



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

PATRÍCIA FERNANDES TOMAZ

**SÍNTESE DA ESTRUTURA METALORGÂNICA ZIF-zni PARA APLICAÇÃO NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS**

**CAMPINA GRANDE
2020**

PATRÍCIA FERNANDES TOMAZ

**SÍNTESE DA ESTRUTURA METALORGÂNICA ZIF-zni PARA APLICAÇÃO NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

**CAMPINA GRANDE
2020**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

T655s Tomaz, Patrícia Fernandes.
Síntese da estrutura metalorgânica ZIF-zni para aplicação no tratamento de efluentes oleosos [manuscrito] / Patrícia Fernandes Tomaz. - 2020.
84 p. : il. colorido.
Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.
"Orientação : Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, UFCG - Universidade Federal de Campina Grande ."
1. Estrutura Zeolítica Imidazolada. 2. Nanopartículas. 3. Remoção de óleo. 4. Efluentes oleosos. I. Título
21. ed. CDD 660.01

PATRÍCIA FERNANDES TOMAZ

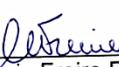
SÍNTESE DA ESTRUTURA METALORGÂNICA ZIF-ZNI PARA APLICAÇÃO NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS

Trabalho de Dissertação
apresentado ao Programa de Pós-
Graduação em Química da
Universidade Estadual da Paraíba,
como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Química.

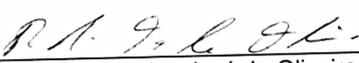
Área de concentração: Físico-Química.

Aprovada em: 29 / 05 / 2020.

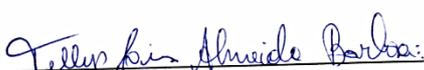
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (Orientadora)
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)



Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Dr. Tellys Lins Almeida Barbosa
Instituto Nacional do Semiárido (INSA)

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e pela certeza de estar caminhando comigo em cada etapa que venho trilhando na vida.

À minha família, em especial meu esposo Alisson Tomaz Gomes, meu pai Paulo Fernandes da Silva, meus irmãos Victor Fernandes da Silva e Valdir Fernandes da Silva, que acompanharam de perto essa jornada e compreenderem minha ausência em alguns momentos importantes.

À minha mãe, Vera Lúcia Nascimento Fernandes (*in memoriam*) e minha tia Ana Paula do Nascimento, que sonharam comigo, acreditaram que sou capaz e me deram força espiritual para seguir essa jornada.

À professora Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues pelas leituras sugeridas ao longo dessa orientação, pela atenção a mim dedicada e por todo incentivo.

Aos colegas integrantes do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais- LABNOV pela parceria e momentos juntos: Diogo Pierre, Edilânia do Carmo, Tellys Lins, Leonardo Romero, Antúcia Barbosa, Antonielly Barbosa, Erivaldo Genuino, Thianne Silva, Thiago Barbosa, Gabriel Fialho e Ana Beatriz.

Aos professores integrantes do PPGQ da UEPB por cada minuto do seu tempo a mim concedido: Rodrigo José de Oliveira, Simone da Silva Simões, Mary Cristina Ferreira Alves, Juracy Régis de Lucena Júnior, José Germano Vêras Neto, Maria da Conceição de Menezes Torres, Ricardo Olímpio de Moura e Renaldo Tenório de Moura Júnior.

Ao convênio Capes-Fapesq pela bolsa concedida.

RESUMO

Os descartes inadequados das águas oleosas residuais impactam o ambiente de forma drástica. Os óleos e graxas configuram-se como foco de estudos e pesquisas para minimizar as ações decorrentes deste descarte quando realizado no ambiente sem qualquer tipo de tratamento prévio. As emulsões óleo/água são misturas altamente estáveis de óleo em água e apresentando estabilidade, as mesmas permanecem por mais tempo no ambiente, impedindo a passagem de raios solares para os ambientes aquáticos diminuindo o nível de Oxigênio das águas. As estruturas metalorgânicas configuram-se como compostos híbridos que apresentam alto potencial em adsorção de óleo. Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivos sintetizar a Estrutura Zeolítica Imidazolada de fase densa ZIF-zni e propor um mecanismo de síntese. Além disso, avaliar o potencial da ZIF-zni como adsorvente no processo de separação emulsão óleo/água. A ZIF-zni, polimorfa à ZIF-4, foi preparada utilizando método solvotérmico, em temperatura de 25 °C por 1 hora, com tempo de síntese de 30 minutos. O produto da síntese foi lavado com Álcool Metílico e seco a 60 °C por 24 horas. A ZIF-zni foi caracterizada por Difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na região do Infravermelho (IR), Termogravimetria (TG) e Ângulo de Contato (AC). Foram realizados 19 experimentos em sistema de banho finito, a partir de um planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central e duplicata nos demais pontos. As variáveis em estudo foram a concentração inicial da emulsão óleo/água (100, 200 e 300 mg.L⁻¹), o tempo de contato entre o adsorvente e a emulsão (2, 4 e 6 horas) e a temperatura (30, 45 e 60 °C). Por meio de curva de calibração previamente realizada e utilização de um espectrofotômetro, foi possível a análise das concentrações das emulsões e dos ensaios realizados. A partir desses resultados foram calculados a percentagem de remoção %Rem e a capacidade de remoção q_{eq} em relação à emulsão óleo/água. A estrutura Zeolítica Imidazolada foi obtida com sucesso, apresentando picos bem definidos, configurando o material como cristalino. Por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura percebeu-se que a ZIF-zni obtida apresenta morfologia heterogênea em formato de bastonetes. A análise termogravimétrica possibilitou a comprovação da estabilidade térmica da ZIF-zni de 500 °C. Por meio do Teste de Ângulo de contato foi possível a identificação que a ZIF-zni se configura como um material hidrofílico, tendo ângulo

de contato igual a 82,51 °. Por meio da Análise de variância, foi possível a detecção dos principais fatores que influenciam nos resultados de percentagem de remoção e capacidade de adsorção, elaborando modelos que correspondem aos resultados obtidos em 98,90 % e 99,96 % respectivamente. Foi proposto um mecanismo de síntese da ZIF-zni. A presente pesquisa apresenta relevância no âmbito acadêmico por apresentar a primeira aplicação da ZIF-zni como adsorvente no processo de separação emulsão óleo/água.

Palavras-Chave: Estrutura Zeolítica Imidazolada, ZIF-zni, Nanopartículas, Remoção de óleo, Emulsão óleo/água, Planejamento Fatorial.

ABSTRACT

Improper disposal of waste oily waters drastically impacts the environment. Oils and greases are the focus of studies and research to minimize the actions resulting from this disposal when performed in the environment without any type of previous treatment. Oil/water emulsions are highly stable mixtures of oil in water and presenting stability, they remain longer in the environment, preventing the passage of sunlight to aquatic environments by decreasing the oxygen level of the waters. Metalorganic structures are configured as hybrid compounds that present high potential in oil adsorption. Within this context, this work aimed to synthesize the Zeolitic Imidazolate Framework of dense phase ZIF-zni and propose a synthesis mechanism. In addition, evaluate the potential of ZIF-zni as adsorbent in the oil/water emulsion separation process. ZIF-zni, polymorphized to ZIF-4, was prepared using solvotopic method, at a temperature of 25 °C for 1 hour, with synthesis time of 30 minutes. The synthesis product was washed with Methyl Alcohol and dried at 60 °C for 24 hours. ZIF-zni was characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy (IR), Thermogravimetry (TG) and Contact Angle (CA). 19 experiments were carried out in finite bathing system, based on a factorial planning 2^3 with triplicate at the central point and duplicate in the other points. The variables under study were the initial concentration of the oil/water emulsion (100, 200 and 300 mg. L⁻¹), the contact time between the adsorbent and the emulsion (2, 4 and 6 hours) and temperature (30, 45 and 60 °C). Through a calibration curve previously performed and the use of a spectrophotometer, it was possible to analyze the concentrations of emulsions and the tests performed. From these results, the %Rem removal percentage and the q_{eq} removal capacity in relation to the oil/water emulsion were calculated. The Zeolitic Imidazolate Framework was successfully obtained, presenting well-defined peaks, configuring the material as crystalline. Through Scanning Electron Microscopy, it was noticed that the ZIF-zni obtained presents heterogeneous rod-shaped morphology. The thermogravimetric analysis allowed the verification of the thermal stability of the ZIF-zni of 500 °C. Through the Contact Angle Test it was possible to identify that the ZIF-zni is configured as a hydrophilic material, with a contact angle equal to 82.51 °. Through the Analysis of variance, it was possible to detect the main factors that

influence the results of removal percentage and adsorption capacity, elaborating models that correspond to the results obtained in 98.90 % and 99.96% respectively. A synthesis mechanism for ZIF-zni has been proposed. This research has relevance in the academic scope by presenting the first application of ZIF-zni as adsorbent in the process of separation oil/water emulsion.

Keywords: Zeolitic Imidazolate Framework, ZIF-zni, Nanoparticles, Oil removal, Emulsion Oil/Water, Factorial Design.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Formação das Estruturas Metalorgânicas.....	23
Figura 2 – Principais ligantes orgânicos utilizados nas sínteses das ZIFs.....	30
Figura 3 – Semelhança dos ângulos das ligações das ZIFs e das Zeólitas.....	31
Figura 4 – Morfologia de algumas ZIFs.....	31
Figura 5 – Diferentes morfologias de ZIFs polimorfas.....	33
Figura 6 – Redes e SBU da ZIF-4.....	34
Figura 7 – SBUs da ZIF-4 e ZIF-zni seguida das estruturas de rede.....	35
Figura 8 – Ilustração do procedimento de síntese da ZIF-zni.....	38
Figura 9 – Materiais para produção da emulsão óleo/água.....	39
Figura 10 – Imagens da emulsão (300 mg.L ⁻¹) e do processo de banho finito.....	40
Figura 11 – Difrátograma da ZIF-zni sintetizada e simulado.....	50
Figura 12 – Espectro de Infravermelho da ZIF-zni e do simlado.....	51
Figura 13 – Micrografias obtidas pro MEV da ZIF-zni.....	52
Figura 14 – Frequência de distribuição de partículas.....	53
Figura 15 – Curva da análise termogravimétrica da ZIF-zni sintetizada.....	53
Figura 16 – Curva da análise termogravimétrica da ZIF-zni sintetizada e sua derivada.....	54
Figura 17 – Foto Capturada na caracterização do Ângulo de Contato.....	55
Figura 18 – Ângulo de Contato Dinâmico.....	55
Figura 19 – Etapa 01 do mecanismo proposto.....	56
Figura 20 – Processo de Ressonância de uma molécula de Imidazol.....	57
Figura 21 – Etapa 02 do mecanismo proposto.....	57
Figura 22 – Segunda parte da etapa 02 do mecanismo proposto.....	58
Figura 23 – Etapa 03 do mecanismo proposto.....	58
Figura 24 – Unidade Básica de Construção (SBU) da ZIF-zni.....	58
Figura 25 – Gráficos dos valores preditos x observados para (a)%Rem e (b)q _{eq} .	61
Figura 26 – Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para (a)%Rem e (b)q _{eq}	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferenças entre Quimissorção e Fisissorção.....	20
Tabela 2 – Principais fatos para a História da Adsorção.....	21
Tabela 3 – Características das Estruturas Zeolíticas Imidazoladas ZIF-4 e ZIF-zni.....	36
Tabela 4 – Características do óleo utilizado para produção das emulsões.....	38
Tabela 5 – Matriz dos experimentos do banho finito.....	44
Tabela 6 – Tabela gerada pelo Minitab para experimento 2 ³	45
Tabela 7 – Resultados da aplicação da ZIF-zni como adsorvente em processo de banho finito	59
Tabela 8 – Análise de variância para o percentual de remoção de óleo utilizando a ZIF-zni.....	60
Tabela 9– Análise de variância para a capacidade de adsorção de óleo da ZIF-zni.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C	Antes do Calendário
AC	Ângulo de Contato
d.C	Depois do Calendário
DRX	Difratograma de Raios-X
FRX	Fluorescência de Raios-X
IR	Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOF	Estrutura Metalorgânica
ppm	Partes por milhão
rpm	Rotações por minuto
SBU	Unidade Básica de Construção
TG	Análise Termogravimétrica
ZIF	Estrutura Zeolítica Imidazolada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	GERAL	16
2.2	ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
3.1	Efluentes Oleosos.....	17
3.2	Processo de Adsorção.....	18
3.3	Estruturas Metalorgânicas.....	22
3.3.1	<i>Definição</i>	22
3.3.2	<i>Sínteses de Estruturas Metalorgânicas</i>	25
3.3.2.1	Sínteses Hidrotérmicas e Solvotérmicas.....	25
3.3.2.2	Sínteses Ionotérmicas.....	25
3.3.2.3	Sínteses assistidas por Micro-Ondas e Ultrassons.....	26
3.3.2.4	Sínteses Mecanoquímicas.....	26
3.3.2.5	Sínteses por microemulsões.....	27
3.3.2.6	Sínteses Eletroquímicas.....	27
3.3.2.7	Sínteses por Difusão.....	27
3.3.2.8	Sínteses por Fluxo Contínuo.....	28
3.3.2.9	Sínteses <i>Spray-Drying</i>	28
3.3.3	<i>Aplicação de Estruturas Metalorgânicas na Remoção de Óleo.</i>	28
3.4	Estruturas Zeolíticas Imidazoladas.....	30
3.5	Polimorfismo.....	32
3.6	Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-4.....	34
3.7	Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni.....	35
4	METODOLOGIA	37
4.1	Materiais.....	37
4.2	Métodos.....	37
4.2.1	<i>Preparação da Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni</i>	37
4.2.2	<i>Preparação das emulsões óleo/água</i>	38
4.2.3	<i>Método de quantificação do óleo da emulsão óleo/água</i>	40
4.2.4	<i>Procedimento da técnica para extração de óleo</i>	41

4.2.5	<i>Percentual de Remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq})</i>	42
4.2.6	<i>Processo de adsorção por banho finito</i>	42
4.2.6.1	Planejamento experimental.....	43
4.2.6.2	Análise de Variância- ANOVA.....	45
4.3	Proposição do mecanismo de síntese da ZIF-zni	46
4.4	Técnicas de Caracterização da ZIF-zni sintetizada	46
4.4.1	<i>Difração de raios X</i>	47
4.4.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho</i>	47
4.4.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	47
4.4.4	<i>Análise Termogravimétrica</i>	48
4.4.5	<i>Ângulo de Contato</i>	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1	Difração de raios X	50
5.2	Espectroscopia no Infravermelho	50
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	51
5.4	Análise Termogravimétrica	53
5.5	Ângulo de Contato	55
5.6	Mecanismo de síntese proposto	56
5.7	Processo de adsorção por banho finito	59
6	CONCLUSÃO	65
7	PERSPECTIVAS	66
	REFERÊNCIAS	67
	APÊNDICE A – MECANISMO DE SÍNTESE PROPOSTO	83
	APÊNDICE B – CURRÍCULUM LATTES	84

1 INTRODUÇÃO

A utilização de óleos e graxas apresentam papel indispensável nas mais diversas indústrias atualmente. Sejam de origens vegetais ou animais, a utilização desses óleos e graxas estão presentes nesses processos industriais para obtenção de combustíveis, nas indústrias de mineração, até mesmo na preparação dos alimentos de consumo diário. O descarte desses materiais é, em sua maioria, realizado sem tratamento prévio, nas pequenas indústrias ou empresas, burlando as leis vigentes quanto ao descarte dessas substâncias. Atrelado ao fato das perdas no processo de transporte dos mesmos, tal fator é alarmante quanto à poluição ambiental (VOLLAARD, 2017).

Seja na obtenção de subprodutos ou na utilização de óleos e graxas para as máquinas utilizadas no processo de fabricação, empresas legalizadas ainda apresentam atividades ilegais quanto ao descarte de óleos.

O descarte inadequado de óleos e graxas configuram-se como um poluente ambiental de grande preocupação, visto que em ambientes aquáticos (locais que configuram-se como local de maior descarte) ocasionam o impedimento da entrada de raios solares e, conseqüentemente, a morte da vegetação presente (SCHROER e HÖLKER, 2017). Com isso, há uma redução no nível de oxigênio do meio aquático, afetando também a fauna, existindo também a possibilidade da ingestão dos óleos e graxas o que aumentaria a taxa de mortalidade de espécies da fauna (OSUAGWU e OLAIFA, 2018).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente é o órgão responsável por supervisionar e apresentar os valores permitidos quanto ao descarte de óleos e graxas no Meio Ambiente. Até o ano de 2011, a quantidade de óleos e graxas presentes em águas de descarte permitida era de 20 mg.L⁻¹ (miligramas de óleo ou graxa por litro de água) para óleos minerais e 50 mg.L⁻¹ (miligramas de óleo ou graxa por litro de água) para óleos vegetais e gorduras animais, a qual havia sido instituída no ano de 1986 (BRASIL, 1986) por meio da resolução 020 e permaneceu até 2011 após ser mantido na resolução 357 de 2005 (BRASIL, 2005).

Em 2005 uma nova propositura para mudança desta lei configurou-se em duas hipóteses: uma delas proposta pelo IBAMA de manter o valor de Teor de óleos e graxas (TOG) em 20 mg.L⁻¹ e a outra da Agência Nacional do Petróleo (ANP) propondo que o valor se expandisse para 40 mg.L⁻¹ (SUZUKI, 2007).

Em 2007, houve a alteração para os valores de óleos e graxas presentes em água produzida, a qual é definida pela água presente nas formações subterrâneas e é trazida à superfície junto ao petróleo e gás nos processos de produção dos mesmos, passando a ser aceito o valor médio mensal de 29 mg.L^{-1} , e diário máximo de até 42 mg.L^{-1} desde que não ultrapasse o valor médio mensal (BRASIL, 2007).

Neste mesmo ano, por meio da resolução 393, o CONAMA apresentou a exigência de medição do Teor de Óleos e Graxas (TOG) diariamente, o qual se configura como um parâmetro importante para descrever a qualidade das águas residuais.

Considera-se que concentrações acima de 65 mg.L^{-1} de óleos e graxas são suficientes para causar problemas operacionais ao sistema de tratamento hídrico (KICH e BÖCKEL, 2017).

Por meio da Resolução 430 de 2011, o valor permitido para óleos minerais passou a ser de 29 mg.L^{-1} , apresentando um aumento de aproximadamente 50% no valor anterior. Tal resolução permitia ainda liberação de até 42 mg.L^{-1} diários, desde que a média mensal não ultrapassasse o valor de 29 mg.L^{-1} , mesmos valores que são adotados pelos Estados Unidos (BRITO, 2015).

Com os descartes de óleos, um componente que apresenta grande foco de preocupação são as emulsões óleo/água. Por apresentarem a capacidade de alteração de características dos ambientes aquáticos como turbidez e viscosidade, além do fato de configurarem-se estáveis cineticamente, as emulsões apresentam-se como foco de estudos de tratamentos de água (KUNDU e MISHRA, 2018).

A utilização de vários materiais como adsorventes na remoção de óleo de emulsões óleo/água são relatados na literatura, dentre eles Argilas (LI et al., 2016)(LIAO e LIN, 2016) (MOTA et al., 2019) (RODRIGUES et al., 2010(a)) (MOTA et al., 2011)(MOTA et al., 2014) (QUEIROZ et al., 2010) (MOTA et al., 2012) (MOTA et al., 2015) (RODRIGUES et al., 2010(b)) (LIMA et al., 2015) (SILVA et al., 2014), Carvão ativado (ANISUZZAMAN et al., 2019), Espuma de Poliuretano modificada com Carvão Ativado (KESHAVARZ et al., 2016) e com Nanopartículas de Diamante (CAO et al., 2017), Grafeno e nanoplaquetas de Grafeno termicamente reduzidos (DIRAKI et al., 2018), Biomassas(YUAN et al., 2018)(LIU et al., 2018)(JING et al., 2019), Nanotubos de Carbonos dopados com Óxido de Ferro(FARD et al., 2016), Membranas de diversas composições (PADAKI et al., 2015)(VASANTH et al., 2014)(ZHU e CHEN,2017) e estruturas metalorgânicas (BARBOSA et al., 2014)

(JAYARAMULU et al., 2015)(BARBOSA et al., 2015)(LIN et al., 2016)(LI et al., 2017)
(BARBOSA et al., 2018)(BARBOSA et al., 2019)(GAO et al., 2019)

Águas residuais podem ser reaproveitadas após tratamento visando diversos fins, com isso faz-se necessária a busca de novos materiais que se configurem como potenciais adsorventes na remoção de óleo de efluentes oleosos.

A poluição das águas por óleos e graxas acarretam em diversos problemas, dentre eles a impossibilidade de uso da água como potável, põe em risco a saúde humana e das espécies aquáticas, afeta a produção de culturas e danifica a paisagem natural (YU et al., 2017). Logo, o tratamento de águas residuais é um quesito urgente e de extrema necessidade visando o bem-estar do ecossistema industrial ou que recebem os dejetos vindo de redes de esgoto urbano (YU et al., 2017).

Uma classe de compostos híbridos vem sendo amplamente estudada no contexto de remoção de poluentes. As Estruturas Metalorgânicas, MOFs (do inglês: Metalorganic Framework) são compostos formados por ligantes orgânicos interligados a íons metálicos. Uma subclasse de MOFs, as Estruturas Zeolíticas Imidazoladas, ZIFs (do inglês: Zeolitic Imidazolate Framework) são MOFs que apresentam em sua estrutura compostos orgânicos derivados do Imidazol e apresentam-se como altamente adsorventes em diversos processos(GULCAY e ERUCAR, 2018).

Uma das ZIFs que apresenta poucos estudos em caráter de aplicações é a ZIF-zni, uma estrutura de fase densa composta por anéis de Imidazol ligados à átomos de Zinco. Tal ZIF atualmente não foi explorada suficiente, com isso foi selecionada como objeto de estudo desta pesquisa, sendo este o primeiro trabalho em âmbito nacional a tratar de síntese, caracterização e aplicação da mesma.

Portanto o presente trabalho apresenta a preparação, caracterização e aplicação de uma ZIF, como adsorvente no processo de remoção de óleo mineral presente em emulsões óleo/água.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Sintetizar a Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni por meio de método solvotérmico e aplicar a mesma como adsorvente no tratamento de efluentes oleosos.

