentado significativamente nos últimos séculos, o que tem contribuído para a intensificação do efeito estufa, principal responsável pelo aumento da temperatura global. Além disso, o  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera contribui para o fenômeno da chuva ácida, e, por essas duas razões, há a necessidade de se desenvolver métodos eficientes para a remoção desse gás do ar atmosférico. A presença de 4-nitrofenol em corpos hídricos pode provocar efeitos deletérios sobre a saúde de seres humanos, e a presença de poluentes orgânicos nitrogenados pode acelerar o fenômeno de eutrofização, que pode provocar desequilíbrio ecológico em ecossistemas aquáticos. Nesse contexto, a utilização de materiais adsorventes é uma possível metodologia de remoção de poluentes tanto na hidrosfera quanto na atmosfera, e, no caso da remoção de  $\text{CO}_2$ , a utilização de materiais que catalisem a reação de hidrogenação desse gás poderia promover a produção de combustíveis. As redes metalorgânicas (MOFs) são materiais promissores nesses campos de aplicação, inclusive a MOF HKUST-1, constituída por cobre e ácido trimésico, mas a aplicação desse material em forma de pó pode não ser viável para o tratamento do ar atmosférico e de corpos hídricos, em virtude da dificuldade de manuseio de um material em forma de pó. Este trabalho teve como objetivo produzir leitos adsorventes de HKUST-1 por manufatura aditiva (impressão 3D), e avaliar a aplicabilidade de HKUST-1 como adsorvente, em forma de pó e na forma de leitos produzidos por impressão 3D. Para isso, a MOF HKUST-1 foi sintetizada a partir de acetato de cobre(II) e ácido trimésico. Foi produzida uma pasta contendo HKUST-1, bentonita e água na proporção em massa 4:1 de HKUST-1 e bentonita. A MOF HKUST-1 em pó foi submetida a ensaios de adsorção de 4-nitrofenol em solução aquosa sem procedimento prévio de ativação e com procedimento prévio de ativação. A MOF HKUST-1 na forma de leito adsorvente foi submetida a ensaios de adsorção e dessorção do corante nitrogenado safranina em solução aquosa. Verificou-se que a massa dos leitos adsorventes de HKUST-1 estruturados por impressão 3D foi, em média, de 607,2 mg. Com o auxílio de espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), constatou-se a manutenção da estrutura química da MOF HKUST-1 durante o procedimento de impressão 3D, bem como a adsorção de 4-nitrofenol. Observou-se que os leitos de HKUST-1 estruturados por impressão 3D sofrem fragmentação quando imersos em solução aquosa, mas não se fragmentam com facilidade mediante exposição ao ar atmosférico, o que indica que, embora a aplicação do material impresso em solução aquosa não seja viável, os leitos produzidos neste trabalho podem ser posteriormente submetidos a ensaios de adsorção de  $\text{CO}_2$  e a ensaios de catálise da reação de hidrogenação desse óxido.

**Palavras-chave:** Redes metalorgânicas; Adsorção; Manufatura aditiva; Química Ambiental.

## ABSTRACT

As a consequence of widespread using of fossil fuels, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) levels in Earth's Atmosphere has significantly increased over the last centuries, thus contributing to an intensification of Greenhouse Effect, which is the main factor involved in increasing Earth's average temperature. Furthermore, CO<sub>2</sub> in Atmosphere contributes to the phenomenon of Acid Rain, and, for these two reasons, it's necessary to develop of efficient method of removal of this gas from atmospheric air. The presence of 4-nitrophenol in water bodies may inflict dangerous effects on the health of human beings, and the presence of nitrogenous organic pollutants might accelerate the phenomenon of Eutrophication, which might promote ecological imbalance in aquatic ecosystems. In this context, the use of adsorbent materials is a possible methodology of pollutants removal from both Hydrosphere and Atmosphere, and, in the case of removing CO<sub>2</sub>, using materials that catalyse the hydrogenation reaction of this gas could promote the production of fuels. Metal-Organic Frameworks (MOFs) are promising materials in these application fields, including MOF HKUST-1, constituted of copper and trimesic acid, but application of this material in powder form might not be viable for treatment of atmospheric air and water bodies, due to difficulty of handling a powdered material. The aim of this work was to produce adsorbent HKUST-1 monoliths by additive manufacturing (3D printing) and to evaluate the applicability of HKUST-1 as an adsorbent in form of powder and in form of monoliths obtained by 3D printing. In order to fulfill this goal, MOF HKUST-1 was synthesized from copper(II) acetate and trimesic acid. An ink was obtained from HKUST-1, bentonite and water, following the mass ratio of 4:1 for HKUST-1 and bentonite. Powdered MOF HKUST-1 was subjected to 4-nitrophenol adsorption assays in aqueous solution with and without previous activation procedure. A MOF HKUST-1 adsorbent monolith was subjected to safranin adsorption and desorption assays in aqueous solution. The masses of 3D printed monoliths of MOF HKUST-1 were found to be, in average, 607,2 mg. Using Fourier transform infrared vibrational spectroscopy (FTIR), the chemical structure of MOF HKUST-1 was found to be maintained during the 3D printing procedure, and evidence was found indicating that 4-nitrophenol was adsorbed. An HKUST-1 monolith obtained through 3D printing was found to undergo fragmentation when immersed in aqueous solution, although it remained stable when exposed to atmospheric air, which indicates that, although application of the printed material in aqueous solution is not viable, the monoliths produced in this work could be later subjected to CO<sub>2</sub> adsorption assays and to CO<sub>2</sub> hydrogenation catalysis assays.

**Keywords:** Metal-Organic Frameworks; Adsorção; Additive Manufacturing; Environmental Chemistry.

## LISTA DE FIGURAS

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 1 –  | Modos vibracionais do dióxido de carbono   | 15 |
| Figura 2 –  | Monoetanolamina e dietanolamina, à esquerda e à direita, respectivamente   | 16 |
| Figura 3 –  | Estruturas químicas das formas protonada e desprotonada do 4-nitrofenol  | 18 |
| Figura 4 –  | Estrutura química do corante safranina   | 19 |
| Figura 5 –  | Representação da estrutura química da MOF HKUST-1  | 21 |
| Figura 6 –  | Suspensão de HKUST-1 em água obtida no procedimento sintético de HKUST-1   | 24 |
| Figura 7 –  | Manufatura de leitos de HKUST-1 via impressão 3D   | 25 |
| Figura 8 –  | Balança de precisão utilizada neste trabalho   | 26 |
| Figura 9 –  | Paquímetro utilizado neste trabalho  | 27 |
| Figura 10 – | Espectro FTIR em pastilha de KBr de HKUST-1 na forma de pó   | 29 |
| Figura 11 – | Leitos de HKUST-1 manufaturados via impressão 3D, após aquecimento a 220 °C por 12 horas                             | 30 |
| Figura 12 – | Leitos de HKUST-1 manufaturados via impressão 3D, próximos a uma moeda de 5 centavos                                 | 31 |
| Figura 13 – | Anel de HKUST-1 impresso para fins de teste, durante a impressão 3D  | 32 |
| Figura 14 – | Espectros FTIR do material impresso, em azul, e da amostra de bentonita utilizada, em vermelho                       | 33 |
| Figura 15 – | Espectros FTIR de HKUST-1, em preto, e de HKUST-1 ativada após ensaio de adsorção de 4-nitrofenol, em azul.          | 34 |
| Figura 16 – | Interação íon-dipolo entre a MOF HKUST-1 e 4-nitrofenol  | 35 |
| Figura 17 – | Espectro FTIR em pastilha de KBr de amostra de HKUST-1 não ativada, após ensaio de adsorção de 4-nitrofenol          | 36 |
| Figura 18 – | Ensaio de adsorção de 4-nitrofenol em solução aquosa para a MOF HKUST-1 em pó ativada e não ativada                  | 37 |
| Figura 19 – | Leito de HKUST-1 antes e depois do ensaio de adsorção de safranina   | 38 |
| Figura 20 – | Espectro eletrônico na região do uv-visível obtido para o sobrenadante no ensaio de adsorção de safranina em HKUST-1 | 38 |
| Figura 21 – | Leito de HKUST-1 durante o ensaio de dessorção de safranina  | 39 |

Figura 22 – Espectro eletrônico na região do uv-visível obtido no ensaio de dessorção de safranina em HKUST-1

39

## **LISTA DE TABELAS**

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Tabela 1 – | Atribuição de sinais do espectro FTIR em pastilha de KBr de HKUST-1 na forma de pó | 29 |
| Tabela 2 – | Diâmetros de leitos de HKUST-1 manufaturados via impressão 3D                      | 31 |
| Tabela 3 – | Massas de leitos de HKUST-1 manufaturados via impressão 3D                         | 32 |
| Tabela 4 – | Atribuição de sinais do espectro FTIR em pastilha de KBr do material impresso      | 33 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

|      |   |
|------|---|
| DIW  | <i>Direct Ink Writing</i>   |
| FTIR | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier |
| MOF  | <i>Metal-Organic Framework</i>  |

## SUMÁRIO

|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO</b>   | <b>14</b> |
| <b>1.1</b>   | <b>Dióxido de carbono e o efeito estufa</b>               | <b>14</b> |
| <b>1.2</b>   | <b>Armazenamento e hidrogenação do dióxido de carbono</b> | <b>16</b> |
| <b>1.3</b>   | <b>Adsorção de 4-nitrofenol</b>                           | <b>17</b> |
| <b>1.4</b>   | <b>Adsorção de poluentes em solução aquosa</b>            | <b>19</b> |
| <b>1.5</b>   | <b>Manufatura aditiva (impressão 3D)</b>                  | <b>20</b> |
| <b>1.6</b>   | <b>Redes metalorgânicas</b>                               | <b>20</b> |
| <b>2.</b>    | <b>OBJETIVOS</b>  | <b>23</b> |
| <b>2.1</b>   | <b>Objetivo geral</b>                                     | <b>23</b> |
| <b>2.2</b>   | <b>Objetivos específicos</b>                              | <b>23</b> |
| <b>3</b>     | <b>METODOLOGIA</b>  | <b>24</b> |
| <b>3.1</b>   | <b>Síntese de HKUST-1</b>                                 | <b>24</b> |
| <b>3.2</b>   | <b>Manufatura aditiva (impressão 3D)</b>                  | <b>24</b> |
| <b>3.3</b>   | <b>Caracterização de HKUST-1</b>                          | <b>26</b> |
| <i>3.3.1</i> | <i>Espectroscopia FTIR de HKUST-1</i>                     | <b>26</b> |
| <b>3.4</b>   | <b>Caracterização dos leitos manufaturados</b>            | <b>26</b> |
| <i>3.4.1</i> | <i>Medição e pesagem</i>                                  | <b>26</b> |
| <i>3.4.2</i> | <i>Espectroscopia FTIR dos leitos manufaturados</i>       | <b>27</b> |
| <b>3.5</b>   | <b>Ensaio de adsorção de 4-nitrofenol</b>                 | <b>27</b> |
| <b>3.6</b>   | <b>Ensaio de adsorção e dessorção de safranina</b>        | <b>27</b> |
| <b>4</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                             | <b>29</b> |
| <b>4.1</b>   | <b>Caracterização de HKUST-1</b>                          | <b>29</b> |
| <i>4.1.1</i> | <i>Espectroscopia FTIR de HKUST-1</i>                     | <b>29</b> |
| <b>4.2</b>   | <b>Caracterização dos leitos manufaturados</b>            | <b>30</b> |
| <i>4.2.1</i> | <i>Medição e pesagem</i>                                  | <b>30</b> |
| <i>4.2.2</i> | <i>Espectroscopia FTIR dos leitos manufaturados</i>       | <b>32</b> |
| <b>4.3</b>   | <b>Ensaio de adsorção de 4-nitrofenol</b>                 | <b>34</b> |
| <b>4.4</b>   | <b>Ensaio de adsorção e dessorção de safranina</b>        | <b>37</b> |
| <b>5</b>     | <b>CONCLUSÃO</b>  | <b>40</b> |
| <b>6</b>     | <b>REFERÊNCIAS</b>  | <b>41</b> |

