



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOADSORVENTES (ZIF-8 E ZIF-67) PARA
REMOÇÃO DE ÓLEO EM EMULSÃO O/A: REGENERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO**

TESE DE DOUTORADO

THIANNE SILVA BATISTA BARBOSA

**CAMPINA GRANDE – PB.
2021**

THIANNE SILVA BATISTA BARBOSA

DESENVOLVIMENTO DE NANOADSORVENTES (ZIF-8 E ZIF-67) PARA REMOÇÃO
DE ÓLEO EM EMULSÃO O/A: REGENERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para cumprimento da exigência para obtenção do título de Doutora.

Área de concentração: Fenômenos de Superfície e Reações.

Orientadores: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Prof. Dr. José Nilton da Silva

CAMPINA GRANDE – PB.
2021

B238d

Barbosa, Thianne Silva Batista.

Desenvolvimento de nanoadsorventes (ZIF-8 E ZIF-67) para remoção de óleo em emulsão o/a: regeneração e reutilização / Thianne Silva Batista Barbosa. – Campina Grande, 2022.

126 f. : il. color.

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

"Orientação: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Prof. Dr. José Nilton da Silva".

Referências.

1. Fenômenos de Superfície e Reações. 2. Nanocristais. 3. ZIF-8 e ZIF-67. 4. Emulsão O/A. 5. Adsorção. 6. Regeneração. 7. Reuso.

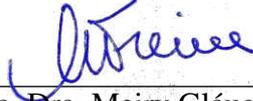
I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Silva, José Nilton da. III. Título.

CDU 66.01(043)

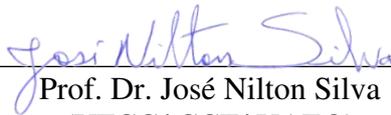
Thianne Silva Batista Barbosa

Desenvolvimento de nanoadsorventes (ZIF-8 e ZIF-67) para remoção de óleo em emulsão O/A: regeneração e reutilização

Tese de doutorado defendida em 29 de novembro de 2021 e avaliada pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores:



Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
(UFCG/CCT/UAEQ)
Orientadora



Prof. Dr. José Nilton Silva
(UFCG/ CCT/ UAEQ)
Orientador



Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos
(UFCG/CCT/UAEQ)
Examinador Interno



Pesq. Dr. Luís Sales Vasconcelos
(UFCG/CCT/UAEQ)
Examinador Interno



Profa. Dra. Marta Lígia Pereira da Silva
(UFERSA)
Examinador Externo



Pesq. Dr. Tellys Lins Almeida Barbosa
(Pesquisador Petrobras/UFU/FEQ)
Examinador Externo



Pesq. Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira
(Pesquisador Visitante PRH-ANP 36/UFBA)
Examinador Externo

BREVE CURRÍCULO DE PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO

Artigos publicados em periódicos:

BARROS, T. R. B.; **BARBOSA, T. S. B.**; RODRIGUES, M. G. F. Adsorption of reactive yellow BF-3R dye by CTABr modified zeolite NaY. Research, Society and Development, 2021. (ACEITO)

BARBOSA, T. S. B.; BARROS, T. R. B.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, D. P. A.; RODRIGUES, M. G. F. Oil removal from oil/water emulsion by Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8): A study of pH, and adsorption kinetic. Research, Society and Development, 2021. (ACEITO)

BARBOSA, T. S. B.; BARROS, T. R. B. BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F.; Green Synthesis for MCM-41 and SBA-15 Silica Using the Waste Mother Liquor. Silicon, v. 1, p. 1-11, 2021. DOI: 10.1007/s12633-021-01329-4

RODRIGUES, M. G. F.; **BARBOSA, T. S. B.**; BARROS, T. R. B.; LIMA, E. G.; BARBOSA, T. L. A.; LIMA, W. S. Síntese do catalisador Al-SBA-15 visando a obtenção do BioQuerosene de Aviação. Brazilian Journal of Animal and Environmental Research, v. 4, p. 1271-1278, 2021. DOI: 10.34188/bjaerv4n1-103

SILVA, F. M. N.; BARROS, T. R. B.; **BARBOSA, T. S. B.**; LIMA, E. G.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Expansibility of vermiculite (Santa Luzia, Brazil) irradiated with microwave. Cerâmica, v. 67, p. 230-235, 2021. DOI: 10.1590/0366-69132021673823110

FILHO, G. F. F. A.; ARAÚJO, A. B. F. S.; SILVA, L. R. B.; BARROS, T. R. B.; **BARBOSA, T. S. B.**; PAULA, G. M.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Valorization of solid waste (sugarcane bagasse ash) with applications in synthesis of zeolite NaA/Valorização de resíduos sólidos (cinza de bagaço de cana) com aplicações em síntese de zeólita NaA. Brazilian Journal of Development, v. 7, p. 58748-58763, 2021. DOI: 10.34117/bjdv7n6-324

PAULA, L. N. R.; PAULA, G. M.; BARROS, T. R. B.; **BARBOSA, T. S. B.**; CLERICUZI, G. Z.; SILVA, M. L. P.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. MCM-41 molecular sieve: Preparation and application for removal of yellow reactive dye. Brazilian Journal of Development, v. 7, p. 53032-53046, 2021. DOI: 10.34117/bjdv7n5-621

Capítulos de livros publicados:

BARROS, T.R. B.; **BARBOSA, T. S. B.**; RODRIGUES, M. G. F. Tratamento térmico e ácido do caulim visando o aumento do teor de sílica. In: Frederico Celestino Barbosa. (Org.). Pesquisa e Desenvolvimento: Um Olhar Sobre a Humanidade. 3ed. Piracanjuba - GO: Conhecimento Livre, 2021, v. 3, p. 299-311.

NOGUEIRA, A. C.; **BARBOSA, T. S. B.**; BARROS, T.R. B.; RODRIGUES, M. G. F. Caracterização e aplicação de argilas vermiculita e esmectita (verde lodo) na adsorção de corantes na indústria têxtil. Pesquisas multidisciplinares em ciências exatas. 1ed. Rio de Janeiro - RJ: Editora e-Publicar, 2021, p. 369-379.

NOGUEIRA, A. C.; BARROS, T.R. B.; **BARBOSA, T. S. B.**; RODRIGUES, M. G. F. Cinza da casca de arroz como fonte renovável para a produção de zeólita Y: Estabilidade térmica. Pesquisas multidisciplinares em ciências exatas. 1ed.: Editora e-Publicar, 2021, v. 1, p. 528-540.

BARBOSA, T. S. B.; BARROS, T. R. B.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Análise comparativa de diferentes argilas organofílicas no teste de Inchamento de Foster. In: Claudio Luis de Araújo Neto; Julio Cesar Bresolin Marinho; Weruska Brasileiro Ferreira. (Org.). Tecnologia, Investigação, Sustentabilidade e os desafios do Século XXI. 4ed. Realize: Campina Grande, v. 4, p. 100-116, 2019.

BARROS, T. R. B.; **BARBOSA, T. S. B.**; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Transesterificação do óleo de soja sobre catalisadores heterogêneos: influência do suporte. In: Claudio Luis de Araújo Neto; Julio Cesar Bresolin Marinho; Weruska Brasileiro Ferreira. (Org.). Tecnologia, Investigação, Sustentabilidade e os desafios do Século XXI. 4ed. Campina Grande: Realize, 2019, v. 4, p. 895-910.

Artigos publicados em Anais de Eventos:

FRANCA, J. A. M.; GALLINDO, A. A. S.; **BARBOSA, T. S. B.**; BARROS, T.R. B.; RODRIGUES, M. G. F. Utilização de biomassas para capacidade de adsorção de solventes orgânicos. In: IV Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e VI Workshop de Engenharia de Petróleo, 2021, Evento Online. Anais do IV CONEPETRO E VI WEPETRO. Campina Grande: Realizeeventos, 2021. v. 4.

FRANCA, J. A. M.; **BARBOSA, T. S. B.**; BARROS, T.R. B.; Barbosa, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Avaliação da capacidade de adsorção de zeólitas NaY: Rota verde e Rota convencional. In: IV Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e VI Workshop de Engenharia de Petróleo, 2021, Evento Online. Anais do IV CONEPETRO E VI WEPETRO. Campina Grande: Realizeeventos, 2021. v. 4.

LOPES, A. G. S.; **BARBOSA, T. S. B.**; BARROS, T.R. B.; RODRIGUES, M. G. F.; LIMA, E. G. Influência do tempo de reação na ativação ácida da vermiculita. In: Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências - CONAPESC, 2019, Campina Grande. Anais IV CONAPESC. Campina Grande: Realize, 2019. v. 1.

BARROS, T.R. B.; **BARBOSA, T. S. B.**; RODRIGUES, M. G. F. Tratamento térmico e ácido do caulim visando o aumento do teor de sílica. In: Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2019, Campina Grande. Anais IV CONAPESC. Campina Grande: Realize, 2019. v. 1.

RODRIGUES, M. G. F.; MARINHO, J. C.; **BARBOSA, T. S. B.**; BARROS, T. R. B.; BARBOSA, T. L. A.; LIMA, E. G. Síntese do catalisador Al-SBA-15 visando a obtenção do BioQuerosene de Aviação (BQA). In: I Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação, 2019, Natal. I Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação. São Paulo: Metallum, 2019. v. 1.

*A minha filha, Maria Heloísa;
ao meu esposo, Thiago Barbosa;
a minha mãe, Socorro Silva;
a minha sogra, Rosa Maria.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por permitir que mais essa etapa se concretize em minha vida. Ele guia meus passos, direciona meus caminhos e preenche meu coração de amor e muita fé.

A minha Avó, Josefa Flor (*in memoriam*), fundamental na minha essência e na minha construção.

A minha filha, Maria Heloísa, por ser minha força, por dar um grande sentido em minha vida, por ser minha alegria e minha maior motivação.

A meu esposo, Thiago Barbosa, por sempre acreditar em mim, por todo amor, compreensão, cumplicidade e companheirismo. Por nunca aceitar que eu desistisse e por sempre me apoiar e incentivar.

A minha mãe, Socorro Silva, por todo amor, carinho, cuidado e dedicação na minha educação e formação como pessoa.

A minha sogra e madrinha, Rosa Maria, por estar sempre presente de forma tão essencial em minha vida, por todo apoio, incentivo, preocupação, cuidado e carinho.

A minha orientadora, prof. Dra. Meiry Gláucia, pela confiança e credibilidade depositadas em mim. Por todos os ensinamentos, contribuições e direcionamentos fundamentais para o total desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas, alunos e pesquisadores do LABNOV, que contribuíram significativamente para a construção desse trabalho.

Aos professores e pesquisadores que participaram da banca examinadora, por todas as contribuições e sugestões que auxiliaram significativamente no aperfeiçoamento do presente trabalho.

Ao prof. Dr. José Nilton, e aos demais alunos do LIEP, por toda parceria.

A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), a Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), a Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química (PPGEQ) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

*“Eu posso ir muito além de onde estou
Vou nas asas do Senhor
O Teu amor é o que me conduz
Posso voar e subir sem me cansar
Ir pra frente sem me fatigar
Vou com asas, como águia
Pois confio no Senhor
Que me dar forças,
pra ser um vencedor!”*

Pe. Fábio de Melo

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo avaliar nanoadsorventes ZIF-8 e ZIF-67 na separação óleo/água emulsionado. Além disso, regenerar os nanoadsorventes utilizados na separação óleo/água, buscando determinar também o número de bateladas consecutivas suportadas. Para tal finalidade, os nanomateriais foram obtidos pelo método de síntese solvotérmico, sendo utilizados os metais zinco e cobalto, respectivamente, com o ligante orgânico 2-metilimidazol (IM) na presença de metanol. Os ZIFs foram caracterizados por uma combinação de técnicas, tais como, Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Adsorção Física de N₂, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Térmica (TG). Foram realizados testes de estabilidade química na presença da água, com temperatura de 25 °C, variando o tempo de 1 a 7 dias e estabilidade térmica em forno mufla na faixa de temperatura de 200 a 500 °C por 1 hora, com a finalidade de avaliar a resistência estrutural dos nanomateriais. Após esses testes foram realizadas análises de DRX. Em estudos batelada foram avaliadas a influência do pH, a evolução cinética e isotermas de equilíbrio. A regeneração foi realizada com etanol e os ZIFs foram reutilizados em três ciclos de adsorção. Diante dos resultados de DRX obtidos, as estruturas do ZIF-8 e ZIF-67 foram confirmadas. Pela análise textural das estruturas metalorgânicas ZIF-8 e ZIF-67 sintetizadas foram verificadas elevadas áreas superficiais específicas, 1033 e 1143 m²/g, respectivamente. As análises de MEV confirmaram a morfologia dos nanocristais corroborando com as demais análises de caracterização. Os testes de estabilidade química, utilizando água, confirmaram que apesar da dissolução da estrutura cristalina, não foi observada a obtenção da fase amorfa dos ZIFs, pois todos os picos característicos que formam a estrutura dos nanomateriais foram mantidos. As resistências térmicas dos nanomateriais encontradas foram 400 °C para o ZIF-8 e 300 °C, o ZIF-67, respectivamente. Os ensaios de remoção do óleo mostraram maior capacidade de adsorção em pH 7 (neutro) de 1064,4 mg/g para o ZIF-8 e de 1292,07 mg/g para o ZIF-67. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem e a isoterma de Langmuir se ajustaram aos dados experimentais. O processo de adsorção ocorreu espontaneamente e de natureza endotérmica com alta desordem da interface sólido-líquido. Os ZIFs regenerados adsorveram o óleo emulsionado no terceiro ciclo de remoção. Os espectros de IV dos ZIFs pós adsorção revelaram picos referentes ao óleo mineral, evidenciando a incorporação das moléculas de óleo nas superfícies dos ZIFs.

Palavras-chave: ZIF-8 e ZIF-67, nanocristais, emulsão O/A, adsorção, regeneração, reuso.

ABSTRACT

This work aimed to evaluate ZIF-8 and ZIF-67 nanoadsorbents in emulsified oil/water separation. In addition, regenerating the nanoadsorbents used in oil/water separation, also seeking to determine the number of consecutive batches supported by the nanoadsorbents. For this purpose, the nanomaterials were obtained by the solvothermal synthesis method, using the metals zinc and cobalt, respectively, with the organic ligand 2-methylimidazole (IM) in the presence of methanol. The ZIFs were characterized by a combination of techniques such as X-Ray Diffraction (XRD), Infrared (IR) Spectroscopy, Physical N₂ Adsorption, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Thermal Analysis (TG). Chemical stability tests were carried out in the presence of water, with a temperature of 25 °C, varying the time from 1 to 7 days and thermal stability in a muffle furnace in the temperature range of 200 to 500 °C for 1 hour, in order to evaluate the structural strength of nanomaterials. After these tests, XRD analyzes were performed. In batch studies, the influence of pH, kinetic evolution and equilibrium isotherms were evaluated. The regeneration was carried out with ethanol and the ZIFs were reused in three adsorption cycles. In view of the XRD results obtained, the structures of ZIF-8 and ZIF-67 were confirmed. The textural analysis of the synthesized ZIF-8 and ZIF-67 metalorganic structures showed high specific surface areas, 1033 and 1143 m²/g, respectively. The SEM analyzes confirmed the morphology of the nanocrystals corroborating the other characterization analyses. Chemical stability tests, using water, confirmed that despite the dissolution of the crystalline structure, the amorphous phase of the ZIFs was not obtained, as all the characteristic peaks that form the structure of the nanomaterials were maintained. The thermal resistances of nanomaterials found were 400 °C for ZIF-8 and 300 °C for ZIF-67, respectively. The oil removal tests showed greater adsorption capacity at pH 7 (neutral) of 1064.4 mg/g for ZIF-8 and 1292.07 mg/g for ZIF-67. The pseudo-second order kinetic model and the Langmuir isotherm fit the experimental data. The adsorption process occurred spontaneously and of an endothermic nature with high disorder of the solid-liquid interface. The regenerated ZIFs adsorbed the emulsified oil in the third removal cycle. The IR spectra of the ZIFs after adsorption revealed peaks referring to mineral oil, showing the incorporation of oil molecules on the surfaces of the ZIFs.

Keywords: ZIF-8 and ZIF-67, Nanocrystal, O/W emulsion, Adsorption, Regeneration, Reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Componentes da MOF-5 baseada na topologia de rede, montada a partir de combinações de SBUs.	26
Figura 2 – Ângulos de ligação das zeólitas e dos ZIFs.	31
Figura 3 – Estruturas de cristal representativas de ZIFs.....	31
Figura 4 – Mecanismo de formação dos ZIFs.	33
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura molecular tridimensional e do anel de seis membros do ZIF-8 e ZIF-67.....	34
Figura 6 – Evolução morfológica do cristal do ZIF-8 e ZIF-67.....	35
Figura 7 – Microscopia de uma emulsão (a) simples e (b) múltipla.	40
Figura 8 – Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção.	44
Figura 9 – Mecanismo proposto para adsorção de gotas de óleo pelo ZIF-8.....	48
Figura 10 – Diagrama com as etapas da preparação do ZIF-8.....	52
Figura 11 – Diagrama com as etapas da preparação do ZIF-67.....	53
Figura 12 – Nanomateriais inseridos no papel filtrante: (a) ZIF-67 (b) ZIF-8.....	56
Figura 13 – Representação esquemática dos testes da estabilidade química.	57
Figura 14 – Representação esquemática dos testes da estabilidade térmica.	58
Figura 15 – Espectro na região do infravermelho do óleo lubrificante – LUBRAX.	59
Figura 16 – Diagrama do preparo da emulsão.....	60
Figura 17 – Imagens obtidas por microscopia ótica de uma emulsão O/A.....	60
Figura 18 – Esquema dos ensaios para determinação da influência do pH.....	62
Figura 19 – Diagrama da regeneração e reciclabilidade dos nanoadsorventes.	65
Figura 20 – Difratoograma de raios-X do ZIF-8 sintetizado e simulado.	68
Figura 21 – Difratoograma de raios-X do ZIF-67 sintetizado e simulado.	69
Figura 22 – Espectro na região de infravermelho do ZIF-8.	72
Figura 23 – Espectro na região de infravermelho do ZIF-67.....	73
Figura 24 – Imagem obtida por MEV para o nanomaterial ZIF-8.....	74
Figura 25 – Imagem obtida por MEV para o nanomaterial ZIF-67.....	75
Figura 26 – Curva termogravimétrica do nanomaterial ZIF-8.....	76
Figura 27 – Curva termogravimétrica do nanomaterial ZIF-67.....	77
Figura 28 – Isoterma de adsorção-dessorção do ZIF-8 obtida pelo método de BET.....	78
Figura 29 – Isoterma de adsorção-dessorção do ZIF-67 obtida pelo método de BET.....	78

Figura 30 – Histograma e curva de distribuição granulométrica do ZIF-8.....	80
Figura 31 – Histograma e curva de distribuição granulométrica do ZIF-67.....	81
Figura 32 – Difratoograma de raios-X do ZIF-8 sintetizado; ZIF-8 (1 dia); ZIF-8 (3 dias); ZIF-8 (5 dias) e ZIF-8 (7 dias).....	83
Figura 33 – Difratoograma de raios-X do ZIF-67 sintetizado; ZIF-67 (1 dia); ZIF-67 (3 dias); ZIF-67 (5 dias) e ZIF-67 (7 dias).....	84
Figura 34 – Difratoograma de raios-X do ZIF-8; ZIF-8 (200 °C); ZIF-8 (300 °C); ZIF-8 (400 °C) e ZIF-8 (500 °C).....	86
Figura 35 – Difratoograma de raios-X do ZIF-67; ZIF-67 (200 °C); ZIF-67 (300 °C); ZIF-67 (400 °C) e ZIF-67 (500 °C).....	87
Figura 36 – Cinética de adsorção de óleo em ZIF-8 e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem e pseudo-segundo ordem.....	91
Figura 37 – Cinética de adsorção de óleo em ZIF-67 e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem e pseudo-segundo ordem.....	91
Figura 38 – Isotermas de adsorção do óleo usando ZIF-8 e ajustes não lineares: Langmuir e Freundlich.....	94
Figura 39 – Isotermas de adsorção do óleo usando ZIF-67 e ajustes não lineares: Langmuir e Freundlich.....	95
Figura 40 – ZIF-8 e ZIF-67 antes do ciclo 0 e após o ciclo 3.	98
Figura 41 – Eficiência na reutilização dos noanoadsorventes.....	99
Figura 42 – Difratoogramas de raios-X para o ZIF-8 antes e após a adsorção do óleo.	101
Figura 43 – Difratoogramas de raios-X para o ZIF-67 antes e após a adsorção do óleo.	102
Figura 44 – Espectros de IV para o ZIF-8 após a adsorção do óleo.....	103
Figura 45 – Espectros de IV para o ZIF-67 após a adsorção do óleo.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Trabalhos desenvolvidos no LABNOV com ZIFs.	23
Tabela 2 – Condições de sínteses e áreas superficiais encontradas.....	32
Tabela 3 – Classificação física de gotas de óleo nas águas residuais.	38
Tabela 4 – Classificação das isotermas.	44
Tabela 5 – Propriedades físicas do óleo lubrificante.	59
Tabela 6 – Concentração inicial real da emulsão em cada ciclo.	64
Tabela 7 – Parâmetros cristalográficos do ZIF-8.	70
Tabela 8 – Parâmetros cristalográficos do ZIF-67.	71
Tabela 9 – Parâmetros texturais dos ZIFs.....	79
Tabela 10 – Potencial Zeta das nanopartículas de ZIF-8 e ZIF-67.....	82
Tabela 11 – Capacidade de adsorção para vários solventes.	82
Tabela 12 – Capacidade de adsorção e percentual de remoção em diferentes pH.	88
Tabela 13 – Capacidade de adsorção no melhor pH de nanomateriais.	90
Tabela 14 – Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	92
Tabela 15 – Percentuais de remoção obtidos nas cinéticas de adsorção.	93
Tabela 16 – Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich.....	95
Tabela 17 – Capacidade de adsorção do ZIF-8 e ZIF-67 para cada ciclo de adsorção.	97
Tabela 18 – Regeneração e reutilização de nanomateriais utilizando como adsorvatos diferentes óleos.....	100

Lista de Abreviaturas e Siglas

ASTM F716-82	Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Absorbents
BET	Brunauer Emmett Teller
BJH	Barret Joyner Halenda
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CCDC	The Cambridge Crystallographic Data Centre
Dp	Distribuição de poros
DRX	Difração de Raios-X
DLS	Dispersão de Luz Dinâmica
Hmim	2-metilimidazol
EDS	Espectrômetro por Energia Dispersiva
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
IRMOF	Soreticular Metal Organic Frameworks
IV	Espectroscopia na região do Infravermelho
LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
LEA	Laboratório de Engenharia de Alimentos
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
MMOF	Microporous Metal Organic Frameworks
MIL	Metallic Intermetallic Laminate
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MeOH	Álcool Metílico
MOF	Metal Organic Frameworks
O/A	Óleo/Água
P.A.	Para Análise
PCPs	Polímeros de Coordenação Porosa
PCNs	Redes de Coordenação Porosa
pH	Potencial Hidrogeniônico
RCSR	Reticular Chemistry Structure Resource
RPF	Rare-earth Polymeric Frameworks
rpm	Rotação por minuto
SBU	Secondary Building Units
SOD	Sodalita

TG Análise Termogravimétrica
UFMG Universidade Federal de Campina Grande
UFRN Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UAEQ Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UV-Vis Ultravioleta-Visível
ZEISS Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo
ZMOF Zeolite like Metal Organic Frameworks
ZIF Zeolitic Imidazolate Frameworks

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	INOVAÇÃO E ORIGINALIDADE DO PRESENTE TRABALHO	23
3	OBJETIVOS	24
3.1	GERAL	24
3.2	ESPECÍFICOS	24
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
4.1	REDE METALORGÂNICA – MOF	26
4.1.1	Métodos de sínteses	28
4.1.2	Estruturas de Imidazolato Zeolítico – ZIFs	29
4.1.3	Nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67	33
4.2	EFLUENTES OLEOSOS	36
4.2.1	Emulsão	39
4.2.2	Tratamento das emulsões (Desmulsificação)	41
4.3	ADSORÇÃO	42
4.3.1	Isotermas de Adsorção	43
4.3.1.1	Isotermas de Adsorção para Gases	43
4.3.1.2	Isotermas de Adsorção para Líquidos.....	45
4.3.2	Cinética de Adsorção	46
4.3.3	Processo de Separação por Adsorção	47
4.3.3.1	Nanoadsorventes para Separação de Emulsão O/A	48
5	MATERIAIS E MÉTODOS	51
5.1	MATERIAIS.....	51
5.2	MÉTODOS	52
5.2.1	Sínteses dos Nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67	52
5.2.2	Caracterização dos Nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67	53
5.2.2.1	Difração de Raios X – DRX.....	53
5.2.2.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho – IV	54
5.2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	54
5.2.2.4	Análise Termogravimétrica – TG.....	55
5.2.2.5	Adsorção Física de Nitrogênio	55

5.2.2.6	Distribuição Granulométrica e Potencial Zeta	55
5.2.3	Testes da Capacidade de Adsorção em Solventes Orgânicos	55
5.2.4	Estabilidade dos Nanomateriais	56
5.2.4.1	Estabilidade Química.....	56
5.2.4.2	Estabilidade Térmica	57
5.2.5	Ensaio para remoção do óleo emulsionado	58
5.2.5.1	Preparação da Emulsão O/A.....	58
5.2.5.2	Estudo da Influência do pH da Emulsão	61
5.2.5.3	Cinética de Adsorção.....	62
5.2.5.4	Isotermas de Adsorção	63
5.2.5.5	Estudo do Potencial de Regeneração dos Nanoadsorventes	63
5.2.5.6	Estudo do Potencial de Reutilização dos Nanoadsorventes	64
5.2.5.7	Caracterização dos Nanoadsorventes Pós Adsorção/Regeneração	64
5.2.5.8	Determinação da Eficiência na Reutilização dos ZIFs.....	65
5.2.5.9	Determinação da Concentração do Óleo	65
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS ZIF-8 E ZIF-67.....	68
6.1.1	Difração de Raios X – DRX	68
6.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho – IV	71
6.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	73
6.1.4	Análise Termogravimétrica – TG	75
6.1.5	Análise Textural por Adsorção Física de Nitrogênio	77
6.1.6	Distribuição Granulométrica e Potencial Zeta	80
6.2	CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM SOLVENTES ORGÂNICOS	82
6.3	ESTABILIDADE DOS NANOMATERIAIS	83
6.3.1	Estabilidade Química	83
6.3.2	Estabilidade Térmica.....	85
6.4	ENSAIOS DE REMOÇÃO	88
6.4.1	Influência do pH.....	88
6.4.2	Cinética de Adsorção	90
6.4.3	Isotermas de Adsorção	94
6.4.4	Estudo do Potencial de Regeneração e Reutilização dos Nanoadsorventes	97
6.4.4.1	Caracterização dos Nanomateriais pós reutilização (Ciclo 3).....	101

7	CONCLUSÕES.....	106
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
	REFERÊNCIAS.....	109
	ANEXO A – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÓLEO NA EMULSÃO	125
	ANEXO B – MEDIÇÃO DO POTENCIAL ZETA DO ZIF-8.....	126
	ANEXO C – MEDIÇÃO DO POTENCIAL ZETA DO ZIF-67	127

A decorative border in a dark blue color, shaped like a scroll. It has a vertical bar on the left side and rounded, curled ends at the top and bottom. The text is centered within this scroll.

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Óleos e graxas contidos no fluxo de águas residuais (efluentes oleosos) é uma classe de poluentes de vários tipos de fontes que causam grande impacto ao meio ambiente (TIAN et al., 2019). A indústria de petróleo é grande responsável pela produção de grandes quantidades destes efluentes oleosos. Estima-se que a poluição total anual do petróleo apenas através do transporte de hidrocarbonetos de petróleo possa atingir até 10 milhões de toneladas (TAWALBEH et al., 2018). A concentração de águas residuais oleosas gerada por atividades industriais pode atingir 40.000 mg.L^{-1} (WAHI et al., 2013).

No Brasil, há leis que regem a preservação do meio ambiente, como a Resolução 430/11 do CONAMA, órgão ambiental que possui rígidos critérios em relação ao lançamento de efluentes. Assim, o nível máximo permitido para descarte de óleos minerais é 20 mg/L e para óleos vegetais 50 mg/L.

A fração livre do óleo é a mais fácil de tratar por técnicas físicas, como por separação por gravidade. No entanto, as emulsões ou gotículas de óleo dispersas na fase aquosa são mais difíceis de tratar devido à sua alta estabilidade (WAHI et al., 2013). Uma emulsão é um sistema coloidal em que uma fase (óleo ou água) é uniformemente dispersa em outra fase (água ou óleo) (ZHAN et al., 2019; LI et al., 2020).

Mesmo em concentrações muito baixas, o descarte indevido ou inevitável de emulsões oleosas diretamente no ecossistema aquático ocasiona a formação de uma camada superficial na água que é potencialmente prejudicial aos microrganismos e ao meio ambiente. Desta forma, a busca por tratamento destas emulsões é uma preocupação ambiental significativa (ZHOU et al., 2008; ALEGHANI et al., 2019).

Várias técnicas de separação de emulsão óleo/água O/A (também denominadas de desmulsificação) têm sido propostas, como separação por membrana (YANG et al., 2018b; ZUO et al., 2020), desestabilização química (ABEDI et al., 2019; CHIZAWA et al., 2019), eletrocoagulação (FADALI et al., 2018; KARHU et al., 2012), flotação (LU et al., 2019; MARUYAMA; SEKI; SATOH, 2012) e adsorção (DIRAKI et al., 2019; ELANCHEZHIAN; PRABHU; MEENAKSHI, 2018; FALLAH; ROBERTS, 2019; GAO et al., 2017; PACHATHU; PONNUSAMY; SRINIVASAN, 2016; YANG et al., 2019). Tendo em vista o custo e conveniência da operação, a adsorção é uma das técnicas mais comuns para desmulsificação (LIN; CHEN; PHATTARAPATTAMAWONG, 2016) e na remoção de poluentes orgânicos (AWAD et al., 2019).

A utilização do processo de adsorção como tecnologia para remoção de contaminantes destaca-se especialmente devido à alta variedade de materiais adsorventes que podem ser aplicados. Desde 1995, uma nova classe de materiais porosos denominados MOFs (Metal Organic Frameworks) é desenvolvida e cada vez mais explorada em vários campos (LIN; CHEN; PHATTARAPATTAMAWONG, 2016).

Os MOFs são construídos por íons metálicos ligados entre si e ligantes orgânicos por meio de fortes ligações de coordenação. Eles atraíram amplo interesse devido ao alto volume de poros, porosidade regular, alta área superficial, estrutura cristalina aberta e presença de grupos orgânicos ajustáveis que podem modular facilmente o tamanho dos poros (GHAFFAR et al., 2019). A porosidade é uma consequência de longos ligantes orgânicos que conferem grande espaço de armazenamento e inúmeros sítios de adsorção dentro dos MOFs (SHARMIN; ZAFAR, 2016).

Na adsorção de óleo em água, os MOF e os ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) atraem atenção especial devido a suas características hidrofóbicas e por não necessitarem de modificação em sua estrutura para aplicação. Os MOFs podem interagir com adsorbatos através de vários mecanismos, por exemplo com interação eletrostática, interação ácido-base, ligação de hidrogênio e interação hidrofóbica, tornando os MOFs um material promissor para aplicações em várias áreas relacionadas à adsorção (LIN; CHEN; PHATTARAPATTAMAWONG, 2016).

Entre estes vários tipos existentes, os ZIFs representam um subconjunto exclusivo dos MOFs. Entre a família ZIF, o ZIF-8 é construído com o Zn^{2+} em ponte tetraédrica com unidades de 2 metil-imidazol (CHEN et al., 2014). Quando o Zn é substituído pelo Co na estrutura, tem-se o ZIF-67. Esses ZIFs exibem isoestruturas e são bem relatados na literatura (FURUKAWA et al., 2013; GROSS; SHERMAN; VAJO, 2012; PAYRA et al., 2019; SON; RYU; KIM, 2020).

Segundo Sann et al. 2018 os ZIFs exibem forte hidrofobicidade e grandes propriedades superoleofílicas, o que oferece a possibilidade de remover rapidamente óleos ou solventes orgânicos da superfície da água. Como também, possui excepcional estabilidade química e térmica que favorece a reciclagem e reutilização na separação de óleo em água.

2 INOVAÇÃO E ORIGINALIDADE DO PRESENTE TRABALHO

Dentre as diversas pesquisas realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABVNOV), alguns envolvem a preparação, caracterização e aplicação de ZIFs, descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Trabalhos desenvolvidos no LABNOV com ZIFs.

Nanomaterial	Método de síntese	Temperatura (°C)/ tempo (h)	Aplicação	Referências
ZIF-8	sovoltérmico	25/ 2	Membrana	(BARBOSA 2019)
ZIF-8	sovoltérmico	25/ 2	Adsorção de óleo	(RODRIGUES 2019)
ZIF-Zni	sovoltérmico	25/ 2	Adsorção de óleo	(TOMAZ 2020)
ZIF-8 e ZIF-67	sovoltérmico	25/ 2	Adsorção de óleo: cinética, isotermas, estabilidade regeneração e reuso	Este trabalho

Fonte: Própria (2021).