2.2 ESPECÍFICOS

- Preparar a Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni utilizando o método solvotérmico, sem utilização de sais, ou processo de amorfização e recristalização, apresentando baixos custos e tempo de síntese.
- Propor um mecanismo para o tipo de síntese utilizado na formação da ZIF-zni.
- Caracterizar a ZIF-zni através das técnicas de Difração de raios X, Fluorescência de raios X, Espectroscopia na região do Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura, Termogravimetria e Ângulo de Contato.
- Avaliar o potencial de adsorção da ZIF-zni no processo de separação emulsão óleo/água.
- Testar a eficiência de adsorção da ZIF-zni em sistema batelada em efluentes sintéticos preparados em laboratório com 100 mg.L^{-1} , 200 mg.L^{-1} e 300 mg.L^{-1} de concentrações teóricas e determinar o teor de óleo após o contato com ZIF-zni.
- Avaliar a ZIF-zni quanto a percentagem de Remoção (% Rem) e Capacidade de Remoção em equilíbrio (q_{eq}).
- Avaliar por meio da Análise de Variância (ANOVA) a influência dos valores de concentração (100 , 200 e 300 mg.L^{-1}), tempo (2 , 4 e 6 h) e temperatura (30 , 45 e $60 \text{ }^\circ\text{C}$) no percentual de remoção e na capacidade de adsorção.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Efluentes Oleosos

Os impactos ambientais causados pelas atividades humanas são foco de preocupação. A produção de águas e gases residuais indesejáveis, como também resíduos sólidos parecem ser inevitáveis durante os processos químicos. Os ambientes aquáticos são os maiores focos de descartes (WU et al., 2015).

Dentre os tipos de poluição se destacam a térmica, biológica, compostos orgânicos e inorgânicos e por compostos derivados do Petróleo (INGLEZAKIS, 2006). As fontes de poluição da água são divididas em fontes pontuais, como indústrias químicas e comunidades humanas, e fontes difusas, como atividades agrícolas e lixiviados de aterros sanitários.

Menos de 1% da água do planeta é viável para consumo humano, água doce é purificada e realocada através do ciclo hídrico natural. Mais de 1 bilhão de pessoas não tem acesso à água potável (BOLISSETTY et al., 2019), com isso o uso inconsciente de água e o descarte de poluentes em ambientes aquáticos são fatores que requerem novas políticas ambientais que visem a preservação da água (NOORI et al., 2019).

A poluição térmica apresenta efeitos negativos à vida aquática: o aumento da temperatura resulta em um decréscimo na concentração de Oxigênio e ocorre a eliminação de espécies mais vulneráveis. Tal aumento provoca alteração no período de reprodução dos peixes, crescimento de parasitas e doenças, e até choque térmico para os animais encontrados na pluma térmica (INGLEZAKIS, 2006).

A poluição biológica por Resíduos oxigenados resulta na diminuição do Oxigênio dissolvido na água, com o consumo pelos microrganismos aquáticos que se decompõem os poluentes orgânicos (INGLEZAKIS, 2006).

A poluição por produtos químicos orgânicos, os quais apresentam elevado tempo de vida no ambiente, são resíduos que propiciam perigo em longo prazo. Dioxinas, bifenilos policlorados e pesticidas permanecem intactos durante meses no meio ambiente (INGLEZAKIS, 2006).

Os compostos derivados do petróleo chegam aos ambientes aquáticos através de vazamentos de óleos, ou até mesmo no descarte das indústrias. Os óleos e graxas formam misturas estáveis, como é o caso das emulsões. As emulsões são

estáveis mesmo em temperaturas elevadas e são foco de pesquisas de desenvolvimentos de novos materiais para remoção ou desestabilização das mesmas e, conseqüentemente, diminuição da concentração de óleos em ambientes aquáticos (INGLEZAKIS, 2006).

Como abordagens para reduzir a poluição medidas de prevenção e tratamento de resíduos são medidas que devem ser destacados. Dentre o tratamento de resíduos se destacam separação por membrana, condensação, lavagem húmida, biofiltração, oxidação térmica, oxidação catalítica, precipitação filtração e adsorção (INGLEZAKIS, 2006).

Changmai et al. (2018) relata a utilização da microfiltração e eletrocoagulação em modo de lotes para o tratamento de águas residuais petrolíferas que contém óleos, graxas e alguns metais pesados dentre eles Cobre, Chumbo e Níquel.

Compostos poliméricos na forma de membranas tubulares e argilas organofílicas são apresentados na literatura como adsorventes de baixo custo na remoção de óleo de emulsão óleo/água (CUNHA et al., 2018) (CUNHA et al., 2019) (MOTA et al., 2014) (PEREIRA et al., 2005) (SILVA et al., 2014).

Membranas zeolíticas também são amplamente estudadas e aplicadas na remoção de óleo de efluentes oleosos, dentre elas: Mordenita, Zeólita Y e Faujasita (SCHEIBLER et al., 2015) (BARBOSA et al., 2019) (BARBOSA et al., 2020).

A adsorção é uma das técnicas mais utilizadas pela fácil execução e reprodutibilidade (GISI et al., 2016) (ATKINS e PAULA, 2012).

Utilizando a adsorção é possível a captura seletiva de determinado composto, sem o uso de equipamentos sofisticados ou que demande uma grande quantidade de tempo.

Com isso, a adsorção foi a técnica selecionada para compreender a eficiência da Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni na remoção de óleo de emulsão óleo/água.

Diversas Estruturas Zeolíticas Imidazoladas são relatadas na literatura como adsorventes na remoção de óleo de emulsão óleo/água, porém, até este momento não há relatos do uso da ZIF-zni como adsorvente nesse processo em âmbito mundial.

3.2 Processo de Adsorção

A adsorção é um dos conjuntos de técnicas mais importantes do ramo da Química, e amplamente utilizada em indústrias, seja na produção de materiais para consumo ou no tratamento de resíduos para remoção de diversos poluentes, dentre os quais estão inclusos metais pesados (FENG et al., 2018) (LAJAYER et al., 2019), corantes (YANG et al., 2018)(GARAJEHDAGHI e SEYYEDI, 2019), óleos e graxas (AFZAL et al., 2019)(OSUAGWU e OLAIFA., 2018).

A capacidade de sólidos porosos adsorverem grandes volumes de vapores foi reconhecida no século 18 por Scheele e Fontana, porém a aplicação prática dessa propriedade para processos de purificação é relativamente recente nos processos industriais para a remoção de vestígios de umidade de gás ou fluxos líquidos (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção pode ser definido como um processo de transferência de massa, ocasionado pela habilidade de determinados sólidos em concentrar em sua superfície componentes presentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando assim a separação dos mesmos. Tais componentes são adsorvidos na superfície externa destes sólidos, logo, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por isso, os sólidos porosos geralmente são bons adsorventes, devido sua alta área superficial (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um processo físico-químico de separação de substâncias, configurado como um fenômeno de superfície, composto por um material que será utilizado para aderir a espécie de interesse, (adsorvato) denominado adsorvente. A adsorção pode ser definida como uma alteração na concentração de uma determinada substância na superfície, em comparação com as fases vizinhas (RUTHVEN, 1984).

A separação é realizada por seletividade termodinâmica ou cinética relacionadas ao tipo de adsorvente selecionado para a separação do adsorvato específico. Quanto aos tipos de processos, a adsorção pode ser classificada como adsorção física ou química (DABROWSKI, 2001).

As forças envolvidas na adsorção incluem forças de Van der Waals (dispersão e repulsão) ou interações eletrostáticas entre as moléculas do adsorvato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física, ou fisissorção, apresenta como característica moléculas fracamente ligadas à superfície e calores de adsorção baixos, permite ainda a

formação de camadas moleculares sobrepostas. A contribuição das forças de Van der Waals apresentam importância significativa em processos cujos adsorventes utilizados são zeólitas ou derivados de zeólitas, apresentando estrutura iônica (RUTHVEN, 1984).

A adsorção química, ou quimissorção, apresenta envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o material adsorvente, havendo a transferência de elétrons, configurando equivalência às ligações químicas (INGLEZAKIS, 2006).

Tabela 1- Diferenças entre Quimissorção e Fisissorção.

	Quimissorção	Fisissorção
Faixa de Temperatura em que a Adsorção ocorre	Ilimitada, no entanto uma determinada molécula poder ser efetivamente adsorvida apenas sobre uma escala pequena	Abaixo ou próximo aos ponto de ebulição da substância ou composto
Entalpia de adsorção	Ampla gama, relacionada à força da ligação química- 40 a 800 kJ.mol ⁻¹	Relacionada a fatores como massa molecular e polaridade. Aproximada ao calor de liquefação
Natureza da adsorção	Muitas vezes dissociativa e pode ser irreversível	Indissociativa e reversível
Saturação de adsorção	Limitada a uma monocamada	Captação possível em multicamadas é possível e
Cinética de adsorção	Muito variável, muitas vezes e um processo ativado	Ocorre de forma rápida e processo não ativado

Fonte: Adaptado de INGLEZAKIS (2006)

A adsorção de várias substâncias em sólidos adsorventes se dá com base na área superficial livre, e pelos fundamentos da Termodinâmica, a energia deve diminuir após a captação das substâncias que antes estavam livres no meio (INGLEZAKIS, 2006).

A propriedade mais importante para escolha de materiais para adsorção é a estrutura do poro: tamanho, forma e número total de poros. Isso devido ao fato das moléculas adsorptivas se transportarem através dos poros (RUTHVEN, 1984).

As estruturas porosas são divididas em três categorias quanto ao tamanho dos poros, categorias já utilizadas desde a década de 90 e que são utilizadas desde então: As estruturas microporosas apresentam poros com aberturas inferiores ou iguais a 2 nanômetros (2×10^{-9} m); As estruturas mesoporosas apresentam abertura de poros na faixa maior que 2 e menor ou igual que 50 nanômetros; Enquanto as estruturas macroporosas apresentam poros com aberturas acima de 50 nanômetros

(CARTLIDGE et al., 1989) (CORMA,1994)(ROSI, 2003)(INGLEZAKIS, 2006)(SHEN et al., 2018).

A Tabela 2 apresenta os marcos que se configuraram como importantes quanto ao estudo da história da adsorção.

Tabela 2- Principais fatos para a História da Adsorção.

DATA	RESPONSÁVEL/IS PELA DESCOBERTA	SIGNIFICÂNCIA
3750 a.C	Povos Egípcio e Sumério	Uso de carvão vegetal para reduzir Cobre, Zinco e Estanho para fabricar Bronze
1550 a.C	Povo Egípcio	Aplicação de Carvão Vegetal para fins medicinais e na técnica de mumificação (absorção de vapores odoríferos)
460 a.C	Hipócrates e Plínio	Introduziu o uso de Carvão vegetal no tratamento de doenças, dentre elas Epilepsia, Clorose e Antraz
460 a.C	Povo Fenício	Primeiro registro de uso do Carvão para purificação de água visando a potabilidade
157 d.C	Claudius Galen	Introduziu o uso de Carvão animal no tratamento de doenças
1773	Scheele	Realizaram experimentos de captação de gases por Carvão e Argilas de diversas fontes (grifo nosso)
1777	Fontana	
1786	Lowitz	Uso de Carvão para descoloração de Ácido Tartárico
1793	Kehl	Discutiu a utilidade do Carvão vegetal para a remoção de odores de Úlceras gangrenosas e uso de Carvão animal para descoloração do Açúcar
1794		Carvão foi utilizado nas indústrias de Açúcar na Inglaterra como agente descolorante dos xaropes de Açúcar
1814	De Saussure	Realizou estudos sistemáticos de adsorção de diversos gases em substâncias porosas como espuma do mar, cortiça, carvão e amianto. Descobriu o caráter exotérmico da adsorção.
1879	Kayser	Introduziu os termos adsorção, isoterma e curva isotérmica. Desenvolveu alguns conceitos teóricos que se tornaram bases da teoria de adsorção monomolecular
1881	Chapius	Realizou as primeiras medidas calorimétricas de geração de calor durante umedecimento de Carbono por líquidos
1901	Von Ostreyko	Realizou a base para o desenvolvimento

		comercial de carvões ativados através de processos de incorporação de metais em materiais carbonáceos
1903	Tswett	Descobriu o processo de adsorção seletiva a partir da separação de clorofila por Sílica. Introduziu o termo Cromatografia de adsorção em coluna sólido-líquido, originando um novo campo da Ciência de Superfície
1904	Dewar	Descobriu a adsorção seletiva do Oxigênio a partir de sua mistura com Nitrogênio, durante a purificação de ar por Carvão
1909	McBain	Propôs o termo absorção para determinar processo mais lento de retenção de Hidrogênio por Carbono do que adsorção. Propôs o termo sorção como abrangente para Adsorção e Absorção.
1911		É fundada a fábrica NORIT em Amsterdã, a qual é atualmente um dos maiores fabricantes de Carvões Ativados.
1915	Zelinsky	Foi o primeiro a sugerir e aplicar o uso de Carvão ativado como adsorvente para gases
1941	Martin e Synger	Introduziu a prática de laboratório de Cromatografia de partição sólido-líquido em colunas e em placas
1956	Barrer e Breck	Desenvolveram o método de síntese de zeólitas sintéticas. Em consequência disso, a Linde inicia a produção das mesmas em escala comercial.

Fonte: Adaptado de Dabrowski (2001)

3.3 Estruturas Metalorgânicas

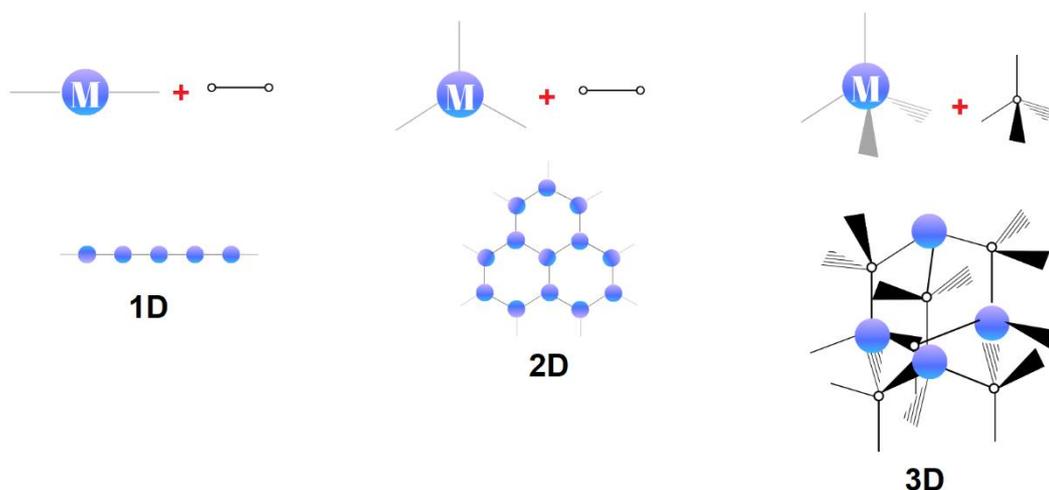
3.3.1 Definição

As estruturas Metalorgânicas compõem uma classe de materiais porosos híbridos caracterizados por apresentarem configuração em redes formadas por ligantes orgânicos e íons metálicos (inorgânicos), formando entre si ligações fortes. Os ligantes orgânicos precisam apresentar disponibilidade para modificações por meio de síntese orgânica, e por fim, essas estruturas precisam ser geometricamente bem definidas, fator este que influencia em sua cristalinidade (PARK et al., 2006) (STOCK e BISWAS, 2012).

As estruturas metalorgânicas surgiram na década de 60 como uma extensa classe de materiais cristalinos com alta porosidade. Wells apresentou o conceito de estruturas cristalinas metálicas, onde íons metálicos utilizavam espaçadores para ligarem-se entre si, da mesma forma que as moléculas orgânicas multidentadas presentes nos polímeros de coordenação (WELLS, 1954).

As estruturas metalorgânicas são compostas por unidades básicas de construção, as SBUs (do inglês: Secondary Building Unitary). Essas SBUs são formadas por ligantes orgânicos e agrupamentos metálicos que servem como articulações. As dimensões da estrutura metalorgânica se dá conforme o tipo de ligante e geometria do metal que a compõe, conforme observado na Figura 1 (SAFAEI et al., 2019) (STOCK e BISWAS, 2011).

Figura 1 – Formação das Estruturas Metalorgânicas.



Fonte: Adaptado de Sharmin e Zafar (2016)

Ainda na década de 60, Kinoshita et al. (1959) descreveu a estrutura de um composto de cobre com adiponitrila e ânions nitrato, mas não apresentou nenhuma discussão acerca da porosidade do material.

Por volta da década de 90 apresentou-se maior interesse na área, onde, em 1989, a partir do trabalho de Hoskins e Robson sobre redes poliméricas constituídas por segmentos tridimensionais com unidades de conexão tipo haste, esta classe de materiais foi “redescoberta”, em especial o composto $\{\text{CuI}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CN})_4]\}_n^{n+7}$ evidenciando o seu potencial na Catálise, embora não tenham realizado nenhum estudo (HOSKINS e ROBSON, 1989).

Essas estruturas porosas podem apresentar até 90% de poros, em sua maioria são insolúveis em água, e apresentam alta estabilidade térmica e química. Em sua maior parte, apresentam grandes áreas de superfície, algumas se estendendo à 6.000 m²/g, suas funcionalidades dependem também do tamanho e aspectos dos ligantes orgânicos (BUTOVA et al., 2016).

Essas qualidades fazem das MOFs focos de interesse para aplicações em processos adsorventes, armazenamento de gases, catálise, aplicações na biomedicina, dentre outras que serão exemplificadas posteriormente.

As MOFs apresentam topologias diversificadas, podendo apresentar-se como materiais que variam suas estruturas de unidimensionais à tridimensionais, conforme geometria dos metais e ligantes utilizados. As estruturas obtidas derivam em sua maioria de minerais naturais, como é o caso das zeólitas, aluminossilicatos formados por Silício, Oxigênio e Alumínio, ligados entre si apresentando geometria tetraédrica (KHAN et al., 2013).

Devido sua composição híbrida, diversos tipos de MOFs podem ser sintetizados, apresentando características diversas, desde a abertura dos poros, estabilidade térmica e química até cristalinidade e porosidade (MAURIN et al., 2017).

A sigla MOF se tornou um termo genérico para uma ampla categoria de estruturas, as quais eram anteriormente denominadas IRMOFs (para MOFs isorreticulares), MMOFs (para MOFs microporosas) e PCP (para polímeros de coordenação porosa). A nomenclatura das MOFs mantém-se semelhante às das zeólitas, sendo composta por uma sigla de três letras e uma numeração, como exemplo a sigla MIL (do inglês Materials of Institute Lavoisier) é utilizada para denominar as MOFs sintetizadas pelo Instituto Lavoisier ou a sigla ZIF denominam as MOFs que apresentam como ligantes orgânicos derivados do Imidazol (C₃H₄N₂) (FÉREY, 2008).

Os ligantes orgânicos utilizados nas sínteses das MOFs podem ser catiônicos, aniônicos ou eletricamente neutros. Os ligantes neutros são comumente utilizados para síntese de MOFs com estruturas tridimensionais (3D), enquanto os ligantes aniônicos apresentam a capacidade de agregar íons metálicos em agrupamentos e formam assim estruturas mais estáveis. Ligantes catiônicos são pouco utilizados por apresentarem baixa afinidade aos íons metálicos que são necessários para formar a estrutura metalorgânica (FÉREY, 2008).

Além do tipo de ligante utilizado, pequenas alterações na temperatura, pH, agitação ou solventes utilizados permitem a obtenção de uma estrutura metalorgânica diferente da desejada.

As pesquisas para obtenção de novas MOFs ou novos métodos de obtenção cresceram exponencialmente nos últimos anos. Na CCDC (do inglês: Cambridge Crystallographic Data Centre), uma base de dados estrutural de Cambridge, uma realização da Comunidade onde, em mais de 50 anos os cristalografistas compartilham os resultados de estruturas cristalinas, contava 20 estruturas metalorgânicas disponíveis em 1960 e agora, 90.893 (Cambridge Structural Database, 2019).

3.3.2 Sínteses de Estruturas Metalorgânicas

3.3.2.1 Sínteses Hidrotérmicas e Solvotérmicas

As sínteses hidrotérmicas e solvotérmicas incluem diversas técnicas em que são utilizadas alta temperatura e pressão, dentre elas, o uso de autoclaves seladas. As sínteses hidrotérmicas apresentam como solvente a água destilada ou deionizada, enquanto as sínteses solvotérmicas utilizam os demais solventes, dentre eles Etanol, Metanol, Dimetilformamida, dentre outros (STOCK e BISWAS, 2012).

Além de métodos puramente hidrotérmicos ou solvotérmicos são relatadas na literatura sínteses de MOFs que utilizam água e outro solvente simultaneamente. Ao utilizar métodos hidrotérmicos há o aumento da solubilidade dos reagentes tornando a reação possível em temperaturas mais amenas (SÁNCHEZ-LAÍNEZ et al., 2016).

3.3.2.2 Sínteses Inotérmicas

Nas sínteses ionotérmicas, líquidos iônicos ou misturas eutéicas são usados como solventes. Os líquidos iônicos são uma classe de solventes orgânicos com alta polaridade e estrutura pré-organizada. São compostos essencialmente com íons, são fluidos a temperaturas ambiente ($T < 100^{\circ}\text{C}$).

Os líquidos iônicos apresentam menor pressão de vapor do que aquela gerada nos métodos solvotérmicos, porém, esses reagentes apresentam maior toxicidade que os reagentes utilizados nos métodos solvotérmicos. Apresentam alta

estabilidade térmica e são solvatados facilmente. Os Líquidos iônicos podem atuar também como direcionadores de estruturas e podem ser reciclados (STOCK e BISWAS, 2012).

As misturas eutéicas são formadas por dois ou mais compostos que apresentam o menor ponto de fusão quando comparados aos demais reagentes que serão utilizados no processo de síntese. Não apresentam grande reatividade para água, quando comparadas aos líquidos iônicos, como também apresentam maior facilidade em sua preparação (STOCK e BISWAS, 2012).

3.3.2.3 Sínteses assistidas por Micro-Ondas e Ultrassons

O crescimento contínuo das pesquisas direcionadas à síntese das MOFs gerou a busca por métodos que propusessem uma melhor eficiência na obtenção desses materiais. As sínteses assistidas por micro-ondas e ultrassons apresentaram-se como solução para redução do tamanho de partículas em condições leves de temperatura e tempo de síntese (VAITSIS et al., 2019).

São rotas de sínteses rápidas, de baixo custo e por apresentarem uma cinética rápida não apresentam utilização de aquecimento elétrico, banhos de óleo ou demais tipos de aquecimento (VAITSIS et al., 2019).

O aquecimento por micro-ondas pode ser realizado através da irradiação eletromagnética com o momento dipolo das moléculas, realizando giros nos momentos dipolos visando alinhá-los com o campo elétrico alternado das micro-ondas (VAKILI et al., 2018).

