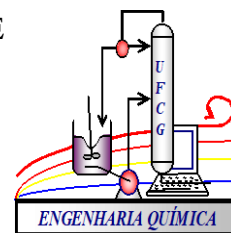




Universidade Federal
de Campina Grande

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

DIOGO PIERRE ALVES RODRIGUES



**SÍNTESE DE ZINC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8 PARA ADSORÇÃO DE
ÓLEO LUBRIFICANTE AUTOMOTIVO DE EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA**

CAMPINA GRANDE

2021

DIOGO PIERRE ALVES RODRIGUES

**SÍNTESE DE ZINC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8 PARA ADSORÇÃO DE
ÓLEO LUBRIFICANTE AUTOMOTIVO DE EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

CAMPINA GRANDE

2021

R696s

Rodrigues, Diogo Pierre Alves.

Síntese de zinc imidazolate framework-8 para adsorção de óleo lubrificante automotivo de emulsão óleo em água / Diogo Pierre Alves Rodrigues. – Campina Grande, 2021.

104 f. : il. : color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".

Referências.

1. Desenvolvimento de Processos Químicos.
 2. De-emulsificação.
 3. Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF-8).
 4. Óleo Mineral.
 5. Batelada.
 6. Tratamento de Efluentes.
 7. Metal-organic Frameworks.
- I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.

CDU 662.753(043)

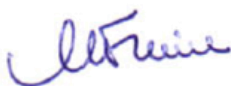
TERMO DE APROVAÇÃO

DIOGO PIERRE ALVES RODRIGUES

SÍNTESE DE ZINC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8 PARA ADSORÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE AUTOMOTIVO DE EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Orientadora

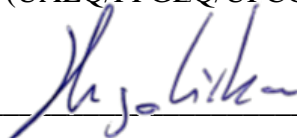
(UAEQ/CCT/UFCG)



Dra. Antusia dos Santos Barbosa

Avaliador Interno 1

(UAEQ/PPGEQ/UFCG)



Dr. Hugo Miguel Lisboa Oliveira

Avaliador Externo 1

Campina Grande, 8 de fevereiro de 2021.

Ata de apresentação da 490ª Dissertação de **Mestrado** do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Ao oitavo dia do mês de fevereiro de dois mil e vinte e um às 08:00horas por videoconferência, reuniu-se a **Banca Examinadora** nas formas e termos do Art. 1º e 2º do Regulamento Interno do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (**Orientadora /UFCG**), Pesquisadora Dra. Antusia dos Santos Barbosa (Examinadora Interna /UFCG), e o Dr. Hugo Miguel Lisboa Oliveira (Examinador Externo), para exame da **Dissertação de Mestrado** intitulada “**Síntese de Zinc Imidazolate Framework-8 para Adsorção de Óleo Lubrificante Automotivo de Emulsão Óleo em Água**”, do aluno **Diogo Pierre Alves Rodrigues**. Após a explanação do candidato a Orientadora passará a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição a Banca Examinadora, após reunião secreta, a atribuir os conceitos aqui transcritos: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues APROVADO, Pesquisadora Dra. Antusia dos Santos Barbosa Aprovado, e o Dr. Hugo Miguel Lisboa Oliveira APROVADO. De acordo com o **Artigo 57 do Regulamento Interno do PPGEQ** o candidato foi considerado APROVADO. Encerrada a sessão secreta o Orientador informará o resultado do consenso. Nada mais havendo a tratar foi encerrada a sessão, para constar eu Maricé Pereira da Silva – Secretária do PPGEQ, lavrei a presente Ata que assino com os membros da Banca Examinadora e o candidato.

Secretária: Maricé Pereira da Silva

Orientadora: Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Examinadora: Antusia dos Santos Barbosa

Examinador: Hugo Miguel Lisboa Oliveira

Candidato: Diogo Pierre Alves Rodrigues

BREVE CURRÍCULO E PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE MESTRADO

Mestrando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande. Revisor de periódicos Journal of Food Engineering (2020 – Atual), Journal of Environmental Chemical Engineering (2019 – Atual). Bacharel em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal de Campina Grande (2018).

Artigos completos publicados em periódicos

RODRIGUES, D. P. A.; RODRIGUES, M. G. F.; TOMAZ, P. F.; BARBOSA, T. L. A. Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanoparticles for Rhodamine B Adsorption. **Current Nanomaterials**, v. 5, p. 1-8, Nov. 2020. DOI. 10.2174/2468187310999201120091142.

RODRIGUES, M. G. F.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, D. P. A. Zinc imidazolate framework-8 nanoparticle application in oil removal from oil/water emulsion and reuse. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, n. 328, p. 1-15, Oct. 2020. DOI. 10.1007/s11051-020-05036-w.

Artigo completo aceito para publicação em periódico

TOMAZ, P. F.; RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-zni nanocrystals used for oil-water separation. **Current Nanomaterials**, Dec. 2020.

E-books publicados

RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese Zinc Imidazolate Framework-8: influência da etapa de lavagem na estrutura**. Campina Grande: Realize Editora, 2020. *E-book*. Disponível em: <<https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/64962>>. Acesso em: 03 jun. 2020.

RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. **Adsorção de Rodamina B em ZIF-8 e ZIF-67: Efeito nas estruturas**. Belo Horizonte: Editora Poisson, 2020. *E-book*. DOI. 10.36229/978-65-86127-45-4.CAP.03.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, D. P. A.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese da estrutura metalorgânica ZIF-67 e aplicação na remoção do corante Rodamina B. In: **XXI Congresso Argentino de Catálisis e X Congresso de Catálisis del Mercosur**, 2019, Santa Fe.

RODRIGUES, M. G. F.; RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, T. L. A. Preparação da estrutura metalorgânica ZIF-8 e sua aplicação na separação emulsão óleo/água: utilização e reutilização. In: **XXI Congresso Argentino de Catálisis e X Congresso 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 Congresso de Catálisis del Mercosur**, 2019, Santa Fe.

SILVA, Ê. T. dos S.; RODRIGUES, D. P. A.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorção batelada de corante reativo azul bifuncional 5G em carvão ativado comercial. In: **IV Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências**, 2019, Campina Grande.

SILVA, F. N. M.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, D. P. A.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese da zeólita SAPO-34 e aplicação na remoção do corante reativo amarelo BF-3R. In: **XXI Congresso Argentino de Catálisis e X Congresso de Catálisis del Mercosur**, 2019, Santa Fe.

SILVA, L. R. B.; CARMO, E. S. do; CARTAXO, J. M.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F.; RODRIGUES, D. P. A. Preparação e caracterização de membrana cerâmica de baixo custo para a remoção de corante Rodamina B de soluções aquosas. 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.

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.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Rota sustentável para a síntese das zeólitas MCM-22. In: **IX Encontro da Escola Brasileira de Química Verde**, 2019, Uberlândia.

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. dos 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.

SILVA, L. R. B.; SILVA, E. T. S.; RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Remoção do corante reativo amarelo BF-3R utilizando a zeólita ZSM-5 não calcinada. In: **I Simpósio de Química do CCA/UFPB**, 2018, Areia.

TOMAZ, P. F.; RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, A. dos 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.

Resumos publicados em anais de congressos

SILVA, Ê. T. dos 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. dos 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.

Dedico esta dissertação a toda minha família, amigos e irmãos em Cristo e, em especial, a minha avó materna e a minha mãe pelo esforço na condução dos meus estudos.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, bênção e proteção.

Ao meu Senhor e Salvador Jesus Cristo pelo cuidado e apoio nas horas difíceis, sendo a razão e a inspiração da minha vida.

A minha orientadora, Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, pela acolhida e pelos imprescindíveis ensinamentos profissionais e pessoais.

A Antonielly dos Santos Barbosa pela troca de experiências no LABNOV e pelas discussões relacionadas ao tratamento de efluentes.

A Tellys Lins Almeida Barbosa pela troca de experiências relacionadas à ZIF-8.

Aos amigos e colegas de pós-graduação Antonielly, Antusia, Bárbara (Nanopol), Edilânia, Êmilys, Leonardo, Patrícia, Tassila e Alisson, Tellys, Thais, Thianne e Thiago, pela amizade, companheirismo e pela colaboração na realização deste trabalho.

Aos amigos Amanda Cavalcante, Anderson Gomes, Anderson Acioli, Giovanni, Edilene, Elisângela Fernandes, Jamilly Salustiano, Joseane Oliveira, Rebeca Moraes, pelo incentivo, apoio e carinho que me foi dado.

Ao Instituto Nacional do Semiárido de Campina Grande pela realização de algumas medidas de caracterização de materiais.

Ao Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo e sua orientanda Thais Jaciane Araújo, por conceder alguns materiais nos momentos de necessidade.

À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), por meio da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (DEQ), e a todos os seus servidores, docentes e servidores técnico-administrativos, pelo acolhimento e pela contribuição na minha formação de mestre.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro, inclusive durante a pandemia mundial.

Enfim, a todos que de uma forma colaboraram no desenvolvimento do trabalho, mas que, involuntariamente, não foram aqui mencionados.

RODRIGUES, D. P. A. Síntese de Zinc Imidazolate Framework-8 para adsorção de óleo lubrificante automotivo de emulsão óleo em água. Mestrado pela Universidade Federal de Campina Grande.

RESUMO

O óleo, como um poluente comum em águas residuais, causa muitos efeitos na biosfera. O óleo lubrificante automotivo nos efluentes líquidos também apresenta potencial para poluição. As emulsões tipo óleo em água (O/A) podem apresentar características potencialmente poluidoras semelhantes às dos óleos que as deram origem, porém com menores concentrações e devem ser tratadas para atender ao padrão de descarga em corpos receptores. Embora o método de adsorção em batelada tenha sido amplamente utilizado para a de-emulsificação de óleo lubrificante automotivo, muitos adsorventes têm baixa capacidade de adsorção. A *Zinc Imidazolate Framework-8* (ZIF-8) é um adsorvente promissor na separação de óleo da água e na de-emulsificação de óleo vegetal de emulsões sintéticas O/A. Nesse contexto, objetivou-se aplicar a ZIF-8 na adsorção de óleo lubrificante automotivo de base mineral a partir emulsões sintéticas O/A, por sistemas em batelada. Sintetizou-se a ZIF-8 pelo método solvotérmico de acordo com uma metodologia relatada na literatura. Caracterizou-se a estrutura da ZIF-8 por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e testes de ângulo de contato com água. Realizou-se teste de estabilidade da ZIF-8 em água destilada. Como forma de representação de efluentes com óleo lubrificante, utilizaram-se macro emulsões sintéticas O/A. Verificou-se a influência da dosagem de ZIF-8 na de-emulsificação. Avaliou-se a reciclabilidade da ZIF-8 com uso e reuso, sem regeneração e com regeneração química com solvente. Com base nos resultados de DRX e IV, a ZIF-8 foi sintetizada com sucesso em nível de laboratório. A ZIF-8 apresentou características hidrofílicas e hidrofóbicas, estabilidade em meio aquoso, e capacidade de adsorção de óleo em torno de 2811,1 mg/g na dosagem de adsorvente 0,1 g/L. A ZIF-8 foi regenerada facilmente com etanol e teve capacidade de reutilização até 4 ciclos com dosagem 10 g/L com eficiência superior a 95 %.

Palavras-chave: De-emulsificação. ZIF-8. Óleo mineral. Batelada. Tratamento de efluentes. Metal-organic Frameworks. Zeolitic Imidazolate Frameworks.

RODRIGUES, D. P. A. Zinc Imidazolate Framework-8 synthesis to automotive lubricating oil adsorption from oil-in-water emulsion. Master's degree from the Federal University of Campina Grande.

ABSTRACT

Oil, as a common pollutant in wastewater, has many effects on the biosphere. Automotive lubricating oil in liquid effluents also has potential for pollution. Oil-in-water (O/W) emulsions can have potentially polluting characteristics similar to the oils that gave rise to them, but with lower concentrations and must be treated to meet the discharge pattern in receiving bodies. Although the batch-type adsorption has been widely used for automotive lubricating oil demulsification, many adsorbents have low adsorption capacity. Zinc Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) is a promising adsorbent in the oil separation from water and in the vegetable oil demulsification from synthetic O/W emulsions. In this context, the objective was to apply ZIF-8 in the mineral-based automotive lubricating oil adsorption from synthetic O/W emulsions, by batch systems. ZIF-8 was synthesized by the solvothermal method according to a methodology reported in the literature. The structure of the ZIF-8 was characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared region spectroscopy (IR) and assays of water contact angle. ZIF-8 stability test was performed in distilled water. As a way of representing effluents with lubricating oil, synthetic O/W macro emulsions were used. The influence of the dosage of ZIF-8 on demulsification was verified. The recyclability of ZIF-8 with use and reuse was evaluated, without regeneration and with chemical regeneration with solvent. Based on the results of XRD and IR, ZIF-8 has been successfully synthesized at the laboratory level. The ZIF-8 showed hydrophilic and hydrophobic characteristics, stability in aqueous solution, and oil adsorption capacity around 2811.1 mg/g at a adsorbent dosage 0.1 g/L. ZIF-8 was easily regenerated with ethanol and it was able to reuse up to 4 cycles with a dosage of 10 g/L with efficiency up than 95 %.

Keywords: Demulsification. ZIF-8. Mineral oil. Batch. Wastewater treatment.

Metal-organic Frameworks. Zeolitic Imidazolate Frameworks.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Progressão da hidrofiliicidade para a hidrofobicidade.....	28
Figura 2 – Principais constituintes de uma estrutura metalorgânica (MOF).....	29
Figura 3 – Ângulo de ligação entre Si-O-Si nas zeólitas e entre M-L-M na ZIF-8.....	31
Figura 4 – Topologia sodalita e abertura do anel de seis membros da ZIF-8.....	32
Figura 5 – Estrutura tridimensional da ZIF-8 em cela unitária cúbica em <111>.	32
Figura 6 – Representação do anel de seis membros da ZIF-8.	33
Figura 7 – Unidade de construção da ZIF-8.	33
Figura 8 – ZIF-8 cúbica alterada para dodecaedro rômbo com o tempo.....	34
Figura 9 – Morfologia do cristal ZIF-8.	34
Figura 10 – Mecanismo de remoção de gotículas de óleo vegetal por ZIF-8.	40
Figura 11 – Diagrama de síntese da ZIF-8.	45
Figura 12 – Teste de estabilidade em água a 25 °C (a) início (b) após 24 h.	48
Figura 13 – Gotas micrométricas da emulsão O/A.	50
Figura 14 – Macro emulsão O/A estável.	51
Figura 15 – Representação do método por espectrofotometria para análise de óleo das amostras.....	52
Figura 16 – Adsorbato e adsorvente dos testes de dosagem.....	53
Figura 17 – Esquema experimental dos ciclos de reciclabilidade da ZIF-8.....	54
Figura 18 – Padrões DRX da ZIF-8 (Inicial) e da ZIF-8 (Simulada).....	56
Figura 19 – Espectro de IV da ZIF-8 (Inicial).....	57
Figura 20 – Ângulo de contato com água (ACA) representativo da amostra ZIF-8.	58
Figura 21 – Ângulo de contato da ZIF-8 vs. tempo.	59
Figura 22 – DRX e IV da ZIF-8 (A) após tratamento com água.....	60
Figura 23 – Efeito da quantidade de ZIF-8 na adsorção de óleo (25 °C)	62
Figura 24 – Fotografias da remoção de óleo: (a) antes e (b) após adsorção.....	63
Figura 25 – Tamanho de uma gota de óleo e de uma partícula ZIF-8.....	64
Figura 26 – Número de partículas que não adsorveu gotas da emulsão.....	65
Figura 27 – ZIF-8 (C1) acumulada após 1º ciclo de adsorção de óleo.....	70
Figura 28 – Cristais da ZIF-8 (C1) agregados.....	70
Figura 29 – ZIF-8 (C2) após o 2º ciclo.....	71
Figura 30 – Regeneração da ZIF-8 (C2) com lavagem com etanol.....	72
Figura 31 – ZIF-8 (C4) úmida e seca.	73

Figura 32 – Resultados da eficiência de reuso da ZIF-8 na adsorção de óleo.....	73
Figura 33 – DRX e IV da ZIF-8 (C4).....	74
Figura 34 – Padrões DRX da ZIF-8 ao longo dos ciclos e regenerações.	75
Figura 35 – DRX da ZIF-8 (C1).....	75

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Métodos de de-emulsificação.	26
Quadro 2 – Métodos de síntese da ZIF-8 e suas vantagens e desvantagens.....	35
Quadro 3 – Etapas de síntese solvotérmica/hidrotérmica da ZIF-8.....	37
Quadro 4 – Técnicas de caracterização da ZIF-8.	39
Quadro 5 – Ângulos de contato da ZIF-8.	41
Quadro 6 – Reciclabilidade da ZIF-8 e compósitos ZIF-8 sem e com regeneração.	43
Quadro 7 – Estabilidade da ZIF-8 durante estudos de adsorção de contaminantes.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição típica do óleo lubrificante.	22
Tabela 2 – Comercialização de óleos lubrificantes no Brasil.....	23
Tabela 3 – Razão molar, tamanho de partícula e área superficial específica da ZIF-8.	38
Tabela 4 – Custos dos reagentes e solventes: métodos solvotérmico e hidrotérmico.	38
Tabela 5 – Metodologia desenvolvida por Cravillon et al. (2009).....	39
Tabela 6 – Reagentes, solventes e produtos utilizados.....	44
Tabela 7 – Equipamentos utilizados.....	44
Tabela 8 – Tamanho do cristal e parâmetros de cela da ZIF-8.....	57
Tabela 9 – Ângulos de contato da ZIF-8.	59
Tabela 10 – Testes de estabilidade da ZIF-8 em água a temperatura ambiente.	61
Tabela 11 – Relação entre NP e uma gota de óleo.	65
Tabela 12 – Resultados das técnicas de tratamento de efluentes oleosos.	68
Tabela 13 – Percentagens de remoção dos ciclos de reciclabilidade.	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS	20
2.1	GERAL	20
2.2	ESPECÍFICOS.....	20
3	REVISÃO DE LITERATURA	21
3.1	ASPECTOS GERAIS DE EFLUENTES OLEOSOS	21
3.2	ÓLEO LUBRIFICANTE AUTOMOTIVO.....	21
3.3	EMULSÕES: CLASSIFICAÇÃO E ELABORAÇÃO	24
3.4	TÉCNICAS DE-EMULSIFICAÇÃO.....	25
3.5	ADSORVENTES	26
3.5.1	Ângulo de contato.....	27
3.6	METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs).....	29
3.6.1	Zeolitic Imidazolate Framework (ZIFs)	31
3.7	ZINC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8 (ZIF-8)	32
3.7.1	Síntese.....	35
3.7.2	Caracterização.....	39
3.7.3	Aplicação na remoção de óleo	40
3.7.4	Hidrofobicidade	41
3.7.5	Estabilidade em condições aquosas	42
3.7.6	Reciclabilidade	42
4	MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1	MATERIAL.....	44
4.2	SÍNTESE	44
4.3	CARACTERIZAÇÃO.....	45
4.3.1	Difração de raios X (DRX).....	45
4.3.2	Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	47
4.3.3	Testes de ângulo de contato com água (ACA)	47
4.4	ESTABILIDADE DA ZIF-8 EM ÁGUA.....	48
4.5	EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA (O/A)	49
4.6	ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO.....	51
4.7	DE-EMULSIFICAÇÃO POR ADSORÇÃO EM BATELADA.....	52
4.7.1	Influência da dosagem de ZIF-8	53

4.7.2	Reciclabilidade da ZIF-8	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1	CARACTERIZAÇÃO	56
5.2	ESTABILIDADE EM ÁGUA	60
5.3	INFLUÊNCIA DA DOSAGEM.....	61
5.4	RECICLABILIDADE	69
5.4.1	Caracterização pós-adsorção	74
6	CONCLUSÃO.....	79
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
	REFERÊNCIAS.....	81
	APÊNDICE A – SÍNTESE SOLVOTÉRMICA DA ZIF-8.....	95
	APÊNDICE B – RENDIMENTO DA SÍNTESE DA ZIF-8	96
	APÊNDICE C – PROPRIEDADES DO ÓLEO LUBRIFICANTE.....	97
	APÊNDICE D – INFRAVERMELHO DO ÓLEO.....	98
	APÊNDICE E – MICROSCOPIAS ÓPTICAS DA EMULSÃO	99
	APÊNDICE F – PADRÕES DE DRX SIMULADOS DA ZIF-8.....	100
	APÊNDICE G – TAMANHO DO CRISTALITO.....	101
	APÊNDICE H – INFRAVERMELHO SIMULADO DA ZIF-8	102
	APÊNDICE I – NÚMERO DE GOTAS E DE PARTÍCULAS ESTIMADAS ...	103
	APÊNDICE J – DRX DA ZIF-8 AO LONGO DOS CICLOS E REGENERAÇÕES.....	104

1 INTRODUÇÃO

Os óleos e graxas podem ser divididos em duas grandes classes de origem: mineral (petróleo e seus derivados) e biológica (animal ou vegetal). Hidrocarbonetos, ácidos graxos, sabões, lipídios e ceras são substâncias que normalmente são consideradas como óleos e graxas. Uma vez que a maioria dessas substâncias tem uma biodegradabilidade muito baixa, sua liberação para o meio ambiente através de águas residuais pode impactar a biosfera. Mesmo a camada mais fina de óleo afetará a vida aquática, diminuindo a penetração da luz e a transferência de oxigênio entre o ar e a água (PINTOR et al., 2016).

A Resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011) estabelece as condições e padrões para o descarte de efluentes no Brasil. A descarga direta nos corpos receptores é proibida. No que diz respeito à disposição dos efluentes oleosos gerados, os óleos e graxas nas águas residuais devem ser removidos para atender ao padrão de descarga. A legislação federal estabelece a maior concentração aceitável de óleos e graxas. O limite é de 50 mg/L para os níveis de óleos de origem vegetal e gorduras animais. E o limite máximo para óleos minerais é de 20 mg/L.

Efluentes líquidos na forma de emulsão óleo em água (O/A) são gerados durante o processo de reciclagem mecânica das embalagens plásticas de óleo lubrificante automotivo. O processo de rerrefino desses óleos, usados e, ou contaminados, também tem como resultado efluentes líquidos oleosos com considerável potencial poluidor. As emulsões podem apresentar características potencialmente poluidoras semelhantes à dos óleos que as deram origem, porém com menores concentrações e devem ser tratadas para atender ao padrão de descarga em corpos receptores (MORENO, 2007; CANCHUMANI, 2013; OLIVEIRA, 2017; PIRES, 2020).

Várias técnicas de separação de óleo lubrificante da água foram aplicadas, como absorção, lodo ativado por batelada, coagulação/flotação, separação por membranas e adsorção.

A absorção é uma tecnologia bastante utilizada para limpeza de água com derramamento de óleo, devido à fácil operação e outras vantagens, como baixo custo, sem consumo de reagente durante a absorção e possibilidade de regeneração dos absorventes. Porém, não é adequada para tratamento de emulsões. Muitos materiais têm sido usados na absorção de óleo lubrificante da superfície da água, como esponjas (ZHU; PAN; LIU, 2011;

ZHU et al., 2013; WANG et al., 2015; ZHOU et al., 2016; JIANG et al., 2020), algodão (LV et al., 2018a) e fibra têxtil (LV et al., 2018b).

Técnicas biológica e físico-química, como lodo ativado por batelada e coagulação/flotação por ar dissolvido, respectivamente, já foram aplicadas no tratamento de efluentes compostos por esgoto sanitário e por água de lavagem das embalagens de óleo lubrificante automotivo. A técnica de lodo ativado por batelada requer bombas de ar e difusores para aeração do sistema. A técnica físico-química necessita de câmara de pressurização e recirculação de água e ar comprimido. Antes do tratamento do efluente por lodo ativado por batelada, o lodo é submetido a um tempo de aclimatização da população microbiana em reatores biológicos. Longos períodos de aeração são necessários para ocorrer reação de degradação da matéria orgânica do efluente. Após a aeração é necessário fazer a retirada de uma fração de lodo. A separação do efluente tratado é por meio da sedimentação da biomassa presente. No processo físico-químico, um dos inconvenientes é que existe uma dosagem adequada de coagulante químico com base no pH do efluente a ser tratado (MORENO, 2007; MENDES; NAVARRO; GUIMARÃES, 2010).

A técnica de separação por membranas zeolíticas (BARBOSA; BARBOSA; RODRIGUES, 2019) e membranas de baixo custo (BARBOSA; DO CARMO; RODRIGUES, 2019) promove boa eficiência de remoção de óleo lubrificante automotivo a partir de emulsões sintéticas O/A. No entanto, a síntese das membranas dura longos períodos de tempo. Algumas membranas necessitam de tratamento térmico acima de 500 °C. E o sistema de separação necessita de diferença de pressão.

Além da separação por membrana, outra técnica para de-emulsificação que é eficiente para separar gotas de óleo lubrificante automotivo de emulsões sintéticas O/A é a adsorção em batelada. Peneiras moleculares (JOVELINO; RODRIGUES; RODRIGUES, 2018), argilas organofílicas (CUNHA et al., 2019) e ZIF-zni (SILVA et al., 2019) já foram utilizadas como adsorventes. A síntese das peneiras moleculares requer pressão autógena. A etapa de organofilização das argilas demora um ou dois dias e, posteriormente, a argila organofilizada deve ser submetida à calcinação acima de 500 °C. Embora o método de adsorção tenha sido amplamente utilizado para a de-emulsificação, devido à sua simplicidade de operação, esses adsorventes têm baixa capacidade de adsorção.

A *Zinc Imidazolate Framework-8* (ZIF-8) é um adsorvente promissor na área de separação de hidrocarbonetos, solventes orgânicos e óleo de meios aquosos por possuir uma superfície externa hidrofóbica e oleofílica. Ela pode ser sintetizada em nível de laboratório em

algumas horas, à temperatura ambiente e à pressão atmosférica local. Sistemas em batelada e sistema contínuo (coluna de leito fixo) já foram empregados para separar hidrocarbonetos utilizando a ZIF-8. Existem pesquisas que empregaram a ZIF-8 como adsorvente na forma pó ou compósita na separação de óleo em meios aquosos. De acordo com a literatura, ela pode ser aplicada tanto na absorção de solventes orgânicos e óleos a partir de misturas com água, quanto na adsorção em batelada de óleo vegetal de soja de emulsões sintéticas O/A. Além disso, pode ser regenerada por métodos químicos e térmicos, e reutilizada mais de uma vez em novo ciclo de adsorção (ZHANG et al., 2013b; BURTCH; JASUJA; WALTON, 2014; ORTIZ et al., 2014; TU et al., 2015; CHEN et al., 2016; JAYARAMULU et al.; 2016; LIN; CHEN; PHATTARAPATTAMAWONG, 2016; ABBASI et al., 2017; SANN et al., 2018).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Aplicar *Zinc Imidazolate Framework-8* (ZIF-8) no processo de adsorção de óleo lubrificante automotivo de base mineral a partir de emulsões sintéticas óleo em água, por sistemas em batelada.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar a ZIF-8 a partir de um método solvotérmico.
- Caracterizar a ZIF-8 por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e testes de ângulo de contato com a água.
- Verificar a estabilidade da ZIF-8 em meio aquoso.
- Realizar experimentos de adsorção em batelada utilizando a ZIF-8 como adsorvente e emulsão óleo em água como efluente sintético oleoso.
- Investigar a influência da dosagem de ZIF-8.
- Avaliar a reciclabilidade da ZIF-8, sem regeneração e com regeneração química com solvente.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ASPECTOS GERAIS DE EFLUENTES OLEOSOS

A poluição das águas residuais oleosas se manifesta principalmente nos seguintes aspectos: afetando os recursos de água como água do mar, água potável, águas subterrâneas, como resultado da percolação de contaminantes nos recursos hídricos abaixo do solo, colocando em risco os recursos aquáticos; afetando a produção agrícola; destruindo a paisagem natural; gerando poluição do ar causada pela evaporação do conteúdo de óleo e hidrocarbonetos na atmosfera (JAMALY; GIWA; HASAN, 2015; YU; HAN; HE, 2017).

Segundo Pintor et al. (2016), os óleos e graxas em água e efluentes podem ser examinados com relação às suas características físicas, que são fundamentais para o projeto de tratamento adequado. O nível de dispersão e estabilidade das gotículas de óleo em meio aquoso influenciarão na separação e na prontidão dos recursos que precisam ser colocados à disposição para atingir o objetivo do tratamento. Existem cinco classes de acordo com atribuições de faixa de tamanho de gota de óleo nas águas e efluentes:

- óleo flutuante livre: gotículas que flutuam na superfície do meio aquoso com diâmetros superiores a 150 μm ;
- óleo disperso: gotículas estabilizadas por cargas elétricas na faixa de 20 e 150 μm ;
- óleo emulsificado: gotículas estabilizadas menores que 20 μm ;
- óleo solúvel ou dissolvido: gotículas menores que 5 μm que se dissolvem em meio aquoso;
- Sólidos úmidos com óleo: sólidos suspensos com óleo aderidos à sua superfície.

Os tipos de óleo encontrados em águas residuais podem incluir gorduras, óleos lubrificantes, fluidos de corte e hidrocarbonetos pesados, como alcatrão, graxa, óleo cru e óleo diesel, e hidrocarbonetos leves, como querosene, combustível de aviação e gasolina (ALTHER, 2002).

3.2 ÓLEO LUBRIFICANTE AUTOMOTIVO

O petróleo bruto é uma mistura de hidrocarbonetos, incluindo parafinas, olefinas, naftenos, compostos aromáticos, bem como compostos organometálicos de níquel e vanádio

(porfirinas). Geralmente é processado em uma refinaria para obter produtos como gasolina, diesel, querosene, óleo lubrificante, betume/asfalto (AHMAD et al., 2018).

Óleos lubrificantes, sintéticos ou não, são derivados de petróleo, empregados em fins automotivos ou industriais. A formulação dos lubrificantes contém óleos básicos e aditivos. Existem dois tipos de óleos básicos: os minerais, que são produzidos diretamente a partir do refino do petróleo, e os sintéticos que são produzidos através de reações químicas, a partir de produtos geralmente extraídos do petróleo. Os óleos básicos minerais são hidrocarbonetos de características parafínicas, constituindo-se em média por 70 % de parafinas ramificadas, 20 % de naftênicos e 8 % de aromáticos. Os aditivos são compostos organometálicos, tais como dialquil ditiofosfato de zinco, sulfonatos e fenóxidos, na forma de cálcio, magnésio e bário. Outros aditivos são de natureza orgânica, tais como tetraetileno pentamina do ácido poliisobutenil succínico, polímeros a base de metacrilato, copolímeros diversos (GUIMARÃES, 2006). A composição média do óleo lubrificante está apresentada na Tabela 1, segundo a literatura.

Tabela 1 – Composição típica do óleo lubrificante.

Óleo básico	% em peso
SAE 30 ou 40	71,5-96,2
Aditivos	
Detergente metálico	2,0-10,0
Dispersante sem cinzas	1,0-9,0
Inibidor de oxidação	0,5-3,0
Antioxidante/antidesgaste	0,1-2,0
Modificador de fricção	0,1-3,0
Depressor do ponto de fluidez	0,1-1,5
Antiespumante	2-15 ppm

Fonte: Mohammed et al. (2013).

O óleo básico é composto principalmente de estruturas moleculares parafínicas, naftênicas e aromáticas. Os componentes da parafina são alcanos, onde o grupo naftênico é constituído por cicloalcanos. Eles têm predominantemente seis carbonos em suas estruturas de anel. Os aromáticos contêm pelo menos um anel de seis átomos de carbono com ligações simples e duplas alternadas (ZENG et al., 2016).

De acordo com dados do Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes – SINDICOM (2020), em setembro de 2020 foram comercializados 98.587 m³ de óleos lubrificantes no Brasil. A Tabela 2 apresenta os volumes de óleo lubrificante comercializado nos meses de agosto e setembro de 2020, e verifica-se que o consumo de óleos lubrificantes no país apresenta tendências de crescimento.