Essa tese consiste em dar continuidade a linha de pesquisa do LABNOV e a contribuição será através da investigação da estabilidade química e térmica dos nanomateriais (ZIF-8 e ZIF-67). Na literatura não se tem conhecimento de estudos comparativos entre o ZIF-8 e ZIF-67 na adsorção de óleo envolvendo diversos fatores tais como: pH, variação do tempo e da concentração inicial da emulsão. O estudo da regeneração e reciclabilidade dos nanomateriais, apresenta total relevância e contribuição para questões ambientais, uma vez que se avalia a possibilidade de reutilização de materiais adsorventes, evitando assim, a eliminação de resíduos contaminados. Além de indicar o potencial para utilizar os nanomateriais em processos industriais de desmulsificação.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Desenvolver por meio de síntese solvotérmica os nanomateriais (ZIF-8 e ZIF-67), determinar as estabilidades química e térmica, avaliar a capacidade de adsorção de óleo em emulsões óleo/água (O/A), a regeneração e reutilização em novos ciclos.

3.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar os nanomateriais: ZIF-8 e ZIF-67, utilizando o método solvotérmico.
- Caracterizar os nanoadsorventes (ZIF-8 e ZIF-67) por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX); Espectroscopia na região do infravermelho (IV); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Análise termogravimétrica (TG); Adsorção Física de N₂ e Potencial Zeta.
- Realizar testes de estabilidade química utilizando água a temperatura de 25 °C num intervalo de 1 a 7 dias.
- Realizar testes de estabilidade térmica variando a temperatura entre 200 a 500 °C.
- Determinar a capacidade de adsorção dos nanomateriais com solventes orgânicos: querosene, gasolina e diesel.
- Estudar a influência do pH inicial da emulsão O/A no processo de adsorção.
- Determinar a cinética de adsorção dos ZIFs com emulsão O/A e ajustar aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda-ordem.
- Utilizar modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich a partir da construção de isotermas de adsorção, mediante ajuste aos dados experimentais para representar o equilíbrio de adsorção.
- Realizar ciclos de regeneração com etanol/reutilização dos nanoadsorventes (ZIF-8 e ZIF-67) em sistema batelada.
- Caracterizar os nanoadsorventes (ZIF-8 e ZIF-67) após adsorção por difração de raios X e Espectroscopia na região do infravermelho.

A decorative frame resembling a scroll, with a vertical bar on the left side and a small circular flourish at the top right corner. The text is centered within the frame.

CAPÍTULO 4
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

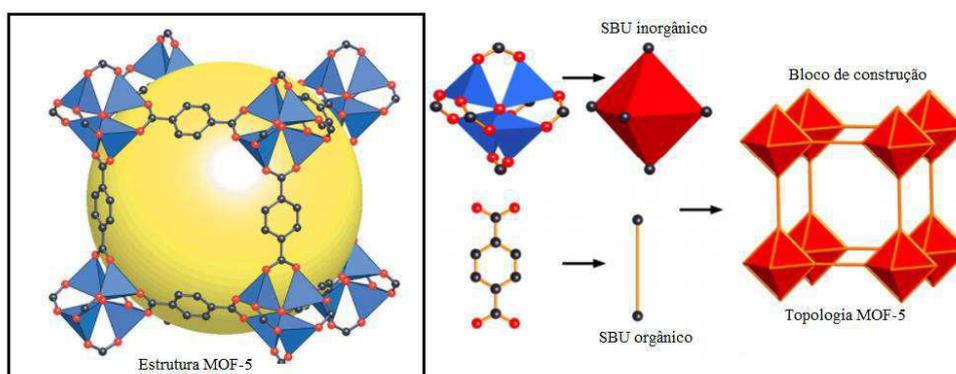
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 REDE METALORGÂNICA – MOF

Materiais porosos que resultam da reação entre espécies orgânicas e inorgânicas recebem a definição de *Sólidos Porosos Híbridos*. Nas primeiras estruturas híbridas, a parte inorgânica continha poliedros isolados ou pequenos aglomerados, como na química de coordenação. Por esse motivo, esses sólidos foram inicialmente rotulados como polímeros de coordenação. No entanto, foi demonstrado que esses sólidos híbridos poderiam possuir partes inorgânicas com uma dimensionalidade maior, originando cadeias (1D), camadas (2D) e até estruturas inorgânicas (3D). O termo mais geral Estruturas Metal Orgânicas (ou MOFs) foi então introduzido com alguns acrônimos derivados (MMOFs, PCPs, PCNs, etc) para identificar algumas especificidades da série correspondente (FÉREY, 2008).

Estruturas metal-orgânicas, ou MOFs, surgiram como uma classe extensa de materiais cristalinos com alta porosidade (até 90% do volume livre) e grandes áreas de superfície interna, estendendo-se além de 5.000 m²/g (WAGNER et al., 2021). As estruturas MOF têm dois componentes principais: os ligantes orgânicos e os centros metálicos. Os dois componentes principais são conectados entre si por ligações de coordenação, juntamente com outras interações intermoleculares, para formar uma rede com uma topologia definida, como mostrado na Figura 1 (BATTEN et al., 2013; DERIA et al., 2014; LEE; KIM; AHN, 2013; QIU; ZHU, 2009; SAFAEI et al., 2019; ZHOU; KITAGAWA, 2014).

Figura 1 – Componentes da MOF-5 baseada na topologia de rede, montada a partir de combinações de SBUs.



Fonte: Adptada de Li et al., (2014).

O conceito de unidades secundárias de construção (SBUs - Secondary Building Units), que se originaram das zeólitas (aluminossilicatos cristalinos e microporosos que podem ser

naturais ou sintéticos), é adotado para ilustrar as informações estruturais e topológicas dos MOFs. Os ligantes orgânicos podem ser considerados como SBU orgânico, que atuam como “estruturas” que se ligam aos centros metálicos, considerados como SBU inorgânicos, que por sua vez atuam como “juntas” na arquitetura MOF resultante (YAGHI et al., 2003).

O desenvolvimento posterior da química dos MOFs levou à compreensão de que os materiais cristalinos podem ser montados a partir de *clusters* (aglomerados) moleculares bem definidos (em vez de átomos individuais) de formas geométricas simples (SBUs). Assim, o que se desejava era uma teoria e prática de síntese em que os *clusters* fossem abstraídos como formas de triângulos, quadrados, tetraedros e octaedros ligados em estruturas periódicas (LI et al., 2014). Estas estruturas com base em tais SBUs foi demonstrado pela primeira vez no MOF-2 e no MOF-5 (LI et al., 1999) (Figura 1). Os princípios de design empregados indicam que os SBUs têm propriedades geométricas intrínsecas que facilitam o design da rede e possibilitam uma análise das interações (FREM et al., 2018).

Assim, dependendo da geometria e conectividade dos blocos de construção, as MOFs sintetizadas apresentarão topologias básicas simples. Existem imensas estruturas possíveis para cada forma geométrica, por exemplo, mais de 100 topologias diferentes são possíveis para ligar blocos de construção tetraédricos em estruturas com apenas um ligante. Quando estes ligantes orgânicos e centros metálicos são alterados, diferentes estruturas de MOFs serão obtidas. Portanto, teoricamente, existem números infinitos de possíveis estruturas de MOFs (O'KEEFFE, 2009). A partir de dados topológicos coletados, as redes mais comuns, que se espera formar com diferentes formas geométricas, podem ser identificadas através da base de dados RCSR (FREM et al., 2018; YAGHI et al., 2003).

Uma das principais características dos MOFs como materiais é a diversidade dos íons metálicos que podem estar presentes na composição (Fe, Co, Mn, Ni, Cu), bem como a variedade na estrutura dos ligantes orgânicos que são tipicamente ligantes di-, tri- ou tetradendados e contêm C, H, O, N, S (CANDIA-ONFRAY et al., 2021; DHAKSHINAMOORTHY; GARCIA, 2012) e que desempenham um papel fundamental em suas aplicações. Os MOFs possuem inúmeras aplicações em potencial, incluindo adsorção/armazenamento de dióxido de carbono, armazenamento de hidrogênio, adsorção de vapores, separação de produtos químicos, administração de medicamentos/ biomedicina, polimerização, magnetismo, catálise, luminescência e assim por diante. (KHAN; HASAN; JHUNG, 2013; NADAR et al., 2019).

4.1.1 Métodos de sínteses

A síntese dos MOFs ocorre pela mistura de soluções, que precisam conter o *cluster* ou íon metálico e a molécula orgânica. O objetivo principal da síntese é obter cristais únicos de alta qualidade para análise estrutural. Normalmente, isso é realizado por precipitação do produto de uma solução de precursores. Mudanças sutis na concentração, polaridade do solvente, pH ou temperatura levam a cristais de qualidade inferior, rendimentos reduzidos ou a formação de fases inteiramente novas (ROWSSELL; YAGHI, 2004).

A obtenção dos MOFs pode ocorrer à temperatura ambiente, bem como a elevadas temperaturas, através de diferentes métodos. Vários métodos são realizados como síntese hidrotérmica, solvotérmica, por difusão lenta, livre de solvente (mecanoquímica), eletroquímica, assistida por microondas (AL AMERY et al., 2020; QIU; ZHU, 2009):

- Difusão lenta: nesse método a mistura reacional é mantida num sistema aberto à temperatura ambiente. A evaporação lenta de soluções saturadas permite o crescimento dos cristais. O tempo de síntese varia de semanas a meses, no entanto este método mostra-se bastante eficiente para produzir materiais altamente cristalinos (INOUE et al., 2018).
- Hidrotérmico ou Solvotérmico: estes métodos são utilizados nas sínteses de materiais porosos, como zeólitas e óxidos de metal, mas foram adaptados para as sínteses de MOFs. O termo "hidrotérmico" significa qualquer reação química homogênea ou heterogênea na presença de água a uma temperatura acima do ponto de ebulição e a uma pressão maior que 1 atm (DUAN et al., 2011). Enquanto o solvotérmico indica a reação química que ocorre na presença de um solvente orgânico como o dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano(THF), Metanol (MeOH), etc (AL AMERY et al., 2020).
- Eletroquímica: este método usa um eletrodo para gerar os íons de metal, imergindo o eletrodo em uma solução do ligante incluindo um material eletrolítico. Depois de aplicar uma tensão definida, os íons de metal são produzidos ao redor da superfície do eletrodo e, em seguida, reagem diretamente com os ligantes desprotonados na solução para formar as moléculas de MOF perto da superfície do eletrodo (PIRZADEH et al., 2018).

- Microondas: o princípio deste método é construir a interação de ondas eletromagnéticas com cargas elétricas móveis na solução (solvente polar, íons metálicos, ligante orgânico desprotonado). Cristais de MOFs são formados muito rapidamente, dentro de um minuto, a partir da mistura inicial sob irradiação em temperaturas entre 423 e 493 K (JHUNG et al., 2006).
- Sonoquímica: este método geralmente usa a energia do ultrassom (faixa: 20 a 1.000 kHz) para acelerar a reação entre o metal e o ligante orgânico (SAFARIFARD; MORSALI, 2015). A morfologia, tamanho do cristal e o rendimento depende essencialmente do tempo de reação e da concentração inicial dos precursores. Um aumento no tempo de reação leva a um aumento nas dimensões e no rendimento do cristal MOF. O tamanho do cristal depende diretamente das concentrações iniciais dos precursores (TEHRANI et al., 2015).

Após comprovação de novas estruturas de MOFs, cada material apresentará um prefixo de três letras indicando a origem geográfica, constituição molecular, empresa ou instituição envolvida em sua síntese, seguido de um número. Por exemplo, MOFs sintetizados por G. Férey e colaboradores recebem o prefixo MIL (FÉREY, 2008), outros exemplos: HKUST que foram desenvolvidos na universidade de Hong Kong; RPF são MOFs baseados em metais lantanídeos; IRMOF com a mesma topologia de rede; ZMOF e ZIF receberam esta nomenclatura devido à sua topologia ser igual a das zeólitas (PHAN et al., 2010).

4.1.2 Estruturas de Imidazolato Zeolítico – ZIFs

Os ZIFs representam uma subfamília de rápido desenvolvimento dos MOFs e que exibem características como alta porosidade, excelente estabilidade mecânica, propriedades de superfície ajustáveis, propriedades químicas excepcionais (alta resistência à água alcalina e solventes orgânicos devido às fortes ligações metal-nitrogênio) e alta estabilidade térmica (CHEN et al., 2016). A combinação destas características distingue os ZIFs de muitos outros MOFs (KANETI et al., 2017).

A maioria das estruturas dos ZIFs são materiais microporosos que possuem uma grande cavidade conectada a pequenas janelas. O tamanho dos poros, tipo de íon metálico, grupos funcionais e ligantes podem influenciar o desempenho do ZIF. A densidade dos ZIFs é geralmente 1/8 da densidade de uma zeólita de silicato, uma vez que em uma estrutura de IM

contendo zinco (II), a distância Zn-Zn é maior do que a distância Si-Si no silicato. Portanto, os ZIFs são mais abertos e têm maior inclinação para funcionalizar seus poros (BANERJEE et al., 2008).

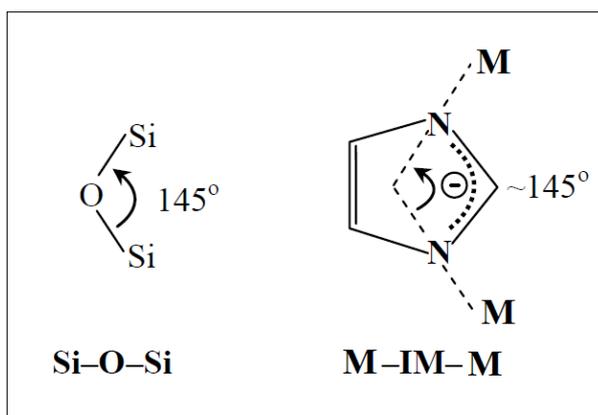
Também são relatados na literatura a síntese de estruturas mesoporosas de imidazolato zeolítico, ZIF-95 e ZIF-100. As estruturas de ZIF-95 são construídas a partir de todos os átomos de Zn tetraédricos ligados através de átomos N de 5-clorobenzimidazol para formar uma estrutura neutra com dois tipos de abertura (diâmetro menor $25,1 \times 14,3 \text{ \AA}$ e diâmetro maior $30,1 \times 20,0 \text{ \AA}$), enquanto ZIF-100 mostrou uma estrutura complexa, onde um átomo de Zn era apenas tri-coordenado por ligantes de imidazolato com um diâmetro externo e interno de $67,2$ e $35,6 \text{ \AA}$, respectivamente (BHATTACHARJEE et al., 2014; WANG et al., 2008).

Estas características dos ZIFs os transformaram em materiais promissores para serem aplicados em diferentes áreas, incluindo adsorção e separação, dispositivos elétricos, distribuição de drogas e catalisadores. (MIRQASEMI; HOMAYOONFAL; REZAKAZEMI, 2020).

Estruturalmente, os ZIFs são tridimensionais com topologias tetraédricas, que são construídas por cátions metálicos divalentes (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) conectados por ânions imidazolato e, ou seus derivados (imidazol, 2-metilimidazol, benzimidazol) em estruturas que normalmente possuem uma topologia semelhantes as zeólitas (PARK et al., 2006; MELGAR; KIM; OTHMAN, 2015; BHATTACHARJEE et al., 2014). Os ZIFs apresentam condições suaves de síntese em comparação com a síntese das zeólitas, em que são necessárias altas temperaturas (PAYRA et al., 2019). Além de que, são mais versáteis em suas propriedades do que as zeólitas porque vários substituintes funcionais podem ser introduzidos no ligante imidazolato orgânico (SPRINGER et al., 2014).

A analogia da estrutura ZIF com uma estrutura zeolítica é devido a substituição do oxigênio nas zeólitas por unidades do ligante orgânico imidazolato (IM). ZIFs contêm M-IM-M como uma unidade de construção primária, onde M se refere a íons de metal de transição tetraédricos que são coordenados com átomos de nitrogênio, e ajudam a formar poros nanométricos cujo diâmetro depende do metal de transição empregado (VENNA; JASINSKI; CARREON, 2010). O ângulo de M-IM-M é próximo a 145° , que é semelhante ao ângulo de Si-O-Si nas estruturas das zeólitas, como mostra a Figura 2. (BANERJEE et al., 2008; NORDIN et al., 2014; PARK et al., 2006).

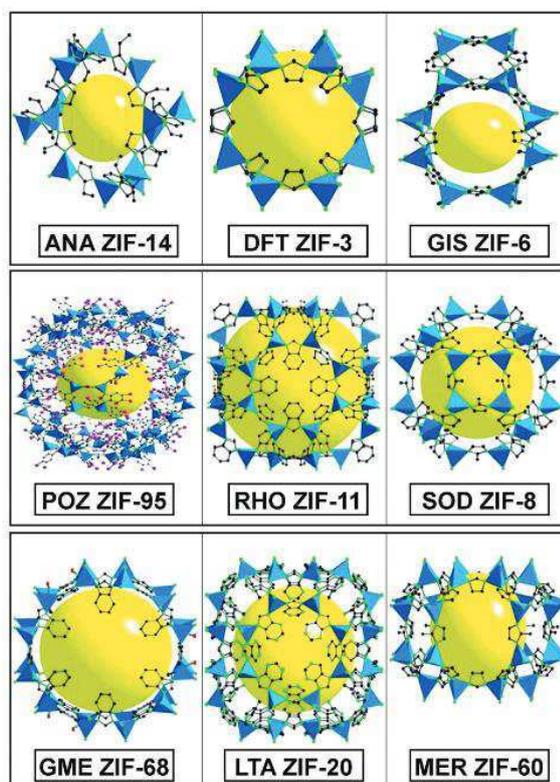
Figura 2 – Ângulos de ligação das zeólitas e dos ZIFs.



Fonte: Moh (2012).

Alguns ZIFs representativos com estruturas zeolíticas são mostrados na Figura 3, em que as três primeiras letras maiúsculas em cada exemplo representam o código da estrutura da zeólita. (KANETI et al., 2017).

Figura 3 – Estruturas de cristal representativas de ZIFs.



Fonte: kaneti et al., (2017).

Nos últimos anos, várias rotas químicas para a produção de ZIFs em nanoescala foram desenvolvidas com sucesso. Os métodos incluem síntese em orgânicos – solvotérmico (CRAVILLON et al., 2009) e meios aquosos hidrotérmico (PAN et al., 2011), incluindo uso de aditivos como moduladores de coordenação, surfactantes, copolímeros, entre outros (SPRINGER et al., 2014). Os solventes orgânicos mais aplicados, são N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), N-metilpirrolidinona, metanol e solventes mistos, como DMF/metanol (CHEN et al., 2014).

Alguns exemplos de solventes empregados em diferentes condições de síntese, para o método solvotérmico ou hidrotérmico, são listados na Tabela 2, assim como a área superficial (S_{BET}) obtida de cada ZIF sintetizado.

Tabela 2 – Condições de sínteses e áreas superficiais encontradas.

Método de Síntese	Condição de Síntese			S_{BET} (m ² /g)	Referência
	Solvente	Temperatura	Tempo		
Solvotérmico/ Hidrotérmico	DMF	140 °C	24 h	1947	Park et al., 2006
	DMF	140 °C	24 h	1370	Lee et al., 2015
	Metanol	25 °C	24 h	1549	Lee et al., 2015
	Metanol	RT*	1h	962	Cravillon et al., 2009
	Metanol	RT	1 h	1710	Thompson et al., 2012
	Metanol	70 °C	15 min	1652,9	Fu; Yang; Yan, 2013
	H ₂ O	RT	5 min	1079	Pan et al., 2011

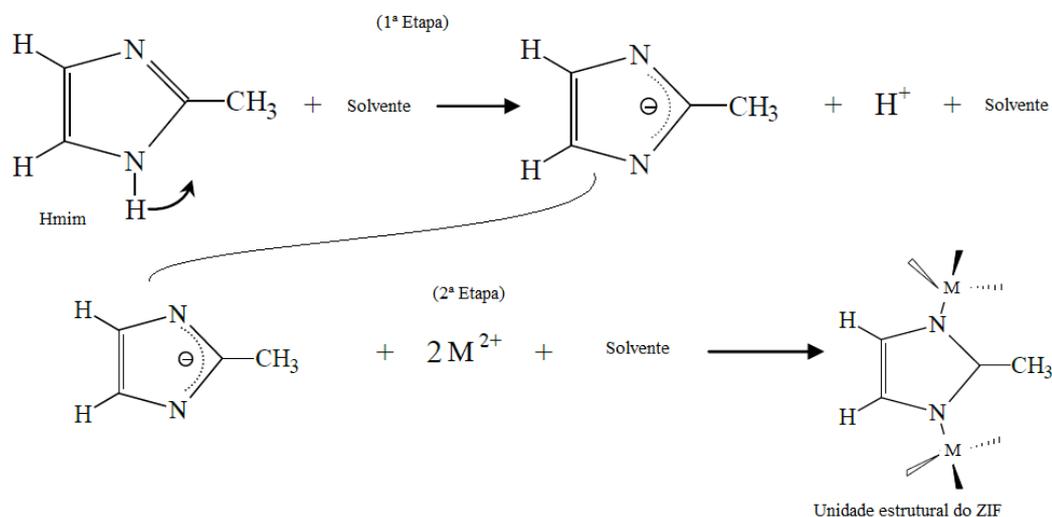
RT* = *Room-Temperature* (Temperatura ambiente)

Fonte: Própria (2021).

Um mecanismo geral para formação do ZIF na presença de solvente partindo de uma molécula do 2-metilimidazol (Hmim), foi descrito na Figura 4. Na primeira etapa de síntese, observa-se a desprotonação do (Hmim), que se dissolve na presença do solvente e sofre a perda de um íon próton (H⁺) para a formação do ânion de imidazol (KENYOTHA et al., 2020; ÖZTÜRK; FILEZ; WECKHUYSEN, 2017).

Em etapa seguinte, o átomo de nitrogênio presente no ânion do imidazol, que sofre ressonância, une-se com o íon metálico de transição divalente ($2M^{2+}$) solvatados por meio de ligação coordenada, formando a unidade de construção (aglomerado) do ZIF (MOH, 2012).

Figura 4 – Mecanismo de formação dos ZIFs.



Fonte: Adaptado de Moh (2012).

Após este estágio, é possível que o aglomerado se torne insolúvel e os depósitos do solvente cresçam para formar o cristal de ZIF sob condições de supersaturação adequadas, ou o aglomerado permaneça suspenso na solução mãe e então se forma cristal de ZIF que se deposita na solução mãe em certas condições de supersaturação (MOH, 2012).

ZIFs também podem ser preparados por métodos de síntese alternativos, tais como microondas, sonoquímica, mecanoquímica, conversão seca-gel, à base de óxido/hidróxido livre de solvente, microfluídico e métodos eletroquímicos (BHATTACHARJEE et al., 2014).

Entre os diversos materiais ZIFs, o ZIF-8 é construído com o Zn^{2+} em ponte tetraédrica com unidades de 2 metil-imidazol (CHEN et al., 2014). Quando o Zn é substituído pelo Co na estrutura, tem-se o ZIF-67. Esses ZIFs exibem isoestruturas e são bem relatados na literatura (FURUKAWA et al., 2013; GROSS; SHERMAN; VAJO, 2012; PAYRA et al., 2019; SON; RYU; KIM, 2020).

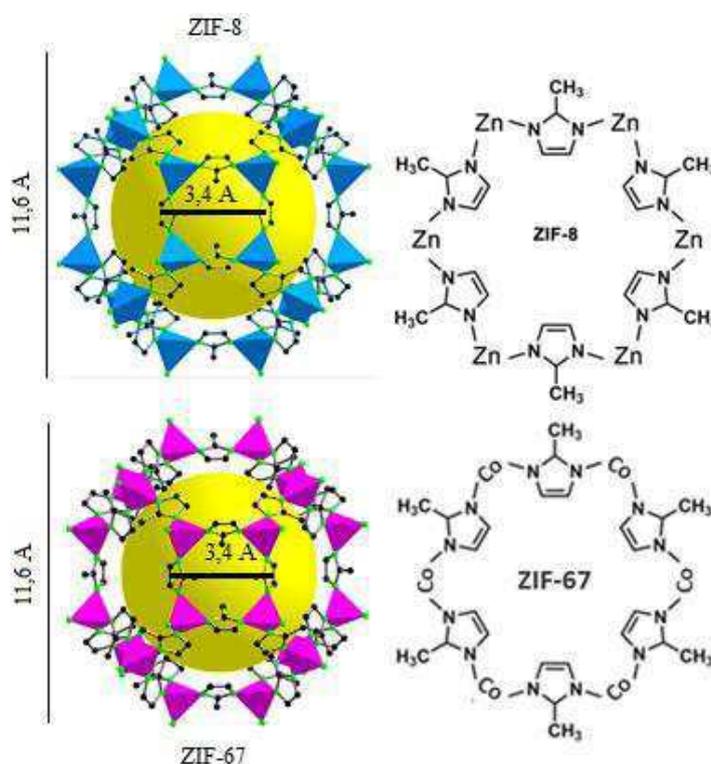
4.1.3 Nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67

O ZIF-8 [$Zn(C_4H_5N_2)_2$] é uma estrutura tetraédrica formada por íons zinco e ligantes imidazolato com topologia zeolítica sodalita (SOD), sendo o ZIF mais extensivamente estudado

(WU; ZHOU; YILDIRIM, 2007). Possui alta estabilidade térmica (550 °C em N₂), grande área de superfície (BET: 1630–1700 m²/g), e alta resistência química a vários solventes (SCHEJN et al., 2014). O ZIF-67 [Co(C₄H₅N₂)₂] é uma estrutura à base de cobalto exibindo topologia SOD, similar ao ZIF-8, ou seja, é uma isoestrutura do ZIF-8 diferenciando no metal de transição (FENG; CARREON, 2015; ZHONG; LIU; ZHANG, 2018; YANG et al., 2014; QIAN; SUN; QIN, 2012).

As estruturas moleculares possuem grandes cavidades de 11,6 Å (1,16 nm), englobadas por uma pequena janela de anel de seis membros formando pequenas aberturas de poros pequenos de 3,4 Å (0,34 nm) calculados a partir da estrutura cristalográfica, indicado na Figura 5 (CHEN et al., 2014).

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura molecular tridimensional e do anel de seis membros do ZIF-8 e ZIF-67.



Fonte: Adaptada de Park et al., (2006) e Zhang et al., (2018).

Os cristais de ZIF-8 e de ZIF-67 são geralmente obtidos por síntese com solventes orgânicos usando métodos convencionais para aquecimento ou à temperatura ambiente. O grupo de Park (2006) relatou pela primeira vez a síntese de cristais de ZIF-8 em dimetilformamida (DMF) usando um método de síntese solvotérmica com aquecimento a 140 °C por 24 h (Tabela 2). No entanto, o solvente DMF ficou preso dentro dos espaços dos poros

porque a molécula orgânica hóspede era maior do que a abertura da janela do anel da estrutura. O grupo de Cravillon (2009) teve sucesso na preparação de cristais de ZIF-8 à temperatura ambiente, substituindo o solvente DMF por metanol. O metanol apresenta um diâmetro cinético menor do que o DMF e, portanto, pode ser removido mais facilmente da rede de poros (KIDA et al., 2013).

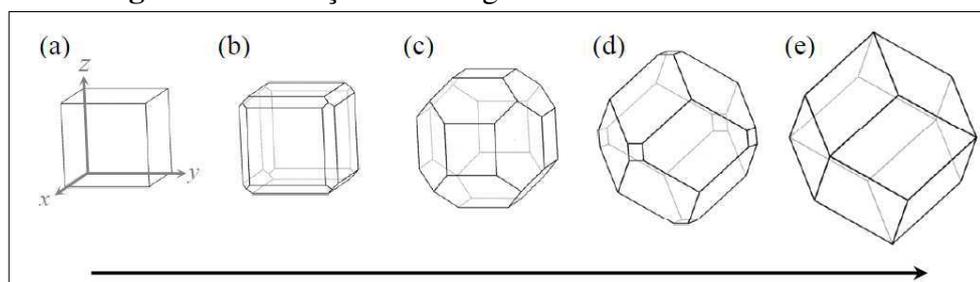
Alguns pesquisadores como Pan (2011) e Gross (2012) obtiveram sucesso na formação do ZIF-8 em síntese hidrotérmica, no entanto, a formação do ZIF-8 em meio aquoso causa maior consumo de produtos químicos (SZE LAI et al., 2016). A razão molar Zn^{+2} /Imidazol na síntese hidrotérmica passa a ser de 20 até 100 vezes maior (KIDA et al., 2013).

Xia et al., (2014) preparou cristais de ZIF-67 a partir de síntese solvotérmica, utilizando metanol, na temperatura de 60 °C por 12 min de agitação e mantida por 20h. O produto sólido foi separado por centrifugação e lavado com metanol três vezes, seguido de secagem a vácuo a 150 °C por 8 h. Com essa metodologia foi obtido partículas de ZIF-67 com 800 nm de tamanho. Com a redução da temperatura de 60 para 25 °C, com a mesma metodologia, foram obtidas partículas de ZIF-67 com 300 nm.

Assim, a variação dos parâmetros sintéticos, incluindo solvente, concentração e razão molar de reagentes, temperatura e duração, pode afetar significativamente o tamanho dos cristais. O controle da forma e o tamanho das nanopartículas de ZIF pode não apenas fornecer uma compreensão fundamental dos mecanismos de cristalização, mas também pode melhorar o controle estrutural e morfológico na síntese desses materiais (SCHEJN et al., 2014).

A evolução morfológica do ZIF-8 e ZIF-67 é ilustrada na Figura 6. A morfologia do estágio inicial é cúbica (a); antes de crescer rapidamente e formar um cubo com aresta truncada (b); seguido por um dodecaedro rômbo truncado com facetas, com orientação do plano cristalino (100) e (110), expressas também no próximo estágio (c e d) e por fim um dodecaedro rômbo em plano (110) com facetas expressas no estágio final (MOH, 2012).

Figura 6 – Evolução morfológica do cristal do ZIF-8 e ZIF-67.



Fonte: Adaptado de Moh (2012).

Diferentes morfologias de ZIF-8 foram extensivamente estudadas via método solvotérmico. Por exemplo, nanopartículas ZIF-8 poliédricas, esféricas e romboédricas com diferentes tamanhos médios (50, 70 e 150 nm) usando metanol como solvente foram sintetizadas com sucesso (SÁNCHEZ-LAÍNEZ et al., 2016). Lee et al., (2015) obteve diferentes tamanhos de partículas de várias amostras de ZIF-8 preparadas usando diferentes métodos de síntese. Cravillon et al., (2009) produziu nanocristais com 50 nm de tamanho com alto rendimento com tempos curtos, à pressão atmosférica e temperatura de 25 °C, utilizando metanol como solvente.

4.2 EFLUENTES OLEOSOS

A poluição ambiental é umas das grandes questões mais problemáticas do mundo. Os diversos tipos de poluentes eliminados no meio ambiente podem estar presentes no ar, minerais, água e solo. Geralmente se originam da combustão, de reações químicas ou de efluentes de materiais tóxicos (ABEDI et al., 2013).

Óleos e graxas contidos no fluxo de águas residuais (comumente conhecidos como efluentes oleosos) é uma classe de poluentes generalizados que causam grande impacto no meio ambiente (TIAN et al., 2019). Derramamentos de óleo no oceano, nos rios e na terra (via escoamento para drenos e cursos d'água) podem ser catastróficos para os ecossistemas. Além de serem tóxicas, as águas residuais oleosas contêm hidrocarbonetos de petróleo, fenóis e hidrocarbonetos poli aromáticos que podem retardar o crescimento de animais e plantas. Quanto aos seres humanos, esses poluentes geram riscos de mutações e cânceres (ISMAIL et al., 2020).

Alguns acidentes que ocorrem no mundo contribuem com a contaminação ambiental por poluentes orgânicos, por exemplo o derramamento de óleo Deepwater Horizon, o maior derramamento de óleo da história (por 85 dias entre 689 e 697 milhões de toneladas de petróleo bruto foram despejados no Golfo do México no ano 2010). Existem muitos outros exemplos de derramamento que envolvem ruptura de dutos mecânicos ou estão relacionados à corrosão ou de transportes marítimos (ANGELOVA et al., 2011).

Outras principais fontes desses poluentes incluem as indústrias de acabamento de metais, processamentos de alimentos e processamento petroquímico (ISMAIL et al., 2020):

- As águas residuais oleosas da metalurgia resultam da fabricação de peças de metal em materiais que vão do alumínio ao aço. Óleos de corte, resfriamento e lubrificação são

frequentemente aplicados no processo para servir como interface entre ferramentas e peças de trabalho. Esses fluidos geralmente não consistem em óleos puros, mas em emulsões óleo em água que combinam as propriedades de ambos os líquidos sob a ação estabilizadora de um surfactante. Além disso, quando gastos, os próprios fluidos diluídos de usinagem consistem em águas residuais na forma emulsificada com concentrações de óleos que podem chegar a dezenas de gramas por litro (PINTOR et al., 2016).

- As águas residuais oleosas do processamento de alimentos derivam da transformação de produtos animais e vegetais: Operações de abate e limpeza no processamento de carnes; Extração de óleos vegetais, por exemplo: o efluente do moinho de óleo de palma (POME) é uma preocupação crescente no sul da Ásia, assim como, os moinhos de azeite nos países mediterrâneos (MICHAEL et al., 2014); Refino de óleos vegetais de diferentes origens, por exemplo, girassol, semente de algodão, soja e colza (PANDEY et al., 2003).
- Segundo Tawalbeh et al., (2018) a indústria de petróleo é grande responsável pela produção de grandes quantidades destes efluentes oleosos devido ao derramamentos de óleo em corpos d'água abertos durante a exploração e transporte de petróleo bruto e seus derivados. Estima-se que a poluição total anual do petróleo apenas através do transporte de hidrocarbonetos de petróleo possa atingir até 10 milhões de toneladas. A concentração de águas residuais oleosas gerada por atividades industriais pode atingir 40.000 mg.L⁻¹ (WAHI et al., 2013).