3.3.2.4 Sínteses Mecanoquímicas

As sínteses por vias mecanoquímicas apresentam-se como parâmetro dentro do conceito de Química verde, por apresentar aspectos que busquem a metodologia mais limpa, segura e eficiente. As transformações químicas são dadas por meio de moagens, sem a necessidade de dissolução em massa de reagentes, ou pouca utilização de solvente (FRISCIC et al., 2017).

Um dos métodos mais utilizados nessa síntese é o moinho de esferas, ou moinho de bolas, pois apresenta como vantagem um meio fechado, não sendo suscetível à uma gama de fatores ambientais como é o caso da moagem manual. A

velocidade de moagem deve ser específica para o tipo de síntese, visando otimizar o tempo de síntese (MIAO e SUSLICK, 2018).

3.3.2.5 Sínteses por Microemulsões

As sínteses por microemulsões consistem em realizar dissoluções de dois ou mais reagentes para posteriormente adicionar os demais reagentes necessários. Sínteses de MOFs utilizando Microemulsões são relatadas na literatura, dentre estas estruturas zeolíticas imidazoladas (ZIFs), ZIF-8 e ZIF-67 (SUN et al., 2016).

A síntese por microemulsões destas duas ZIFs anteriormente mencionadas ocasionou na obtenção das estruturas apresentando uma distribuição uniforme do tamanho de partícula e cristais nanométricos, além de apresentarem áreas superficiais e volume dos poros maiores do que as obtidas por meio de sínteses hidrotérmicas ou solvotérmicas (utilizando o metanol) (SUN et al., 2016).

3.3.2.6 Sínteses Eletroquímicas

As sínteses eletroquímicas de MOFs apresentam como vantagens a redução drástica do tempo de reação e dos requisitos necessários para a reação. Porém, são realizadas em atmosfera de Nitrogênio (N_2) e utilizando sistemas de pouca condutividade elétrica. A utilização desse tipo de síntese para obtenção de MOFs ao ar, pressão e temperaturas ambientes é visto ainda como um desafio (SCHÄFER et al., 2016) (YAN et al., 2017).

Comparada com as sínteses tradicionais, a síntese eletroquímica apresenta diversas vantagens, dentre elas o fácil controle do processo, a realização de reação em condições brandas e por ser uma “síntese verde” (YAN et al., 2017).

3.3.2.7 Sínteses por Difusão

Nas sínteses por difusão realiza-se transportes por meio de fase de vapor livre de direcionadores para funcionalizar ou obter as estruturas metalorgânicas. Por meio do processo de difusão pode-se obter simultaneamente a membrana/filme contendo a estrutura metalorgânica, utilizando um substrato cerâmico ou de nylon como suporte (YAO et al., 2011).

Tais sínteses também são utilizadas para obtenção de filmes, como é o caso dos filmes de ZIF-8 obtidos pelo grupo de Yao (2011).

3.3.2.8 Sínteses por Fluxo Contínuo

As sínteses por fluxo contínuo baseiam-se na utilização de bombeamento simultâneo das soluções precursoras separadamente, por meio de bombas que utilizam fluxos comercialmente disponíveis. É realizada a unificação das soluções precursoras em reatores de fluxo com bobinas conectadas em série (RUBIO-MARTINEZ et al., 2017).

Por meio desse método de síntese é possível a obtenção em uma escala maior das estruturas metalorgânicas.

3.3.2.9 Sínteses *Spray-Drying*

As denominadas sínteses *Spray-Drying* apresentam-se como um método de baixo custo, rápido e eficiente para a síntese de estruturas metalorgânicas manométricas. Resulta em estruturas robustas e que após desmontagem com auxílio de ultra-sons podem ser destinadas às suas aplicações pré-estabelecidas (GARZÓN-TOVAR et al., 2016).

O processo de secagem por pulverização, ou *Spray-Drying* tem sido um método bem estabelecido. A ideia básica deste método é produzir dispersos de pó em líquido ou uma pasta que é rapidamente evaporada com um gás quente, permitindo assim a obtenção de ZIFs na forma de pó (RUBIO-MARTINEZ et al., 2017).

Além das sínteses das estruturas metalorgânicas, essa técnica permite a síntese de outros materiais, dentre eles a sílica, nanotubos de carbono e cristais orgânicos (RUBIO-MARTINEZ et al., 2017).

3.3.3 Aplicação de Estruturas Metalorgânicas na Remoção de Óleo

A utilização de estruturas metalorgânicas em processos de remoção de óleo de meios aquosos vem crescendo exponencialmente nos últimos anos, seja em sua forma primária de obtenção, por modificação ou em membranas.

Estruturas metalorgânicas fluorada são MOFs altamente porosos e hidrofóbicos com afinidade aos hidrocarbonetos presentes nos óleos. Yang et al. (2011) relata a eficiência destes materiais na remoção de poluentes orgânicos provenientes dos derrames oleosos provenientes de armazenamentos e transportes de óleos e derivados do petróleo.

As estruturas metalorgânicas se configuram como adsorventes em potencial para remoção de metais pesados, corantes, óleos e graxas. Hasan e Jung (2015) relatam a aplicação de diversas MOFs no tratamento de efluentes diversos, dentre elas MIL-53, MIL-100, MIL-101, UIO-66, ZIF-8 e MOF-235.

A estrutura metalorgânica de Cobre, HKUST-1, foi utilizada para a remoção de gotículas de óleo da água. Lin et al. (2014) relata que a aplicação da HKUST-1 apresenta elevada capacidade de remoção de óleo, sendo seis vezes maior que a do carbono ativado comercial, apresentando ainda regeneração em até cinco ciclos constantes.

Sann et al. (2018) relata a utilização de sacos de chá contendo ZIF-8 na remoção de óleo da superfície. A ZIF utilizada configura-se como um material poroso altamente hidrofóbico com capacidade de reuso em separações óleo/água igual a 20 ciclos.

Gao et al. (2019) relata a formulação de uma estratégia universal para obtenção de estruturas metalorgânicas super hidrofóbicas/super oleofílicas a partir de reações de MOFs com octadecilamina. Um dos compostos sintetizados, SMIL-101 (CR) apresentou maior potencial na separação óleo/água, além de configurar-se como material eficiente na separação de clorofórmio, tolueno, éter de petróleo e n-hexano.

Cao et al. (2017) relata a utilização da MOF UIO-66 modificada com Poliacido Acrílico (PAA) para fabricação de membrana por processo de auto-montagem assistida por vácuo. As membranas obtidas exibiram alta eficiência na separação óleo/água devido a alta capacidade de adsorção de água e alta rugosidade superficial.

A utilização das estruturas metalorgânicas na produção de aerogéis também é relatada na literatura. Aerogéis funcionais tridimensionais macroscópicos apresentam amplas aplicações nos campos energéticos e ambientais. A obtenção de aerogéis baseados em MOFs ainda é um desafio para a comunidade científica. Mao et al. (2019) apresentou pela primeira vez uma estratégia geral para a

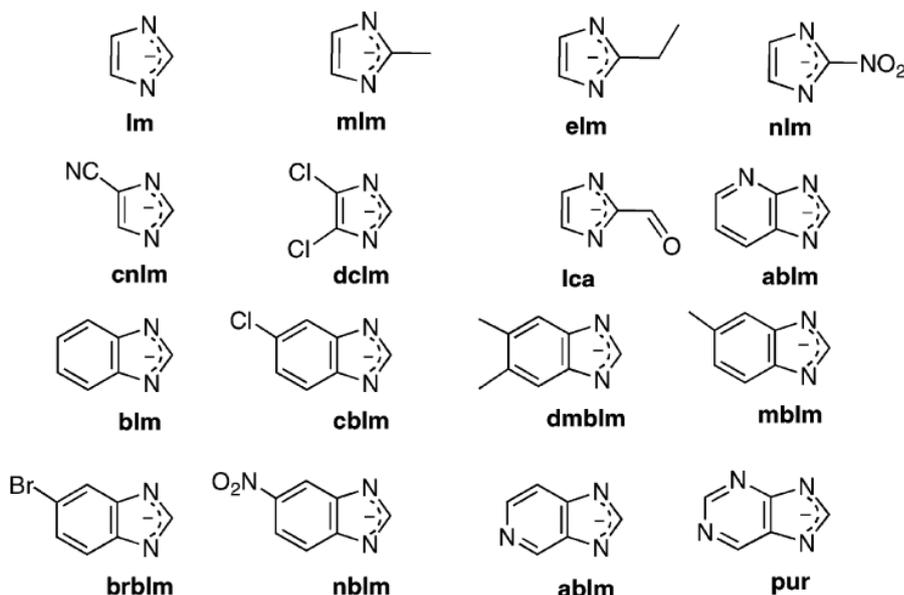
fabricação de Hidrogel híbrido reduzido de ZIF-8 e Óxido de Grafeno, o qual apresenta funcionalidade para a remediação personalizada de água.

3.4 Estruturas Zeolíticas Imidazoladas

As Estruturas Zeolíticas Imidazoladas compõem uma subclasse das MOFs. As ZIFs são compostos híbridos que apresentam sua estrutura ligantes orgânicos derivados do Imidazol vinculados à centros inorgânicos metálicos (PARK et al., 2006) (BENNETT et al., 2011b).

A Figura 2 apresenta os principais derivados do Imidazol utilizados nas sínteses das ZIFs.

Figura 2- Principais ligantes orgânicos utilizados nas sínteses das ZIFs.

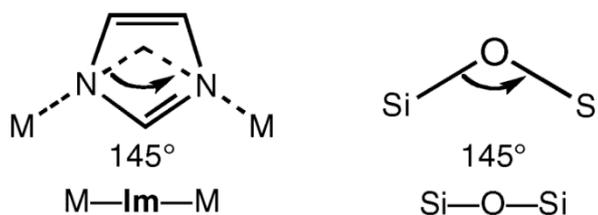


Fonte: PHAN et al. (2010)

As ZIFs apresentam estruturas tridimensionais e exibem redes de construção análogas às observadas nas zeólitas, apresentando ângulos de ligação semelhantes (em torno de 145°). Estas redes são constituídas por unidades básicas de construção, as SBUS, apresentando como divergência que as SBUs das zeólitas apresentam tetraedros de Silício e Oxigênio (PHAN et al., 2010) (BENNETT et al., 2011b).

A Figura 3 apresenta a semelhança entre o ângulo das ZIFs e o presente nas Zeólitas.

Figura 3- Semelhança dos ângulos das ligações das ZIFs e das Zeólitas.



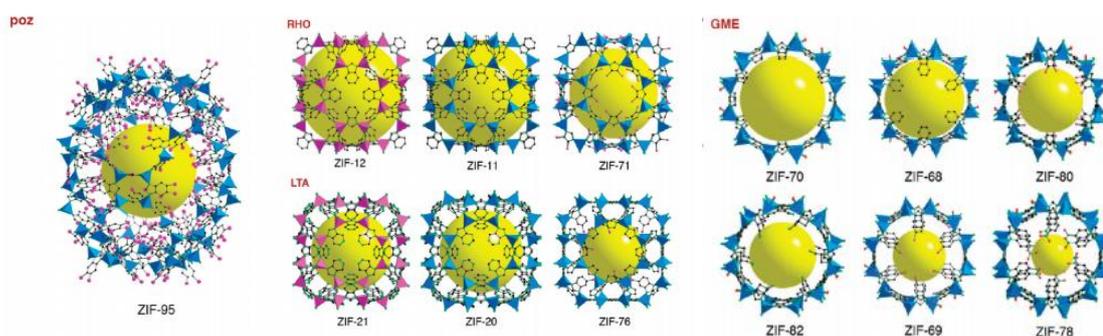
Fonte: PHAN et al. (2010)

As ZIFs podem ser obtidas através de sínteses solvotérmicas, ao contrário das zeólitas que são obtidas por processo hidrotérmico (PARK et al., 2006). Utilizando sal do metal hidratado, o solvente e o ligante derivado do imidazol, diversas ZIFs são reportadas na literatura: ZIF-8 utilizando 2-metilimidazol e DMF ou Metanol (LEE et al., 2015), ZIF-67 utilizando Etilimidazol e DMF, ZIF-93 e ZIF-8 utilizando derivados do Imidazol (CMIM) (LIU et al., 2014).

Sínteses hidrotérmicas são relatadas para a ZIF-8 (PAN et al., 2011) e ZIF-67 (QIAN et al., 2012), como também a utilização de licores-mãe para obtenção de ZIF-7,-8,-67 e L (SAHIN et al., 2018). Algumas sínteses hidrotérmicas requerem tempo de envelhecimento de 24 horas, como é o caso da ZIF-8 sintetizada pelo grupo de Liu (LIU et al., 2018).

As morfologias das ZIFs variam conforme os reagentes utilizados, sendo descritas na literatura ZIFs apresentando morfologias Sodalita (SOD), Linde Type A (LTA), Gmelinita (GMA), Analcima (ANA), dentre outras (PHAN et al., 2010), conforme apresentadas na Figura 4.

Figura 4- Morfologias de algumas ZIFs.



Fonte: PHAN et al. (2010)

Devido as ZIFs apresentarem alta estabilidade térmica e química, diversas aplicações vêm sendo estudadas recentemente, destacando-se a ZIF-8 e ZIF-67. Por serem bons adsorventes, as ZIFS são aplicadas em diversos processos de tratamento de água, dentre eles: remoção de corantes, remoção de metais pesados e remoção de óleo.

Diversas ZIFs são reportadas na literatura como adsorventes em processos de corantes, dentre elas: ZIF-8 na remoção de Vermelho Congo (JI et al., 2019), Alaranjado de Metila e Azul de Metileno (TRAN et al., 2019), e Verde Malaquita (KHOSHNAMVAND et al., 2019); ZIF-8 dopado com ferro na remoção de Rodamina B (THANH et al., 2017); ZIF-8 e ZIF-67 carbonizados para remoção de Rodamina B (ZHANG et al., 2018); ZIF-67 na remoção de Alaranjado de Metila, Laranja II e Acriflavine (DU et al., 2019); Aerogel de ZIF-67 na remoção de Alaranjado de metila e Violeta Cristal (YANG et al., 2018); ZIFs-7,8,9 e 67 na remoção de Vermelho Roselle (LI et al., 2018).

Na remoção de metais pesados, destacam-se na literatura as seguintes aplicações: ZIF-67 na remoção de Cromo (VI) (LI et al., 2015); ZIF-8 na remoção de Cobre (II) (ZHANG et al., 2016) e Cromo (VI) (SHAHRAK et al., 2017), Filmes nanofibrosos de ZIF-8 na remoção de Cromo (VI) (WANG et al., 2017); ZIF-8 e ZIF-67 na remoção de Cobre (II) e Chumbo (II) (HUANG et al., 2018) e aerogel de ZIF-8 e celulose para remoção de Cromo (IV) (BO et al., 2018).

Quanto à remoção de óleo de efluentes, alguns materiais contendo ZIFs são reportados: ZIF-8 utilizado na remoção de óleo de emulsão óleo/água (LIN et al., 2016), Espuma de ZIF-8 carbonizada altamente hidrofóbico para captação de óleo (KIM et al., 2017), ZIF-8 em forma de pó, para remoção de óleo de água (PAN et al., 2011), Esponja de ZIF-67 para remoção de óleo (ZHANG et al., 2019) e ZIF-90 obtido com utilização de Pentafluoroanilina como ligante orgânico, em espuma de Polidopamina modificada, na remoção de óleo (LIU e HUANG, 2018).

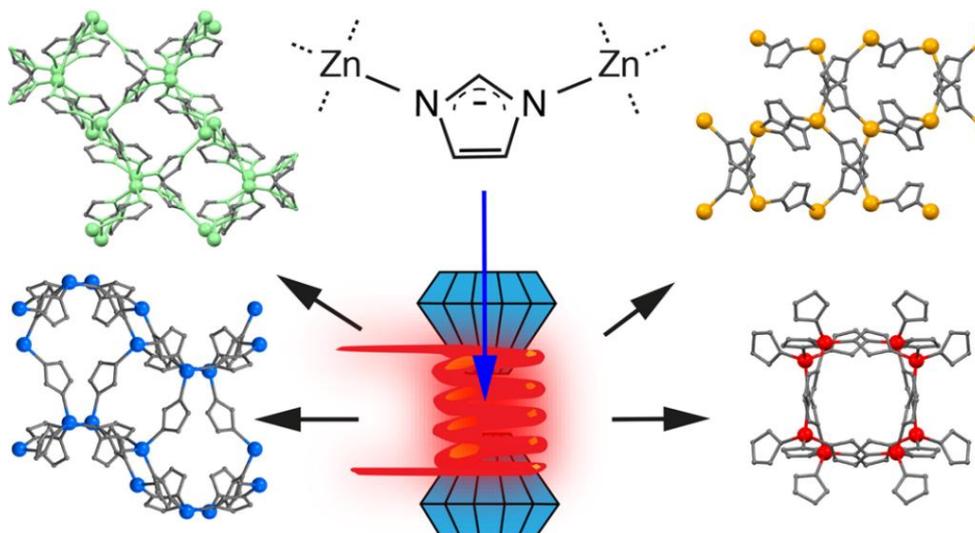
3.5 Polimorfismo

Polimorfismo pode ser compreendido como a capacidade de uma substância sólida existir em diferentes formas ou estruturas cristalinas com diferentes propriedades, mas com a mesma estequiometria e mesma fórmula química. Tal

fenômeno pode ser observado em compostos orgânicos, inorgânicos e híbridos (GENTILI et al., 2019).

Como a estrutura cristalina influencia em propriedades funcionais, estruturas polimorfas podem apresentar características diferentes (conforme Figura 5) e conseqüentemente, capacidades em aplicações divergentes (GENTILI et al., 2019).

Figura 5- Diferentes morfologias de ZIFs polimorfas.



Fonte: WIDMER et al. (2019)

Devido à dificuldade no controle de qual das formas polimorfas é obtida, uma vez que na maioria dos casos, ambas coexistem, o polimorfismo muitas vezes foi considerado um problema conduzindo ao desuso de algumas substâncias polimorfas (GENTILI et al., 2019).

Em estudos recentes foi comprovado que estruturas polimorfas apresentam oportunidades promissoras quando se faz uso das mesmas. Um exemplo é da classe das estruturas metalorgânica (BOLLA e MYERSON, 2018).

Tratam-se de duas estruturas zeolíticas imizadoladas polimorfas: A ZIF-4 e a ZIF-zni. Apresentando como composição química o Imidazol ($C_3H_4N_2$) ligado a átomos de Zinco (Zn^{2+}) pelos Nitrogênio (ZHOU et al., 2018).

A utilização de estruturas zeolíticas para a remoção de óleo de efluentes aquáticos vem sendo amplamente estudada, porém algumas ZIFs ainda são pouco estudadas para essa aplicação, como é o caso da ZIF-zni.

A aplicação da ZIF-zni nesta pesquisa apresenta relevância no âmbito acadêmico visto que é a primeira aplicação desta estrutura zeolítica em processo de adsorção visando remoção de óleos em meios aquosos.

Compósitos à base de grafeno e ZIF-8 (GU et al., 2019) (JAYARAMULU et al. 2016), esponja de melanina revestida com ZIF-67 (ZHANG et al., 2019), esponja superoleofílica de Melanina revestida com ZIF-L (CAO et al., 2020) e malha revestida com ZIF-L (ZHANG et al., 2019) são tipos de aplicações relatadas na literatura. Até o momento a ZIF-zni apresenta apenas uma aplicação relatada na literatura, como cápsulas para enzimas (NASERI et al., 2018).

3.6 Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-4

A estrutura zeolítica imidazolada ZIF-4 é um composto híbrido obtido a partir de síntese solvotérmica do Nitrato de Zinco Hexaidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e Imidazol ($C_3H_4N_2$) em meio a Dimetilformamida (C_3H_7NO) (PARK et al., 2006) ou em meio ao líquido iônico 1-butil-3-metilimidazol (HOVESTADT et al., 2018). Tal estrutura zeolítica apresenta em sua composição unidades básicas de construção, SBUs, formadas por um anel de Carbonos e Nitrogênios, provindo do Imidazol, ligado à dois átomos de Zinco pelos Nitrogênios que o compõem.

A ZIF-4 apresenta em torno de 50% de porosidade, topologia do tipo CAG e cristais ortorrômbicos (TAN et al., 2010). Tais características fazem da ZIF-4 um potencial adsorvente para aplicações diversas.

Dentre as aplicações da ZIF-4, destacam-se a separação de misturas de olefinas e parafinas gasosas (HOVESTADT et al., 2018), separação de misturas de etileno/etano e propileno/propano (HARTMANN et al., 2015), Aplicação como supercapacitor (CHUL et al., 2019).

A Figura 6 apresenta a topologia de rede e a Unidade básica de construção (SBU- do Inglês: Secondary Building Unit) da ZIF-4.

Figura 6- Redes e SBU da ZIF-4.



Fonte: Ryder et al. (2014)

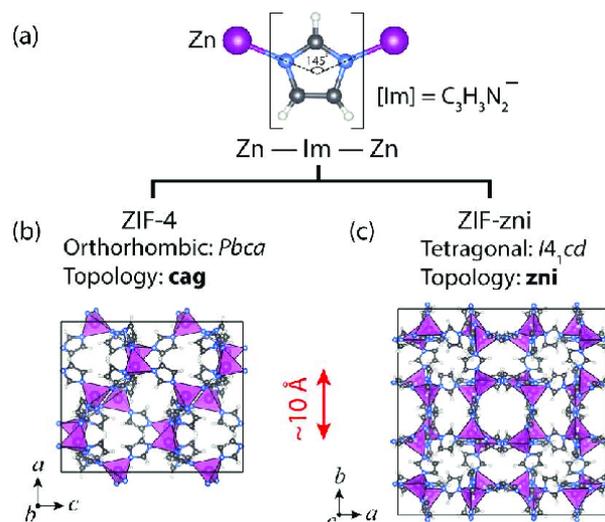
3.7 Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni

A estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni é uma fase polimorfa à ZIF-4 e existem raros trabalhos publicados na literatura. Devido ser uma estrutura polimorfa de fase densa, o valor da sua área superficial é baixo o que dificulta resultados satisfatórios em alguns processos.

A Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni apresenta cerca de 35% de porosidade, e valor de área superficial específica baixo. É uma estrutura cristalina do tipo tetragonal e topologia ZNI (Figura 7).

A Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni pode ser obtida a partir da ZIF-4 através de um processo de amorfização à 300 °C e posterior cristalização à 400 °C, por mecanossíntese (BENNETT et al., 2011a), por indução de pressão reversível (BENNETT et al., 2011b), ou por síntese solvotérmica em meio a Metanol (GARGIA et al., 2014) (FAIREN-JIMENEZ e TIAN, 2017).