Tabela 2 – Comercialização de óleos lubrificantes no Brasil.

Produto	Agosto de 2020	Setembro de 2020
Lubrificantes industriais	19.052	22.806
Lubrificantes para motores a diesel	25.725	26.498
Lubrificantes para motores a gasolina e álcool	29.830	34.189
Lubrificantes para transmissão e engrenagem	13.461	15.094
Total (m ³)	88.068	98.587

Fonte: Adaptado de Sindicom (2020).

Os óleos lubrificantes automotivos são comercializados em embalagens plásticas de polietileno de alta densidade e são usados diariamente nos locais de troca de óleo, como postos de combustíveis, concessionárias de veículos, áreas de manutenção de empresas e aeroportos (OLIVEIRA, 2017). Pós-abastecimento, resíduos de óleo permanecem nos frascos. Em média, 20 g de óleo permanecem nas embalagens de 1 L, se tornando um dos desafios das indústrias recicladoras dessas embalagens. No Brasil, onde o tipo de reciclagem de plásticos efetivamente instalada é a mecânica, as empresas utilizam como matéria-prima o material plástico contaminado e, por conseguinte, incluem em seus processos etapas de lavagem e secagem, com consumo de grandes quantidades de água e energia, além do aumento significativo do volume de efluentes a ser tratado (MARTINS et al., 2016). Em média, 20 L de água é suficiente para limpar 1 kg de plástico de óleo lubrificante automotivo (BORDONALLI, 2007). Consequentemente, volumes de efluentes com teor de óleo lubrificante automotivo são gerados e devem ser tratados antes do descarte (MARTINS, 2005).

O método mais comum para extrair o óleo remanescente nos frascos plásticos é o de lavagem com água e detergente, em substituição da lavagem com solvente hexano. No entanto, tem como resultado a geração de um efluente líquido na forma de emulsão óleo em água (O/A), ou seja, o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua (PIRES, 2020). A retirada de sujeiras e de conteúdo oleoso por lavagem com água e, ou surfactantes, é uma das etapas básicas de um sistema de reciclagem mecânica das embalagens de óleo lubrificante (OLIVEIRA, 2017). A emulsão O/A é gerada por meio da dispersão mecânica da mistura óleo em água, que pode ocorrer pelo escoamento turbulento através de bombas e tubulações, pelo atrito com peças mecânicas e por borbulhamento de ar. A separação do óleo emulsionado mediante equipamentos de separação gravitacional não surtem praticamente efeito algum e tratamentos secundários devem ser aplicados a essas emulsões para descontaminação antes do descarte (MORENO, 2007).

Efluentes com óleo lubrificante automotivo também são gerados no processo de reuso e rerrefino de óleos residuais: usados e, ou contaminados. O óleo contido nas embalagens é

removido através da lavagem com água. O efluente gerado é direcionado para um sistema de tratamento primário, com caixas separadoras de água/óleo, nas quais o óleo coletado é redirecionado para tratamento no processo de reutilização e rerrefinação. E a água oriunda do tratamento primário é direcionada para o sistema de tratamento secundário para remoção de óleo que não foi separado no tratamento primário (CANCHUMANI, 2013; FAVERO et al., 2019).

3.3 EMULSÕES: CLASSIFICAÇÃO E ELABORAÇÃO

De acordo com Forgiarini et al. (2001), uma emulsão pode ser definida como um sistema que consiste de ao menos um líquido imiscível intimamente dispersado em outro líquido na forma de gotículas. Óleo emulsificado é um óleo que foi quebrado em gotículas que se dispersam na água. Quanto menores as gotículas, mais estável a emulsão. Dependendo da função de fase imiscível no sistema, a emulsão poderá ser descrita como óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O), onde a primeira fase mencionada representa a fase dispersa e a segunda representa a fase contínua.

Existe uma classificação das emulsões com base no tamanho de óleo da fase dispersa: as micro emulsões e as macro emulsões. Uma emulsão é referida como micro emulsão quando as gotas são menores do que 0,1 μm (100 nm). As emulsões são chamadas de macro emulsões quando os tamanhos das gotas de óleo na fase dispersa são maiores do que 0,1 μm . Emulsões deste tipo são normalmente termodinamicamente instáveis isto é, as duas fases se separarão ao longo do tempo devido à tendência da emulsão de reduzir sua energia interfacial por coalescência e separação. As micro emulsões são opticamente transparentes, enquanto as macro emulsões são sistemas coloidais turvos (UMAR et al., 2018).

Existem também as nano emulsões, também referidas na literatura como mini emulsões, emulsões ultrafinas, emulsões submicrônicas, emulsões translúcidas, que são uma classe de emulsões com tamanhos de gotículas na escala nanométrica, normalmente na faixa entre 50 e 500 nm (FERNANDEZ et al., 2004), podem apresentar aparência translúcida (gotas na faixa de 50 a 200 nm), ou leitosa (gotas de até 500 nm) (CAPEK, 2004).

Existem duas formas de processos de emulsificação. A emulsificação espontânea, que ocorre quando dois líquidos imiscíveis se juntam e se emulsificam sem a aplicação de nenhuma forma de energia externa. E a auto-emulsificação, que é habitualmente realizada na

indústria com o auxílio de agentes tensoativos e pelo fornecimento de energia mecânica, como mistura, sonicação ou agitação (UMAR et al., 2018).

O óleo mecanicamente emulsificado consiste em gotículas finas que variam em tamanho de micrômetros a alguns milímetros e que são estabilizadas eletrostaticamente sem influência de surfactantes (ALTHER, 2002). Na literatura, existe a produção de emulsões sintéticas através do método mecânico sem surfactantes. A preparação dessas emulsões envolve a entrada de alta energia que é alcançada por agitação de alto cisalhamento com homogeneizadores de alta pressão ou geradores de ultrassom capazes de quebrar as gotas de óleo em gotas menores. Octano (ZHOU et al., 2008), diesel (WANG et al., 2013), óleo vegetal de soja (LIN; CHEN; PHATTARAPATTAMAWONG, 2016) e óleo lubrificante automotivo (BARBOSA et al., 2018; CUNHA et al., 2019) já foram utilizados na elaboração de emulsões sem surfactantes.

3.4 TÉCNICAS DE-EMULSIFICAÇÃO

Tecnologias tradicionais como separação magnética e escumação de óleo são muito eficazes para a separação de misturas imiscíveis de óleo com água, mas não são úteis para emulsões à base de surfactante e emulsões com gotas de óleo emulsionadas em água (CAI et al. 2016).

As emulsões oleosas podem apresentar características potencialmente poluidoras semelhantes à dos óleos que as deram origem, porém com menores concentrações. Portanto, necessitam da de-emulsificação. Em geral, os métodos de de-emulsificação são classificados de acordo com a abordagem química, física, físico-química, elétrica ou biológica. A de-emulsificação química ocorre quebrando a emulsão por meio da adição de aditivos químicos sintéticos ou naturais desestabilizar as gotículas de óleo emulsionado. A de-emulsificação biológica é semelhante à química, onde ocorre a biodegradação das substâncias orgânicas por meio da atividade de micro-organismos. Os métodos físicos atuam alterando as propriedades físicas ou aplicando forças para promover a coalescência e aglomeração das gotas de óleo (PINTOR et al., 2016; ZOLFAGHARI et al., 2016). Os vários métodos de tratamento de emulsões estão mostrados no Quadro 1.

Quadro 1 – Métodos de de-emulsificação.

Referência	Métodos
Pintor et al. (2016)	Adição de solvente, coagulação (com separação de espuma, com flotação com ar induzido, com sedimentação e flotação com ar dissolvido), floculação, coagulação e floculação (com flotação com ar dissolvido, com sedimentação, com flotação agitada mecanicamente), eletrocoagulação, eletroflotação (com floculação, com coagulação), eletrocoagulação com eletroflotação, flotação (com ar dissolvido, com ar dissolvido e com microbolhas), centrifugação, coalescência em leito granular, separação por membrana
Zolfaghari et al. (2016)	Biológica, irradiação de micro-ondas.

Fonte: Adaptado de Pintor et al. (2016) e Zolfaghari et al. (2016).

Dentre várias técnicas, a adsorção também é um dos métodos para de-emulsificação, tanto de efluentes reais como de efluentes sintéticos (HAN et al., 2019). Inclusive, emulsões com concentrações de óleos e graxas na faixa de 1000 a 100000 mg/L podem ser de-emulsionadas por adsorção (LIU J et al. 2015).

Existem vários trabalhos na literatura com aplicação da adsorção na de-emulsificação de efluentes, sintéticos ou reais. A gama de variedade é devida ao tratamento do efluente com diferentes tipos de adsorventes, que podem ser resíduos industriais, inorgânicos, orgânicos, metal-orgânicos e compósitos. Além disso, diferentes tipos de óleo podem ser encontrados nos efluentes a serem tratados. A maioria dos trabalhos envolve o sistema não contínuo (em batelada) em escala laboratorial, devido à sua simplicidade de operação e ao uso de equipamentos de baixo custo. Nesse tipo de operação, o sólido adsorvente e o efluente (sintético ou real) que contém o adsorbato (óleo) ficam em contato durante o tempo do experimento. A aplicação das emulsões sintéticas é útil para simular o emprego de um efluente real para tratamento. Além disso, serve de base para estudos preliminares de ampliação de escala no tratamento de efluentes oleosos e de perspectiva para aplicação industrial. Citar um grande número de trabalhos deixaria este trabalho com muito volume de citações. Portanto, foi citado somente um artigo de revisão no parágrafo anterior suficiente para deixar claro que a adsorção é uma técnica eficiente.

3.5 ADSORVENTES

Uma variedade de adsorventes foi explorada para a remoção de hidrocarbonetos/óleos de meios aquosos. Os adsorventes comuns incluem fibras de algodão, sílica mesoporosa, cal, grafite, elastômeros (KUMAR et al., 2019), zeólitas, carvão ativado, copolímeros, argilas organofílicas e resinas (FAKHUR'L-RAZI et al., 2009). Tecidos, filmes de polímero, membranas de aerogel e malhas de metal foram utilizados com sucesso na separação de

misturas imiscíveis de óleo em água, mas não conseguiram separar emulsões O/A (CAI et al., 2016).

Uma característica importante de um adsorvente é a alta porosidade e, conseqüentemente, grande área superficial com locais de adsorção específicos. A estrutura porosa dos materiais não somente contribui para sua cinética de adsorção, mas, também, para o aprimoramento de sua área superficial, e, conseqüentemente, sua capacidade de adsorção (BHATNAGAR; MINOCHA, 2006).

É necessário um controle especial sobre as características da superfície do adsorvente para a adsorção eficiente de hidrocarbonetos/óleos. Nos últimos anos, novos materiais têm despertado grande interesse no tratamento: materiais superhidrofílicos/superoleofóbicos ou superoleofílicos/superhidrofóbicos (CAI et al., 2016). À medida que o nível de hidrofobicidade e oleofilicidade do meio aumenta, mais eficiência de remoção será alcançada. A propriedade super-hidrofóbica faz com que haja repulsão de água nos materiais, enquanto a propriedade superoleofílica permite que o óleo se espalhe livremente sobre a superfície. Portanto, materiais super-hidrofóbicos e superoleofílicos podem separar eficientemente a água do óleo (DU et al., 2014; JIANLIN et al., 2018). Existem também os materiais subaquáticos superoleofóbicos, subóleos superhidrofóbicos (XUE et al., 2011; TIAN et al., 2012; LI et al., 2015; LI et al., 2016; LI et al., 2018; CHEN et al., 2019).

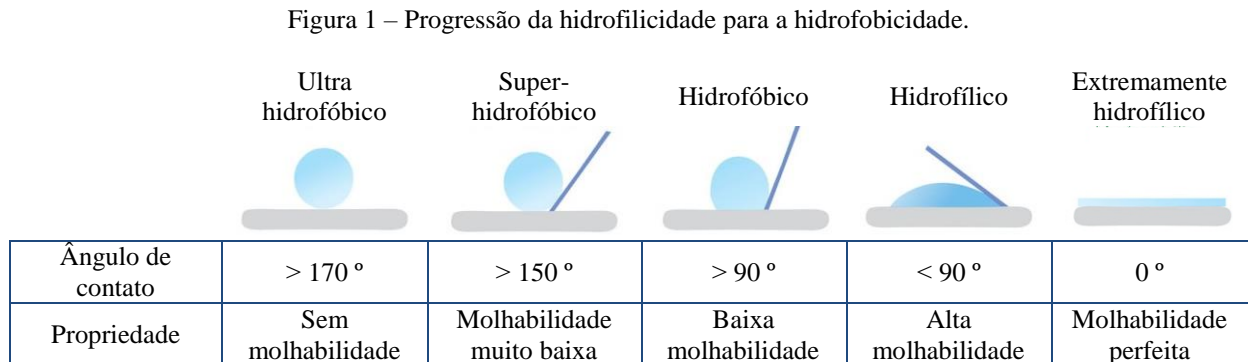
Recentemente, muitas nanopartículas foram estudadas por seu potencial como adsorventes. A eficácia das nanopartículas usadas para adsorção é influenciada por tamanho e forma, química da superfície, estado de dispersão, composição química e cristalinidade. Para o tratamento de águas residuais oleosas, geralmente é necessário que essas nanopartículas sejam atóxicas, com alta capacidade de adsorção, fácil processo de dessorção (regeneração) e possam ser recicladas por várias vezes sem afetar muito a eficácia geral de remoção (GOH et al., 2019).

3.5.1 Ângulo de contato

É importante avaliar o grau de hidrofobicidade de um material adsorvente porque é um parâmetro-chave que vai determinar a eficiência de adsorção das moléculas hidrofóbicas alvo (por exemplo, hidrocarbonetos, óleo). O ângulo de contato é uma medida de umedecimento (ou molhabilidade) de uma superfície por um líquido, bem como uma medida do grau de hidrofobicidade de materiais. Na maioria dos casos, a água é usada como líquido. Quando a

gota de líquido em consideração é a água, a hidrofobicidade e a hidrofiliicidade da superfície sólida podem ser determinadas pelo ângulo de contato com a água (MUKHERJEE; SHARMA; GHOSH, 2019).

A Figura 1 apresenta diferentes ângulos de contato com a água, como resultado de características de superfície diferentes.



Fonte: Adaptada de Mukherjee, Sharma e Ghosh (2019).

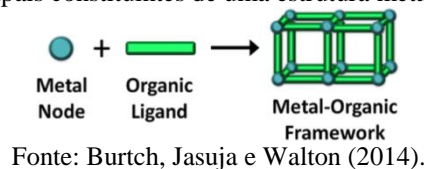
O ângulo geométrico curvado entre a superfície do líquido e o contorno da superfície é definido como o ângulo de contato. Quando uma gota de líquido é colocada no topo de uma superfície sólida, lisa e horizontal ela pode se espalhar pela superfície e o ângulo de contato pode variar de 0 a 180° . Se ocorrer um umedecimento perfeito, ele se aproxima de zero. Por outro lado, para não molhar, uma formação esférica de gotículas acompanha um ângulo de contato próximo de 180° . Num umedecimento perfeito ou completo, a propagação implicará que o ângulo de contato seja 0° , o que é o caso de qualquer superfície extremamente hidrofílica. Para ângulo de contato entre 0° e 90° , a superfície sólida é molhável (bom umedecimento para superfícies hidrofílicas) e, acima de 90° , é pouco molhável (superfícies hidrofóbicas). Finalmente, ângulos de contato maiores que 150° é o caso observado para superfícies super-hidrofóbicas, enquanto que para superfícies perfeitamente hidrofóbicas, isto é, superfícies ultra hidrofóbicas, o ângulo de contato se aproxima de 180° . Em uma nota semelhante, uma gota de óleo que registra o ângulo de contato do óleo menor que 10° indica que a superfície é superoleofílica, se maior que 150° refere um material superoleofóbico (MUKHERJEE; SHARMA; GHOSH, 2019).

3.6 METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs)

Metal-organic Frameworks (MOFs), estruturas metalorgânicas, também conhecidas como polímeros de coordenação porosa, de acordo com as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) de 2013, são definidas por redes porosas de coordenação derivadas de metais e ligantes orgânicos (BATTEN et al., 2013). Em outra definição, são materiais cristalinos porosos altamente ordenados, construídos pela coordenação de ligantes (ou *linkers*) polidentados orgânicos em nós (ou centros) metálicos (ZHOU; KITAGAWA, 2014).

Os principais componentes de uma estrutura metalorgânica estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 – Principais constituintes de uma estrutura metalorgânica (MOF).



A natureza híbrida (componentes orgânicos e inorgânicos) dessa ligação permite obter um conjunto de arquiteturas cada uma com diferentes propriedades específicas porque existe uma gama de metais e ligantes disponíveis para a formação dessas estruturas (BURTCH; JASUJA; WALTON, 2014). Mais de 20.000 estruturas foram relatadas e estudadas (LU et al., 2014).

Em contraste com as tradicionais zeólitas porosas que são bem conhecidas por sua estrutura cristalina rígida, as MOFs são flexíveis. Quando se trata de flexibilidade significa que são caracterizadas por sua flexibilidade estrutural (expansão, rotação dos ligantes) em relação a estímulos físicos ou químicos externos (JIN; LI, 2018).

As MOFs são de grande interesse para a química, a física e a engenharia devido à combinação única de: 1) uma nanoestrutura bem definida; 2) área total de superfície muito alta até cerca de 5000 m²/g; 3) pequeno volume não acessível; 4) cátions metálicos que podem servir como locais de adsorção ou catalisadores; e 5) estabilidade moderada a alta ao oxigênio, água e temperatura. As estruturas são classificadas em com relação ao tamanho de poros: microporosa (diâmetro < 2 nm), mesoporosa (diâmetro na faixa de 2-50 nm) e macroporosa (diâmetro > 50nm) (SAMOKHVALOV, 2015).

As MOFs possuem alto volume de microporos, alta cristalinidade e grande área superficial que oferece vantagens sobre outros materiais porosos, como carvão ativado e zeólita. De acordo com a literatura, existem MOFs com elevadas áreas superficiais de Brunauer-Emmett-Teller (BET), como: MOF-5 (3000 m²/g), Co-MOF-74 (1314 m²/g) e Mg-MOF-74 (1332 m²/g), que são muito superiores às da zeólita Y comercial (900 m²/g), zeólita Beta (710 m²/g), ZSM-5 (425 m²/g) e Modernita (500 m²/g) (NORDIN et al., 2014). A MOF que possui a maior área superficial BET de todos os materiais porosos relatados até o momento é a DUT-60 com 7839 m²/g (HÖNICKE et al., 2018).

As MOFs ganharam atenção como materiais promissores para a remoção de contaminantes emergentes em fase aquosa, como produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, medicamentos veterinários, óleos, pesticidas e corantes. Atributos como grande capacidade de adsorção, alta área superficial, porosidade ajustável e capacidade de reciclagem dão às MOFs uma vantagem sobre os adsorventes convencionais. A baixa estabilidade na água é um grande desafio para sua aplicação ambiental no mundo real. A interação eletrostática, interação ácido-base, ligações de hidrogênio, interação hidrofóbica, interação/empilhamento π - π e coordenação com locais abertos de metal desempenham papéis importantes na adsorção de poluentes em MOFs (DHAKA et al., 2019).

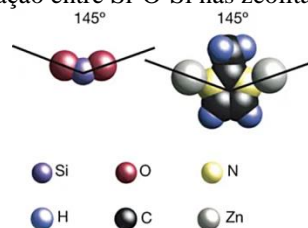
Os nanomateriais MOFs em virtude de suas estruturas porosas, super-hidrofobicidade e adequação a aplicações em larga escala atraíram a atenção na remoção de vários hidrocarbonetos e óleos pelo excelente desempenho de adsorção (SHAHMIRZAEI et al., 2019). São materiais emergentes bastante utilizadas nos últimos dez anos na remoção adsorptiva de óleo e componentes orgânicos de um meio aquoso (YANG et al., 2011; LIN et al., 2014; BHADRA et al., 2016; JAYARAMULU et al., 2017; YOON; PARK; GRZYBOWSKI, 2017; GAO et al., 2019; XU et al., 2019). Elas têm um enorme potencial para a remoção de óleo e de componentes orgânicos de meios aquosos porque tem alta porosidade, alta área superficial e hidrofobicidade (YANG et al., 2011; LIN et al., 2014; BHADRA et al., 2016). A vasta gama de ajustabilidade de estrutura, grande volume de poros, alta área de superfície efetiva, hidrofobicidade e altas estabilidades térmica/química/hidrotérmica tornam as MOFs excelentes candidatas para a remoção de hidrocarbonetos individuais e de grupos de hidrocarbonetos do meio ambiente. Além das boas propriedades oleofílicas, existem muitos outros fatores como, por exemplo, tamanho dos poros, área superficial, morfologia da superfície, interações superficiais, fluutuabilidade, dosagem de adsorvente, tamanho de partícula de adsorvente e tempo de contato com o

sorbato, que exercem significativo efeito na adsorção. Além disso, é muito importante controlar as características dos meios aquosos como pH, força iônica e temperatura, pois são cruciais para uma boa adsorção (KUMAR et al., 2019).

3.6.1 Zeolitic Imidazolate Framework (ZIFs)

Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) é o subconjunto mais importante das MOFs que atraíram a atenção devido às suas características, tais como, alta estabilidade térmica, estabilidade química e elevada área superficial, em comparação com muitas outras MOFs. São construídas por cátions metálicos divalentes (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) conectados por ânions ligantes orgânicos imidazol e, ou seus derivados. São estruturas com topologias tetraédricas que normalmente possuem uma topologia zeólita porque os ligantes (L) criam ângulos de ligação de 145° entre os centros metálicos (M) adjacentes resultando em Unidade Básica de Construção tetraédrica (M-L-M). Esse ângulo é semelhante aos ângulos de ligação encontrados entre as conexões silício-oxigênio-silício (Si-O-Si) nas zeólitas (PARK et al., 2006). Os ângulos de ligação estão apresentados na Figura 3.

Figura 3 – Ângulo de ligação entre Si-O-Si nas zeólitas e entre M-L-M na ZIF-8.



Fonte: Adaptada de Wang et al. (2008).

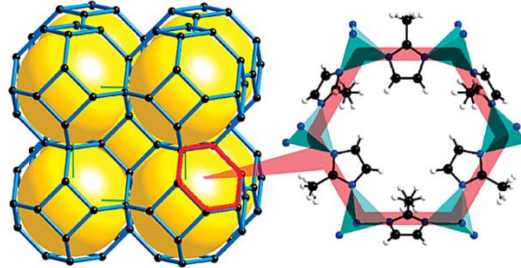
Aproximadamente 105 estruturas ZIFs com diferentes composições ou estruturas químicas foram relatadas até 2010 (PHAN et al., 2010). Atualmente, mais de 150 estruturas ZIF foram sintetizadas, incorporando vários tipos diferentes de grupos funcionais e permitindo uma variedade diversificada de topologias e funcionalidades químicas em suas estruturas (PIMENTEL et al., 2014).

As ZIFs possuem potencial de adsorção de compostos orgânicos devido à alta porosidade e à elevada área superficial (GUAN; CHENG; PAN, 2019). Várias ZIFs (ZIF-7, ZIF-8, ZIF-20, ZIF-67, ZIF-71, ZIF-90) têm sido usadas em aplicações de remoção de hidrocarbonetos e óleo devido às suas estruturas porosas, síntese fácil, durabilidade e boa reciclabilidade (SHAHMIRZAEI et al., 2019).

3.7 ZINC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8 (ZIF-8)

A *Zinc Imidazolate Framework-8* (ZIF-8) é uma das ZIFs a base de zinco e 2-metilimidazol com ligação de coordenação, resultando em uma estrutura tipo zeolítica de topologia sodalita (SOD), porque possui seis anéis com quatro membros tetraédricos e oito anéis de abertura com seis membros tetraédricos, caixa $[4^6.6^8]$ (PARK et al., 2006). A Figura 4 apresenta a topologia de rede sodalita e a abertura do anel de seis membros tetraédricos da ZIF-8.

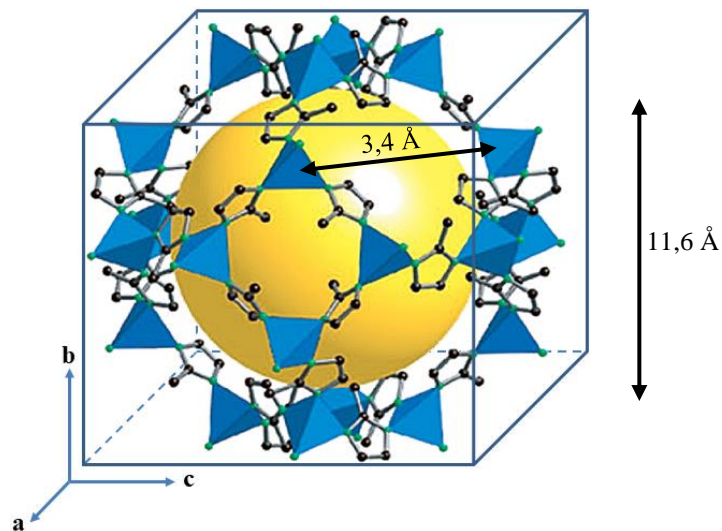
Figura 4 – Topologia sodalita e abertura do anel de seis membros da ZIF-8.



Fonte: Bux et al. (2009).

A estrutura cristalina tridimensional da ZIF-8 em cela unitária cúbica no plano $\langle 111 \rangle$ está mostrada na Figura 5.

Figura 5 – Estrutura tridimensional da ZIF-8 em cela unitária cúbica em $\langle 111 \rangle$.

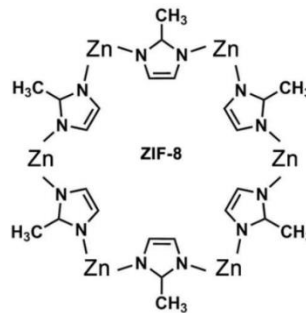


Fonte: Adaptada de Park et al. (2006).

A estrutura molecular da ZIF-8 é classificada no grupo de espaço cúbico I-43m. Possui cavidade inferior de 11,6 Å (1,16 nm). É uma estrutura microporosa porque é englobada por oitos anéis de seis membros (poros) de abertura com 3,4 Å (0,34 nm) calculados a partir da estrutura cristalográfica. O íon de zinco (Zn^{2+} , no centro dos tetraedros em azul) é conectado aos átomos de nitrogênio (esferas verdes) do 2-metilimidazol através de ligação de coordenação. Os átomos de carbono do 2-metilimidazol são as esferas marrons e os átomos de hidrogênio são omitidos para maior clareza. Os dados de cristal único da ZIF-8 cúbica são: constante de cela $a_0 = 16,991 \text{ \AA}$; volume de cela unitária $V = 4905,2 \text{ \AA}^3$. Esses dados estão depositados no *Cambridge Structural Database* (CSD), conforme a referência de CSD de inscrição 602542 (PARK et al., 2006).

O anel de seis membros da ZIF-8 está mostrado na Figura 6.

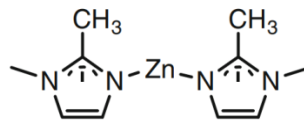
Figura 6 – Representação do anel de seis membros da ZIF-8.



Fonte: Zhang H et al. (2018).

Uma unidade construtiva arbitrária do anel de seis membros da ZIF-8 está apresentada na Figura 7.

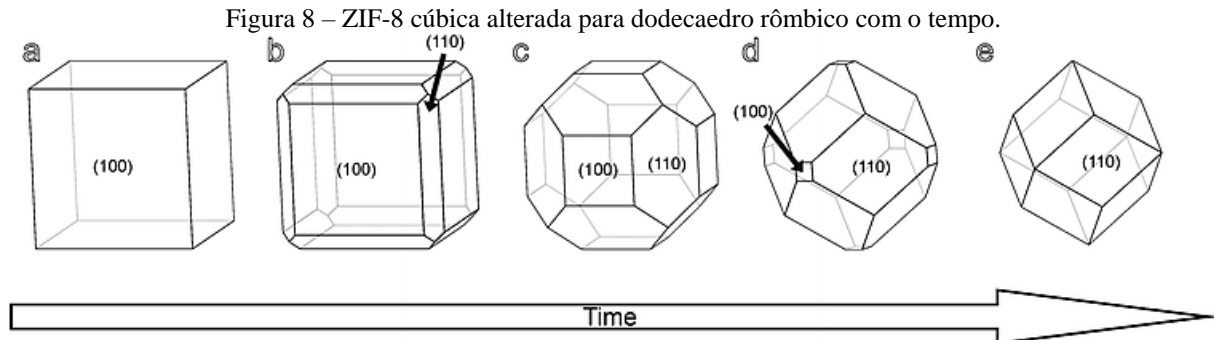
Figura 7 – Unidade de construção da ZIF-8.



Fonte: Bhattacharjee et al. (2014).

Uma das características únicas da ZIF-8 é a morfologia facilmente controlável por meio da variação de parâmetros de síntese, como o método, fonte dos reagentes (incluindo concentração e razão molar entre metal e ligante), tipo de solvente, temperatura da reação (incluindo temperatura de secagem), tempo de reação (WU et al., 2019).

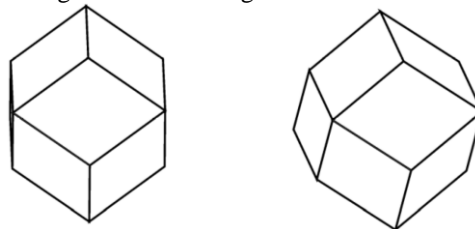
Cravillon et al. (2012) investigou informações detalhadas sobre a evolução morfológica da ZIF-8 durante a síntese (método solvotérmico) como mostra a Figura 8.



Fonte: Cravillon et al. (2012).

A morfologia inicial é cúbica. Em seguida apresenta-se como cubo com aresta truncada. Depois como dodecaedro rômbo com canto truncado. Por fim, como dodecaedro rômbo. Uma representação de um dodecaedro rômbo na orientação $\langle 110 \rangle$ está apresentada na Figura 9. Essa é a morfologia adotada pelos nanocristais ZIF-8.

Figura 9 – Morfologia do cristal ZIF-8.



Fonte: Cravillon et al. (2009).

O tamanho varia de aproximadamente 10 nm a 200 μm (CRAVILLON et al., 2011; LEE et al., 2015), resultando em áreas de superfície variadas. Normalmente, o material com tamanho menor pode obter superfície externa maior. A área superficial BET é uma das propriedades texturais mais importantes porque exerce influência na sua aplicação. A maior área BET alcançada foi 1960 m^2/g (TORAD et al., 2013).

A estabilidade química (ácido-base) de algumas MOFs com base em dados da literatura foram reportadas por Howarth et al. (2016) e consta que a ZIF-8 é quimicamente inerte em solução aquosa com um pH superior a 7.

A estabilidade química da ZIF-8 é dependente da força de suas ligações de coordenação metal-ligante (Zn–N), e sua aplicação é limitada por sua suscetibilidade à dissolução sob condições ácidas (HOSEINI; BAHRAMIA; NABAVIZADEH, 2019). A

dissolução envolve a inserção de uma molécula de água ou ácida na ligação Zn–N, seguida pela dissociação subsequente do ligante protonado da estrutura (PANG et al., 2016; BHATTACHARYYA et al., 2018; HAN et al., 2018).

3.7.1 Síntese

A primeira ZIF-8 foi sintetizada em uma solução de dimetilformamida a 140 °C (PARK et al., 2006). A partir de então, vários métodos e técnicas de síntese de ZIF-8 foram desenvolvidas. Cada método tem suas vantagens e desvantagens, conforme estão apresentadas no Quadro 2. Síntese por micro-ondas, a sonoquímica, mecanoquímica, eletroquímica são métodos alternativos bastante utilizados para reduzir tempo de reação, economizar energia, exercer efeitos na morfologia, tamanho das partículas, distribuição dos tamanhos para obter ZIF-8 com propriedades específicas. O método solvotérmico/hidrotérmico é a maneira mais comum em nível de laboratório, porque é simples e fácil de manusear, e as desvantagens são: dificuldade de escalonamento, baixo rendimento e uso de grandes quantidades de solvente (BHATTACHARJEE et al., 2014).