Os poluentes orgânicos derivados dos processamentos petroquímicos são principalmente hidrocarbonetos de petróleo e podem ser classificados em quatro categorias principais: alifáticos, aromáticos, asfaltenos e os compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. Esses compostos são frequentemente acompanhados por alguns complexos organometálicos de níquel, cádmio, chumbo e vanádio. Os poluentes orgânicos também podem ser polares ou não polares com várias alternativas de grupos funcionais, como álcool, carboxila, fenol e grupos amina. Esses poluentes normalmente se dispersam, emulsificam ou se dissolvem nas águas residuais oleosas (TAWALBEH et al., 2018).

Óleos em água podem ser examinados em 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 a prontidão da separação e os recursos que precisam ser colocados à disposição para atingir o objetivo do tratamento (PINTOR et al., 2016). A Tabela 3 indica as características específicas para a forma em que as gotas de óleo se encontram na água.

Tabela 3 – Classificação física de gotas de óleo nas águas residuais.

Classificação do óleo	Faixa de diâmetro	Descrição
Livre	> 150 μm	Gotas que sobem rapidamente à superfície em condições de repouso, devido ao desequilíbrio de forças causadas pela densidade diferencial entre óleo e água.
Disperso	20-150 μm	Gotas estabilizadas por cargas elétricas e por outras forças interpartículas.
Emulsionado	< 20 μm	Gotas estabilizadas pela ação química de agentes de superfície.
Dissolvido	< 5 μm	Gotas dissolvidas ou muito finamente dispersas.

Fonte: Pintor et al., (2016).

O óleo geralmente deve ser removido das águas residuais antes de ser despejado no meio ambiente para atingir o limite máximo permitido de óleo e graxa na água, conforme exigido pela agência de fiscalização local. No entanto, águas residuais oleosas de cozinhas e pequenas empresas são comumente descartadas indevidamente sem qualquer tratamento prévio. Ao contrário de outros contaminantes da água, nem todos os países definem o limite máximo permitido para óleo e graxa na água (WAHI et al., 2013). O limite máximo para óleo e graxa na água potável não é mencionado nas diretrizes de água potável da Organização Mundial da Saúde (OMS) (2011).

No Brasil, a Resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011) estabelece as condições e padrões para o descarte de efluentes. A descarga direta nos corpos receptores é proibida e existe a maior concentração aceitável de óleo/graxa nas águas residuais. A legislação federal estabelece o limite de 20 mg/L para os níveis de óleos minerais de efluentes lançados diretamente em águas naturais.

A fração livre do óleo é a mais fácil de tratar por técnicas físicas, como por separação por gravidade. No entanto, as emulsões ou gotículas de óleo dispersas na fase aquosa são mais difíceis de tratar devido à sua alta estabilidade na fase aquosa (WAHI et al., 2013).

4.2.1 Emulsão

Uma emulsão é um sistema coloidal que consiste em pelo menos dois líquidos imiscíveis, em que uma fase (óleo ou água) é uniformemente dispersa em outra fase (água ou óleo) (LI et al., 2020; ZHAN et al., 2019). Isto é possível na presença de um agente emulsificante ou de energia (mecânica ou não) suficiente para que ocorra a dispersão (SCHRAMM, 1992). As emulsões podem ser produtos ou intermediários obtidos em muitas indústrias, como também, podem ser subprodutos indesejados de alguns processos de fabricação (LIN et al., 2016).

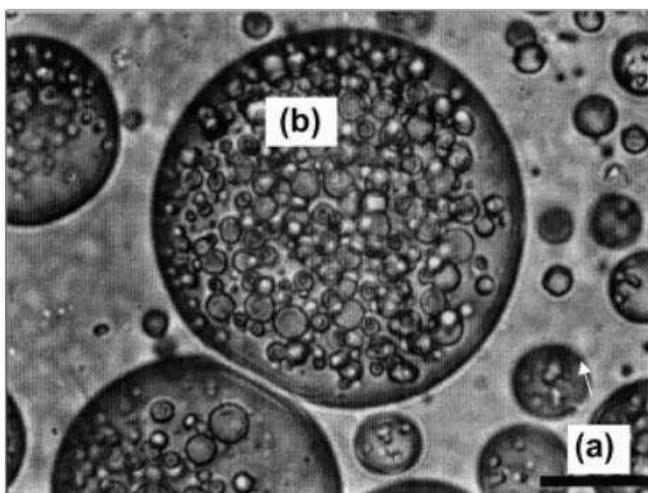
As emulsões podem ser classificadas em dois grandes grupos: emulsões simples e emulsões múltiplas. Dependendo da proporção volumétrica relativa entre as duas fases, as emulsões simples podem ser do tipo água-em-óleo (A/O) ou óleo-em-água (O/A). Nas emulsões (O/A), o óleo constitui a fase dispersa (interna) e a água a fase contínua (externa). Nas emulsões (A/O) a água constitui a fase dispersa (interna) e o óleo a fase contínua (externa) (DAVIES; NILSEN; GRAMME, 1996). Na indústria do petróleo, as emulsões água em óleo (A/O) são mais comumente encontradas e, portanto, as emulsões óleo em água são normalmente chamadas de emulsões “reversas”, sendo o inverso dos tipos mais conhecidos (PAL, 2011).

As emulsões múltiplas ou complexas podem ser do tipo água-em-óleo-em-água (A/O/A) que consiste em pequenas gotículas aquosas dispersas em óleo (formando uma emulsão água-em-óleo (A/O)) e em si é dispersa como grandes glóbulos na fase aquosa contínua; e emulsões óleo-em-água-em-óleo (O/A/O) em que as gotículas internas e a fase contínua externa são compostas por óleo e as gotículas de óleo internas são separadas da fase de óleo externa pela fase aquosa (DAVIES; NILSEN; GRAMME, 1996).

Nas emulsões complexas ou múltiplas, ocorrem fases adicionais em uma emulsão, na qual uma ou mais gotículas menores podem ser encontradas dentro do glóbulo de uma emulsão. O tamanho de um glóbulo da emulsão múltipla é significativamente maior do que o tamanho das gotículas internas, especialmente quando há um número de gotículas internas presentes. As emulsões múltiplas são frequentemente classificadas em três grupos, dependendo do número de gotículas internas presentes nos glóbulos da emulsão múltipla: Tipo A, onde o glóbulo de emulsão múltipla consiste em apenas uma grande gota interna; Tipo B, em que o glóbulo da emulsão múltipla consiste em várias pequenas gotículas internas; e tipo C, em que o glóbulo da

emulsão múltipla consiste em um grande número de gotículas internas (PAL, 2011). O tipo de emulsões formadas depende de uma variedade de fatores, como a razão água/óleo, temperatura e propriedades interfaciais das fases (SCHRAMM, 1992; GOODARZI; ZENDEHBOUDI, 2019). A Figura 7 mostra uma microscopia de uma emulsão simples e de uma emulsão múltipla.

Figura 7 – Microscopia de uma emulsão (a) simples e (b) múltipla.



Fonte: Wahi et al., (2013).

As emulsões também são classificadas pelo tamanho das gotículas na fase contínua. Quando as gotículas dispersas são maiores do que $0,1 \mu\text{m}$, a emulsão é uma macroemulsão. Emulsões desse tipo são normalmente termodinamicamente instáveis. Em contraste com as macroemulsões, existe uma segunda classe de emulsões conhecida como microemulsões. Essas emulsões se formam quando duas fases imiscíveis são reunidas por causa de sua energia interfacial extremamente baixa. As microemulsões têm tamanhos de gotículas muito pequenos, menos de 10 nm , e são consideradas termodinamicamente estáveis (SCHRAMM, 1992; GOODARZI; ZENDEHBOUDI, 2019).

De uma perspectiva termodinâmica, uma emulsão é um sistema instável devido à sua tendência natural para uma mistura líquido/líquido minimizar suas interações interfaciais (e/ou energias interfaciais). No entanto, a maioria das emulsões demonstra estabilidade cinética após um período. Emulsões de campo de petróleo são geralmente categorizadas com base em seu grau de estabilidade cinética (KILPATRICK, 2012).

A estabilização das emulsões produzidas nos campos de petróleo ocorre por meio da formação de um filme fino na interface das gotículas em suspensão na fase contínua. Essas camadas são uma consequência de moléculas polares de alto peso molecular que se comportam como surfactantes, que são interfacialmente ativas. Esses filmes aumentam a estabilidade da

emulsão, aumentando a viscosidade do filme interfacial (GOODARZI; ZENDEHBOUDI, 2019).

A distribuição do tamanho das gotas da emulsão é uma característica importante que afeta a estabilidade das emulsões. O tamanho das gotículas dispersas nas emulsões é uma característica vital, pois pode modificar o comportamento reológico e a estabilidade das emulsões. Existem inúmeras técnicas descritas na literatura para determinar a estabilidade da emulsão e distribuição de tamanho da gota como ressonância magnética nuclear (NMR), espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) e método de microscopia óptica (GOODARZI; ZENDEHBOUDI, 2019).

4.2.2 Tratamento das emulsões (Desmulsificação)

O processo de desmulsificação tem enorme importância prática na remediação ambiental. A desmulsificação eficaz deve, ser capaz de anular/minimizar a estabilidade da emulsão, levando à separação das fases imiscíveis. Uma série de técnicas foram desenvolvidas para desmulsificar e separar as emulsões e são geralmente classificadas em três categorias, ou seja, tratamentos químicos, biológicos e físicos (ZOLFAGHARI et al., 2016).

A desmulsificação física inclui sedimentação gravitacional, centrifugação, ajuste de pH, tratamento térmico (aquecimento convencional, irradiação por microondas e congelamento/descongelamento), flotação, filtração (filtros de adsorção e coalescência), desmulsificação elétrica (eletro-coalescência), separação por membrana, ultrassônica, inercial e ortocinética (fluxo de cisalhamento) (ZOLFAGHARI et al., 2016). A desmulsificação química pode ser separado por omissão, variação ou neutralização dos agentes emulsificantes. A este respeito, produtos químicos apropriados com características desmulsificantes específicas do óleo a ser tratado são adicionados para fornecer uma separação rápida, econômica e adaptável das emulsões (ZHANG et al., 2004). A desmulsificação microbiana ou biodegradáveis são propostos como alternativas potenciais aos desmulsificantes sintetizados quimicamente, comumente aplicados nas indústrias de petróleo. O principal benefício da desmulsificação microbiana é que, desde que os hidrocarbonetos presentes na emulsão possam sustentar o crescimento microbiano, tanto o crescimento do microrganismo quanto a desmulsificação podem ocorrer ao mesmo tempo (BACH; GUTNICK, 2004; CAI et al., 2019).

Alguns principais fatores influenciam diretamente no processo da desmulsificação, como tamanho da partícula, temperatura, pH e teor de água e óleo da emulsão: O pequeno tamanho

e distribuição de gotículas eventualmente levam a alta viscosidade e emulsões concentradas, isso indicará um tempo de residência mais longo e, assim, diminuirá a taxa de separação; O aumento da temperatura produz um alto número de colisões de gotas e baixa viscosidade do óleo favorecendo a desestabilização de emulsões; Em um estudo de Fortuny et al., (2007) com adição da concentração de NaOH no sistema compararam a eficiência de desmulsificação entre emulsões com valores de pH de 7,0 e 9,5. Como resultado, eles verificaram que um ligeiro aumento na eficiência de desmulsificação cai para a emulsão em pH 7,0; Emulsões com maior teor de água são facilmente quebradas do que com menor teor, o aumento no volume da fase dispersa promove a eficiência de desmulsificação e um aumento no teor de óleo exibe uma emulsão extremamente estável devido à quantidade excessiva de óleo na fase contínua (RAYA et al., 2020).

Embora existam muitos métodos físicos convencionais e que são explorados para a recuperação de óleo de emulsões, a adsorção é tradicionalmente usada e exibe grande eficiência. Além disso, é um processo simples, ecologicamente correto, baixo custo operacional e fácil recuperação de adsorvente. Por esses motivos, a técnica de adsorção recebe muita atenção (ELANCHEZHIAN; PRABHU; MEENAKSHI, 2018).

4.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno com mecanismo comum para remoção de poluentes orgânicos. Quando uma solução contendo soluto adsorvível entra em contato com um sólido de estrutura superficial porosa, as forças intermoleculares de atração líquido-sólido fazem com que algumas das moléculas do soluto da solução sejam concentradas ou depositadas na superfície sólida. O soluto retido (na superfície sólida) nos processos de adsorção é chamado adsorvato, enquanto o sólido no qual é retido é chamado adsorvente. Esse acúmulo superficial de adsorvido no adsorvente é chamado adsorção (RASHED, 2013).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define o termo adsorção como o "aumento na concentração de uma substância na interface de uma camada condensada e uma camada líquida ou gasosa devido à operação de forças de superfície". O processo de adsorção depende das interações entre adsorvatos e adsorventes. À medida que uma espécie se aproxima da superfície sólida, ocorre um equilíbrio das energias de atração e repulsão, dando origem a dois processos diferentes. Normalmente, quando as interações entre o adsorbato e o adsorvente ocorrem por meio de forças intermoleculares (força de van der Waals), o fenômeno é denominado adsorção física (fisissorção), em que pode resultar em múltiplas camadas com

igual energia de adsorção. A quimissorção é caracterizada pela ligação química das espécies, justificando sua maior energia de adsorção. Como resultado, apenas uma única camada molecular ou uma fração de uma monocamada pode ser adsorvida quimicamente (VIDAL; MORAES, 2019).

4.3.1 Isotermas de Adsorção

Uma isoterma de adsorção é a representação por uma curva da quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente como uma função da concentração (se líquido) ou pressão (se gasosa) de equilíbrio a temperatura constante. Os vários tipos de modelos isotérmicos estabelecidos baseiam-se no ajuste a diferentes hipóteses e casos para processos de adsorção (AWAD et al., 2019; RASHED 2013).

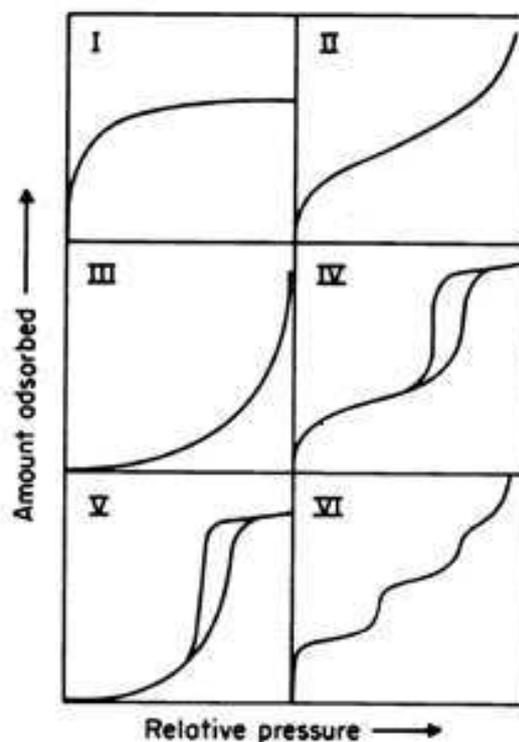
4.3.1.1 Isotermas de Adsorção para Gases

A quantidade adsorvida de um gás por unidade de massa de sólido (adsorvente) depende, no equilíbrio, da pressão, temperatura, da natureza do sólido e da espécie adsorvida. As isotermas de adsorção-dessorção de gases variam de acordo com as propriedades da superfície e porosidade do adsorvente (SING et al., 1985).

A adsorção de gases em superfícies sólidas surge de forças físicas de interação que pode ser reconhecido por sua reversibilidade e a quantidade de gás adsorvido a uma dada pressão aumenta com a diminuição da temperatura. Brunauer, Emmett e Teller – BET, desenvolveram um modelo para descrever quantitativamente a adsorção física de gases (DOLLIMORE; SPOONER; TURNER 1976). A equação resultante do método de BET ((BRUNAUER; EMMETT; TELLER 1938) é expressa pela equação 1:

$$V_A = \frac{V_m C_t P}{(P_0 - P)[1 + (C_t - 1) P/P_0]} \quad (1)$$

Em que: V_A = quantidade de gás adsorvido (mL); V_m = capacidade de adsorção na monocamada; C_t = constante relacionada com o tamanho do poro; P = Pressão; P_0 = Pressão de saturação do gás. As isotermas de adsorção-dessorção obtidas pelo modelo BET são classificadas de acordo com as características dos materiais. A Figura 8, indica a representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção de gases e a Tabela 4 especifica as características para cada tipo de isoterma.

Figura 8 – Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção.

Fonte: Sing et al., (1985).

Tabela 4 – Classificação das isotermas.

Classificação Isoterma	Características
I	Sólido Microporoso;
II	Sólido não poroso ou macroporoso, adsorção monocamada-multicamada;
III	Adsorção de vapor de água em carbonos puros não porosos;
IV	Sólidos mesoporosos
V	Baixa interação adsorvato-adsorvente, adsorção de vapor de água em materiais hidrofóbicos
VI	Adsorção multicamadas em etapas em uma superfície não porosa

Fonte: Sing et al., (1985).

O método de Barrett, Joyner e Halenda – BJH permitem estimar a distribuição do tamanho dos poros, com base nas isotermas de equilíbrio de fisissorção. A teoria BJH implementa dois pressupostos fundamentais: a forma do poro é cilíndrica e a quantidade adsorvida resulta tanto da adsorção física nas paredes dos poros quanto da condensação capilar nos mesoporos (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE 2019)

Para classificação dos poros em função do diâmetro obtido pelo método BJH, observa-se que, quando $D_p < 2$ nm o material é denominado como microporoso, quando 2 nm $< D_p < 50$ nm é mesoporoso e macroporoso quando $D_p > 50$ nm (GREGG; SING et al., 1982).

4.3.1.2 Isotermas de Adsorção para Líquidos

Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich são comumente usadas para a descrição de dados de adsorção. (GHAFARI et al., 2017; LANGMUIR, 1916; FREUNDLICH, 1906). A adsorção de Langmuir é baseada na adsorção em monocamada na superfície homogênea, este modelo também sugere que não há interação entre as moléculas de adsorvente (AWASTHI; JADHAO; KUMARI, 2019). A Equação de Langmuir não linear é expressa pela Equação (2):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Em que: K_L = Constante de Langmuir (L/mg); q_m = capacidade máxima de adsorção (mg/g). q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g); C_e = Concentração de equilíbrio (mg/L). A teoria de adsorção de Freundlich explicou o mecanismo de adsorção em multicamadas do adsorbato na superfície do adsorvente e indica a heterogeneidade na superfície do adsorbato. A Equação (3) representa o modelo não linear da isoterma de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Em que: n = parâmetro empírico para intensidade de adsorção; K_F = constante de Freundlich (mg/g).(mg/L)^(-1/n); q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g); C_e = Concentração de equilíbrio (mg/L); n entre 1 e 10 indica adsorção favorável.

O modelo isotérmico de Langmuir é o mais examinado no ajuste dos dados experimentais de adsorção. Aproximadamente 62,5 % dos estudos de adsorção aplicaram o modelo de Langmuir para a adsorção dos poluentes orgânicos. Seguindo o Langmuir, Freundlich é o

segundo modelo mais aplicado em um percentual de 53,3 % para processos de adsorção. Basicamente, o modelo de Langmuir assume a superfície do adsorvente homogêneo, a adsorção máxima em monocamada de moléculas de soluto, energia de adsorção constante e nenhuma interação entre as moléculas adsorvidas. Enquanto o modelo de Freundlich é aplicável à adsorção não ideal com multicamadas de soluto e superfície heterogênea do adsorvente (AWAD et al., 2019).

4.3.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é de grande importância para avaliar o desempenho de um determinado adsorvente e obter o mecanismo de adsorção. Há muitas referências disponíveis sobre cinética de adsorção, e vários modelos matemáticos foram desenvolvidos para descrever os processos de reação e difusão de adsorção (VIEIRA et al., 2010).

Uma das primeiras equações estabelecidas referente à taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção em superfícies sólidas em sistema sólido/líquido foi a de Lagergren de pseudo primeira ordem, representada pela Equação 4 (HO; MCKAY, 1998; LAGERGREN, 1898).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Em que: k_1 = Constante de pseudo-primeira ordem (g/mg.h); q_t e q_e = quantidades adsorvidas no tempo e no equilíbrio (mg/g), respectivamente. Para o modelo de pseudo segunda ordem (HO; MCKAY, 1999; HO; MCKAY, 1998b) a quantidade adsorvida é representada pela Equação 5.

$$q_t = \frac{K_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{(1 + t \cdot K_2 \cdot q_e)} \quad (5)$$

Em que: K_2 = Constante de pseudo-segunda ordem (g/mg.h); q_t e q_e = quantidades adsorvidas no tempo e no equilíbrio (mg/g), respectivamente. A Equação 6 representa o modelo de difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963).

$$q_t = K_i \cdot (t^{0,5}) + C \quad (6)$$

Em que: K_i = Constante de difusão intra partículas ($\text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$); q_t e q_e = quantidades adsorvidas no tempo e no equilíbrio (mg/g), respectivamente. Lin e colaboradores (2016) que investigaram o comportamento de desmulsificação do ZIF-8, por meio da cinética de adsorção de gotículas de óleo em diferentes temperaturas, analisaram quantitativamente a cinética aplicando dois modelos de cinéticos comuns, o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtendo, respectivamente, coeficiente de correlação de 0,999 e 0,998.

4.3.3 Processo de Separação por Adsorção

A utilização do processo de adsorção como tecnologia para remoção de contaminantes destaca-se especialmente devido à alta variedade de materiais adsorventes que podem ser aplicados. A separação eficaz de diversos contaminantes pelo processo de adsorção geralmente requer estrutura porosa dos adsorventes que contribui para o aprimoramento de sua área superficial e capacidade de adsorção (BHATNAGAR; MINOCHA, 2006).

A adesão de uma substância sobre um material também será tanto maior quanto maiores forem as energias de superfícies envolvidas. A magnitude da energia de superfície está intimamente relacionada com as forças intermoleculares. Se estas ligações contêm grupos polares fortes, como por exemplo, as ligações de hidrogênio, resultam em energia superficial elevada. Quando as ligações são apolares, nos quais apenas interações discretas intermoleculares decorrentes da dispersão ou das forças de London estão presentes, a energia da superfície é baixa (YILGÖR; YILGÖR; SÖZ, 2016). As superfícies hidrofílicas, por isso, são caracterizadas por elevados níveis de energia de superfície, enquanto as superfícies hidrofóbicas possuem baixa energia de superfície (GENZER; EFIMENKO, 2006).

As propriedades hidrofóbicas dos materiais adsorventes permitem a adsorção seletiva de óleos sobre a água (YU et al., 2017). Cada adsorvente tem suas próprias características, como porosidade, estrutura de poros e natureza de suas superfícies de adsorção (RASHED, 2013).

Dentre os diversos adsorvente que são empregados para remover as gotículas de óleos das emulsões, têm-se as zeólitas, carvão ativado, copolímeros, diferentes minerais argilosos (AWAD et al., 2019) e resíduos agrícolas ou industriais (LIN; CHEN, 2015). No entanto, para utilização destes adsorventes é necessário grandes quantidades em massa dos materiais para alcançar a eficiência no processo de adsorção.

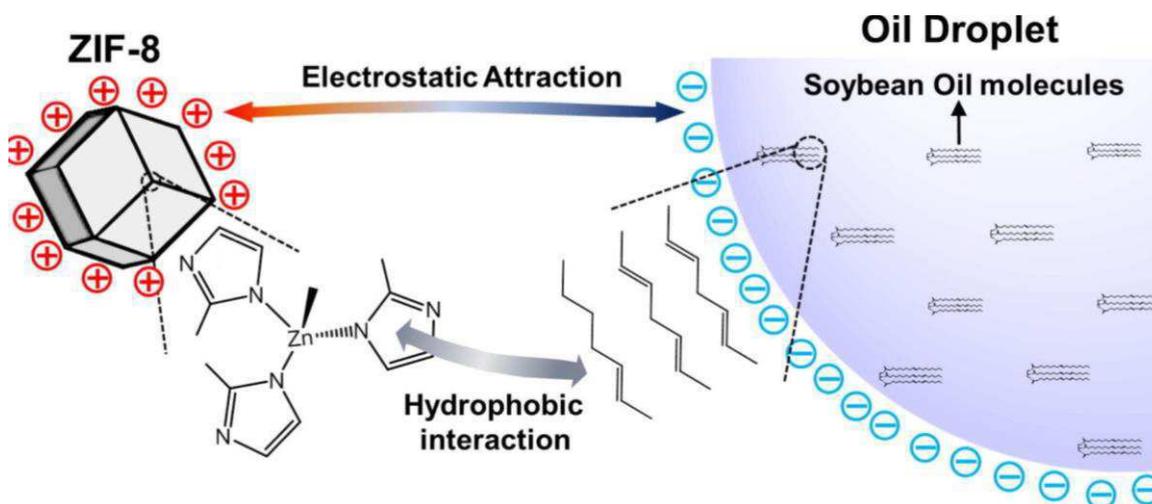
4.3.3.1 Nanoadsorventes para Separação de Emulsão O/A

O conceito de nanotecnologia surgiu da necessidade da utilização de quantidades menores de matérias-primas para separação de poluentes, além de não promover a produção de resíduos apresenta baixo consumo de energia durante os processos (KURNIAWAN; SILLANPÄÄ; SILLANPÄÄ, 2012). Para tanto, várias metodologias de aplicações de diversos nanomateriais têm sido continuamente desenvolvidas na remoção e separação de contaminantes orgânicos.

O potencial dos nanomateriais como nanoadsorventes e seus muitos avanços proporcionados na separação e pré-concentração de uma variedade de analitos foram descritos por Khajeh; Laurent; Dastafkan, (2013). Os nanoadsorventes possuem uma série de propriedades físicas e químicas únicas. Uma muito importante é que a maioria dos átomos que possuem alta atividade química e capacidade de adsorção estão na superfície dos nanomateriais (KYZAS; MATIS, 2015).

De acordo com Lin; Chen; Phattarapattamawong, (2016), tendo em vista os nanoporos de ZIF-8, a adsorção de gotículas de óleo em ZIF-8 pode ser considerada um fenômeno de superfície e mecanismo de adsorção de gotículas de óleo proposto para ZIF-8 pode ser atribuído à interação eletrostática e à interação hidrofóbica, conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Mecanismo proposto para adsorção de gotas de óleo pelo ZIF-8.



Fonte: Lin; Chen; Phattarapattamawong, (2016).

Lin; Chen; Phattarapattamawong, (2016) preparou nanocristais de ZIF-8 em soluções aquosas a temperatura ambiente durante 2 h para remoção de gotículas de óleo de emulsões O/A. Para tanto, 20 mL da emulsão foram adicionados num frasco contendo uma certa quantidade de ZIF-8 e mantido em agitação a 300 rpm e temperatura variando de 20 a 60 °C.

O resultado obtido para capacidade de adsorção foi próximo a 3000 mg/g no tempo de 100 min. A capacidade de adsorção de ZIF-8 para óleo foi melhorada em temperaturas elevadas, enquanto a condição alcalina foi desfavorável para a adsorção de gotas de óleo devido à repulsão eletrostática em pH alto.

Na metodologia descrita por Sann et al., (2018) o ZIF-8 foi sintetizado pelo método hidrotérmico, com síntese na proporção molar de Zn^{2+} :2-metilimidazole:H₂O = 1:8:1000, a temperatura ambiente de aproximadamente 20 °C. Na utilização do ZIF-8 para separação óleo-água, cerca de 1 mL de óleo tingido com traços de corante foi adicionado a 10 mL de água destilada em uma placa de Petri. Um saquinho contendo o ZIF-8 foi então gentilmente colocada na superfície do óleo na placa de Petri. O óleo foi completamente enxugado pelo saquinho com ZIF-8, deixando apenas água na placa. Dessa forma, os resultados de remoção de ZIF-8 mostraram que as nanopartículas são altamente hidrofóbicas e que podem ser reutilizados na separação óleo-água em até vinte ciclos de remoção.

No trabalho desenvolvido por Wu; Zhai; Li, (2021) o ZIF-8 foi preparado por reação térmica na presença de solvente, também foi preparado um compósito PPS@ZIF-8 obtido enxertando poliéter polissiloxano ramificado no cristal de ZIF-8. Estes materiais foram testados como desmulsificantes. Diante dos resultados, a taxa de remoção de óleo do desmulsificador PPS@ZIF-8 (90,03%) foi muito maior do que a do PPS (65,66%) e do que ZIF-8 (55,43%). A capacidade máxima de adsorção do cristal ZIF-8 foi determinada de 1753 mg/g. A alta capacidade máxima de adsorção manifesta a capacidade promissora do ZIF-8 para remover gotas de óleo de águas residuais, atribuída à existência de anéis de imidazol e aos centros metálicos insaturados do ZIF-8.

Zhang et al., (2019) preparou os cristais do ZIF-67 utilizando como solvente o metanol em temperatura ambiente. Em seguida, os cristais foram aplicados para revestimento em outro material contribuindo para uma estrutura altamente hidrofóbica denominada HMS-ZIF-67. Para investigar o desempenho da separação óleo/água o material HMS-ZIF-67 foi usado para adsorver vários óleos e solventes orgânicos. Conforme o resultado apresentado, o material exibiu capacidade de adsorção de óleo de até 177 vezes maior que seu próprio peso e foi reutilizado em até 20 ciclos de remoção.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left side and rounded corners on the right side.

CAPÍTULO 5

MATERIAIS E MÉTODOS

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais para realização deste trabalho foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

5.1 MATERIAIS

Os reagentes, soluções, utensílios e equipamentos utilizados para realização dos procedimentos experimentais estão descritos a seguir:

Reagentes e soluções:

- 2-metilimidazol ($\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{H}$) - Sigma-Aldrich
- Álcool metílico P. A. (CH_3OH) - Neon
- Álcool etílico P.A. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) - Neon
- Ácido clorídrico (HCl) solução 3M
- Hidróxido de sódio (NaOH) solução 1M
- Clorofórmio P. A. (CHCl_3) - Dinâmica
- Nitrato de zinco hexaidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - Acros Organics
- Nitrato de cobalto hexaidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Sigma-Aldrich, 98 %
- Óleo lubrificante mineral (Lubrax Essencial SJ SAE 40, Petrobras)

Utensílios e Equipamentos:

- Agitador mecânico (Marconi, MA 147)
- Agitador magnético (IKA[®] C-MAG HS 4)
- Balança analítica (Marte, AL500 C)
- Centrífuga de velocidade fixa (Cole-Parmer)
- Estufa (Quimis)
- Espectrofotômetro (Shimadzu, UV-1600 Pró-Análise)
- Mesa agitadora (B. Broun Biotech International, Certomat[®] MO)
- Mufla
- pHmêtro digital

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Sínteses dos Nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67

A metodologia para síntese do ZIF-8 é descrita por Cravillon et al. 2009, em que são sintetizados nanocristais de ZIF-8 pelo método de precipitação. Primeiramente, preparou-se a solução (A), em que dissolveu-se 1,47 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de metanol (MeOH) sob agitação. Em seguida, preparou-se a solução (B) contendo 3,25 g de 2-metilimidazol (Hmim) em 100 mL de MeOH.

O ZIF-67 foi preparado em soluções metanólicas de acordo com o procedimento relatado por Li et al. 2014. De forma similar a preparação do ZIF-8, uma solução (A) foi preparada com 1,47 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 100 mL de MeOH. Em seguida, a solução (B) consistiu em 3,25 g de Hmim em 100 mL de MeOH.

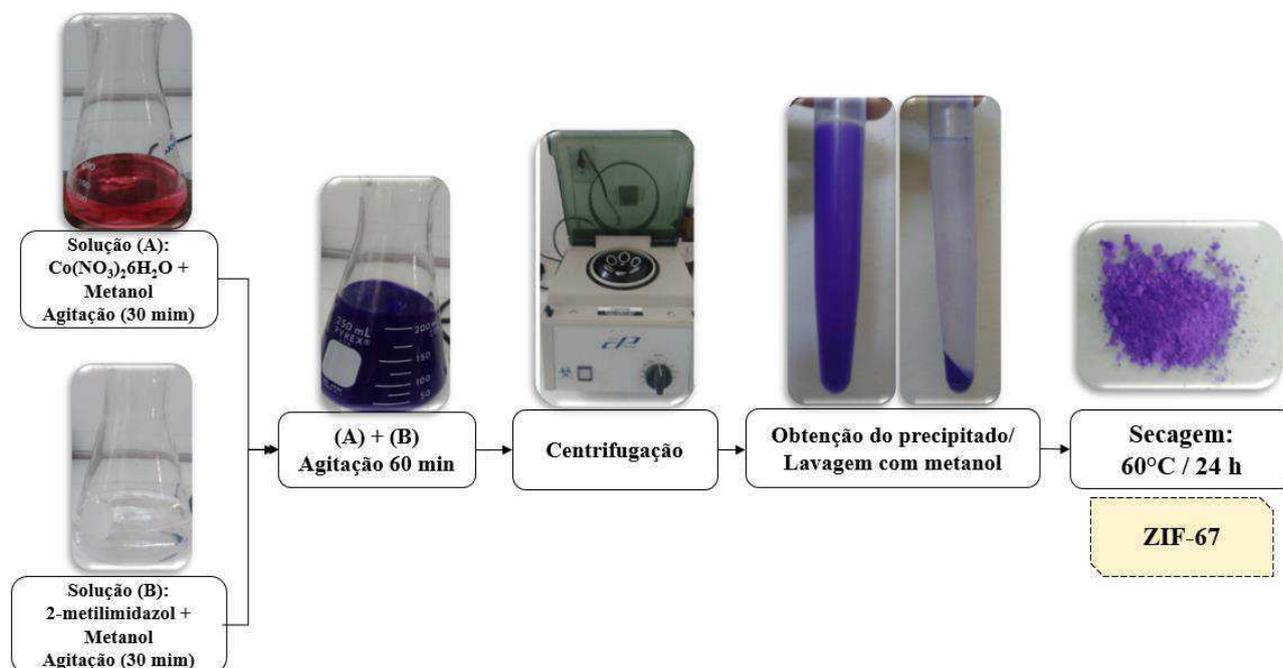
As soluções (A) e (B), para cada material, foram preparadas em paralelo e agitadas por 30 minutos em temperatura ambiente (25 °C), em agitador magnético. A solução (B) foi vertida rapidamente na solução (A) e permaneceu sob agitação durante 60 min. Após o tempo determinado os nanocristais foram separados por centrifugação (3400 rpm) e lavados uma vez com MeOH para remoção dos reagentes não consumidos. Os precipitados foram centrifugados novamente e secos a 60 °C por 24 h em estufa. As Figuras 10 e 11, representam os diagramas com fotos das etapas de preparação dos nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67, respectivamente.