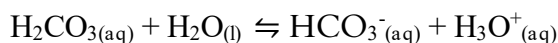
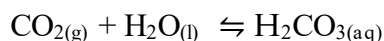
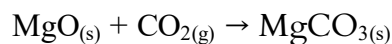
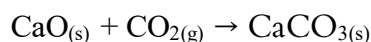
# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Dióxido de carbono e o efeito estufa

De acordo com o Laboratório de Monitoramento Global da Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos Estados Unidos da América, a concentração média de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na atmosfera global era de 426,03 partes por milhão em janeiro de 2025 (Global Monitoring Laboratory, 2025). Excluindo-se o vapor de água, o CO<sub>2</sub> é o quarto gás mais abundante da atmosfera terrestre (Masterton; Slowinski; Stanitski, 2012). Ele está diretamente envolvido no processo de fotossíntese realizado por algas e vegetais, e é um dos produtos do processo de respiração celular, realizado por diversos seres vivos.

Além da respiração de seres vivos, reações de combustão de matéria orgânica também podem produzir CO<sub>2</sub>. Essa fonte de CO<sub>2</sub> tornou-se particularmente relevante desde o advento da Primeira Revolução Industrial, quando o carvão começou a ser amplamente utilizado em processos industriais (Clark, Jacks, 2007). Na Segunda Revolução Industrial, o uso de petróleo como fonte de energia contribuiu para o gradual aumento do teor de CO<sub>2</sub> na atmosfera terrestre (Hansen *et al.*, 1998). No século XXI, o petróleo e o carvão ainda são utilizados como fonte de energia no Brasil, bem como o gás natural, cuja reação de combustão também libera CO<sub>2</sub> (Brasil, 2024).

O CO<sub>2</sub> é um gás de comportamento ácido, capaz de reagir com óxidos iônicos para formar carbonatos. Em meio aquoso, o CO<sub>2</sub> sofre um ataque nucleofílico que acarreta a formação de ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), um ácido fraco.



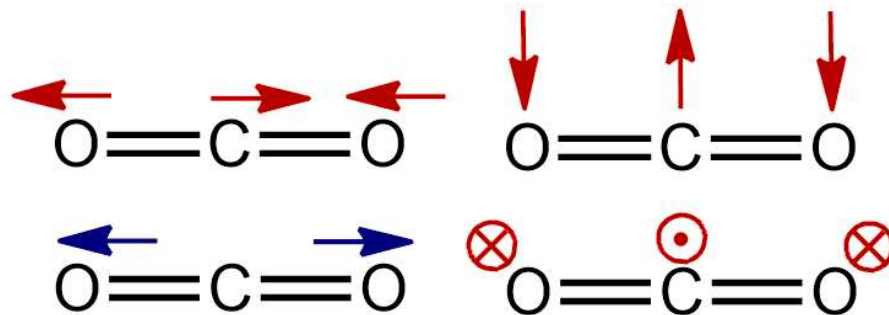
A formação de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nas gotas de água presentes na atmosfera terrestre torna o pH da água da chuva relativamente baixo, próximo de 5,7 (Spiro; Stigliani, 2008). Essa acidez moderada da chuva, decorrente do CO<sub>2</sub>, é importante para a acidificação dos solos, necessária para o desenvolvimento de certas plantas, embora maiores níveis de acidez da chuva, provocados por óxidos de nitrogênio e enxofre, provoquem prejuízos ambientais.

Na atmosfera terrestre, o CO<sub>2</sub> é um importante agente de regulação de temperatura. Isso é uma consequência do fato de o CO<sub>2</sub> possuir modos vibracionais ativos no infravermelho, e, consequentemente, absorver radiação eletromagnética na região do infravermelho. Os quatro



modos vibracionais do CO<sub>2</sub> são estiramento simétrico, estiramento assimétrico e dois dobramentos equivalentes em termos de energia. Desses quatro modos vibracionais, apenas o estiramento simétrico não envolve mudança no momento de dipolo elétrico resultante da molécula, e, conseqüentemente, apenas o estiramento simétrico não envolve absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho (Mosca, 2021). Os modos vibracionais do CO<sub>2</sub> estão ilustrados na figura 1, na qual a representação do modo vibracional inativo no infravermelho está associada à coloração azul, e as representações dos modos vibracionais ativos no infravermelho estão associadas à coloração vermelha.

Figura 1 – Modos vibracionais do dióxido de carbono



Fonte: Elaborado pelo autor

A radiação eletromagnética que incide sobre a atmosfera terrestre, oriunda do Sol, encontra-se, em grande quantidade, na região do ultravioleta, enquanto a radiação eletromagnética incidida pela crosta terrestre encontra-se majoritariamente na região do infravermelho. Esse fenômeno é coerente com a Lei de Wien, que afirma que o comprimento de onda de máxima intensidade da radiação do corpo negro é maior quanto menor a temperatura (McQuarrie; Simon, 1997; Halliday; Resnick; Walker, 2023).

$$\lambda_{\text{máx}} = \frac{b}{T}$$

$$b = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m K}$$

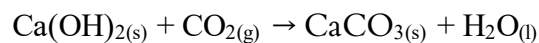
Portanto, o CO<sub>2</sub> presente na atmosfera terrestre não absorve a radiação ultravioleta oriunda do Sol, mas retém a radiação infravermelha oriunda da Terra, o que contribui para manter a temperatura terrestre relativamente elevada. Estudos indicam que a Terra passou por uma primeira era glacial, denominada no período Neoproterozoico, e que essa era glacial encerrou-se devido a um aumento do teor de CO<sub>2</sub> na atmosfera terrestre (Hoffman; Schrag, 2002). Desde então, o CO<sub>2</sub> tem contribuído para evitar que a temperatura média da Terra diminua muito, conforme o mecanismo supracitado, denominado “efeito estufa”.

O efeito estufa é, portanto, um fenômeno natural importante para a manutenção da vida na Terra. Entretanto, uma vez que, nas últimas décadas, os níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera terrestre

têm aumentado muito, esse gás tem sido responsável por um aumento gradual da temperatura terrestre, decorrente da intensificação do efeito estufa.

## 1.2 Armazenamento e hidrogenação do dióxido de carbono

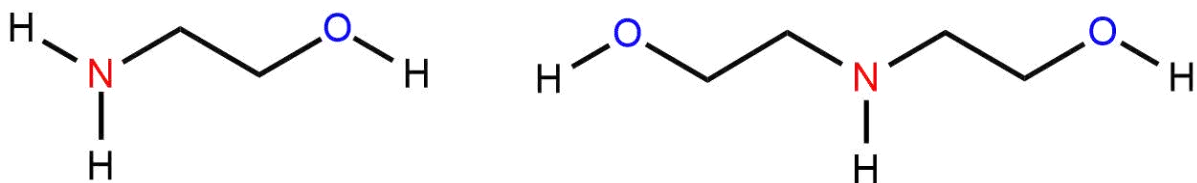
Uma possibilidade para se evitar a emissão de CO<sub>2</sub> em um processo industrial é a utilização de hidróxido de cálcio, Ca(OH)<sub>2</sub> (Hans *et al.*, 2011). Quando uma solução aquosa de hidróxido de cálcio é utilizada para a retenção de CO<sub>2</sub>, obtém-se um precipitado de carbonato de cálcio, CaCO<sub>3</sub>, o qual é amplamente utilizado na indústria química e na indústria metalúrgica (Kakaraniya; Gupta; Mehra, 2007).



Entretanto, para reações químicas em escala industrial, essa metodologia exige grandes quantidades de hidróxido de cálcio, que pode ser obtido a partir de óxido de cálcio, CaO. O principal método de obtenção do CaO - precursor do Ca(OH)<sub>2</sub> - é a calcinação do calcário, que libera CO<sub>2</sub> e está associada a um elevado custo energético (Lin *et al.*, 2011).

A captura de dióxido de carbono também pode ser realizada utilizando-se monoetanolamina e dietanolamina (Klemes; Bulatov; Cockerill, 2007), substâncias representadas na Figura 2. Embora a absorção de dióxido de carbono por alcanolaminas seja termodinamicamente favorável, os elevados valores de capacidade calorífica dessa classe de substâncias químicas dificultam o processo de liberação de CO<sub>2</sub> para reutilização de alcanolaminas, o que desfavorece esse procedimento em termos de viabilidade financeira (Senftle; Carter, 2017; Rochelle, 2009). Por isso, é importante o desenvolvimento de novas tecnologias de armazenamento e reaproveitamento de dióxido de carbono.

Figura 2 – Monoetanolamina e dietanolamina, à esquerda e à direita, respectivamente

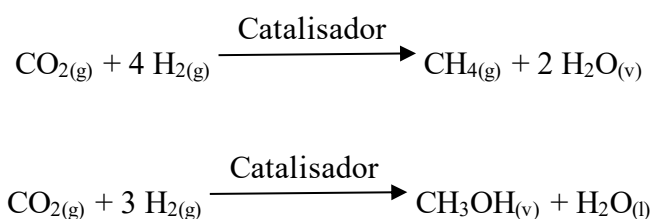


Fonte: Elaborado pelo autor

De um modo geral, materiais de elevado grau de porosidade podem adsorver moléculas no estado gasoso. Esse é o caso da sílica-gel, material hidrofílico que adsorve o vapor de água presente no ar atmosférico. Devido aos grupos hidroxila presentes na estrutura da sílica-gel, esse material adsorve mais facilmente o vapor de água do que outros gases presentes no ar atmosférico (Takeda, 1999).