Quadro 2 – Métodos de síntese da ZIF-8 e suas vantagens e desvantagens.

(continua)

Método	Vantagens	Desvantagens
Solvotérmico/hidrotérmico Os precursores de sal e ligante são dissolvidos em solventes. A mistura das soluções dos precursores irá proporcionar a formação de cristais com posterior precipitação.	Produtos com alta cristalinidade. Síntese fácil. Precipitação pode ser natural. Temperatura ambiente.	Grandes quantidades de solventes. Facilidade de produzir subprodutos (fases indesejadas). Difícil escalonamento. Baixo rendimento.
Rota assistida por micro-ondas Ocorre com base na interação da carga elétrica móvel com as ondas eletromagnéticas. Precisa de uma frequência adequada para criar uma colisão adequada entre os reagentes, para criar alinhamento das moléculas e íons, gerando corrente elétrica quando expostas ao campo eletromagnético, contribuindo para o aumento da energia cinética e da temperatura de reação.	Aumento da velocidade de cristalização. Redução do tamanho dos cristais. Alta velocidade de reação. Baixo tempo de reação. Pode ocorrer a alta taxa de aquecimento. Aquecimento homogêneo dos reagentes.	Alto controle de temperatura e pressão.
À base de óxido/hidróxido de zinco sem solvente Uma mistura de ZnO e ligante é moída uniformemente, depois aquecida a 180 °C por 12 h.	Reação sem solvente. Não produz subprodutos. Razão molar metal: ligante 1:2. A ZIF-8 não precisa de tratamento adicional antes da sua aplicação.	Uso de temperaturas elevadas. Tempos de síntese longos.

Quadro 2 – Métodos de síntese da ZIF-8 e suas vantagens e desvantagens.

(conclusão)

Método	Vantagens	Desvantagens
<p>Mecânico-químico (mecanoquímico) Produção da ZIF-8 pela mistura e trituração do sal de metal e do ligante orgânico por meio da mistura em moinho de bolas. Rota de moagem assistida por líquidos ou não.</p>	<p>Não uso de solvente. Mas existem casos de rota de moagem assistida por líquidos, onde o uso de pequena quantidade de solvente é aplicada para acelerar a reação de síntese.</p> <p>Tempo curto de reação (10 a 60 min).</p> <p>Produção de partículas de tamanho pequeno.</p> <p>Síntese a temperatura ambiente.</p> <p>Alta eficiência de produção (kg por dia).</p>	<p>O local dos metais pode ser alterado com óxido metálico. Isso leva a formação de água como produto secundário.</p> <p>Decrescimento do volume de poros.</p> <p>Baixa cristalinidade.</p>
<p>Conversão em gel seco É assistida por vapor com uso de cadinhos de teflon e autoclaves. A fase sólida contendo sais metálicos e excesso de ligantes são colocados em cadinhos de teflon e cercados por vapor de água ou de solvente orgânico a 120 °C por 24 h.</p>	<p>Uso opcional de solvente orgânico.</p>	<p>Uso de pressão autógena em reatores de aço inoxidável.</p> <p>Uso de temperaturas elevadas.</p> <p>Tempos de síntese longos.</p>
<p>Sono químico A reação de síntese ocorre aplicando ondas de ultrassom (vibração mecânica cíclica de 20 kHz a 10 MHz) com níveis muito altos de energia.</p>	<p>Reação em períodos muito curtos.</p> <p>Temperatura ambiente.</p> <p>Economia de energia.</p>	<p>Solventes orgânicos não são adequados.</p> <p>Deve levar em consideração os fatores dos materiais de partida, como viscosidade, reatividade, pressão de vapor, e dos equipamentos, como frequência, intensidade acústica, temperatura, atmosfera.</p>
<p>Sistemas micro fluídicos Os precursores de metal e ligante são dissolvidos em meio polar e encapsulados, posteriormente, na forma de gotas que são transportadas por um carreador de óleo (apolar). Durante o transporte ocorre a reação.</p>	<p>Produção controlada de partículas com tamanho variado.</p>	<p>Encapsulação.</p> <p>Uso de sistema de síntese e transporte das partículas.</p> <p>Separação das partículas sintetizadas.</p>
<p>Eletroquímicos A reação ocorre através da transferência de elétrons, que gera corrente elétrica. O meio da reação contém ânodo, cátodo e a solução eletrolítica que compreende um sal condutor e moléculas ligantes dissolvidas.</p>	<p>Em produção em larga escala, teria um procedimento contínuo que leva a um maior rendimento.</p> <p>Menor demanda de solventes.</p> <p>Tempo de reação curto.</p>	<p>Uso de íons metálicos no reator por dissolução anódica, em vez de usar sais metálicos. O eletrodo do cátodo deve ser protegido devido à tendência da deposição de íons metálicos em sua superfície. Os solventes próticos e compostos como acrílico, ésteres maleicos e acrilonitrila podem ser usados no meio da reação para resolver esse problema.</p> <p>Síntese sob atmosfera de nitrogênio para manter um ambiente inerte.</p> <p>Baixo rendimento.</p>

Fonte: Adaptado de Bhattacharjee et al. (2014).

3.7.1.1 Síntese solvotérmica/hidrotérmica

As etapas típicas de síntese estão apresentadas no Quadro 3.

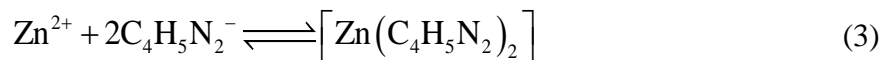
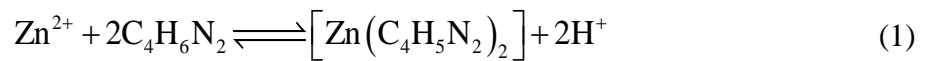
Quadro 3 – Etapas de síntese solvotérmica/hidrotérmica da ZIF-8.

Etapa de síntese	Descrição
Etapa 1: Preparação das soluções de fontes precursoras de zinco e 2-metilimidazol sob temperatura e tempo específicos	Dissolução da fonte precursora de zinco no solvente puro ou na mistura de solventes
	Dissolução da fonte precursora do 2-metilimidazol no solvente puro ou na mistura de solventes
Etapa 2: Reação de síntese sob agitação, temperatura e tempo específicos	Mistura reacional das duas soluções precursoras de zinco e 2-metilimidazol
Etapa 3: Obtenção dos cristais formados de acordo com condições operatórias específicas	Centrifugação/decantação ou filtração da mistura de síntese para separação dos cristais (precipitado/filtrado) e retirada do licor (sobrenadante/permeado)
Etapa 4: Purificação dos cristais de acordo com condições operatórias específicas	Lavagem dos cristais com solvente puro, seguida de centrifugação, decantação ou filtração, para remoção de componentes não reagidos
Etapa 5: Secagem sob determinada temperatura e tempo	Secagem para a evaporação de solventes no meio dos cristais ZIF-8

Fonte: O autor (2021).

Os sais de zinco hidratados como nitrato, cloreto, sulfato e acetato de zinco (tetra, penta, hexa e heptahidratado) podem ser usados como fonte de zinco. Os solventes podem ser orgânicos e inorgânicos: água, amônia, etanol, metanol, isopropanol, dimetilsulfóxido, dietilformamida, dimetilformamida, trietanolamina (WU et al., 2019).

A partir do íon zinco (Zn^{2+}) e do ligante 2-metilimidazol ($C_4H_6N_2$) a reação geral de formação da ZIF-8 [$Zn(C_4H_5N_2)_2$] está apresentada na equação (1) e inclui duas etapas: desprotonação do 2-metilimidazol na equação (2) e a formação da $Zn(C_4H_5N_2)_2$ na equação (3).



A proporção molar ideal de Zn^{2+} : 2-metilimidazol é 1: 2. Porém a utilizada nos experimentos é muito menor. O excesso de 2-metilimidazol pode promover a sua própria desprotonação, o que é benéfico para a formação de cristais ZIF-8. Com base no equilíbrio da reação da formação da ZIF-8, equação (1), a reação de desprotonação pode ser promovida

aumentando a concentração de 2-metilimidazol para produzir mais íons $C_4H_5N_2^-$, o que é essencial para produzir a ZIF-8.

Os solventes orgânicos mais comuns usados são metanol, dimetilformamida, trietanolamina e dietilformamida. Devido ao alto custo e a sua agressividade ambiental da dimetilformamida, o metanol e a trietanolamina foram escolhidos como solventes substitutos. Os solventes inorgânicos mais utilizados são água e amônia. A água é sempre reconhecida como um solvente ideal e econômico para sintetizar partículas de ZIF-8. As sínteses preparadas em soluções aquosas à temperatura ambiente são mais ecológicas em comparação com outros procedimentos de síntese que exigem solventes orgânicos e alta temperatura de síntese (WU et al., 2019).

A Tabela 3 apresenta as razões molares entre zinco e ligante orgânico, tamanho médio de partícula e área superficial BET entre as sínteses em solução aquosa e em solução metanólica.

Tabela 3 – Razão molar, tamanho de partícula e área superficial específica da ZIF-8.

Parâmetros	Método de síntese	
	Solvotérmico	Hidrotérmico
Solvente	Metanol	Água
Razão molar Zn^{2+} : 2-metilimidazol	1: 2,35 a 1: 23	1: 20 a 1: 70
Tamanho médio de partícula (nm)	26 a 5000	85 a 5000
Área superficial específica (Método BET) (m^2/g)	1477 a 1960	12,7 a 1151,2

Fonte: Wu et al. (2019).

O método de síntese em soluções metanólicas proporciona características semelhantes aos da ZIF-8 comercial: alta área superficial ($1580 m^2/g$) e tamanho de partícula pequeno ($0,5-20 \mu m$) (LEE et al., 2015). O método solvotérmico de Cravillon et al. (2009) e o hidrotérmico de Pan et al. (2011) são os mais utilizados na literatura para síntese da ZIF-8.

A Tabela 4 apresenta os custos dos reagentes e solventes para a síntese da ZIF-8 a partir dessas metodologias. Constata-se que o método hidrotérmico não é econômico porque é necessário consumir mais ligante de fonte orgânica.

Tabela 4 – Custos dos reagentes e solventes: métodos solvotérmico e hidrotérmico.

Reagente/solvente	Marca	Cotação	Cravillon et al. (2009) solvotérmico		Pan et al. (2011) hidrotérmico	
			Quantidade	R\$	Quantidade	R\$
$C_4H_6N_2$	Aldrich	641,00 R\$ por 500 g	2,94 g	1,11	1,17 g	0,44
CH_3OH	Neon	14,73 R\$ por L	6,5 g	8,33	22,7 g	29,10
H_2O	-	6,56 R\$ por L	400 mL	5,89	-	-
			-	-	88 mL	0,58
Preço total R\$				15,33		30,12

Fonte: O autor (2021).

A metodologia de síntese desenvolvida por Cravillon et al. (2009) pode produzir nanocristais em torno de 50 nm de tamanho, em tempo total curto (horas), à pressão atmosférica e temperatura ambiente. O protocolo de síntese é simples e produz nanocristais ZIF-8 na forma de pós. Os detalhes da metodologia de síntese estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Metodologia desenvolvida por Cravillon et al. (2009).

Método solvotérmico	Cravillon et al. (2009)
Parâmetros de síntese	
Solvente	Metanol
Fonte de zinco	Nitrato de zinco hexaidratado
Razão molar Zn ²⁺ : 2-metilimidazol	1: 8
Tempo de reação	1 h
Tamanho de partícula	
Microscopia eletrônica de varredura	40 ± 3 nm
Difração de raios X (equação de Scherrer)	46 nm
Difusão dinâmica de luz	49 nm
Área superficial específica (Método BET)	962 m ² /g

Fonte: O autor (2021).

3.7.2 Caracterização

Algumas técnicas de caracterização da ZIF-8 estão descritas no Quadro 4 (BHATTACHARJEE et al., 2014).

Quadro 4 – Técnicas de caracterização da ZIF-8.

Técnica	Objetivo
Difração de raios X (DRX)	Confirmar a estrutura monofásica do tipo sodalita (SOD) através da comparação de um padrão de DRX experimental com um padrão de DRX simulado de dados estruturais. Estimar: - tamanho médio de cristalito (equação de Scherrer); - parâmetros cristalográficos: constante de cela e volume de cela unitária; - cristalinidade relativa.
Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	Verificar a natureza das ligações do anel 2-metilimidazol.
Análise elementar	Confirmar as composições químicas.
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Verificar a morfologia dodecaédrica rômica do cristal e a distribuição de tamanho de partícula.
Análise termogravimétrica	Analisar as propriedades e o comportamento a uma determinada temperatura.
Isotermas de adsorção de N ₂	Determinar as propriedades texturais como área superficial (Método BET), superfície externa, distribuição do tamanho de poros, volume total de poros, a partir das isotermas de adsorção e dessorção, geralmente de nitrogênio (N ₂) a – 196 °C.

Fonte: Bhattacharjee et al. (2014).

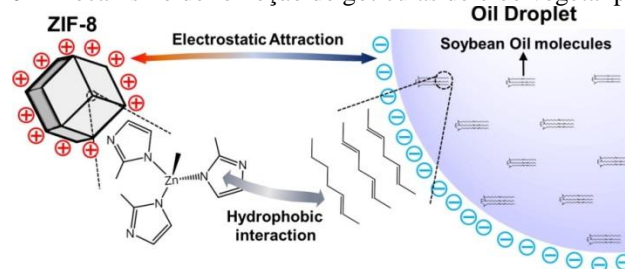
3.7.3 Aplicação na remoção de óleo

Chen et al. (2016) aplicaram a ZIF-8 para adsorção de n-hexano ou 2-metilpentano a partir de soluções de iso-octano em sistemas batelada e em sistema contínuo (coluna).

Jayaramulu et al. (2016) produziram compósitos superhidrofóbicos/superoleofílicos HFGO@ZIF-8 e uma esponja@HFGO@ZIF-8. O material híbrido exibiu um ângulo de contato com a água de 162 ° e baixo ângulo de contato com o óleo de 0 ° e, portanto, foram utilizados com sucesso na separação óleo-água. A microestrutura composta foi útil para remover solventes orgânicos apolares/polares e óleos da água.

Lin, Chen e Phattarapattamawong (2016) relataram, primeiramente, o uso da ZIF-8, em forma de pó, na de-emulsificação por adsorção em batelada de emulsões sintéticas óleo em água. A emulsão foi preparada com óleo vegetal de soja e água deionizada. A ZIF-8 foi sintetizada pelo método hidrotérmico. A remoção de gotas de óleo vegetal de soja das emulsões foi influenciada pela temperatura, pH e quantidade de sal e surfactante. O modelo de Langmuir-Freundlich para a isoterma de adsorção (20 °C) interpretou a capacidade máxima de adsorção de até 6633 mg de óleo de soja/g da ZIF-8. Essa foi a justificativa da ZIF-8 como um adsorvente promissor para de-emulsificação. A ZIF-8 foi regenerada pelo método de lavagem com solvente etanol e foi reutilizada com regeneração até seis ciclos. Eles estabeleceram o mecanismo de adsorção que está apresentado na Figura 10. A alta área superficial da ZIF-8 e a superfície com carga positiva são as características essenciais que possibilitaram remover efetivamente o óleo de soja com carga negativa. Existe uma atração eletrostática entre a ZIF-8 e as gotas de óleo. Além disso, as interações hidrofóbicas entre ela e as cadeias hidrofóbicas do óleo (apolar) também desempenharam um papel importante na adsorção de óleo na sua superfície.

Figura 10 – Mecanismo de remoção de gotículas de óleo vegetal por ZIF-8.



Fonte: Lin, Chen e Phattarapattamawong (2016).

Abbasi et al. (2017) investigaram esferas compósitas ZIF-8/polímero poliéter sulfona na remoção de óleo. Demonstraram que as esferas ZIF-8/polímero sulfona são eficientes para reciclagem com fácil manuseio em relação à ZIF-8 na forma pó. Em suma, o compósito de polímero MOF demonstrou ter excelente adsorção de óleo. Como a ZIF-8 é altamente hidrofóbica, as esferas flutuaram na água e adsorveram gotículas de óleo com sucesso.

Sann et al. (2018) usaram ZIF-8 dentro de sachês para absorver óleo e solventes orgânicos. Foi possível coletar e regenerar a ZIF-8 por aquecimento sob pressão reduzida. Sann et al. (2018) sintetizaram a ZIF-8 por método hidrotérmico e utilizaram para absorver óleo e solventes orgânicos: tolueno, dodecano, decano, hexadecano, tetradecano, óleo de silicone e girassol. A ZIF-8 exibiu características superhidrofóbica/superoleofílica devido aos seus ângulos de contato com água (142 °) e n-hexadecano (0 °). Eles usaram ZIF-8 dentro de sachês, e através disso, foi possível coletar e regenerar a ZIF-8 após vinte ciclos. Foi primeiro artigo que tratou do uso de um MOF na forma pó dentro de saquinho de chá para separação de óleo e solventes orgânicos da água.

3.7.4 Hidrofobicidade

No Quadro 5 estão apresentados alguns resultados de ângulos de contato encontrados na literatura. A ZIF-8 exibe alto ângulo de contato com a água e baixo ângulo de contato com óleo, o que a torna ideal para remoção de hidrocarbonetos ou de óleo na água. Devido à natureza hidrofóbica dos aglomerados de zinco com os átomos de nitrogênio, dos grupos metil dos ligantes 2-metilimidazol (grupo hidrofóbico) e tamanho de poro pequeno (0,34 nm), a penetração de moléculas de água nos poros é inibida. Os grupos metil (grupo hidrofóbico) protegem os íons de zinco ao ataque da água. Esses grupos ficam próximos ao íon zinco e restringem o ataque da água ao íon metálico.

Quadro 5 – Ângulos de contato da ZIF-8.

Referência	ZIF-8
Jayaramulu et al. (2016)	Tipo de hidrofobicidade: Hidrofóbica/superoleofílica Ângulo de contato: água (56 °) e óleo de silicone (0 °)
Sann et al. (2018)	Tipo de hidrofobicidade: superhidrofóbica/superoleofílica Ângulo de contato: água (142 °) e n-hexadecano (0 °)
Gu et al. (2019)	Tipo de hidrofobicidade: superhidrofóbica/superoleofílica Ângulo de contato: água (148 °) e óleo de silicone (0 °)

Fonte: O autor (2021).

3.7.5 Estabilidade em condições aquosas

As aplicações da ZIF-8 em sistemas que envolvem soluções aquosas, como a separação óleo/água, dependem da sua estabilidade nestas condições. Muitos trabalhos comprovaram sua estabilidade em água a temperatura ambiente ou em água em ebulição. Outros estudos relataram que não é estável em solução aquosa, onde a maioria relata que se um teste for realizado com uma alta proporção de massa de ZIF-8 para água e, ou por tempo de contato muito curto, a ZIF-8 pode reter sua estrutura. A instabilidade estrutural em água já foi confirmada através da desintegração estrutural, hidrólise (dissolução) parcial dos cristais e ocorrência de mudança de fase para ZnO, produto amorfo e outras substâncias cristalinas desconhecidas (ZHANG et al., 2015; ZHANG; ZHAO; LIN, 2019).

Zhang, Zhao e Lin (2019) sintetizaram a ZIF-8 pelo método de Cravillon et al. (2009) e aplicaram em teste de estabilidade em água a temperatura ambiente. Após tratamento em água, a ZIF-8 foi coletada por evaporação da água de tratamento. A partir da caracterização utilizando MEV, eles identificaram a presença de nova substância aderida a ZIF-8. Essa substância foi atribuída a uma transformação de fase de cristais ZIF-8 mediada por água: hidrólise e subsequente cristalização. De acordo com a literatura, quando os cristais de ZIF-8 são imersos em meio aquoso, quantidades de íons Zn^{2+} e ligantes são hidrolisados para o meio e essa dissolução depende da relação entre a massa de ZIF-8/água, dos valores de equilíbrio e do tempo de contato. Durante a secagem ocorre a cristalização desses resíduos, originando minúsculos cristais de nova fase. A presença de cristais com morfologia diferente da inicial dependeu da razão ZIF-8/água. Na razão entre 0,020 % a 0,6 % quase todos os cristais apresentaram essa nova morfologia em forma de folha. Na razão de 6,0 % em peso, os cristalitos ZIF-8 são visíveis através da MEV, mas com pouca modificação. Nos resultados de DRX, novos picos foram detectados além dos característicos da ZIF-8, sugerindo a coexistência de novos cristalitos aderidos a ZIF-8. Os padrões de XRD indicaram que este produto é uma substância com uma estrutura cristalina, mas não um produto amorfo.

3.7.6 Reciclabilidade

A reutilização do adsorvente após o processo de adsorção de poluentes é um atributo importante do ponto de vista econômico e ambiental. Vários métodos químicos, eletroquímicos, térmicos e ultrassônicos foram usados de forma eficaz para a regeneração de

adsorventes para serem reutilizados em novo ciclo de adsorção (KULKARNI; KAWARE, 2014).

Vários pesquisadores investigaram a regeneração química de adsorventes, como uma alternativa econômica à técnica tradicional de regeneração a vapor. Nela, a dessorção de adsorbatos é alcançada usando solventes específicos e, ou espécies químicas em soluções ou pela decomposição de espécies adsorvidas usando produtos químicos que são oxidantes em condições supercríticas ou subcríticas. O tipo de solvente, a solubilidade de adsorbatos, e a estrutura química do adsorvente exercem grande influência nesse tipo de regeneração (OMOROGIE et al., 2014).

A regeneração química com solvente é bastante aplicada na ZIF-8. Após o tratamento do efluente oleoso devem-se recuperar as partículas ZIF-8 por centrifugação, filtração e, ou flotação. Em seguida, dispersar as partículas em um solvente para que ocorra a dessorção dos compostos adsorvidos. Após a dessorção, separar a ZIF-8 regenerada do solvente. Uma operação adicional de secagem é necessária para a remoção do solvente residual. Finalmente, reutilizar a ZIF-8 regenerada em novo ciclo de adsorção. O etanol (LIN; CHEN; PHATTARAPATTAMAWONG, 2016) e o hexano (YILMAZ; ERDEN, 2019) já foram usados como agentes regeneradores por pesquisadores até um número limitado de ciclos.

O Quadro 6 apresenta detalhes da reciclabilidade da ZIF-8 e de compósitos ZIF-8 com regeneração. Somente um caso da regeneração da ZIF-8 foi com método térmico (SANN et al., 2018) e outro tratou-se da reutilização de compósito ZIF-8 sem regeneração (GU et al., 2019).

Quadro 6 – Reciclabilidade da ZIF-8 e compósitos ZIF-8 sem e com regeneração.

Referência	ZIF-8 ou Compósito ZIF-8
Lin, Chen e Phattarapattamawong (2016)	Aplicação: ZIF-8 pó na adsorção de óleo vegetal de soja de emulsões óleo/água Reciclabilidade: Seis ciclos com regeneração com etanol
Abbasi et al. (2017)	Aplicação: ZIF-8 com polímero poliéter sulfona na forma de esferas (ou miçangas) na adsorção de compostos orgânicos (tolueno, n-hexano) e óleo (óleo de parafina e azeite) Reciclabilidade: Cinco ciclos com regeneração com etanol
Sann et al. (2018)	Aplicação: ZIF-8 pó dentro de sachês (saquinhos de chá) para absorção de solventes orgânicos (tolueno, tetradecano, hexadecano, decano, dodecano, metanol, dimetilformamida, diclorometano, tetracloroeto de carbono) e óleos de silicone e girassol a partir de misturas destes com água Reciclabilidade: Vinte ciclos com regeneração com aquecimento sob pressão reduzida
Gu et al. (2019)	Aplicação: Esponja com ZIF-8 e óxido de grafeno reduzido (esponja@ZIF-8@rGO) para adsorção de solventes orgânicos (clorofórmio, tolueno, acetona, butanona, acetato de etila, dibromoetano, n-heptano, benzinofórmio) e óleo (óleo de silicone, óleo de bomba, óleo de viga) Reciclabilidade: Cem ciclos (sem regeneração) de remoção de acetato de etila, óleo de silicone e clorofórmio.

Fonte: O autor (2021).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Realizaram-se os experimentos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

4.1 MATERIAL

Os reagentes, solventes e produtos e equipamentos utilizados estão apresentados nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 – Reagentes, solventes e produtos utilizados.

Nome	Fórmula	Pureza	Marca
Nitrato de zinco hexaidratado	$Zn \cdot (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98 %	Acros Organics
2-metilimidazol	$CH_3C_3H_2N_2H$	99 %	Aldrich
Álcool metílico P. A.	CH_3OH	99,9 %	Neon (d = 791 kg/m ³)
Álcool etílico P. A.	CH_3CH_2OH	99,8 %	Neon (d = 789 kg/m ³)
Óleo lubrificante mineral	-	-	Lubrux Essencial SJ SAE 40, Petrobras
Água destilada ^a	H_2O	-	-
Clorofórmio P. A.	$CHCl_3$	99,9 %	Dinâmica

Fonte: O autor (2021).

Nota: ^a Água destilada produzida em laboratório.

Tabela 7 – Equipamentos utilizados.

Equipamento	Modelo	Fabricante
Agitador mecânico para dispersão	MA 147	Marconi
Mesa agitadora mecânica	Certomat [®] MO	B. Broun Biotech International
Balança analítica	AL500 C	Marte
Agitador magnético	C-MAG HS 4	IKA [®]
Centrífuga de velocidade fixa	Cole-Parmer	Biohazard
Estufa	---	Quimis
Espectrofotômetro	UV-1600 Pró-Análise	Shimadzu
Difratômetro de raios X	XRD-6000	Shimadzu

Fonte: O autor (2021).

4.2 SÍNTESE

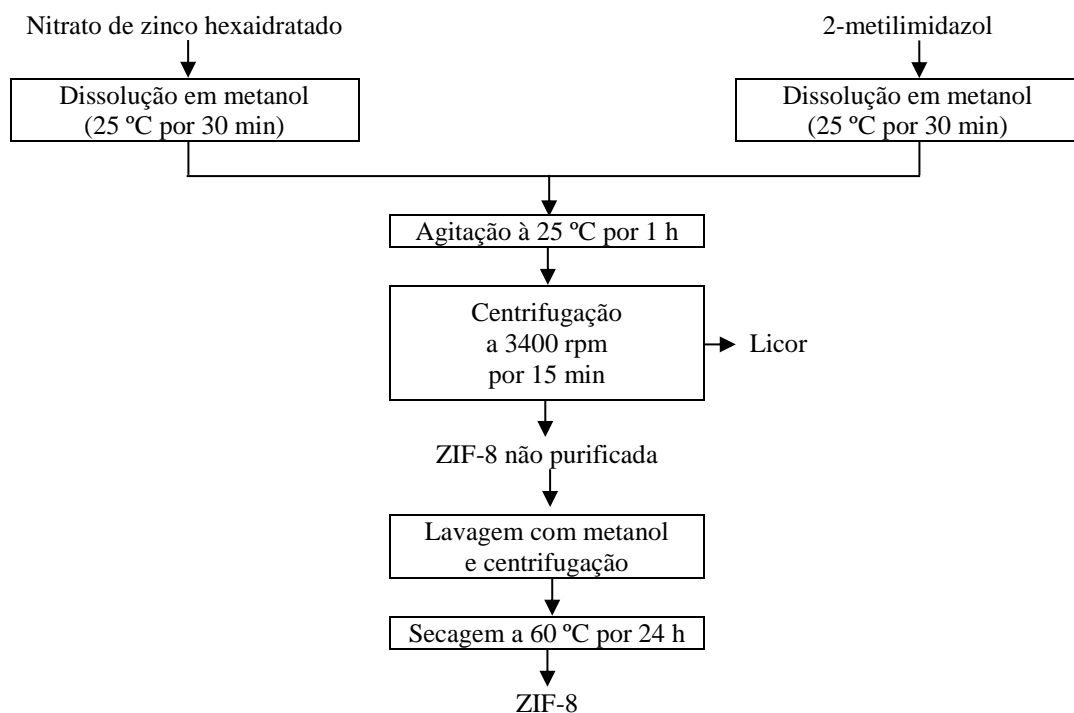
Sintetizou-se a ZIF-8 pelo método de precipitação rápida em soluções metanólicas à temperatura 25 °C de acordo com a metodologia relatada na literatura (CRAVILLON et al., 2009). Os detalhes do consumo de reagentes estão no Apêndice A. O rendimento foi em torno de 52 %, com base na equação que está no Apêndice B.

Preparou-se uma Solução (A) com nitrato de zinco hexahidratado dissolvido em metanol sob agitação durante 30 min com uma barra magnética. Preparou-se uma Solução (B)

com 2-metilimidazol dissolvido em metanol e esta permaneceu sob agitação durante 30 min com uma barra magnética. Verteu-se a solução (B) na solução límpida (A). Em seguida, agitou-se magneticamente à temperatura de 25 °C durante 1 h. A mistura rapidamente tornou-se turva, com aspecto leitoso e apresentou composição molar de Zn^{2+} : 2-metilimidazol: metanol = 1: 8: 1019. Recolheram-se os cristais da ZIF-8 por centrifugação a 3400 rpm por 15 min utilizando uma centrífuga de velocidade fixa, e removeu-se o licor (sobrenadante). A partir da centrifugação ocorreu a etapa de purificação: onde os cristais precipitados foram cuidadosamente lavados com metanol (~ 0,010 L) e centrifugados (3400 rpm/15 min). Removeu-se o metanol e secaram-se os cristais em uma estufa a 60 °C por 24 h.

Um diagrama esquemático do procedimento de síntese está mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Diagrama de síntese da ZIF-8.



Fonte: O autor (2021).

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

Analísaram-se as amostras através do método do pó a temperatura ambiente 25 °C empregando-se um difratômetro de raios X com radiação $CuK\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de

30 mA, tamanho do passo de 0,020 (2 θ) e tempo por passo de 1 s com velocidade de varredura de 2 ° (2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 3 ° a 40 °.

4.3.1.1 Tamanho médio do cristalito

Utilizaram-se as posições 2 θ (°) referentes a todos os planos de índice hkl = 011, 002, 112, 022, 013, 222, 114, 233, 224, 134, 044, 334, 244, 235 para estimar o tamanho do cristalito D_{hkl} utilizando a equação de Scherrer, equação (4) (BURTON et al., 2009):

$$D_{hkl} = \frac{K \times \lambda_{CuK\alpha}}{\beta_{hkl} \times \cos \theta_{hkl}} \quad (4)$$

Onde: D_{hkl} é a dimensão do cristal perpendicular ao plano hkl de difração (Å); K é a constante de Scherrer de proporcionalidade; $\lambda_{CuK\alpha}$ é comprimento de onda da radiação empregada em ângström, igual a 1,54056 Å; β_{hkl} é a largura a meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) do pico da linha de difração (rad); θ_{hkl} é o ângulo de Bragg do plano cristalino (rad).

Realizou-se a conversão de unidade ângström para nanômetro. Para a amostra obtiveram-se quatorze valores de tamanho de cristalito D_{hkl} (nm). Por último, calculou-se a média aritmética, que é o tamanho médio do cristalito.

4.3.1.2 Parâmetros cristalográficos

Estimaram-se a constante a_0 (Å) e o volume (Å³) de cela unitária da fase cristalina presente na amostra sabendo-se que a cela unitária da ZIF-8 pertence ao sistema cristalino cúbico (PARK et al., 2006). Os seguintes passos foram seguidos:

1. Calculou-se a distância $d_{(hkl)}$ (Å) entre os planos cristalográficos de índice de Miller hkl = 002 com a Lei de Bragg (HART, 1981):

$$n \times \lambda = 2 \times d_{(hkl)} \times \sin \theta \quad (4)$$

Onde: n é ordem de reflexão, neste caso igual a 1; λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada (Å); θ (rad) é ângulo de Bragg do plano cristalino $hkl = 002$ de posição 2θ (°) experimental.