Figura 10 – Diagrama com as etapas da preparação do ZIF-8.



Fonte: Própria (2021).

Figura 11 – Diagrama com as etapas da preparação do ZIF-67.



Fonte: Própria (2021).

5.2.2 Caracterização dos Nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67

5.2.2.1 Difração de Raios X – DRX

Os ZIFs foram analisados por difração de raios X, utilizando-se difratômetro SHIMADZU modelo XRD-6000 com fonte de radiação de CuK alfa, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 3-50 graus com velocidade de goniômetro de 2° min^{-1} com um passo de 0,02 graus e tempo por passo de 0,60 s. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Campina Grande - UFCG no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV.

Os parâmetros cristalográficos obtidos a partir dos difratogramas de raios-X como a distância $d_{(hkl)}$ entre os planos de difração, parâmetro de rede a_0 e tamanho de partícula $D_{(hkl)}$, foram determinados de acordo com as equações a seguir.

A distância interplanar $d_{(hkl)}$ pode ser obtida pela Equação 7, dada por Hart (1981). Em que: n = ordem de reflexão; λ = comprimento de onda e θ = ângulo de Bragg.

$$d_{(hkl)} = n \cdot \lambda / 2 \cdot \sin \theta \quad (7)$$

O tamanho de partícula $D_{(hkl)}$ pode ser calculada pela Equação 8, também conhecida como Equação de Scherrer (BURTON et al., 2009).

$$D_{(hkl)} = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta \quad (8)$$

Em que: K = constante de Scherrer de proporcionalidade; λ = comprimento de onda; θ = ângulo de Bragg e β = largura a meia altura do pico corrigido da linha de difração, sendo β obtida pela Equação 9.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (9)$$

Em que: B = largura a meia altura do pico difratado da amostra (rad) e b = largura a meia altura do pico de um padrão de referência. O parâmetro de rede a_0 pode ser obtido pela Equação 4 (SCHWANKE et al., 2013), no qual o $d_{(hkl)}$ é previamente calculado pela Equação 10.

$$a_0 = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sqrt{3} \quad (10)$$

5.2.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho – IV

Os espectros foram determinados usando o equipamento FT-IR VERTEX 70 da BRUKER. Os ZIFs foram previamente compactados em pastilhas, utilizando KBr, secos a 105 °C por 3 h e foram analisados na faixa de varredura de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

5.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A micrografia do ZIF-67 foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura – TESCAN, modelo VEGA 3 SBU acoplado com espectrômetro de energia dispersiva – EDS INCA 350 OXFORD Instruments, localizado no Laboratório de Engenharia de Alimentos – LEA do departamento de engenharia de alimentos da UFCG. Para o ZIF-8, a micrografia foi realizada em microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo – ZEISS, modelo

MERLIN FESEM também acoplado com EDS INCA 350 OXFORD Instruments, pertencente a Universidad de Zaragoza – Espanha.

O procedimento das preparações das amostras (ZIF-67 e ZIF-8) foi o mesmo em ambos os locais, o que consistiu na deposição de uma pequena quantidade do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada ao porta-amostra e dispersa com cetona P.A. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro (metalização) para melhorar a condução da amostra.

5.2.2.4 Análise Termogravimétrica – TG

A análise foi realizada no equipamento de Análises Térmicas Shimadzu TA 60H com taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de nitrogênio e fluxo de 50 mL/min. A análise foi realizada na Universidade de Zaragoza na Espanha.

5.2.2.5 Adsorção Física de Nitrogênio

As análises das propriedades texturais dos ZIFs foram determinadas mediante adsorção física de N₂ a 77K, usando os métodos de BET, t-plot e BJH.

O equipamento utilizado foi um analisador de área superficial ASAP 2020 da MICROMERITICS. As análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais – LABNOV localizado na UFCG.

5.2.2.6 Distribuição Granulométrica e Potencial Zeta

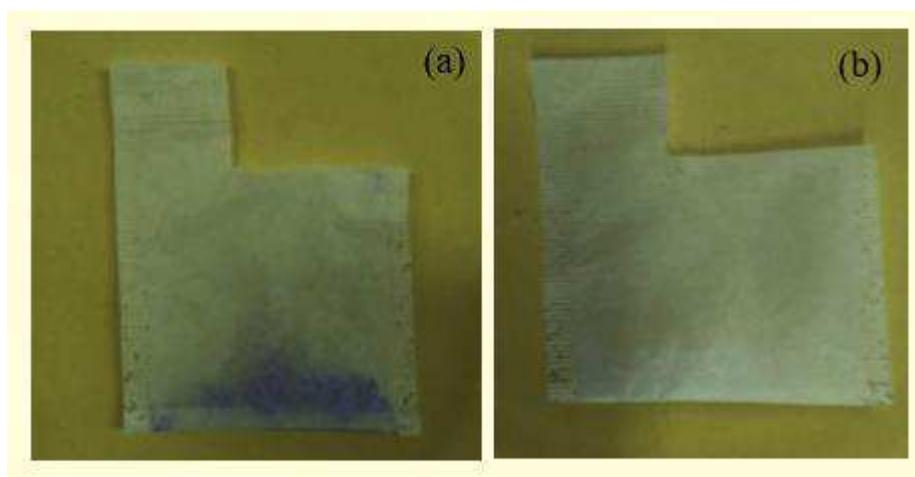
A distribuição do tamanho de partículas das amostras foi realizada utilizando a técnica de Dispersão de Luz Dinâmica – DLS. A medição da Distribuição Granulométrica e a determinação do Potencial Zeta foram realizadas pelo mesmo equipamento o analisador de nanopartículas HORIBA SZ-100.

5.2.3 Testes da Capacidade de Adsorção em Solventes Orgânicos

Para investigar melhor o desempenho da separação emulsão óleo/água, os nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67 foram usados para adsorver vários óleos e solventes orgânicos. Este teste é baseado na norma ASTM F716-82 e no procedimento similar ao realizado por Pereira et al., (2005). Para o procedimento foram utilizados os solventes: querosene, gasolina e diesel. Em

uma placa de Petri colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2 cm. Uma quantidade de 0,150g de cada nanomaterial foi colocada em um papel de filtro, em formato de saquinho com dimensões de 5 cm (base) por 6 cm (altura), para permanecer em contato com solvente por um tempo de 30 min, como mostrado na Figura 12. Após esse tempo, deixou-se fluir o excesso por 15 segundos e realizou-se uma pesagem.

Figura 12 – Nanomateriais inseridos no papel filtrante: (a) ZIF-67 (b) ZIF-8.



Fonte: Própria (2021).

A quantidade de solvente adsorvida foi calculada subtraindo a massa do nanomaterial seco da massa do material após a adsorção, conforme indica a equação 11.

$$C_{(g/g)} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \quad (11)$$

Em que: $C_{(g/g)}$ = capacidade de adsorção; m_1 = massa do material após adsorção e m_2 = massa do material seco.

5.2.4 Estabilidade dos Nanomateriais

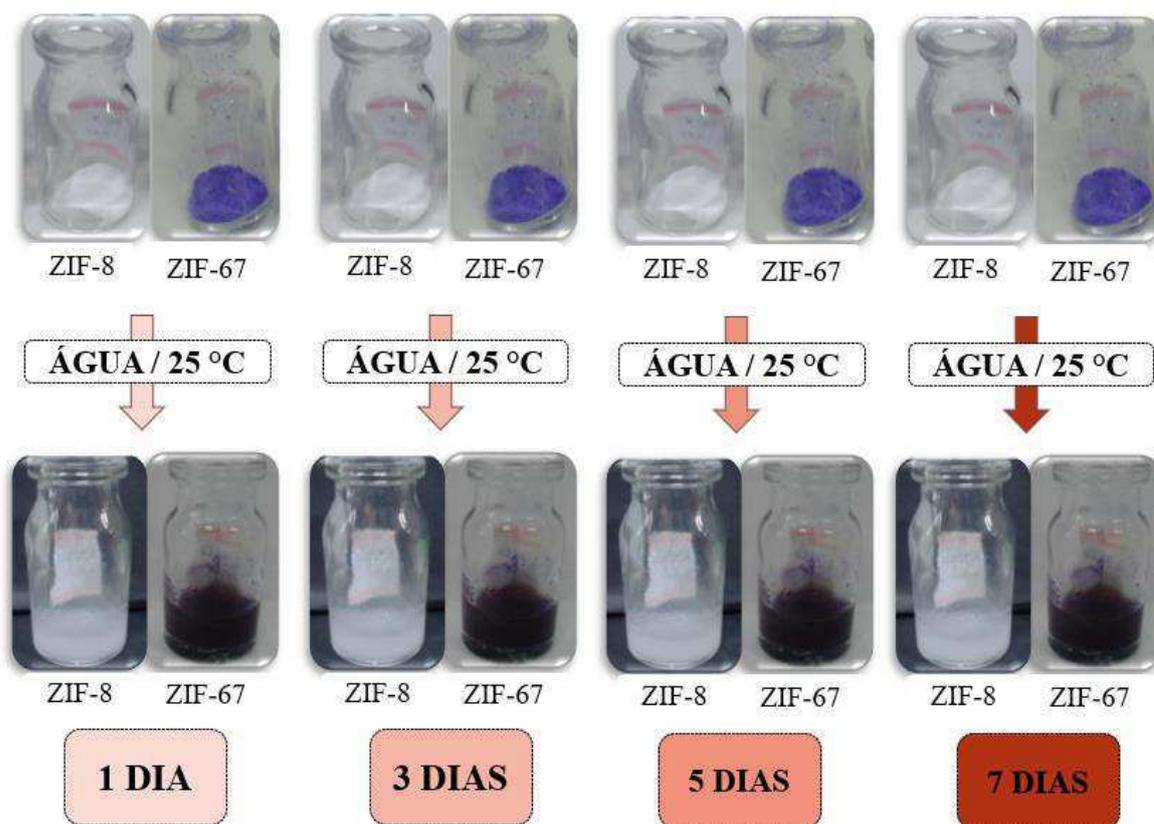
5.2.4.1 Estabilidade Química

O procedimento para realização dos testes para determinação da estabilidade química dos nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67 baseou-se na metodologia proposta por Park et al., (2006). Para tanto, amostras com 0,15g de cada ZIF, separadamente, foram colocadas em água destilada a

temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) no período de um, três, cinco e sete dias. Após esse período cada amostra foi seca em estufa em 60 °C por 24 horas.

Por fim, as amostras foram caracterizadas pela técnica de DRX para determinar as possíveis alterações nas estruturas cristalina dos nanomateriais. A Figura 13, representa uma esquematização com fotos dos testes de estabilidade química com as amostras de ZIF-8 e ZIF-67 utilizadas.

Figura 13 – Representação esquemática dos testes da estabilidade química.



Fonte: Própria (2021).

5.2.4.2 Estabilidade Térmica

A determinação da estabilidade térmica dos nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67 foi adaptada dos trabalhos de Queiroz e Rodrigues (2011); Araújo e Rodrigues (2012). Para tanto, amostras com 0,200 g de cada ZIF, separadamente, foram colocadas em cadinho e permaneceram em forno mufla nas temperaturas de 200, 300, 400 e 500 °C por 60 min, com rampa de aquecimento de 5 °C/min.

Por fim, as amostras foram caracterizadas pela técnica de DRX para determinar as possíveis alterações nas estruturas cristalina dos nanomateriais. A Figura 14 representa uma esquematização com fotos dos nanomateriais antes e após o processo de aquecimento em forno mufla.

Figura 14 – Representação esquemática dos testes da estabilidade térmica.



Fonte: Própria (2021).

5.2.5 Ensaios para remoção do óleo emulsionado

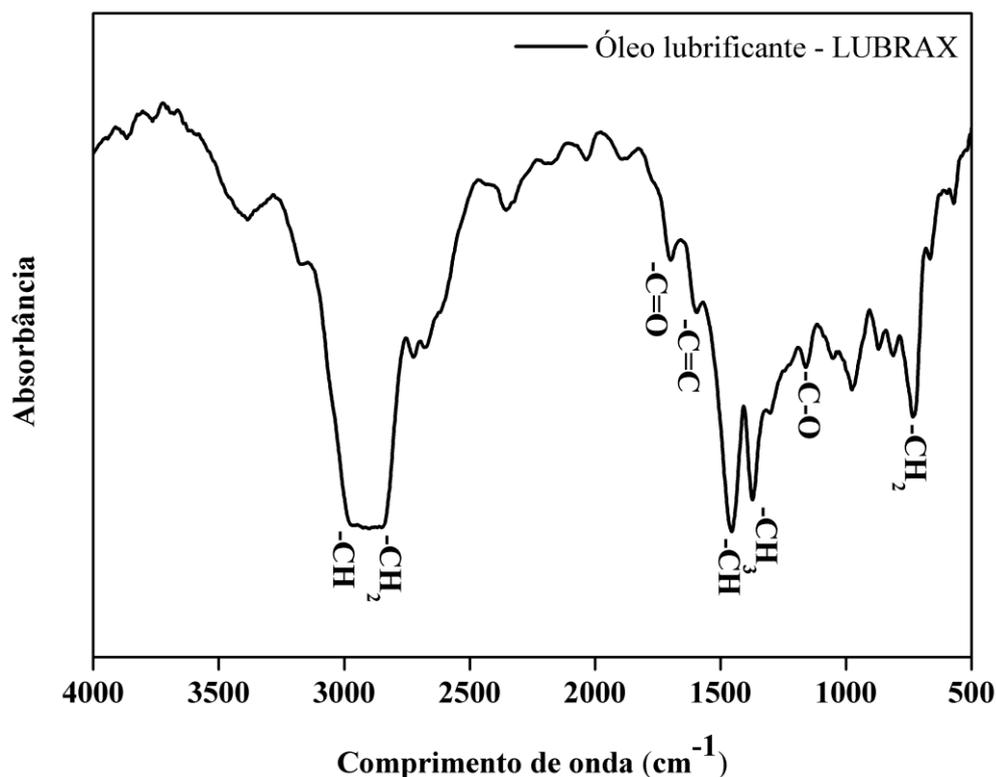
5.2.5.1 Preparação da Emulsão O/A

A emulsão O/A foi preparada utilizando-se óleo lubrificante automotivo de base mineral, vendido comercialmente pela empresa Petrobras. Realizaram-se análises de densidade, viscosidade e espectroscopia de IV do óleo. As propriedades físicas do óleo estão descritas na Tabela 5. A Espectroscopia de IV do óleo encontra-se na Figura 15.

Tabela 5 – Propriedades físicas do óleo lubrificante.

Análise	Equipamento	Resultado
Densidade a 29,5 °C	Densímetro digital – Anton Paar	0,8833 (g/mL)
Viscosidade cinemática a 40 °C	Viscosímetro – Brookfield DV-II+Pro	168 (cSt)

Fonte: Própria (2021).

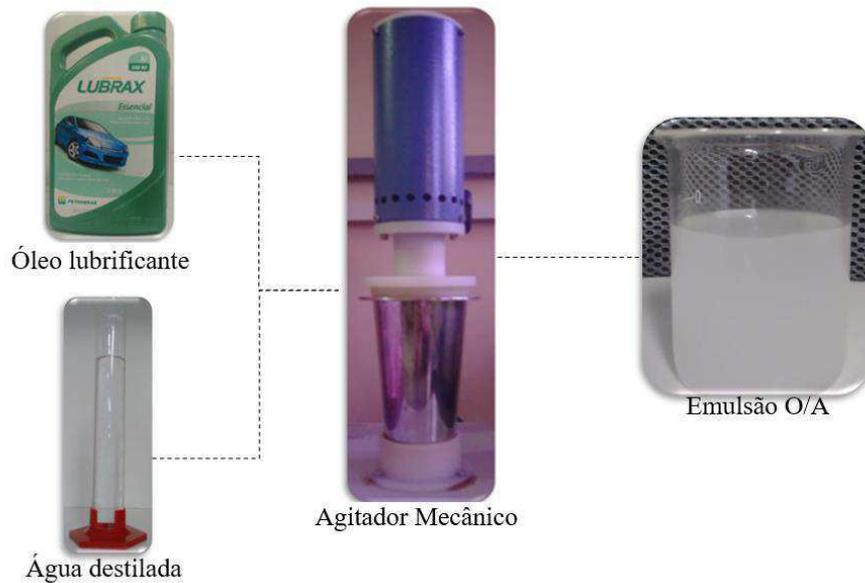
Figura 15 – Espectro na região do infravermelho do óleo lubrificante – LUBRAX.

Fonte: Própria (2021).

O espectro do óleo lubrificante, Figura 15, revelou que o óleo é composto principalmente de hidrocarbonetos apolares. Além disso, o óleo possui grupos funcionais oxigenados e grupos aromáticos (AHMAD et al., 2018; ZENG et al., 2016; ZHU; PAN; LIU 2011).

Para obtenção das emulsões, utilizou-se o método mecânico sem adição de emulsionantes, com procedimento de acordo com Barbosa et al., (2018). Emulsionou-se o óleo em água destilada, com concentração pré-definida, em agitador mecânico com rotação de 17000 rpm por 20 min. A emulsão apresentou pH em torno de 5 a 6. Para evitar a desestabilização das emulsões, as mesmas foram utilizadas em até 24 horas após o preparo. A Figura 16 apresenta um diagrama do procedimento com imagens do preparo da emulsão.

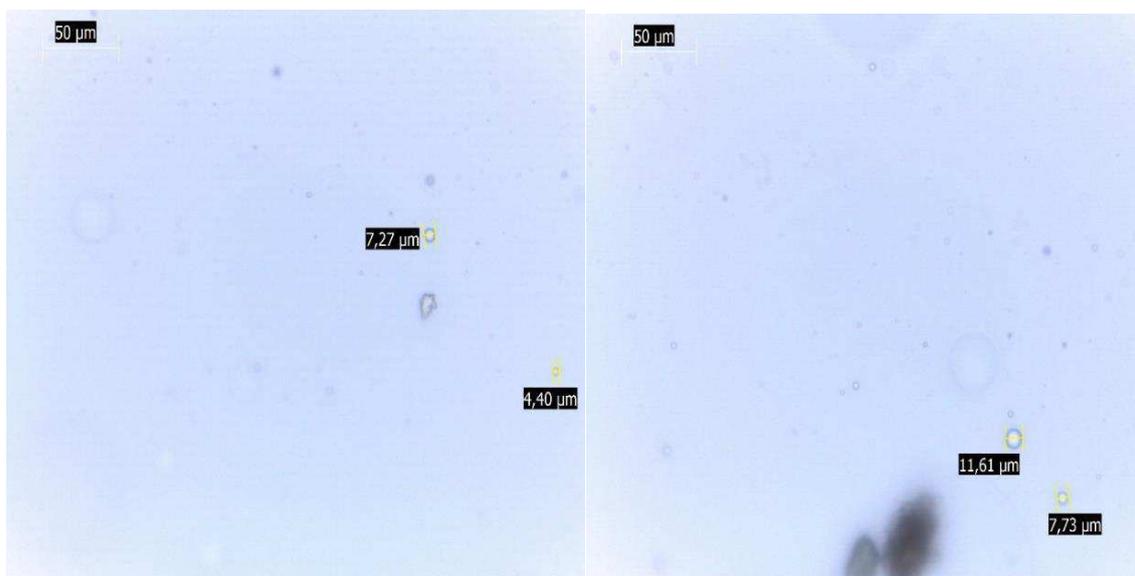
Figura 16 – Diagrama do preparo da emulsão.

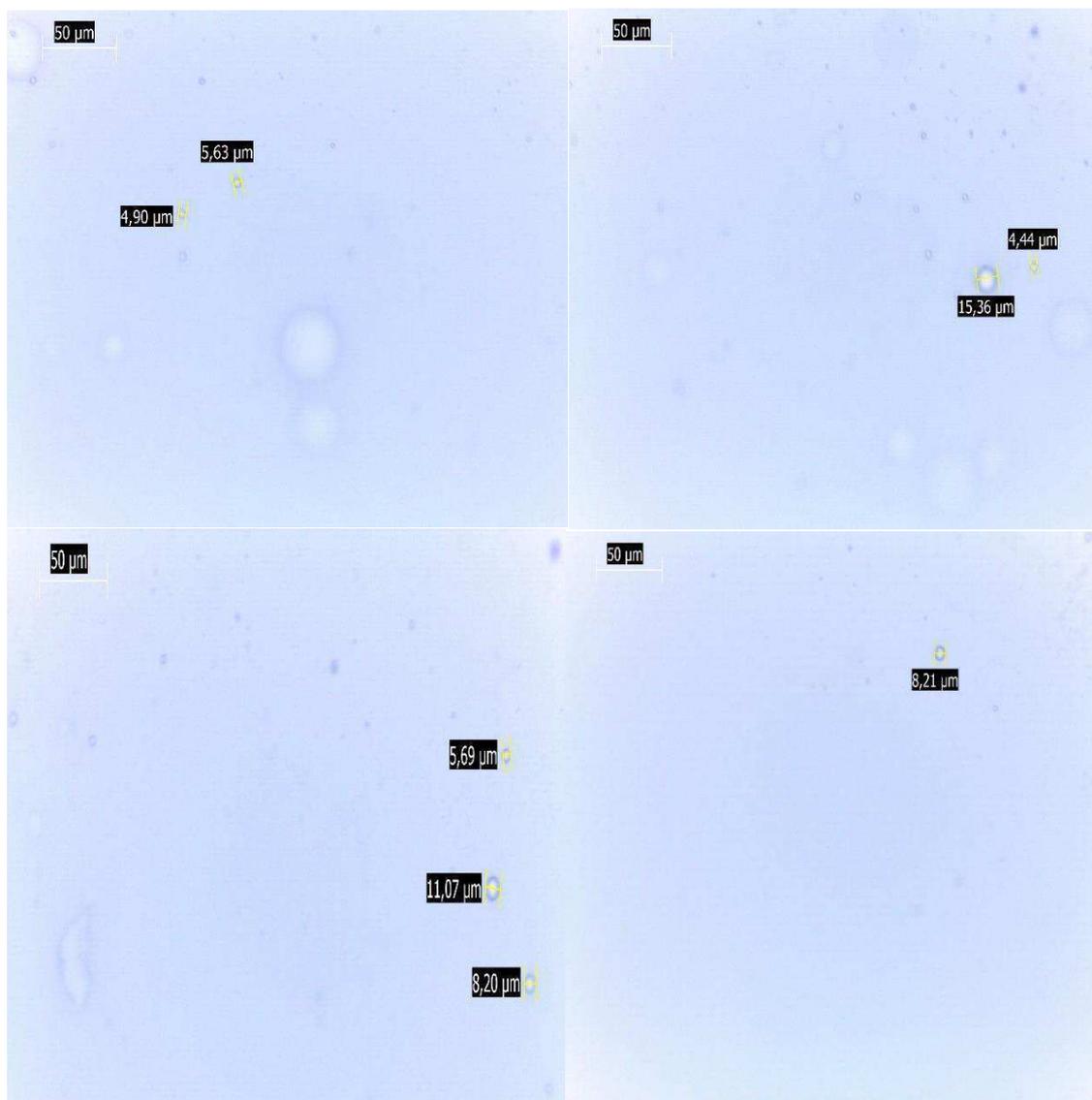


Fonte: Própria (2021).

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, Paraíba. A emulsão apresentou tamanhos de gotículas dispersas de óleo que variaram entre 4,40 μm e 15,36 μm de diâmetro na fase contínua da água. O tamanho médio das gotas consistiu em torno de $8 \pm 3 \mu\text{m}$. Assim, classificou-se a forma do óleo na emulsão como óleo emulsificado porque as suas gotas foram menores que 20 μm (PINTOR et al., 2016). As imagens das gotas da emulsão estão na Figura 17.

Figura 17 – Imagens obtidas por microscopia óptica de uma emulsão O/A.





Fonte: Própria (2021).

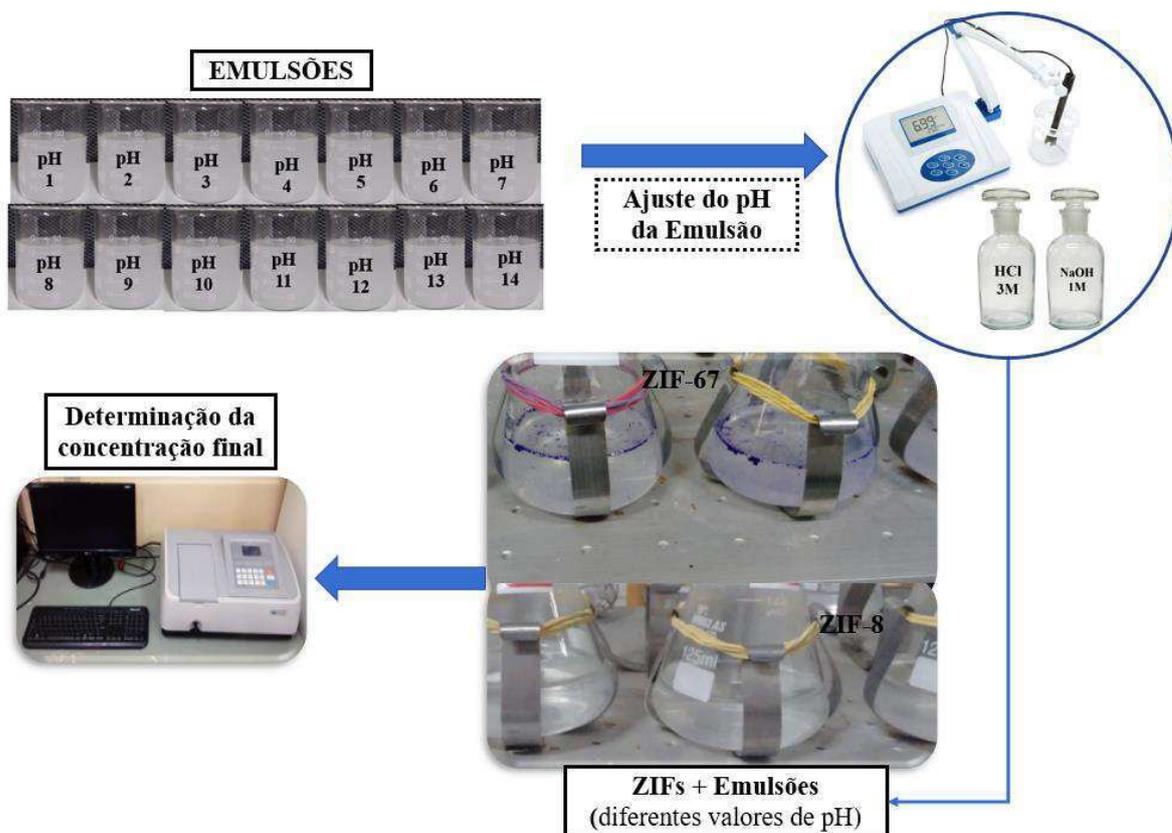
5.2.5.2 Estudo da Influência do pH da Emulsão

O pH da emulsão é um parâmetro de relevância significativa na determinação da capacidade de adsorção (LIN et al. 2016).

Foi investigada a influência do pH da emulsão na determinação da capacidade de adsorção dos ZIFs e as condições experimentais foram: concentração inicial teórica da emulsão de 500 mg/L ajustada em diferentes valores de pH, os erlenmeyers foram agitados com 200 rpm durante 60 min. Para cada amostra foram utilizados 50 mL da emulsão com 20 mg do ZIF, variando os valores de pH de 1 a 14 com intervalos de uma unidade, totalizando-se 14 amostras. As amostras foram acidificadas e alcalinizadas com soluções de ácido clorídrico a 3 mol/L e hidróxido de sódio a 1 mol/L, respectivamente.

Após o término dos 60 min, 5 mL da amostra foi removido com uma pipeta e conduzidas à extração por clorofórmio para análise espectrofotométrica (UV-Vis). Assim, determinou-se a quantidade de óleo removido por grama de nanoadsorvente e o percentual de remoção. Os ensaios foram determinados em temperatura ambiente (25 °C) e os experimentos foram realizados em duplicata. A Figura 18 apresenta um esquema das determinações dos ensaios da influência do pH.

Figura 18 – Esquema dos ensaios para determinação da influência do pH.



Fonte: Própria (2021).

5.2.5.3 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção foi determinada utilizando-se emulsão O/A de concentração inicial teórica de 500 mg/L. A quantidade de 20 mg dos nanoadsorventes foram pesados individualmente em cada Erlenmeyer e em seguida foram adicionados 50 mL da emulsão. Os frascos contendo foram levados para mesa agitadora com agitação de 200 rpm. O valor do pH utilizado foi selecionado de acordo com o valor encontrado no estudo da influência do pH (seção 5.2.5.2). A faixa do tempo na execução da cinética foi entre 0 e 120 min, com intervalo

inicialmente de 5 min e logo após de 10 min para cada amostra. Após cada intervalo de tempo, 5mL da amostra foi removido com uma pipeta e conduzidas à extração por clorofórmio para análise espectrofotométrica UV-Vis. Determinou-se a quantidade de óleo removido por grama de nanoadsorvente e o percentual de remoção. As cinéticas foram determinadas em temperatura ambiente (25 °C) e os experimentos foram realizados em duplicata.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos na forma não-linear de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (seção 4.3.2) utilizando o software OriginPro8®.

5.2.5.4 Isotermas de Adsorção

Na determinação das isotermas de adsorção várias emulsões com diferentes concentrações iniciais teóricas de óleo entre 100 e 800 mg/L foram preparadas. O valor do pH da emulsão foi selecionado em função dos experimentos da influência do pH (seção 5.2.5.2). Para os ensaios, as emulsões ficaram em contato com as ZIFs durante um período de 60 min. As condições experimentais utilizadas foram: 50 mL da emulsão e 20 mg dos ZIFs em mesa agitadora com agitação de 200 rpm. Após cada intervalo de tempo, 5mL do sobrenadante foi removido com uma pipeta e conduzidas à extração por clorofórmio para análise espectrofotométrica UV-Vis. Determinou-se a quantidade de óleo removido por grama de nanoadsorvente. As isotermas foram determinadas em temperatura ambiente (25 °C) e os experimentos foram realizados em duplicata.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos na forma não-linear de Langmuir e Freundlich (seção 4.3.1.2) utilizando o software OriginPro8®.

5.2.5.5 Estudo do Potencial de Regeneração dos Nanoadsorventes

Na regeneração dos nanomateriais, adicionou-se 15 mL de etanol para dissolver o óleo retido pela amostra por 30 min de agitação (250 rpm) em mesa agitadora, após cada ciclo de adsorção. Em seguida, a amostra foi seca em estufa a 100 °C por 24 h para ser reutilizado. Este procedimento está de acordo com o realizado pelos autores (Lin et al., 2016).

5.2.5.6 Estudo do Potencial de Reutilização dos Nanoadsorventes

Com a finalidade de determinar a capacidade de adsorção com a reutilização do ZIF-8 e do ZIF-67 regenerados, ciclos sequentes de adsorção foram realizados. Cada ciclo consistiu de um ensaio em banho finito dos ZIF-8 e do ZIF-67 com emulsões de concentração inicial real indicadas na Tabela 6, durante um período de 60 min em mesa agitadora a 200 rpm. O valor do pH da emulsão foi selecionado em função dos experimentos da influência do pH (seção 5.2.5.2). Foram utilizados 400 mg de cada ZIF com 200 mL da emulsão em cada ciclo. Após cada intervalo de tempo, 5mL do sobrenadante foi removido com uma pipeta e conduzidas à extração por clorofórmio para análise espectrofotométrica UV-Vis. Determinou-se a quantidade de óleo removido por grama de nanoadsorvente.

Tabela 6 – Concentração inicial real da emulsão em cada ciclo.