Nesse sentido, se algum material de elevada porosidade adsorve o CO<sub>2</sub> de maneira relativamente seletiva, trata-se de um material que poderia ser utilizado para se armazenar o CO<sub>2</sub> presente em resíduos industriais.

Além do armazenamento de CO<sub>2</sub>, é particularmente interessante a possibilidade de conversão de CO<sub>2</sub> em substâncias que possam gerar energia. O próprio dióxido de carbono não é um combustível, pois, nesse composto, o estado de oxidação do carbono já é +4. Nesse sentido, é possível reduzir o CO<sub>2</sub> mediante reação com o gás H<sub>2</sub>, o que pode gerar, entre outros produtos, metano (CH<sub>4</sub>) e metanol (CH<sub>3</sub>OH):



O monóxido de carbono, entretanto, é um possível produto da reação de hidrogenação do dióxido de carbono que possui elevado grau de toxicidade e não é um bom combustível. Nesse sentido, é importante a utilização de catalisadores adequados para se aumentar a velocidade da hidrogenação de dióxido de carbono, e para se favorecer a formação de metano e metanol em relação a outros possíveis produtos.

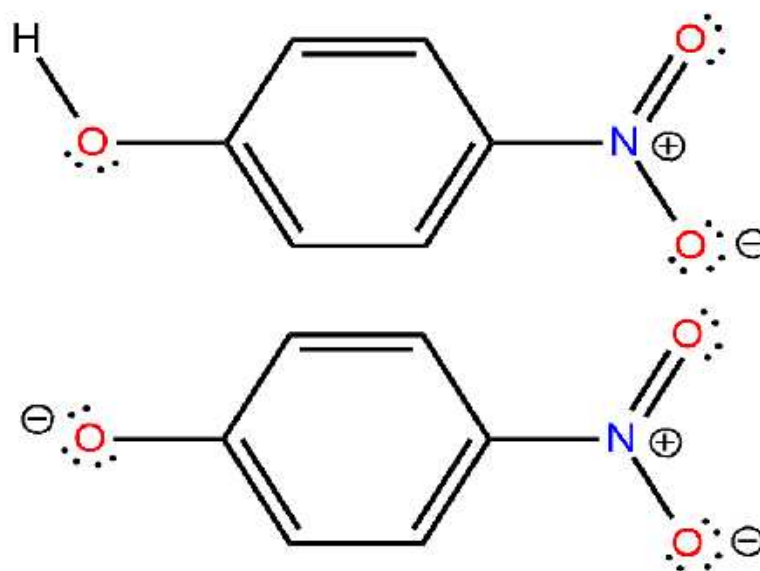
### 1.3 Adsorção de 4-nitrofenol

4-nitrofenol é um composto utilizado em diversos setores industriais. Trata-se de um precursor do fármaco paracetamol, que também pode ser utilizado como precursor de corantes e pesticidas (Kujawski *et al.*, 2004). Entretanto, trata-se de um composto tóxico que pode gerar uma série de efeitos deletérios sobre o organismo humano, inclusive dores de cabeça, desmaios e danos renais (Srivastava *et al.*, 2006).

Para tratar resíduos ricos em 4-nitrofenol, podem ser aplicados processos de oxirredução (Xiong *et al.*, 2019; Mejía; Bogireddy, 2022). Outra possibilidade é a utilização de substâncias adsorventes, capazes de reter o para-nitrofenol presente em uma solução.

O 4-nitrofenol é uma espécie química ácida em solução aquosa, e possui pKa igual a 7,15 a 25 °C. (Serjeant; Dempsey, 1979). Em solução aquosa, o 4-nitrofenol é incolor em sua forma protonada e amarelo em sua forma desprotonada (Liu *et al.*, 2022). Na figura 3, estão representadas as estruturas químicas das formas protonada e desprotonada do 4-nitrofenol.

Figura 3 – Estruturas químicas das formas protonada e desprotonada do 4-nitrofenol



Fonte: Elaborado pelo autor

Essa diferença de colorações é consequência do fato de a transição eletrônica menos energética do 4-nitrofenol protonado envolver uma diferença de energia correspondente à radiação ultravioleta, enquanto a transição eletrônica menos energética do 4-nitrofenol desprotonado envolve uma menor diferença de energia, correspondente à radiação visível. De fato, a diferença de energia entre os orbitais de fronteira do 4-nitrofenol desprotonado é menor, pois a extensão da conjugação de elétrons  $\pi$  é maior na forma desprotonada desse composto químico (Pavia; Lampman; Kriz, 2001).

A relação inversa entre a extensão da deslocalização eletrônica e a diferença de energia entre orbitais moleculares de fronteira se assemelha ao comportamento dos níveis de energia no modelo físico teórico da partícula livre em um poço de potencial infinito. Nesse modelo, a diferença entre níveis de energia consecutivos diminui conforme a largura do poço aumenta (McQuarrie; Simon, 1997). Embora as expressões dos níveis de energia para o modelo da partícula livre em um poço de potencial infinito não sejam rigorosamente válidas para moléculas de dimensão semelhante à do 4-nitrofenol, o significado físico da largura do poço, nesse modelo teórico, é análogo ao significado físico da deslocalização eletrônica em um sistema de elétrons  $\pi$  conjugados (McQuarrie; Simon, 1997).

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8 m L^2}$$

$$E_{n+1} - E_n = \frac{h^2 (2n + 1)}{8 m} \frac{1}{L^2}$$

Em 2015, Lin e Hsieh verificaram que a MOF HKUST-1, na forma de pó, adsorve 4-nitrofenol em solução aquosa, e fizeram estudos de adsorção (Lin; Hsieh, 2015). Os resultados desse trabalho indicam a potencial aplicabilidade de HKUST-1 no tratamento de efluentes, e justificam a realização de ensaios com leitos de HKUST-1 manufaturados via impressão 3D.

#### 1.4 Adsorção de poluentes em solução aquosa

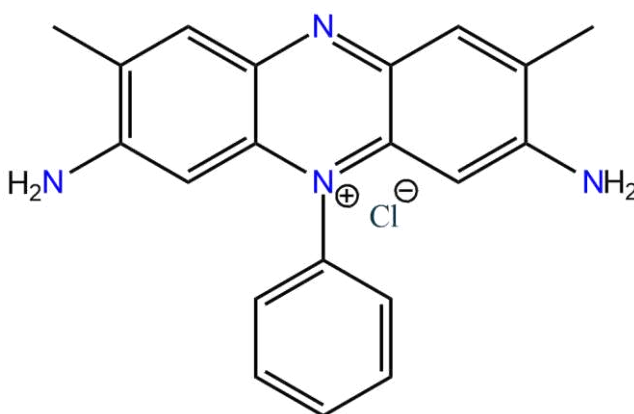
Em 2019, ocorreu um grande derramamento de óleo sobre a costa brasileira, que atingiu áreas de recifes de corais, mangues e outras áreas importantes para a saúde dos oceanos (Soares *et al.*, 2020). Esse episódio é um exemplo de como o descarte inadequado de poluentes pode prejudicar os ecossistemas marítimos.

Sobretudo em ambientes de água doce, há uma tendência natural de ocorrência do fenômeno de eutrofização. Esse fenômeno consiste no aumento excessivo de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, que provoca o crescimento exacerbado de algas e, consequentemente, a diminuição da disponibilidade de oxigênio na água, o que compromete a qualidade de vida no ecossistema aquático.

A tendência natural de eutrofização é acelerada pela interferência antrópica, quando resíduos ricos em nitrogênio e fósforo são descartados em ambientes de água doce. Nesse sentido, resíduos sanitários ricos em coliformes fecais (Trousselier; Legendre, 1989), bem como resíduos ricos em surfactantes (Sueshi *et al.*, 1988; Zhu *et al.*, 2022), podem provocar a eutrofização.

Uma vez que a MOF HKUST-1 adsorve 4-nitrofenol em solução aquosa, é possível que esse material adsorva outros poluentes orgânicos em meio aquoso. Uma maneira de se avaliar a capacidade de um material de adsorver contaminantes orgânicos em solução aquosa é a realização de ensaios com corantes, que podem ser quantificados via espectrofotometria eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível. A safranina é um exemplo de corante que, assim como alguns surfactantes, possui, em sua molécula, um átomo de nitrogênio carregado positivamente, conforme a figura 4:

Figura 4 – Estrutura química do corante safranina



Fonte: Elaborado pelo autor

### 1.5 Manufatura aditiva (impressão 3D)

A impressão 3D foi criada por Charles Hull, que, em 1983, produziu pela primeira vez um objeto com o auxílio dessa tecnologia: uma pequena taça (Hull, 2015). Na ocasião, ele desenvolveu uma técnica automática de manufatura aditiva, no sentido de que se produz um objeto por adição, e não por remoção de material.

A impressora 3D originalmente desenvolvida por Hull utilizava a tecnologia da estereolitografia, que se baseia na interação entre um feixe de radiação ultravioleta e um polímero (Çerlek; Kesercioğlu; Han, 2024). Existem outras técnicas de impressão, inclusive a impressão 3D por gravação direta, DIW, do inglês *Direct Ink Writing*, na qual uma pasta é depositada com uma vazão controlada, de maneira a se produzir uma estrutura tridimensional camada por camada (Shahbazi *et al.*, 2024).

A impressão 3D tem sido utilizada como uma ferramenta de inovação em diversas áreas de pesquisa. Na medicina, essa tecnologia pode ser utilizada na engenharia de tecido ósseo (Ananth, 2024). Na educação, a impressão 3D pode ser utilizada para o ensino de geometria espacial para crianças (Ng; Shi; Ting, 2020). Na construção civil, esse recurso também pode ser utilizado (Pessoa *et al.*, 2021).

Na química, a impressão 3D tem sido utilizada em trabalhos cujas aplicações envolvem adsorção e catálise, uma vez que, para essas aplicações, é importante que a substância química a ser utilizada apresente uma forma geométrica adequada: é importante que o material utilizado seja de fácil manipulação, e que sua área superficial seja otimizada.