2. Determinou-se c (Å) através da equação (5):

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

3. Os valores de a (Å) e b (Å) foram considerados iguais ao valor calculado c (Å) porque se trata de uma constante de cela a_0 (Å) de um sistema cristalino cúbico.

4. Determinou-se o valor de V (Å³) através da equação (6):

$$V = a \times b \times c \quad (6)$$

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Analisaram-se as amostras na faixa de varredura de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ em espectrômetro de infravermelho VERTEX 70 (Bruker), pelo método de Reflexão Interna ou Refletância Total Atenuada (ATR), sob temperatura ambiente. Realizaram-se estas análises no Instituto Nacional do Semiárido, Campina Grande, PB.

4.3.3 Testes de ângulo de contato com água (ACA)

Realizou-se a moldagem da amostra de ZIF-8 numa prensa mecânica para a formação de uma pastilha com superfície lisa e horizontal.

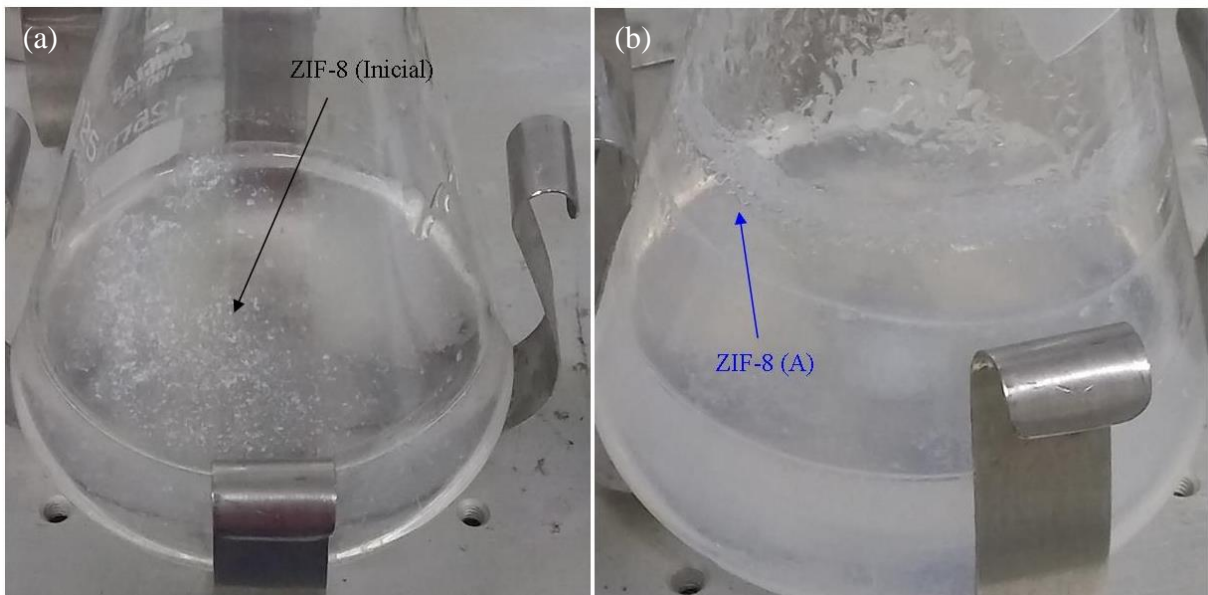
Realizou-se a análise do ângulo de contato com água (ACA) para avaliar o grau de hidrofobicidade da amostra pelo método da gota séssil, através de um ângulo de contato portátil, modelo Phoenix-i (Suface Eletro Optics – SEO). Por meio de um dosador micrométrico, formou-se manualmente a gota de água deionizada. Com a câmera embutida no equipamento, captaram-se imagens após o contato entre a gota e a ZIF-8. Em seguida, analisaram-se as imagens registradas em diferentes momentos para determinar os ângulos de contato no software. Realizou-se esta análise no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMAC) da UFCG, Campina Grande, PB.

4.4 ESTABILIDADE DA ZIF-8 EM ÁGUA

Conduziu-se teste de estabilidade da ZIF-8 em água semelhante ao aplicado por Zhang, Zhao e Lin (2019). As diferenças foram na razão ZIF-8/água e no tipo de coleta da ZIF-8 pós tratamento com água.

Adicionou-se uma determinada quantidade da ZIF-8 (Inicial) em água destilada na proporção de 0,4 % em massa. Inicialmente a ZIF-8 (Inicial) flutuou na superfície da água (Figura 12a). Manteve-se o recipiente em 150 rpm de agitação durante 24 h à temperatura ambiente 25 °C. A ZIF-8 se misturou completamente com a água após alguns minutos de agitação. Após o tempo de tratamento ficou evidente a aparência leitosa da água com a ZIF-8 tratada, denominada ZIF-8 (A) (Figura 12b). Posteriormente, coletou-se a ZIF-8 (A) por filtração em papel de filtro, secou-se a 100 °C e caracterizou-se por DRX e IV.

Figura 12 – Teste de estabilidade em água a 25 °C (a) início (b) após 24 h.



Fonte: O autor (2021).

O percentual de cristalinidade da ZIF-8 já foi estudado em vários trabalhos na literatura (DEMIR et al., 2014; ŞAHIN; TOPUZ; KALIPÇILAR, 2018; MALEKMOHAMMADI et al., 2019) e pode ser determinado através da soma das áreas dos picos de DRX (alguns picos ou intervalo de picos) para o material em análise, dividido pela soma das áreas dos mesmos picos de uma amostra referida como padrão.

Calculou-se a cristalinidade relativa da ZIF-8 (A) com a equação (7):

$$\text{Cristalinidade relativa (\%)} = \frac{\sum \text{Área dos picos 011, 112, 222 da ZIF-8 (A)}}{\sum \text{Área dos picos 011, 112, 222 da ZIF-8 (Inicial)}} \times 100 \quad (7)$$

Onde o somatório da área dos picos da ZIF-8 (Inicial) foi designado como referência (padrão) com 100 % de cristalinidade.

4.5 EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA (O/A)

Diante da problemática ambiental associada aos efluentes com carga de óleo lubrificante, neste trabalho selecionou-se um óleo lubrificante automotivo de base mineral, vendido comercialmente como óleo lubrificante pela empresa Petrobras. Realizaram-se análises de IV, densidade e viscosidade do óleo no Instituto Nacional do Semiárido, Campina Grande, PB.

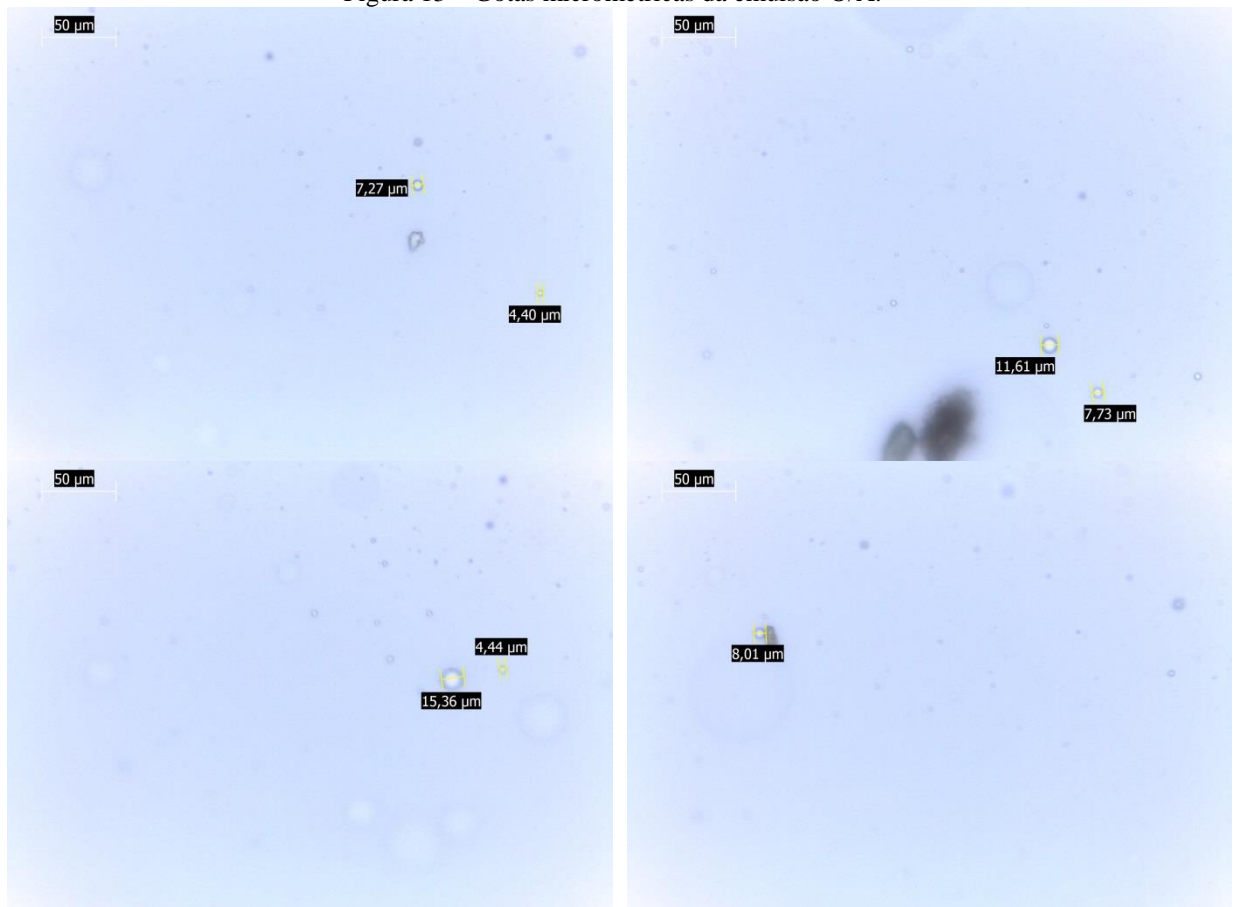
As propriedades físico-químicas do óleo estão em Apêndice C. O espectro de IV do óleo utilizado neste trabalho está em Apêndice D. As bandas em 2977 cm^{-1} a 2834 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} e 725 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações características de alcanos (ZHU; PAN; LIU, 2011). As bandas correspondentes ao OH ($3600\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$), C=O ($1900\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$) e C–O ($1500\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$) aparecem, indicando a presença de produtos secundários: álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e ésteres (ZENG et al., 2016). As bandas de absorção de maior tamanho na faixa espectral de 2977 cm^{-1} a 2834 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de alongamento de CH e CH₂ (metil) nas moléculas do óleo. As outras bandas bem desenvolvidas centradas em 1452 cm^{-1} e 1378 cm^{-1} corresponderam aos modos de flexão do CH e do grupo CH₃ (metileno). Uma banda a 725 cm^{-1} foi relacionada à deformação angular assimétrica de grupos CH₂. O pico próximo a 1602 cm^{-1} correspondeu à vibração do anel benzeno ou devido ao alongamento C=C. Um pico exibido em 1724 cm^{-1} foi atribuído à vibração de alongamento C=O (carboxila e carbonila), ele é indicativo de compostos de carbonila e ácidos carboxílicos (AHMAD et al., 2018). O espectro é semelhante ao do óleo mineral, exceto nas regiões de bandas em $3500\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$, $2700\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$, $1800\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ e $1200\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ que revelam a presença de ligações de oxigênio neste óleo que, possivelmente, são ocasionadas por seus aditivos (HOUMARD et al., 2014), e ao do óleo lubrificante usado, com os picos próximos a 1120 cm^{-1} sendo atribuídos às vibrações de alongamento C–O, indicativo de álcoois e éteres (XIA et al., 2019), e, também, ao de óleo de motor 15W-40 (SEJKOROVÁ, 2017). Portanto, o espectro deste trabalho revelou que o óleo

é composto principalmente de hidrocarbonetos apolares. Além disso, o óleo possui grupos funcionais oxigenados e grupos aromáticos.

Para representar efluente com óleo lubrificante utilizou-se efluente sintético na forma de emulsão óleo em água. Para obtenção das emulsões, utilizou-se o método mecânico sem emulsionantes de acordo com um protocolo relatado na literatura (BARBOSA et al., 2018). Emulsionou-se o óleo em água destilada na proporção de 0,057 % (v/v) com um agitador mecânico para dispersão a 17000 rpm por 20 min. O pH da emulsão ficou em torno de 6 e sua concentração de óleo foi em torno de 500 mg/L.

Analisaram-se os tamanhos das gotas de óleo na emulsão através de um microscópio óptico no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UFCG, Campina Grande, PB. Classificou-se a emulsão como emulsão óleo em água (O/A) porque os tamanhos das gotículas dispersas de óleo variaram entre 4,40 μm a 15,36 μm de diâmetro na fase contínua da água. As imagens das gotas da emulsão estão na Figura 13.

Figura 13 – Gotas micrométricas da emulsão O/A.



Fonte: O autor (2021).

Outras microscopias ópticas da emulsão estão em Apêndice E. O tamanho médio das gotas consistiu em torno de $8 \pm 3 \mu\text{m}$. Classificou-se a forma do óleo na emulsão como óleo emulsificado porque as suas gotas foram menores que $20 \mu\text{m}$ (PINTOR et al., 2016). Referiu-se a emulsão como macro emulsão porque suas gotas são maiores do que $0,1 \mu\text{m}$ (UMAR et al., 2018).

Utilizaram-se as emulsões no mesmo dia dos experimentos e, por isso, não se realizou nenhum teste de estabilidade. No intervalo de 24 h não ocorreu flotação natural de óleo ou formação de filme na superfície da emulsão. Isso indicou que o óleo foi emulsificado na água e que as macro emulsões O/A foram cineticamente estáveis durante o período dos experimentos (Figura 14).

Figura 14 – Macro emulsão O/A estável.



Fonte: O autor (2021).

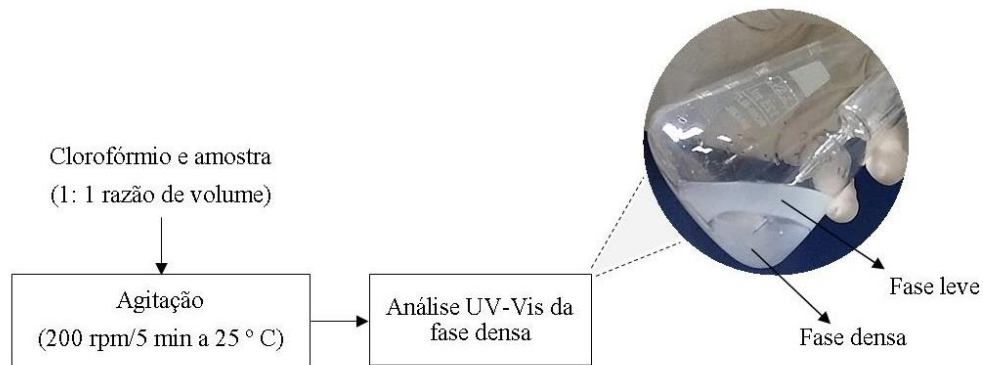
4.6 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO

Utilizou-se o método por espectrofotometria para determinar as concentrações de óleo das amostras. Utilizou-se o clorofórmio como solvente extrator de óleo na extração líquido/líquido (CURBELO, 2002). O método por espectrofotometria com clorofórmio é prático e válido para análise de óleos e graxas de efluentes com óleo lubrificante mineral e, ou sintético (KICH; BÖCKEL, 2017).

Construiu-se uma curva de calibração absorvância *versus* concentração de óleo de acordo com os procedimentos descritos a seguir. Misturou-se óleo com clorofórmio para obter soluções padrão com diferentes concentrações iniciais. Realizou-se a leitura da absorvância das soluções em espectrofotômetro de absorção na região do ultravioleta (UV)-visível (vis), com comprimento de onda de absorção máxima 262 nm para detecção das bandas C–H aromáticas no meio (CURBELO, 2002). Plotou-se o gráfico da curva absorvância *versus* concentração, e calculou-se o coeficiente de absorvância de acordo com a Lei Lambert-Beer, por ajuste linear ($R^2 = 0,9983$).

Extraiu-se o óleo das amostras com clorofórmio. A proporção entre amostra e solvente extrator foi de 1: 1 (v/v). Agitou-se a mistura em mesa agitadora mecânica a 200 rpm durante 5 min sob temperatura ambiente 25 °C. Após agitação, transferiu-se a fase mais densa (solvente com óleo extraído) para uma porta amostra (cubeta em quartzo: largura 10 mm e capacidade 3,5 mL) e analisou-se sua absorvância a 262 nm. A partir da curva de calibração, determinou-se a concentração de óleo (mg/L) das amostras. Um esquema do método está apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Representação do método por espectrofotometria para análise de óleo das amostras.



Fonte: O autor (2021).

4.7 DE-EMULSIFICAÇÃO POR ADSORÇÃO EM BATELADA

Conduziram-se experimentos de adsorção em batelada com agitação mecânica a 200 rpm a 25 °C, por 120 min. Após adsorção, coletaram-se alíquotas de amostras e determinaram-se suas concentrações remanescentes de óleo. A partir das concentrações finais, calcularam-se a percentagem de remoção (ou eficiência de separação, % Rem) e a capacidade de adsorção (q_t , mg/g) através das equações (8) e (9), respectivamente.

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (8)$$

Em que: % Rem é a percentagem de remoção total de óleo lubrificante mineral (%); C_0 é a concentração inicial da emulsão O/A (mg/L); C_t é a concentração de óleo remanescente na amostra no tempo final (mg/L).

$$q_t = \left(\frac{V_{O/A}}{m_{ZIF-8}} \right) \times (C_0 - C_t) \quad (9)$$

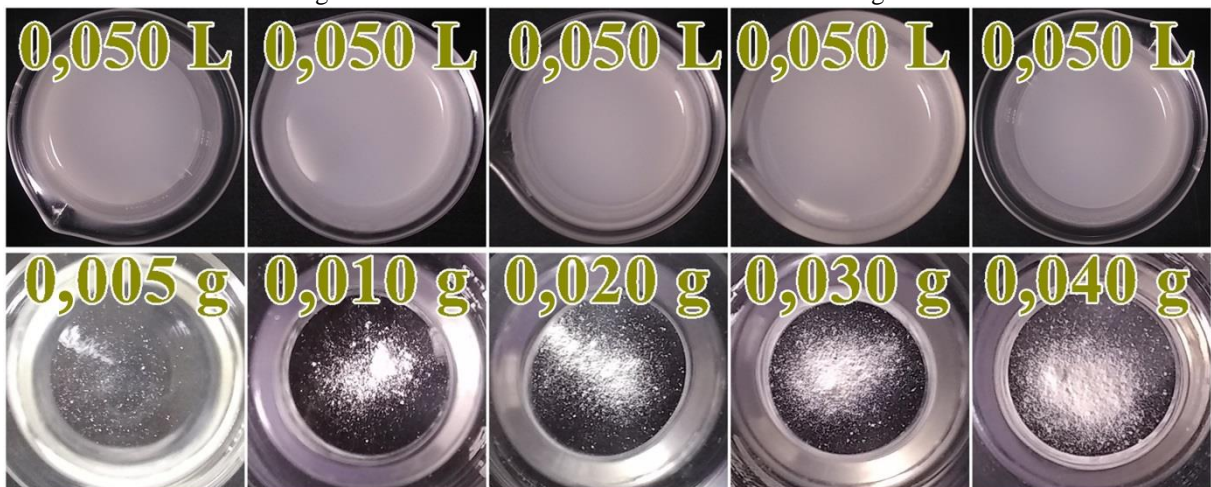
Em que: q_t é capacidade de adsorção (mg de óleo lubrificante mineral/g de ZIF-8); $V_{O/A}$ representa o volume de emulsão O/A (L); C_0 é a concentração inicial da emulsão O/A (mg/L); C_t é a concentração de óleo remanescente na amostra (mg/L); m_{ZIF-8} é a massa de ZIF-8 utilizada para a remoção (g).

4.7.1 Influência da dosagem de ZIF-8

Investigou-se a influência da dosagem de ZIF-8. As seguintes condições experimentais foram: 0,050 L de emulsão O/A com quantidade variável de ZIF-8: 0,005 g; 0,010 g; 0,020 g; 0,030 g; 0,040 g.

O adsorbato e o adsorvente usados nos testes estão mostrados na Figura 16.

Figura 16 – Adsorbato e adsorvente dos testes de dosagem.



Fonte: O autor (2021).

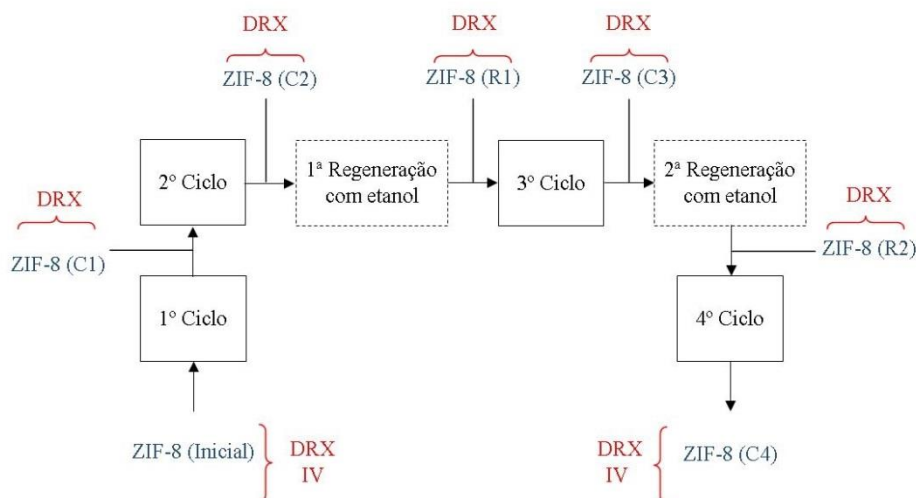
4.7.2 Reciclabilidade da ZIF-8

Avaliou-se a reciclabilidade da ZIF-8, sem regeneração e com regeneração química com etanol. Em cada um dos ciclos, a dosagem de adsorvente, ou seja, a razão entre massa de adsorvente e volume de emulsão O/A, foi 10,0 g/L. Na regeneração, misturou-se o adsorvente com etanol na proporção de 1: 23, em peso. Homogeneizou-se o sistema manualmente por cerca de 10 min a temperatura de 25 °C para espalhar as partículas ZIF-8 no solvente. O excesso de etanol foi proposital para garantir total submersão da ZIF-8 e para facilitar a lavagem manual. O sistema ficou em repouso por aproximadamente 2 min para ocorrer a decantação do adsorvente regenerado. Separou-se a fase de extração (o sobrenadante: solvente + óleo), na qual o óleo se concentra, por filtração. Realizou-se mais uma lavagem da ZIF-8, no papel de filtro. Secou-se o adsorvente a 100 °C para a remoção de etanol residual.

O óleo mineral é solúvel em álcool ou éter (ALTHER, 2002). O etanol já foi utilizado como agente extrator de óleo lubrificante automotivo residual (ASSUNÇÃO FILHO; MOURA; RAMOS, 2010) e de óleo lubrificante sintético (DAVIS et al., 2019). Por isso que neste estudo os experimentos de regeneração foram realizados pela lavagem da ZIF-8 utilizando etanol.

O esquema experimental dos ensaios de reciclabilidade está apresentado na Figura 17. Os ciclos são caixas pretas, as regenerações são as caixas pretas tracejadas, o adsorvente e sua caracterização são representados por letras em azul e vermelho, respectivamente.

Figura 17 – Esquema experimental dos ciclos de reciclabilidade da ZIF-8.



Fonte: O autor (2021).

O código C nas amostras é referente ao ciclo de adsorção, e o R é referente à regeneração. 1º e 2º ciclos se trataram de uso e reuso sem regeneração, respectivamente. No 3º e 4º ciclo ocorreu reuso com regeneração. Calcularam-se as percentagens de remoção ao longo dos ciclos através da equação (8). Calcularam-se as eficiências do reuso da ZIF-8 através da equação (10):

$$\text{Eficiência do reuso (\%)} = \left(\frac{q_{t,i}}{q_{t,1}} \right) \times 100 \quad (10)$$

Em que: $q_{t,i}$ é a capacidade de adsorção na amostra em qualquer ciclo i (mg/g); $q_{t,1}$ é a capacidade de adsorção na amostra do 1º ciclo (mg/g).

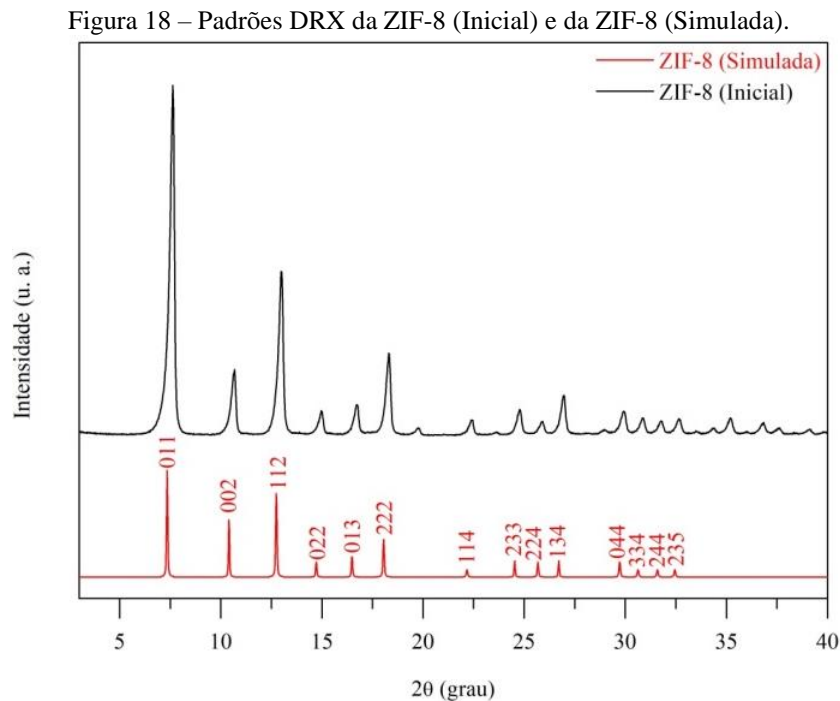
4.7.2.1 Caracterização da ZIF-8 pós-adsorção

Para verificar a fase da ZIF-8 ao longo dos ciclos e regenerações, todas as amostras foram caracterizadas por DRX. Caracterizou-se a ZIF-8 (C4) por IV, para verificar as bandas de absorção de infravermelho do óleo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO

Os difratogramas de raios X da ZIF-8 (Inicial) e da ZIF-8 (Simulada) com os picos de difração característicos identificados pelos índices de Miller (hkl) estão apresentados na Figura 18.



Fonte: O autor (2021).

Verifica-se que o padrão DRX experimental concorda com os padrões teóricos obtidos a partir dos dados de cristal único (PARK et al., 2006) e combinam bem com os da literatura para ZIF-8 (CRAVILLON et al., 2009). Portanto, a amostra tem fase ZIF-8 pura. As posições 2θ ($^{\circ}$) dos picos e as distâncias $d_{(hkl)}$ (\AA) entre os planos de índice hkl do DRX experimental e do simulado por Park et al. (2006), a partir da estrutura cristalina única da ZIF-8, estão apresentados em Apêndice F. Nenhuma diferença significativa pôde ser discernida (erros menores que 3,67 %), indicando que a estrutura foi sintetizada e bem caracterizada por DRX.

Os resultados de tamanho do cristalito e dos parâmetros cristalográficos da ZIF-8 estão apresentados na Tabela 8 e estão próximos aos valores encontrados na literatura. Todas as estimativas de tamanho do cristalito a partir da aplicação direta da equação de Scherrer estão apresentadas no Apêndice G, com três constantes de Scherrer de proporcionalidade, K.

Segundo a literatura essa constante é de 0,9 quando não se conhece o formato da partícula (AMARANTE et al., 2016) e de 0,89 para partículas esféricas (LAZARO et al., 2012). No caso da ZIF-8, a constante de 0,94 já foi aplicada para estimar o tamanho (JAYARAMULU et al., 2016). Para este trabalho considerou-se $K = 0,94$ e o valor do tamanho médio de cristalito foi de $29,6 \pm 2,2$ nm. Zhang, Zhao e Lin (2019) verificaram, através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, cristais com 20 nm.

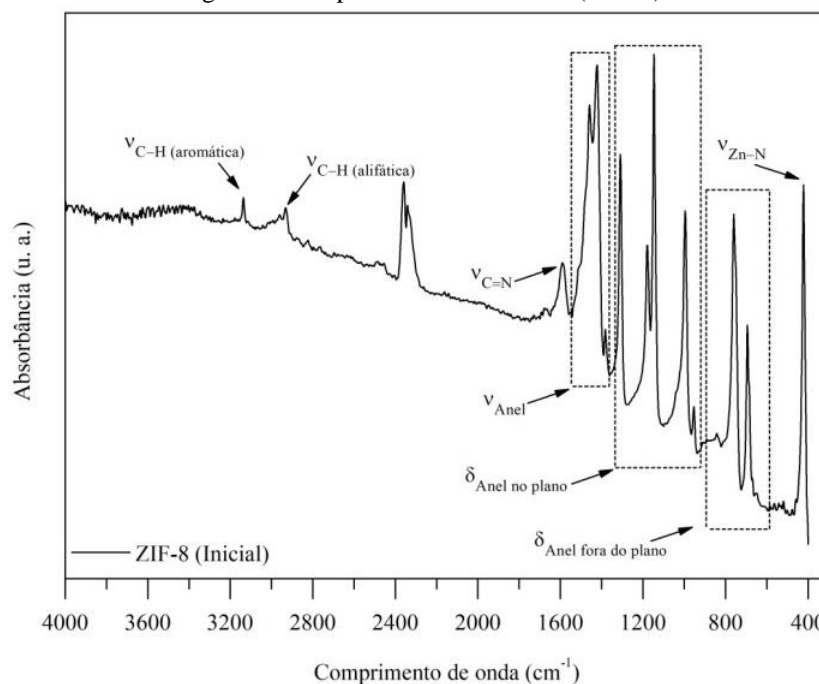
Tabela 8 – Tamanho do cristal e parâmetros de cela da ZIF-8.

Referência	Tamanho (nm)	Parâmetros cristalográficos	
		a_0 (Å)	Volume (Å ³)
Park et al. (2006)	-	16,9910	4905,2
Cravillon et al. (2009)	46	17,0177	4928,4
Morris et al. (2012)	-	17,0095	4921,2
Jiang, Yang e Yan (2013)	32	-	-
Liu et al. (2013)	40	-	-
Jin et al. (2014)	47	-	-
Shahrak, Ghahramaninezhad e Eydifarash (2017)	-	16,9920	4906,1
Zhang, Zhao e Lin (2019)	20	-	-
Wang et al. (2020)	-	17,0130	4924,3
Este estudo	~30	16,5670	4546,9

Fonte: O autor (2021).

O espectro de IV da ZIF-8 (Inicial) está mostrado na Figura 19. A abscissa com a faixa de comprimento de onda em cm^{-1} e o eixo vertical em absorbância, que é a energia absorvida da radiação infravermelha incidida sobre ela.

Figura 19 – Espectro de IV da ZIF-8 (Inicial).