Ciclo	0	1	2	3
Concentração inicial real (mg/L)	530,19	611,43	513,68	533,94

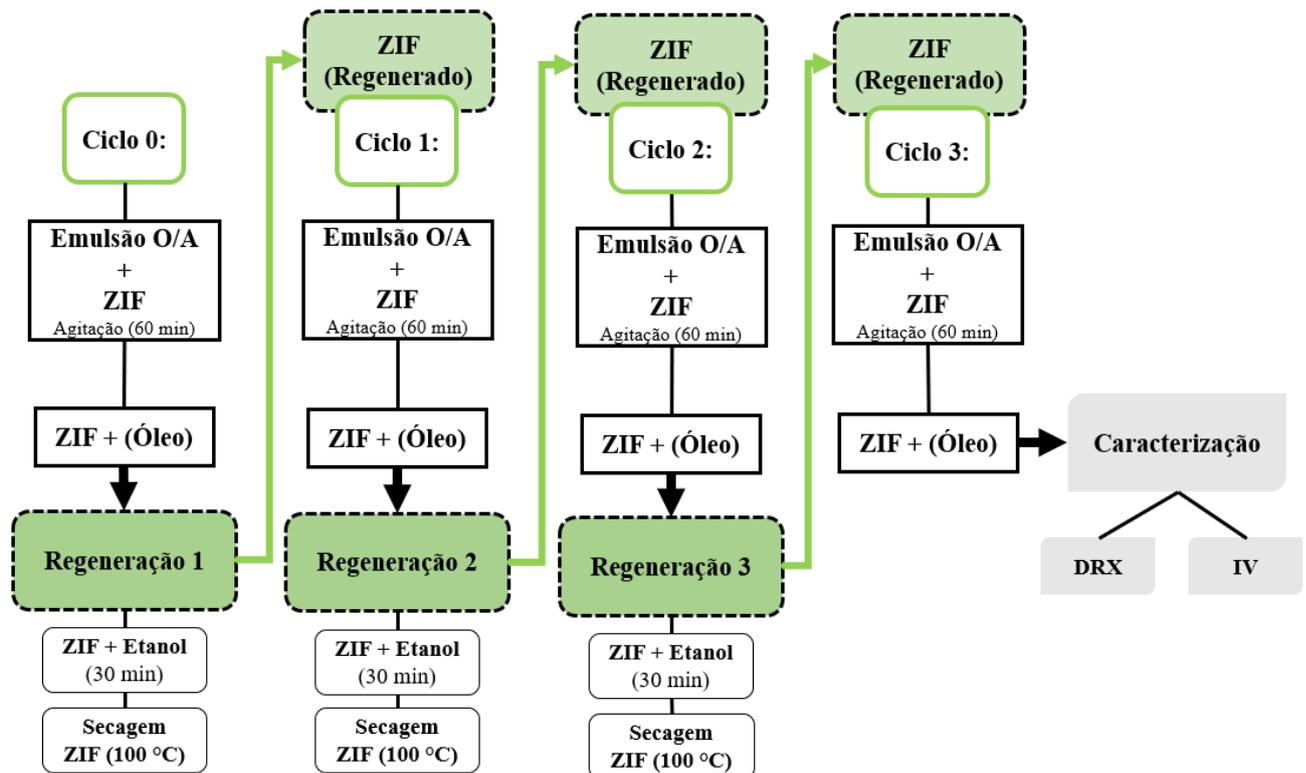
Fonte: Própria (2021).

5.2.5.7 Caracterização dos Nanoadsorventes Pós Adsorção/Regeneração

No final do terceiro ciclo as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X e de espectroscopia na região do infravermelho.

Na Figura 19 está representado um diagrama que esquematiza as fases do processo da regeneração e da reciclabilidade que foram aplicados.

Figura 19 – Diagrama da regeneração e reciclabilidade dos nanoadsorventes.



Fonte: Própria (2021).

5.2.5.8 Determinação da Eficiência na Reutilização dos ZIFs

A eficiência da reutilização dos ZIFs pode ser determinada pela razão da quantidade adsorvida em qualquer ciclo pela quantidade adsorvida no ciclo inicial. Calculou-se a eficiência E (%) por meio da equação 12.

$$E (\%) = \left(\frac{q_i}{q_1} \right) \times 100 \quad (12)$$

Em que: E (%) = eficiência do reuso; q_i (mg/g) é a capacidade de adsorção do ZIF em qualquer ciclo; q_1 (mg/g) capacidade no primeiro ciclo.

5.2.5.9 Determinação da Concentração do Óleo

O método do clorofórmio (MOTA; RODRIGUES; MACHADO, 2014) foi aplicado para determinar as concentrações de óleo das amostras. Para tanto, o clorofórmio foi utilizado como extrator do óleo presente na emulsão na proporção 1:1 (v/v). A mistura clorofórmio/emulsão permaneceu em agitação mecânica de 250 rpm por 5 min sob temperatura ambiente 25 °C. Após

agitação, a fase mais densa foi removida por uma seringa e analisada por espectroscopia UV-Vis no comprimento de onda de 262 nm. A concentração de óleo (mg/L) é determinada por conversão por meio de uma curva de calibração (absorbância *versus* concentração) previamente definida. A curva de calibração utilização para determinação da concentração do óleo consta no ANEXO A.

A porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_e) foram calculados utilizando-se as Equações 13 e 14, respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (13)$$

$$q_e = \frac{V}{m} (C_i - C_f) \quad (14)$$

Em que: %Rem = Porcentagem de remoção q_e = Capacidade de remoção (mg de óleo/g do ZIF); C_i = Concentração inicial (mg.L⁻¹); C_f = Concentração final (mg.L⁻¹); V = Volume de solução (L); m = Massa do ZIF (g).

A decorative frame resembling a scroll, with a vertical bar on the left side and a small circular flourish at the top right corner. The text is centered within the frame.

CAPÍTULO 6
RESULTADOS E DISCUSSÃO

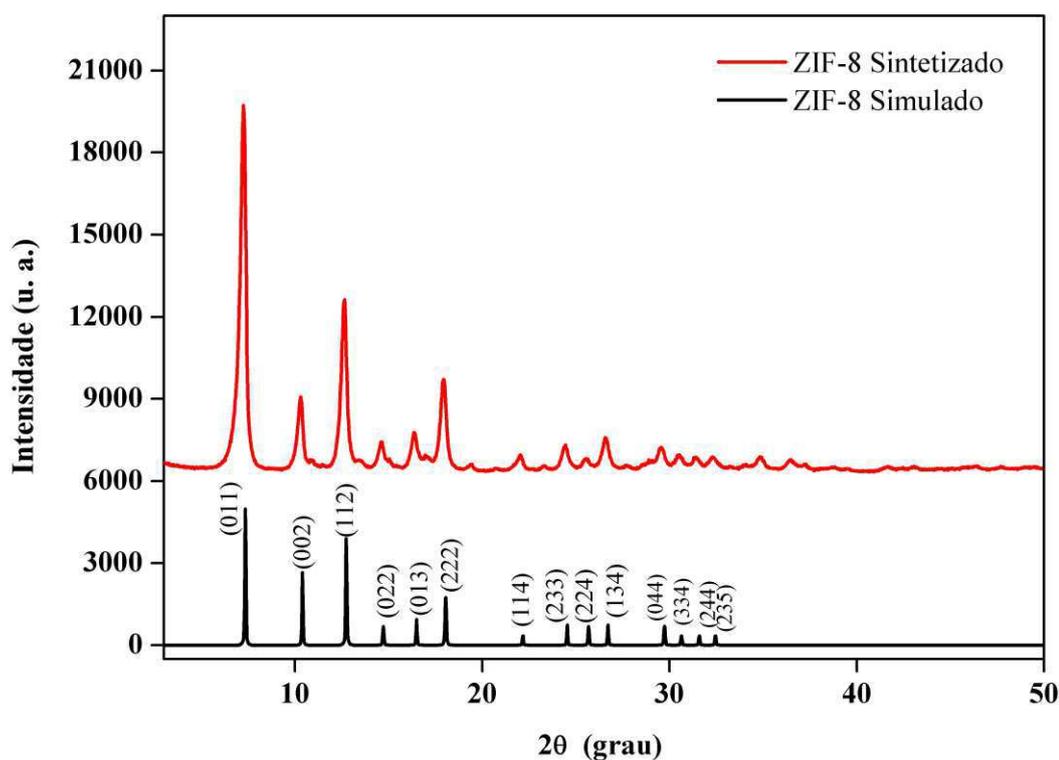
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS ZIF-8 E ZIF-67

6.1.1 Difração de Raios X – DRX

A Figura 20 apresenta os difratogramas de raios-X do ZIF-8 sintetizado e simulado de acordo com Park et al., (2006) com os picos característicos identificados pelos índices de Miller (hkl).

Figura 20 – Difratograma de raios-X do ZIF-8 sintetizado e simulado.



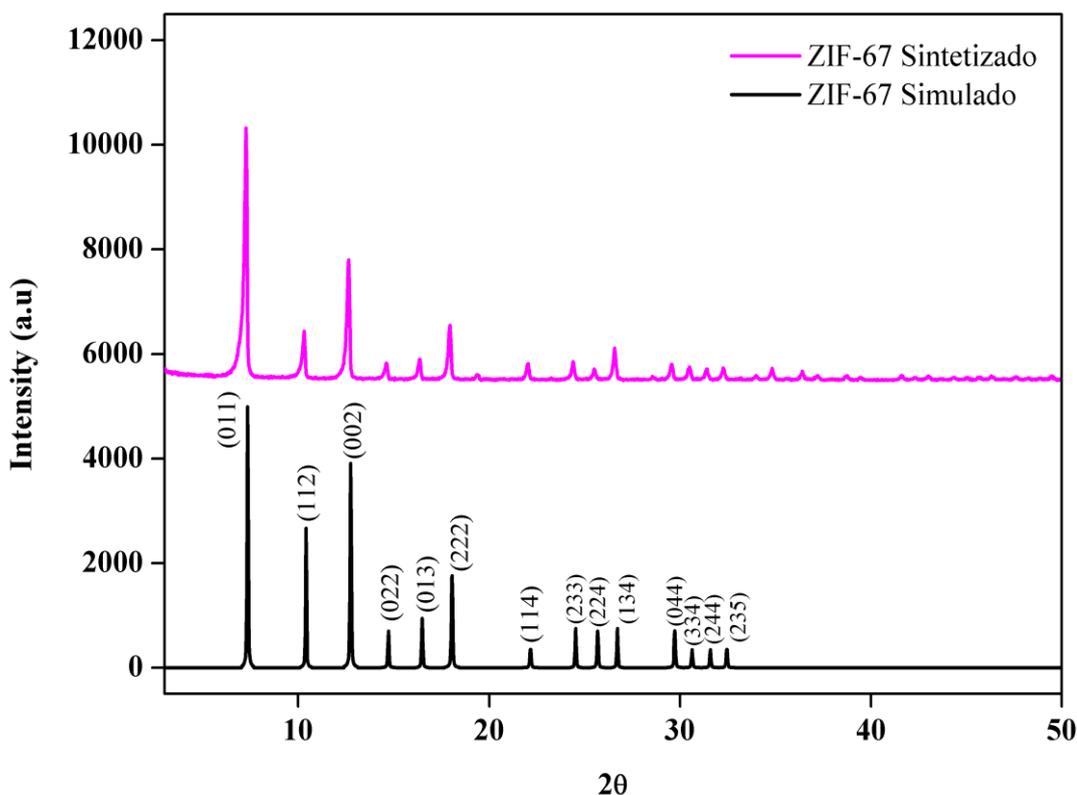
Fonte: Própria (2021).

De acordo com o difratograma da Figura 20, é possível evidenciar a presença do pico de alta intensidade em $2\theta = 7,21^\circ$, correspondente ao plano de reflexão principal 0 1 1, no que diz respeito à estrutura cristalina do ZIF-8. Outros picos de média em $2\theta = 10,25^\circ$, $14,50^\circ$ e $16,31^\circ$ atribuídos aos planos (002), (022), (013), respectivamente, de baixa intensidade também foram identificados. Observou-se que os padrões de difração da estrutura metalorgânica do ZIF-8 concordam com os padrões simulados a partir dos dados da estrutura ZIF-8 publicadas em Park et al., (2006), isso mostra que o material sintetizado é altamente cristalino. Os padrões de

difração do ZIF-8 estão de acordo com a literatura (SANN et al., 2018; CRAVILLON et al., 2009; PAN et al., 2011; RODRIGUES; BARBOSA; RODRIGUES, 2020), indicando que a estrutura foi eficientemente sintetizada

A Figura 21 apresenta o difratograma de raios X do ZIF-67 sintetizado e simulado de acordo com Park et al., (2006) com os picos característicos identificados pelos índices de Miller (hkl).

Figura 21 – Difratograma de raios-X do ZIF-67 sintetizado e simulado.



Fonte: Própria (2021).

A partir do difratograma do ZIF-67 apresentado na Figura 21 verificou-se as intensidades dos picos de valores de $2\theta = 7,29^\circ$, $12,71^\circ$ e $17,92^\circ$ atribuídos aos planos (011), (112), (222), respectivamente, foram muito maiores que as dos outros picos, indicando uma orientação favorável nessas direções (GROSS; SHERMAN; VAJO, 2012; YAO et al., 2013). O difratograma do ZIF-67 sintetizado está de acordo com o padrão simulado e concorda com outros dados da literatura para ZIF-67 (BARBOSA; RODRIGUES; RODRIGUES, 2019; YANG et al., 2018a; HOU; WU, 2020; LIU et al., 2018; ŞAHIN; TOPUZ; KALIPÇILAR, 2018).

As Tabelas 7 e 8 apresentam as posições 2θ dos picos e as distâncias $d_{(hkl)}$ entre os planos de difração experimentais e simulados, o parâmetro de rede $a_0(\text{nm})$ e o tamanho de partícula $D_{(hkl)}(\text{nm})$ para os nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67, respectivamente.

Tabela 7 – Parâmetros cristalográficos do ZIF-8.

Índice (hkl)	2 θ (grau)		$d_{(hkl)}$		a_0 (nm)	$D_{(hkl)}$ (nm)
	Referência	Experimental	Referência	Experimental		
011	7,35	7,24	12,014	12,21	14,10	23,76
002	10,4	10,3	8,496	8,59	9,92	26,24
112	12,75	12,64	6,937	7,00	8,09	23,93
022	14,73	14,58	6,007	6,08	7,02	27,81
013	16,48	16,34	5,373	5,42	6,26	27,02
222	18,07	17,96	4,905	4,94	5,70	24,22
114	22,18	22,02	4,005	4,04	4,66	36,29
233	24,55	24,44	3,622	3,64	4,21	25,80
224	25,69	26,58	3,468	3,35	3,87	22,80
134	26,73	28,9	3,332	3,09	3,57	92,18
044	29,72	29,54	3,004	3,02	3,49	20,80
334	30,65	30,52	2,914	2,93	3,38	25,10
244	31,57	31,42	2,832	2,85	3,29	28,07
235	32,46	32,3	2,756	2,77	3,20	22,60

Fonte: Própria (2021).

Tabela 8 – Parâmetros cristalográficos do ZIF-67.

Índice (hkl)	2 θ (grau)	2 θ (grau)	d _(hkl)	d _(hkl)	a ₀	D _(hkl)
	Referência	Experimental	Referência	Experimental	(nm)	(nm)
011	7,35	7,29	12,014	12,13	14,00	49,79
002	10,4	10,25	8,496	8,63	9,96	53,22
112	12,75	12,71	6,937	6,96	8,04	47,06
022	14,73	14,60	6,007	6,07	7,01	57,25
013	16,48	16,32	5,373	5,43	6,27	57,37
222	18,07	17,92	4,905	4,95	5,72	50,30
114	22,18	22,06	4,005	4,03	4,65	47,65
233	24,55	24,93	3,622	3,57	4,12	67,85
224	25,69	25,56	3,468	3,48	4,02	58,23
134	26,73	26,62	3,332	3,35	3,87	38,90
044	29,72	29,49	3,004	3,03	3,50	39,15
334	30,65	30,49	2,914	2,93	3,39	43,37
244	31,57	31,43	2,832	2,85	3,29	43,47
235	32,46	32,26	2,756	2,77	3,20	39,41

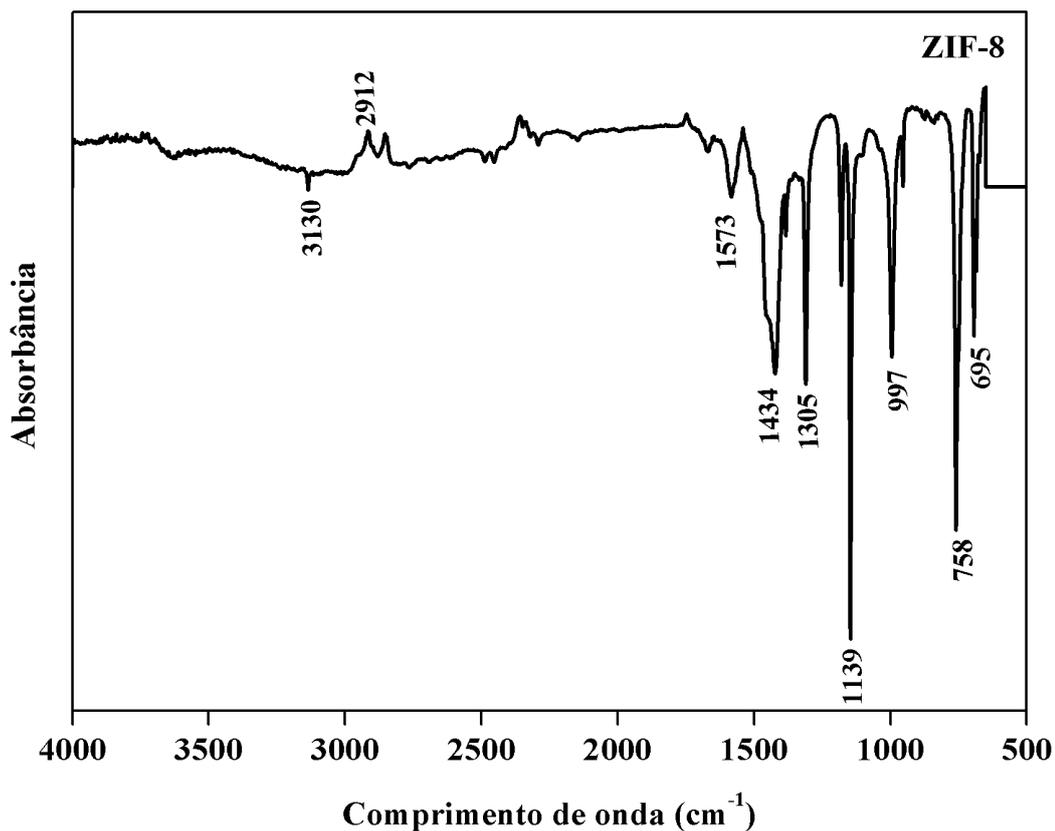
Fonte: Própria (2021).

As posições de picos 2 θ e as distâncias d_(hkl) entre os planos de índice hkl confirmam a real formação da estrutura cristalina de ZIF-8. A estrutura cristalina revela a distância interplanar (d_(hkl)) do índice principal 011, de maior intensidade, de 12,26. Todos os valores estão próximos aos valores relatados por Park et al. (2006). O diâmetro médio de partícula obtida utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 8) do ZIF-8 foi de 30,50 nm. As posições de picos 2 θ e as distâncias d_(hkl) entre os planos de índice hkl mostraram excelente concordância, reforçando a confirmação de que a estrutura cristalina do ZIF-67 foi obtida a partir da síntese do nanomaterial. A distância interplanar (d_(hkl)) do pico principal, na região de 2-theta, de maior intensidade foi em 12,26. O diâmetro médio de partícula obtido utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 8) do ZIF-67 foi de 48,72 nm.

6.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho – IV

A Figura 22 apresenta o espectro na região do infravermelho, definidos na região de 4000 – 500 cm⁻¹, obtido para o ZIF-8 sintetizado.

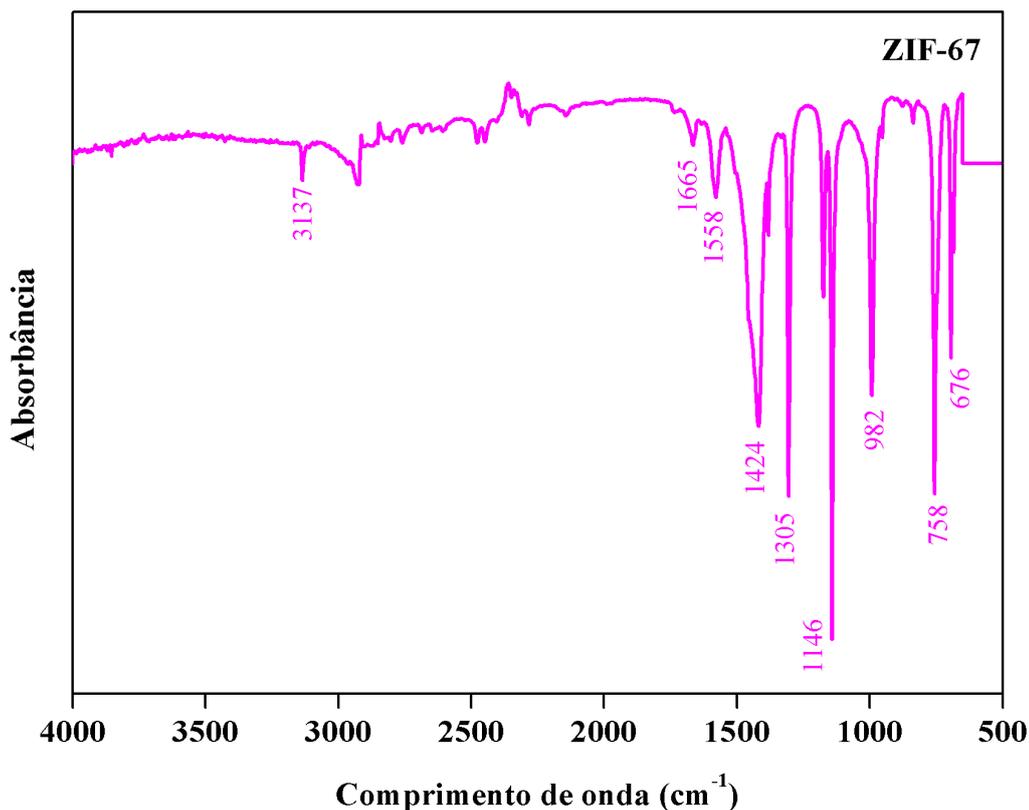
Figura 22 – Espectro na região de infravermelho do ZIF-8.



Fonte: Própria (2021).

De acordo com o IV do ZIF-8, Figura 22, as bandas de adsorção características das vibrações do anel de 2-metilimidazol foram: duas bandas em 3130 e 2912 cm^{-1} referentes ao alongamento das ligações C–H aromática e C–H alifática, respectivamente. Alguns pequenos picos na faixa de 2500–3000 cm^{-1} podem ser atribuídos à vibração de alongamento de C–H, N–H e O–H nos grupos metil, hidroxila e amino. A banda em torno de 1573 cm^{-1} que está relacionada ao alongamento C=C. Várias bandas espectrais vistas na faixa de 1350 a 900 cm^{-1} são atribuídas à curvatura no plano do anel e os picos em 760 e 690 cm^{-1} foram associadas à curvatura aromática C–H (PARK et al., 2006; CRAVILLON et al., 2009; ABDELHAMID, 2020; RODRIGUES; BARBOSA; RODRIGUES, 2020). A banda de alongamento do Zn–N, em torno de 420 cm^{-1} não foi possível ser verificada devido aos limites de detecção do equipamento.

A Figura 23 apresenta os espectros de IV, definidos na região de 4000 – 500 cm^{-1} , obtido para o ZIF-67 sintetizado.

Figura 23 – Espectro na região de infravermelho do ZIF-67.

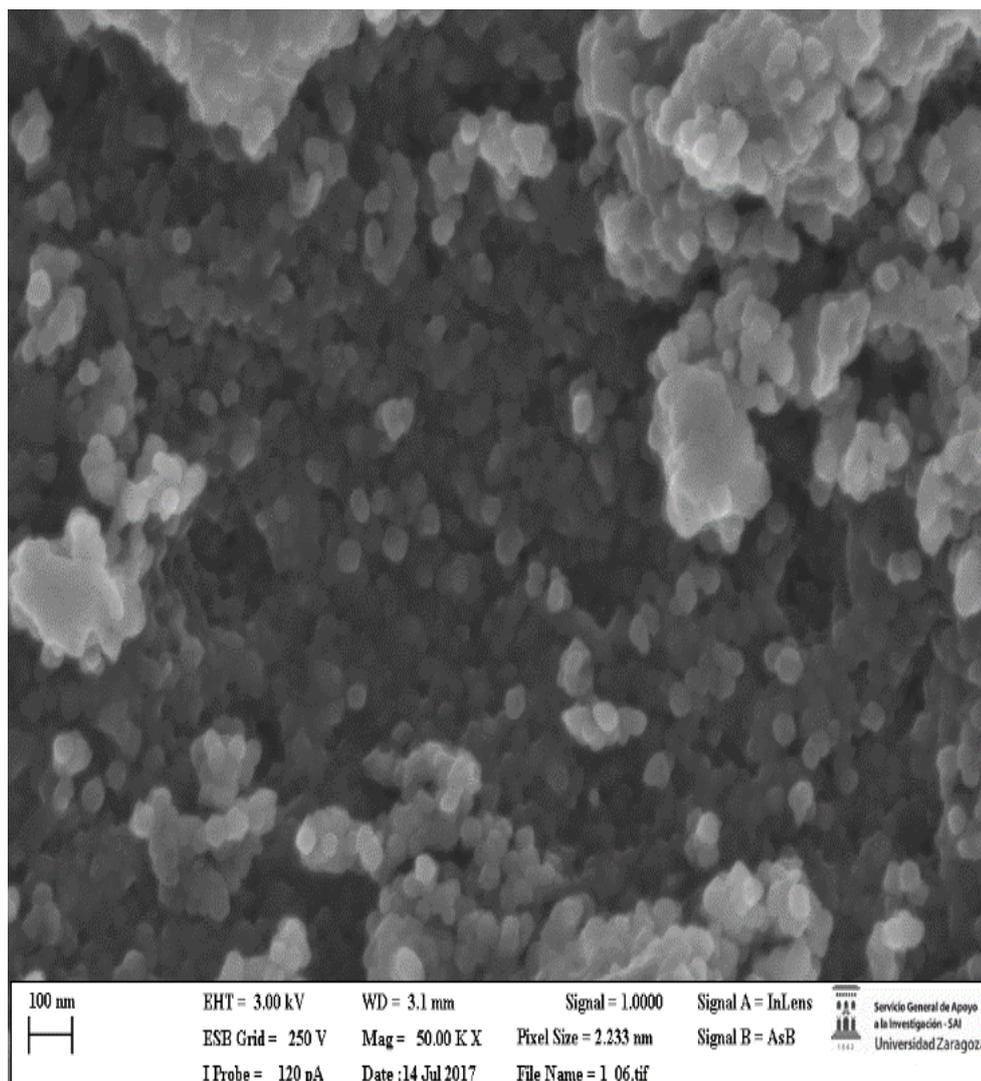
Fonte: Própria (2021).

Na Figura 23 o IV do ZIF-67 as bandas também foram atribuídas principalmente as ligações aromáticas e alifáticas do ligante 2-metilimidazol, similares ao ZIF-8. Existem bandas em aproximadamente 660 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , correspondendo à vibração de estiramento de C-N em 2-metilimidazol. A banda em torno de 1420 cm^{-1} é devido à vibração de alongamento da ligação C-N. A banda típica exibida no comprimento próximo a 420 cm^{-1} que é atribuída à ligação Co-N (GUAN et al., 2017; TRUONG et al., 2015), não foi possível ser verificada devido aos limites de detecção do equipamento. Além disso, a ausência de bandas superiores a 1700 cm^{-1} confirma a ausência de moléculas de ligantes que não reagiram nos materiais (ZANON et al., 2017).

6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Na Figura 24 está apresentada a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para o nanomaterial ZIF-8.

Figura 24 – Imagem obtida por MEV para o nanomaterial ZIF-8.

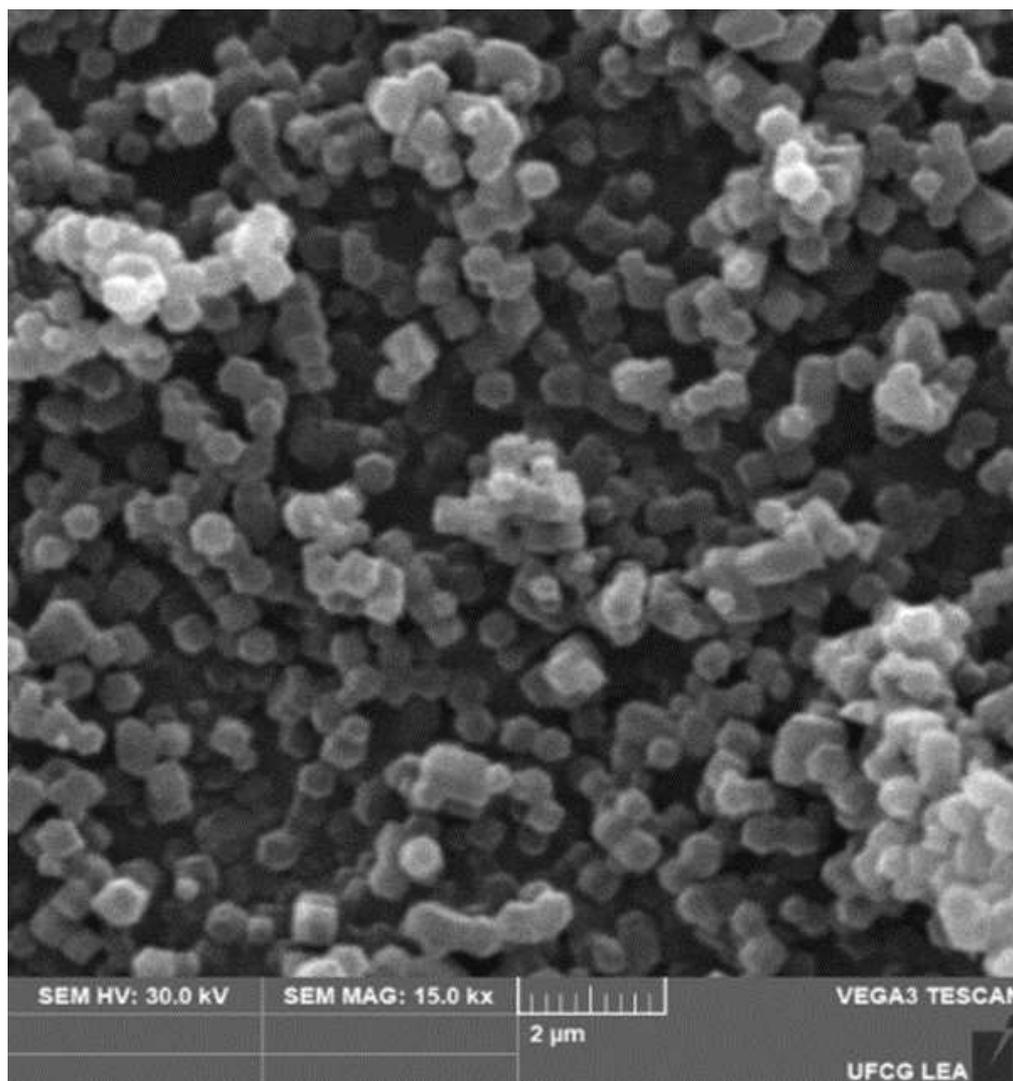


Fonte: Própria (2021).

A imagem obtida de microscopia do ZIF-8, Figura 24, revela nanopartículas homogêneas e dispersas. A morfologia típica dodecaédrica rômbrica foi pouco prevista, fato atribuído à ampliação empregada pelo equipamento utilizado para obtenção da micrografia. No entanto, é possível observar a forma esférica/hexagonal das nanopartículas do ZIF-8, similar ao encontrado na literatura (GHOSHAL et al., 2019).

Na Figura 25 está a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para o nanomaterial ZIF-67.

Figura 25 – Imagem obtida por MEV para o nanomaterial ZIF-67.



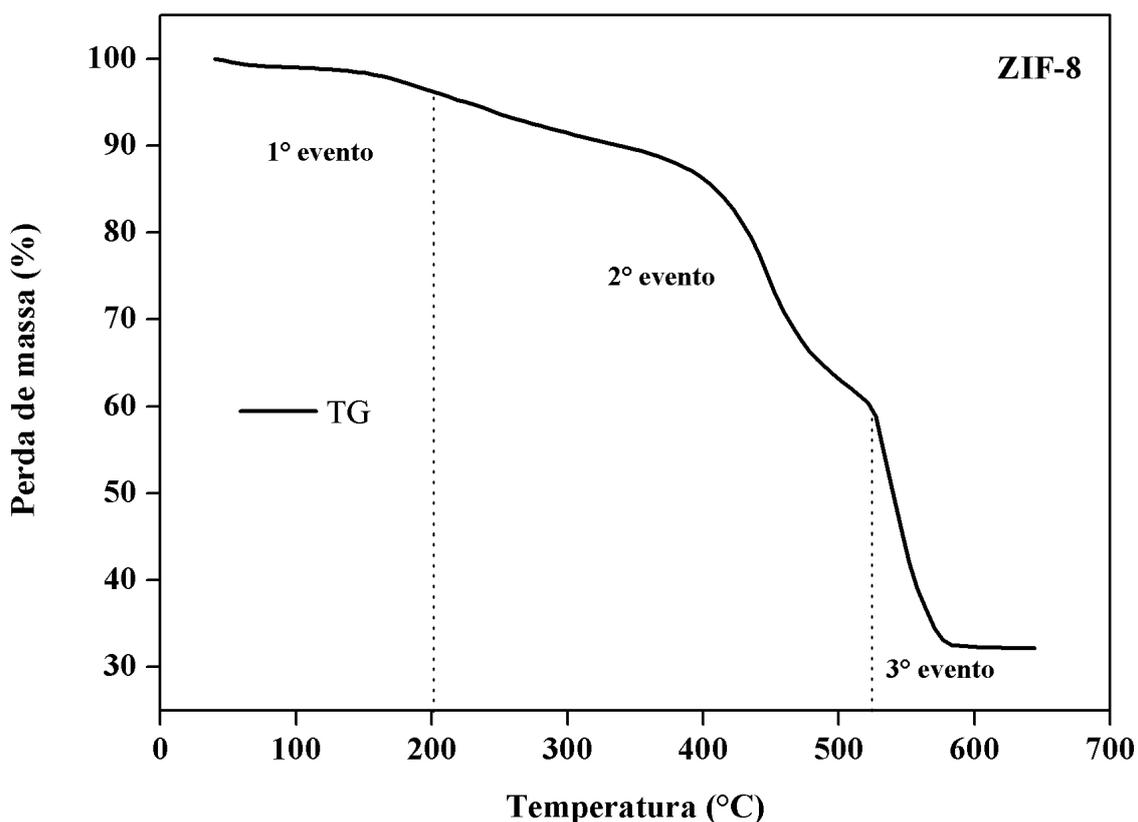
Fonte: Própria (2021).