### 1.6 Redes metalorgânicas

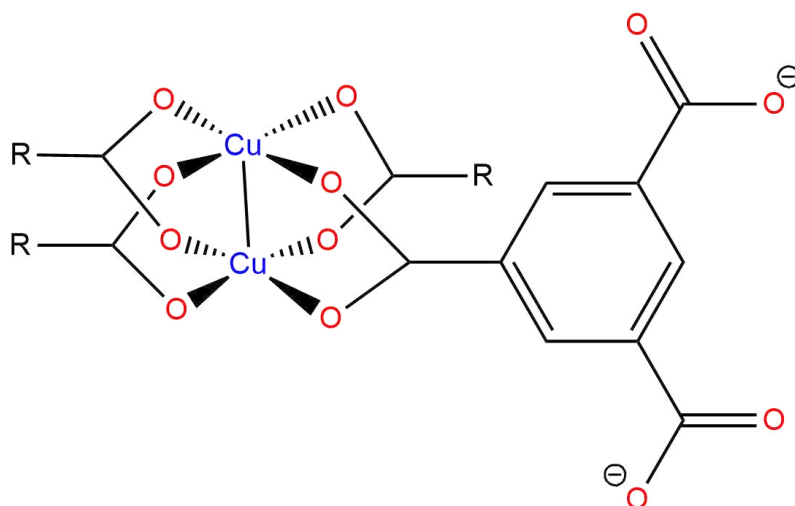
MOFs - do inglês "*Metal-Organic Frameworks*" -, ou redes metalorgânicas, são polímeros de coordenação bidimensionais ou tridimensionais, nos quais há um pelo menos um cátion metálico e um ligante orgânico multitópico (Alves-Jr, 2016; Batten *et al.*, 2013). Para a obtenção de estruturas cristalinas, porosas e estáveis, para a síntese de redes metalorgânicas, moléculas rígidas são usualmente utilizadas como ligantes. Esse é o caso de muitos compostos aromáticos com sítios básicos, como ácido tereftálico, 2-metil-imidazol e ácido trimésico.

O estudo de redes metalorgânicas teve início com a caracterização da MOF-5, por Li e colaboradores, em 1999 (Alves-Jr, 2016; Li *et al.*, 1999). De um modo geral, esses materiais destacam-se pelas suas elevadas porosidade e área superficial. Essas características tornam as redes metalorgânicas materiais de grande potencialidade para aplicações nos seguintes campos de pesquisa: entrega de fármacos (Horcajada *et al.*, 2006; Abuçafy *et al.*, 2020), catálise (Zhang *et al.*, 2018), armazenamento de gases (Jia; Gu; Li, 2022), tecnologia anti-falsificação (You *et al.*, 2015), dentre outros. Weber e colaboradores exploraram a luminescência de redes

metalorgânicas de lantanídeos para avaliar a sua aplicabilidade no rastreamento de munições de armas de fogo (Weber *et al.*, 2011; Weber *et al.*, 2012).

A rede metalorgânica HKUST-1 foi descoberta em 1999 por Williams e colaboradores (Chui *et al.*, 1999). Seu nome faz referência à Universidade de Hong-Kong de Ciência e Tecnologia, instituição na qual foi desenvolvida a pesquisa que resultou na descoberta desse material. Essa rede metalorgânica contém  $\text{Cu}^{2+}$  e ácido trimésico, e sua estrutura é ilustrada na Figura 5.

Figura 5 – Representação da estrutura química da MOF HKUST-1



Fonte: Adaptado de Lin e Hsieh. (2015).

Recentemente, a MOF HKUST-1 tem sido estudada com foco em diversas aplicações, como regeneração de feridas (Davoodian; Rashkhar; Es-Haghi, 2025), adsorção de gases (Chong *et al.*, 2023; Hulvey *et al.*, 2013), sistemas de liberação de fármaco (Gautam *et al.*, 2022) e catálise (Sharma *et al.*, 2021).

Em 2013, Zhuang e colaboradores desenvolveram uma metodologia de síntese que permitia a aplicação de HKUST-1 e outras redes metalorgânicas como tintas de impressão estáveis (Zhuang *et al.*, 2013). A deposição de MOFs via impressão a jato de tinta possibilita um posicionamento preciso do filme obtido, e uma boa resolução lateral, e é aplicável a superfícies flexíveis, como papel, plástico e tecidos.

Posteriormente, foram desenvolvidas metodologias para a impressão 3D de HKUST-1, com o intuito de se obterem leitos porosos de morfologia adequada para aplicações em catálise e adsorção de poluentes.

Lawson e colaboradores obtiveram leitos de HKUST-1 a partir de uma metodologia de impressão 3D denominada *gel-print-grow*, na qual leitos são manufaturados pasta preparada a partir de nitrato de cobre, ácido trimésico, bentonita e poli-vinil-álcool via impressão 3D, e,

posteriormente, aquecidos e lavados com acetona. Os leitos obtidos por essa metodologia apresentaram resultados promissores em ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub> (Lawson *et al.*, 2020).

Lim e colaboradores utilizaram a impressão 3D por gravação direta (DIW) para a obtenção de leitos da MOF HKUST-1, a partir do gel obtido na síntese do material, após um período de repouso de 1 mês. Os leitos manufaturados nesse trabalho apresentaram capacidade de armazenamento de gás metano (Lim *et al.*, 2019).

No presente trabalho, leitos de HKUST-1 foram manufaturados pela metodologia de impressão 3D DIW, e posteriormente submetidos a ensaios de adsorção em solução aquosa de safranina, um corante orgânico nitrogenado. Amostras de HKUST-1 em pó foram submetidas a ensaios de adsorção em solução aquosa de 4-nitrofenol.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Utilizar a técnica de manufatura aditiva DIW para a produção de leitos adsorventes funcionalizados com a MOF HKUST-1.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar e caracterizar a MOF HKUST-1.
- Realizar estudos de formulação com a MOF HKUST-1 e bentonita para a impressão de leitos.
- Caracterizar os leitos porosos de HKUST-1 manufaturados via impressão 3D.
- Realizar ensaios de adsorção para a MOF HKUST-1 na forma de pó.
- Realizar ensaios de adsorção para os leitos porosos de HKUST-1 manufaturados via impressão 3D.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Síntese de HKUST-1

Para a síntese de HKUST-1, foi utilizado um procedimento semelhante à metodologia descrita por Huo e colaboradores para a obtenção de HKUST-1 hierarquicamente porosa (Huo, 2013). Adicionou-se uma suspensão de ácido trimésico (12 mmol) em água (120 mL), previamente sonicada por 5 minutos, a uma solução de acetato de cobre(II) mono-hidratado (6 mmol) em água (120 mL). A mistura foi mantida sob forte agitação (1200 rpm) por 60 minutos à temperatura de 29 °C, conforme a Figura 6. O produto foi submetido a um banho ultrassônico com etanol e centrifugado a 9000 rpm por 12 minutos, por três vezes. Então, o sólido obtido foi submetido a secagem a 100 °C por 24 horas. O rendimento observado foi de 82,4%.

Figura 6 – Suspensão de HKUST-1 em água obtida no procedimento sintético de HKUST-1



Fonte: Arquivo pessoal do autor

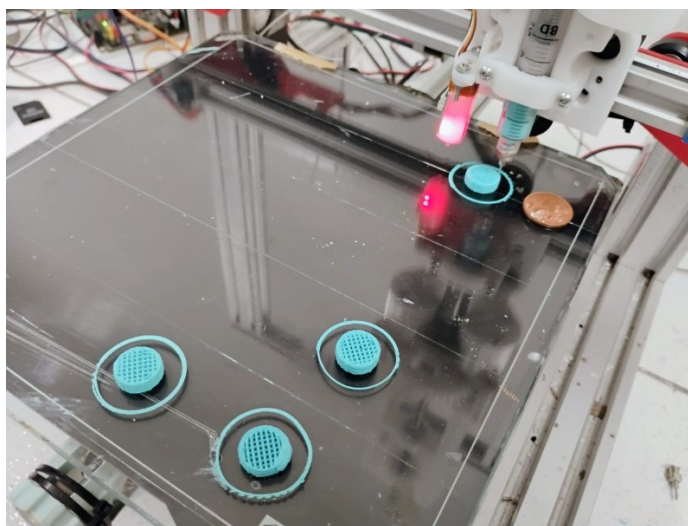
#### 3.2 Manufatura aditiva (impressão 3D)

A impressora 3D utilizada no trabalho foi manufaturada utilizando-se hardware e software de código aberto, sendo a estrutura (*frame*) adaptada do projeto da impressora Ender 3 da Creality, uma impressora FDM de código aberto, na qual foi substituído o sistema de extrusão termoplástica convencional por um sistema de extrusão de pasta (Amza; Zapciu; Popescu, 2017). O software implementado para controle do *hardware* foi o *firmware* Marlin (versão 1.9.5), sendo necessário configurar no *software* parâmetros como placa eletrônica

utilizada (SKR v1.3), *drivers* dos motores de passo utilizados, dimensões da cama aquecida, limites de velocidade e aceleração.

A metodologia de impressão utilizada foi a impressão 3D pela técnica DIW, em que foram preparadas pastas contendo, em massa, diferentes proporções de MOF HKUST-1 e do aglutinante bentonita: 10:0, 9:1 e 4:1. Em seguida, cada pasta foi carregada em uma seringa e posteriormente impressa, utilizando-se um arquivo gcode previamente fatiado no fatiador Cura v5.7.2, com uma velocidade de impressão de 2 mm/s, 4 mm de altura de camada, 6 mm de largura de extrusão, 1 parede, 0 camadas de topo e fundo e preenchimento tipo linhas com distância entre as linhas de 1,1 mm. Nesse processo de impressão, foi empregado bico número 20 (0,61 mm DI), seringa 5 mL ponta *luer lock*. Após a etapa de impressão, os materiais obtidos foram submetidos a uma etapa de secagem em forno mufla a 200°C ou a 220°C, com taxa de aquecimento de 2 °C por min, por 24 horas. A utilização de dois valores distintos de temperatura na etapa de secagem teve o intuito de verificar se o material poderia sofrer alguma mudança decorrente de aquecimento durante a etapa de secagem. A Figura 7 representa o procedimento de impressão.

Figura 7 – Manufatura de leitos de HKUST-1 via impressão 3D



Fonte: Arquivo pessoal do autor

### 3.3 Caracterização de HKUST-1

#### 3.3.1 Espectroscopia FTIR de HKUST-1

A MOF HKUST-1 sintetizada foi submetida a uma análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na forma de pastilha de brometo de potássio (KBr).

### 3.4 Caracterização dos leitos manufaturados

#### 3.4.1 Medição e pesagem

Os leitos porosos de MOF HKUST-1 foram pesados com o auxílio de uma balança de precisão. A Figura 8 representa a balança de precisão utilizada na pesagem dos leitos de MOF HKUST-1.

Figura 8 – Balança de precisão utilizada neste trabalho



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Os diâmetros dos leitos porosos de MOF HKUST-1 foram medidos com o auxílio de um paquímetro. A Figura 9 representa o paquímetro utilizado na medição dos diâmetros dos leitos de MOF HKUST-1.

Figura 9 – Paquímetro utilizado neste trabalho



Fonte: Arquivo pessoal do autor

### 3.4.2 Espectroscopia FTIR dos leitos manufaturados

Os leitos manufaturados foram submetidos a uma análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na forma de pastilha de KBr.

## 3.5 Ensaios de adsorção de 4-nitrofenol

Foram realizados ensaios de adsorção de 4-nitrofenol para a MOF HKUST-1 em duas situações: sem a realização de um processo de ativação, e mediante a realização de um processo de ativação.