Figura 7 - SBU da ZIF-4 e ZIF-zni seguida das estruturas de rede.



Fonte: TAN et al. (2015)

A Tabela 3 apresenta as principais diferenças entre as Estruturas Zeolíticas Imidazoladas ZIF-4 e a ZIF-zni.

Tabela 3 - Características das Estruturas Zeolíticas Imidazoladas ZIF-4 e ZIF-zni.

Características	ZIF-4	ZIF-zni	Referência
Parâmetros de Célula	15,423Å, 15,404Å e 18,438Å	17.984Å, 17.984Å e 18.0547 Å	(LEWIS et al., 2009)
Área superficial	300 m ² .g ⁻¹	4 m ² .g ⁻¹	(WU et al., 2015)
Topologia da Estrutura	Cag	Zni	(TAN et al., 2010)
Espaço de Grupo do Cristal	Pbca (Ortorrômico)	I4 ₁ cd (Tetragonal)	(TAN et al., 2010)
Densidade	1,22 g.cm ³	1,56 g.cm ³	(TAN et al., 2010)
Porosidade	50,9 %	36,9 %	(TAN et al., 2010)
Volume molar	165 cm ³ .mol ⁻¹ de Metal	135,9 cm ³ .mol ⁻¹ de Metal	(WU et al., 2015)

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

A seleção do método de síntese da ZIF-zni deu preferência à síntese que se configura como verde: método de síntese solvotérmica com o solvente menos tóxico, tempo de síntese e consumo de energia menor e melhor reprodutibilidade (GARGIA et al., 2014) (FAIREN-JIMENEZ e TIAN, 2017).

A seleção da aplicação se deu conforme resultados de alguns ensaios preliminares: ZIF-zni na remoção de Azul BF-5G, Rodamina B e óleo de emulsão óleo/água conforme resultados apresentados na literatura, sendo então selecionada a remoção de óleo de emulsão óleo/água em sistema de banho finito (RODRIGUES et al., 2019) (SILVA et al., 2019) (TOMAZ et al., 2018).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

- Nitrato de Zinco Hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (Acros Organics)
- Imidazol ($C_3H_4N_2$) (Sigma Aldrich)
- Álcool Metílico (CH_3OH), (Anidrol)
- Óleo lubrificante LJ SAE 40 Lubrax Petrobras
- Vidrarias: Erlenmeyer, Becker, proveta, pipeta graduada, vidro de relógio
- Agitador magnético, shaker (Biotech International)
- Balança analítica (Marte – AI 200 C)
- Centrífuga Cole Parmer 17250-10
- Agitador/Aquecedor (KS 4000 CONTROL- IKA)
- Estufa (Fanem – 315 SE)
- Espectrofotômetro de UV – Visível (Pro Analise, UV- 1600)

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação da Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni

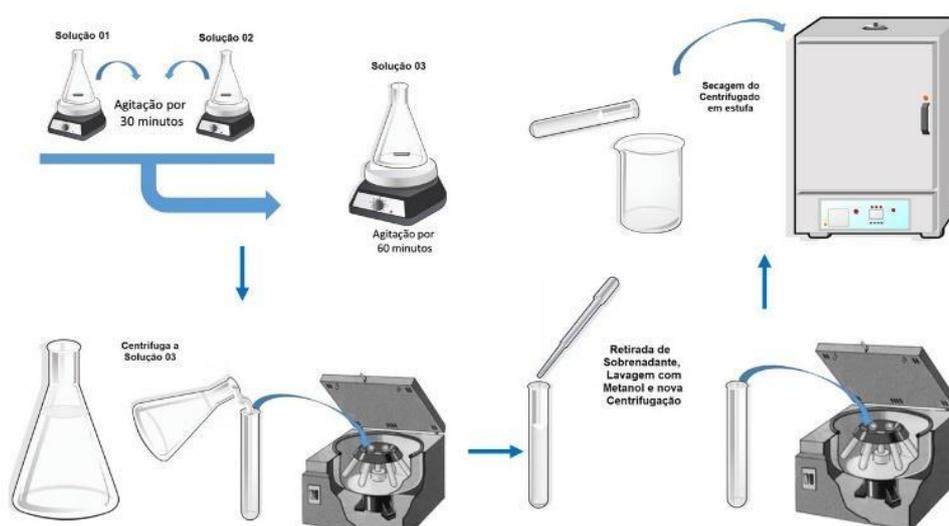
A síntese utilizada para a obtenção da ZIF foi adaptada da literatura (GARGIA et al., 2014) (FAIREN-JIMENEZ e TIAN, 2017). Adicionou-se à um erlenmeyer 1,47g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à 100 mL de Metanol (CH_3OH) denominou-se solução 01. Paralelamente houve o preparo da solução 02, onde adicionou 3,25 g de Imidazol ($C_3H_4N_2$) à 100 mL de Metanol (CH_3OH). Após 30 minutos de agitação de ambas as soluções em agitador magnético IKAC-MAG HS 7, adicionou-se a solução 02 à solução 01, permanecendo em agitação por 01 hora.

Após o tempo de agitação, a solução obtida denominada como solução 03 passou por um processo de lavagem: efetuou-se a centrifugação da solução 03, por 15 minutos, após centrifugação houve a retirada do sobrenadante.

Após três repetições do procedimento de lavagem mencionado, coletou-se o material das cubetas e transferiu-o para um becker de vidro, o qual foi conduzido à estufa por 24 horas à 60°C.

A Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni sintetizada apresenta a seguinte composição molar: 1 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 10 $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$: 1019 CH_3OH . Na Figura 8 está apresentado o esquema do procedimento para obtenção da Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni.

Figura 8 – Ilustração do procedimento de síntese da ZIF-zni



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

4.2.2 Preparação das emulsões óleo/água

As emulsões óleo/água foram preparadas utilizando óleo lubrificante mineral LJ SAE 40 Lubrax e um shaker. Na Tabela 4 estão apresentadas as características do óleo utilizado, dentre elas a densidade e a viscosidade cinemática.

A densidade da amostra foi determinada a 29,5 °C com um densitômetro digital Anton Paar, modelo 30px. Uma alíquota de 2 mL de óleo lubrificante foi adicionada ao densímetro e o resultado foi registrado. As medições de viscosidade foram realizadas com óleo lubrificante usando o viscosímetro Brookfield DV-II Pro (rotacional).

Tabela 4 - Características do óleo utilizado para produção das emulsões.

Característica	Método	Especificação
Aparência em 30°C	Visual	Líquido Transparente
Densidade em 29.5 °C, g.mL ⁻¹	IS 1115-86 P: 32	0.8833
Viscosidade Cinemática em 40°C, cSt.	IS 1115-86 P: 25	168

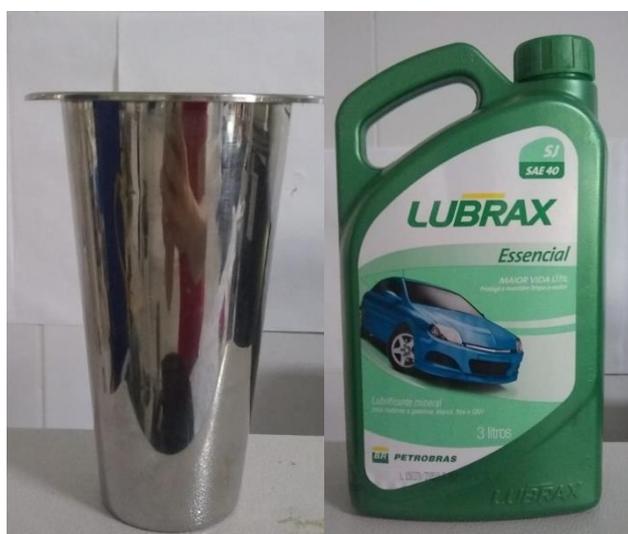
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Após cálculos matemáticos determinou-se a quantidade de óleo necessária para obter as emulsões de concentrações teóricas 100, 200 e 300 mg.L⁻¹. Utilizou-se um agitador de alta rotação para obter a emulsão, o qual realiza 17.000 rotações por minuto, durante 20 minutos.

Após o resfriamento da emulsão nas seguintes condições: Temperatura de 25 °C e Pressão de 1 atm, foi realizada a análise da concentração da mesma, com utilização de um espectrofotômetro UV-1600 Pro-Analise por meio do método do Clorofórmio (CURBELO, 2002) (APHA, 1985; HENDERSON *et al.*, 1999).

A Figura 9 apresenta parte do agitador de alta rotação utilizado e o frasco do óleo utilizado.

Figura 9 – Materiais para produção da emulsão óleo/água



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

A figura 10 apresenta as imagens do momento de realização dos ensaios assim como a imagem das partículas do óleo em emulsão obtida por microscopia ótica.

Após a pesagem de 0,1 g de ZIF-zni em cada um dos 19 erlenmeyers utilizados, realizou-se a etiquetagem dos frascos e a adição das emulsões óleo/água determinadas para cada tipo de ensaio, seguida da selagem dos erlenmeyers e direcionamento para a mesa agitadora para iniciar o processo de banho finito conforme tempo e temperatura estabelecidos no planejamento fatorial.

Figura 10 – Imagens da emulsão (300 mg.L^{-1}) e do processo de banho finito



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

4.2.3 Método de quantificação do óleo da emulsão óleo/água

Dentre os diversos métodos existentes para a análise e quantificação de óleo em emulsões óleo/água destacam-se o método gravimétrico (SMEWW, 2014) (CARVALHO et al, 2019), a utilização da espectrofotometria com diversos solventes, dentre eles o Clorofórmio (KICH e BÖCKEL, 2017) e o N-Hexano (QUEIROZ et al., 2005) (ROQUE, 2015) e a utilização do equipamento OCMA – 350 da marca Horiba, método este comumente utilizado para determinar concentrações de emulsões abaixo de 5 mg.L^{-1} .

O Analisador de teor de óleo OCMA-350- Horiba proporciona medições rápidas e precisas para quantidade de óleo em água e solo. Apesar da precisão e rapidez, a técnica Horiba usa um solvente de extração com alto custo (S-316) (HORIBA SCIENTIFIC, 2020).

O método da gravimetria é realizado pela extração dos óleos e graxas de uma amostra mediante a solubilização deste material em um solvente. A amostra passa por um processo de acidificação e filtração para que os óleos e graxas sejam retidos em um filtro, o qual será seco e após tal processo, ocorrerá a extração do solvente permitindo que o teor de óleos e graxas seja obtido gravimetricamente. Este processo, apesar de eficiente, demanda um tempo aproximado de cinco horas (KICH e BÖCKEL, 2017).

O n-Hexano é um dos solventes mais utilizados em nível industrial na extração de óleos, mas apresenta diversas desvantagens, dentre elas: ser altamente volátil, inflamável, tóxico, e, em excesso no ar, torna o ambiente explosivo e asfixiante (ROQUE, 2015).

A espectrofotometria está fundamentada na lei de Lambert-Beer para medidas de absorção de radiação por amostras no estado líquido, gasoso ou sólido, nas regiões, visível, ultravioleta e infravermelho do espectro eletromagnético (SKOOG et al., 2006). Por ser uma técnica que pode ser realizada em tempo hábil, e apresenta custo menor que outras técnicas a mesma foi selecionada neste trabalho para a quantificação de óleo, visto que para concentrações acima de 5 mg.L^{-1} tal técnica apresenta resultados satisfatórios.

Para a determinação da concentração de óleo presente na fase aquosa (emulsões óleo/água) utilizará análises de absorbância através de espectrofotômetro UV-Visível, sendo preparada, inicialmente, uma curva de calibração de absorbância versus concentração de 0 a 500 mg.L^{-1} de óleo.

O solvente utilizado foi o clorofórmio, porém é possível a utilização do método com outros solventes, entre eles, hexano, xileno e querosene. O Clorofórmio, por sua vez, apresenta melhor resultado nesta técnica, pois apresenta a melhor resposta (pico significativo) no comprimento de onda comumente utilizado para estimar concentrações de óleo em água (CURBELO, 2002) (APHA, 1985; HENDERSON et al., 1999). Por meio de algumas análises pré-estabelecidas em trabalhos realizados anteriormente no LABNOV, percebeu-se que o comprimento de onda que apresenta melhor desempenho para o tipo de óleo utilizado é 262 nm (nanômetros).

4.2.4 Procedimento da técnica para extração de óleo

O procedimento para análises das amostras é realizado conforme etapas a seguir: (i) Coletou-se 5 mL da amostra a ser analisada, adicionou-se a esta alíquota 5 mL de clorofórmio. Tal mistura passou por um processo de agitação a 200 rpm por 10 minutos, onde, se a fase solvente e a fase dispersa apresentou separação de fases visivelmente, realiza a extração da fase solvente, contendo o óleo extraído pelo clorofórmio e o clorofórmio, utilizando uma seringa de vidro.

Se após o tempo de agitação não foi possível a separação das fases, permaneceu em agitação pelo mesmo período de tempo, para análise da divisão de fases novamente e assim realizar a extração.

Foi realizada a leitura da absorbância no espectrofotômetro UV-Vis 1600 Pro-Analise e por meio da curva de calibração previamente obtida foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

4.2.5 Percentagem de Remoção (% Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq})

Por meio dos dados coletados através da análise de quantificação de óleo acima mencionada, obterá os percentuais de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}), a qual apresenta a quantidade de óleo (em miligramas) adsorvido por quantidade soluto em gramas. As equações (1) e (2) foram utilizadas:

$$\% Rem = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_{eq} = \frac{v}{m} \times (C_0 - C) \quad (2)$$

Em que:

% Rem: percentagem de remoção

C_0 : Concentração inicial (mg.L^{-1})

C : Concentração final (mg.L^{-1})

q_{eq} : Capacidade de remoção (mg de óleo/ g do adsorvente)

V : Volume da solução (L)

m : massa de adsorvente (g)

4.2.6 Processo de adsorção por banho finito

4.2.6.1 Planejamento experimental

Barros Neto et al. (1996) afirmam que o planejamento de experimentos pode ser definido como uma sequência de coletas de dados experimentais visando um objetivo pré-estabelecido. O planejamento fatorial, é adequado quando pretende-se estudar os efeitos de duas ou mais variáveis, onde todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas.

Os planejamentos fatoriais do tipo 2^k são os mais comuns e por apresentarem um número reduzido de níveis não exploram regiões onde K ultrapassa 4. Apesar disso, se mostram vantajosos para experimentos onde K é menor ou igual a 3, pois permitem analisar tendências importantes para investigações posteriores (CUNICO et al., 2008).

Os níveis são codificados com sinais (+) e (-) simbolizando os níveis superiores e inferiores, respectivamente. O ponto central é simbolizado pelo número 0. A classificação com os símbolos mencionados permite a esquematização na forma de matrizes de planejamento (CUNHA, 2013).

Neste trabalho foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilita a análise dos efeitos de três tipos de fatores no experimento (concentração, tempo e temperatura), além da interação entre estes fatores por meio da análise de variância – ANOVA utilizando o Software *Minitab*® 19.1.

Foi adotado um planejamento fatorial 2^3 , realizados em duplicata, com triplicata no ponto central. As variáveis estudadas foram: concentração inicial da emulsão óleo/água (100, 200 e 300 mg.L⁻¹), tempo (2, 4 e 6 horas) e temperatura do processo de remoção óleo/água (30°C, 45°C e 60°C).

A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 5, totalizando 19 experimentos, sendo duplicatas nos valores das extremidades e triplicata no ponto central.

A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores, como também observar a interação entre os fatores.

Tabela 5 - Matriz dos experimentos de banho finito

Ensaio	Concentração (mg.L ⁻¹)	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Fator Concentração (mg.L ⁻¹)	Fator Agitação (rpm)	Fator Temperatura (°C)
1	100	2	30	-1	-1	-1
2	300	2	30	+1	-1	-1
3	100	6	30	-1	+1	-1
4	300	6	30	+1	+1	-1
5	100	2	60	-1	-1	+1
6	300	2	60	+1	-1	+1
7	100	6	60	-1	+1	+1
8	300	6	60	+1	+1	+1
9	100	2	30	-1	-1	-1
10	300	2	30	+1	-1	-1
11	100	6	30	-1	+1	-1
12	300	6	30	+1	+1	-1
13	100	2	60	-1	-1	+1
14	300	2	60	+1	-1	+1
15	100	6	60	-1	+1	+1
16	300	6	60	+1	+1	+1
17	200	4	45	0	0	0
18	200	4	45	0	0	0
19	200	4	45	0	0	0

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Após o cálculo da percentagem de remoção e capacidade de remoção, %Rem e q_{eq} , os valores obtidos foram inseridos no software Minitab, como variáveis resposta para identificação da influência dos fatores em estudo na remoção de óleo.

4.2.6.2 Análise de Variância- ANOVA

A Análise de Variância (ANOVA) é o procedimento utilizado para verificação da existência de efeitos significativos entre as respostas e verificar se estes efeitos realmente existem em um determinado nível de confiança (VILLAÇA et al., 2020).

A variância é então dividida em duas: a variação atribuída para as diferenças entre as unidades experimentais, denominada quadrado médio do resíduo e a variação das diferenças entre as unidades experimentais e às diferenças ocasionadas pelos fatores, denominado quadrado médio do tratamento (CUNHA, 2013).

A Tabela 6 apresenta os efeitos dos parâmetros variados neste estudo (Concentração, Tempo e Temperatura) como também a interação destes fatores entre si, apresentando ainda a curvatura e o erro do modelo apresentado. Duas tabelas semelhantes serão construídas pelo software de modo a analisar tais efeitos quanto às duas variáveis respostas: %Rem e q_{eq} .

Tabela 6 – Tabela gerada pelo Minitab para experimentos 2^3 .

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma do Quadrado	Quadrado Médio Ajustado	P
Modelo	-	-	-	-
Linear	-	-	-	-
Concentração	-	-	-	-
Tempo	-	-	-	-
Temperatura	-	-	-	-
Interações de 2 fatores	-	-	-	-
Concentração*Tempo	-	-	-	-
Concentração*Temperatura	-	-	-	-
Tempo*Temperatura	-	-	-	-
Interações de 3 fatores	-	-	-	-
Concentração*Tempo*Temperatura	-	-	-	-
Curvatura	-	-	-	-
Erro	-	-	-	-
Total	-	-	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

O coeficiente de determinação é calculado pelo programa por meio da Equação 3:

$$R^2 = \frac{SQ_{efeito\ Principal}}{SQ_{total}} \quad (3)$$

Enquanto que a percentagem máxima de variação explicável foi calculada usando a Equação 4:

$$R_{máx}^2 = \frac{SQ_{total} - SQ_{erro\ puro}}{SQ_{total}} \quad (4)$$

Em que:

R^2 : Coeficiente de determinação

$R_{máx}^2$: Percentagem máxima de variação

SQ: Soma Quadrática

No teste da estatística, para os critérios de decisão é fundamental levar em consideração os valores encontrados para P, de modo que $p \leq 0,05$ apresenta significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade. Já para valores em que $p \geq 0,05$ não há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade.

4.3 Proposição do mecanismo de síntese da ZIF-zni

Buscou-se propor um mecanismo de síntese para o procedimento de obtenção da ZIF-zni, visto que é relatado na literatura procedimentos ou mecanismos para ZIF-8 (JIAN et al., 2015; WU et al., 2015; ÖZTÜRK et al., 2017; DAI et al., 2018), ZIF-L (JIANG et al., 2016; DAI et al., 2018), ZIF-7(DAI et al., 2018) e ZIF-67 (ÖZTÜRK et al., 2017).

Baseado na literatura de Química Orgânica e Química Orgânica Avançada, foi proposto o mecanismo para síntese da ZIF-zni, via método solvotérmico (CLAYDEN et al., 2012; CARREY e SUNDBERG., 2007a; CARREY e SUNDBERG, 2007b). Tal mecanismo encontra-se descrito na sessão Resultados e Discussões.

4.4 Técnicas de Caracterização

Após a síntese da Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni, o sólido foi peneirado (peneira 200 mesh) e o material foi submetido à caracterização.

4.4.1 Difração de raios X

Utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020, 2θ e tempo por passo de 0,60 s, com velocidade de varredura de $2^\circ (2\theta) \cdot \text{min}^{-1}$, com ângulo 2θ percorrido de 3° a 50° .

Esta caracterização foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais – LABNOV, situado na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG Campus Campina Grande.

A difração de raios X permite a realização de uma varredura por incidência de raios X no pó, situado em um porta-amostra, registrando a intensidade de raios difratados em relação ao dobro do ângulo de difração (2θ). É uma técnica muito utilizada para a identificação de compostos cristalinos inorgânicos, orgânicos e híbridos.

4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A amostra foi peneirada em peneira 200 Mesh ($74 \mu\text{m}$) e submetida a um tratamento físico de acordo com o método KBr com consiste em misturar 0,007 g da amostra e 0,1 g de KBr, grelhar e pressionar a mistura sólida a 5 toneladas durante 30 s, a fim de formar uma pastilha que permita a passagem da luz. A caracterização foi realizada usando um espectrômetro de infravermelhos modelo FT-IR (Perkin-Elmer), nos comprimentos de onda na gama de 4000 a 400 cm^{-1} , com incrementos de 500 cm^{-1} e uma resolução de 4 cm^{-1} .

Esta caracterização foi realizada em laboratório pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais- UAEMa, situada na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG Campus Campina Grande.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Realizou-se a análise por microscopia eletrônica de varredura, para compreender a morfologia do material sintetizado. Utilizou-se um microscópio SC-701 da empresa Sanyu Electron utilizando uma aproximação de imagem de 1.000, 2.000, 5.000 e 10.000 vezes.

Esta caracterização foi realizada em laboratório pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais- UAEMa, situada na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG Campus Campina Grande.

4.4.4 Análise Termogravimétrica

Visando compreender se a estabilidade térmica da ZIF-zni se assemelhava com outras ZIFs reportadas na Literatura, realizou-se análise Termogravimétrica em um Analisador Térmico SHIMADZU DTG-60H em atmosfera de Nitrogênio com fluxo de gás de 100 mL.min⁻¹.

Esta caracterização foi realizada em laboratório pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais- UAEMa, situada na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG Campus Campina Grande.

4.4.5 Ângulo de Contato

Para a medição do ângulo de contato, os substratos foram preparados a segundo procedimento reportado anteriormente (CHEN et al., 2013; ROY et al., 2016; SANN et al., 2018).

A ZIF-zni foi seca em um forno à 60 °C por 24 horas, sendo então confeccionada uma pastilha composta pela ZIF-zni.