Na microscopia do ZIF-67, Figura 25, observaram-se nanopartículas homogêneas uniformemente distribuídas. A morfologia do tipo dodecaedro rômbo específico para os cristais de ZIF foi observada, concordando com outros resultados da literatura (GROSS; SHERMAN; VAJO, 2012; HE et al., 2013; LIU et al., 2018; ŞAHIN; TOPUZ; KALIPÇILAR, 2018).

6.1.4 Análise Termogravimétrica – TG

Na Figura 26 está apresentada a curva termogravimétrica obtida para o nanomaterial ZIF-8.

Figura 26 – Curva termogravimétrica do nanomaterial ZIF-8.



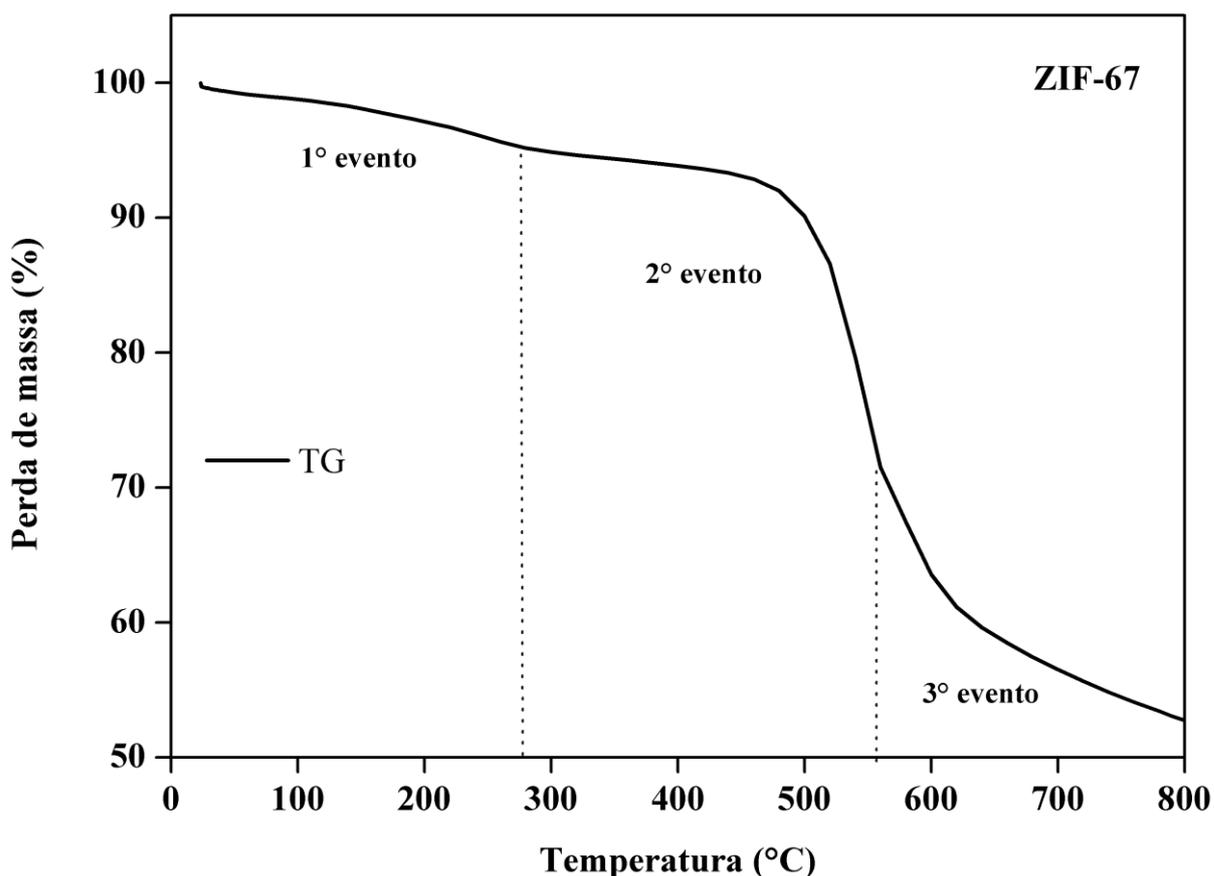
Fonte: Própria (2021).

A curva de TG para o ZIF-8, Figura 26, é caracterizada por três eventos principais. O primeiro evento encontra-se na faixa de temperatura de 40 até 200 °C e apresenta uma perda de massa equivalente a 3,1%. Esta perda pode ser atribuída à remoção de possíveis moléculas de água das superfícies dos nanocristais. O segundo evento que ocorre na faixa de temperatura de 200 até 524 °C apresenta uma perda de massa de 37% correspondente ao início da instabilidade dos nanocristais de ZIF-8. O evento final, que termina na temperatura próxima a 600 °C, apresenta uma perda de massa de 27,5% que corresponde à decomposição das moléculas ligantes orgânicas do ZIF-8, indicando o colapso da estrutura metalorgânica. A partir de então, inicia-se a fração inorgânica do ZIF-8 referente a formação de óxido de zinco.

Todos estes valores são similares aos encontrados para análises termogravimétricas do ZIF-8 divulgadas por outros pesquisadores (GAO et al., 2018; JIA et al., 2019; JAMES; LIN et al, 2016; YIN et al., 2015).

Na Figura 27 está apresentadas a curva termogravimétrica obtida para o nanomaterial ZIF-67.

Figura 27 – Curva termogravimétrica do nanomaterial ZIF-67.



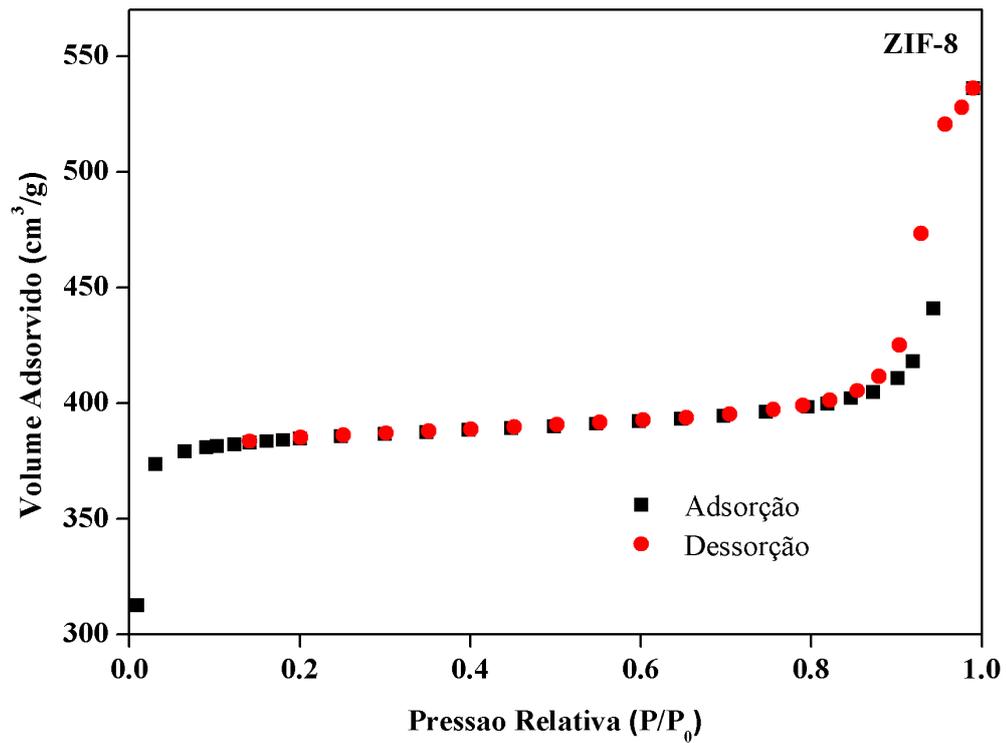
Fonte: Própria (2021).

A curva de TG para o ZIF-67, Figura 27, é caracterizada inicialmente por um evento que ocorreu até a temperatura de aproximadamente 300°C e com perda de massa 7,2%, que representa a remoção de moléculas de água e de outras presentes na superfície dos nanocristais. A existência deste primeiro e segundo eventos revela ao ZIF-67 uma excelente estabilidade térmica (LÜ et al., 2014). Conforme a temperatura avança para 300 °C até 550 °C, segundo evento, a perda de massa é cerca de 22% que corresponde a decomposição das moléculas ligantes orgânicas presente na estrutura do ZIF-67. Na temperatura superior a 550 °C inicia-se a transformação do ZIF-67 para o óxido de cobalto (LI et al., 2019; SUO et al., 2021) caracterizando o terceiro evento com perda de massa de aproximadamente 20 % .

6.1.5 Análise Textural por Adsorção Física de Nitrogênio

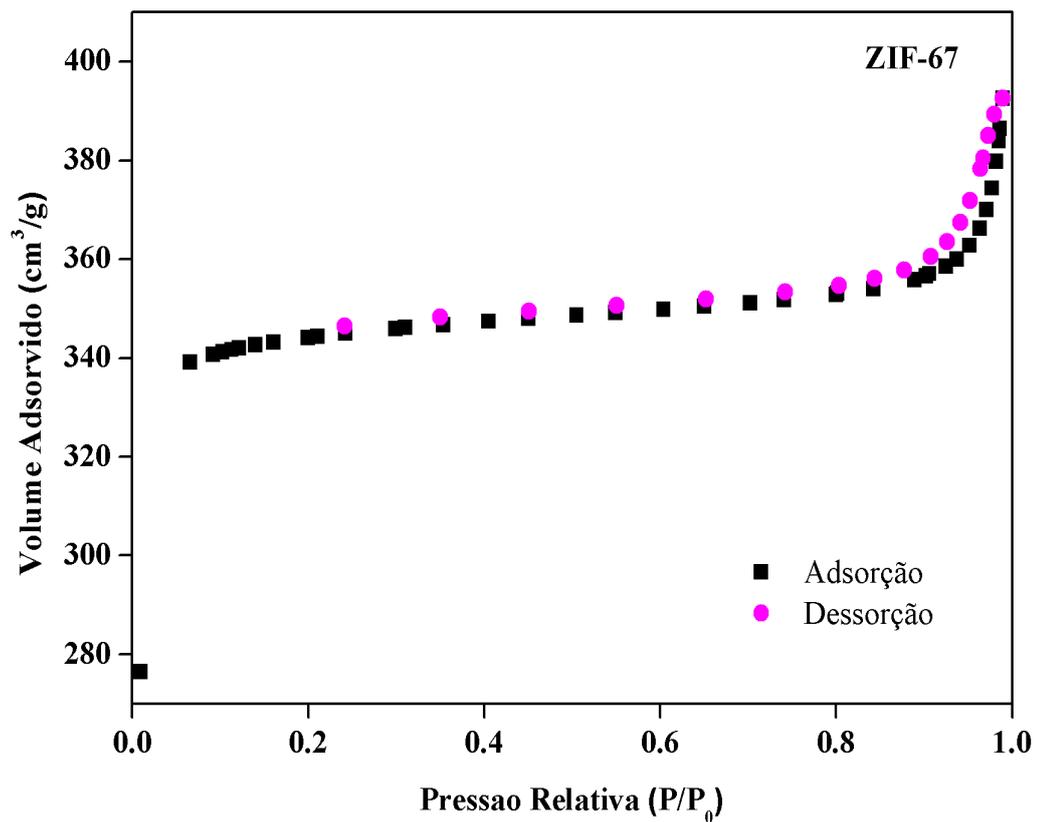
As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67 são apresentadas nas Figura 28 e 29, respectivamente.

Figura 28 – Isoterma de adsorção-dessorção do ZIF-8 obtida pelo método de BET.



Fonte: Própria (2021).

Figura 29 – Isoterma de adsorção-dessorção do ZIF-67 obtida pelo método de BET.



Fonte: Própria (2021).

Conforme apresentado nas Figuras 28 e 29, ambas isotermas possuem classificação predominante do tipo I. O aumento no volume adsorvido em pressões relativas muito baixas indica estruturas tipicamente microporosas (ŞAHIN; TOPUZ; KALIPÇILAR, 2018). No entanto, em alta pressão relativa, o ciclo de histerese na isoterma de N₂, com maior evidência para o ZIF-8, sugere uma distribuição aleatória de mesoporos ou um sistema de poros interconectados na superfície externa (WU et al., 2014; ZANON et al., 2017). Observa-se o volume máximo adsorvido pelo ZIF-67 na pressão relativa P/P₀ de 0,99 de 392,54 cm³/g e para o ZIF-8 de 327,31 cm³/g.

Na Tabela 9 estão sumarizados os resultados das propriedades texturais dos ZIFs: valores da área superficial BET (A_{BET}), área superficial Langmuir (A_{Lang}), área de superfície externa (A_{Ext}), Diâmetro de poro de acordo com método BJH (D_{pBJH}), Volume de poro (V_p) e Volume de microporo (V_{pMicro}).

Tabela 9 – Parâmetros texturais dos ZIFs.

	A_{BET} (m ² /g)	A_{Lang} (m ² /g)	A_{Ext} (m ² /g)	D_{pBJH} (nm)	V_p (cm ³ /g)	V_{pMicro} (cm ³ /g)
ZIF-8	1033	1365	69,91	1,95	0,503	0,454
ZIF-67	1143	1509	69,42	2,08	0,594	0,502

Fonte: Própria (2021).

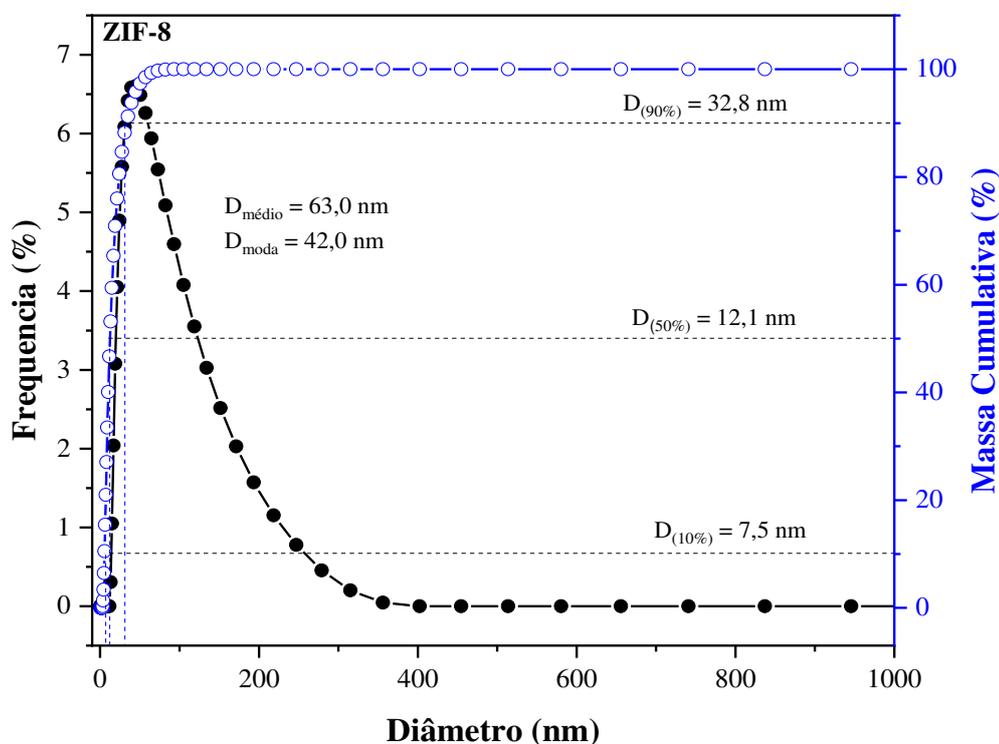
As áreas superficiais calculadas pelo método BET do ZIF-8 e ZIF-67 são amplamente relatadas na literatura e variam na faixa de 1000 a 1600 m²/g (ABDELHAMID, 2020; MOHAN REDDY et al., 2020; SHI et al., 2011). Pan et al., (2011) ao sintetizar a ZIF-8 em temperatura ambiente obteve valores de A_{BET} = 1079 m²/g, A_L = 1173 m²/g e V_{micro} = 0,31 cm³/g. Huo e Wu 2020, ao sintetizar o ZIF-67 a temperatura ambiente por 24 h utilizando como solvente o etanol, obteve área superficial de BET de 1659 m²/g, volume de poro de 0,69 e volume de microporo de 0,65 cm³. Panchariya et al., (2018) sintetizaram o ZIF-8 e o ZIF-67 pelo método solvotérmico e obtiveram de área superficial de BET 1322,62 e 1392,30 m²/g, respectivamente. O volume de poro encontrado foi de 0,7633 e 0,7324 cm³/g para o ZIF-8 e ZIF-67, respectivamente.

Conforme indicado na Tabela 7, a distribuição de poros pelo método BJH (D_{pBJH}) para o ZIF-8 e ZIF-67, são indicativos de poros estreitos que estão classificados segundo Sing et al. (1985) como microporos (subseção 5.2.2.5).

6.1.6 Distribuição Granulométrica e Potencial Zeta

A Figura 30 apresenta o histograma e a curva da distribuição granulométrica para o nanomaterial ZIF-8.

Figura 30 – Histograma e curva de distribuição granulométrica do ZIF-8.

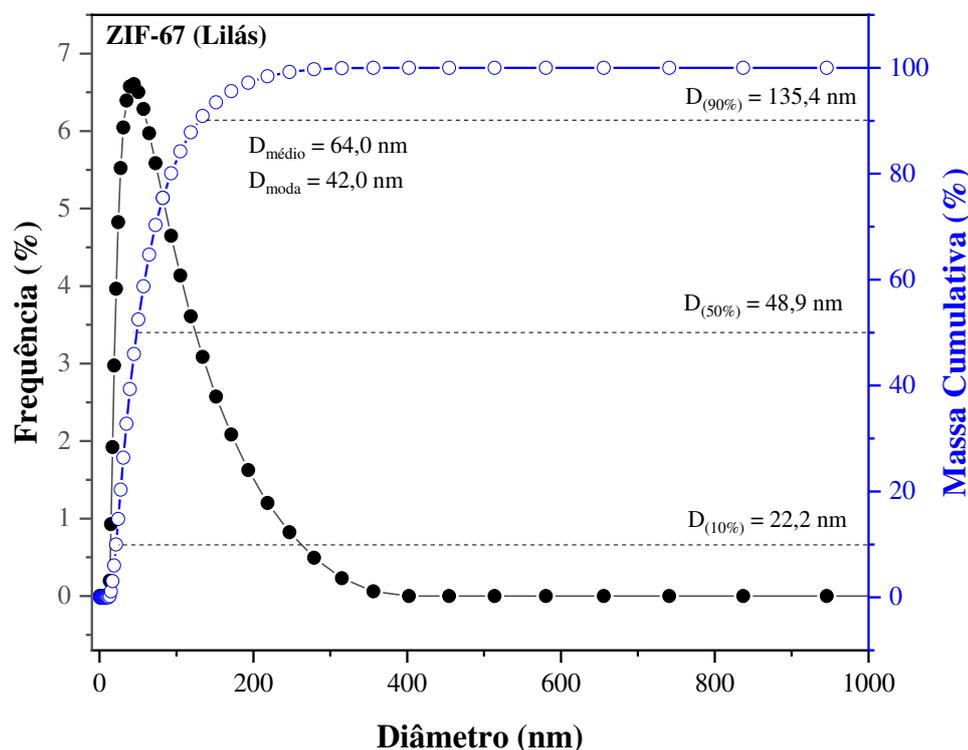


Fonte: Própria (2021).

De acordo com a curva de distribuição granulométrica, mostrado na Figura 30, 10 % da amostra do ZIF-8 apresenta diâmetro de nanopartícula menor ou igual a 7,5 nm ($D_{(10\%)}$). Em 50 % das nanopartículas analisadas ($D_{(50\%)}$) o diâmetro máximo encontrado foi de 12,1 nm. Com 90 % das nanopartículas analisadas ($D_{(90\%)}$) o diâmetro observado foi 32,8 nm, valor bastante semelhante ao valor médio obtido pela equação de Scherrer (equação 2) com os parâmetros cristalográficos do DRX. O valor médio do diâmetro de partículas ($D_{\text{(médio)}}$) do ZIF-8 foi 63,0 nm e o diâmetro de maior frequência ($D_{\text{(moda)}}$) é de 42,0 nm. Quando observado a área superficial externa do ZIF-8 e o diâmetro médio ($D_{\text{(médio)}}$) encontra-se correlação entre os valores. Observa-se uma variação entre os valores centrais dos diâmetros evidenciando assimetria das nanopartículas de ZIF-8, que pode ser atribuída a possíveis aglomerados, ou seja, partículas não dispersas.

A Figura 31 apresenta o histograma e a curva de distribuição granulométrica para o nanomaterial ZIF-67.

Figura 31 – Histograma e curva de distribuição granulométrica do ZIF-67.



Fonte: Própria (2021).

A curva de distribuição granulométrica do ZIF-67, Figura 31, apresenta 10 % da amostra com diâmetro de nanopartícula menor ou igual a 22,2 nm ($D_{(10\%)}$). Em 50 % das nanopartículas analisadas ($D_{(50\%)}$) o diâmetro máximo encontrado foi de 48,9 nm, valor bastante semelhante ao valor médio obtido pela equação de Scherrer (equação 2) com os parâmetros cristalográficos do DRX. Com 90 % das partículas analisadas ($D_{(90\%)}$) o diâmetro observado foi 135,4 nm. O valor médio do diâmetro de partículas ($D_{(médio)}$) do ZIF-67 foi 64,0 nm e o diâmetro de maior frequência ($D_{(moda)}$) é de 42,0 nm. Observa-se uma pequena variação entre os valores centrais dos diâmetros que revela leve assimetria das nanopartículas de ZIF-67, que também pode ser atribuída a possíveis aglomerados.

Saliba et al., (2018) obteve cristais de ZIF-8 e ZIF-67 pela difusão de uma solução externa num nível relativamente alto de concentração do ligante 2-metil imidazol numa matriz de gel de ágar contendo os metais divalentes (zinco (II) e/ou cobalto (II)) à temperatura ambiente, para investigar o crescimento e a formação dos nanocristais. Dessa forma, eles observaram que os nanocristais podem aumentar até 4 μm para o ZIF-8 e de 1 até 10 μm para o ZIF-67, concluindo que os nanocristais de ZIF-8 são consistentemente menores do que os nanocristais de ZIF-67.

Isso é atribuído a forte dependência da taxa de nucleação e crescimento das partículas ZIF com a magnitude da supersaturação geradas pelas espécies após a adição da solução do 2-metilimidazol.

Os valores resultantes da análise do Potencial Zeta para as nanopartículas do ZIF-8 e ZIF-67 estão mostrados na Tabela 10. Observou-se que os nanomateriais são constituídos de nanopartículas carregadas negativamente. Os gráficos correspondentes aos resultados de medição do potencial zeta, para o ZIF-8 e ZIF-67, encontram-se nos ANEXOS B e C, respectivamente.

Tabela 10 – Potencial Zeta das nanopartículas de ZIF-8 e ZIF-67.

Nanomateriais	Potencial Zeta (ζ)
ZIF-8	-48.0 mV
ZIF-67	-48.0 mV

Fonte: Própria (2021).

6.2 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM SOLVENTES ORGÂNICOS

A Tabela 11 indica os resultados obtidos para determinação da capacidade de adsorção com os solventes orgânicos: querosene, gasolina e diesel, para os dois nanoadsorventes.

Tabela 11 – Capacidade de adsorção para vários solventes.

Solvente	Capacidade de Adsorção (solvente/nanoadsorvente – g/g)	
	ZIF-8	ZIF-67
Querosene	1,793	1,733
Gasolina	1,760	2,293
Óleo diesel	0,647	0,820

Fonte: Própria (2021).

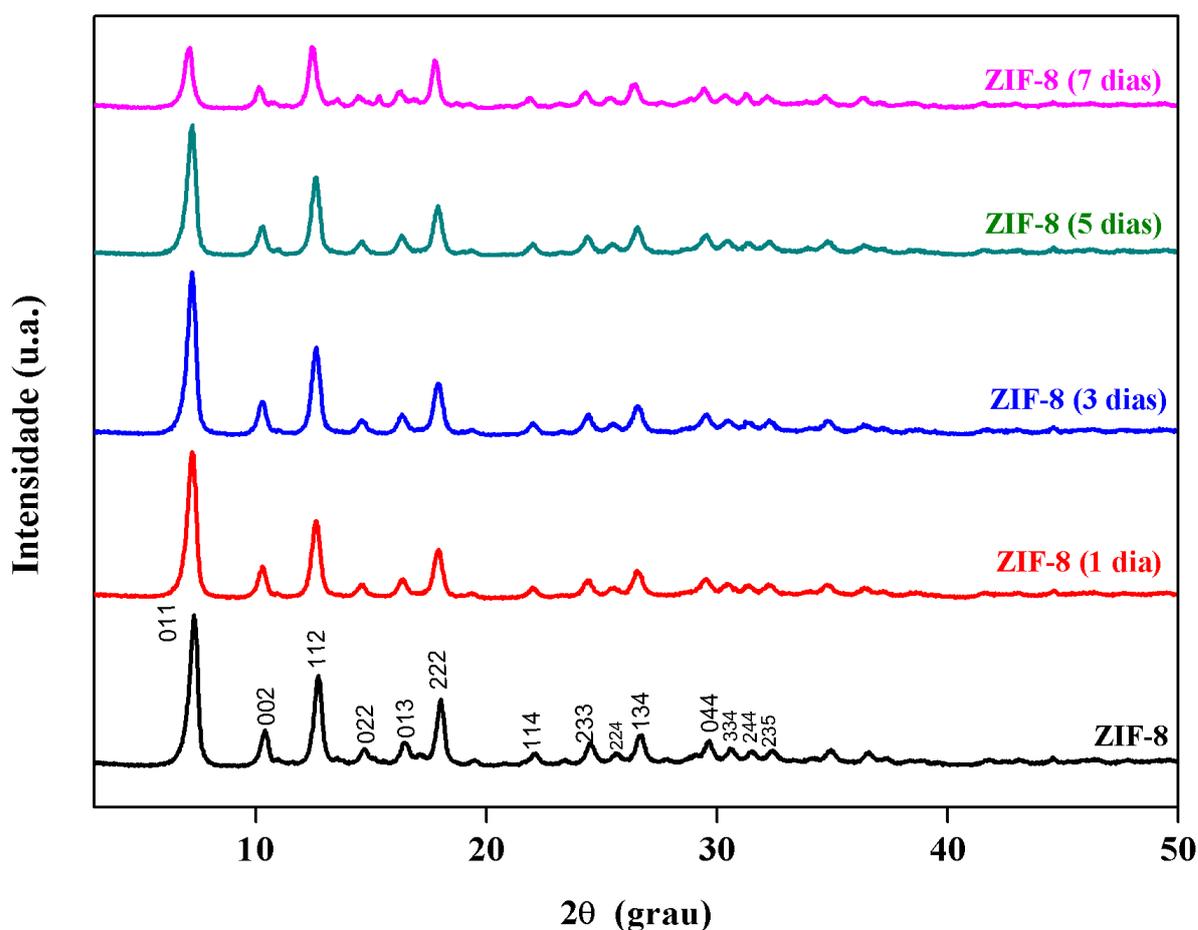
Conforme mostrado na Tabela 11, o ZIF-8 e o ZIF-67, respectivamente, apresentaram excelentes capacidades de adsorção para o querosene e para gasolina do que para o diesel, devido principalmente à forte dependência com a densidade dos líquidos adsorvidos (ZHANG et al., 2019). Devido a estas altas interações dos ZIFs com os solventes orgânicos é possível revelar uma capacidade promissora para adsorção de outros compostos orgânicos utilizando os estes nanomateriais.

6.3 ESTABILIDADE DOS NANOMATERIAIS

6.3.1 Estabilidade Química

A Figura 32 apresenta o difratograma de raios-X para o ZIF-8 antes dos testes de estabilidade química, com os picos identificados pelos índices de Miller (hkl). Em seguida, apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para o ZIF-8 após os testes de estabilidade química no período de um dia (ZIF-8 (1 dia)), três dias (ZIF-8 (3 dias)), cinco dias (ZIF-8 (5 dias)) e sete dias (ZIF-8 (7 dias)).

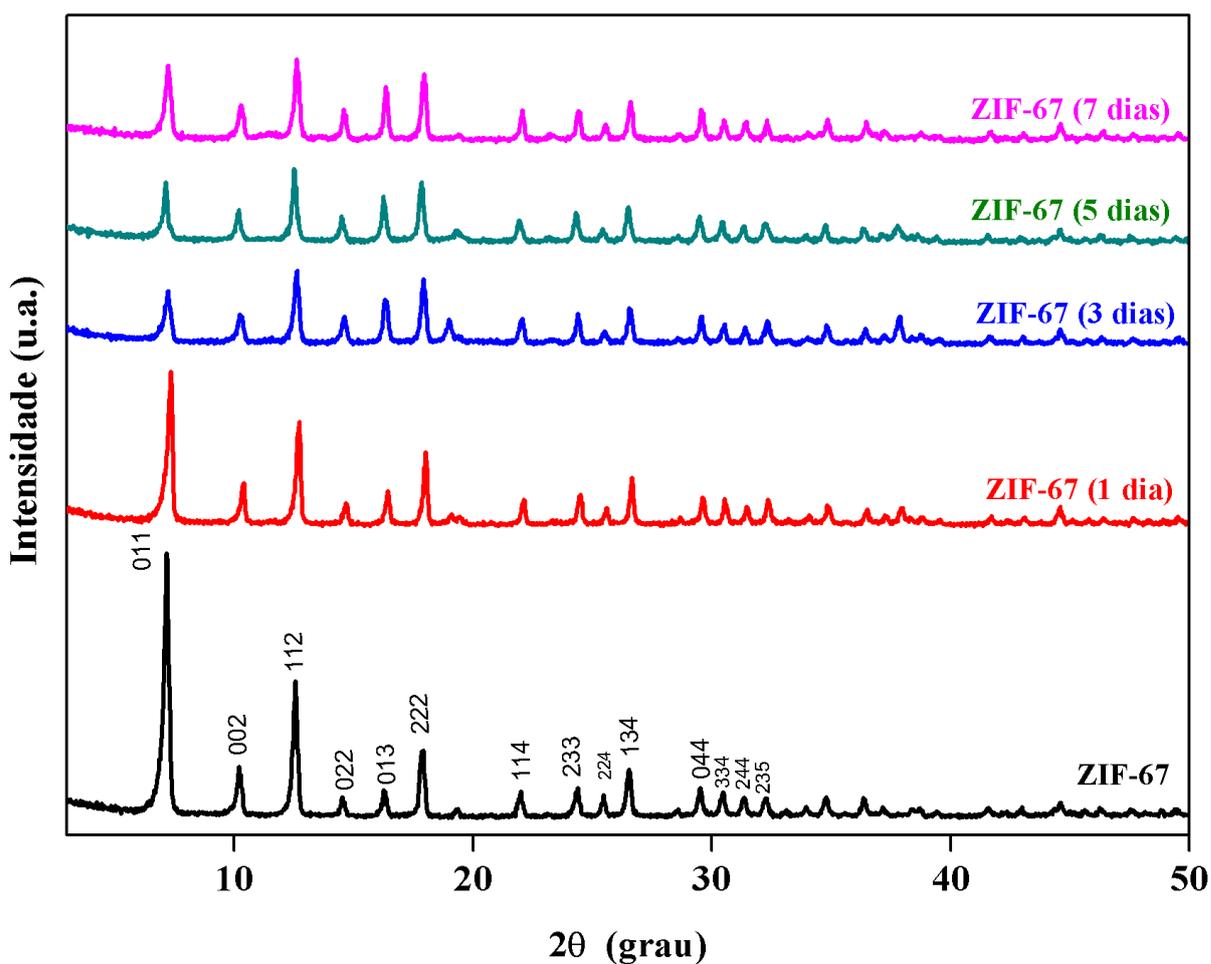
Figura 32 – Difratograma de raios-X do ZIF-8 sintetizado; ZIF-8 (1 dia); ZIF-8 (3 dias); ZIF-8 (5 dias) e ZIF-8 (7 dias).



Fonte: Própria (2021).

A Figura 33 apresenta o difratograma de raios-X para o ZIF-67 antes dos testes de estabilidade química com os picos identificados pelos índices de Miller (hkl) e os difratogramas de raios-X obtidos para o ZIF-67 após os testes no período de um dia (ZIF-67 (1 dia)), três dias (ZIF-67 (3 dias)), cinco dias (ZIF-67 (5 dias)) e sete dias (ZIF-67 (7 dias)).

Figura 33 – Difratograma de raios-X do ZIF-67 sintetizado; ZIF-67 (1 dia); ZIF-67 (3 dias); ZIF-67 (5 dias) e ZIF-67 (7 dias).



Fonte: Própria (2021).