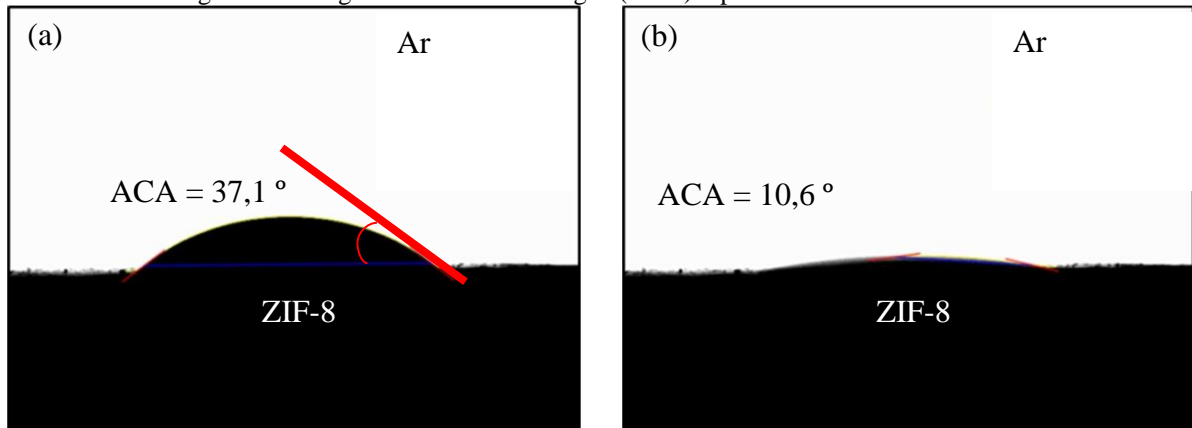


Fonte: O autor (2021).

As bandas de absorção da amostra ZIF-8 características das vibrações do anel de 2-metilimidazol foram: duas bandas em 3136 e 2931 cm^{-1} referentes ao alongamento das ligações C–H aromática e C–H alifática, respectivamente. A banda em 1589 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de alongamento da ligação C=N. A banda de alongamento do Zn–N foi verificada em torno de 422 cm^{-1} . Em particular, outras vibrações de flexão/alongamento são identificadas: flexão fora do plano do anel (650-800 cm^{-1}), flexão no plano do anel (900-1350 cm^{-1}), alongamento do anel inteiro (1350-1550 cm^{-1}) (PARK et al., 2006; CRAVILLON et al., 2009; HU et al., 2011). Em um espectro de infravermelho típico da ZIF-8 é possível observar algumas bandas de absorção de radiação infravermelha características das vibrações das ligações da molécula orgânica 2-metilimidazol (PARK et al., 2006; HU et al., 2011). Portanto, o espectro de IV da ZIF-8 (Inicial) confirma sua síntese em laboratório. Comparou-se o espectro experimental com o simulado por Cheng e Hu (2014). As bandas simuladas em Apêndice H estão consistentes com as experimentais.

A ZIF-8 mostrou uma superfície hidrofóbica com ACA (8 μL) inicial de 37,1° (Figura 20a) e, após 30 s, o ângulo reduz para 10,6° (Figura 20b) demonstrando que a gota de água foi infiltrada na amostra. Esses resultados confirmam a hidrofobicidade inicial da ZIF-8, mas não é constante devido a seu comportamento hidrofílico durante 30 s.

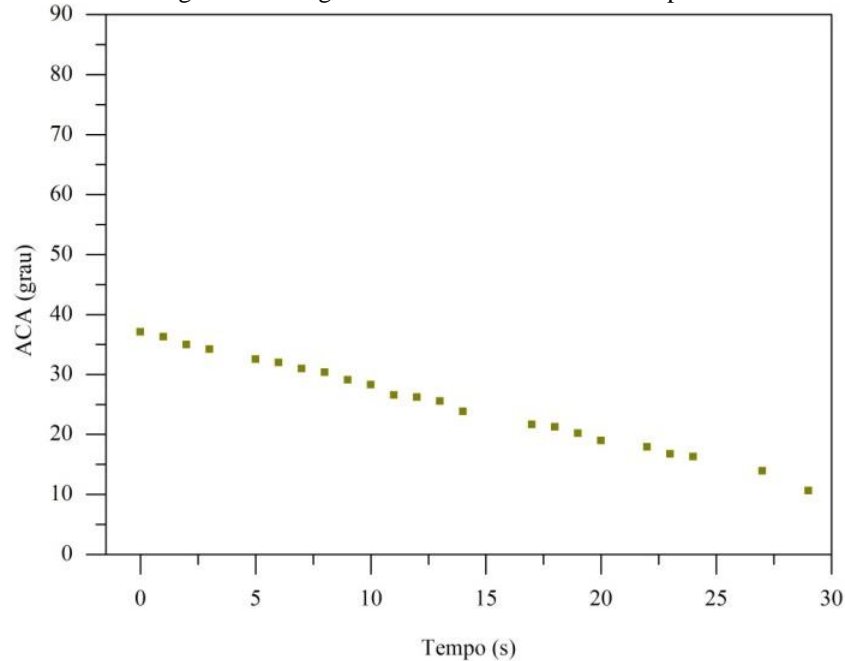
Figura 20 – Ângulo de contato com água (ACA) representativo da amostra ZIF-8.



Fonte: O autor (2021).

A Figura 21 demonstra o comportamento hidrofílico da ZIF-8 através das medições do ângulo de contato em função do tempo.

Figura 21 – Ângulo de contato da ZIF-8 vs. tempo.



Fonte: O autor (2021).

O valor inicial de ACA mostrou que a ZIF-8 é pouco hidrofóbica porque o ângulo foi menor que 90° (MUKHERJEE; SHARMA; GHOSH, 2019). Resultado semelhante já foi obtido na literatura e, mesmo assim, a ZIF-8 foi considerada hidrofóbica (Tabela 9). Baseado nisso, a ZIF-8 tem potencial para a separação óleo/água devido a sua característica hidrofóbica e hidrofílica.

Tabela 9 – Ângulos de contato da ZIF-8.

Referência	Método de síntese	Metodologia de síntese	ZIF-8			Característica
			Moldagem	ACA ($^\circ$)	Gota (μL)	
Este estudo	Solvotérmico	Cravillon et al. (2009)	pastilha	37,1	8	Hidrofóbica
Jayaramulu et al. (2016)	Solvotérmico	Cravillon et al. (2009)	pellets	56,0	-	Hidrofóbica
Sann et al. (2018)	Hidrotérmico	Gross, Sherman e Vajo (2012)	pastilha	142,0	5	Superhidrofóbica
Gu et al. (2019)	Hidrotérmico	Pan et al. (2011)	pastilha	148,0	2	Superhidrofóbica

Fonte: O autor (2021).

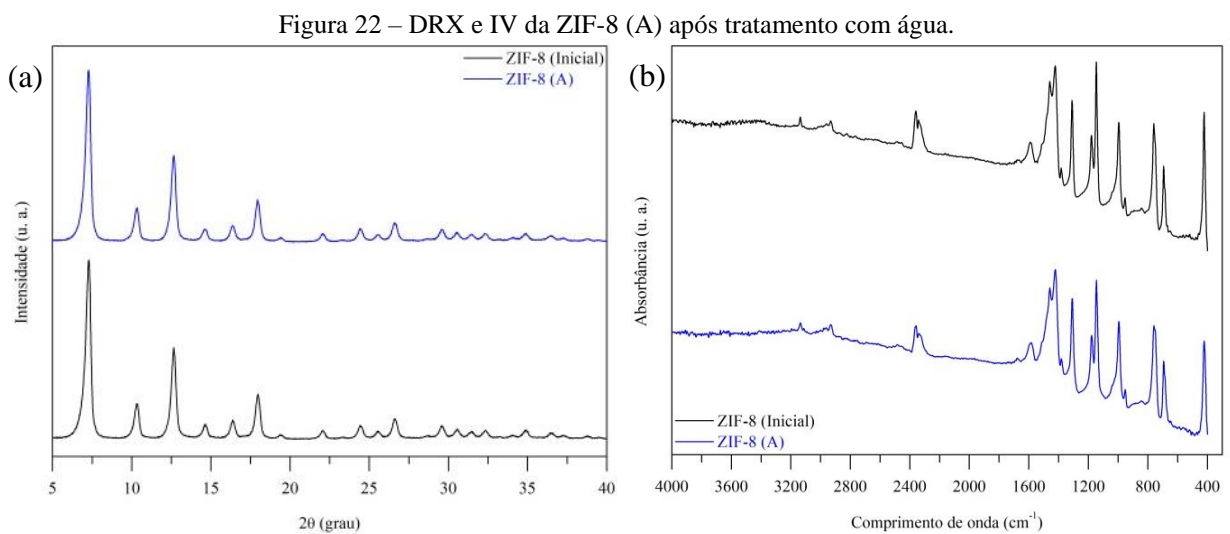
Os valores encontrados na literatura são bem variados.

Ao comparar o valor encontrado neste estudo ($37,1^\circ$) e os valores encontrados na literatura ($56,0^\circ$, $142,0^\circ$ e $148,0^\circ$) constata-se que existem diferenças. Observa-se uma grande diferença

quando a ZIF-8 é preparada a partir do método hidrotérmico, enquanto o valor é aproximado para a ZIF-8 sintetizada pelo método sovotérmico.

5.2 ESTABILIDADE EM ÁGUA

Os padrões de DRX da ZIF-8 (A) na Figura 22a apresentaram picos semelhantes aos da estrutura ZIF-8 (Inicial). O resultado de IV da ZIF-8 (A) na Figura 22b é consistente com o da ZIF-8 (Inicial).



Fonte: O autor (2021).

Os padrões DRX e os espectros de IV confirmam que a ZIF-8 permaneceu estável durante o teste de estabilidade em água destilada durante 24 h. A cristalinidade relativa da ZIF-8 (A) foi 4,3 % menor do que a da ZIF-8 (Inicial). Também houve redução da absorvância em todas as bandas na ZIF-8 (A). Esses resultados indicam pequeno dano à estrutura da ZIF-8, pois se trata da funcionalização de moléculas de água na ZIF-8.

A ZIF-8 possui características hidrofóbicas devido à existência de grupos CH_3 . Embora o diâmetro de uma molécula de água ($\sim 2,9 \text{ \AA}$) seja menor do que o diâmetro da abertura de ZIF-8 ($3,4 \text{ \AA}$), a penetração das moléculas de água em seus poros requer uma pressão de 22 MPa (LIU et al., 2016).

Chen e Hu (2014) demonstraram que os sítios Zn e N insaturados na ZIF-8 podem ser saturados por moléculas de água (H_2O), gerando ZIF-8 funcionalizadas com moléculas de água. A molécula H_2O pode ser ligada ao sítio N por meio de seu átomo de hidrogênio com energia de ligação de 31,7 kJ/mol. Em contraste, o átomo de oxigênio de H_2O pode ser ligado

ao sítio Zn com energia de ligação de 80,5 kJ/mol. A redução de absorvância das bandas de IV em 995 cm^{-1} (torção de C=C-N), 1146 cm^{-1} (flexão =C-H e flexão C-N), 2932-2957 cm^{-1} (alongamento C-H de CH₃) e 3134 cm^{-1} (alongamento assimétrico =C-H) foram empregadas para examinar se as estruturas de amostras ZIF-8 sofreram funcionalização com moléculas de água. A secagem a 100 °C não é capaz de remover a água funcionalizada na ZIF-8 (CHENG; HU, 2014).

Na Tabela 10 estão apresentados os parâmetros de teste de estabilidade deste estudo e os resultados encontrados pelos autores Zhang, Zhao e Lin (2019).

Ao comparar os parâmetros nos dois estudos, evidencia-se que o tipo de coleta pós-tratamento com água é muito importante para manter a fase da ZIF-8, uma vez que neste estudo a coleta foi realizada por filtração e na literatura por evaporação a 40 °C.

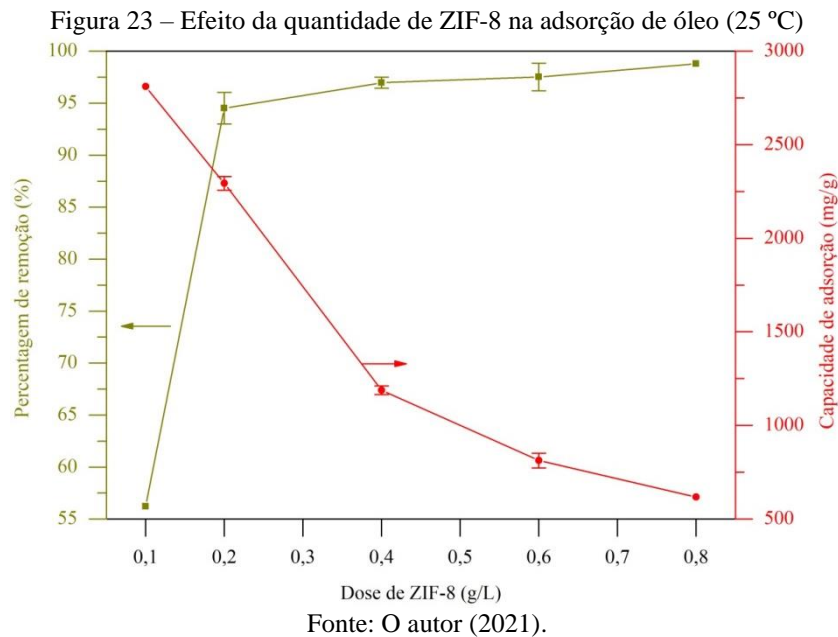
Tabela 10 – Testes de estabilidade da ZIF-8 em água a temperatura ambiente.

Teste de estabilidade	Referência	
	Este estudo	Zhang, Zhao e Lin (2019)
Método de síntese	Cravillon et al. (2009)	Cravillon et al. (2009)
Tamanho de partícula (nm)	~30	20
Solução	Água destilada	Água deionizada
Razão ZIF-8/água (% peso)	0,4	0,02 a 6
Tempo de contato	24 h	24 h
Temperatura de tratamento	25 °C	22 °C
Tipo de coleta da ZIF-8 tratada	Filtração	Evaporação 40 °C
Secagem pós-coleta	100 °C	-
Caracterização pós-tratamento	DRX, IV	DRX, MEV
ZIF-8 pós-tratamento	Estável	Instável

Fonte: O autor (2021).

5.3 INFLUÊNCIA DA DOSAGEM

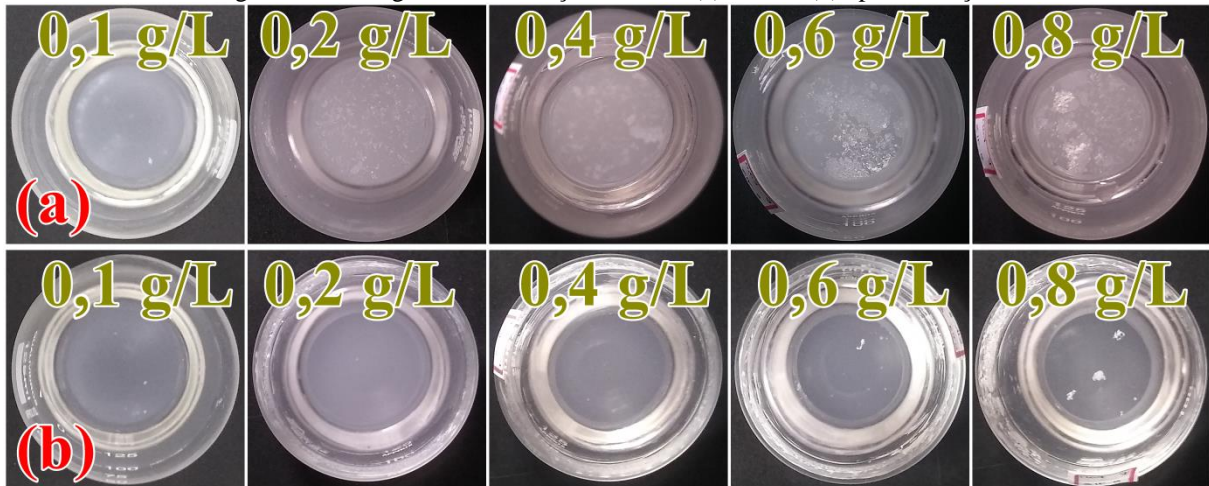
Os resultados da influência da dosagem de ZIF-8 estão apresentados na Figura 23.



A porcentagem de remoção de óleo melhorou de 56,22 % (0,1 g/L) para 98,78 % (0,8 g/L) com o aumento da dosagem de ZIF-8. Isso pode ser atribuído ao aumento do número de locais de adsorção e área de superfície com o aumento da massa de adsorvente. Em dosagem mais alta, todo óleo na emulsão poderia interagir com os sítios de adsorção, resultando em uma maior porcentagem de remoção. Enquanto isso, a quantidade de óleo adsorvido por unidade de massa de adsorvente diminuiu com o acréscimo da dosagem de ZIF-8. A capacidade de adsorção diminuiu de 2811,1 mg/g (0,1 g/L) para 617,39 mg/g (0,8 g/L) porque ela é inversamente proporcional à massa de ZIF-8, equação (9).

A de-emulsificação das emulsões usando a ZIF-8 pode ser visualizada por uma série de imagens na Figura 24: antes (Figura 24a) e depois (Figura 24b) da remoção.

Figura 24 – Fotografias da remoção de óleo: (a) antes e (b) após adsorção.



Fonte: O autor (2021).

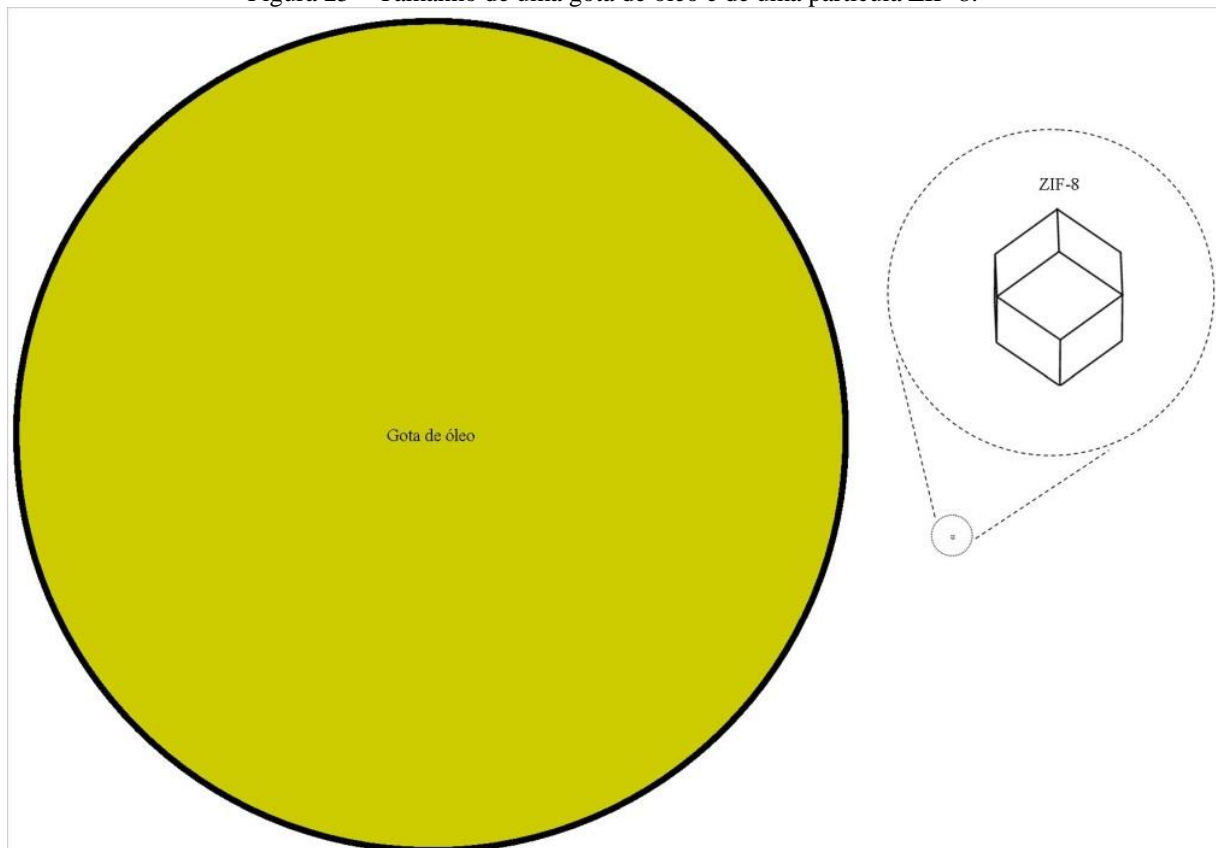
A Figura 24a mostra ZIF-8 na superfície das emulsões. A Figura 24b mostra que as emulsões tornaram-se translúcidas após de-emulsificação com ZIF-8. Uma vez que a abertura de poros da ZIF-8 é muito pequena (0,34 nm), não existiu possibilidade de penetração das gotas de óleo ($8 \pm 3 \mu\text{m}$) no interior da sua cavidade. A ZIF-8 alcançou a maior capacidade de adsorção de 2811,1 mg/g na dosagem de 0,1 g/L, indicando que existe uma alta afinidade para o óleo lubrificante automotivo. Especula-se que ZIF-8 exibiu carga superficial positiva em meio de emulsões com pH 6, e isso favoreceu a atração eletrostática de óleo com carga negativa. Portanto, a adsorção de óleo em ZIF-8 é considerada um fenômeno de superfície. A carga superficial da ZIF-8 é positiva abaixo de um pH em torno de 10 e torna-se negativa em pHs mais elevados (JIANG; YANG; YAN, 2013; LI et al., 2014; JIAN et al., 2015; JUNG et al., 2015; KHAN et al., 2015; LIU B et al., 2015; WU et al., 2015; LIN; CHEN; PHATTARAPATTAMAWONG, 2016), e a carga do óleo lubrificante automotivo tende a exibir cargas negativas em toda faixa de pH (MISRA; BARNETT, 1991; XIA et al., 2019).

Na dosagem de 0,1 g/L, 56,22 % de óleo foram removidos. No ensaio de 0,2 g/L (94,51 %; 2293,93 mg/g), era de se esperar 100 % de remoção, uma vez que mais locais de adsorção estavam disponíveis com mais adsorvente presente no meio. Apesar de dobrar a massa de adsorvente de 0,005 a 0,010 g, não ocorreu eficiência máxima de remoção com o aumento da dosagem de ZIF-8. Portanto, foi evidente que existiram sítios de adsorção na superfície do adsorvente que permaneceram insaturados. Algumas hipóteses sobre o sistema de adsorção serão discutidas a partir daqui. Essas reflexões serão úteis para entender as possíveis interações entre adsorbato e adsorvente. Primeiramente, realizaram-se as estimativas do número de gotas de óleo para cada litro de emulsão (NG/L) e do número de partículas ZIF-

8 para cada grama de adsorvente (NP/g), em folha eletrônica de cálculo. Os principais pressupostos incluíram: gotas de óleo esféricas com diâmetro 8 μm , partículas ZIF-8 esféricas com diâmetro 30 nm. Considerou-se a densidade do óleo que está em Apêndice C. Considerou-se a densidade da ZIF-8 igual a da ZIF-8 comercial, Basolite® Z1200, BASF. O número de gotas (NG) estimado em função do volume de emulsão e o número de partículas (NP) em função da massa da ZIF-8 estão apresentados em Apêndice I.

A Figura 25 apresenta o tamanho de uma gota de óleo da emulsão (8 μm) que é 264 vezes maior do que o tamanho de uma partícula ZIF-8 (30 nm). Uma gota de óleo poderia ser coberta completamente por aproximadamente 280 mil partículas ZIF-8. Este cálculo foi realizado pela divisão da área externa de uma gota de óleo pela área de projeção de uma partícula de adsorvente.

Figura 25 – Tamanho de uma gota de óleo e de uma partícula ZIF-8.



Fonte: O autor (2021).

Os gráficos no Apêndice I foram úteis para avaliar a proporção entre NG e NP nos ensaios de dosagem de adsorvente. As proporções entre NP e uma gota de óleo, para cada ensaio de dosagem de adsorvente estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Relação entre NP e uma gota de óleo.

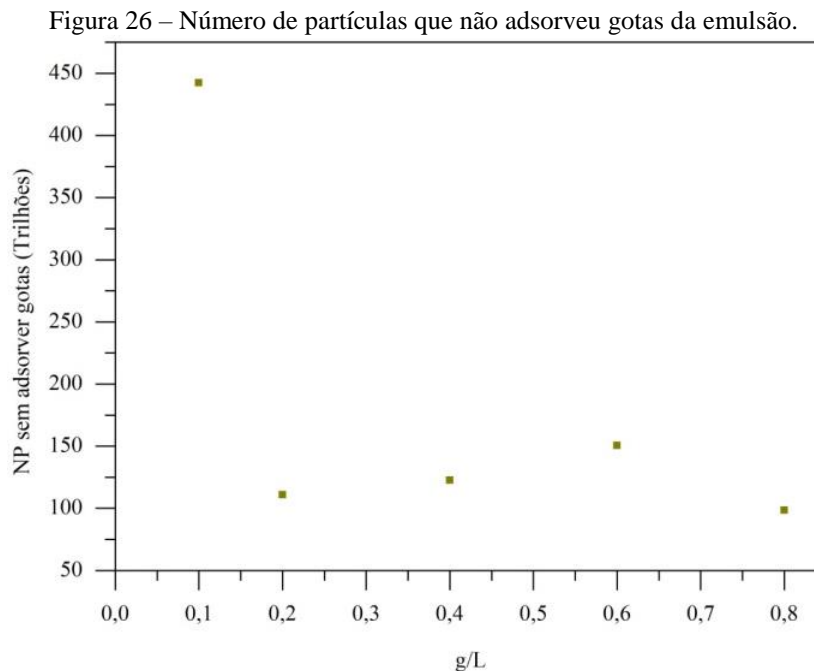
Dosagem de ZIF-8	Proporção ideal NG: NP	Proporção experimental NG: NP
0,1 g/L	1: 9	1: 17
0,2 g/L	1: 19	1: 20
0,4 g/L	1: 37	1: 38
0,6 g/L	1: 56	1: 57
0,8 g/L	1: 75	1: 75

Fonte: O autor (2021).

Nota: NG é o número de gotas de óleo; NP é o número de partículas ZIF-8.

No ensaio 0,1 g/L, teoricamente uma gota de óleo da emulsão deveria ser removida por 9 nanopartículas ZIF-8. Essa é a proporção ideal com base nas estimativas de NG/L e NP/g. Mas, de acordo com o resultado do experimento, uma gota de óleo foi adsorvida por 17 nanopartículas. Isso significa que houve um excesso de NP sem adsorver óleo (nanopartículas insaturadas). Analogamente, à medida que ocorreu incrementos da dosagem de adsorvente, mais gotas de óleo foram adsorvidas pelas nanopartículas disponíveis no meio. O ensaio de 0,8 g/L foi o que teve mais nanopartículas ZIF-8 em contato com um gota de óleo, e isso refletiu na percentagem de remoção que foi 98,78 %.

A estimativa do NP que não adsorveu óleo em cada ensaio de dosagem de adsorvente está apresentada na Figura 26.



Fonte: O autor (2021).

Com base nos resultados e nas estimativas, o aumento de massa de ZIF-8 significou que mais gotas de óleo no efluente foram adsorvidas. Porém, as nanopartículas de ZIF-8

adsorveram uma gota de óleo relativamente grande. Como resultado, a adsorção foi comprometida. As prováveis explicações para esses resultados são:

- atração de uma gota de óleo por muitas nanopartículas de ZIF-8 relativamente pequenas que poderiam adsorver outras gotas de óleo livres no meio;
- agregação das partículas ZIF-8 por causa da hidrofobicidade com a água da emulsão, e, conseqüentemente, não ficaram bastante dispersas e isso reduziu o contato com gotas de óleo;
- microbolhas de óleo uma vez adsorvidas na ZIF-8 foram desprendidas do adsorvente porque são grandes demais;
- uma vez que existiu distribuição não uniforme do tamanho das gotas de óleo da emulsão, a ZIF-8 teve habilidade de adsorver as gotas menores;
- possibilidade de penetração das partículas ZIF-8, agregadas ou não, para o interior das gotas de óleo da emulsão.

De fato, existiu muita diferença entre o tamanho da nanopartícula da ZIF-8 e o tamanho das gotas de óleo da emulsão. Supõe-se que agitações superiores a 200 rpm poderiam aumentar a frequência de colisões entre partículas e gotas de óleo e, conseqüentemente, proporcionar percentagem de remoção e capacidade de adsorção maiores. Um sistema sem agitação não seria favorável para a de-emulsificação eficiente porque as gotas de óleo estariam estabilizadas no meio e as nanopartículas ZIF-8 estariam na superfície da emulsão. Para ocorrer de-emulsificação eficiente, necessita-se de contato físico entre o adsorvente e as gotas de óleo das emulsões e esse contato é aprimorado com agitação do sistema. Outra solução é aplicar a ZIF-8 de tamanho médio de nanopartícula maior que 30 nm, para isso seria necessário utilizar outro método de síntese para alcançar tal objetivo. Aplicar nano emulsões também seria interessante porque seria avaliado a interação entre nano bolhas de óleo com nanopartículas ZIF-8.

As melhores percentagens de remoção foram nas dosagens 0,4 g/L, 0,6 g/L e 0,8 g/L sendo, respectivamente, 96,97 %, 97,52 % e 98,78 %, onde as concentrações finais de óleo ficaram abaixo do valor permitido para descarte de acordo com as especificações da legislação brasileira (CONAMA, 2011), que determina o teor máximo de óleo mineral de 20 mg/L na água residual. O ponto ótimo do sistema foi 0,4 g/L. Essa seleção foi feita com base no melhor valor de percentagem de remoção obtido com a menor dosagem de ZIF-8, o que pode indicar a otimização do tratamento ocasionando menor consumo de adsorvente.

A Tabela 12 mostra os resultados de remoção de óleo lubrificante automotivo de emulsões sintéticas e efluentes reais com técnicas de separação por membranas, adsorção, técnicas biológica e físico-química. A alta capacidade de adsorção deste estudo na dosagem de 0,1 g/L também é semelhante para óleo vegetal de soja relatada por Lin, Chen e Phattarapattamawong (2016), com sistema de agitação a 300 rpm.

Tabela 12 – Resultados das técnicas de tratamento de efluentes oleosos.

Técnica/Agente	Dosagem	Óleo	C ₀ (mg/L)	Condições	% Rem	q _t (mg/g)	Referência
SM^a							
Membrana NaY/ α -alumina	-	150SN	500	50 KPa; 10 mm/s	99,5	-	Cui et al. (2008)
Membrana NaY/ α -alumina	-	150SN	100	50 KPa; 10 mm/s	98,8	-	Cui et al. (2008)
Membrana NaY/ α -alumina	-	150SN	100	50 KPa; 10 mm/s	99,4	-	Cui et al. (2008)
Membrana ZSM-5/ γ -alumina	-	LUBRAX	600	5 mL/min	91,33	-	Scheibler et al. (2014)
Membrana MCM-22/ α -alumina	-	LUBRAX	100	100 KPa	100	-	Barbosa, Barbosa e Rodrigues (2015)
Membrana NaY/ α -alumina	-	LUBRAX	100	200 KPa	98,7	-	Barbosa et al. (2018)
Membrana NaY/ γ -alumina	-	LUBRAX	100	200 KPa	95,2	-	Barbosa et al. (2018)
Membrana NaY/ α -alumina	-	LUBRAX	500	100 KPa	93,4	-	Barbosa, Barbosa e Rodrigues (2018)
Membrana NaY/ γ -alumina	-	LUBRAX	500	100 KPa	90	-	Barbosa, Barbosa e Rodrigues (2019)
Membrana cerâmica (argila chocobofe)	-	LUBRAX SAE 40	100	200 KPa; 13,6 L/h	99,68	-	Barbosa, Do Carmo e Rodrigues (2019)
Adsorção							
SBA-15	10 g/L	LUBRAX	500	100 rpm a 25 °C	97,04	48,58	Jovelino, Rodrigues e Rodrigues (2018)
Argila organofílica	10 g/L	LUBRAX MG1	500	200 rpm a 25 °C	98,16	32,10	Rodrigues et al. (2010)
Argila organofílica	10 g/L	LUBRAX MG1	500	200 rpm a 25 °C	94,78	48,53	Mota et al. (2011)
Argila organofílica	10 g/L	LUBRAX MG1	500	200 rpm a 25 °C	98,99	49,50	Oliveira et al. (2012)
Argila organofílica	10 g/L	Óleo Lubrificante	500	200 rpm a 25 °C	93,88	48,07	Mota, Rodrigues e Machado (2014)
Argila organofílica	10 g/L	LUBRAX MG1	500	200 rpm a 25 °C	85,26	42,63	Silva et al. (2014)
Argila organofílica	10 g/L	LUBRAX	500	200 rpm a 25 °C	89,59	45,69	Cunha et al. (2019)
ZIF-zni	10 g/L	LUBRAX SAE 40	156,25	200 rpm a 25 °C	13,91	89,00	Silva et al. (2019)
ZIF-8	0,1 g/L	Óleo de soja	450	300 rpm a 20 °C	66,66	3000	Lin, Chen e Phattarapattamawong (2016)
ZIF-8	0,1 g/L	LUBRAX SAE 40	500	200 rpm a 25 °C	56,22	2811,1	Este trabalho
ZIF-8	0,4 g/L	LUBRAX SAE 40	500	200 rpm a 25 °C	96,97	1188,4	Este trabalho
LAB^b							
Lodo (Biomassa)	2,4 L (40 %)	Óleos e graxas ^d	207,6	22 h de aeração e 1 h de sedimentação	91,3	-	Moreno (2007); Mendes, Navarro e Guimarães (2010)
Coagulação e FAD^c							
Coagulante químico/ar dissolvido	0,065 g/L	Óleos e graxas ^d	207,6	-	99,5	-	Moreno (2007); Mendes, Navarro e Guimarães (2010)

Fonte: O autor (2021).