Utilizou-se um ângulo de contato portátil Phoenix-i da Surface Electro Optics – SEO para medir o ângulo da gota de água (H₂O) ao cair na superfície da ZIF-zni. A imagem da queda da gota de água de tamanho 9,1878 µL na superfície foi capturada.

A gota foi formada manualmente por meio de um dosador micrométrico e captada pela câmera embutida no equipamento, onde posteriormente foi analisada no software. Os ângulos de contato foram determinados desenhando uma tangente perto da borda da gota. Os valores dos ângulos foram empregados para a obtenção de um valor médio, e de um desvio padrão.

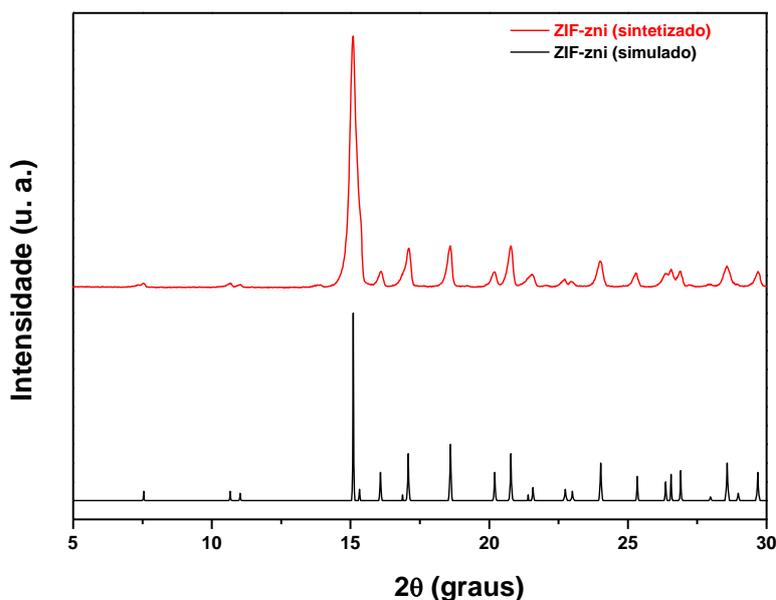
Esta caracterização foi realizada em laboratório pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais- UAEMa, situada na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG Campus Campina Grande.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difração de raios X

Na Figura 11 estão apresentados os difratogramas de raios X da Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni sintetizada e o simulado de acordo com a literatura (ZHANG et al. 2019).

Figura 11 – Difratogramas da ZIF-zni sintetizada e simulado



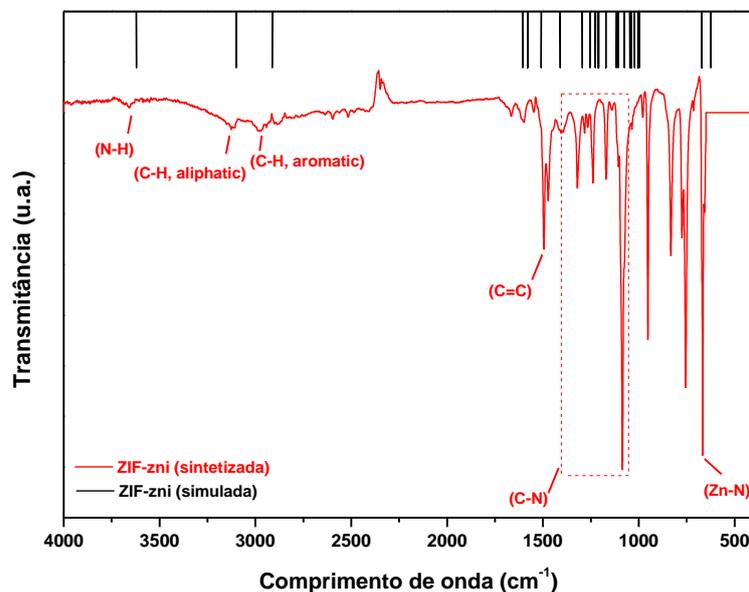
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

No difratograma de raios X da Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni (Figura 11), evidencia-se que o material sintetizado é cristalino e apresenta fase pura. Este resultado está de acordo com a literatura (GARCIA et al, 2014) (FAIREN-JIMENEZ e TIAN, 2017) (ZHANG et al., 2019). Os picos característicos da Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni são perceptíveis entre os espaços de 2θ de 5 à 30°, apresentando picos intensos.

5.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 12 estão apresentados os espectros IV da ZIF-zni e do simulado (ALVES, 2019).

Figura 12 – Espectros de Infravermelho da ZIF-zni e do simulado



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

O espectro da amostra ZIF-zni mostra as bandas características de absorção de radiação infravermelha das ligações do anel Imidazol. As duas bandas em 3120 e 2960 cm⁻¹ se referem ao alongamento das ligações aromáticas C-H e alifáticas C-H, respectivamente, e a banda que aparece em 1497 cm⁻¹ está relacionada ao alongamento C=C. Uma banda de menor transmitância é evidenciada em cerca de 3700 cm⁻¹ relacionada à ligação N-H.

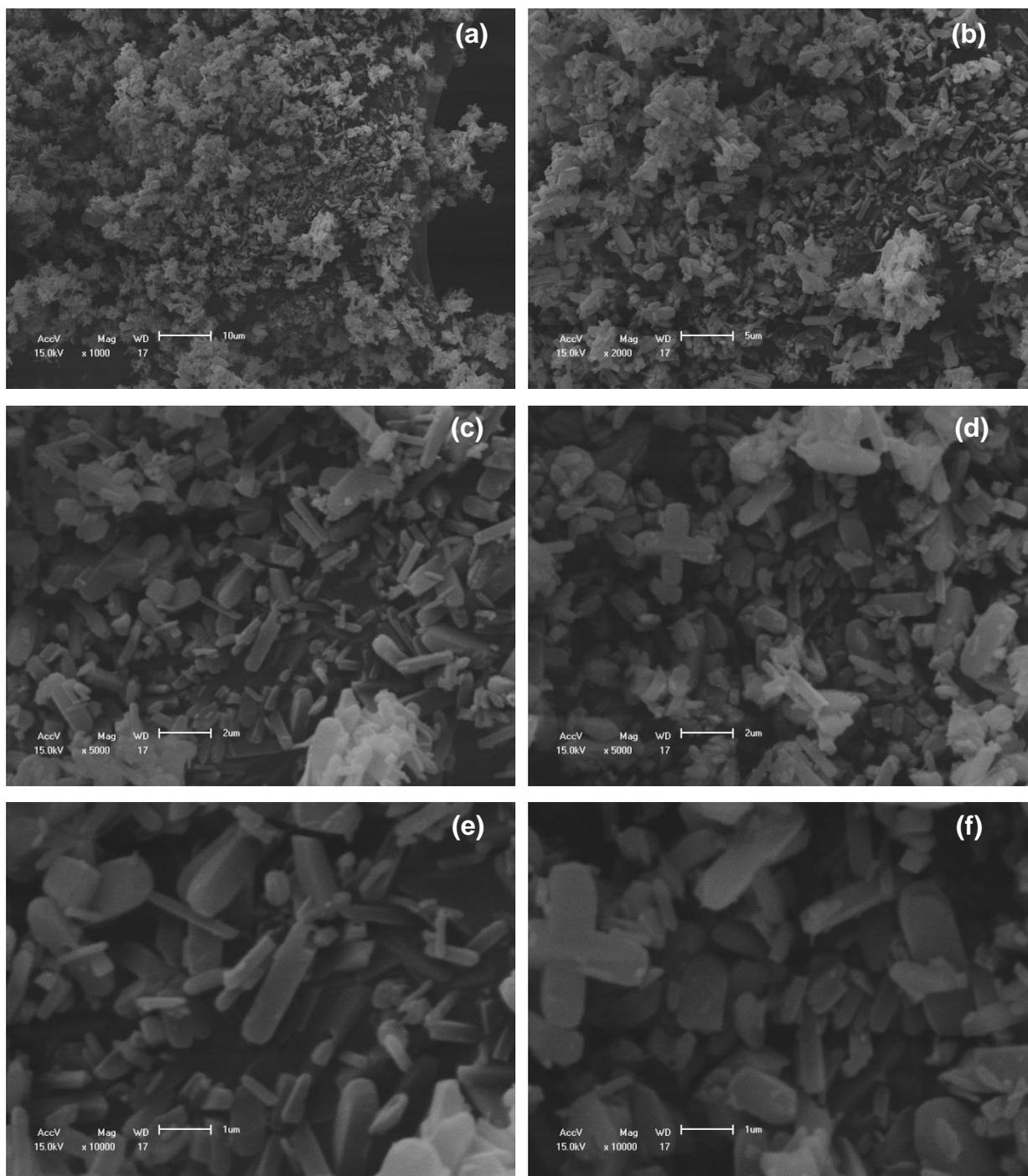
As bandas que aparecem na região entre 1100 e 1400 cm⁻¹ representam as bandas de absorção C-N. A análise foi realizada no intervalo de 4000 a 500 cm⁻¹. Este resultado é consistente com a literatura (NASERI et al., 2018) (BAXTER et al., 2016)(ALVES, 2019).

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni sintetizada que estão ilustrados na Figura 13, com

diferentes ampliações: (A) 1000x, (B) 2000x, (C) 5000x, (D) 5000x, (E)10000x e (F)10000x.

Figura 13 - Micrografias obtidas por MEV da ZIF-zni.



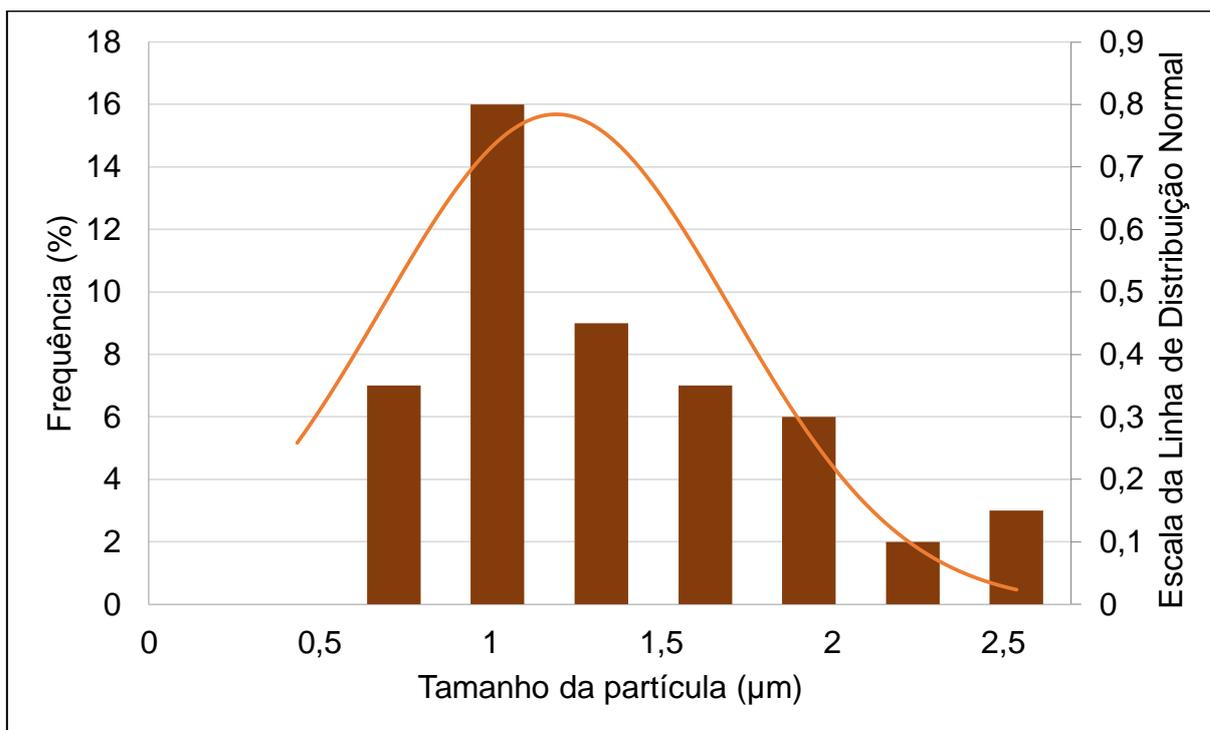
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Por meio das micrografias obtidas, é possível observar que os cristais apresentam forma de bastonetes e morfologia homogênea. A morfologia obtida dos

cristais da Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni sintetizada está em concordância com as referências (HIKOV et al., 2012; HOVESTAD et al., 2018).

Utilizou-se o software de processamento e análise de imagens digitais ImageJ como ferramenta para medição de partículas. A micrografia selecionada foi a da Figura 13 (e) e foram realizadas 50 medidas. Com essas medidas foi possível obter a distribuição de tamanho de partículas, conforme apresentada na Figura 14.

Figura 14- Frequência de distribuição de partículas



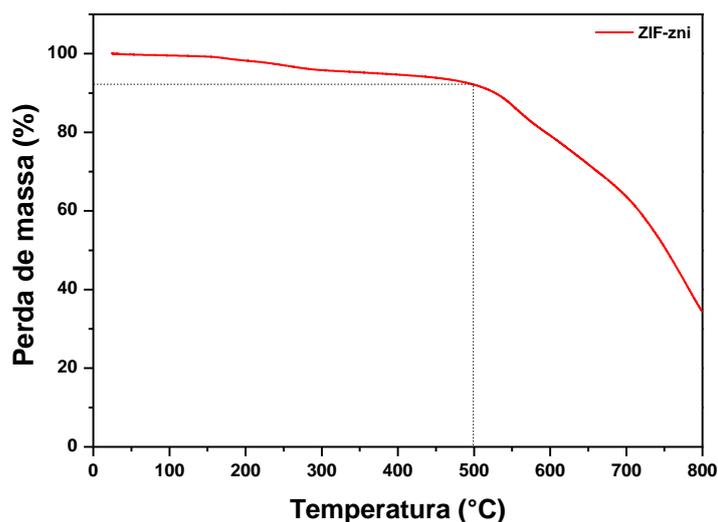
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

A partir da análise do gráfico (Figura ---) evidencia-se que a maior frequência de partículas se encontra em torno de 1,0 µm.

5.4 Análise Termogravimétrica

Na Figura 15 está apresentada a curva TG da Estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-zni sintetizada.

Figura 15 – Curva da análise termogravimétrica da ZIF-zni sintetizada.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

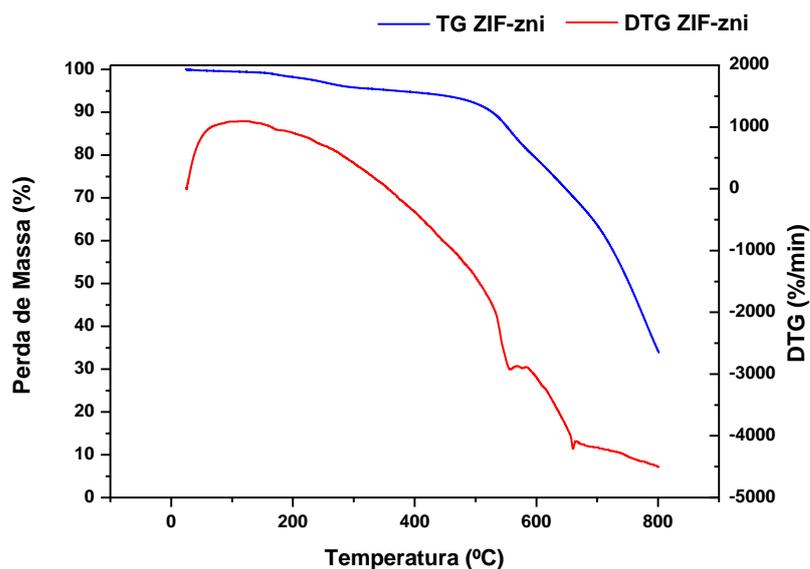
A curva exibiu uma perda de massa de 1,76 % até 200 °C, totalizando 8 % de perda de massa até 500 °C, correspondente a remoção de moléculas hóspedes das cavidades ou espécies não reagidas (por exemplo, o Imidazol) da superfície dos nanocristais.

Um platô foi observado após a formação da fase sem hóspedes $Zn(Him)_2$ até 350 °C, evidenciando uma boa estabilidade térmica da rede tridimensional para a amostra, o que está de acordo com a literatura (PAN et al., 2011).

Uma pequena perda em massa para o ZIF-zni (5,53 %) foi observada no intervalo de 230-500 °C. A perda de massa observada numa temperatura superior a 500°C se deve provavelmente à decomposição da estrutura ZIF-zni (PAN et al., 2011).

A curva da análise térmica apresenta resultados satisfatórios e condizentes com a literatura (NASERI et al., 2018).

Figura 16 – Curva termogravimétrica da ZIF-zni sintetizada e sua derivada.

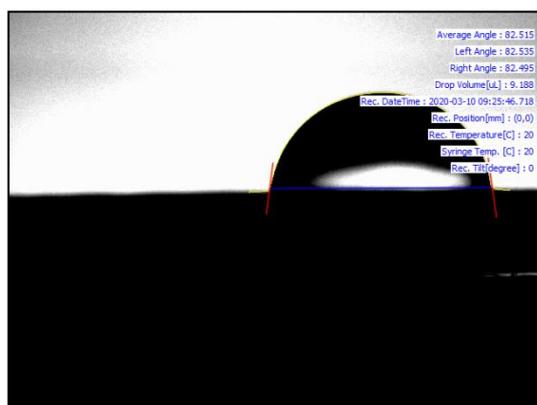


Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

5.6 Ângulo de Contato

O valor do ângulo de contato encontrado para a ZIF-zni é de 82,51 ° (Figura 17). Este valor evidencia que a amostra é parcialmente hidrofílica.

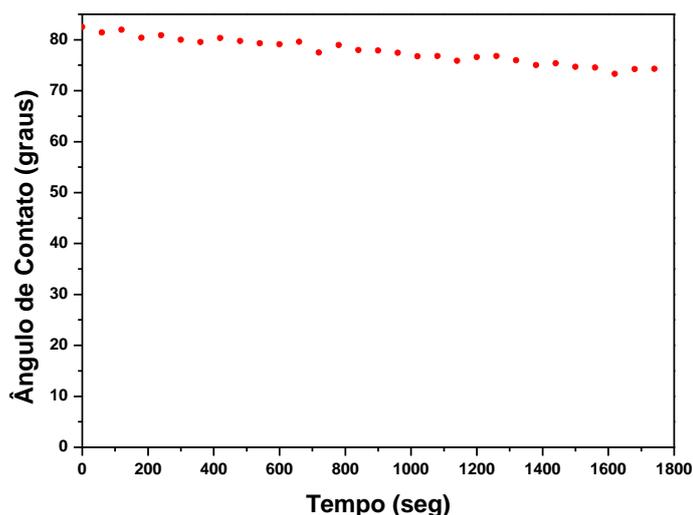
Figura 17 – Foto capturada durante a análise do ângulo de contato



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

A Figura 18 mostra o ângulo de contato dinâmico da ZIF-zni em função do tempo.

Figura 18 – Ângulo de Contato dinâmico



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

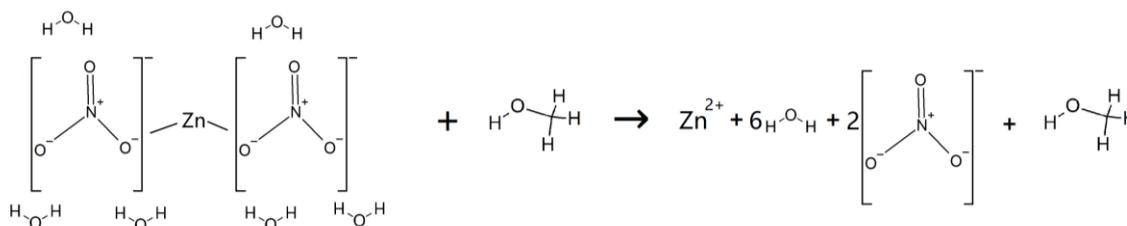
5.7 Mecanismo de síntese proposto

O mecanismo proposto é constituído por 3 etapas e será apresentado em detalhes.

Em meio alcóolico (Álcool Metílico), o Nitrato de Zinco Hexahidratado sofrerá solvatação, fenômeno químico que ocorre quando um composto iônico ou polar é dissolvido em um composto polar sem formação de nova substância, havendo apenas o rompimento de algumas ligações e liberações de íons.

A solução 1 (descrita na metodologia) após os 30 minutos de agitação apresentará cátions de Zinco (Zn^{2+}), ânions Nitrato (NO_3^-), moléculas de água e moléculas de metanol.

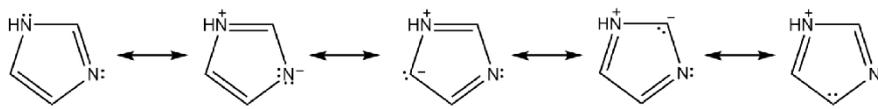
Figura 19 – Etapa 01 do mecanismo proposto



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

O imidazol, composto orgânico heterocíclico, apresenta a possibilidade de ressonância, conforme apresentado na Figura 20.

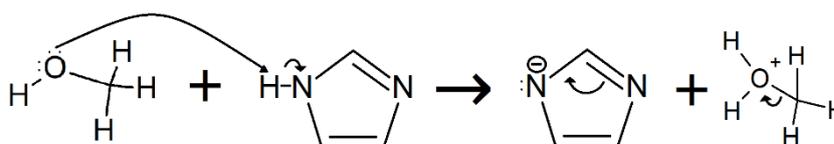
Figura 20 – Processo de ressonância de uma molécula de Imidazol



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Na solução 02 (conforme descrita na metodologia) a adição de álcool e imidazol fará com que um dos pares eletrônicos do Oxigênio do álcool, se converta em ligação química ao abstrair um Hidrogênio ligado ao Nitrogênio que forma o anel do Imidazol. A cisão da ligação Hidrogênio- Nitrogênio trata-se de uma cisão heterolítica, onde o par eletrônico passará a pertencer ao Nitrogênio, e este apresentando carga parcial negativa. A dupla ligação entre o Nitrogênio e um dos Carbonos do anel se deslocará para que o Nitrogênio com par eletrônico se estabilize, conforme a Figura 21.