O processo de ativação de HKUST-1 consistiu na lavagem de uma amostra sólida de HKUST-1, previamente sintetizada, com acetona: a MOF HKUST-1 foi dispersa em acetona, e, então, a mistura foi separada via centrifugação, à frequência de 4000 rpm. Em seguida, o material foi submetido a secagem à temperatura de 100 °C.

Nos ensaios de adsorção de 4-nitrofenol, 100 mg de amostra de MOF HKUST-1 (ativada ou não ativada) foram adicionados a um béquer de 50 mL, que continha 10 mL de uma solução saturada de 4-nitrofenol. O béquer foi coberto, e a mistura foi mantida em sistema fechado por 18,5 horas. Então, a fase sólida foi separada do sobrenadante via centrifugação à frequência de 4000 rpm, e submetida a secagem a vácuo à temperatura de 100 °C por 24 horas. A fase sólida foi submetida a espectroscopia FTIR em pastilha de KBr.

## 3.6 Ensaios de adsorção e dessorção de safranina

Realizou-se um ensaio de adsorção em 15 mL uma solução aquosa de safranina de concentração 25  $\mu\text{mol L}^{-1}$  com um leito de HKUST-1 obtido por impressão 3D. Após o ensaio de adsorção, o leito foi submerso em água destilada, para se verificar a possível ocorrência de um fenômeno de dessorção.

Em seguida, o leito de HKUST-1 submetido ao ensaio de adsorção foi imerso em 15 mL de água destilada, para se verificar a possibilidade de dessorção de safranina.

Em ambos os experimentos, o sobrenadante foi submetido a medidas de espectrofotometria eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível

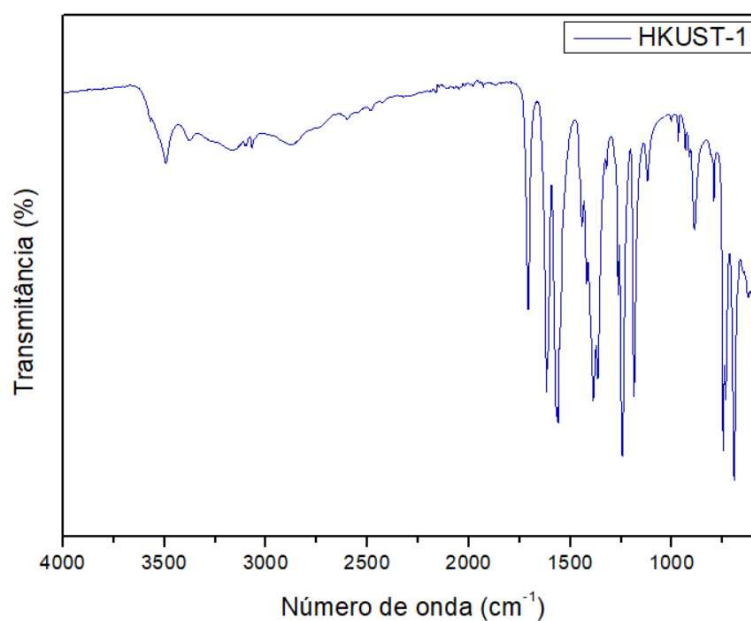
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização de HKUST-1

#### 4.1.1 Espectroscopia FTIR de HKUST-1

A MOF HKUST-1 na forma de pó foi caracterizada via espectroscopia FTIR em pastilha de KBr. O espectro obtido nesse experimento de caracterização está representado na Figura 10.

Figura 10 – Espectro FTIR em pastilha de KBr de HKUST-1 na forma de pó



Fonte: Elaborado pelo autor

A atribuição de sinais foi realizada de acordo com a literatura (Gautam *et al.*, 2022), de maneira coerente com a estrutura química da MOF HKUST-1, conforme a Tabela 1. Foi possível identificar um sinal em  $1708\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação axial no grupo carboxila protonado e sinais em  $1443\text{ cm}^{-1}$  e  $1388\text{ cm}^{-1}$  referentes a deformações axiais no grupo carboxila desprotonado.

Tabela 1 – Atribuição de sinais do espectro FTIR em pastilha de KBr de HKUST-1 na forma de pó

| Número de onda / $\text{cm}^{-1}$ | Atribuição         |
|-----------------------------------|--------------------|
| 1708                              | $\nu(\text{COOH})$ |
| 1618                              | $\nu(\text{CC})$   |

|      |                                 |
|------|---------------------------------|
| 1570 | $\nu(\text{CC})$                |
| 1443 | $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ |
| 1388 | $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  |
| 1119 | $\delta(\text{C-H})$            |
| 747  | $\nu(\text{C-H})$               |
| 735  | $\nu(\text{C-H})$               |

---

Fonte: Elaborado pelo autor

## 4.2 Caracterização dos leitos manufacturados

### 4.2.1 Medição e pesagem

No procedimento de impressão, as proporções em massa HKUST-1 : bentonita utilizadas para fins de testes foram 10:0, 9:1 e 4:1. Quando as proporções utilizadas foram 10:0 e 9:1, o material impresso não tinha a consistência necessária para um leito adsorvente, mas, quando a proporção utilizada foi 4:1, observou-se que o formato geométrico do material não se alterava com facilidade. Concluiu-se, portanto, que a proporção em massa 4:1 era a proporção com maior teor de MOF HKUST-1 que garante a consistência do material impresso.

Os leitos de HKUST-1 que foram submetidos a aquecimento à temperatura de 220 °C sofreram mudança de coloração, tornando-se verdes, conforme a Figura 11, o que pode ser consequência da instabilidade térmica da MOF HKUST-1. Os leitos submetidos a aquecimento à temperatura de 200 °C mantiveram a coloração azul original, e, por essa razão, foram utilizados nos ensaios realizados neste trabalho.

Figura 11 – Leitos de HKUST-1 manufacturados via impressão 3D, após aquecimento a 220 °C por 12 horas

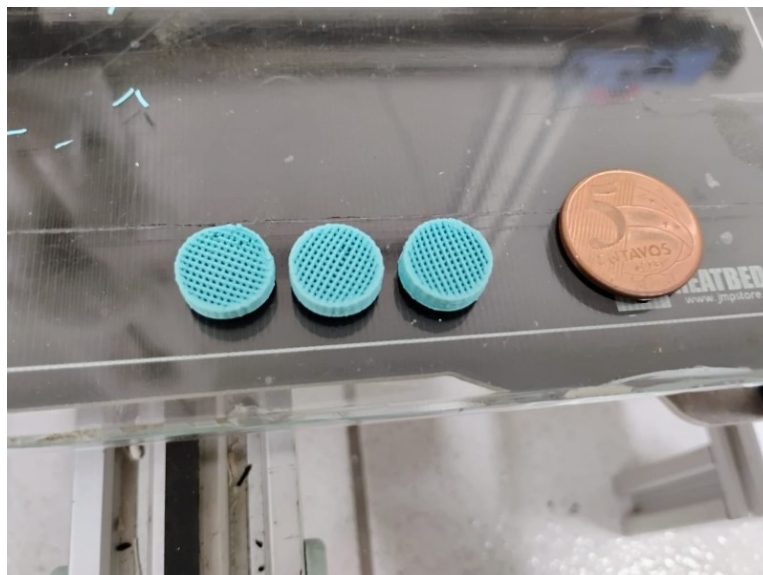




Fonte: Arquivo pessoal do autor

Na Figura 12, pode-se verificar que os leitos da MOF HKUST-1 são menores do que uma moeda de 5 centavos.

Figura 12 – Leitos de HKUST-1 manufacturados via impressão 3D, próximos a uma moeda de 5 centavos



Fonte: Arquivo pessoal do autor

A Tabela 2 contém os diâmetros de 4 leitos de HKUST-1, medidos após os procedimentos de impressão e de secagem. A média aritmética foi de 13,77 mm, e o desvio padrão foi de 0,17 mm.

Tabela 2 – Diâmetros de leitos de HKUST-1 manufacturados via impressão 3D

| Leito 1  | Leito 2  | Leito 3  | Leito 4  | Média aritmética | Desvio padrão |
|----------|----------|----------|----------|------------------|---------------|
| 13,52 mm | 14,00 mm | 13,74 mm | 13,82 mm | 13,77 mm         | 0,17 mm       |

Fonte: Elaborado pelo autor

Na Tabela 3, estão representadas as massas, respectivamente, de 4 leitos de HKUST-1 manufacturados neste trabalho, medidas após os procedimentos de impressão e de secagem. A média aritmética foi de 607,2 mg, e o desvio padrão foi de 22,2 mg.

Tabela 3 – Massas de leitos de HKUST-1 manufacturados via impressão 3D

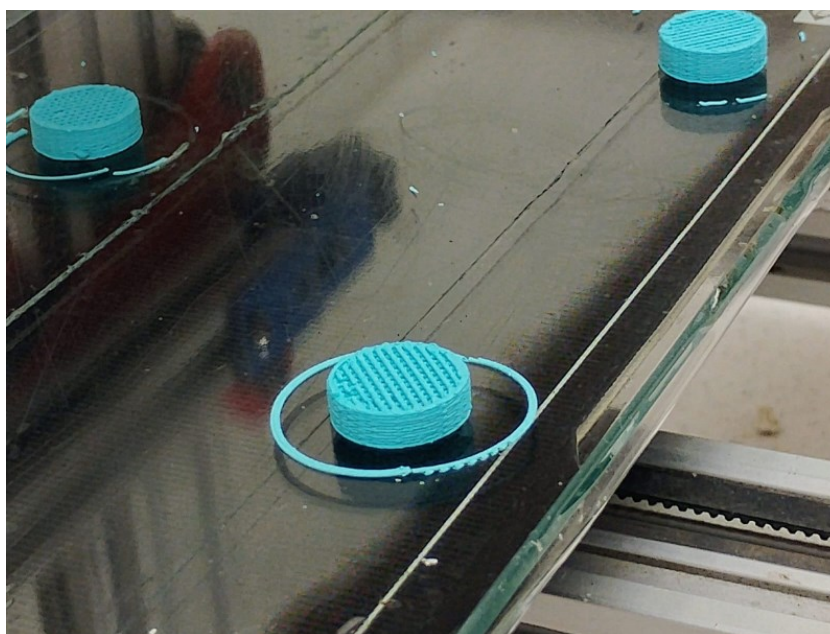
| Leito 1  | Leito 2  | Leito 3  | Leito 4  | Média aritmética | Desvio padrão |
|----------|----------|----------|----------|------------------|---------------|
| 583,4 mg | 632,7 mg | 587,0 mg | 625,8 mg | 607,2 mg         | 22,2 mg       |

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.2 Espectroscopia FTIR dos leitos manufaturados

Para se verificar se a estrutura da MOF HKUST-1 se manteve estável durante o procedimento de impressão, um pequeno fragmento impresso que não faz parte dos leitos foi submetido a espectroscopia vibracional na região do infravermelho em pastilha de KBr. O fragmento utilizado foi retirado de anéis de HKUST-1 que são impressos em uma fase de teste da impressão, antes da produção dos leitos propriamente ditos. Na Figura 13, está presente um desses anéis de HKUST-1.