Nota: ^a SM: Separação por membrana; ^b LAB: Lodo ativado por batelada; ^c FAD: Flotação por ar dissolvido; ^d Efluente composto de 25 % por esgoto sanitário e de 75 % do que procedeu da simulação da lavagem dos plásticos de óleo lubrificante automotivo.

Comparar os resultados de 0,1 g/L e 0,4 g/L deste estudo com outros obtidos a partir de outras técnicas de de-emulsificação é útil para compreender que a adsorção em batelada também é uma técnica eficiente e que a ZIF-8 pode ser um adsorvente promissor para tratamento de efluentes reais com óleo lubrificante automotivo. Neste estudo, a síntese da ZIF-8 durou poucas horas e ocorreu à temperatura ambiente e à pressão atmosférica local. A adsorção durou 120 min à pressão atmosférica local e com uso de mesa agitadora a 200 rpm. A comparação direta dos dados é impossibilitada pelas diferentes condições experimentais, como concentração da emulsão, velocidade de agitação, características dos adsorventes e tipo de óleo. Apesar da elevada eficiência alcançada no processo de adsorção com outros adsorventes, verifica-se a necessidade de elevadas dosagens. Portanto, a ZIF-8 é um excelente adsorvente para óleo lubrificante automotivo porque exibiu altas capacidades de adsorção em comparação com as de outros adsorventes.

5.4 RECICLABILIDADE

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados das percentagens de remoção ao longo dos ciclos de reciclabilidade.

Tabela 13 – Percentagens de remoção dos ciclos de reciclabilidade.

Reciclabilidade	# Ciclo	% Rem (%)
Uso	1º Ciclo	99,3 ± 0,7
Reuso sem regeneração	2º Ciclo	94,6 ± 1,9
Reuso com regeneração	3º Ciclo	98,0 ± 1,4
	4º Ciclo	95,9 ± 1,0

Fonte: O autor (2021).

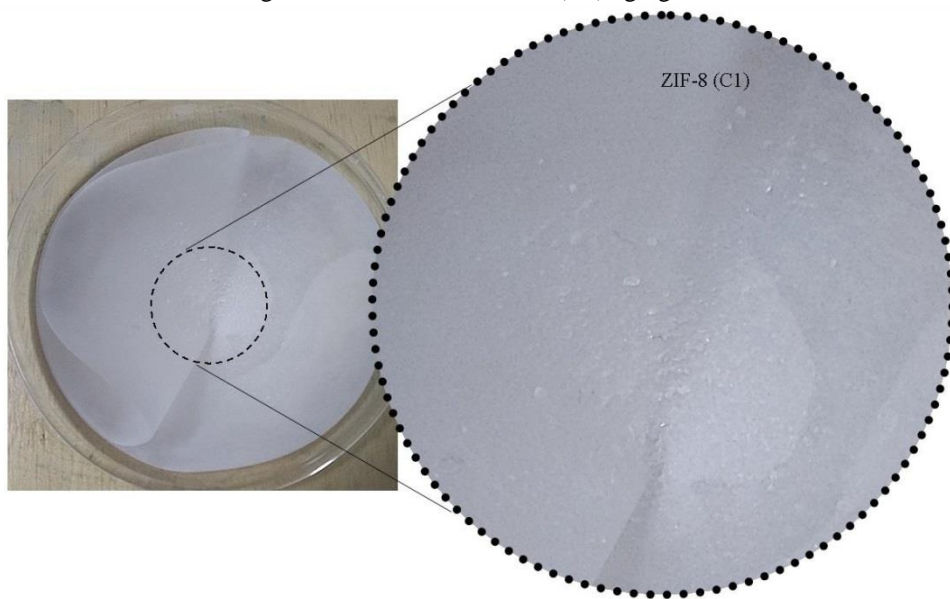
No 1º ciclo 99,3 % do óleo emulsionado em água foi removido. A ZIF-8 (C1) teve grande facilidade de se acumular na superfície dos reatores como mostra a Figura 27 e de se agregar após adsorção de óleo como mostra a Figura 28.

Figura 27 – ZIF-8 (C1) acumulada após 1º ciclo de adsorção de óleo.



Fonte: O autor (2021).

Figura 28 – Cristais da ZIF-8 (C1) agregados.



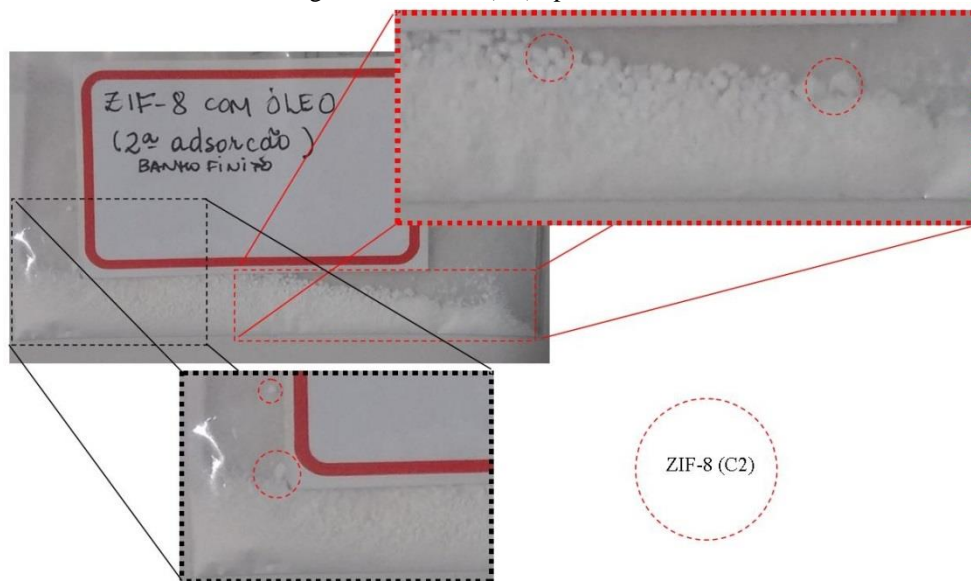
Fonte: O autor (2021).

As partículas com óleo adsorvido se elevaram para a superfície da emulsão e se acumularam na superfície dos reatores. As justificativas para essas ocorrências são: as densidades do adsorvente e do adsorbato são menores do que a da água; a ZIF-8 tem baixa afinidade por água, devido a sua característica hidrofóbica; o óleo possui natureza apolar e repele água (polar); e a viscosidade do óleo também pode ter sua contribuição no acúmulo de adsorvente na superfície dos reatores após adsorção. As atrações eletrostáticas entre ZIF-8 e óleo podem explicar a agregação das nanopartículas pós-adsorção. A ZIF-8 com sua superfície ocupada por óleo pode ser atraída, eletrostaticamente, por outras gotas de óleo e,

também, por outras partículas: àquelas que, também, adsorveram óleo e àquelas que, eventualmente, não entraram em contato com óleo.

A percentagem de remoção do 2º ciclo foi de 94,6 %, ou seja, as partículas ZIF-8 (C1) foram capazes de adsorver mais gotículas de óleo no 2º ciclo. Ocorreu redução de % Rem em relação à percentagem do 1º ciclo, provavelmente devido às nanopartículas agregadas. Mais agregações foram percebíveis na amostra ZIF-8 (C2) porque mais quantidade de óleo foi adsorvida, conforme estão mostradas na Figura 29.

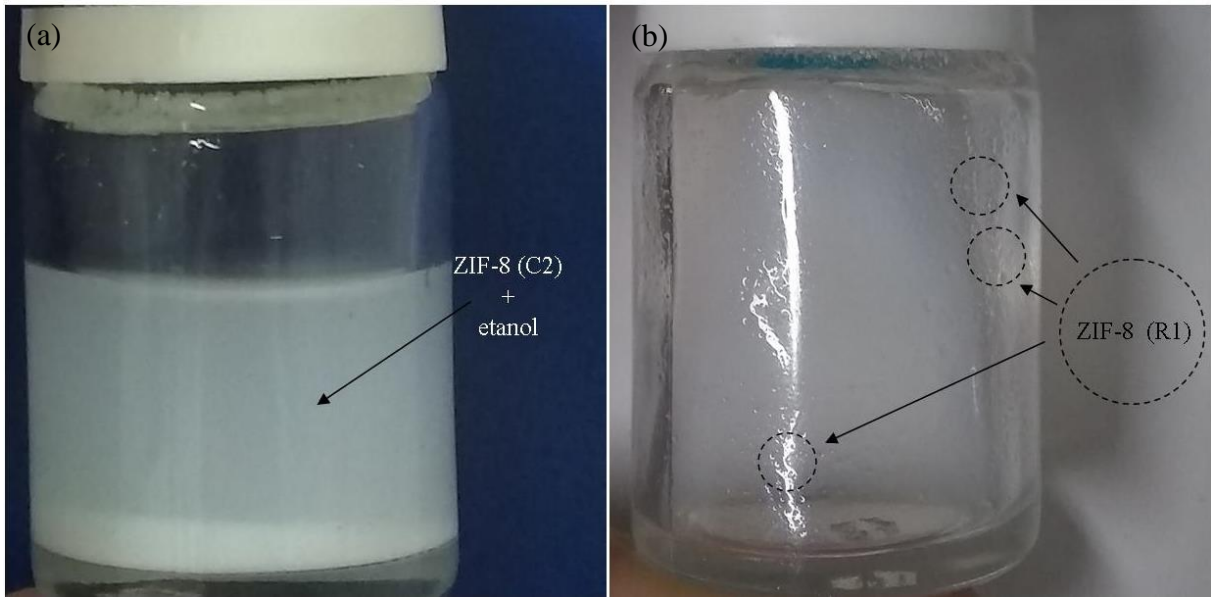
Figura 29 – ZIF-8 (C2) após o 2º ciclo.



Fonte: O autor (2021).

O 3º ciclo apresentou 98 % de percentagem de remoção porque as partículas estavam com maior dispersão, comparando com aquelas do 2º ciclo. Consequentemente, houve maior quantidade de partículas em contato com as gotas de óleo na emulsão. A Figura 30a mostra duas fases formadas após regeneração: a do adsorvente e a do sobrenadante azul claro. No momento da fotografia não ocorreu total decantação, por isso as partículas ZIF-8 estão dispersas em etanol. A Figura 30b mostra que as partículas ficaram mais livres uma das outras após regeneração.

Figura 30 – Regeneração da ZIF-8 (C2) com lavagem com etanol.



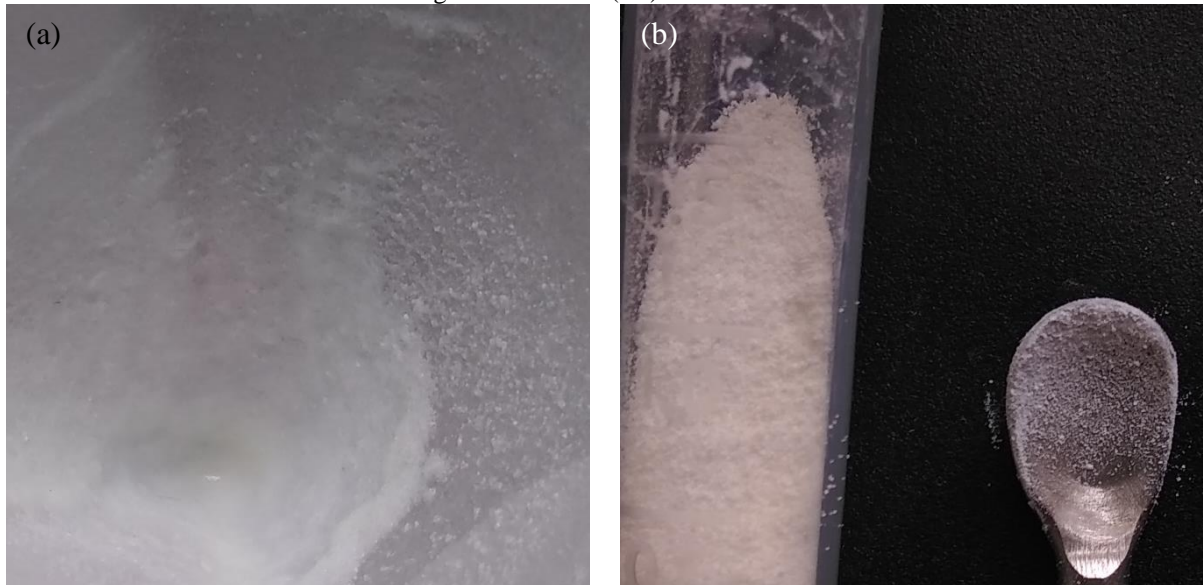
Fonte: O autor (2021).

Percebe-se um efeito positivo da regeneração no 3º ciclo, que foi evidenciado com uma boa eficiência de remoção, com relação ao 2º ciclo. Durante a regeneração com lavagem com etanol, quantidades do óleo adsorvido na ZIF-8 foram extraídas devido à sua solubilidade em etanol. A regeneração reduziu uma quantidade de óleo que antes foi adsorvida na superfície das nanopartículas. Porém, houve redução de 1,3 % na percentagem de remoção com relação a do 1º ciclo que foi, possivelmente, por causa da não regeneração de todas as partículas disponíveis. Consequentemente, o adsorvente ficou com traços de óleo na sua superfície que foram resultantes da ineficiência da extração de óleo. Esperava-se, teoricamente, após a regeneração, manter a mesma eficiência de remoção do primeiro ciclo. Dois possíveis fatores de influência nessa redução foram levantados: a forma e o tempo de agitação da regeneração com etanol. A agitação manual não possibilitou a lavagem de todos os cristais. O tempo de 10 min na homogeneização da mistura adsorvente/etanol não foi suficiente para atingir o equilíbrio do sistema dentro do qual todo óleo pudesse se concentrar na fase de extrato. Além disso, as partículas estavam bastante agregadas e, talvez, isso dificultou tanto a adsorção de óleo quanto a regeneração de todas elas mesmas.

No 4º ciclo 95,9 % do óleo foi removido da emulsão e houve um decréscimo de 2,1 % com relação ao 3º ciclo. Este comportamento pode estar associado tanto à agregação do adsorvente, quanto à ineficiência da regeneração e, também, às modificações ocorridas na estrutura da ZIF-8. A ZIF-8 (C4) se apresentou bastante diferente da amostra ZIF-8 (Inicial), refletindo ocorrência de um desgaste da estrutura ao longo dos ciclos de reciclabilidade. As

Figuras 31a e 31b mostram, respectivamente, a ZIF-8 (C4) após adsorção e após secagem. A ZIF-8 (C4) se apresentou na forma de pós bastante finos e pegajosos.

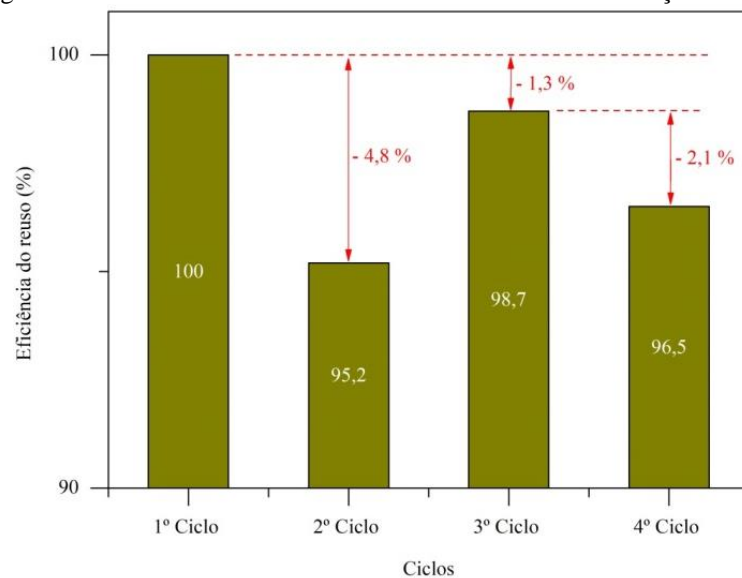
Figura 31 – ZIF-8 (C4) úmida e seca.



Fonte: O autor (2021).

Os resultados de eficiência de reuso da ZIF-8 deste trabalho estão apresentados na Figura 32. A ZIF-8 exibiu alta eficiência de reuso (acima de 95,2 %), sem regeneração e com regeneração. Esse comportamento permite supor que a ZIF-8 comportaria um número de ciclos de adsorção muito maior do que estudado.

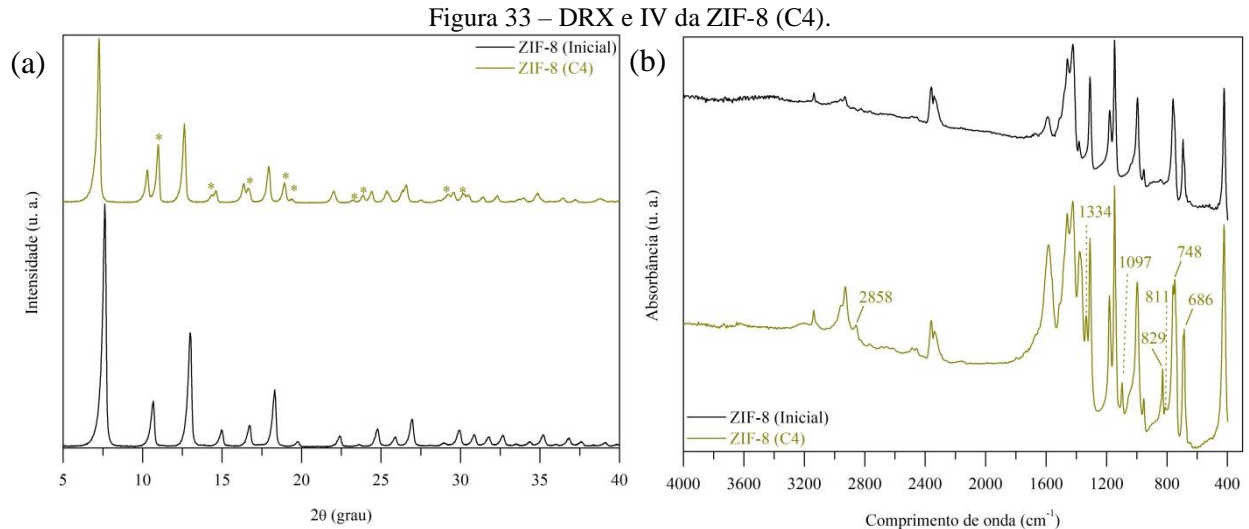
Figura 32 – Resultados da eficiência de reuso da ZIF-8 na adsorção de óleo.



Fonte: O autor (2021).

5.4.1 Caracterização pós-adsorção

As Figuras 33a e 33b apresentam o DRX e o IV da ZIF-8 (C4), respectivamente.



Fonte: O autor (2021).

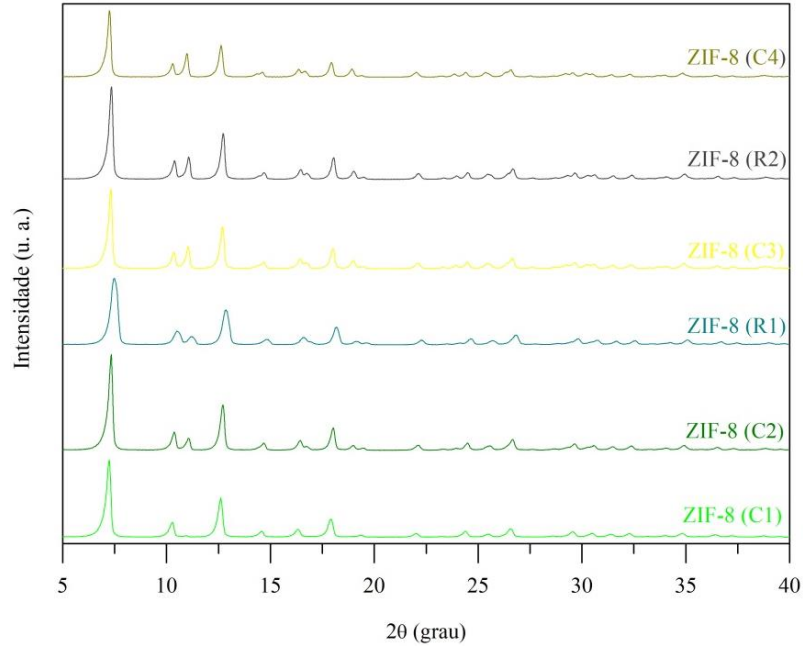
A Figura 33a mostra picos não característicos (*), e estes indicam a presença de materiais cristalinos de fase diferente da ZIF-8. O tamanho médio do cristalito foi $25,6 \pm 9,5$ nm. A constante de cela da amostra foi $a_0 = 17,176 \text{ \AA}$. Portanto, a estrutura de rede da ZIF-8 permaneceu quase inalterada após adsorção de óleo. Até então, pode-se confirmar que a ZIF-8 pode ser reciclável para remover gotículas de óleo lubrificante mineral emulsificadas em água. No entanto, ao final dos ciclos de reciclabilidade, a amostra ZIF-8 (C4) apresentou fase ZIF-8 e, também, fase de outras substâncias que podem ser denominadas de impurezas. Os picos de difração (*) podem ser identificados como Zn^{2+} e 2-metilimidazol recristalizados (ZHANG et al., 2015; ZHANG; ZHAO; LIN, 2019), $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e seus complexos de hidrato junto com outras fases desconhecidas (KIDA et al., 2013; ZHANG Y et al., 2018).

Comparando os espectros da Figura 33b, ZIF-8 (C4) não exibiu alterações significativas com o espectro da ZIF-8 (Inicial). No entanto, algumas bandas adicionais podem de fato ser detectadas em 2858 cm^{-1} , 1334 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} , 811 cm^{-1} , 829 cm^{-1} , 748 cm^{-1} e 686 cm^{-1} . Essas referidas bandas indicam que o óleo foi adsorvido na superfície da ZIF-8. O aparecimento dessas novas bandas revela que as parafinas, principais componentes do óleo lubrificante automotivo, caracterizadas pelas vibrações de C–H (2858 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} ,

1334 cm^{-1}) e CH_2 (748 cm^{-1} , 2858 cm^{-1}) alifáticas, estão presentes na amostra (AHMAD et al., 2018).

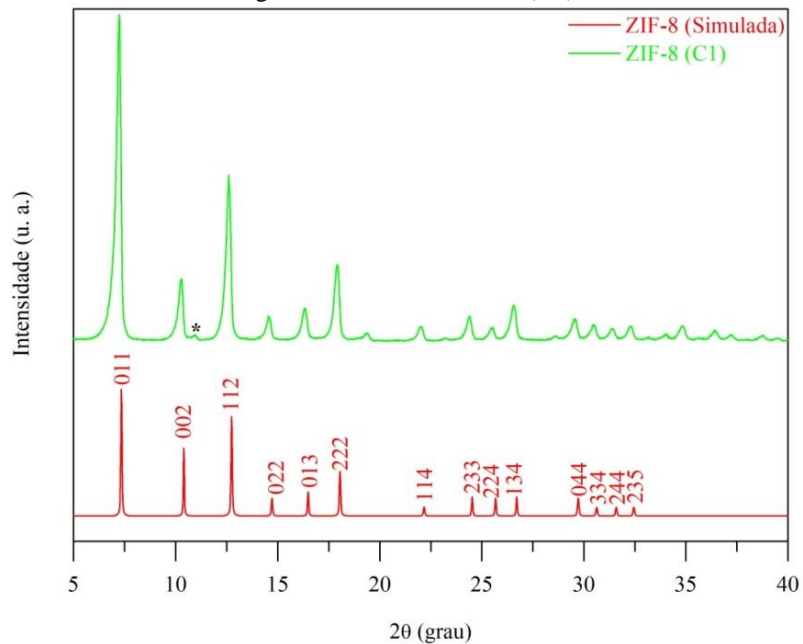
Os picos (*) também estão presentes nos outros difratogramas de raios X do adsorvente ao longo dos ensaios de reciclabilidade (Figura 34). Verificaram-se as impurezas na ZIF-8 logo após o 1º Ciclo, conforme DRX individual da ZIF-8 (C1) que está na Figura 35.

Figura 34 – Padrões DRX da ZIF-8 ao longo dos ciclos e regenerações.



Fonte: O autor (2021).

Figura 35 – DRX da ZIF-8 (C1).



Fonte: O autor (2021).

O DRX da ZIF-8 (C1) apresenta semelhança com o da ZIF-8 comercial da Sigma-Aldrich (CHEN; HU, 2014; TSAI; LANGNER, 2016), e com o da ZIF-8 sintetizada com a metodologia de Cravillon et al. (2009) a temperatura de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TSAI; LANGNER, 2016). Pode-se afirmar que a estrutura da ZIF-8 (C1) é de fase ZIF-8, com base nos DRX da ZIF-8 encontrados na literatura.

Os outros difratogramas individuais da ZIF-8 (C2), ZIF-8 (R1), ZIF-8 (C3), ZIF-8 (R2), estão em Apêndice J. Os picos (*) não são característicos da ZIF-8 e suas intensidades aumentaram ao longo dos ciclos, sendo o pico na posição $2\theta \cong 11^{\circ}$ o mais significativo.

Possivelmente, o aparecimento das impurezas na amostra seja explicado pela condição de pH do meio. O valor do pH das emulsões deste estudo foi 6 e é um valor inferior ao pH neutro. Ocorreu dissolução da ZIF-8 causada por essa condição ácida. A adsorção do óleo é um motivo que ocasionou a parcial modificação da estrutura. Além disso, a funcionalização de água teve sua contribuição na dissolução parcial da ZIF-8. A intensidade dos picos não característicos (*) aumentou ao longo da reciclabilidade do adsorvente porque ocorreu adsorção de óleo e funcionalização de água subsequentes. Com esses resultados, também se conclui que a dessorção de óleo durante a regeneração não é total, porque componentes do óleo estão quimicamente adsorvidos na ZIF-8.

A regeneração com etanol também pode ter sua contribuição para mais funcionalização de moléculas de água na ZIF-8 e, conseqüentemente, o grau de dissolução pode ser aumentado. As moléculas de etanol sorvidas podem atuar como "sementes" de adsorção de água devido aos seus grupos $-\text{OH}$ hidrofílicos (ZHANG et al., 2013a).

Em suma, a de-emulsificação das emulsões óleo em água (pH 6) causou dissolução da estrutura do cristal da ZIF-8. Além disso, o meio aquoso também ocasionou a dissolução parcial da ZIF-8. Os componentes da dissolução foram capturados por filtração e foram recristalizados após a secagem. Esses cristalitos (impurezas) ficaram aprisionados na amostra da ZIF-8. Pode-se afirmar, também, que as reduções nas percentagens de remoção ao longo dos ensaios de reciclabilidade foram causadas pela leve degradação da estrutura e pela presença de impurezas. Ocorreu leve degradação da ZIF-8 e, conseqüentemente, é evidente que suas propriedades também sofreram alterações refletindo no desempenho da aplicação.

No Quadro 7 estão alguns trabalhos que não verificaram a mudança de fase da ZIF-8 após adsorção de contaminantes a partir de soluções aquosas. Também estão outros que confirmaram que nenhuma mudança nos padrões de DRX foi observada na ZIF-8 depois da

adsorção de outros contaminantes. Neste estudo, afirma-se que a ZIF-8 apresentou estabilidade pós-adsorção, apesar da dissolução da estrutura mediante o pH 6 das emulsões.

Quadro 7 – Estabilidade da ZIF-8 durante estudos de adsorção de contaminantes.

Método de síntese da ZIF-8	Contaminante	ZIF-8	Caracterizações	Regeneração	Referências
Solvotérmico	Benzotriazol, tolitriazol	Estável	DRX, XPS	Metanol, Metanol/NaOH	Jiang, Yang e Yan (2013)
Solvotérmico	Furfural	Estável	DRX, IV	Secagem a vácuo	Liu et al. (2013)
Solvotérmico	Hidroximetilfurfural	Estável	DRX, IV	Aquecimento a vácuo, etanol.	Jin et al. (2014)
Solvotérmico	As (V)	Estável	IV, XPS	NaOH (0,02 M)	Li et al. (2014)
Hidrotérmico	As (III), As (V)	Estável	DRX, IV, XPS	-	Jian et al. (2015)
Solvotérmico	Ácido arsanílico	Estável	IV	Etanol	Jung et al. (2015)
Solvotérmico	Ácido ftálico, ftalato de dietila	Estável	DRX	Metanol	Khan et al. (2015)
Hidrotérmico	As (III)	Nova fase	DRX, IV, MEV, XPS	NaOH (0,4 mM)	Liu B et al. (2015)
Solvotérmico	Tetraciclina	Estável	IV	Metanol	Wu et al. (2015)
Hidrotérmico	Óleo vegetal de soja	Estável	DRX	Etanol	Lin, Chen e Phattarapattamawong (2016)
Hidrotérmico	Óleos e compostos orgânicos	Estável	DRX	Aquecimento com pressão reduzida	Sann et al. (2018)
Solvotérmico	Óleo lubrificante automotivo	Estável	DRX, IV	Etanol	Este estudo

Fonte: O autor (2021).

6 CONCLUSÃO

Sintetizou-se a ZIF-8 em escala laboratorial pelo método solvotérmico. Confirmou-se sua fase cristalina pelas técnicas de DRX e IV. As medidas do ângulo de contato com água demonstraram características tanto hidrofóbicas, quanto hidrofílicas do material. A ZIF-8 apresentou estabilidade em meio aquoso durante tratamento com água.

Aplicou-se a ZIF-8 como adsorvente na de-emulsificação por adsorção em batelada. Macro emulsões sintéticas óleo em água com concentração 500 mg/L foram utilizadas como efluentes oleosos.

A capacidade máxima de adsorção de óleo foi de 2811,1 mg/g na dosagem de adsorvente 0,1 g/L. A dosagem de 0,4 g/L foi suficiente para obter valor de concentração de óleo inferior ao valor permitido para o descarte do efluente de acordo com as especificações da legislação brasileira, CONAMA/2011, que determina o teor máximo de óleo mineral na água de descarte de 20 mg/L.