Figura 21 – Etapa 02 do mecanismo proposto



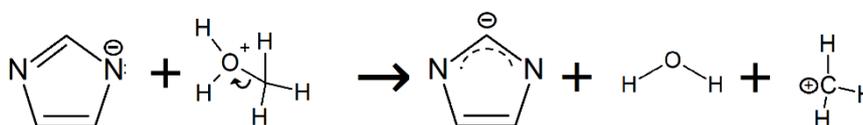
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

O álcool metílico após a abstração do Hidrogênio apresenta-se com um Oxigênio com excesso de ligações. Com isso a ligação entre o Oxigênio e o Carbono que antes formavam a molécula de álcool, será rompida, de modo que esta cisão homolítica resulta no par eletrônico sendo apresentado no Oxigênio, formando assim uma molécula de água e uma molécula do cátion carbênio, apresentados na Figura 21.

Ao ocorrer a mudança da ligação dupla de um Nitrogênio para o outro, O Nitrogênio que continha a ligação inicialmente, passaria a ficar com carga negativa, porém, devido a capacidade de ressonância presente no Imidazol, o par eletrônico da dupla ligação se configurará em descolamento entre ambas as posições já

mencionadas. Com isso a parte esquematizada como superior da molécula, contendo as ligações entre os Nitrogênios e o mesmo Carbono, constituirá como uma única área de carga parcial negativa, conforme apresentado na Figura 21.

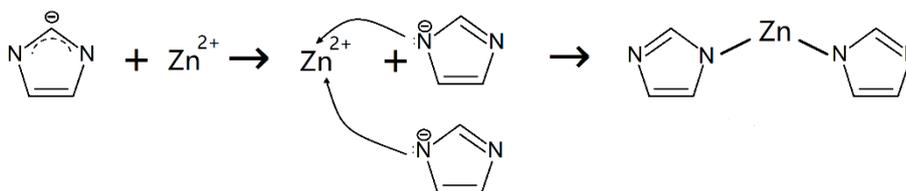
Figura 22 – Segunda parte da etapa 02 do mecanismo proposto



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Os cátions de Zinco (Zn^{2+}) serão agora ligados aos anéis por meio dos pares eletrônicos presentes em um dos Nitrogênios de cada anel, conforme a Figura 22.

Figura 23 – Etapa 03 do mecanismo proposto

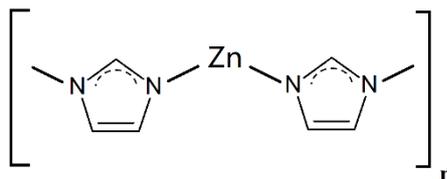


Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Com isso, a ligação presente em cada anel apresentará em ressonância permitindo que o segundo Nitrogênio se ligue à novos cátions de Zinco. Tal propriedade permite que a estrutura apresentada no final da Figura 20, se configure como uma Unidade Básica de Construção, comumente relatada na literatura como SBU. As SBUs ao se unirem, formarão moléculas maiores.

A Unidade básica de construção da ZIF-zni é a mesma da ZIF-4, e está apresentada na Figura 24.

Figura 24 – Unidade básica de construção (SBU) da ZIF-zni



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

5.8 Processo de adsorção por banho finito

Por meio do planejamento fatorial, realizaram-se 19 experimentos, sendo 8 deles realizados em duplicata, e um ponto central realizado em triplicata.

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados obtidos utilizando ZIF-zni como adsorvente no processo de emulsão óleo/água.

Tabela 7 – Resultados da aplicação da ZIF-zni como adsorvente em processo de banho finito.

Ensaio	Concentração Real (mg.L ⁻¹)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Concentração		%Rem (%)	q _{eq} (mg.g ⁻¹)
				Final (mg.L ⁻¹)			
1	108,86	2	30	6,69		93,85	1,0217
2	297,02	2	30	7,84		97,36	2,8918
3	108,86	6	30	3,50		96,79	1,0536
4	297,02	6	30	10,55		96,45	2,8647
5	108,86	2	60	0,48		99,56	1,0838
6	297,02	2	60	3,84		98,71	2,9318
7	108,86	6	60	3,44		96,84	1,0542
8	297,02	6	60	5,78		98,05	2,9124
9	108,86	2	30	6,74		93,81	1,0212
10	297,02	2	30	7,59		97,45	2,8943
11	108,86	6	30	3,99		96,33	1,0487
12	297,02	6	30	10,47		96,47	2,8655
13	108,86	2	60	0,56		99,49	1,0830
14	297,02	2	60	3,95		98,67	2,9307
15	108,86	6	60	3,35		96,92	1,0551

16	297,02	6	60	5,22	98,24	2,9124
17	200	4	45	4,80	97,58	1,9327
18	200	4	45	4,96	97,50	1,9311
19	200	4	45	4,82	97,57	1,9325

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Por meio da análise de variância, duas Tabelas que apresentam os efeitos dos parâmetros (semelhantes a Tabela 4) foram geradas e com isso foi possível a identificação da influência dos parâmetros nos resultados de percentagem de remoção- %Rem e capacidade de adsorção- q_{eq} .

As Tabelas 8 e 9 apresentam a influência dos parâmetros em relação ao %Rem e q_{eq} , respectivamente.

Tabela 8 – Análise de variância para percentagem de remoção de óleo utilizando a ZIF-zni

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Concentração	1	3,8111	3,8111	0,000
Tempo	1	0,4870	0,4870	0,006
Temperatura	1	20,1904	20,1904	0,000
Interações de 2 fatores	3	9,0919	3,0306	0,000
Concentração*Tempo	1	0,6164	0,6164	0,003
Concentração*Temperatura	1	2,3074	2,3074	0,000
Tempo*Temperatura	1	6,1681	6,1681	0,000
Interações de 3 fatores	1	8,3273	8,3273	0,000
Concentração*Tempo*Temperatura	1	8,3273	8,3273	0,000
Erro	11	0,4678	0,0425	
Curvatura	1	0,3332	0,3332	0,001
Erro Puro	10	0,1345	0,0135	
Total	18	42,3754		
$R^2 = 0,9890$		$R^2_{AJUST} = 0,9819$		$R^2_{PRED} = 0,9759$

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Tabela 9 – Análise de variância para a capacidade de adsorção de óleo da ZIF-zni

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Concentração	1	13,6630	13,6630	0,000
Tempo	1	0,0004	0,0004	0,351
Temperatura	1	0,0060	0,0060	0,004
Interações de 2 fatores	3	0,0012	0,0004	0,489

Concentração*Tempo	1	0,0005	0,0005	0,331
Concentração*Temperatura	1	0,0001	0,0001	0,586
Tempo*Temperatura	1	0,0006	0,0006	0,289
Interações de 3 fatores	1	0,0012	0,0012	0,136
Concentração*Tempo*Temperatura	1	0,0012	0,0012	0,136
Erro	11	0,0051	0,0005	
Curvatura	1	0,0050	0,0050	0,000
Erro Puro	10	0,0000	0,0000	
Total	18	13,6769		
$R^2 = 0,9996$		$R^2_{AJUST} = 0,9994$		$R^2_{PRED} = 0,9994$

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

As interações foram significativas ao nível de 5 % de probabilidade para a percentagem de remoção do óleo. A análise sugere um modelo quadrático para %Rem expresso pela Equação 6.

Os dados apresentados na Tabela 9 indicam que a capacidade de remoção do óleo também é modelada por uma função, a qual é expressa pela Equação 7.

A interação entre os fatores não afetou significativamente a resposta para o percentual de remoção - %Rem. A adaptação do modelo é significativamente melhorada, conduzindo a coeficientes de correlação (R^2) até 98,90 % para %Rem e 99,96 % para a capacidade de adsorção- q_{eq} .

$$\begin{aligned} \%Rem = & 77.801 + 0.06348C + 3.205t + 0.4007T - 0.011803Ct - 0.001215CT - \\ & 0.06879tT + 0.000240Ct \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} q_{eq} = & -0.0694 + 0.009778C + 0.0377t + 0.00399T - 0.000157Ct - 0.000010CT - \\ & 0.000775tT + 0.000003CtT \end{aligned} \quad (7)$$

Onde:

C= concentração ($mg.L^{-1}$)

t= Tempo (h)

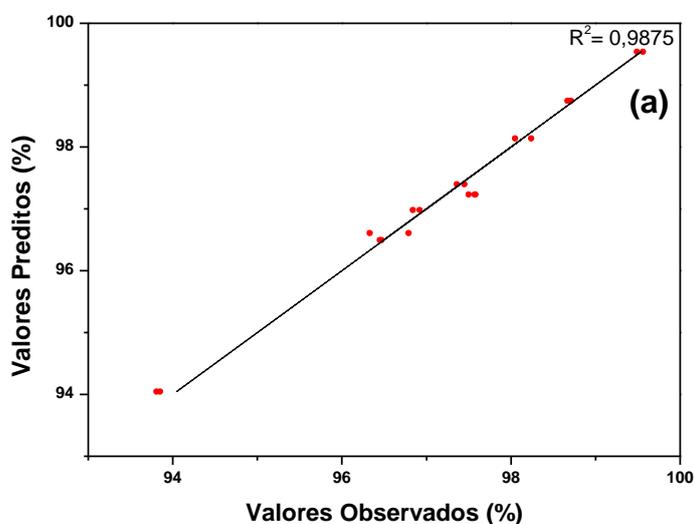
T= Temperatura ($^{\circ}C$)

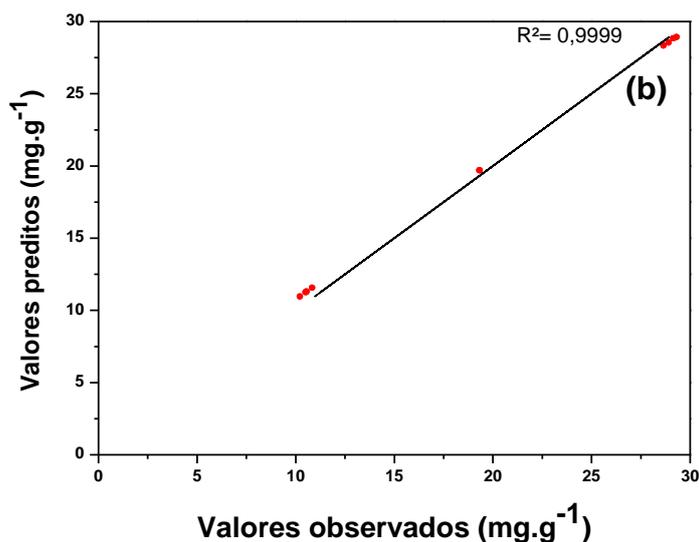
Os modelos de regressão (Eq. (6) e (7)) indicam que o sistema está fortemente dependente da concentração da emulsão da água do óleo, contribuindo positivamente para a remoção do óleo.

Os coeficientes R^2 significam que os modelos explicam 98,90 % e 99,96 % dos dados relativos, respectivamente, ao %Rem e q_{eq} . O R^2_{adj} salienta que a variação presente nos dados é explicada em 98,19 % para os valores %Rem e 99,94 % para valores de q_{eq} com efeitos significativos ao nível de probabilidade de 5 %. O R^2_{pred} demonstra que os modelos acima referidos são capazes de prever os valores de %Rem de 97,59 % e valores de q_{eq} em 99,94 %.

As figuras 25a e 25b ilustra a qualidade da previsão dos modelos de regressão, valores estes calculados utilizando as equações 6 e 7 geradas pela análise de variância, em relação aos valores observados, calculados utilizando as equações 1 e 2.

Figura 25 – Gráficos dos valores preditos x observados para (a)%Rem e (b) q_{eq}



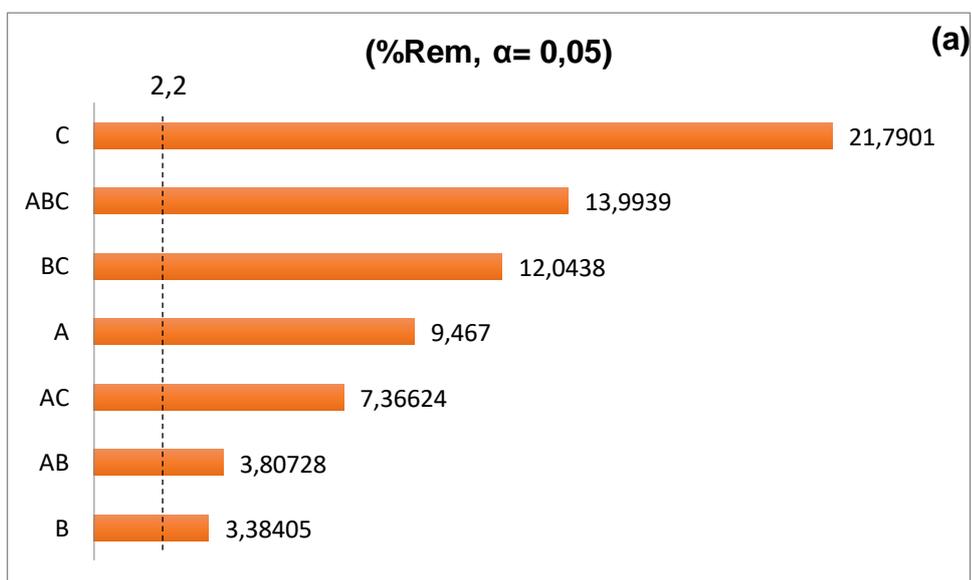


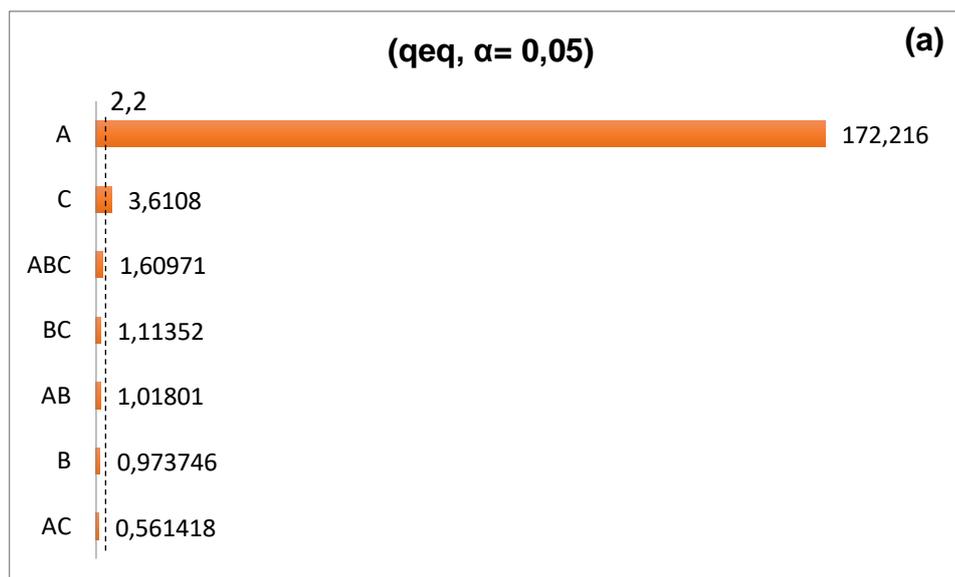
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Tais resultados concordam muito bem com os dados experimentais obtidos, mostrando coeficientes de correlação (R^2) iguais a 0,9875 para %Rem e 0,9999 para o q_{eq} .

Para a percentagem de remoção (%Rem), todos os fatores influenciam significativamente o modelo, enquanto para a capacidade de adsorção (q_{eq}) a concentração e o tempo, com uma menor influência, são significativos, como apresentado nos gráficos de Paretos dos Efeitos Padronizados na Figura 26a e 26b, onde A: Concentração; B: Tempo e C: Temperatura.

Figura 26 – Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para (a)%Rem e (b) q_{eq}





Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Verificou-se igualmente que todos os parâmetros avaliados têm uma influência significativa nos resultados da remoção do óleo, sendo facilmente obtidos a percentagem de 93,8 % de remoção. A análise estatística relativa à percentagem de remoção (%Rem) revelou que todos os fatores influenciam os resultados num nível de confiança de 95 %, sendo os principais fatores a Temperatura, a interação entre os três fatores e a influência do tempo e da temperatura simultaneamente. Para a capacidade de adsorção (qeq) foi possível verificar que o fator que tem maior influência nos resultados é a concentração da emulsão do óleo/água, seguida de temperatura com pouco significado. Os outros fatores (tempo e interações entre fatores) não apresentaram influência significativa.

Dentre as condições utilizadas de concentração, tempo e temperatura, o ensaio que apresentou melhor resultado foi com a concentração da emulsão em 100 mg.L⁻¹, tempo de 2 horas e temperatura de 60°C.

A temperatura facilita a coalescência do óleo na superfície da ZIF-zni de modo que ocorre uma melhor adsorção.

6 CONCLUSÃO

O método de síntese selecionado (sovoltérmico) permitiu a obtenção da ZIF-zni em sua forma pó com fase bem definida e livre de fases secundárias.

Foi proposto um mecanismo de síntese da ZIF-zni, onde se evidencia o papel do solvente na interação com o imidazol, demonstrando a natureza de uma estrutura ressonante capaz de formar um composto de coordenação com os cátions Zinco.

As imagens obtidas por MEV confirmaram que o material é heterogêneo com cristais em forma de bastonetes. A partir da ferramenta ImageJ foi possível verificar que a maior frequência de partículas se encontra em torno de 1,0 μm .

Por meio da caracterização do ângulo de contato foi possível a identificação que o material é parcialmente hidrofílico.

A Termogravimetria comprovou que a ZIF-zni apresenta alta estabilidade térmica, até 500 °C, semelhante às outras ZIFs, configurando o material como um potencial adsorvente para aplicações industriais.

A partir do planejamento fatorial e da análise de variância foi possível a redução da quantidade de experimentos sem inviabilizar a análise da influência dos parâmetros selecionados: Concentração, Tempo e Temperatura.

Os 19 ensaios realizados em sistema de banho finito comprovaram a eficiência da ZIF-zni como adsorvente na remoção de óleo, atingindo valores de percentagem de remoção e capacidade de adsorção de 99,56 % e 2,9307 mg.g^{-1} , respectivamente.

7 PERSPECTIVAS

Para uma maior compreensão sobre a potencialidade da ZIF-zni como um adsorvente de óleo que possa ser utilizado em escala industrial, sugere-se a realização dos seguintes estudos:

- ✓ Desenvolver um método que melhore o rendimento da síntese solvotérmica da ZIF-zni.
- ✓ Avaliar o potencial da ZIF-zni em processos de remoção de óleo de emulsão óleo/água por meio do processo de adsorção utilizando quantidades mássicas menores.
- ✓ Avaliar a faixa de pH ótimo, determinando em qual pH a ZIF-zni apresenta melhor capacidade de remoção e percentual de remoção
- ✓ Incluir força iônica como fator do planejamento fatorial, ou analisar como a força iônica influencia na adsorção de óleo de emulsão óleo/água utilizando a ZIF-zni.

REFERÊNCIAS

- AFZAL, M.; REHMAN, K.; SHABIR, G.; TAHSEEN, R.; IJAZ, A.; HASHMAT, A.J.; BRIZ, H. Large-scale remediation of oil-contaminated water using floating treatment wetlands. **Npj Clean Water**, vol. 2 (1), p.1-10, 2019.
- ALVES, P.A. Síntese e caracterização de MOFs para aplicação biomédica. 2019, 59 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Química- bacharelado) – Universidade Federal do Ceará- Fortaleza.
- ANISUZZAMAN, S.M.; ABANG, S.; KRISHNAIAH, D.; AZLAN, N.A. Removal of Used Motor Oil from Water Body Using Modified Commercial Activated Carbon. **Malaysian Journal of Chemistry**, vol. 21 (1), p.36-46, 2019.
- APHA American Public Health Association, **Standard Methods for examination of water and wastewater**, 16th Edition, eds. A. E. Greenberg, R. R. Trussell and L. S. Clesceri, p.498-499. APHA, Washington, DC, 1985.
- ATKINS, P.W.; PAULA, J. **Físico-Química**- Volume 1. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; BARBOSA, T.L.A.; RODRIGUES, M.G.F. Contaminants Removal in Wastewater Using Membrane Adsorbents Zeolite Y/Alpha-Alumina. **Materials Science Forum**, vol. 912, p.12-15, 2018.
- BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Synthesis of MCM-22 Zeolite Membrane on a Porous Alumina Support. **Materials Science Forum**, vol. 805, p.272-278, 2014.
- BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Synthesis of zeolite membrane (MCM-22/ α -alumina) and its application in the process of oil-water separation. **Desalination Water Treatment**, vol. 1, p.1-8, 2015.
- BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; BARBOSA, T.L.A.; RODRIGUES, M.G.F. Synthesis of zeolite membrane (NaY/alumina): effect of precursor of ceramic support and its application in the process of oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, vol. 200, p.141-154, 2018.
- BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Y-Type Zeolite Membranes: Synthesis by Secondary by Method and Application in Treatment of Oily Effluents. **Materials Science Forum**, vol. 958, p.23-28, 2019
- BARBOSA, T.L.A.; CARMO, E.S.; RODRIGUES, M.G.F. Desenvolvimento de membrana de baixo custo a partir de argila brasileira para tratamento de efluentes oleosos e reuso, In: **XXI Congresso Argentino de Catálisis e X Congresso de Catálisis del Mercosur**, 2019, Santa Fé.

BARBOSA, T.L.A.; SILVA, F.M.N.; BARBOSA, A.S.; LIMA, E.G.; RODRIGUES, M.G.F. Synthesis and application of a composite NaA zeolite/gamma-alumina membrane for oil-water separation process. **Cerâmica**, vol. 66, p. 137-144, 2020.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996.

BAXTER, E.F.; BENNETT, T.D.; CAIRNS, A.B.; BROWNBILL, N.J.; GOODWIN, A.L.; KEEN, D.A.; CHATER, P.A.; BLANC, F.; CHEETHAM, A.K. A comparison of the amorphization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) and aluminosilicate zeolites by ball-milling. **Dalton Transactions**, vol. 45, p. 4258-4268, 2016

BENNETT, T.D.; CAO, S.; TAN, J.C.; KEEN, D.A.; BITHELL, E.G.; BELDON, P.J.; FRISCIC, T.; CHEETHAM, A.K. Facile Mechanochemistry of Amorphous Zeolitic Imidazolate Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 133, p.14546-14549, 2011.

BENNETT, T.D.; KEEN, D.A.; TAN, J.T.; BARNEY, E.R.; GOODWIN, A.L.; CHEETHAM, A.K. Thermal Amorphization of Zeolitic Imidazolate Frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 50 (13), p.3067-3071, 2011.

BO, S.; REN, W.; LEI, C.; XIE, Y.; CAI, Y.; WANG, S.; GAO, J.; NI, Q.; YAO, J. Flexible and Porous Cellulose Aerogels/Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-8) Hybrids for Adsorption Removal of Cr(IV) from Water. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 262, p.135-141, 2018.