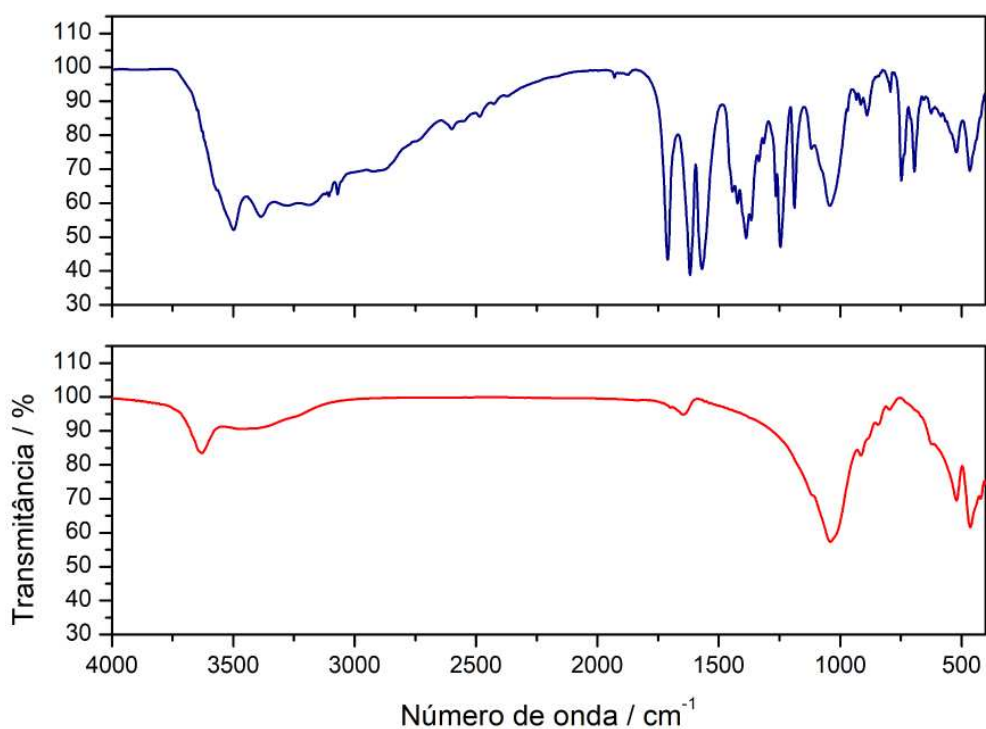
Figura 13 – Anel de HKUST-1 impresso para fins de teste, durante a impressão 3D



Fonte: Arquivo pessoal do autor

O material utilizado para a impressão dos leitos catalíticos é composto majoritariamente de HKUST-1, e contém bentonita (proporção em massa 4:1). Por essa razão, além do espectro FTIR do material impresso, obteve-se um espectro FTIR para a bentonita utilizada no procedimento de impressão (Figura 14).

Figura 14 – Espectros FTIR do material impresso, em azul, e da amostra de bentonita utilizada, em vermelho



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Os sinais presentes no espectro FTIR do material impresso foram atribuídos conforme a tabela 4. Nesse espectro, estão presentes os principais sinais do espectro FTIR da MOF HKUST-1, assim como sinais em  $1041\text{ cm}^{-1}$ ,  $521\text{ cm}^{-1}$  e  $465\text{ cm}^{-1}$ , que também estão presentes no espectro vibracional obtido para a bentonita. Pode-se verificar que a atribuição de sinais é coerente com a composição do material impresso, que contém HKUST-1 e bentonita.

Tabela 4 – Atribuição de sinais do espectro FTIR em pastilha de KBr do material impresso

| Número de onda / $\text{cm}^{-1}$ | Atribuição                      |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1711                              | $\nu(\text{COOH})$              |
| 1618                              | $\nu(\text{CC})$                |
| 1570                              | $\nu(\text{CC})$                |
| 1443                              | $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ |
| 1387                              | $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  |
| 1119                              | $\delta(\text{C-H})$            |
| 1041                              | Bentonita                       |
| 748                               | $\nu(\text{C-H})$               |

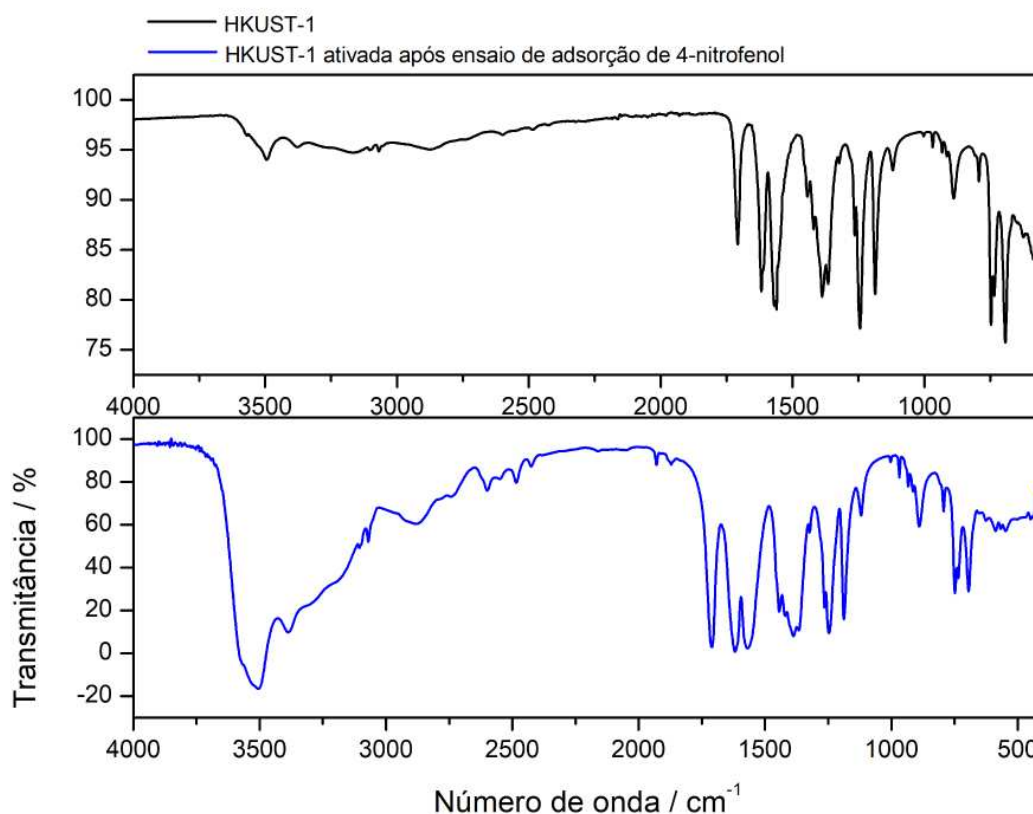
|     |                   |
|-----|-------------------|
| 735 | $\nu(\text{C-H})$ |
| 521 | Bentonita         |
| 465 | Bentonita         |

Fonte: Elaborado pelo autor

### 4.3 Ensaios de adsorção de 4-nitrofenol

No espectro FTIR em pastilha de KBr da amostra de HKUST-1 ativada após o ensaio de adsorção de 4-nitrofenol (Figura 15), foi identificada uma intensificação de sinais em  $3387\text{ cm}^{-1}$  e em  $3508\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos ao segundo harmônico referente ao estiramento da ligação carbonila presente no ligante ácido trimésico protonado, constituinte da MOF HKUST-1. Essa intensificação de sinais pode ser decorrente de forças intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio estabelecidas entre o grupo hidroxila fenólico do 4-nitrofenol protonado e a ligação carbono-oxigênio do grupo carboxila do ácido trimésico desprotonado, constituinte da MOF HKUST-1.

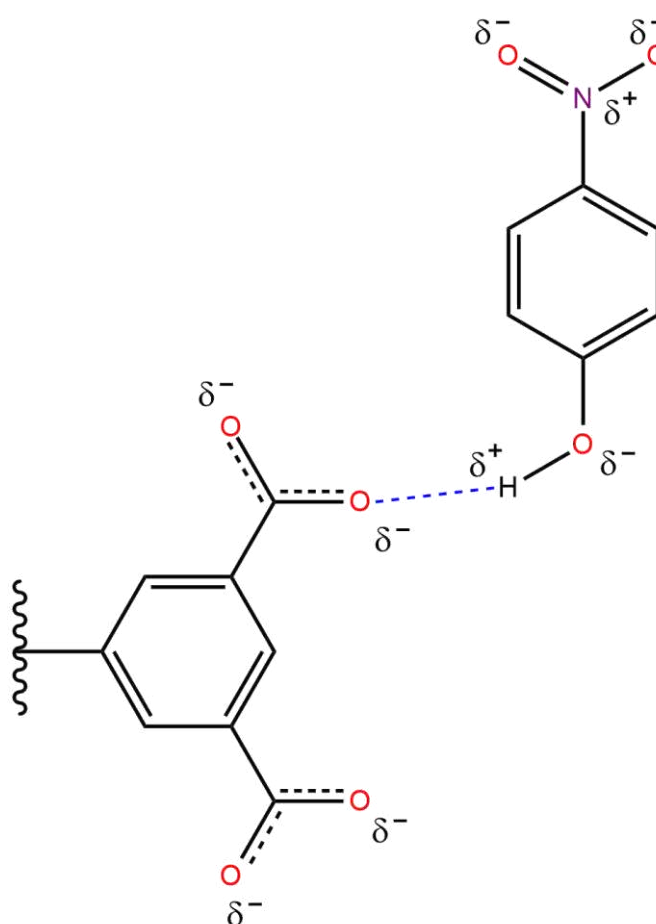
Figura 15 – Espectros FTIR de HKUST-1, em preto, e de HKUST-1 ativada após ensaio de adsorção de 4-nitrofenol, em azul.



Fonte: Elaborado pelo autor

Também foi identificada uma intensificação de sinais em  $1443\text{ cm}^{-1}$  e em  $1387\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos ao primeiro harmônico referente ao estiramento das ligações carbono-oxigênio presentes no grupo carboxila do ligante ácido trimésico desprotonado, constituinte da MOF HKUST-1. Essa intensificação de sinais pode ser decorrente de forças de interação íon-dipolo estabelecidas entre o grupo hidroxila fenólico do 4-nitrofenol protonado e a ligação carbono-oxigênio do grupo carboxila do ácido trimésico desprotonado, constituinte da MOF HKUST-1, conforme a Figura 16.