A ZIF-8 é um excelente adsorvente e tem boa capacidade de reutilização até quatro ciclos na dosagem 10 g/L. O adsorvente reutilizado sem regeneração removeu 94,6 % do óleo das emulsões. O reuso da ZIF-8 regenerada proporcionou 98 % de eficiência de remoção. A ZIF-8 foi considerada adequada para separar óleo lubrificante automotivo de base mineral a partir de emulsões.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se para a presente pesquisa:

- o estudo do efeito de outros parâmetros (pH, temperatura, tempo de contato, concentração inicial de óleo) na eficiência de remoção de óleo lubrificante automotivo;
- a utilização de efluente real para as condições experimentais de maior eficiência;
- a investigação do número máximo de ciclos de adsorção a ZIF-8 é capaz de realizar mantendo elevadas eficiências de remoção.

REFERÊNCIAS

ABBASI, Z.; SHAMSAEI, E.; FANG, X.; LADEWIG, B.; WANG, H. Simple fabrication of zeolitic imidazolate framework ZIF-8/polymer composite beads by phase inversion method for efficient oil sorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 493, p. 150-161, May 2017. DOI. 10.1016/j.jcis.2017.01.006.

AHMAD, I.; SOHAIL, S. M.; KHAN, H.; KHAN, R.; AHMAD, W. Characterization of Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Petroleum & Petrochemical Engineering Journal**, v. 2, n. 2, 000148, Mar. 2018.

ALTHER, G. R. Removing oils FROM WATER with organoclays. **American Water Works Association**, v. 94, n. 7, p. 115-121, July 2002. DOI. 10.1002/j.1551-8833.2002.tb09512.x.

AMARANTE, S. F.; RAMOS, A. L. D.; FREIRE, M. A.; MENDES, D. T. S. L. Síntese e caracterização de redes metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF-67. **Scientia Plena**, v. 12, n. 5, p. 1-9, abr. 2016. DOI. 10.14808/sci.plena.2016.054201.

ASSUNÇÃO FILHO, J. L.; MOURA, L. G. M.; RAMOS, A. C. S. Liquid-liquid extraction and adsorption on solid surfaces applied to used lubricant oils recovery. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27 n. 4, p. Oct. 2010. DOI. 10.1590/S0104-66322010000400020.

BARBOSA, A. dos S.; BARBOSA, A. dos 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**, v. 200, p. 141-154, July 2018. DOI. 10.1016/j.seppur.2018.02.001.

BARBOSA, A. dos S.; BARBOSA, A. dos S.; RODRIGUES, M. G. F. Synthesis of zeolite membrane (MCM-22/ α -alumina) and its application in the process of oil-water separation. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 13, p. 3665-3672, Jan. 2015. DOI. 10.1080/19443994.2014.995719.

BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Contaminants Removal in Wastewater Using Membrane Adsorbents Zeolite Y/Alpha-Alumina. **Materials Science Forum**, v. 912, p. 12-15, Jan. 2018. DOI. 10.4028/www.scientific.net/MSF.912.12.

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**, v. 958, p; 23-28, June 2019. DOI. 10.4028/www.scientific.net/MSF.958.23.

BARBOSA, T. L. A.; DO 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 Fe.

BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. Terminology of metal-

organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715-1724, July 2013. DOI. 10.1351/PAC-REC-12-11-20.

BHADRA, B. N.; SEO, P. W.; KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Hydrophobic Cobalt-Ethylimidazolate Frameworks: Phase-Pure Syntheses and Possible Application in Cleaning of Contaminated Water. **Inorganic Chemistry**, v. 55, 21, p. 11362-11371, Nov. 2016. DOI. 10.1021/acs.inorgchem.6b01882.

BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K. Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water – A review. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 13, n. 3, p. 203-217, May 2006.

BHATTACHARJEE, S.; JANG, M. S.; KWON, H. J.; AHN, W. S. Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 18, n. 4, p. 101-127, Dec. 2014. DOI. 10.1007/s10563-014-9169-8.

BHATTACHARYYA, S.; HAN, R.; KIM, W.; CHIANG, Y.; JAYACHANDRABABU, K. C.; HUNGERFORD, J. T.; DUTZER, M. R.; MA, C.; WALTON, K. S.; SHOLL, D. S.; NAIR, S. Acid gas stability of zeolitic imidazolate frameworks: generalized kinetic and thermodynamic characteristics. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 12, p. 4089-4101, May 2018. DOI. 10.1021/acs.chemmater.8b01394.

BORDONALLI, A. C. O. **Reuso de água em indústria de reciclagem de embalagens plásticas: aspectos econômicos e ambientais em modelo de escala real**. 194 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

BURTCH, N. C.; JASUJA, H.; WALTON, K. S. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 20, p. 10575-10612, Sept. 2014. DOI. 10.1021/cr5002589.

BURTON, A. W.; ONG, K.; REA, T.; CHAN, I. Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1-2, p. 75-90, Jan. 2009. DOI. 10.1016/j.micromeso.2008.06.010.

BUX, H.; LIANG, F.; LI, Y.; CRAVILLON, J.; WIEBCKE, M.; CARO, J. Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 44, p. 16000-16001, Oct. 2009. DOI. 10.1021/ja907359t.

CAI, Y.; CHEN, D.; LI, N.; XU, Q.; LI, H.; HE, J.; LU, J. A facile method to fabricate double-layer stainless steel mesh for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 48, p. 18815-18821, Nov. 2016. DOI. 10.1039/C6TA08168A.

CANCHUMANI, G. A. L. **Óleos lubrificantes usados: um estudo de caso de avaliação de ciclo de vida do sistema de rerrefino no Brasil**. 143 p. Tese (Doutorado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

CAPEK, I. Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 107, n. 2-3, p. 125-155, Mar. 2004. DOI. 10.1016/S0001-8686(03)00115-5.

CHEN, J.; ZHOU, Y.; ZHOU, C.; WEN, X.; XU, S.; CHENG, J.; PI, P. A durable underwater superoleophobic and underoil superhydrophobic fabric for versatile oil/water separation. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, p. 1218-1227, Aug. 2019. DOI. 10.1016/j.cej.2019.03.220.

CHEN, L.; YUAN, S.; QIAN, J.; FAN, W.; HE, M.; CHEN, Q.; ZHANG, Z. Effective Adsorption Separation of n-Hexane/2-Methylpentane in Facilely Synthesized Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-8 and ZIF69. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 40, p. 10751-10757, Sept. 2016. DOI. 10.1021/acs.iecr.6b02175.

CHENG, P.; HU, Y. H. H₂O-functionalized Zeolitic Zn(2-methylimidazole)₂ Framework (ZIF-8) for H₂ Storage. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 38, p. 21866-21872, Aug. 2014. DOI. 10.1021/jp507030g.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 16 maio de 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 09 fev. 2019.

CRAVILLON, J.; MÜNZER, S.; LOHMEIER, S.; FELDHOFF, A.; HUBER, K.; WIEBCKE, M. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 8, p. 1410-1412, Mar. 2009. DOI. 10.1021/cm900166h.

CRAVILLON, J.; NAYUK, R.; SPRINGER, S.; FELDHOFF, A.; HUBER, K.; WIEBCKE, M. Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 8, p. 2130-2141, Mar. 2011. DOI. 10.1021/cm103571y.

CRAVILLON, J.; SCHRÖDER, C. A.; BUX, H.; ROTHKIRCH, A.; CARO, J.; WIEBCKE, M. Formate modulated solvothermal synthesis of ZIF-8 investigated using time-resolved in situ X-ray diffraction and scanning electron microscopy. **CrystEngComm**, v. 14, n. 12, p. 492-498, Jan. 2012. DOI. 10.1039/C1CE06002C.

CUI, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K. L. Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 420-426, Nov. 2008. DOI. 10.1016/j.memsci.2008.08.015.

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**, v. 958, p. 17-22, June 2019. DOI. 10.4028/www.scientific.net/MSF.958.17.

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**. 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

DAVIS M. C.; FEDICK, P. W.; LUPTON, D. V.; OSTROM, G. S.; QUINTANA, R.; WOODROFFE, J. Solubility of hydrocarbon oils in alcohols ($\leq C_6$) and synthesis of difusel carbonate for degreasing. **RSC Advances**, v. 9, p. 22891-22899, July 2019. DOI. 10.1039/C9RA04220B.

DHAKA, S.; KUMAR, R.; DEEP, A.; KURADE, M. B.; JI, S.; JEON, B. Metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 380, p. 330-352. Feb. 2019. DOI. 10.1016/j.ccr.2018.10.003.

DU, C., WANG, J.; CHEN, Z.; CHEN, D. Durable superhydrophobic and superoleophilic filter paper for oil-water separation prepared by a colloidal deposition method. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 304-310, Sep. 2014. DOI. 10.1016/j.apsusc.2014.05.207.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1-2, p. 530-551, Oct. 2009. DOI. 10.1016/j.jhazmat.2009.05.044.

FAVERO, A. C.; FAVERO, B. M.; SOUZA, F. S.; TAFFAREL, S. R. Avaliação da influência do pH inicial no tratamento de efluente oleoso via eletrocoagulação com eletrodos de ferro. In: **30º Congresso Nacional de Saneamento e Meio Ambiente e 30º Feira Nacional de Saneamento e Meio Ambiente**, 2019, São Paulo.

FERNANDEZ, P.; ANDRÉ, V.; RIEGER, J.; KÜHNLE, A. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. **Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 251, n. 1-3, p. 53-58, Nov. 2004. DOI. 10.1016/j.colsurfa.2004.09.029.

FORGIARINI, A.; ESQUENA, J.; GONZÁLEZ, C.; SOLANS, C. Formation of Nano-emulsions by Low-Energy Emulsification Methods at Constant Temperature. **Langmuir**, v. 17, n. 7, p. 2076-2083, Mar. 2001. DOI. 10.1021/la001362n.

GAO, M.; ZHAO, S.; CHEN, Z.; LIU, L.; HAN, Z. Superhydrophobic/Superoleophilic MOF Composites for Oil-Water Separation. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 2261-2264, Feb. 2019. DOI. 10.1021/acs.inorgchem.8b03293.

GOH, P. S.; ONG, C. S.; NG, B. C.; ISMAIL, A. F. Applications of emerging nanomaterials for oily wastewater treatment. In: AHSAN, A.; ISMAIL, A. F. **Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment**. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 101-113. DOI. 10.1016/B978-0-12-813902-8.00005-8.

GROSS, A. F.; SHERMAN, E.; VAJO, J. J. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 18, p. 5458-5460, Mar. 2012. DOI. 10.1039/C2DT30174A.

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 International Edition**, v. 58, n. 16, p. 5297-5301, Apr. 2019. DOI. 10.1002/anie.201814487.

GUAN, Y.; CHENG, F.; PAN, Z. Superwetting Polymeric Three Dimensional (3D) Porous Materials for Oil/Water Separation: A Review. **Polymers**, v. 11, n. 5, p. 1-34, May 2019. DOI. 10.3390/polym11050806.

GUAN, Y.; SHI, J.; XIA, M.; ZHANG, J.; PANG, Z.; MARCHETTI, A.; WANG, X.; CAI, J.; KONG, X. Monodispersed ZIF-8 particles with enhanced performance for CO₂ adsorption and heterogeneous catalysis. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 349-353, Nov. 2017. DOI. 10.1016/j.apsusc.2017.06.183.

GUIMARÃES, J. **Rerrefino de óleos lubrificantes de motores de combustão interna pelo processo de ultrafiltração e adsorção**. 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

GUPTA, V. K.; ALI, I.; SALEH, T. A.; NAYAK, A.; AGARWAL, S. Chemical treatment technologies for waste-water recycling – an overview. **RSC Advances**, v. 2, p. 6380-6388, Apr. 2012. DOI. 10.1039/C2RA20340E.

HAN, C.; ZHANG, C.; TYMIŃSKA, N.; SCHMIDT, J. R.; SHOLL, D. S. Insights into the Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks in Humid Acidic Environments from First-Principles Calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 8, p. 4339-4348, Feb. 2018. DOI. 10.1021/acs.jpcc.7b12058.

HAN, M.; ZHANG, J.; CHU, W.; CHEN, J.; ZHOU, G. Research Progress and Prospects of Marine Oily Wastewater Treatment: A Review. **Water**, v. 11, n. 12, p. 2517-2546, Nov. 2019. DOI. 10.3390/w11122517.

HART, M. Bragg angle measurement and mapping. **Journal of Crystal Growth**, v. 5, n. 2, p. 409-427, Nov. 1981. DOI. 10.1016/0022-0248(81)90046-4.

HÖNICKE, I.; SENKOVSKA, I.; BON, V.; BABURIN, I.; BOENISCH, N.; RASCHKE, S.; EVANS, J. D.; KASKEL, S. Balancing Mechanical Stability and Ultrahigh Porosity in Crystalline Framework Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 42, p. 13780-13783, Oct. 2018. DOI. 10.1002/anie.201808240.

HOSEINI, S. J.; BAHRAMIA, M.; NABAVIZADEH, S. M. ZIF-8 nanoparticles thin film at an oil-water interface as an electrocatalyst for the methanol oxidation reaction without the application of noble metals. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 39, p. 15811-15822, Sept. 2019. DOI. 10.1039/C9NJ02855B.

HOUMARD, M.; NUNES, E. H. M.; VASCONCELOS, D. C. L.; BERTHOMÉ, G.; JOUD J.; LANGLET, M.; VASCONCELOS, W. L. Correlation between sol-gel reactivity and wettability of silica films deposited on stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 289, p. 218-223, Jan. 2014. DOI. 10.1016/j.apsusc.2013.10.137.

HOWARTH, A. J.; LIU, Y.; LI, P.; LI, Z.; WANG, T. C.; HUPP, J. T.; FARHA, O. K. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n. 15018, p. 1-15, Feb. 2016. DOI. 10.1038/natrevmats.2015.18.

HU, Y.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S.; HUANG, Y.; SONG, Y. In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy. **Chemical Communications**, v. 47, n. 47, p. 12694-12696, Dec. 2011. DOI. 10.1039/C1CC15525C.

JAMALY, S.; GIWA, A.; HASAN, S. W. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities. **Journal of Environmental Sciences**, v. 37, p. 15-30, Nov. 2015. DOI. 10.1016/j.jes.2015.04.011.

JAYARAMULU, K.; DATTA, K. K. R.; RÇSLER, 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 International Edition**, v. 55, n. 3, p. 1178-1182, Jan. 2016. DOI. 10.1002/anie.201507692.

JAYARAMULU, K.; GEYER, F.; PETR, M.; ZBORIL, R.; VOLLMER, D.; FISCHER, R. A. Shape controlled hierarchical porous hydrophobic/oleophilic metal-organic nanofibrous gel composites for oil adsorption. **Advanced Materials**, v. 29, n. 12, p. 1-6, Mar. 2017. DOI. 10.1002/adma.201605307.

JIAN, M.; LIU, B.; ZHANG, G.; LIU, R.; ZHANG, X. Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 465, p. 67-76, Jan. 2015. DOI. 10.1016/j.colsurfa.2014.10.023.

JIANG, J.; YANG, C.; YAN, X. Zeolitic Imidazolate Framework-8 for Fast Adsorption and Removal of Benzotriazoles from Aqueous Solution. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 19, p. 9837-9842, Sept. 2013. DOI. 10.1021/am403079n.

JIANG, P.; LI, K.; CHEN, X.; DAN, R.; YU, Y. Magnetic and Hydrophobic Composite Polyurethane Sponge for Oil-Water Separation. **Applied Sciences**, v. 10, n. 4, p. 1453-1466, Feb. 2020. DOI. 10.3390/app10041453.

JIANLIN, L.; XIAOFEI, Z.; HONGWEI, Z.; FUPING, W.; BIGUI, W.; QING, C. Superhydrophobic coating on quartz sand filter media for oily wastewater filtration. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 553, p. 509-514, Sep. 2018. DOI. 10.1016/j.colsurfa.2018.06.007.

JIN, H.; LI, Y. Flexibility of metal-organic frameworks for separations: utilization, suppression and regulation. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 20, p. 107-113, June 2018. DOI. 10.1016/j.coche.2018.03.008.

JIN, H.; LI, Y.; LIU, X.; BAN, Y.; PENG, Y.; JIAO, W.; YANG, W. Recovery of HMF from aqueous solution by zeolitic imidazolate frameworks. **Chemical Engineering Science**, v. 124, p. 170-178, Mar. 2015. DOI. 10.1016/j.ces.2014.07.017.

JOVELINO, J. R.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F. SBA-15 molecular sieve: synthesis, characterization, and application in oil/water separation. **Brazilian journal of Petroleum and Gas**, v. 12, n. 4, p. 219-227, Dec. 2018. DOI. 10.5419/bjpg2018-0020.

JUNG, B. K.; JUN, J. W.; HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of p-arsanilic acid from water using mesoporous zeolitic imidazolate framework-8. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 9-15, May 2015. DOI. 10.1016/j.cej.2014.12.093.

KHAN, N. A.; JUNG, B. K.; HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 194-200, Jan. 2015. DOI. 10.1016/j.jhazmat.2014.03.047.

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. 2017. DOI. 10.18468/estcien.2017v7n3.p61-69.

KIDA, K.; OKITA, M.; FUJITA, K.; TANAKA, S.; MIYAKE, Y. Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution. **CrystEngComm**, v. 15, n. 9, p. 1794-1801, Jan. 2013. DOI. 10.1039/C2CE26847G.

KULKARNI, S.; KAWARE, J. Regeneration and Recovery in Adsorption - a Review. **International Journal of Innovative Science**, v. 1, n. 8, p. 61-64, Oct. 2014.

KUMAR, V.; VELLINGIRI, K.; KUKKAR, D.; KUMAR, S.; KIM, K. Recent advances and opportunities in the treatment of hydrocarbons and oils: Metal-organic frameworks-based approaches. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 7, p. 587-654, Jan. 2019. DOI. 10.1080/10643389.2018.1554402.

LAZARO, S. de; PENTEADO, R. F.; TEBCHERANI, S. M.; BERGER, D.; VARELA, J. A.; KUBASKI, E. T. Energia de superfície para nanossuperfícies de TiO₂ na direção (001). **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 920-923, jan. 2012. DOI. 10.1590/S0100-40422012000500011.

LEE, Y.; JANG, M.; CHO, H.; KWON, H.; KIM, S.; AHN, W. ZIF-8: A comparison of synthesis methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 276-280, July 2015. DOI. 10.1016/j.cej.2015.02.094.

LI, J.; LI, D.; YANG, Y.; LI, J.; ZHA, F.; LEI, Z. A prewetting induced underwater superoleophobic or underoil (super) hydrophobic waste potato residue-coated mesh for selective efficient oil/water separation. **Green Chemistry**, v. 18, n. 2, p. 541-549, Jan. 2016. DOI. 10.1039/C5GC01818H.

LI, J.; WU, Y.; LI, Z.; ZHANG, B.; ZHU, M.; HU, X.; ZHANG, Y.; LI, F. Zeolitic Imidazolate Framework-8 with High Efficiency in Trace Arsenate Adsorption and Removal from Water. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 47, p. 27382-27387, Oct. 2014. DOI. 10.1021/jp508381m.

LI, J.; XU, C.; GUO, C.; TIAN, H. ZHA, F. GUO, L. Underoil superhydrophilic desert sand layer for efficient gravity-directed water-in-oil emulsions separation with high flux. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 1, p. 223-230, Jan. 2018. DOI. 10.1039/C7TA08076J.

- LI, J.; YAN, L.; LI, H.; LI, W.; ZHA, F.; LEI, Z. Underwater superoleophobic palygorskite coated meshes for efficient oil/water separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 28, p. 14696-14702, July 2015. DOI. 10.1039/c5ta02870a.
- LIN, K. A.; CHEN, Y.; 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**, v. 478, p. 97-106, June 2016. DOI. 10.1016/j.jcis.2016.05.057.
- LIN, K. A.; YANG, H.; PETIT, C.; HSU, F. Removing oil droplets from water using a copper-based metal organic frameworks. **Chemical Engineering Journal**, v. 249, p. 293-301, Aug. 2014. DOI. 10.1016/j.cej.2014.03.107.
- LIU, B.; JIAN, M.; LIU, R.; YAO, J.; ZHANG, X. Highly efficient removal of arsenic(III) from aqueous solution by zeolitic imidazolate frameworks with different morphology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 481, p. 358-366, Sept. 2015. DOI. 10.1016/j.colsurfa.2015.06.009.
- LIU, H.; GUO, P.; REGUEIRA, T.; WANG, Z.; DU, J.; CHEN, G. Irreversible Change of the Pore Structure of ZIF-8 in Carbon Dioxide Capture with Water Coexistence. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 24, p. 13287-13294, June 2016. DOI. 10.1021/acs.jpcc.6b03772.
- LIU, J.; LI, X.; JIA, W.; LI, Z.; ZHAO, Y.; REN, S. Demulsification of Crude Oil-in-Water Emulsions Driven by Graphene Oxide Nanosheets. **Energy Fuels**, v. 29, n. 7, p. 4644-4653, June 2015. DOI. 10.1021/acs.energyfuels.5b00966.
- LIU, X.; JIN, H.; LI, Y.; BUX, H.; HU, Z.; BAN, Y.; YANG, W. Metal-organic framework ZIF-8 nanocomposite membrane for efficient recovery of furfural via pervaporation and vapor permeation. **Journal of Membrane Science**, v. 428, p. 498-506, Feb. 2013. DOI. 10.1016/j.memsci.2012.10.028.
- LU, W.; WEI, Z.; GU, Z. Y.; LIU, T. F.; PARK, J.; TIAN, J.; ZHANG, M.; ZHANG, Q.; GENTLE, T. III.; BOSCH, M.; ZHOU, H. C. Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5561-5593, Aug. 2014. DOI. 10.1039/c4cs00003j.
- LV, N.; WANG, X.; PENG, S.; LUO, L.; ZHOU, R. Superhydrophobic/superoleophilic cotton-oil absorbent: preparation and its application in oil/water separation. **RSC Advances**, v. 8, n. 53, p. 30257-30264, Aug. 2018a. DOI. 10.1039/C8RA05420G.
- LV, N.; WANG, X.; PENG, S.; ZHANG, H.; LUO, L. Study of the Kinetics and Equilibrium of the Adsorption of Oils onto Hydrophobic Jute Fiber Modified via the Sol-Gel Method. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 5, p. 969-983, May 2018b. DOI. 10.3390/ijerph15050969.
- MARTINS, H. M. **A destinação final das embalagens de óleo lubrificante: o caso do programa “Jogue Limpo”**. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

- MARTINS, H. M.; CAMPOS, J. C.; GUIMARAES, M. J. O. C.; BASSANI, G. Remoção da fração oleosa de embalagens de lubrificantes automotivos pós-consumo por drenagem gravitacional. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 3, p. 561-568, jul. 2016. DOI. 10.1590/S1413-41522016128063.
- MENDES, C. N.; NAVARRO, F.; GUIMARÃES, J. R. Tratamento de efluentes de uma indústria de reciclagem de embalagens plásticas de óleos lubrificantes: processo biológico e físico-químico. **Revista DAE**, v. 184, n. 1424, p. 54-58, set. 2010. DOI. 10.4322/dae.2014.063.
- MISRA, T. K.; BARNETT, S. M. Electrokinetic measurements of particles in lubricating oils: Implications for filtrations. **Separations Technology**, v. 1, n. 5, p. 267-272, Nov. 1991. DOI. 10.1016/0956-9618(91)80022-R.
- MOHAMMED, R. R.; IBRAHIM, I. A. R.; TAHA, A. H.; MCKAY, G. Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 343-351, Mar. 2013. DOI. 10.1016/j.cej.2012.12.076.
- MORENO, F. N. **Tratamento de efluentes de uma indústria de reciclagem de embalagens plásticas de óleos lubrificantes: processo biológico e físico-químico**. 139 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- MORRIS, W.; STEVENS, C. J.; TAYLOR, R. E.; DYBOWSKI, C.; YAGHI, O. M.; GARCIA-GARIBAY, M. A. NMR and X-ray Study Revealing the Rigidity of Zeolitic Imidazolate Frameworks. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 24, p. 13307-13312, June 2012. DOI. 10.1021/jp303907p.
- MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F. Oil-water separation process with organoclays: A comparative analysis. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 237-245, Sept. 2014. DOI. 10.1016/j.clay.2014.06.039.
- MOTA, M. F.; SILVA, J. 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**, v. 5, n. 2, p. 97-107, Jan. 2011. DOI. 10.5419/bjpg2011-0011.
- MUKHERJEE, S.; SHARMA, S.; GHOSH, S. K. Hydrophobic metal-organic frameworks: Potential toward emerging applications. **APL Materials**, v. 7, n. 5, p. 1-14. DOI. 10.1063/1.5091783.
- NORDIN, N. A. H. M.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A.; GOH, P. S.; RANA, D.; MATSUURA, T. Aqueous room temperature synthesis of zeolitic imidazole framework 8 (ZIF-8) with various concentrations of trimethylamine. **RSC Advances**, v. 4, n. 63, p. 33292-33300, July 2014. DOI. 10.1039/C4RA03593C.
- OLIVEIRA, G. C.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. Performance of natural sodium clay treated with ammonium salt in the separation of emulsified oil in water. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 6, n. 4, p. 171-183, Jan. 2012. DOI. 10.5419/bjpg2012-0014.

OLIVEIRA, M. C. B. R. **Avaliação de ciclo de vida de embalagens plásticas de óleo lubrificante: um estudo de caso**. 121 p. Tese (Doutorado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

OMOROGIE, M. O.; BABALOLA, J. O.; UNUABONAH, E. I. Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: a critical review. **Desalination and Water Treatment**, p. 518-544, Oct. 2014. DOI. 10.1080/19443994.2014.967726.

ORTIZ, A. U.; FREITAS, A. P.; BOUTIN, A.; FUCHS, A. H.; COUDERT, F. What makes zeolitic imidazolate frameworks hydrophobic or hydrophilic? The impact of geometry and functionalization on water adsorption. **Physical Chemistry Chemical Physics**, n. 21, v. 16, p. 9940-9949, Jan. 2014. DOI. 10.1039/C3CP54292K.

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 Communications**, v. 47, n. 7, p. 2071-2073, Jan. 2011. DOI. 10.1039/c0cc05002d.

PARK, K. S.; NI, Z.; CÔTÉ, A. P.; CHOI, 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. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 27, p. 10186-10191, July 2006. DOI. 10.1073/pnas.0602439103.

PANG, S. H.; HAN, C.; SHOLL, D. S.; JONES, C. W.; LIVELY, R. P. Facet-Specific Stability of ZIF-8 in the Presence of Acid Gases Dissolved in Aqueous Solutions. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 19, p. 6960-6967, Sept. 2016. DOI. 10.1021/acs.chemmater.6b02643.

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**, v. 43, n. 1, p. 58-67, Jan. 2010. DOI. 10.1021/ar900116g.

PIMENTEL, B. R.; PARULKAR, A.; ZHOU, E.; BRUNELLI, N. A.; LIVELY, R. P. Zeolitic Imidazolate Frameworks: Next-Generation Materials for Energy-Efficient Gas Separations. **ChemSusChem**, v. 7, n. 12, p. 3202-3240, Dec. 2014. DOI. 10.1002/cssc.201402647.

PINTOR, A. M. A.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 297, p. 229-255, Aug. 2016. DOI. 10.1016/j.cej.2016.03.121.

PIRES, A. S. **Reciclagem de frascos plásticos de postos de gasolina**. Disponível em: <https://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/artigos/reciclagem_de_frascos_plasticos_d_e_postos_de_gasolina.html>. Acesso em: 21 out. 2020.

RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Performance of organophilic clay as adsorbent in the oil/water separation process. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 4, n. 2, p. 49-58, Jan. 2010.

SANN, E. E.; PAN, Y.; GAO, Z.; ZHAN, S.; XIA, F. Highly hydrophobic ZIF-8 particles and application for oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, v. 206, p. 186-191, Nov. 2018. DOI. 10.1016/j.seppur.2018.04.027.

SAMOKHVALOV, A. Adsorption on Mesoporous Metal-Organic Frameworks in Solution: Aromatic and Heterocyclic Compounds. **Chemistry: A European Journal**, v. 21, n. 47, p. 16726-16742, Nov. 2015. DOI. 10.1002/chem.201502317.

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 and Water Treatment**, v. 56, n. 13, p. 3561-3567, Dec. 2014. DOI. 10.1080/19443994.2014.986536.

SEJKOROVÁ, M. Application of FTIR spectrometry using multivariate analysis for prediction fuel in engine oil. **ACTA Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, v. 65, n. 3, p. 933-938, July 2017. DOI. 10.11118/actaun201765030933.

SHAHMIRZAEI, M.; HEMMATI-SARAPARDEH, A.; HUSEIN, M. M.; SCHAFFIE, M.; RANJBAR, M. A review on zeolitic imidazolate frameworks use for crude oil spills cleanup. **Advances in Geo-Energy Research**, v. 3, n. 3, p. 320-342, Sept. 2019. DOI. 10.26804/ager.2019.03.10.

SHAHRAK, M. N.; GHANAMANINEZHAD, M.; EYDIFARASH, M. Zeolitic imidazolate framework-8 for efficient adsorption and removal of Cr (VI) ions from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 10, p. 9624-9634, Apr. 2017. DOI. 10.1007/s11356-017-8577-5.

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**, v. 798-799, p. 127-132, June 2014. DOI. 10.4028/www.scientific.net/MSF.798-799.127.

SILVA, Ê. T. dos 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.

SINDICOM. **Lubrificantes Setembro 2020**. Disponível em: <<https://sindicom.com.br/index.php/download/lubrificantes/>>. Acesso em: 30 out. 2020.

TIAN, D.; ZHANG, X.; TIAN, Y.; WU, Y.; WANG, X.; ZHAI, J.; JIANG, L. Photo-induced water-oil separation based on switchable superhydrophobicity- superhydrophilicity and underwater superoleophobicity of the aligned ZnO nanorod array-coated mesh films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 37, p. 19652-19657, Oct. 2012. DOI. 10.1039/c2jm34056a.

TORAD, N. L.; HU, M.; KAMACHI, Y.; TAKAI, K.; IMURA, M.; NAITO, M.; YAMAUCHI, Y. Facile synthesis of nanoporous carbons with controlled particle sizes by direct carbonization of monodispersed ZIF-8 crystals. **Chemical Communications**, v. 49, n. 25, p. 2521-2523, Feb. 2013. DOI. 10.1039/C3CC38955C.

TSAI, C.; LANGNER, E. H. G. The effect of synthesis temperature on the particle size of nano-ZIF-8. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 221, p. 8-13, Feb. 2016. DOI. 10.1016/j.micromeso.2015.08.041.

TU, M.; WANNAPAIBOON, S.; KHALETSKAYA, K.; FISCHER, R. A. Engineering Zeolitic-Imidazolate Framework (ZIF) thin film devices for selective detection of volatile organic compounds. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 28, p. 4470-4479, July 2015. DOI. 10.1002/adfm.201500760.

UMAR, A. A.; SAAID, I. B. M.; SULAIMON, A. A.; PILUS, R. B. M. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 165, p. 673-690, June 2018. DOI. 10.1016/j.petrol.2018.03.014.

XIA, Y.; YANG, Z.; ZHANG, R.; XING, Y.; GUI, X. Performance of used lubricating oil as flotation collector for the recovery of clean low-rank coal. **Fuel**, v. 239, p. 717-725, Mar. 2019. DOI. 10.1016/j.fuel.2018.11.086.

XU, Z.; WANG, J.; LI, H.; WANG, Y. Coating sponge with multifunctional and porous metal-organic framework for oil spill remediation. **Chemical Engineering Journal**, v. 370: p. 1181-1187, Aug. 2019. DOI. 10.1016/j.cej.2019.03.288.

XUE, Z.; WANG, S.; LIN, L.; CHEN, L.; LIU, M.; FENG, L.; JIANG, L. A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation. **Advanced Materials**, v. 23, n. 37, p. 4270-4273, Oct. 2011. DOI. 10.1002/adma.201102616.

WANG, B.; CÔTÉ, A. P.; FURUKAWA, H.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. **Nature**, v. 453, p. 207-211, May 2008. DOI. 10.1038/nature06900.