BOLISSETTY, S.; PEYDAYESH, M.; MEZZENGA, R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. **Chemical Society Reviews**, vol. 48, p.463-487, 2019.

BOLLA, G.; MYERSON, A.S. SURMOF induced polymorphism and crystal morphological engineering of acetaminophen polymorphs: advantage of heterogeneous nucleation. **CrystEngComm**, vol. 15, p. 2084-2088, 2018.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. **Resolução nº 20**, Brasília, DF – 1986. Disponível em: http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Portaria/1986/res_conama_20_1986_revqd_classificacaoaguas_altrd_res_conama_274_2000_revqd_357_2005.pdf. Acesso em 10/09/2019.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. **Resolução nº 357**, Brasília, DF – 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em 12/09/2019.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. **Resolução nº 393**⁷⁹, Brasília, DF – 2007. Disponível em: https://freitag.com.br/files/uploads/2018/02/portaria_norma_458.pdf. Acesso em 12/09/2019.

BRITO, P.K.S. **OBTENÇÃO DE NOVAS EMULSÕES ASFÁLTICAS UTILIZANDO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO OU CONTAMINADO (OLUC)**. 2015, 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BUTOVA, V.V.; SOLDATOV, M.A.; GUDA, A.A.; LOMACHENKO, K.A.; LAMBERTI, C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. **Russian Chemical Reviews**, vol. 85 (3), p. 280-307, 2016.

Cambridge Structural Database –CSD. Disponível em: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/>. Acesso em 10/08/2019.

CAO, M.; FENG, Y.; CHEN, Q.; ZHANG, P.; GUO, S.; YAO, J. Flexible Co-ZIF-L@melamine sponge with underwater superoleophobicity for water/oil separation. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 241, 5 p., 2020.

CAO, N.; YANG, B.; BARRAS, A.; SZUNERITS, S.; BOUKHERROUB, R. Polyurethane Sponge Functionalized with Superhydrophobic Nanodiamond Particles for Efficient Oil/Water Separation. **Chemical Engineering Journal**, vol. 307, p. 319-325, 2017.

CAO, Y.; ZHANG, H.; SONG, F.; HUANG, T.; JI, J.; ZHONG, Q.; CHU, W.; XU, Q. UiO-66-NH₂/GO Composite: Synthesis, Characterization and CO₂ Adsorption Performance. **Materials**, vol. 11, p. 589-603, 2018.

CARREY, F.A.; SUNDBERG, R.J. **Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms**: 5^a ed., Springer, 2007a.

CARREY, F.A.; SUNDBERG, R.J. **Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis**: 5^a ed., Springer, 2007b.

CARTLIDGE, S.; NISSEN, H.U.; WESSICKEN, R. Ternary mesoporous structure of ultrastable zeolite CSZ-1. **Zeolites**, vol. 9, p. 346-349, 1989.

CARVALHO, R.G.; KRUK, N.S.; KAWACHI, E.Y.; QUEIROZ, P.I.B. Um método de ensaio para determinação da concentração de óleo em amostras de águas contaminadas com óleos e graxas. **Engenharia Sanitária**, vol.24 (3), p. 515-523, maio/jun 2019.

CHANGMAI, M.; PASAWAN, M.; PURKAIT, M.K. Treatment of oily wastewater from drilling site using electrocoagulation followed by microfiltration. **Separation and Purification Technology**, vol. 210, p. 473-472, 2019.

CHEN, T.; POPOV, I.; ZENASNI, O.; DAUGULIS, O.; MIJANIC, O.S. Superhydrophobic perfluorinated metal–organic frameworks. **ChemComm**, vol. 49, p. 6846-6848, 2013.

CHUL, H.D.; VINODH, R.; GOPI, C.V.V.; DEVIPRASATH, C.; KIM, H.; YI, M. Effect of Cobalt and Zinc ratio on the Preparation of Zeolitic Imidazole Framework (ZIF):

Synthesis, Characterization and Supercapacitor Application. **Dalton Transactions**, vol. 48, p. 14808-14819, 2019.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry: 2^a ed.**, Oxford: Oxford University Press, 2012.

CORMA, A.; NAVARRO, M.T.; PARIENTE, J.P. Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons. **Journal of the Chemical Society**, vol. 2, p. 147-148, 1994.

CUNHA, R.S.S. **OBTENÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA VISANDO O PROCESSO DE DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS OLEOSAS**. 2013, 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

CUNHA, R.S.S.; MOTA, J.D.; MOTA, M.F.; RODRIGUES, M.G.F.; MACHADO, F. Preparation and Characterization of Tubular Composite Membranes and their Application in Water Flow Measurements. **Materials Science Forum**, vol. 912, p. 263-268, 2018.

CUNHA, R.S.S.; MOTA, J.D.; SILVA, F.M.N.; RODRIGUES, M.G.F. Synthesis, Characterization and Evaluation of Organophilic Bofe Clay for Use in the Removal of Oil Effluents. **Materials Science Forum**, vol. 948, p. 17-22, 2019.

CUNICO, M.W.M.; CUNICO, M.M.; MIGUEL, O.G.; ZAWADZKI, S.F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. PLANEJAMENTO FATORIAL: UMA FERRAMENTA ESTATÍSTICA VALIOSA PARA A DEFINIÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS EMPREGADOS NA PESQUISA CIENTÍFICA. **Visão Acadêmica**, vol. 9 (1), p. 23-32, 2008.

CURBELO, F.D.S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances Colloid and Interface Science**, vol. 93, p. 135-224, 2001.

DAI, Z.; DENG, V.L.J.; ANSALONI, L.; DENG, L. Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-Based Hybrid Membranes: Effects of Various Nanofillers and Feed Gas Humidity on CO₂ Permeation. **Membranes**, vol. 8 (3), p. 76-94, 2018.

DIRAKI, A.; MACKEY, H.; MCKAY, G.; ABDALA, A. Removal of oil from oil-water emulsions using thermally reduced graphene and graphene nanoplatelets. **Chemical Engineering Research and Design**, vol. 137, p. 47-59, 2018.

DU, X.; FAN, L.; ZHANG, M.; KANG, Z.; FAN, W.; WEN, M.; ZHANG, Y.; LI, M.; WANG, R.; SUN, D. Surface wettability switching of a zeolitic imidazolate framework

mesh via surface ligand exchange for oil-water separation. **Materials Research Bulletin**, vol 111, p. 301-305, 2019.

FAIREN-JIMENEZ, D.; TIAN, T. **METAL-ORGANIC FRAMEWORKS. METHODS FOR THEIR MANUFACTURE AND USES THEREOF**. WO 2018065555A1. Depósito: 06 Out. 2016. Concessão Internacional: 05 Out. 2017.

FARD, A.K.; RHADFI, T.; MCKAY, G.; AL-MARRI, M.; ABDALA, A.; HILAL, N.; HUSSIEN, M.A. Enhancing Oil Removal from Water using Ferric Oxide Nanoparticles Doped Carbon Nanotubes Adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, vol. 293, p. 90-101, 2016.

FENG, M.; ZHANG, P.; ZHOU, H.C.; SHARMA, V.K. Water-stable metal-organic frameworks for aqueous removal of heavy metals and radionuclides: a review. **Chemosphere**, vol. 209, p. 783-800, 2018.

FÉREY, G. Hybrid porous solids: past, presente, future. **Chemical Society Reviews**, vol. 37, p. 191-214, 2008.

FRISCIC, T.; MOTTILLO, C.; TITI, H.M. Mechanochemistry: A Force of Synthesis. **Angewandte Chemie International edition**, vol. 3 (1), p. 13-19, 2017.

GAO, L.; GAO, BO; XU, D.; SUN, K. In-situ measurement of labile Cr(III) and Cr(VI) in water using diffusive gradients in thin-films (DGT). **Science of the Total Environment**, vol. 653, p. 1161-1167, 2019.

GAO, M.L.; ZHAO, S.; CHEN, Z.; LIU, L.; HAN, Z.; Superhydrophobic/Superoleophilic MOF Composites for Oil–Water Separation. **Inorganic Chemistry**, vol. 58 (4), p.2261-2264, 2019.

GARAJEHDAGHI, M.; SEYYEDI, K. Removing of the Dye Pollutant Acid Red 1 from Contaminated Waters by Electrocoagulation Method Using a Recirculating Tubular Reactor with Punched Anode. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, vol. 41 (1), p. 191-195, 2019.

GARCIA, J.J.V.; BENNETT, T.D.; FAIREN-JIMENEZ, D.; TIAN, T. **METAL-ORGANIC FRAMEWORKS**. WO 2015189599A1. Depósito: 09 Jun. 2015. Concessão Internacional: 17 Dez. 2015.

GARZÓN-TOVAR, L.; RODRÍGUEZ-HERMIDA, S.; IMAZ, I.; MASPOCH, D. Spray Drying for Making Covalent Chemistry: Postsynthetic Modification of Metal–Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 139 (2), p. 897-903, 2017.

GENTILI, D.; GAZZANO, M.; MELUCCI, M.; JONES, D.; CAVALLINI, M. Polymorphism as an additional functionality of materials for technological applications at surfaces and interfaces. **Chemical Society Reviews**, vol. 48, p. 2502-2517, 2019.

GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, vol. 9, p. 10-40, 2016.

GU, J.; FAN, H.; LI, C.; CARO, J.; MENG, H. Robust Superhydrophobic/Superoleophilic Wrinkled Microspherical MOF@rGO Composites for Efficient Oil-Water Separation. **Angewandte Chemie**, vol. 58 (16), p. 5297-5301, 2019.

HARTMANN, M.; BOHME, U.; HOVESTADT, M.; PAULA, C. Adsorptive Separation of Olefin/Paraffin Mixtures with ZIF-4. **Langmuir**, vol. 31 (45), p. 12382-12389, 2015.

HASAN, Z.; JHUNG S.H. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 283, p. 329-339, 2015.

HENDERSON, S.B.; GRIGSON, S.J.W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B.D. Potential Impact of Production Chemicals on the Toxicity of Produced Water Discharges from North Sea Oil Platforms. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 38 (12), p. 1141-1151, 1999.

HIKOV, T.; SCHRODER, C.A.; CRAVILLON, J.; WIEBCKE, M.; HUBER, K. In situ static and dynamics light scattering and scanning electron microscopy study on the crystallization of the dense zinc imidazolate framework ZIF-zni. **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 14, p. 511-521, 2012.

HORIBA SCIENTIFIC. **RADCHROM ANALITICA LTDA**, 2020. Disponível em: <<https://radchrom.com.br/horiba>>. Acesso em: 26 de Fevereiro de 2020.

HOSKINS, B.F.; ROBSON, R. Infinte Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. **Journal of American Chemical Society**, vol. 111, p. 5962-5964, 1989.

HOVESTADT, M.; FRIEBE, S.; HELMICH, L.; LANGE, M.; MÖLLMER, J.; GLÄSER, R.; MUNDSTOCK, A.; HARTMANN, M. . Continuous Separation of Light Olefin/Paraffin Mixtures on ZIF-4 by Pressure Swing Adsorption and Membrane Permeation. **Molecules**, vol. 23, p. 889-901, 2018.

HOVESTADT, M.; SCHWEGLER, J.; SCHULZ, P.S.; HARTMANN, M. Synthesis of the zeolitic imidazolate framework ZIF-4 from the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium imidazolate. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 148, p. 193837-193842, 2018.

HUANG, Y.; ZENG, X.; GUO, L.; LAN, J.; ZHANG, L.; CAO, D. Heavy metal ion removal of wastewater by zeolite-imidazolate frameworks. **Separation and Purification Technology**, vol. 194, p. 462-469, 2018.

INGLEZAKIS, V.J. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis**. Elsevier Science, 1ª edição, 614 p., 2006.

JAYARAMULU, K.; DATTA, K.K.R.; ROSLER, C.; PETR, M.; OTYEPKA, M.; ZBORIL, R.; FISCHER, R.A. Biomimetic Superhydrophobic/Superoleophilic Highly Fluorinated Graphene Oxide and ZIF-8 Composites for Oil–Water Separation. **Angewandte Chemie**, vol. 55, p. 1178-1182, 2016.

JI, D.; XIAO, C.; AN, S.; ZHAO, J.; HAO, J.; CHEN, K. Preparation of high-flux PSF/GO loose nanofiltration hollow fiber membranes with dense-loose structure for treating textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, vol. 363, p. 33-42, 2019.

JIAN, M.; LIU, B.; LIU, R.; QU, J.; WANG, H.; ZHANG, X. Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 with high morphology level at room temperature. **RSC Advances**, vol. 5 (60), p. 48433-48441, 2015.

JIANG, H.; XUE, S.; LIU, Y.; CHEN, R.; ZING, W. Controllable synthesis of Pd@ZIF-L catalysts by an assembly method. **RSC Advances**, vol. 6, p. 21337-21344, 2016.

JING, Z.; DING, J.; ZHANG, T.; YANG, D.; QIU, F.; CHEN, Q.; XU, J. Flexible, versatility and superhydrophobic biomass carbon aerogels derived from corn bracts for efficient oil/water separation. **Food and Bioproducts Processing**, vol. 115, p. 134-142, 2019.

KESHAVARZ, A.; ZILOUEI, H. ABDOLMALEKI, A.; ASADINEZHAD, A.; NIKKHAH, A.A. Impregnation of polyurethane foam with activated carbon for enhancing oil removal from water. **International Journal of Environmental Science and Technology**, vol. 13 (2), p. 669-710, 2016.

KHAN, N.A.; HASAN, Z.; JHUNG, S.H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 244-245, p. 444-456, 2013.

KHOSHNAMVAND, N.; JAFARI, A.; KAMAREHIE, B. MOHAMMADI, A.; FARAJI, M. Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solutions Using Zeolitic Imidazole Framework-8. **Environmental Processes**, vol. 6 (3), p. 757-772, 2019.

KICH, M.; BÖCKEL, W. J. Análise de óleos e graxas em efluentes por espectrofotometria. **Estação Científica (UNIFAP)**, v. 7, n. 3, p. 61-69, set./does. 2017.

KIM, D.; KIM, D.W.; BUYUKCAKIR, O.; KIM, M.; POLYCHRONOPOULOU, K.; COSKUN, A. Highly Hydrophobic ZIF-8/Carbon Nitride Foam with Hierarchical Porosity for Oil Capture and Chemical Fixation of CO₂. **Advanced Functional Materials**, vol. 27 (23), p. 1700706/1-8, 2017.

KINOSHITA, Y.; MATSUBARA, I.; HIGUCHI, T.; SAITO, Y. The Crystal Structure of Bis(adiponitrilo)copper(I) Nitrate. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, vol. 32 (7), p. 741-747, 1959.

KUNDU, P.; MIISHRA, I. Treatment and reclamation of hydrocarbon-bearing oily wastewater as a hazardous pollutant by different processes and technologies: a state-of-the-art review. **Reviews in Chemical Engineering**, vol. 35 (1), p. 73-108, 2018.

LAJAYER, B.A.; MOGHADAM, N.K.; MAGHSOODI, M.R.; GHORBANPOUR, M.; KARIMAN, K. Phytoextraction of heavy metals from contaminated soil, water and atmosphere using ornamental plants: mechanisms and efficiency improvement strategies. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 26 (9), p. 8468-8484, 2019.

LEE, Y.; JANG, M.; CHO, H.; KWON, H.; KIM, S.; AHN, W. ZIF-8: A comparison of synthesis methods. **Chemical Engineering Journal**, vol. 271, p. 276-280, 2015.

LEWIS, D.W.; RUIZ-SALVADOR, A.R.; GÓMEZ, A.; RODRIGUEZ-ALBELO, M.; COUDERT, F.; SLATER, B.; CHEETAM, A.K.; MELLOTT-DRAZNIIEKS, C. Zeolitic imidazole frameworks: structural and energetics trends compared with their zeolite analogues. **CrystEngComm**, vol. 11, p. 2272-2276, 2009.

LI, D.; LI, Q.; BAI, N.; DONG, H.; MAO, D. One-Step Synthesis of Cationic Hydrogel for Efficient Dye Adsorption and Its Second Use for Emulsified Oil Separation. **Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 5 (6), p. 5598-5607, 2017.

LI, G.; GUO, S.; HU, J. The influence of clay minerals and surfactants on hydrocarbon removal during the washing of petroleum-contaminated soil. **Chemical Engineering Journal**, vol. 286, p. 191-197, 2016.

LI, S.S.; DAI, J.; YAN, Q.; HE, J.; LEI, J.; LI, J.; WANG, L. Effect of zeolitic imidazole framework (ZIFs) shells of core-shell microspheres on adsorption of Roselle red dye from water. **Inorganic Chemistry Communications**, vol. 97, p. 113-118, 2018.

LI, X.; GAO, X.; AI, L.; JIANG, J. Mechanistic insight into the interaction and adsorption of Cr(VI) with zeolitic imidazolate framework-67 microcrystals from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, vol. 274, p. 238-246, 2015.

LIAO, C.Y.; LIN, J.J. Recyclability of organically modified clays for oil absorption and recovery. **RSC Advances**, vol. 6, p. 93081-93085, 2016.

LIMA, W. S.; BRITO, A.L.F.; RODRIGUES M.G.F.; MOTA, M.F.; SILVA, M.M. Study of chocolate clay (Boa Vista, Paraíba) organophilization using the mixture of quaternary ammonium salts through direct method. **Materials Science Forum**, vol. 805, p. 672-677, 2015.

LIN, K.Y.A.; CHEN, Y.C.; PHATTARAPATTAMAWONG, S. Efficient Demulsification of Oil-in-Water Emulsions using a Zeolitic Imidazolate Framework: Adsorptive Removal of Oil Droplets from Water. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 478, p. 97-106, 2016.

- LIN, K.A.; YANG, H.; PETIT, C.; HSU, F. Removing oil droplets from water using a copper-based metal organic frameworks. **Chemical Engineering Journal**, vol. 249, p. 293-301, 2014.
- LIU, C.; HUANG, A. One-step synthesis of the superhydrophobic zeolitic imidazolate framework F-ZIF-90 for efficient removal of oil. **New Journal of Chemistry**, vol. 42, p. 2372-2375, 2018.
- LIU, X.; LI, Y.; BAN, Y.; PENG, Y.; JIN, H.; YANG, W.; LI, K. Synthesis of zeolitic imidazolate framework nanocrystals. **Materials Letters**, vol. 136, p. 341-344, 2014.
- LIU, Y.; PENG, Y.; CHANG, T.; WIU, F.; YUAN, D. Superhydrophobic, ultralight and flexible biomass carbon aerogels derived from sisal fibers for highly efficient oil–water separation. **Cellulose**, vol. 25 (5), p. 3067-3078, 2018.
- MAO, J.; TANG, Y.; WANG, Y.; HUANG, J.; DONG, X.; CHEN, Z.; LAI, Y. Particulate Matter Capturing via Naturally Dried ZIF-8/Graphene Aerogels under Harsh Conditions. **iScience**, vol. 16, p. 133-144, 2019.
- MAURIN, G.; SERRE, C.; COOPER, A.; FÉREY, G. The new age of MOFs and of their porous-related solids. **Chemical Society Reviews**, vol. 46, p. 3104-3107, 2017.
- MIAO, Y.R.; SUSLICK, K.S. Mechanochemical Reactions of Metal-Organic Frameworks. **Advances in Inorganic Chemistry**, vol. 71, p. 403-434, 2018.
- MOTA, J. D.; CUNHA, R.S.; OLIVEIRA, L.A.; VASCONCELOS, P.N.M.; RODRIGUES, M.G.F. Aplicação de argilas esmectíticas organofílicas na adsorção de efluentes petrolíferos em sistema de banho finito. **Ensino de Ciências e Educação Matemática**, vol. 2, p. 134-145, 2019.
- MOTA, M. F.; SILVA, F.M.; RODRIGUES, M.G.F. Influence of exchanged surfactant on the structure and adsorption properties of brazilian green mud clay. **Materials Science Forum**, vol. 727-728, p. 1473-1478, 2012.
- MOTA, M. F.; RODRIGUES, M.G.F.; SILVA, F.M. Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis. **Applied Clay Science**, vol. 99, p. 237-245, 2014.
- MOTA, M. F.; SILVA, S.A.; QUEIROZ, M.B.; LABORDE, H.M.; RODRIGUES, M.G.F. Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, vol. 5, p. 097-107, 2011.
- MOTA, M. F.; PATRICIO, A.C.L.; SILVA, M.M.; RODRIGUES, M.G.F. Preparation and characterization of clay chocolate "A" organoclay using stearyldimethyl ammonium chloride as a surfactant. **Materials Science Forum**, vol. 805, p. 667-671, 2015.
- MUNIZ, F.T.L. **ANÁLISE DA EQUAÇÃO DE SCHERRER PELA TEORIA DINÂMICA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X APLICADA A DISTRIBUIÇÕES DE**

TAMANHO DE CRISTALITOS. 2017, 100 P. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

NASERI, M.; PITZALIS, F.; CARUCCI, C.; MEDDA, L.; FOTOUHI, L.; MAGNER, E.; SALIS, A. Lipase and Laccase Encapsulated on Zeolite Imidazolate Framework: Enzyme Activity and Stability from Voltammetric Measurements. **ChemCatChem**, v.10 (23), 5538-5547.

NOORI, R.; BERNDTSSON, R.; HOSSEINZADEH, M.; ADAMOWSKI, J.F.; ABYANEH, M.R. A critical review on the application of the National Sanitation Foundation Water Quality Index. **Environmental Pollution**, vol.244, p. 575-587, 2019.

OSUAGWU, E.S.; OLAIFA, E. Effects of oil spills on fish production in the Niger Delta. **PLOS ONE**, vol.13 (10), p. 1-14, 2018.

ÖZTÜRK, Z.; FILEZ, M.; WECKHUYSEN, B.M. Decoding Nucleation and Growth of Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films with Atomic Force Microscopy and Vibrational Spectroscopy. **Chemistry – A European Journal**, vol.23, p. 10915-10924, 2017.

PADAKI, M.; MURALI, R.S.; ABDULLAH, M.S.; MISDAN, N.; MOSLEHYANI, A.; KASSIM, M.A.; HILAL, N.; ISMAIL, A.F. Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. **Desalination**, vol. 357, p. 197-207, 2015.

PAN, Y.; LIU, Y.; ZENG, G.; ZHAO, L.; LAI, Z. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. **Chemical Communication**, vol. 47, p. 2071-2073, 2011.

PARK, K.S.; NI, Z.; CÔTÉ, A.P.; CHOL, J.Y.; HUANG, R.; URIBE-ROMO, F.J.; CHAE, H.K.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O.M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **PNAS**, vol. 103 (27), p. 10186-10191, 2006.