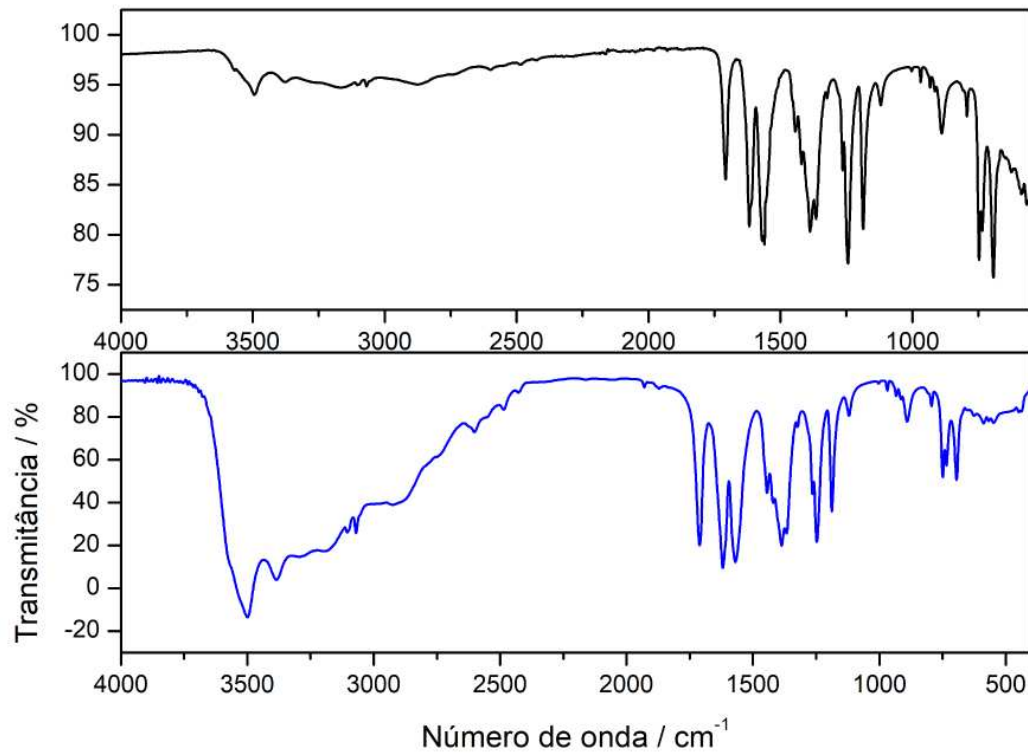
Figura 16 – Interação íon-dipolo entre a MOF HKUST-1 e 4-nitrofenol



Fonte: Elaborado pelo autor

O espectro FTIR obtido para a amostra de HKUST-1 não ativada após o ensaio de adsorção de 4-nitrofenol (Figura 17) é semelhante, o que indica que também ocorreu adsorção de 4-nitrofenol protonado na amostra de HKUST-1 não ativada.

Figura 17 – Espectro FTIR em pastilha de KBr de amostra de HKUST-1 não ativada, após ensaio de adsorção de 4-nitrofenol



Fonte: Elaborado pelo autor

Embora os espectros FTIR não tenham sido obtidos em pastilhas de KBr com a mesma concentração, a intensificação de sinais pode ser verificada a partir de comparação entre os valores de absorbância desses sinais e a o valor de absorbância do sinal em  $1119\text{ cm}^{-1}$ , referente a dobramento de ligação C-H na MOF HKUST-1, antes e depois do ensaio de adsorção. A intensificação do sinal em  $1387\text{ cm}^{-1}$ , por exemplo, pode ser verificada com base nas relações a seguir:

$$\frac{-\log(T_{1387})_{\text{antes}}}{-\log(T_{1119})_{\text{antes}}} = \frac{-\log(0,80)}{-\log(0,93)} = 3,07$$

$$\frac{-\log(T_{1387})_{\text{depois, MOF ativada}}}{-\log(T_{1119})_{\text{depois, MOF ativada}}} = \frac{-\log(0,08)}{-\log(0,64)} = 5,66$$

$$\frac{-\log(T_{1387})_{\text{depois, MOF não ativada}}}{-\log(T_{1119})_{\text{depois, MOF não ativada}}} = \frac{-\log(0,20)}{-\log(0,81)} = 7,64$$



Visualmente, foi possível observar uma maior retenção da forma desprotonada de 4-nitrofenol na fase sólida para o sistema em que foi utilizada a MOF HKUST-1 não ativada, uma vez que a coloração amarela referente à solução de 4-nitrofenol desprotonado é menos intensa no sobrenadante desse ensaio do que no sobrenadante do ensaio com a MOF HKUST-1 não ativada, conforme a Figura 18.

Figura 18 – Ensaio de adsorção de 4-nitrofenol em solução aquosa para a MOF HKUST-1 em pó ativada e não ativada



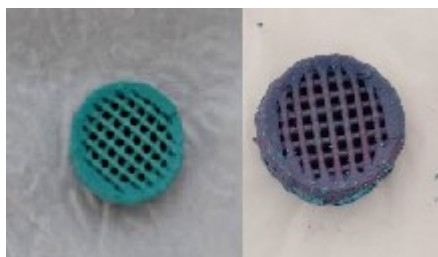
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Esses resultados são indícios qualitativos de que, em solução aquosa, a forma protonada de 4-nitrofenol é adsorvida tanto pela MOF HKUST-1 não ativada quanto pela MOF HKUST-1 ativada, e de que a forma desprotonada de 4-nitrofenol, em solução aquosa, para condições experimentais fixas, é adsorvida em maior quantidade pela MOF HKUST-1 ativada do que pela MOF HKUST-1 não ativada.

#### 4.4 Ensaio de adsorção e dessorção de safranina

O corante safranina apresenta coloração róseo-avermelhada em solução aquosa. Quando um leito de HKUST-1 foi submerso em uma solução aquosa de safranina, observou-se mudança de coloração no leito, de azul para roxo. A coloração roxa é, provavelmente, uma composição da coloração azul de HKUST-1 e da coloração róseo-avermelhada da safranina, adsorvida pela superfície do leito de HKUST-1. A figura 19 representa o leito de HKUST-1 antes e depois do ensaio de adsorção de safranina.

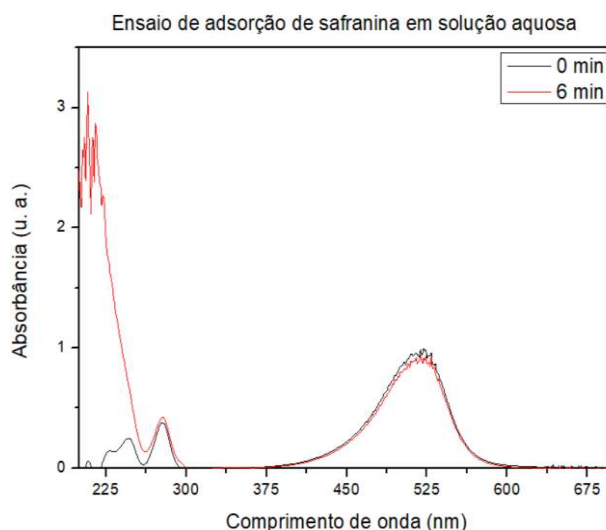
Figura 19 – Leito de HKUST-1 antes e depois do ensaio de adsorção de safranina



Fonte: Arquivo pessoal do autor

No espectro eletrônico na região do uv-visível referente ao ensaio de adsorção (Figura 20), é possível observar uma intensificação significativa de absorbância para comprimentos de onda abaixo de 250 nm em apenas 6 minutos de ensaio. Esse fenômeno é consequência da solubilização de HKUST-1 em água. Entretanto, não foi possível identificar uma diminuição significativa de absorbância para o comprimento de onda de 520 nm, referente à safranina, o que indica que a concentração da solução aquosa de safranina utilizada, de  $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ , provavelmente é muito alta em relação à quantidade de safranina adsorvida pelo leito de HKUST-1.

Figura 20 – Espectro eletrônico na região do uv-visível obtido para o sobrenadante no ensaio de adsorção de safranina em HKUST-1



Fonte: Elaborado pelo autor

Visualmente, conforme observado na Figura 21, não foi evidenciada mudança de coloração no sobrenadante durante o ensaio de dessorção de safranina em água, após 6 minutos



de ensaio. Entretanto, pode-se observar a fragmentação do leito de HKUST-1, o que afeta o formato geométrico do material.

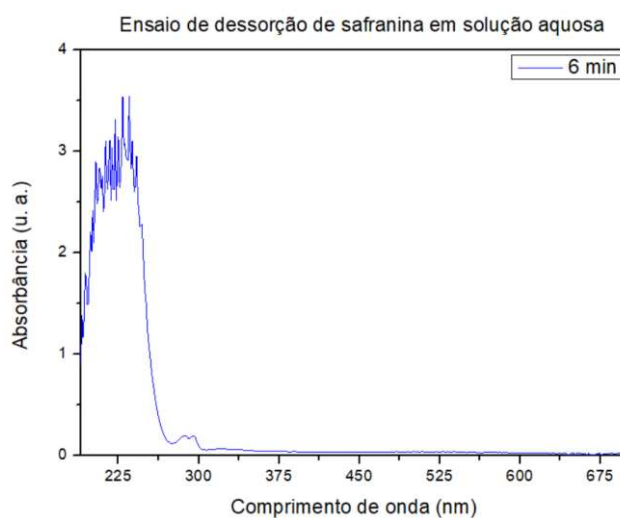
Figura 21 – Leito de HKUST-1 durante o ensaio de dessorção de safranina



Fonte: Arquivo pessoal do autor

No espectro eletrônico na região do uv-visível referente ao experimento de dessorção, após 6 minutos de ensaio, essa intensificação de absorbância para comprimentos de onda abaixo de 250 nm também foi observada, o que indica que também ocorreu solubilização de HKUST-1 no ensaio de dessorção. Não foi observado aumento de absorção em 520 nm, o que sugere que não houve dessorção de safranina, conforme a Figura 22.

Figura 22 – Espectro eletrônico na região do uv-visível obtido no ensaio de dessorção de safranina em HKUST-1



Fonte: Elaborado pelo autor

## 5 CONCLUSÃO

Foi possível, por meio de impressão 3D, manufaturar leitos adsorventes de HKUST-1 com geometria adequada para aplicações em adsorção e catálise. Constatou-se que a proporção em massa de 20% de bentonita para 80% de MOF HKUST-1, adicionada a 1,5 mL de água destilada, gera uma pasta com viscosidade adequada para o procedimento de impressão 3D. Verificou-se que o formato dos leitos catalíticos não se altera com facilidade, o que contribui para a aplicabilidade desse material em processos industriais.

Neste trabalho, verificou-se que, quando leitos catalíticos de HKUST-1 manufaturados via impressão 3D são imersos em solução aquosa, sua forma geométrica se modifica, o que compromete a viabilidade da utilização de leitos catalíticos de geometria fixa da MOF HKUST-1 para fins de adsorção e catálise.