WANG, H.; WANG, E.; LIU, Z.; GAO, D.; YUAN, R.; SUN, L.; ZHU, Y. A novel carbon nanotubes reinforced superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge for selective oil-water separation through a chemical fabrication. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 1, p. 266-273, Jan. 2015. DOI. 10.1039/C4TA03945A.

WANG, T.; WANG, Y.; SUN, M.; HANIF, A.; WU, H.; GU, Q.; OK, Y. S.; TSANG, D. C. W.; LI, J.; YU, J.; SHANG, J. Thermally treated zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) for visible light photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde. **Chemical Science**, v. 11, p. 6670-6681, May 2020. DOI. 10.1039/D0SC01397H.

WU, C.; XIONG, Z.; LI, C.; ZHANG, J. Zeolitic imidazolate metal organic framework ZIF-8 with ultra-high adsorption capacity bound tetracycline in aqueous solution. **RSC Advances**, v. 5, n. 100, p. 82127-82137, Sept. 2015. DOI. 10.1039/C5RA15497A.

WU, R.; FAN, T.; CHEN, J.; LI, Y. Synthetic Factors Affecting the Scalable Production of Zeolitic-Imidazolate-Frameworks. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 4, p. 3632-3646, Jan. 2019. DOI. 10.1021/acssuschemeng.8b05436.

YANG, C.; KAIPA, U.; MATHER, Q. Z.; WANG, X.; NESTEROV, V.; VENERO, A. F.; OMARY, M. A. Fluorous metal-organic frameworks with superior adsorption and hydrophobic properties toward oil spill cleanup and hydrocarbon storage. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 45, p. 18094-180947, Nov. 2011. DOI. 10.1021/ja208408n.

YILMAZ, E.; ERDEN, A. K. Purification of degummed crude sunflower oil with selected metal-organic frameworks as adsorbents. **Grasas Aceites**, v. 70, n. 4, e323, July 2019. DOI. 10.3989/gya.0930182.

YOON, S. M.; PARK, J. H.; GRZYBOWSKI, B. A. Large-area, freestanding mof films of planar, curvilinear, or micropatterned topographies. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 1, p. 127-132, Jan. 2017. DOI. 10.1002/anie.201607927.

YU, L.; HAN, M.; HE, F. A review of treating oily wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 1913-1922, May 2017. DOI. 10.1016/j.arabjc.2013.07.020.

ZENG, Q.; DONG, G.; YANG, Y.; WU, T. Performance Deterioration Analysis of the Used Gear Oil. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 6, n. 2, p. 67-75, Apr. 2016. DOI. 10.4236/aces.2016.62008.

ZHANG, H.; HOU, J.; HU, Y.; WANG, P.; OU, R.; JIANG, L.; WANG, H. Ultrafast selective transport of alkali metal ions in metal organic frameworks with subnanometer pores. **Science Advances**, v. 4, n. 2, p. 1-8, Feb. 2018. DOI. 10.1126/sciadv.aag0066.

ZHANG, H.; LIU, D.; YAO, Y.; ZHANG, B.; LIN, Y. S. Stability of ZIF-8 membranes and crystalline powders in water at room temperature. **Journal of Membrane Science**, v. 485, p. 103-111, July 2015. DOI. 10.1016/j.memsci.2015.03.023.

ZHANG, H.; ZHAO, M.; LIN, Y. S. Stability of ZIF-8 in water under ambient conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 279, p. 201-210, May 2019. DOI. 10.1016/j.micromeso.2018.12.035.

ZHANG, K.; LIVELY, R. P.; DOSE, M. E.; BROWN, A. J.; ZHANG, C.; CHUNG, J.; NAIR, S.; KOROS, W. J.; CHANCE, R. R. Alcohol and water adsorption in zeolitic imidazolate frameworks. **Chemical Communications**, n. 49, n. 31, p. 3245-3247, Mar. 2013a. DOI. 10.1039/C3CC39116G.

ZHANG, K.; LIVELY, R. P.; ZHANG, C.; CHANCE, R. R.; KOROS, W. J.; SHOLL, D. S.; NAIR, S. Exploring the Framework Hydrophobicity and Flexibility of ZIF-8: From Biofuel Recovery to Hydrocarbon Separations. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 21, p. 3618-3622, Oct. 2013b. DOI. 10.1021/jz402019d.

ZHANG, Y.; JIA, Y.; LI, M.; HOU, L. Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature. **Scientific Reports**, v. 8, p. 9597-9604, June 2018. DOI. 10.1038/s41598-018-28015-7.

ZHOU, H. C.; KITAGAWA, S. Metal-organic frameworks (MOFs). **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5415-5418, July 2014. DOI. 10.1039/C4CS90059F.

ZHOU, S.; HAO, G.; ZHOU, X.; JIANG, W.; WANG, T.; ZHANG, N.; YU, L. One-pot synthesis of robust superhydrophobic, functionalized graphene/polyurethane sponge for effective continuous oil-water separation. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 155-162, Oct. 2016. DOI. 10.1016/j.cej.2016.05.051.

ZHOU, Y.; TANG, X.; HU, X.; FRITSCHI, S.; LU, J. Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system. **Separation and Purification Technology**, v. 63, n. 2, p. 400-406, Oct. 2008. DOI. 10.1016/j.seppur.2008.06.002.

ZHU, Q.; CHU, Y.; WANG, Z.; CHEN, N.; LIN, L.; LIU, F.; PAN, Q. Robust superhydrophobic polyurethane sponge as a highly reusable oil-absorption material. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 17, p. 5386-5393, Mar. 2013. DOI. 10.1039/C3TA00125C.

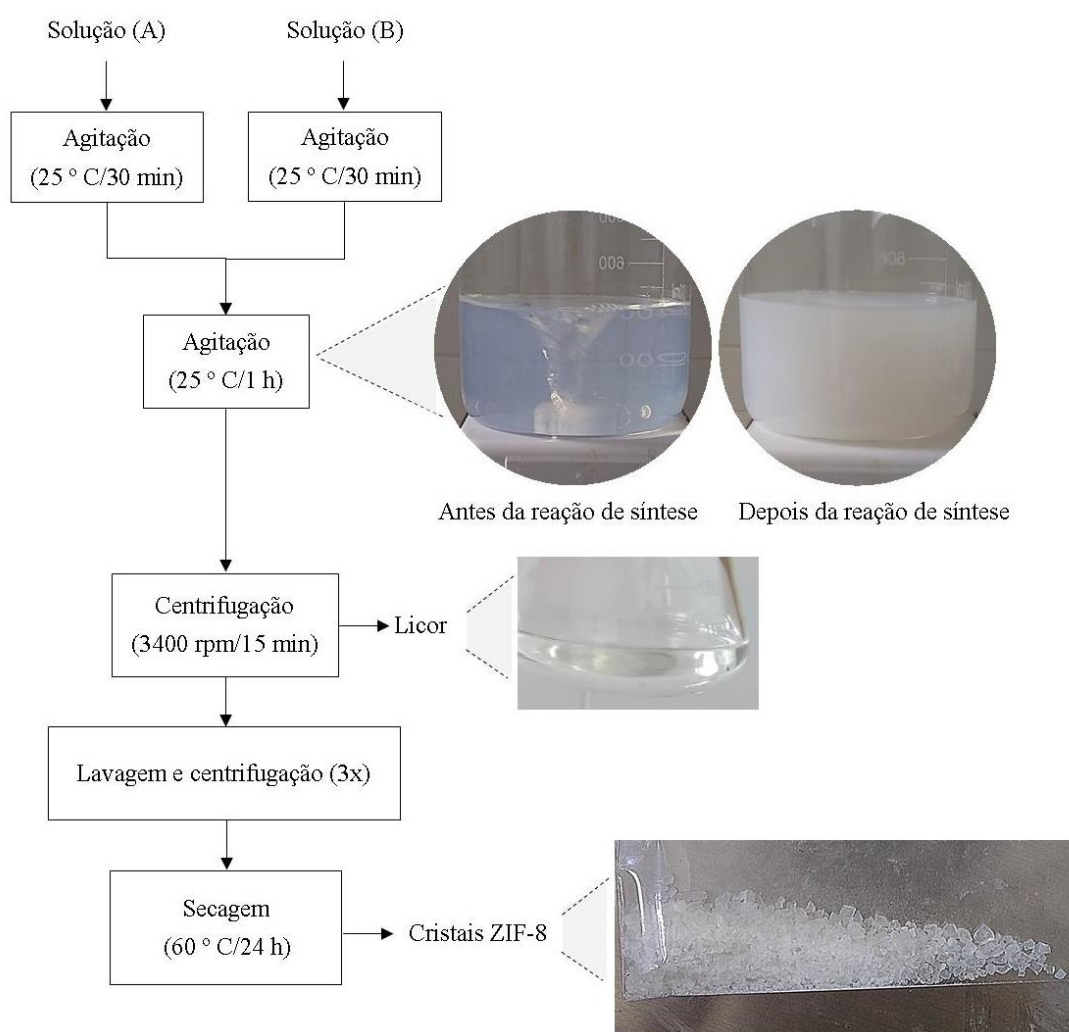
ZHU, Q.; PAN, Q.; LIU, F. Facile Removal and Collection of Oils from Water Surfaces through Superhydrophobic and Superoleophilic Sponges. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 35, p. 17464-17470, Aug. 2011. DOI. 10.1021/jp2043027.

ZOLFAGHARI, R.; FAKHRU'L-RAZI, A.; ABDULLAH, L. C.; ELNASHAIE, S. S. E. H.; PENDASHTEH, A. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 377-407, Oct. 2016. DOI. 10.1016/j.seppur.2016.06.026.

APÊNDICE A – SÍNTESE SOLVOTÉRMICA DA ZIF-8

SOLUÇÃO (A): 9,88 mmol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98 %) + 200 ml de CH_3OH (99,9 %, $d = 791 \text{ kg/m}^3$)

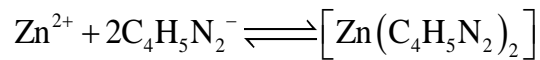
SOLUÇÃO (B): 79,17 mmol de $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ (99 %) + 200 ml de CH_3OH (99,9 %, $d = 791 \text{ kg/m}^3$)



APÊNDICE B – RENDIMENTO DA SÍNTESE DA ZIF-8

O rendimento pode ser obtido com base na razão entre a quantidade de produto sólido obtido da mistura de síntese e a quantidade máxima possível de ZIF-8 que pode ser produzida a partir da mistura de síntese se todo o reagente limitante (Zn^{2+}) for consumido.

A reação de formação da ZIF-8 [$\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_2$] é:



Onde: Zn tem 65,409 g/mol; N tem 14,0067 g/mol; O tem 15,9994 g/mol; C tem 12,0107 g/mol; H tem 1,0079 g/mol; e ou e tem 0,00055 g/mol.

Para o cálculo considerou-se:

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{m_{\text{ZIF-8,Exp}}}{m_{\text{ZIF-8,Máx}}} \times 100$$

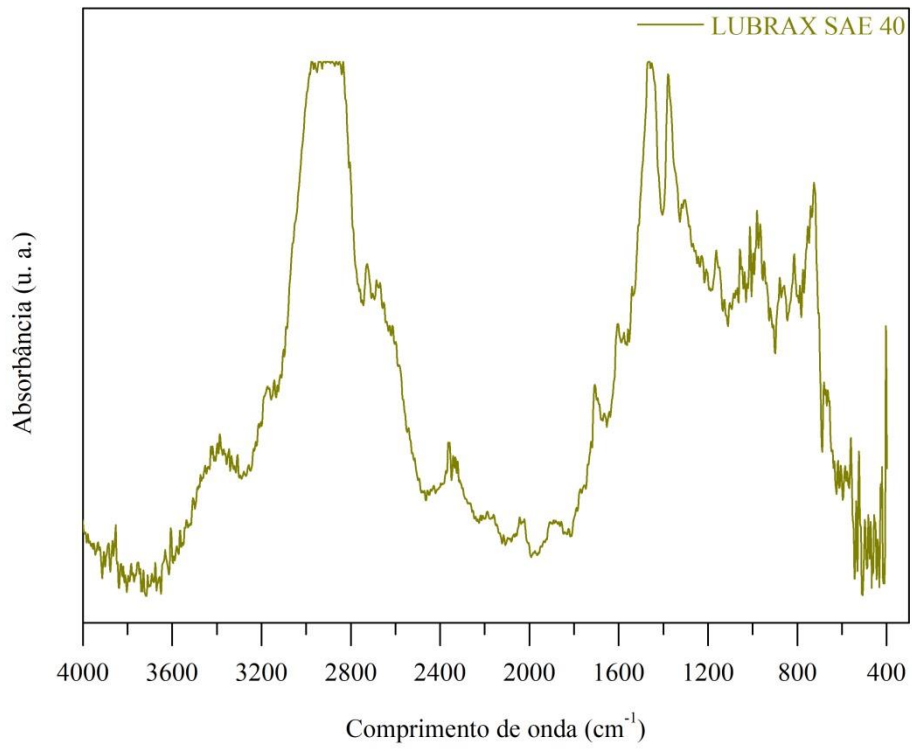
Onde: $m_{\text{ZIF-8, Exp}}$ é a massa de produto sólido obtido experimentalmente (g); $m_{\text{ZIF-8, Máx}}$ é a massa de produto que pode ser obtida se todo o reagente limitante for consumido (g).

APÊNDICE C – PROPRIEDADES DO ÓLEO LUBRIFICANTE

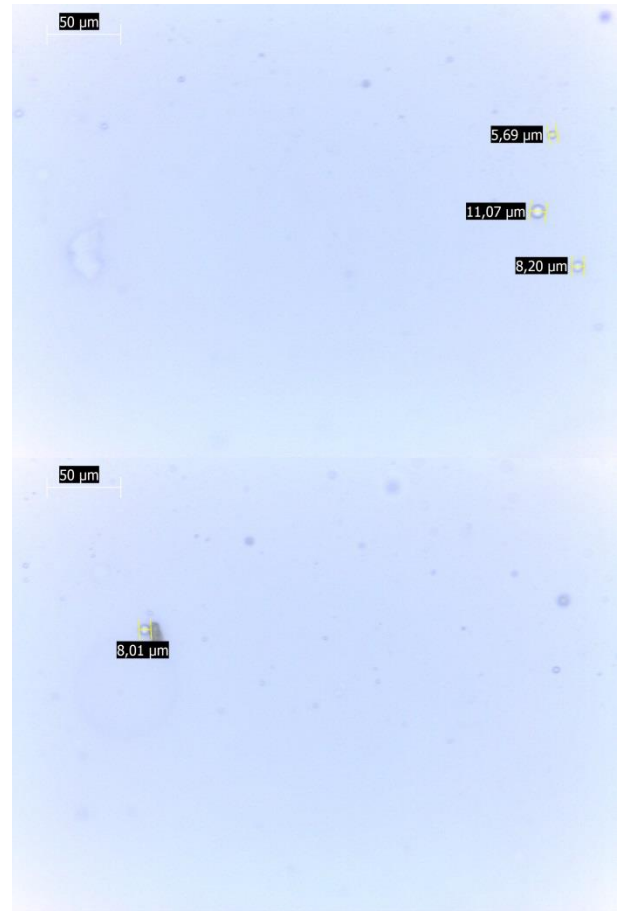
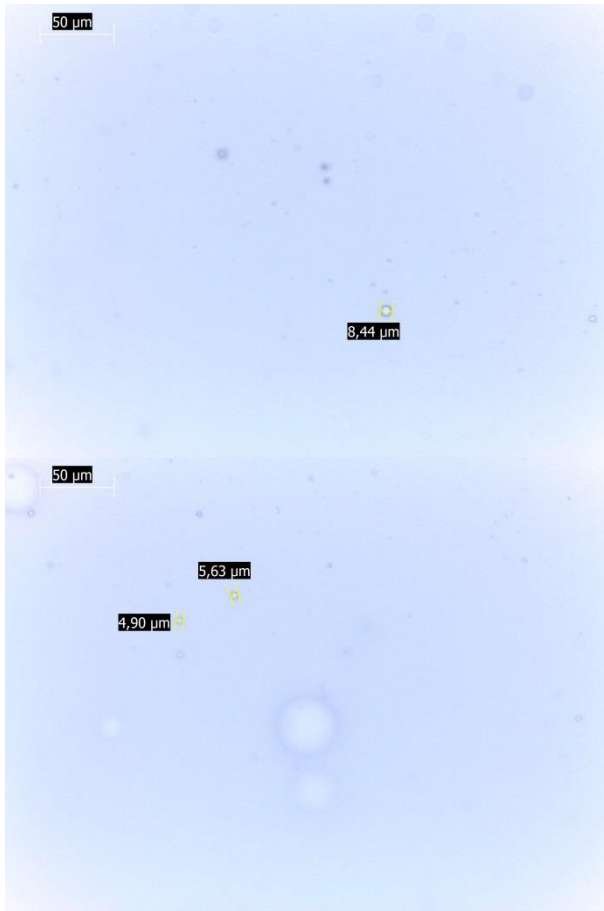
	Método	Especificação
Aparência a 30 °C	Visual	Líquido claro
Densidade a 29,5 °C (g/mL)	IS 1115-86 P: 32	0,8833
Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	IS 1115-86 P: 25	168

Densidade: A densidade foi determinada com um densitômetro digital Anton Paar. Uma alíquota de 2 mL de óleo foi adicionada ao densímetro e o resultado foi registrado.

Viscosidade: As medições de viscosidade foram realizadas usando o viscosímetro Brookfield DV-II+Pro.

APÊNDICE D – INFRAVERMELHO DO ÓLEO

APÊNDICE E – MICROSCOPIAS ÓPTICAS DA EMULSÃO



APÊNDICE F – PADRÕES DE DRX SIMULADOS DA ZIF-8

$$\lambda (\text{Å}) = 1,5418$$

Park et al. 2006				Amostra: ZIF8_1				
Parâmetros de cela				Parâmetros de cela				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (ÅxÅxÅ)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (ÅxÅxÅ)	
16,991	16,991	16,991	4905,2	16,567	16,567	16,567	4546,9	
Índices hkl								
Pico	2θ	θ	h	k	l	d(hkl)	n	d(hkl)
	(grau)	(grau)						
	Simulados	Simulados						
1	7,35	3,675	0	1	1	12,014	1	11,602
2	10,4	5,2	0	0	2	8,496	1	8,283
3	12,75	6,375	1	1	2	6,937	1	6,820
4	14,73	7,365	0	2	2	6,007	1	5,922
5	16,48	8,24	0	1	3	5,373	1	5,302
6	18,07	9,035	2	2	2	4,905	1	4,848
7	22,18	11,09	1	1	4	4,005	1	3,969
8	24,55	12,275	2	3	3	3,622	1	3,593
9	25,69	12,845	2	2	4	3,468	1	3,437
10	26,73	13,365	1	3	4	3,332	1	3,309
11	29,72	14,86	0	4	4	3,004	1	2,984
12	30,65	15,325	3	3	4	2,914	1	2,896
13	31,57	15,785	2	4	4	2,832	1	2,816
14	32,46	16,23	2	3	5	2,756	1	2,743

hkl	2θ _{Simulados}	2θ _{Experimentais}	Erro _{2θ}	d _(hkl) Simulados	d _(hkl) Experimentais	Erro _d
	(°)	(°)	(%)	(Å)	(Å)	(%)
011	7,35	7,62	3,67	12,014	11,602	3,43
002	10,40	10,68	2,69	8,496	8,283	2,51
112	12,75	12,98	1,80	6,937	6,820	1,69
022	14,73	14,96	1,56	6,007	5,922	1,42
013	16,48	16,72	1,46	5,373	5,302	1,32
222	18,07	18,3	1,27	4,905	4,848	1,16
114	22,18	22,4	0,99	4,005	3,969	0,90
233	24,55	24,78	0,94	3,622	3,593	0,80
224	25,69	25,92	0,90	3,468	3,437	0,89
134	26,73	26,94	0,79	3,332	3,309	0,69
044	29,72	29,94	0,74	3,004	2,984	0,67
334	30,65	30,88	0,75	2,914	2,896	0,62
244	31,57	31,78	0,67	2,832	2,816	0,56
235	32,46	32,64	0,55	2,756	2,743	0,47

APÊNDICE G – TAMANHO DO CRISTALITO

K =	0,89
λ (Å) =	1,54056

Amostra	Pico	hkl	2 θ (grau)	θ (grau)	θ (rad)	b (grau)	b (rad)	β	D (Å)	D (nm)
ZIF8_1	1	_011	7,62	3,81	0,066497045	0,255588816	0,004460866	0,004460866	308,04	30,80
	2	_002	10,68	5,34	0,093200582	0,260949949	0,004554436	0,004554436	302,36	30,24
	3	112	12,98	6,49	0,113271868	0,265211096	0,004628807	0,004628807	298,12	29,81
	4	_022	14,96	7,48	0,130550628	0,276995614	0,004834485	0,004834485	286,04	28,60
	5	_013	16,72	8,36	0,145909525	0,272525063	0,00475646	0,00475646	291,36	29,14
	6	222	18,3	9,15	0,159697627	0,262260317	0,004577306	0,004577306	303,40	30,34
	7	114	22,4	11,2	0,195476876	0,282222222	0,004925707	0,004925707	283,76	28,38
	8	233	24,78	12,39	0,216246294	0,275583127	0,004809833	0,004809833	291,86	29,19
	9	224	25,92	12,96	0,226194671	0,313604167	0,005473425	0,005473425	257,05	25,70
	10	134	26,94	13,47	0,23509585	0,279546607	0,004879009	0,004879009	288,97	28,90
	11	_044	29,94	14,97	0,261275789	0,319959984	0,005584355	0,005584355	254,15	25,42
	12	334	30,88	15,44	0,269478837	0,307821351	0,005372496	0,005372496	264,76	26,48
	13	244	31,78	15,89	0,277332818	0,3275	0,005715953	0,005715953	249,40	24,94
	14	235	32,64	16,32	0,284837734	0,327509881	0,005716126	0,005716126	249,94	24,99
Média (nm)										28,1
Desvio padrão (nm)										2,1

K =	0,9
λ (Å) =	1,54056

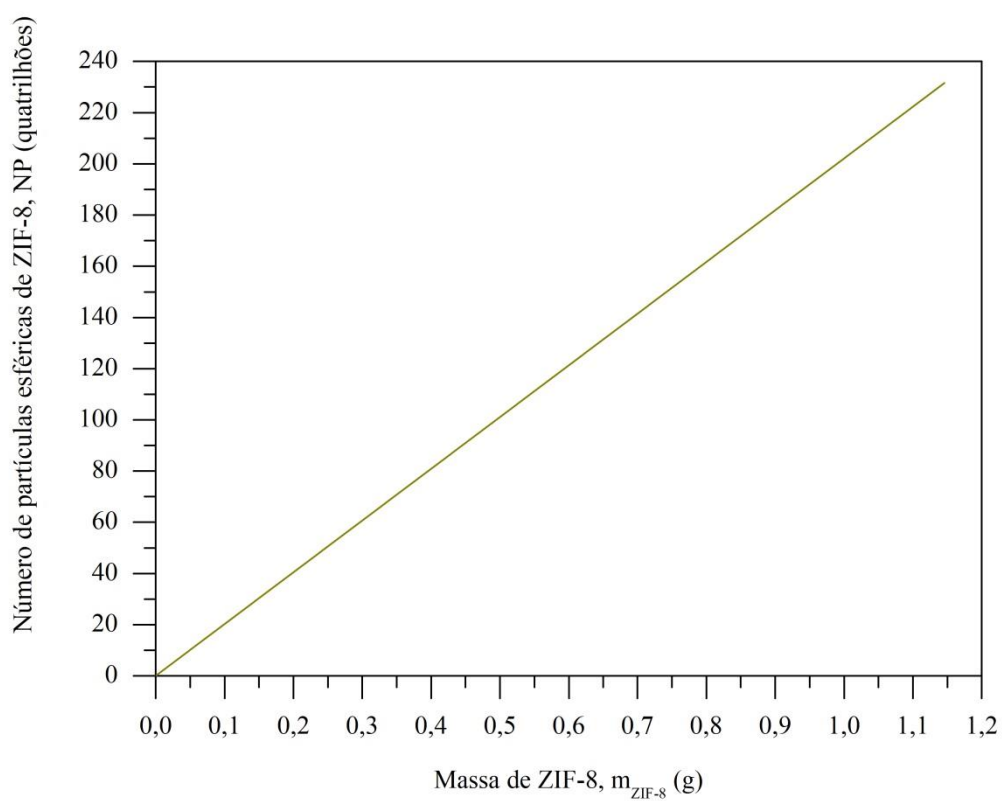
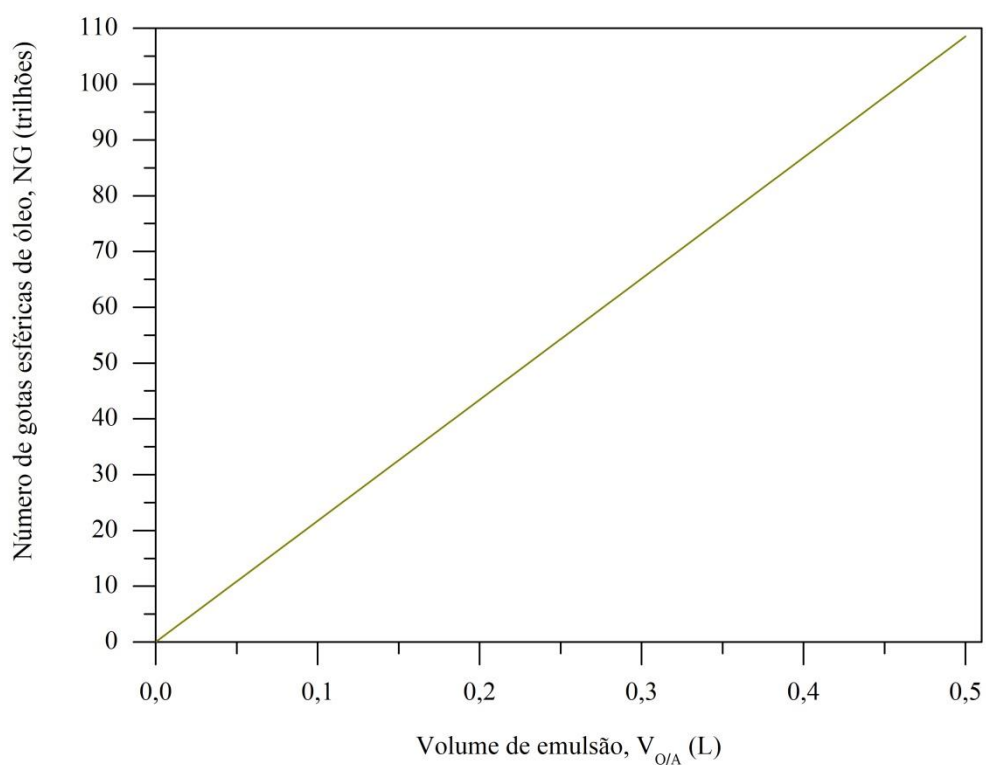
Amostra	Pico	hkl	2 θ (grau)	θ (grau)	θ (rad)	b (grau)	b (rad)	β	D (Å)	D (nm)
ZIF8_1	1	_011	7,62	3,81	0,066497045	0,255588816	0,004460866	0,004460866	311,50	31,15
	2	_002	10,68	5,34	0,093200582	0,260949949	0,004554436	0,004554436	305,76	30,58
	3	112	12,98	6,49	0,113271868	0,265211096	0,004628807	0,004628807	301,47	30,15
	4	_022	14,96	7,48	0,130550628	0,276995614	0,004834485	0,004834485	289,26	28,93
	5	_013	16,72	8,36	0,145909525	0,272525063	0,00475646	0,00475646	294,63	29,46
	6	222	18,3	9,15	0,159697627	0,262260317	0,004577306	0,004577306	306,81	30,68
	7	114	22,4	11,2	0,195476876	0,282222222	0,004925707	0,004925707	286,95	28,69
	8	233	24,78	12,39	0,216246294	0,275583127	0,004809833	0,004809833	295,14	29,51
	9	224	25,92	12,96	0,226194671	0,313604167	0,005473425	0,005473425	259,94	25,99
	10	134	26,94	13,47	0,23509585	0,279546607	0,004879009	0,004879009	292,22	29,22
	11	_044	29,94	14,97	0,261275789	0,319959984	0,005584355	0,005584355	257,01	25,70
	12	334	30,88	15,44	0,269478837	0,307821351	0,005372496	0,005372496	267,74	26,77
	13	244	31,78	15,89	0,277332818	0,3275	0,005715953	0,005715953	252,20	25,22
	14	235	32,64	16,32	0,284837734	0,327509881	0,005716126	0,005716126	252,74	25,27
Média (nm)										28,4
Desvio padrão (nm)										2,1

K =	0,94
λ (Å) =	1,54056

Amostra	Pico	hkl	2 θ (grau)	θ (grau)	θ (rad)	b (grau)	b (rad)	β	D (Å)	D (nm)
ZIF8_1	1	_011	7,62	3,81	0,066497045	0,255588816	0,004460866	0,004460866	325,35	32,53
	2	_002	10,68	5,34	0,093200582	0,260949949	0,004554436	0,004554436	319,35	31,93
	3	112	12,98	6,49	0,113271868	0,265211096	0,004628807	0,004628807	314,87	31,49
	4	_022	14,96	7,48	0,130550628	0,276995614	0,004834485	0,004834485	302,11	30,21
	5	_013	16,72	8,36	0,145909525	0,272525063	0,00475646	0,00475646	307,72	30,77
	6	222	18,3	9,15	0,159697627	0,262260317	0,004577306	0,004577306	320,45	32,04
	7	114	22,4	11,2	0,195476876	0,282222222	0,004925707	0,004925707	299,70	29,97
	8	233	24,78	12,39	0,216246294	0,275583127	0,004809833	0,004809833	308,26	30,83
	9	224	25,92	12,96	0,226194671	0,313604167	0,005473425	0,005473425	271,49	27,15
	10	134	26,94	13,47	0,23509585	0,279546607	0,004879009	0,004879009	305,20	30,52
	11	_044	29,94	14,97	0,261275789	0,319959984	0,005584355	0,005584355	268,43	26,84
	12	334	30,88	15,44	0,269478837	0,307821351	0,005372496	0,005372496	279,64	27,96
	13	244	31,78	15,89	0,277332818	0,3275	0,005715953	0,005715953	263,41	26,34
	14	235	32,64	16,32	0,284837734	0,327509881	0,005716126	0,005716126	263,98	26,40
Média (nm)										29,6
Desvio padrão (nm)										2,2

APÊNDICE H – INFRAVERMELHO SIMULADO DA ZIF-8

Experimental	Simulado	Designação
Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	
669, 694	665, 681	Flexão fora do plano do anel orgânico
760	739	Balanço =C–H (flexão fora do plano)
952	920	Torção C=C–N (flexão fora do plano)
995, -	982, 1034	Torção (flexão fora do plano) C–H do CH ₃
-	1135	Tesoura ou dobramento angular C–H (em flexão plana)
1381	1377	Flexão C–H do CH ₃
-	1397	Flexão C–H do CH ₃ e anel orgânico
1422, 1459	1435, 1450	Flexão C–H do CH ₃ e alongamento C–C
-	1471	Torção C–H (flexão fora do plano)
-	1019, 1113	Flexão =C–H e flexão C–N
1148, -	1157, 1246	Flexão =C–H e alongamento C–N
-	1507	Flexão =C–H e alongamento C=C
2931	2920	Alongamento simétrico C–H de CH ₃
2959, -	2976, 2999	Alongamento assimétrico C–H de CH ₃
3136	3164	Alongamento assimétrico =C–H

APÊNDICE I – NÚMERO DE GOTAS E DE PARTÍCULAS ESTIMADAS

APÊNDICE J – DRX DA ZIF-8 AO LONGO DOS CICLOS E REGENERAÇÕES