Conforme indicado na Figura 32 foi possível observar que todos os picos característicos da estrutura metalorgânica do ZIF-8, nas diversas amostras, foram mantidos. No entanto a partir do quinto dia, nota-se leve redução do pico inicial (1 0 0) que reflete possivelmente na cristalinidade do nanomaterial (ZHANG et al., 2015). A amostra de ZIF-8 que corresponde ao sétimo dia de análise ocorre redução mais severa no primeiro e nos demais picos de difração. No entanto, nenhum pico no DRX de outras novas fases foi observado.

Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 33 indicam que o nanomaterial ZIF-67 possui estrutura mais sensível que o ZIF-8. Pois, na amostra equivalente ao primeiro dia de análise foi possível observar variação na respectiva estrutura cristalina e nas demais amostras dos dias seguintes (três, cinco e sete dias). Semelhante ao ZIF-8, não foi identificado novas fases na estrutura do ZIF-67. No entanto, esses dados sugerem que o ZIF-67 não é altamente

estável em ambiente aquoso devido à possível hidrólise espontânea do ZIF-67, sofrendo quebra da ligação do Co-Imidazolato (AHMED et al., 2019).

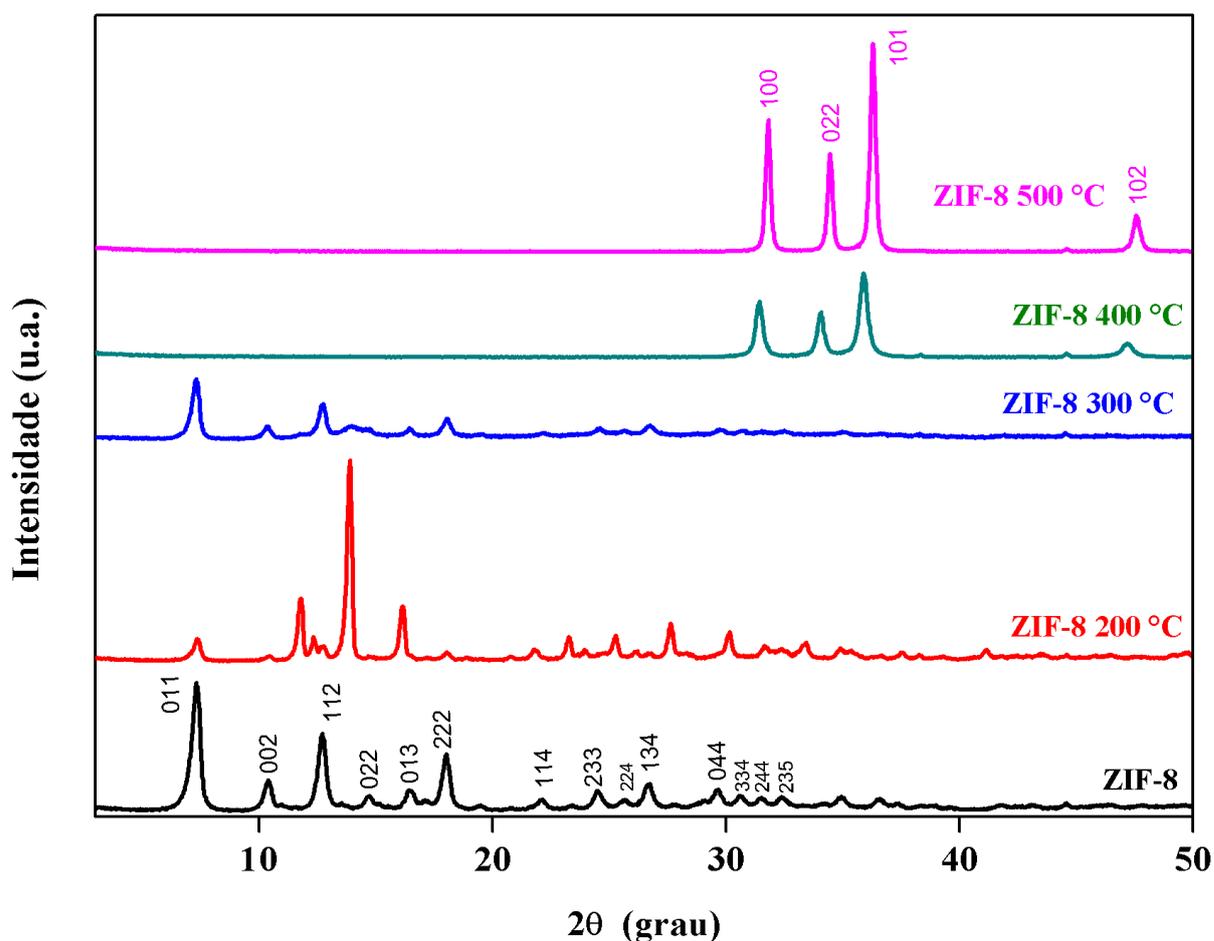
Segundo Park et al., 2006 a estabilidade hidrotérmica para os sólidos metalorgânicos é excepcional. Isto pode ser atribuído principalmente pela presença da superfície hidrofóbica dos ZIFs que agem repelindo as moléculas de água impedindo a dissolução da estrutura. Qian; Sun; Qin (2012) investigaram a estabilidade do ZIF-67 de 1 a 5 dias, e não observaram mudanças na estrutura do nanomaterial. Feng et al., (2020) obtiveram nanocompósitos partindo de uma estrutura inicial de ZIF-67 para aumentar a estabilidade do material em soluções aquosas. Sheng et al., (2017) avaliaram a estabilidade hidrotérmica do ZIF-8 sintetizadas a partir de quatro tipos de sais de zinco comuns (sulfato, cloreto, acetato e nitato). Várias técnicas de caracterização realizadas indicaram que o ZIF-8 derivado do acetato de zinco exibe maior estabilidade hidrotérmica. Após imersão em água a 80 °C por 10 dias, os nanocristais derivados do acetato de zinco pôde sustentar 45% da cristalinidade relativa, enquanto o ZIF obtido do nitrato de zinco foi transformado em produto amorfo.

Zhang; Zhao; Lin, (2019) testaram a estabilidade química de quatro amostras de ZIF-8 preparadas em condições solvotérmicas ou aquosas. Os testes de estabilidade dos ZIF-8 foram realizadas adicionando água deionizada em ZIF-8 sob agitação por 24 h em temperatura ambiente. Em seguida, a água foi removida por dois métodos distintos: evaporação a 40°C em forno convectivo ou por filtração em membrana a 40° C em forno a vácuo. Os resultados mostraram que a quantidade de cristalitos ZIF-8 que se dissolvem depende da razão ZIF-8/água e do tempo de contato. A amostra sólida coletada por filtração pode conter ZIF-8 residual. No entanto, os íons zinco e imidazolato dissolvidos em solução aquosa, após condensação por evaporação, formam uma nova substância que não é ZIF-8. O ZIF-8 foi vastamente investigado sob diferentes condições por outros diversos autores (LIU et al., 2013; LEUS et al., 2016; TANAKA; TANAKA, 2019; WANG et al., 2018).

6.3.2 Estabilidade Térmica

A Figura 34 indica o difratograma de raios-X obtido para o nanomaterial ZIF-8 antes dos testes com os picos identificados pelos índices de Miller (hkl) e os difratogramas após os testes de estabilidade térmica realizados nas temperaturas de 200, 300, 400 e 500 °C, respectivamente.

Figura 34 – Difratograma de raios-X do ZIF-8; ZIF-8 (200 °C); ZIF-8 (300 °C); ZIF-8 (400 °C) e ZIF-8 (500 °C).

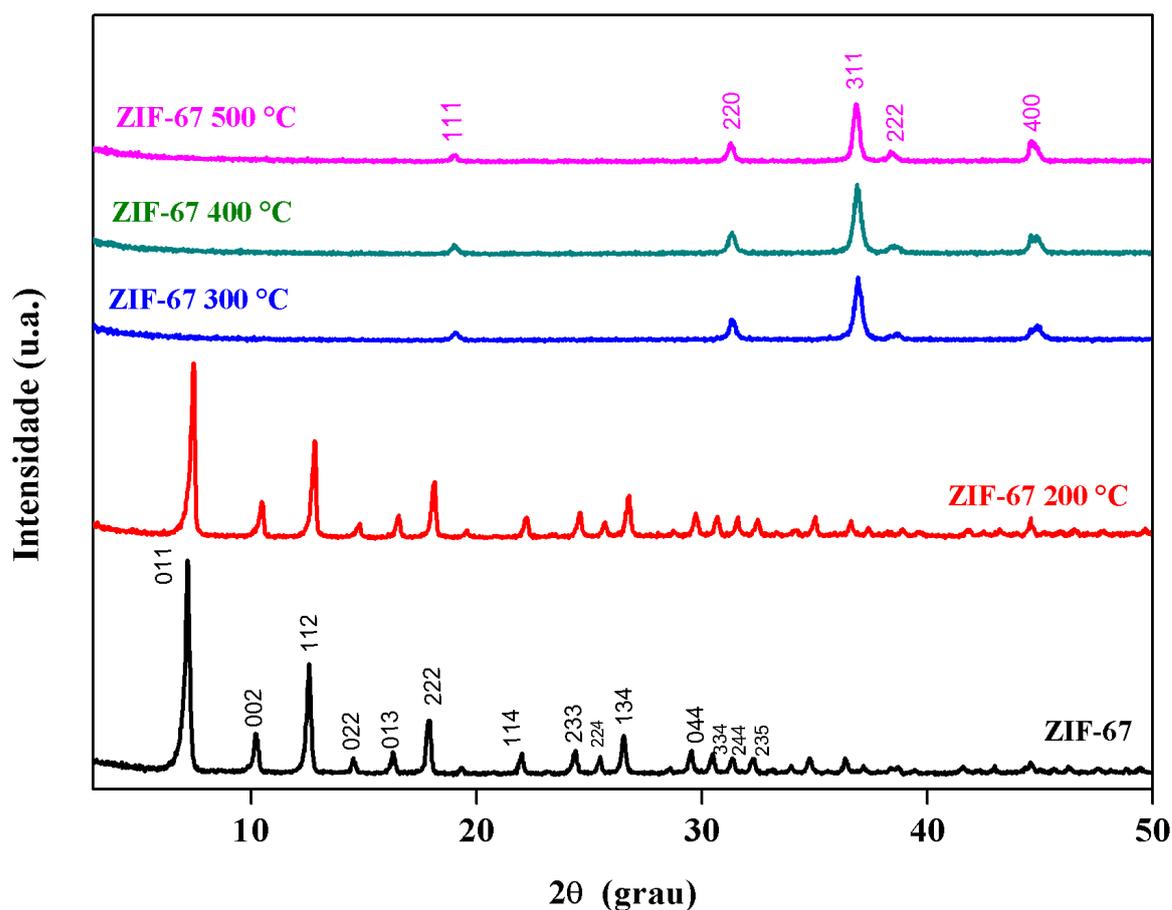


Fonte: Própria (2021).

Os difratogramas do ZIF-8, Figura 34, em diferentes temperaturas evidenciam as fases de decomposição do nanomaterial expandido, assim, a compreensão da análise termogravimétrica realizada. As fases correspondentes do ZIF-8 a 200 e 300 °C evidenciam modificação da estrutura cristalina com a redução do pico principal do plano (011) e com surgimento de novos picos. Quando o ZIF-8 é modificado termicamente a 400 °C, os picos originais correspondentes ao ZIF-8 não estão mais presentes. Assim, o aparecimento de novos picos em $31,70^\circ$, $34,51^\circ$, $36,32^\circ$ e $47,56^\circ$ que são atribuíveis aos planos (100), (022), (101) e (102), respectivamente, são reflexões do óxido de zinco (ZnO) (YANG; QIU & LUO, 2018; GHOSH et al., 2012). Com a modificação térmica a 500°C a fase do óxido de zinco é intensificada.

A Figura 35 indica o difratograma de raios-X obtido para o nanomaterial ZIF-67 antes dos testes com os picos identificados pelos índices de Miller (hkl) e os difratogramas após os testes estabilidade térmica realizados nas temperatura de 200, 300, 400 e 500 °C, respectivamente.

Figura 35 – Difratograma de raios-X do ZIF-67; ZIF-67 (200 °C); ZIF-67 (300 °C); ZIF-67 (400 °C) e ZIF-67 (500 °C).



Fonte: Própria (2021).

De forma similar ao ZIF-8, os difratogramas do ZIF-67 modificado termicamente, Figura 35, em diferentes temperaturas evidenciam as fases de decomposição do nanomaterial expandido, assim, a compreensão da análise termogravimétrica realizada. Observou-se que o ZIF-67 modificado termicamente a 200 °C manteve sua estrutura cristalina evidenciando a resistência térmica do nanomaterial nesta temperatura. A partir de 300 °C nota-se que ocorreu a decomposição do ZIF-67 para a fase inorgânica óxido de cobalto III (Co_2O_3). Assim, é possível observar picos característicos em 18,94°, 31,23°, 36,77°, 38,60° e 44,67° atribuíveis aos planos (111), (220), (311), (222) e (400), respectivamente, são reflexões do óxido de cobalto III (TABONG et al., 2015; LAKEHAL et al., 2018; LESTER et al., 2012). A decomposição do óxido de cobalto III para o óxido de cobalto II (CoO) ocorre apenas em altas temperatura, superior a 950 °C.

6.4 ENSAIOS DE REMOÇÃO

6.4.1 Influência do pH

A Tabela 12 apresenta os valores das capacidades de adsorção q (mg/g) e percentual de remoção (% Rem) para cada nanomaterial nos diferentes valores de pH (1-14) das emulsões O/A. As concentrações iniciais reais para cada emulsão foram de 434 e 528 mg/L para o ZIF-8 e ZIF-67, respectivamente.

Tabela 12 – Capacidade de adsorção e percentual de remoção em diferentes pH.

Condições experimentais: T = 25 °C, agitação = 200 rpm, tempo de agitação = 1 h, C_i (real) (ZIF-8) = 434 mg/L e C_i (real) (ZIF-67) = 528 mg/L

pH	ZIF-8		ZIF-67	
	q (mg/g)	%Rem	q (mg/g)	%Rem
1	1014,70	93,52	1191,45	90,26
2	1016,18	93,66	1115,07	84,48
3	881,90	81,28	1264,65	95,81
4	1038,25	95,69	1240,60	93,98
5	1063,35	98,00	1205,25	91,31
6	1045,03	96,32	1292,35	97,91
7	1064,40	98,10	1292,07	97,88
8	991,00	91,34	1237,85	93,78
9	989,65	91,21	1249,05	94,63
10	1020,48	94,05	1076,20	81,53
11	965,83	89,02	981,07	74,32
12	935,15	86,19	1140,80	86,42
13	954,48	87,97	1115,47	84,51
14	965,68	89,00	992,92	75,22

Fonte: Própria (2021).

O valor do pH é um parâmetro crítico que influencia a estabilidade das emulsões O/A e da capacidade de adsorção dos adsorventes (LIN et al, 2016; CHEN et al., 2000; KANNAN & SUNDARAM et al., 2001). Para os ensaios com o ZIF-8, a Tabela 12 mostra a capacidade de adsorção que apresentou maiores valores entre os valores de pHs 5 e 7, que são referentes ao

valor de pH próximo da solução da emulsão, também, observa-se redução na capacidade de adsorção em valor de pH básico. Apresentando redução considerável a partir do valor de pH 11. Dessa forma, a capacidade de adsorção do ZIF-8 para emulsão O/A foi adversamente afetada em condições alcalinas, uma vez que excesso de cargas negativas (OH^-) na vizinhança da interface não polar óleo-água interferem na adsorção (CHEN et al., 2000). Infere-se também que a superfície negativa do ZIF-8, determinada pelo Potencial Zeta, nas condições alcalinas da emulsão, provocam repulsão eletrostática das gotículas de óleo. É relatado na literatura que a superfície do ZIF-8 com carga negativa em solução alcalina desfavorece a remoção de contaminantes, sendo a adsorção bem-sucedida em valor de pH ácido (SHAMS et al., 2016).

Para os ensaios com o ZIF-67 observa-se comportamento semelhante ao ZIF-8, redução considerada na capacidade de adsorção em meios alcalinos a partir do valor de pH 8. Dessa forma, pode-se afirmar que os meios ácidos e neutros favorecem o processo de remoção do óleo emulsionado tanto com o ZIF-8 quanto com ZIF-67. Verificam-se altos percentuais de remoção de 98,1 %, no valor de pH 7, e para o ZIF-8 e de 97,91 %, no valor de pH 6, ou seja, em condições neutras de pH. Isso significa que não há necessidade de ajustar o pH da solução para os tratamentos de remoção, o que é altamente desejável para aplicação prática ou em grande escala.

Pesquisas evidenciam a importância da análise da influência ou efeito do pH da solução inicial do contaminante de diversos processos de adsorção (Jiang et al., 2016; Jian et al., 2015; Lin et al., 2016; Lin & Chang 2015; Yoon; Calvo & So 2019; Zhang et al., 2016). Na Tabela 13, estão apresentados alguns trabalhos sobre o estudo da influência do pH.

A partir dos dados apresentados na Tabela 13, evidencia-se nos estudos que foram apresentados o maior percentual de remoção (%Rem) e/ou capacidade de adsorção q (mg/g) no melhor pH da solução do contaminante.

Tabela 13 – Capacidade de adsorção no melhor pH de nanomateriais.

Adsorvente	Adsorvato	Melhor pH	% Rem ou q (mg/g)	Referência
ZIF-8	Emulsão O/A	7	98,10 / 1064,40	Este Trabalho
ZIF-8	Congo Red	4	1800 mg/g	Jiang et al., (2016)
ZIF-8	As (III)	7	49,49 %	Jian et al., (2015)
ZIF-8	Emulsão O/A	3-8	~3000,0 mg/g	Lin et al., (2016)
ZIF-67	Emulsão O/A	6	97,91 / 1292,35	Este Trabalho
ZIF-67	Malachite Green	4-5	~350 mg/g	Lin & Chang (2015)
ZIF-67	Ácido laranja	7	272,6 mg/g	Yoon; Calvo & So (2019)
ZIF-67	Congo Red	6	~370 mg/g	Zhang et al., (2016)

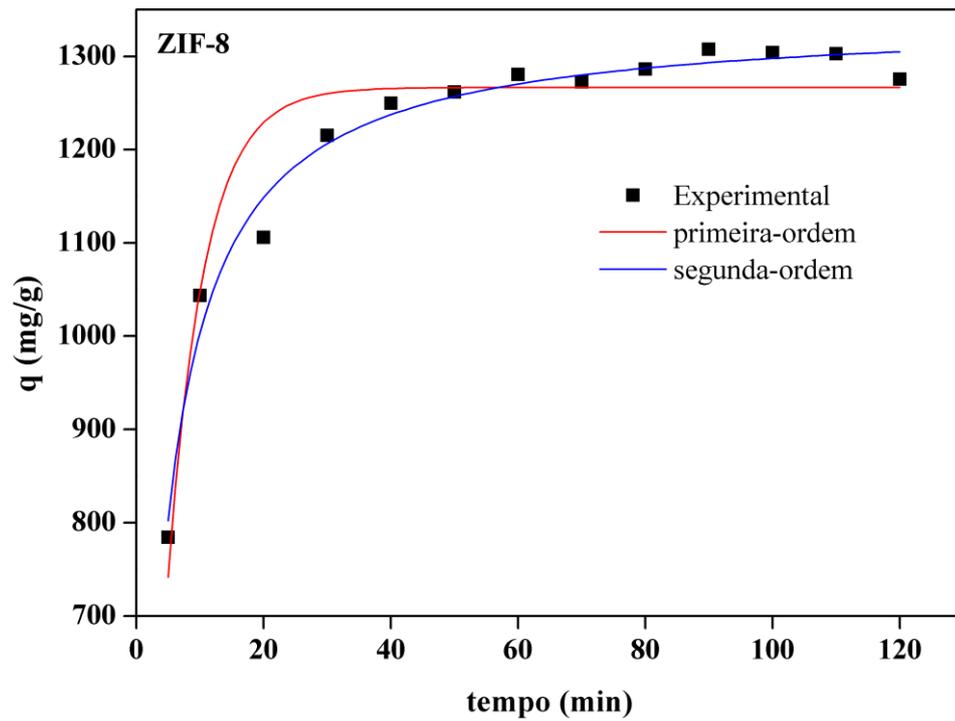
Fonte: Própria (2021).

6.4.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é um parâmetro importante a ser considerado ao determinar o mecanismo de adsorção e determinar a eficácia de um adsorvente na eliminação de contaminantes (KIWAAN et al., 2021; HO & MACKAY, 1998b).

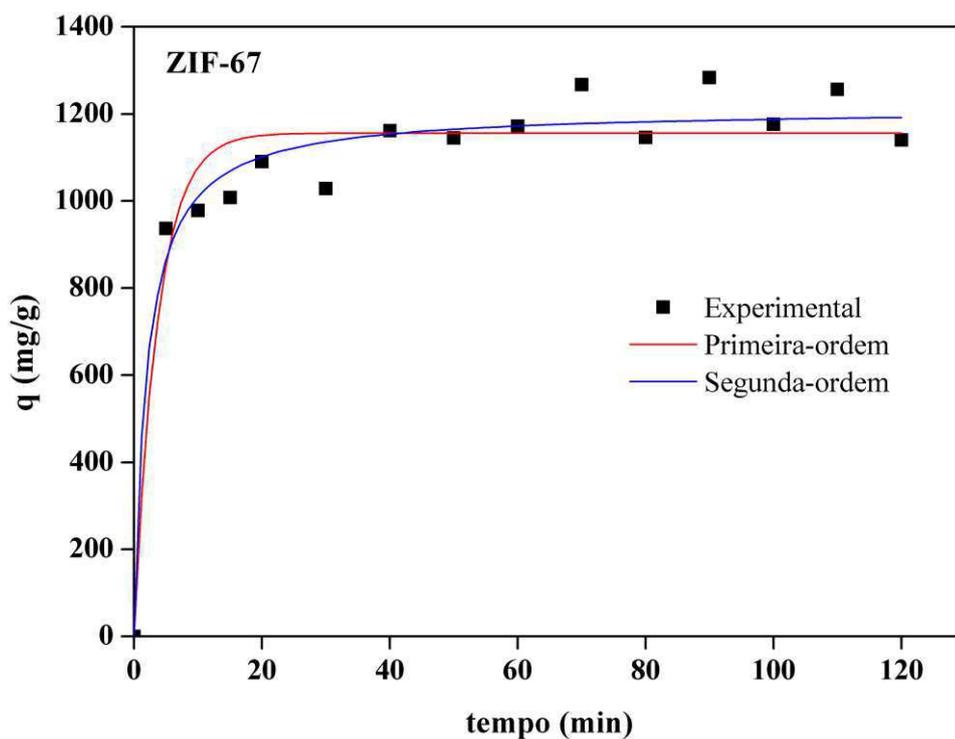
As Figuras 36 e 37 indicam as curvas cinéticas de adsorção do ZIF-8 e do ZIF-67, respectivamente, obtidas experimentalmente no pH 6 o mais favorável para a remoção. As curvas permitem observar a progressão do tempo do processo de adsorção sob a quantidade adsorvida do óleo por unidade de massa dos ZIFs $q_{(mg/g)}$. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (EZZATI 2020; LARGITTE & PASQUIER 2016) e pseudo-segunda ordem (BULLEN et al., 2021; HO 2006) pelo método não-linear no software OriginPro8®.

Figura 36 – Cinética de adsorção de óleo em ZIF-8 e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem e pseudo-segundo ordem.



Fonte: Própria (2021).

Figura 37 – Cinética de adsorção de óleo em ZIF-67 e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem e pseudo-segundo ordem.



Fonte: Própria (2021).

A Tabela 14 indica os parâmetros obtidos para os ajustes cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem pelo método não-linear do OriginPro8®, para os nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67.

Tabela 14 – Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

	Modelos	Parâmetros	R²
ZIF -8	Pseudo-primeira ordem	$q_e = 1266,46$ $k_1 = 0,176$	0,901
	Pseudo-segunda ordem	$q_e = 1341,44$ $k_2 = 2,218 \times 10^{-4}$	0,979
	Pseudo-primeira ordem	$q_e = 1156,09$ $k_1 = 0,268$	0,925
	Pseudo-segunda ordem	$q_e = 1211,36$ $k_2 = 4,136 \times 10^{-4}$	0,961

Fonte: Própria (2021).

As curvas mostradas nas Figuras 36 e 37, indicam comportamentos favoráveis a adsorção, em que altas capacidades de adsorção foram obtidas inicialmente. Revelando, assim, rápida cinética. Uma vez que os nanomateriais possuem altos valores de áreas superficiais específicas (1033 e 1143 m²/g), a capacidade de adsorção tende a atingir um equilíbrio mais rapidamente (KIWAAN et al., 2021).

O modelo cinético que melhor se ajustou ao comportamento do ZIF-8, Figura 33, na adsorção do óleo emulsionado foi o modelo de pseudo-segunda ordem que apresentou maior coeficiente de correlação (R²) 0,979 e capacidade máxima (q_e) 1341,44 mg/g indicados na Tabela 14. Os dados experimentais também foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, mas com correlações inferiores ao segundo modelo. Na Tabela 14, para o ZIF-67, observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta coeficiente de correlação (R²) 0,961 e capacidade máxima de adsorção (q_e) de 1211,36 mg/g, valores superiores aos obtidos pelo modelo de pseudo-primeira ordem.

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem estão relacionados com a capacidade de adsorção do adsorvente (AHMAD; SUMATHI & HAMEED 2005). A capacidade de adsorção em materiais porosos possivelmente está relacionada as características porosas do adsorvente. Assim, os mesoporos atuam como poros de transporte, garantindo a

acessibilidade do adsorvato à porosidade interna do material. Por outro lado, a microporosidade também desempenha papel fundamental na adsorção, os microporos destinam-se a ser locais ativos para adsorção (RUIZ et al., 2010). O modelo de pseudo primeira ordem, que também ajustou-se ao dados experimentais, baseia-se na ideia que na adsorção não envolve interações entre o contaminante e a superfície do adsorvente. Sendo, a adsorção máxima correspondente a uma monocamada saturada do adsorvato (LARGITTE & PASQUIER 2016). Forças físicas que envolvem as interações existentes. Para o modelo de pseudo-segunda ordem, o qual mais ajustou-se aos processos com o ZIF-8 e ZIF-67, fortes interações são consideradas entre a superfície dos adsorventes com o adsorvato e a adsorção química é identificada como o principal mecanismo de controle da adsorção (KUMAR et al., 2010). Na quimissorção, as gotículas de óleo podem aderir à superfície dos ZIFs formando uma ligação química covalente.

A Tabela 15 apresenta os percentuais de remoção do óleo na emulsão para cada tempo estabelecido na cinética de adsorção do ZIF-8 e do ZIF-67.

Tabela 15 – Percentuais de remoção obtidos nas cinéticas de adsorção.

tempo (min)	% Remoção	
	ZIF-8	ZIF-67
5	68,50	69,53
10	79,36	71,63
20	84,09	73,89
30	92,44	81,17
40	95,03	76,10
50	95,95	85,68
60	97,37	85,42
70	96,76	87,62
80	97,80	93,83
90	99,43	84,54
100	99,17	95,18
110	99,06	86,85
120	97,00	92,86

Fonte: Própria (2021).

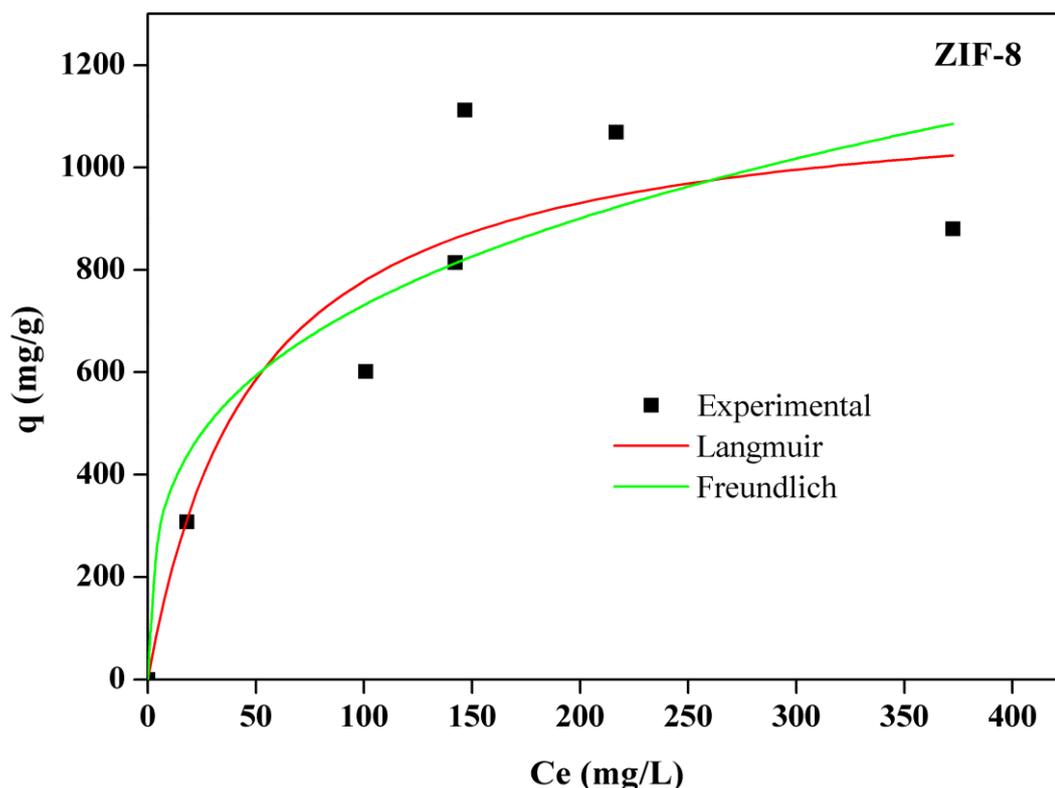
Os percentuais de remoção do ZIF-8, Tabela 15, aumentaram à medida que avançou o tempo de contato do óleo emulsionado com os nanomateriais. Altos percentuais de adsorção

foram alcançados a partir de 40 min, apresentando leves variações em seguida. Para o ZIF-8, o maior valor do percentual atingido foi de 99,43 % com capacidade de adsorção de 1307,45 mg/g no tempo de 90 minutos. Para o ZIF-67, Tabela 14, observa-se que a variação do tempo não apresentou grandes influências nos percentuais de remoção, uma vez que os resultados obtidos apresentaram uma tendência mais linear. O maior valor de percentual encontrado para a cinética do ZIF-67 foi de 95,18 % com capacidade de adsorção de 1283,51 mg/g, no tempo de 100 minutos.

6.4.3 Isotermas de Adsorção

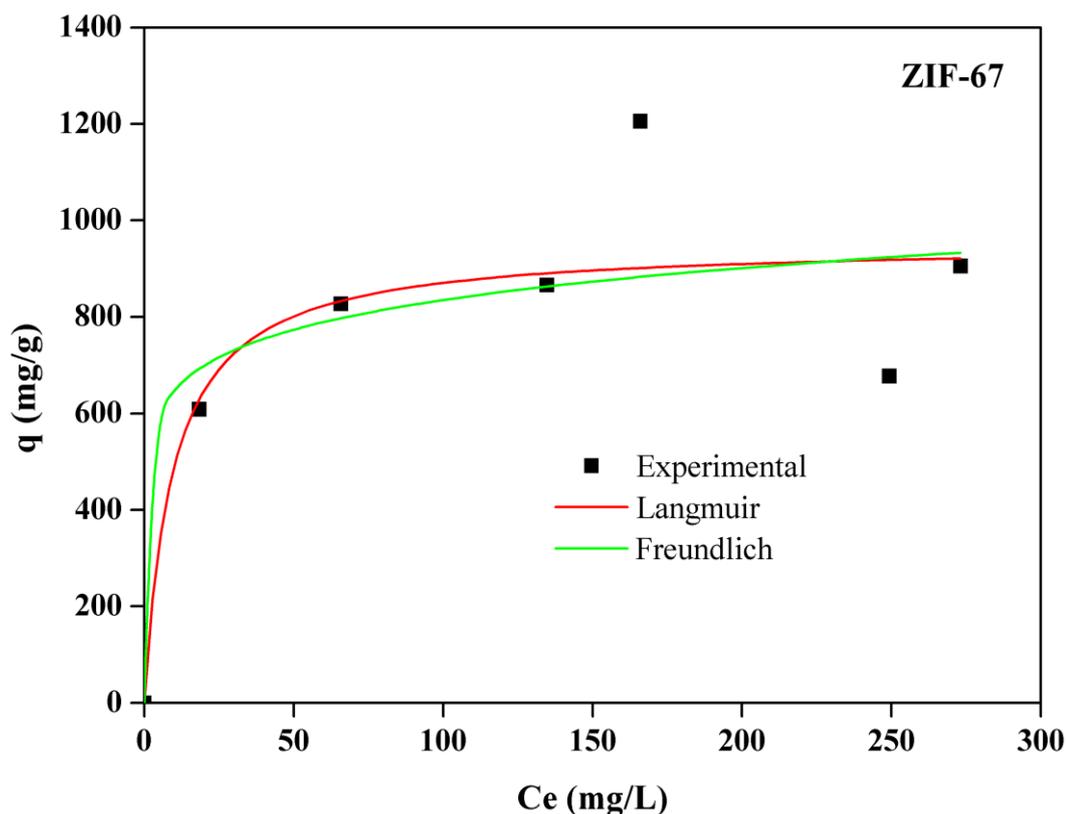
As Figuras 38 e 39 apresentam as curvas obtidas para o equilíbrio de adsorção do ZIF-8 e ZIF-67, respectivamente, em que a capacidade de adsorção q (mg/g) é apresentada em função da concentração final de equilíbrio C_e (mg/L). As isotermas foram determinadas no valor de pH 6, o mais favorável a adsorção. As equações de Langmuir e Freundlich foram empregadas e comparadas com os dados experimentais, sendo utilizada o método não linear do OriginPro 8[®] Software e os parâmetros obtidos estão presentes na Tabela 16.