Em conformidade com resultados já reportados na literatura, foi observada a capacidade da MOF HKUST-1 de adsorver 4-nitrofenol. Foram observados indícios qualitativos de adsorção da forma protonada de 4-nitrofenol tanto pela MOF HKUST-1 ativada quanto pela MOF HKUST-1 não ativada. Para condições experimentais fixas, obteve-se uma evidência visual de que a adsorção da forma desprotonada de 4-nitrofenol foi maior para a MOF HKUST-1 ativada do que para a MOF HKUST-1 não ativada.

Foi verificada a capacidade da MOF HKUST-1, na forma de leito manufaturado via impressão 3D, de adsorver o corante safranina em solução aquosa.

Em virtude da estabilidade dos leitos de MOF HKUST-1 manufaturados neste trabalho e da sua capacidade de adsorção do corante safranina, pode ser desenvolvido, posteriormente, um trabalho sobre a aplicabilidade desses leitos de MOF HKUST-1 para a adsorção de gases e a catálise da reação de hidrogenação do dióxido de carbono.

## REFERÊNCIAS

- ABUÇAFY, M. P. *et al.* Advances in the use of MOFs for cancer diagnosis and treatment: An overview. **Current Pharmaceutical Design**, v. 26, n. 33, 2020.
- ALVES-JR, S.; **Metal Organic Frameworks (MOFs): da síntese a aplicações em meio ambiente, saúde e segurança pública**, CRV Ltda.: Curitiba, 2016.
- AMZA, C. G.; ZAPCIU, A.; POPESCU, D. Paste extruder—hardware add-on for desktop 3D printers. **Technologies**, v. 5, n. 3, p. 50, 2017.
- ANANTH, K.; JAYRAM, N. A comprehensive review of 3D printing techniques for biomaterial-based scaffold fabrication in bone tissue engineering. **Annals of 3D printed medicine**, v. 13, p. 100141, 2024.
- BATTEN, S. R. *et al.* Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715-1724, 2013.
- BRASIL. **Ministério de Minas e Energia. Matriz elétrica brasileira alcança 200 GW.** [Brasília]: Ministério de Minas e Energia, 7 mar. 2024. Disponível em: <<https://www.gov.br/aneel/pt-br/assuntos/noticias/2024/matriz-eletrica-brasileira-alcanca-200-gw>>. Acesso em: 11 de julho de 2025.
- ÇERLEK, Ö.; KESERCİOĞLU M. A.; HAN, K. Stereolithography (SLA): An Innovative Additive Manufacturing Process. **New trends and frontiers in engineering**, p. 399–412, 2024.
- CHONG, K. C. *et al.* A review of HKUST-1 metal-organic frameworks in gas adsorption. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 1135, n. 1, p. 12030, 2023.
- CHUI, S. S. -Y.; *et al.* A chemically functionalizable nanoporous material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>. **Science**, v. 283, n. 5405, p. 1148-1150, 1999.
- CLARK, Gregory; JACKS, David. Coal and the industrial revolution, 1700–1869. **European review of economic history**, v. 11, n. 1, p. 39-72, 2007.
- DAVOODIAN, D.; RASHKHAR, S. K.; ES-HAGHI, A. Harnessing the power of copper-based metal-organic framework (HKUST-1) nanostructures for advanced wound healing. **Materials Advances**, v. 6, n. 8, p. 2477-2502, 2025.
- GAUTAM, S. *et al.* Drug delivery of paracetamol by metal-organic frameworks (HKUST-1): improvised synthesis and investigations. **Materials Today Chemistry**, v. 23, p. 100647, 2022.
- GLOBAL MONITORING LABORATORY. **Trends in CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub>.** Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html>>. Acesso em: 01 de maio de 2025.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, K. **Fundamentos de Física**. 12. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2023.

HAN, S. J. *et al.* Carbon dioxide capture using calcium hydroxide aqueous solution as the absorbent. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 8, p. 3825-3834, 2011.

HANSEN, J. E. *et al.* Climate forcings in the Industrial era. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 95, n. 22, p. 12753-12758, 1998.

HOFFMAN, P. F.; SCHRAG, D. P. The Snowball Earth Hypothesis: testing the limits of global change. **Terra nova**, v. 14, n. 3, p. 129-155, 2002.

HORCAJADA, P. *et al.* Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 36, p. 5974-5978, 2006.

HULL, Charles W. The birth of 3D printing. **Research-Technology Management**, v. 58, n. 6, p. 25-30, 2015.

HULVEY, Z. *et al.* Noble gas adsorption in copper trimesate, HKUST-1: an experimental and computational study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 39, p. 20116-20126, 2013.

HUO, J. *et al.* A versatile, industrially relevant, aqueous room temperature synthesis of HKUST-1 with high space-time yield. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 48, p. 15220-15223, 2013.

JIA, Tao; GU, Yifan; LI, Fengting. Progress and potential of metal-organic frameworks (MOFs) for gas storage and separation: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108300, 2022.

KAKARANIYA, S.; GUPTA, A.; MEHRA, A. Reactive precipitation in gas-slurry systems: the CO<sub>2</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub> system. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 46, n. 10, p. 3170-3179, 2007.

KLEMES, J.; BULATOV, I.; COCKERILL, T.; Techno-economic modelling and cost functions of CO<sub>2</sub> capture processes. **Computers & chemical engineering**, v. 31, n. 5-6, p. 445-455, 2007.

KUJAWSKI, W. *et al.* Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 40, n. 2, p. 123-132, 2004.

LAWSON, S. *et al.* Gel-print-grow: a new way of 3D printing metal-organic frameworks. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 50, p. 56108-56117, 2020.

LI, H. *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, n. 6759, p. 276-279, 1999.

LIM, G. J. *et al.* 3D-printing of pure metal-organic framework monoliths. **ACS Materials Letters**, v. 1, n. 1, p. 147-153, 2019.

LIN, K. Y. A.; HSIEH, Y. T. Copper-based metal organic framework (MOF), HKUST-1, as an efficient adsorbent to remove p-nitrophenol from water. **Journal of the Taiwan institute of Chemical Engineers**, 50, p. 223-228, 2015.

LIN, Shiyong et al. Energy analysis of  $\text{CaCO}_3$  calcination with  $\text{CO}_2$  capture. **Energy Procedia**, v. 4, p. 356–361, 2011.

LIU, Jinyong et al. A pH-responsive fluorometric and colorimetric system based on silicon quantum dots and 4-nitrophenol for urease activity detection. *Talanta*, v. 237, p. 122956, 2022.

MASTERTON.; SLOWINSKI, E. J.; STANITSKI, C. L. **Princípios de Química**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2012.

McQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. University Science Books, 1997.

MEJÍA, Y. R.; BOGIREDDY, N. K. R. Reduction of 4-nitrophenol using green-fabricated metal nanoparticles. **RSC advances**, v. 12, n. 29, p. 18661-18675, 2022.

MOSCA, Sara *et al.* Spatially offset Raman spectroscopy. **Nature Reviews Methods Primers**, v. 1, n. 1, p. 21, 2021.

NG, Oi-Lam; SHI, Lian; TING, Fridolin. Exploring differences in primary students' geometry learning outcomes in two technology-enhanced environments: dynamic geometry and 3D printing. **International Journal of STEM Education**, v. 7, n. 1, p. 50, 2020.

PAVIA, L; LAMPMAN, M; KRIZ, S. **Introduction to Spectroscopy**. 13. ed. Thomson learning, 2001.

PESSOA, S. et al. 3D printing in the construction industry-A systematic review of the thermal performance in buildings. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 141, p. 110794, 2021.

ROCHELLE, G. T. Amine scrubbing for  $\text{CO}_2$  capture. **Science**, v. 325, n. 5948, 1652-1654, 2009.

SENFTE, T. P.; CARTER, E. A. The holy grail: chemistry enabling an economically viable  $\text{CO}_2$  capture, utilization, and storage strategy. **Accounts of chemical research**, v. 50, n. 3, p. 472-475, 2017.

SERJEANT, E. P.; DEMPSEY, B. **Constants of Organic Acids in Aqueous Solution**. Pergamon Press, 1979.

SHAHBAZI, M. *et al.* Dispersion strategies of nanomaterials in polymeric inks for efficient 3D printing of soft and smart 3D structures: A systematic review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 333, p. 103285, 2024.

SHARMA, D. *et al.* HKUST-1 metal organic framework as an efficient dual-function catalyst: aziridination and one-pot ring-opening transformation for formation of  $\beta$ -Aryl sulfonamides with C–C, C–N, C–S, and C–O bonds. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 11, p. 7794–7802, 2021.

SOARES, M. O.; *et al.* Oil spill in South Atlantic (Brazil): Environmental and governmental disaster. **Marine Policy**, v. 115, p. 103879, 2020.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química ambiental**. 2. ed. São Paulo, SP: Pearson, 2008.

SRIVASTAVA, V. C. *et al.* Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 272, n. 1-2, p. 89-104, 2006.

SUEISHI, T. *et al.* Environmental risk assessment of surfactants: Fate and environmental effects in Lake Biwa basin. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 8, n. 1, p. 4-21, 1988.

TAKEDA, S. *et al.* Surface OH group governing wettability of commercial glasses. **Journal of non-crystalline solids**, v. 249, 1, 41-46, 1999.

TROUSSELLIER, M.; LEGENDRE, P. Dynamics of fecal coliform and culturable heterotroph densities in an eutrophic ecosystem: stability of models and evolution of these bacterial groups. **Microbial ecology**, v. 17, p. 227-235, 1989.

WEBER, I. *et al.* High photoluminescent metal-organic frameworks as optical markers for the identification of gunshot residues. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 4720-4723, 2011.

WEBER, I. *et al.* Up-conversion properties of lanthanide-organic frameworks and how to track ammunitions using these materials. **RSC Advances**, v. 2, n. 7, p. 3083-3087, 2012.

XIONG, Z. *et al.* Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, n. 1, p. 13-31, 2019.

YOU, M. *et al.* Inkjet printing of upconversion nanoparticles for anti-counterfeit applications. **Nanoscale**, v. 7, n. 10, p. 4423-4431, 2015.

ZHANG, Y. *et al.* Visible light photocatalytic degradation of MB using UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction nanocatalyst. **Chemosphere**, v. 212, p. 523-532, 2018.

ZHU, T.; *et al.* The influence of environmental factor on the coagulation enhanced ultrafiltration of algae-laden water: Role of two anionic surfactants to the separation performance. **Chemosphere**, v. 291, n. 1, p. 132745, 2022.

ZHUANG, J. L. *et al.* Patterned deposition of metal-organic frameworks onto plastic, paper and textile substrates by inkjet printing of a precursor solution. **Advanced Materials**, v. 25, n. 33, p. 4631-4635, 2013.