PHAN, A.; DOONAN, C.J.; URIBE-ROMO, F.J.; KNOBLER, C.B.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O.M. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. **Accounts of Chemical Research**, vol. 43 (1), p. 58-67, 2010.

PECHARSKY, V.K.; ZAVALIJ, P.Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. 1ª edição. Editora Springer, 2005.

PEREIRA, K.R.O.; HANNA, R.A.; VIANNA, M.M.G.R.; PINTO, C.A.; RODRIGUES, M.G.F.; VALENZUELA-DIAZ, F.R. Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons. **Materials Research**, vol. 8(1), p.77-80, 2005.

QIAN, J.; SUN, F.; QIN, L. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. **Materials Letters**, vol. 82, p. 220-223, 2012.

QUEIROZ, M. B.; RODRIGUES, S.C.G.; LABORDE, H.M.; RODRIGUES, M.G.F. Swelling of Brazilian Organoclays in Some Solvents with Application in the Petroleum Industry. **Materials Science Forum**, vol. 660-661, p. 1031-1036, 2010.

QUEIROZ, Y.G.C.; CLARISSE, M.D.; OLIVEIRA, R.S.; REIS, B.D.; TRAVALLONI, A.M.L.; LUCAS, E.F. DETERMINAÇÃO E CORRELAÇÃO DO TEOR TOTAL DE ÓLEOS E GRAXAS POR MEIO DE DIFERENTES TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E GRAVIMÉTRICA. In: **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2005, Salvador.

RODRIGUES, M. G. F.; TOMAZ, P. F.; RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, T. L. A. Nova rota de síntese da estrutura metalorgânica ZIF e argila para serem utilizadas na remoção de corante Rodamina B. In: **XXI Congresso Argentino de Catálisis e X Congreso de Catálisis del Mercosur**, 2019, Santa Fe.

RODRIGUES, M. G. F.; TOMAZ, P. F.; RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, T. L. A. Nova rota de síntese da estrutura metalorgânica ZIF e argila para serem utilizadas na remoção de corante Rodamina B. In: **XXI Congresso Argentino de Catálisis e X Congreso de Catálisis del Mercosur**, 2019, Santa Fe.

RODRIGUES, S. C. G.; QUEIROZ, M.B.; PEREIRA, K.R.O.; RODRIGUES, M.G.F.; VALEZUELA-DIAZ, F.R. Comparative Study of Organophilic Clays to be Used in the Gas & Petrol Industry. **Materials Science Forum**, vol. 660-661, p. 1037-1042, 2010(a).

RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M.G.F.; PEREIRA, K.R.O.; VALEZUELA-DIAZ Performance of organophilic clay as adsorbent in the oil/water separation process. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, vol. 4, p. 49-58, 2010(b).

ROQUE, T.M.V. **Análise das Perdas de Hexano numa Unidade de Extração de Óleos e Bagaços**. 2015, 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico, Lisboa.

ROSI, N.L.; ECKERT, J.; EDDAOUDI, M.; VODAK, D.T.; KIM, J.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O.M. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. **Science**, vol. 300 (5622), p. 1127-1129, 2003.

ROY, S.; SURESH, V.M.; MAJI, T.K. Self-cleaning MOF: realization of extreme water repellence in coordination driven self-assembled nanostructures. **Chemical Science**, vol. 7, p. 2251-2256, 2016.

RUBIO-MARTINEZ, M.; AVCI-CAMUR, C.; THORNTON, A.W.; IMAZ, I.; MASPOCH, D.; HILL, M.R. New synthetic routes towards MOF production at scale. **Chemical Society Reviews**, vol. 46, p. 3453-3080, 2017.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption & adsorption processes**, by D. M. Ruthven, John Wiley & Sons, 1984, xxiv + 433 pp

RYDER, R.M. Identifying the Role of Terahertz Vibrations in Metal-Organic Frameworks: From Gate-Opening Phenomenon to Shear-Driven Structural Destabilization. **Physical Review Letters**, vol. 113, p. 215502- 215507, 2014.

SAFAEI, M.; FOROUGH, M.M.; EBRAHIMPOOR A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. **Trends in Analytical Chemistry**, vol. 118, p. 401-425, 2019.

SAHIN, F.; TOPUZ, B.; KALIPÇILAR, H. Synthesis of ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-L from recycled mother liquors. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 261, p. 259-267, 2018.

SÁNCHEZ-LAÍNEZ, J.; ZORNOZA, B.; FRIEBE, S.; CARO, J.; CAO, S.; SABETGHADAM, A.; SEOANE, B.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F.; GUILLOUZER, C.L.; CLET, G.; DATURI, M.; TÉLLEZ, C.; CORONAS, J. Influence of ZIF-8 particle size in the performance of polybenzimidazole mixed matrix membranes for pre-combustion CO₂ capture and its validation through interlaboratory test. **Journal of Membrane Science**, vol. 515, p. 45-53, 2016.

SANN. E.E. PAN, Y.; GAO, Z.; ZHAN, S.; XIA, S. Highly hydrophobic ZIF-8 particles and application for oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, vol. 206, p. 186-191, 2018.

SCHÄFER, P.; VEEN, M.A.V.; DOMKE, K.F. Unraveling a two-step oxidation mechanism in electrochemical Cu-MOF synthesis. **Chemical Communications**, vol.52, p. 4722-4725, 2016.

SCHEIBLER, J.R.; SANTOS, E.R.F.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Performance of zeolite membrane (ZSM-5/ γ -Alumina) in the oil/water separation process. **Desalination Water Treatment**, vol. 56(13), p. 3561-3567. 2015.

SCHROER, S.; HÖLKER, F. Impact of Lighting on Flora and Fauna. In: **Handbook of Advanced Lighting Technology**. Ed: KARLICE, R. et al. Springer: 2017.

SHAHRAK, N.M.; GHAHRAMANINEZHAD, M.; EYDIFARASH, M. Zeolitic imidazolate framework-8 for efficient adsorption and removal of Cr(VI) ions from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 24 (10), p. 9634-9634, 2017.

SHARMIN, E.; ZAFAR, F. Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs). **IntechOpen**, 2016. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/metal-organic-frameworks/introductory-chapter-metal-organic-frameworks-mofs-> . Acesso em: 10/04/2019.

SHEN, K.; ZHANG, L.; CHEN, X.; LIU, L.; ZHANG, D.; HAN, Y.; CHEN, J.; LONG, J.; LUQUE, R.; LI, Y.; CHEN, B. Ordered macro-microporous metalorganic framework single crystals. **Science**, vol. 359, p. 206-210, 2018.

SHI, Y.; YANG, A.; CAO, C.; ZHAO, B. Applications of MOFs: Recent advances in photocatalytic hydrogen production from water. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 390, p. 50-75, 2019.

SILVA, E.L.; PATRICIA, A.C.L.; OLIVEIRA, G.C.; RODRIGUES, M.G.F. Evaluation of a sodic organoclay as adsorbent for removing oil/water in a synthetic wastewater. **Materials Science Forum**, vol. 798-799, p. 127-132, 2014.

SILVA, E.L.; PATRÍCIO, A.C.L.; OLIVEIRA, G.C.; RODRIGUES, M.G.F. Evaluation of a Sodic Organoclay as Adsorbent for Removing Oil/Water in a Synthetic Wastewater. **Materials Science Forum**, vol. 798-799, p. 127-132, 2014.

SILVA, E.T.S.; TOMAZ, P.F.; RODRIGUES, D.P.A.; BARBOSA, T.L.A.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese, caracterização e aplicação de ZIF no processo de separação emulsão Óleo/Água. In: **63º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2019, Bonito.

SKOOG, D.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. . **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição norte-americana. São Paulo: Editora Thomson, 2006.

SMEWW. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 22 nd Edition, 2014. Method 5520 D, **American Public Health Association**. American Water Works Association. Water Environment Federation. p. 5-42. 2014. Disponível em: <<http://www.standardmethods.org/store/>>. Acesso em: 26 de Fevereiro de 2020.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. **Chemical Reviews**, vol. 112, p. 933-969, 2012.

SUN, W.; ZHAI, X.; ZHAO L. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 nanocrystals with well-controllable size distribution through reverse microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, vol. 289, p. 59-64, 2016.

SUZUKI, N. Conama permite quantidade maior de óleo e graxas no mar. Disponível em: <https://www.cartamaior.com.br/?/Editoria/Mae-Terra/Conama-permite-quantidade-maior-de%20oleo-e-graxas-no-mar-/3/13531> Acesso dia 14/09/2019.

TAN, J.C.; CIVALLERI, B.; ERBA, A.; ALBANESE, E. Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. **PNAS**, vol. 107 (22), p. 9938-9943, 2010.

TAN, J.C.; CIVALLERI, B.; ERBA, A.; ALBANESE, E. Quantum mechanical predictions to elucidate the anisotropic elastic properties of zeolitic imidazolate frameworks: ZIF-4 vs. ZIF-zni. **CrystEngComm**, vol. 17, p. 375-282, 2015.

THANH, M.T.; THIEN, T.V.; CHAU, V.T.T.; DU, P.D.; HUNG, N.P.; KHIEU, D.Q. Synthesis of Iron Doped Zeolite Imidazolate Framework-8 and Its Remazol Deep Black RGB Dye Adsorption Ability. **Journal of Chemistry**, vol. 2017, p. 1-18, 2017.
TRAN, B.L.; CHIN, H.; CHANG, B.K.; CHIANG, A.S.T. Dye adsorption in ZIF-8: The importance of external surface area. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 277, p. 149-153, 2019.

TOMAZ, P.F.; RODRIGUES, D.P.A.; BARBOSA, T.L.A.; RODRIGUES, M.G.F. Preparação da estrutura metalorgânica ZIF-4 e utilização como adsorvente no processo de remoção de corante azul reativo BF-5G. In: **I Simpósio de Química do CCA/UFPA**, 2018, Areia.

TRAN, B.L.; CHIN, H.; CHANG, B.K.; CHIANG, A.S.T. Dye adsorption in ZIF-8: The importance of external surface área. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 277, p. 149-153, 2019.

VAITSIS, C.; SOURKOUNI, G.; ARGIRUSIS, C. Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, vol. 52, p. 106-119, 2019.

VAKILI, R.; XU, S.; AL-JANABI, N.; GORGOJO, P.; HOLMES, S.M.; FAN, X. Microwave-assisted synthesis of zirconium-based metal organic frameworks (MOFs): optimization and gas adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 260, p. 45-53, 2018

VASANTH, D.; SURESH, K.; PUGAZHENTHI, G. Fabrication of circular shaped ceramic membrane using mixed clays by uniaxial compaction method for the treatment of oily wastewater. **International Journal of Nano and Biomaterials**, vol. 5 (1), p. 75-88, 2014.

VILLAÇA, J.C.; SILVA, L.C.R.P.; LOCATELLI, F.R.; MEIRELES, P.W.; CARMO, F.A.; RODRIGUES, C.R.; TAVARES, M.I.B.; SOUSA, V.P.; CABRAL, L.M. Full-factorial design for statistical planning of attritor milling parameters and evaluation of effects on particle size and structure of sodium-montmorillonite. **Engineering Research Express**, vol. 2 (1), 37 p., 2020.

VOLLARD, B. Temporal displacement of environmental crime: Evidence from marine oil pollution. **Journal of Environmental Economics and Management**, vol. 82, p. 168-180, 2017.

WANG, G.; ZHANG, H.; LING, J.W.Z.; QIU, J. In situ synthesis of chemically active ZIF coordinated with electrospun fibrous film for heavy metal removal with a high flux. **Separation and Purification Technology**, vol. 177, p. 257-262, 2017.

WELLS, A.F. The Geometrical Basis of Crystal Chemistry- Part 1. **Acta Crystallographica**, vol. 7, p. 535-544, 1954.

WIDMER, R.N.; LAMPRONTI, G.I.; CHIBANI, S.; WILSON, C.W.; ANZELLINI, S.; FARSANG, S.; KLEPPE, A.K.; CASATI, N.P.M.; MACLEOD, S.G.; REDFERN, S.A.T.; COUDERT, F.X.; BENNETT, T.D. Rich Polymorphism of a Metal–Organic

Framework in Pressure–Temperature Space. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 141, p. 9830-9337, 2019.

WU, H.; ZHANG, J.; NGO, H.H.; GUO, W.; HU, Z.; LIANG, S.; FAN, J.; LIU, H. A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation. **Bioresource Technology**, vol. 175, p. 594-601, 2015.

YAN, L.; DAI, P.; WANG, Y.; GU, X.; LI, L.; CAO, L.; ZHAO, X. In Situ Synthesis Strategy for Hierarchically Porous Ni₂P Polyhedrons from MOFs Templates with Enhanced Electrochemical Properties for Hydrogen Evolution. **Applied Materials & Interfaces**, vol. 9 (13), p. 11642-11650, 2017.

YANG, Q.; WANG, Y.; WANG, J.; LIU, F.; HU, N.; PEI, H.; YANG, W.; LI, Z.; SUO, Y.; WANG, J. High Effective Adsorption Removal of Illegal Food Dyes from Contaminated Aqueous Solution by Zr-MOFs (UiO-67). **Food Chemistry**, vol. 254, p. 241-248, 2018.

YAO, J.; DONG, D.; LI, D.; HE, L.; XU, G.; WANG, H. Contra-diffusion synthesis of ZIF-8 films on a polymer substrate. **Chemical Communications**, vol. 47, p. 2559-2561, 2011.

YU, L.; HAN, M.; HE, F. A review of treating oily wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 10, p. 1913-1922, 2017.

YUAN, D.; ZHANG, T.; GUO, Q.; QIU, F.; YANG, D.; OU, Z. Superhydrophobic hierarchical biomass carbon aerogel assembled with TiO₂ nanorods for selective immiscible oil/water mixture and emulsion separation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 57 (43), p. 14758-13766, 2018.

ZHANG, J.; QIAO, A.; TAO, H.; YUE, Y. Synthesis, phase transitions and vitrification of the zeolitic imidazolate framework: ZIF-4. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 525, p.119665-119669, 2019.

ZHANG, J.; YAN, X.; HU, X.; FENG, R.; ZHOU, M. Direct carbonization of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks for efficient adsorption of Rhodamine B. **Chemical Engineering Journal**, vol. 347, p. 640-647, 2018.

ZHANG, X.; LI, H.; MIAO, W.; SHEN, Q.; WANG, J.; PENG, D.; LIU, J.; ZHANG, Y. Vertically zeolitic imidazolate framework-L coated mesh with dagger-like structure for oil/water separation. **Separations: Materials, Devices and Processes**, vol. 65 (6), 8 p., 2019.

ZHANG, Y.; ZHANG, N.; ZHOU, S.; LV, X.; YANG, C.; CHEN, W.; HU, Y.; JIANG, W. Facile preparation of ZIF-67 coated melamine sponge for efficient oil/water separation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 58 (37), p. 17380-17388, 2019.

ZHANG, Y.; XIE, Z.; WANG, Z.; FENG, X.; WANG, Y.; WU, A. Unveiling the adsorption mechanism of zeolitic imidazolate framework-8 with high removal

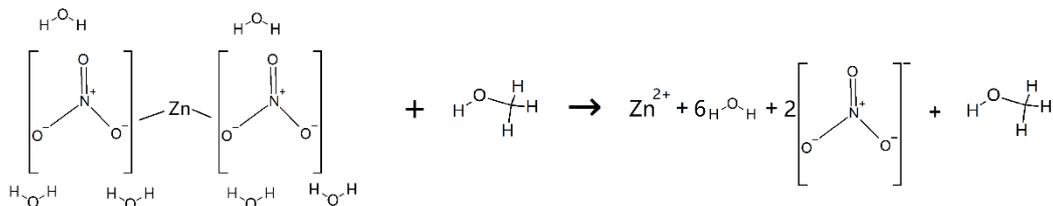
efficiency on copper ions from aqueous solutions. **Dalton Transactions**, vol. 45, p. 12653-12660, 2016.

ZHOU, C.; STEPNIEWSKA, M.; SORENSEN, J.M.; SCARPA, L.; MAGNACCA, G.; BOFFA, V.; BENNETT, T.D.; YUE, Y. Polymorph formation for a zeolitic imidazolate framework composition - Zn(Im)₂. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 265, p. 57-62, 2018.

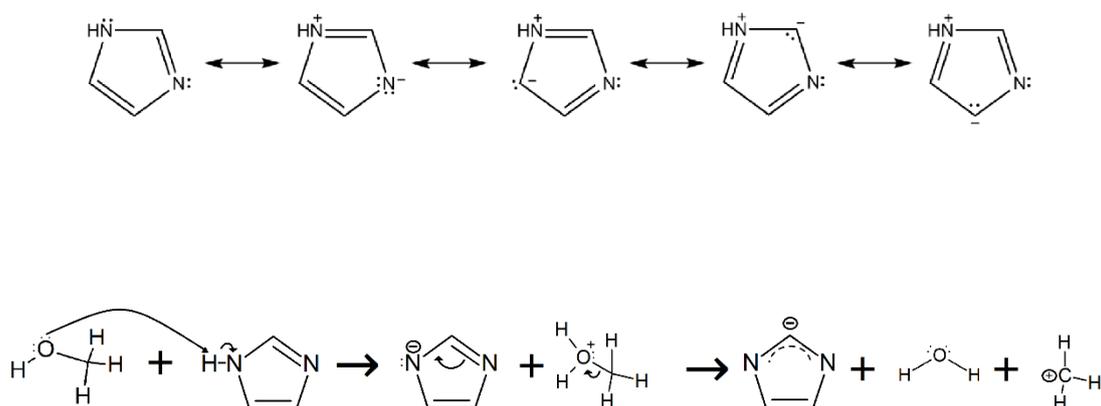
ZHU, Y.; CHEN, D. Novel clay-based nanofibrous membranes for effective oil/water emulsion separation. **Ceramics International**, vol. 43 (12), p. 9465-9471, 2017.

APÊNDICE A – MECANISMO DE SÍNTESE PROPOSTO PARA A ZIF-ZNI

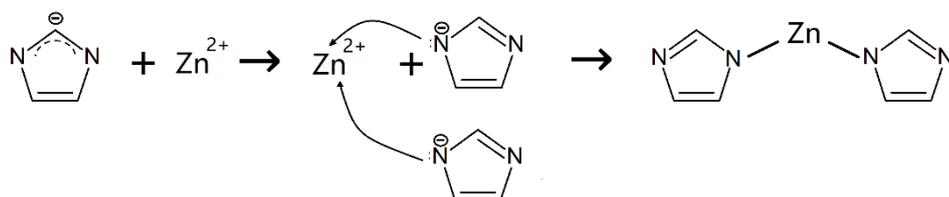
Solução 1: Etapa 1



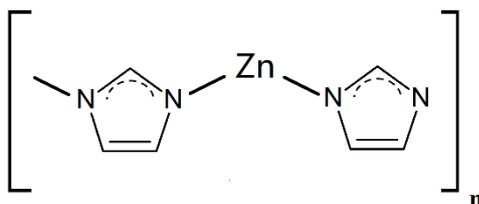
Solução 2: Etapa 2



Solução 3: Etapa 3



SBU formada:



APÊNDICE B – CURRICULUM LATTES

- RODRIGUES, D. P. A.; TOMAZ, P. F.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanoparticles for Rhodamine B Adsorption. *Current Nanomaterials*, Set. 2020. (Submetido)
- RODRIGUES, D. P. A.; TOMAZ, P. F.; RODRIGUES, M. G. F. Oil adsorption by ZIF-L: kinetics, adsorbent dosage and recyclability. In: 13 Encontro Brasileiro de Adsorção, 2020, Fortaleza. (Trabalho Completo)
- RODRIGUES, D.P.A.; BARBOSA, T.L.A.; TOMAZ, P.F.; RODRIGUES, M.G.F. Síntese de estrutura metalorgânica ZIF-8 e aplicação na remoção de corante reativo azul BF-5G. In: **I Simpósio de Química do CCA/UFPB**, 2018, Areia.
- RODRIGUES, D.P.A.; TOMAZ, P.F.; BARBOSA, T.L.A.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Remoção do corante reativo azul BF-5G utilizando zeólita NaY modificada com brometo cetiltrimetilamônio. In: **I Simpósio de Química do CCA/UFPB**, 2018, Areia.
- RODRIGUES, M. G. F.; TOMAZ, P. F.; RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, T. L. A.; Zeolitic imidazolate framework ZIF-zni use for oil-water separation. *Current Nanomaterials*, Set. 2020. (Submetido)
- RODRIGUES, M. G. F.; TOMAZ, P. F.; RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, T. L. A. Síntese, caracterização e aplicação de ZIF no processo de separação emulsão Óleo/Água. In: XXI Congresso Argentino de Catálisis e X Congreso de Catálisis del Mercosur, 2019, Santa Fe. (Trabalho completo)
- SILVA, Ê.T.S.; RODRIGUES, D.P.A.; TOMAZ, P.F.; BARBOSA, T.L.A.; RODRIGUES, M.G.F. Preparação de estrutura metalorgânica ZIF-8: Aplicação em adsorção de Rodamina B. In: **63º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2019, Bonito.
- SILVA, Ê.T.S.; TOMAZ, P.F.; RODRIGUES, D.P.A.; BARBOSA, T.L.A.; RODRIGUES, M.G.F. Síntese, caracterização e aplicação de ZIF no processo de separação emulsão Óleo/Água. In: **63º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2019, Bonito.
- TOMAZ, P. F.; RODRIGUES, D. P. A.; SILVA, L. R. B.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e aplicação de estrutura metalorgânica de fase densa ZIF-zni no tratamento de efluentes têxteis. In: I Congresso Internacional de Meio Ambiente e Sociedade e III Congresso Internacional da Diversidade do Semiárido, 2019, Campina Grande. (Trabalho completo)
- TOMAZ, P.F.; RODRIGUES, D.P.A.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Avaliação da influência dos parâmetros de síntese da zeólita NaY: semente e tempo de síntese. In: **I Simpósio de Química do CCA/UFPB**, 2018, Areia.
- TOMAZ, P.F.; RODRIGUES, D.P.A.; BARBOSA, T.L.A.; RODRIGUES, M.G.F. Preparação da estrutura metalorgânica ZIF-4 e utilização como adsorvente no processo de remoção de corante azul reativo BF-5G. In: **I Simpósio de Química do CCA/UFPB**, 2018, Areia.
- TOMAZ, P.F.; SILVA, L.R.B.; RODRIGUES, D.P.A.; RODRIGUES, M.G.F. Avaliação dos parâmetros de síntese da zeólita ZSM-5: efeitos do tempo de cristalização e do uso de aquecimento na cristalinidade do material. In: **IV Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências**, 2019, Campina Grande.