Figura 38 – Isotermas de adsorção do óleo usando ZIF-8 e ajustes não lineares: Langmuir e Freundlich.



Fonte: Própria (2021).

Figura 39 – Isotermas de adsorção do óleo usando ZIF-67 e ajustes não lineares: Langmuir e Freundlich.



Fonte: Própria (2021).

Tabela 16 – Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich

	Modelos	Parâmetros	R ²
ZIF -8	Langmuir	$q_{mx} = 1157,25$ $b = 0,021$	0,845
	Freundlich	$K_f = 183,13$ $n = 3,33$	0,781
ZIF-67	Langmuir	$q_{mx} = 952,93$ $b = 0,106$	0,782
	Freundlich	$K_f = 502,47$ $n = 8,86$	0,751

Fonte: Própria (2021).

De acordo com Limousin et al., (2007) as isotermas obtidas para o ZIF-8 e ZIF-67, Figuras 38 e 39, respectivamente, sugerem uma saturação progressiva do sólido, fornecendo curvas côncavas. Observou-se que as curvas atingiram patamares, ou seja, capacidades de

adsorção limitadas em aproximadamente 800 mg/g. A capacidade de adsorção alcança o equilíbrio com o aumento da concentração final, para cada ZIF.

As isotermas do ZIF-8 e do ZIF-67 foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich. A isoterma de adsorção de Langmuir é um modelo empírico mais amplamente empregados para interpretar os comportamentos de adsorção e estimar a adsorção máxima. A capacidade máxima estimada pelo modelo de Langmuir para o ZIF-8 foi de 1157,25 mg/g, bem próximo a capacidade máxima experimental que foi de 1112,05 mg/g. Essa alta capacidade máxima de adsorção sugere que um grama de ZIF-8 pode adsorver mais de 1,1 g de gotas de óleo. Para o ZIF-67 a capacidade máxima estimada pelo modelo foi de 952,93 mg/g e experimental de 1205,62 mg/g. Esse modelo assume que a espessura da camada adsorvida é uma molécula (adsorção em monocamada) na qual o processo de adsorção ocorre em sítios idênticos e equivalentes definidos. Uma vez que os sítios estão ocupados, a adsorção não pode ser realizada nos mesmos sítios. Portanto, uma capacidade de adsorção saturada é alcançada quando todos os sítios estão ocupados (LIN et al., 2006). Com base na teoria de Langmuir, existe uma relação entre o aumento da distância e a rápida redução das forças de atração intermoleculares (AL-GHOUTI & DA'ANA 2020; LIMOUSIN et al., 2007).

A isoterma de Freundlich assume que os adsorvatos são adsorvidos à superfície heterogênea dos adsorventes e tanto a adsorção em monocamada (quimissorção) quanto a adsorção em multicamadas (fisissorção) podem ocorrer durante a adsorção (YANG 1998). O parâmetro K_f está relacionado com a capacidade de adsorção e n está relacionado à heterogeneidade do sólido. A magnitude do expoente n dá uma indicação da favorabilidade: valores de n entre 1 e 10 indicam adsorção favorável (NAMASIVAYAM et al., 1998).

Na Tabela 16, observa-se que para os dois nanomateriais os coeficientes de correlação (R^2) de 0,845 para o ZIF-8 e de 0,782 para o ZIF-67, obtidos com os ajustes dos dados experimentais, foram superiores para o ajuste com o modelo de Langmuir em relação ao modelo de Freundlich. Assumindo que a adsorção predominantemente foi homogênea e que todos os sítios de adsorção apresentaram afinidade igual para o óleo emulsionado. Por outro lado, os coeficientes de correlação para o modelo de Freundlich se aproximaram do modelo de Langmuir, o que não descarta a ideia de superfície também heterogênea, bem como a distribuição exponencial dos sítios ativos e das energias dos sítios ativos. O somatório da adsorção em cada local é a quantidade adsorvida. Primeiro, os locais de ligação mais fortes foram ocupados e, em seguida, um declínio exponencial na energia de adsorção ocorreu após a conclusão do processo de adsorção (AL-GHOUTI & DA'ANA 2020).

6.4.4 Estudo do Potencial de Regeneração e Reutilização dos Nanoadsorventes

Como o ZIF-8 e o ZIF-67 são nanomateriais propostos como nanoadsorventes que podem ser regenerados, fez-se necessário a investigação na determinação da capacidade de adsorção de óleo emulsionado em múltiplos ciclos de adsorção.

Na Tabela 17 são apresentadas as capacidades de adsorção dos nanomateriais em três ciclos de adsorção sequentes para os nanomateriais ZIF-8 e ZIF-67. O ciclo zero representa a remoção dos ZIFs sem passar por nenhum processo de regeneração.

Tabela 17 – Capacidade de adsorção do ZIF-8 e ZIF-67 para cada ciclo de adsorção.

	<i>Ciclo 0</i>		<i>Ciclo 1</i>		<i>Ciclo 2</i>		<i>Ciclo 3</i>	
	ZIF-8	ZIF-67	ZIF-8	ZIF-67	ZIF-8	ZIF-67	ZIF-8	ZIF-67
q (mg/g)	265,09	258,56	249,11	199,65	164,23	119,36	96,64	110,07

Fonte: Própria (2021).

De acordo com os dados mostrados na Tabela 17, observou-se que houve pequena redução (7% para o ZIF-8 e 23% para o ZIF-67) na capacidade de adsorção dos nanomateriais do ciclo zero para o primeiro ciclo. O segundo e o terceiro ciclo apresentaram uma redução mais significativa. É importante destacar que a redução da capacidade de adsorção obtida neste estudo em relação a capacidade máxima (secção 6.4.3) de adsorção é atribuída ao aumento da razão ZIF/emulsão. Esse aumento se fez necessário em virtude da quantidade de massa necessária nos ciclos seguintes de regeneração.

A partir da Tabela 17, algumas observações podem ser destacadas para o ZIF-8:

- i) Do ciclo 0 para o ciclo 1 a capacidade de adsorção reduziu de 265,09 para 249,11 mg/g que representa 7 %.
- ii) Do ciclo 1 para o ciclo 2 a redução da capacidade de adsorção foi de 34 %.
- iii) Do ciclo 2 para o ciclo 3 foi de 42 %.

Para o ZIF-67:

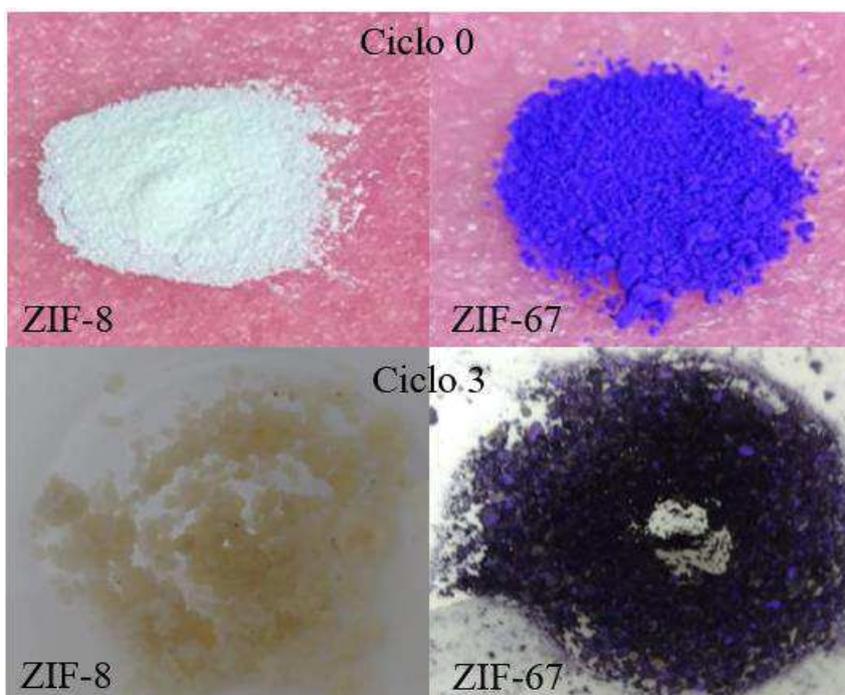
- i) Do ciclo 0 para o ciclo 1 a redução da capacidade de adsorção foi de 23 %.
- ii) Do ciclo 1 para o ciclo 2 foi de 40 %.
- iii) Do ciclo 2 para o ciclo 3 foi de apenas 7 %.

Alguns parâmetros podem ter interferido no processo, tais como, a quantidade (volume do etanol) empregado e velocidade de agitação foram pouco viáveis para total dessorção do óleo aderido nos ZIFs durante a regeneração. Isto pode ser explicado porque o processo de adsorção se deu por quimissorção e fortes interações ocorreram entre a superfície do nanoadsorvente com o óleo emulsionado. Além disso, as características do óleo mineral, tais como viscosidade e estrutura do óleo lubrificante.

Algumas atribuições podem estar relacionadas com a redução dessas capacidades de adsorção devido a limitação da regeneração. Com a dissolução da estrutura pelo solvente utilizado (etanol), ocasionando o vazamento do metal (Zinco ou Cobalto) durante o processo de dessorção (LIU et al., 2015). Contudo, esse fator pode ser apontado mais claramente com a realização de técnicas de caracterização como a espectroscopia na região do infravermelho nos adsorventes após o processo de adsorção.

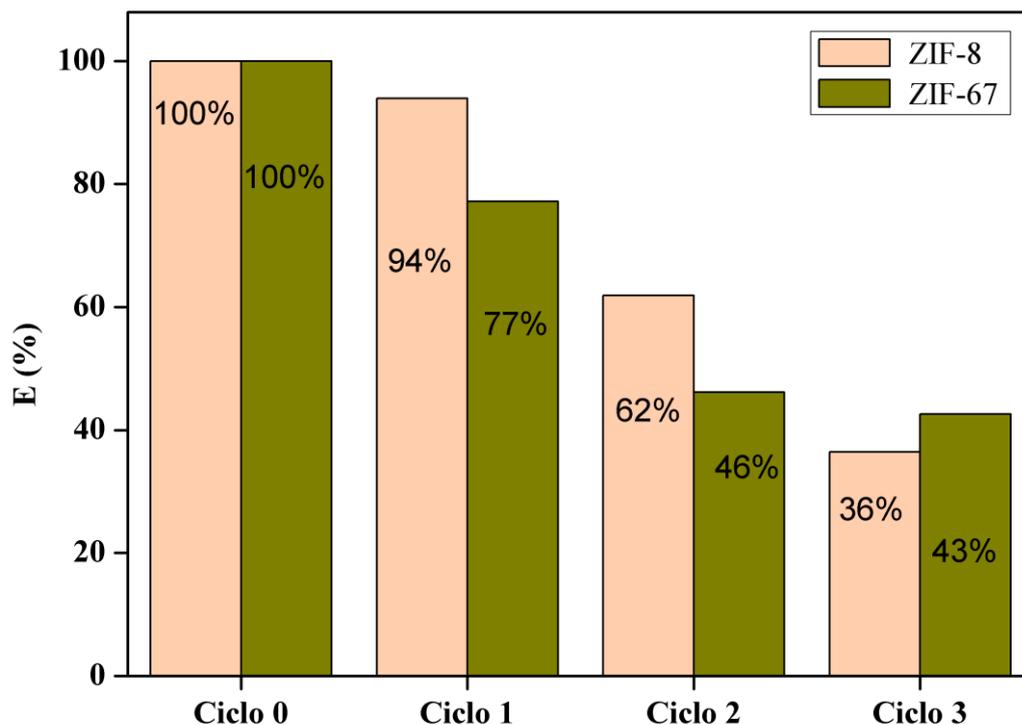
Após o último ciclo de adsorção (3° ciclo), os ZIFs apresentaram coloração diferente e maior estado de agregação em relação as amostras iniciais, em decorrência do processo de adsorção. Na Figura 40 estão mostrados os ZIFs antes (ciclo 0) e após a remoção (3° ciclo).

Figura 40 – ZIF-8 e ZIF-67 antes do ciclo 0 e após o ciclo 3.



Fonte: Própria (2021).

Os resultados da eficiência da reutilização do ZIF-8 e do ZIF-67 para cada ciclo de adsorção estão apresentados na Figura 41.

Figura 41 – Eficiência na reutilização dos nanoadsorventes.

Fonte: Própria (2021)

Apesar das reduções nas capacidades de adsorção e conseqüentemente na eficiência da reutilização é possível afirmar que os ZIFs possuem características e capacidades para serem regenerados e reutilizados em três processos seguintes de adsorção, uma vez que houve remoção ainda no terceiro ciclo. Destaca-se também que o comportamento do ZIF-8 regenerado é superior ao comportamento do ZIF-67.

A literatura sobre regeneração e resuso de nanoadsorventes ainda é bastante escassa. Na Tabela 18 estão apresentados alguns estudos com a quantidade de ciclos de adsorção realizados em processos com nanomateriais regenerados sob diferentes condições. Com exceção do trabalho dos autores (Sann et al., 2018), os estudos possuem uma média de quatro ciclos de adsorção e a maioria também utiliza álcool como solvente para regeneração.

Tabela 18 – Regeneração e reutilização de nanomateriais utilizando como adsorvatos diferentes óleos.

Adsorvente	Adsorvato	Regeneração	Nº de ciclos	Referência
ZIF-8	Óleo automotivo	Etanol	3	Este trabalho
ZIF-8	Óleos e compostos orgânicos	Aquecimento com pressão reduzida	20	Sann et al., (2018)
ZIF-8	Óleo vegetal de soja	Etanol	6	Lin et al., (2016)
ZIF-67	Óleo automotivo	Etanol	3	Este trabalho

Fonte: Própria (2021).

A literatura é escassa em relação a adsorção de óleos utilizando nanoadsorventes. Poucos artigos foram encontrados utilizando o ZIF-8 e nenhum artigo foi encontrado utilizando o ZIF-67, o que evidencia a originalidade desta tese.

Os autores (Sann e colaboradores, 2018) investigaram a estrutura do ZIF-8 para remoção seletiva de óleos para superfície da água. O ZIF-8 foi preparado pelo método hidrotérmico com proporção molar de Zn^{2+} : 2-metilimidazole: H_2O = 1: 8: 1000. O ZIF-8 foi usado para separação óleo-água utilizando um saquinho de chá disponível no mercado que foi esvaziado, enxaguado abundantemente com água e seco. Este foi então embebido em 20 mL de solução de metilbenzeno que contém 1% de polidimetilsiloxano (PDMS), sonificado por 15 min, e então mantido durante a noite para secagem. Após a evaporação do solvente, o saquinho de chá foi preenchido com 1 g de ZIF-8. Cerca de 1 mL de óleo tingido com traços de corante foi adicionado a 10 mL de água destilada em uma placa de Petri. O saquinho/ZIF-8 foi então colocado na superfície do óleo na placa de Petri. O óleo foi completamente enxugado restando apenas água. Em seguida, o óleo foi removido das superfícies das partículas por aquecimento combinado com tratamento de pressão reduzida. A temperatura necessária para a vaporização pode ser controlada e mantida em torno do ponto de ebulição dos adsorvatos. Os resultados mostraram que as partículas de ZIF-8 podem ser reutilizadas na separação óleo-água por vinte ciclos.

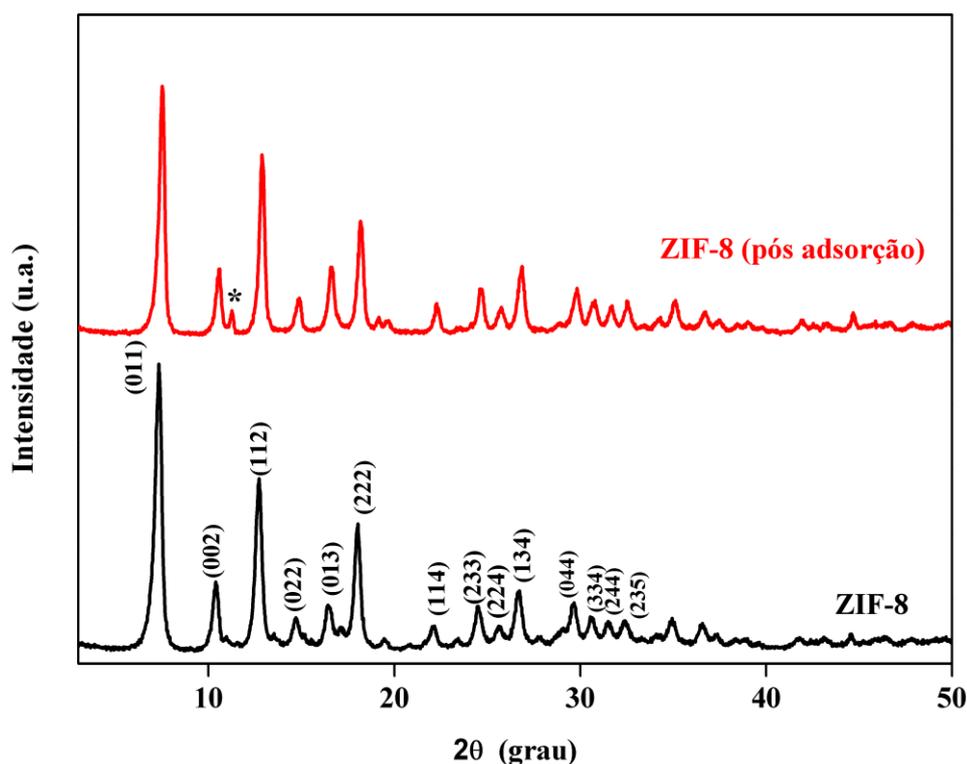
Os autores (Lin e colaboradores, 2016) desmulsificaram emulsões O/A com ZIF-8, que também foi preparado por método hidrotérmico. A reciclabilidade do ZIF-8 para adsorção de gotículas de óleo foi avaliada regenerando o ZIF-8 por meio de um método de lavagem com solvente. Depois que as gotas de óleo foram adsorvidas ao ZIF-8, o ZIF-8 rico em óleo foi

coletado por centrifugação e lavado com etanol completamente. O ZIF-8 regenerado foi seco a 100 °C e reutilizado ao longo de seis ciclos. A eficiência de regeneração foi superior a 85 %.

6.4.4.1 Caracterização dos Nanomateriais pós reutilização (Ciclo 3)

A integridade estrutural dos nanoadsorventes pós adsorção foram investigadas por meio de DRX e IV. As Figuras 42 e 43 apresentam os difratogramas de raios X do ZIF-8 e do ZIF-67, respectivamente, antes do primeiro ciclo e após o último ciclo de adsorção (Ciclo 3).

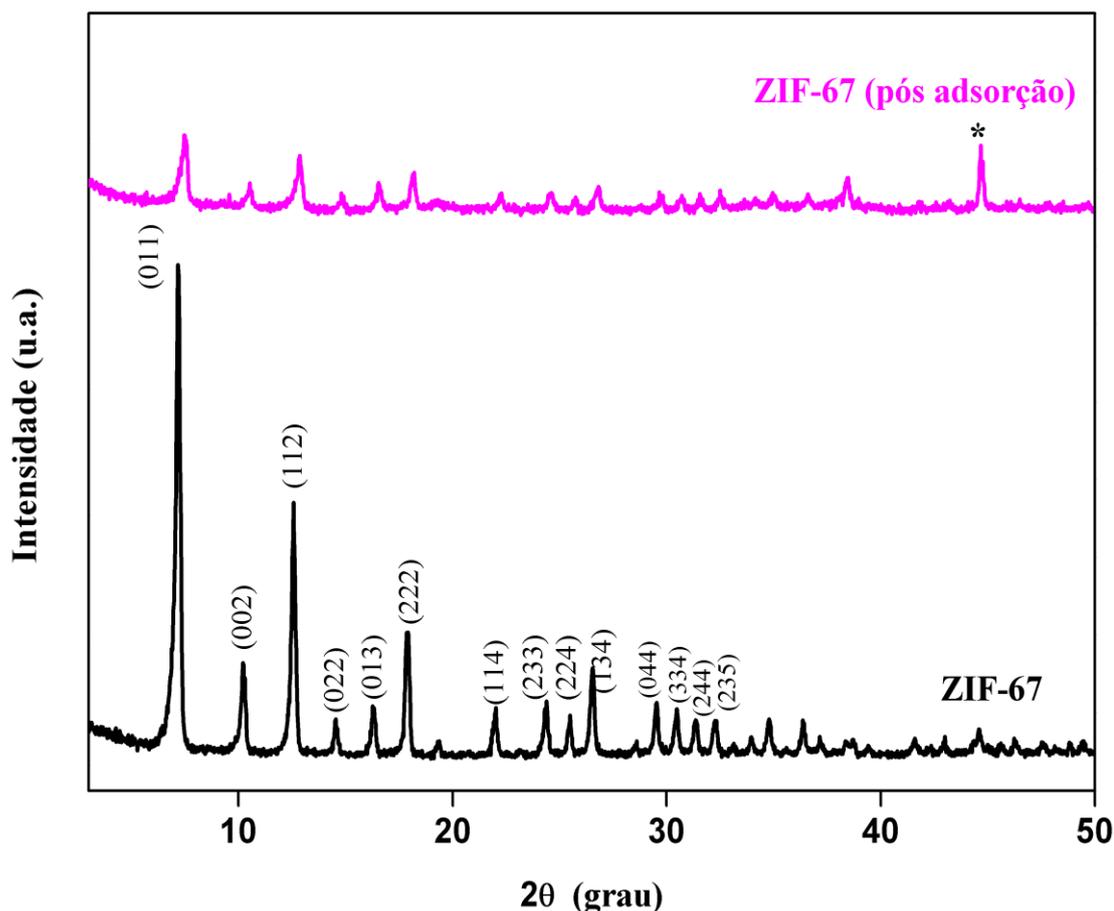
Figura 42 – Difratogramas de raios-X para o ZIF-8 antes e após a adsorção do óleo.



Fonte: Própria (2021).

De acordo com o difratograma do ZIF-8, Figura 42, observou-se que a estrutura cristalina do DRX foi parcialmente mantida após os três ciclos de adsorção. Pois, notou-se a presença de todos os picos que compõem a estrutura do ZIF-8. No entanto, verificou-se o surgimento de um pico não característico (*) em $2\theta = 11,31^\circ$. Reduções significativas das intensidades dos picos não foram verificadas, confirmando que a estabilidade química do ZIF-8 também foi mantida. Esses dados, estão em concordância com os testes de estabilidade realizado. Evidenciando a resistência química do ZIF-8 em processos que se utiliza água. Isso é atribuído a forte característica hidrofóbica do nanoadsorvente.

Figura 43 – Difratomogramas de raios-X para o ZIF-67 antes e após a adsorção do óleo.

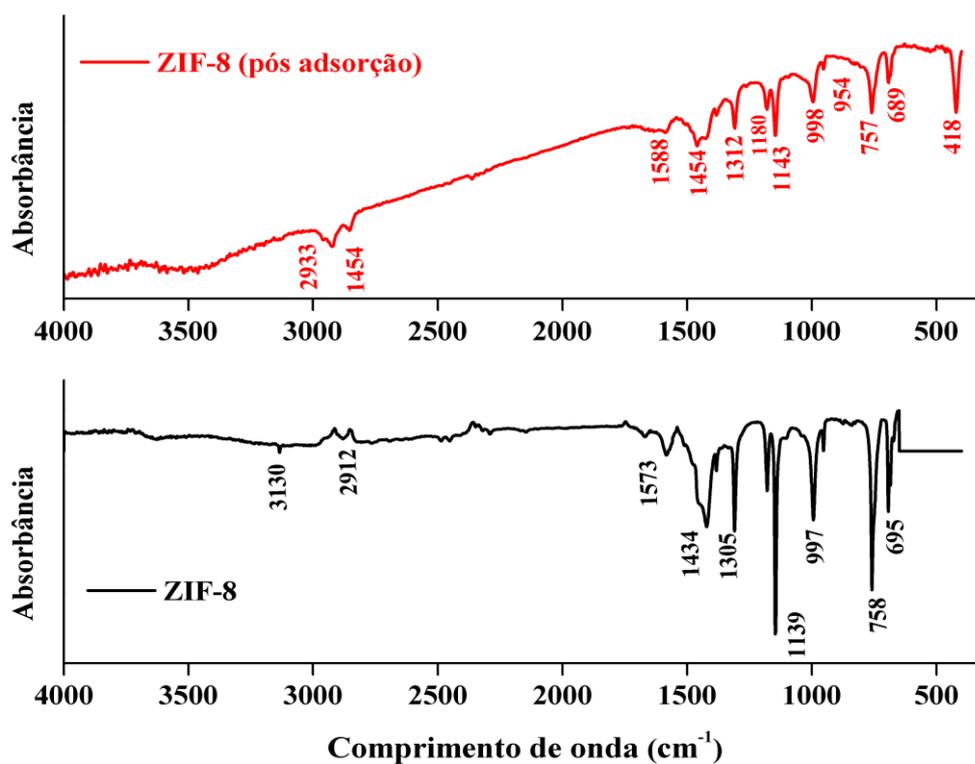


Fonte: Própria (2021)

Na Figura 43, no DRX para o ZIF-67 pós a adsorção, verificou-se a significativa redução na intensidade dos picos, como o aparecimento de um pico não característico (*) em $2\theta = 44,74^\circ$. A presença desses picos não característicos nas redes estruturais dos nanomateriais são tratados como impurezas que ficaram aprisionadas nas amostras, sendo capturadas durante a filtração e recristalizadas após a secagem. A resistência do ZIF-67 em água foi afetada, conforme visto nos testes de estabilidade, ocorreu a diminuição da estrutura cristalina. Dessa forma, é possível evidenciar que a hidrofobicidade do ZIF-67 é inferior à do ZIF-8. Portanto, pode-se justificar o fato do ZIF-8 apresentar maior capacidade de adsorção em relação ao ZIF-67.

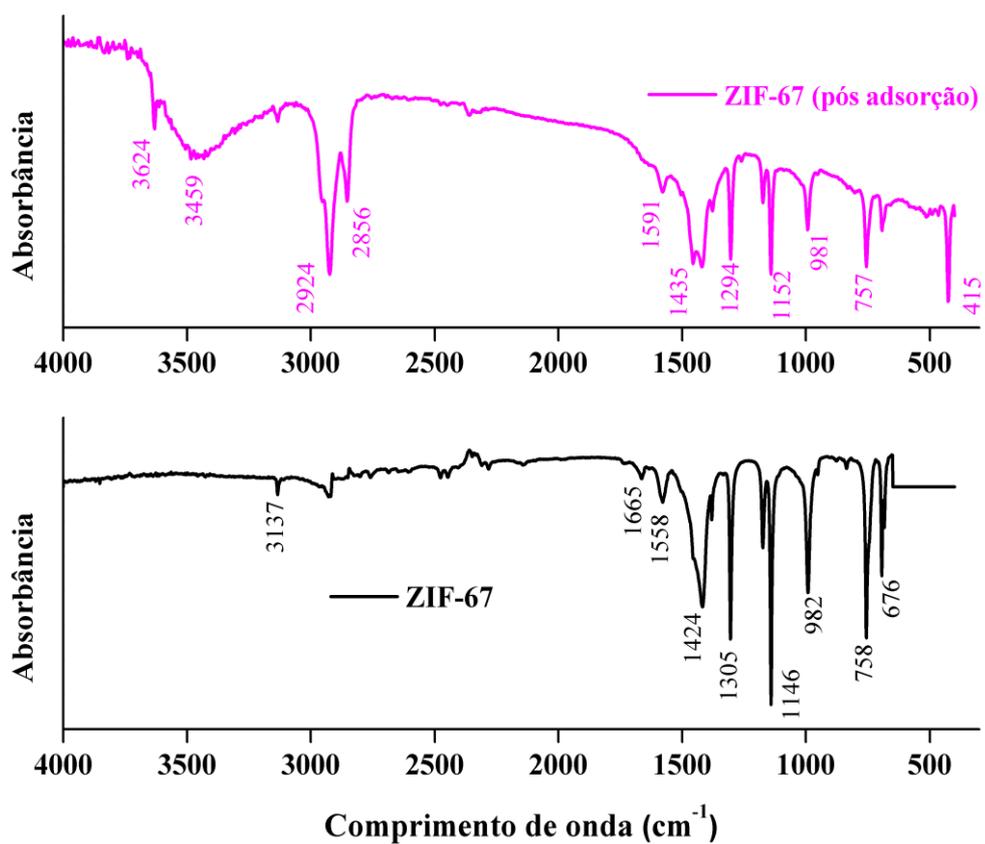
As Figuras 44 e 45 apresentam os espectros na região do infravermelho do ZIF-8 e do ZIF-67, respectivamente, antes do primeiro ciclo e após o último ciclo de adsorção.

Figura 44 – Espectros de IV para o ZIF-8 após a adsorção do óleo.



Fonte: Própria (2021).

Figura 45 – Espectros de IV para o ZIF-67 após a adsorção do óleo.



Fonte: Própria (2021).

As Figuras 44 e 45 mostram os espectros de IV dos ZIFs pós adsorção, comparados com os ZIFs antes dos ciclos de remoção. Os espectros dos ZIFs (pós a adsorção) são diferentes dos espectros originais. Alguns novos picos apareceram em torno de 3000 a 2900 cm^{-1} refletem às ligações CH e CH_2 referentes ao óleo lubrificante LUBRAX (Figura 15). No ZIF-67, observou-se o aumento expressivo dessas bandas. Os picos na faixa entre 2000 e 500 cm^{-1} enfraqueceram e as discrepâncias provavelmente ilustraram as interações entre os ZIFs e as gotículas do óleo. Portanto, pode-se inferir que moléculas de óleo ficam na superfície do adsorvente. Observa-se que as bandas em 418 e 415 cm^{-1} atribuídas as ligações Zn-N e Co-N, nas Figuras 44 e 45, respectivamente, foram detectadas, indicando que os metais não foram liberados para os meios.



CAPÍTULO 7
CONCLUSÕES

7 CONCLUSÕES

A partir da combinação de técnicas de caracterização (DRX, IV, adsorção física de N₂ e MEV). Observou-se que as estruturas cristalinas dos ZIFs foram confirmadas. Foi possível observar as bandas características das principais ligações orgânicas que constituem o ligante 2-metilimidazol utilizado na síntese, confirmando assim, a interação dos constituintes orgânicos na estrutura dos materiais. Os tamanhos de partículas foram maiores para o ZIF-67 em relação ao ZIF-8. A morfologia encontrada para o ZIF-8 foi hexagonal/esférica e para o ZIF-67 foi dodecaedro rômico, ambas características dos ZIFs. Os nanomateriais obtidos possuem estruturas predominantemente microporosas. Os ZIFs sintetizados exibiram elevadas áreas superficiais, superior a 1000 m²/g, uma das principais características atribuída aos MOFs.

A capacidade de adsorção determinada para os ZIFs em diversos solventes (gasolina, querosene, diesel) indicaram que tanto o ZIF-8 quanto o ZIF-67 são nanoadsorventes promissores para adsorção de compostos orgânicos.

O ZIF-67 apresentou menor estabilidade química com a água, em relação ao ZIF-8, devido ao caráter mais hidrofílico do ZIF-67. Porém, apesar da redução da estrutura cristalina dos nanomateriais, não foi observada a obtenção da fase amorfa dos ZIFs, pois todos os picos característicos que formam a estrutura dos nanomateriais foram mantidos. Isto favorece a utilização e aplicação destes materiais na realização de processos que utilizam água como fonte principal dos insumos.

O ZIF-8 apresentou resistência térmica superior ao ZIF-67, fato evidenciado a partir do DRX.

Conclui-se que altas capacidades de adsorção foram obtidas em pH neutro, para os ZIFs, ou seja, o pH da emulsão. Assim, a não necessidade de ajustar o pH das emulsões para obter altas percentuais de remoção é altamente desejável para possíveis aplicações em grande escala.

As cinéticas de adsorção revelaram a influência do tempo de contato dos nanoadsorventes (ZIF-8 e ZIF-67) com as emulsões. Conclui-se que a cinética ocorreu nos tempos iniciais do processo e revelou-se rápida cinética de adsorção. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais. Para os dois sistemas ZIF-8 (óleo emulsionado) e ZIF-67 (óleo emulsionado) o modelo de pseudo-segunda ordem foi melhor ajustado. Assim, fortes interações foram consideradas entre a superfície do adsorvente com a do adsorvato. Portanto, a adsorção química ou quimissorção foi identificada como o principal mecanismo de controle da adsorção.

Foram ajustados os modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais de adsorção de óleo. O modelo de Langmuir se ajustou melhor. Assumindo que a adsorção predominantemente foi homogênea tanto para o ZIF-8 e quanto para o ZIF-67.

Os ZIF-8 e o ZIF-67 podem ser regenerados com etanol. No entanto, o ZIF-8 regenerado exibiu eficiência superior ao ZIF-67.

Portanto, os nanoadsorventes (ZIF-8 e ZIF-67) indicaram propriedades e características que favorecem a eficiente remoção de óleo em sistema batelada e são bastante promissores no processo de adsorção em sistemas de separação emulsão óleo/água.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se para trabalhos futuros:

- Estudo do efeito da temperatura nos ensaios de remoção em 45 e 60 °C.
- Ajuste dos dados experimentais a outros modelos que tenham concentração do óleo como influência na capacidade de adsorção.
- Uso de efluentes reais para as condições experimentais de maior eficiência.
- Realização dos testes de estabilidade com água com o sistema em agitação.
- Realização dos testes de estabilidades com emulsões O/A.
- Determinação da estabilidade hidrotérmica dos ZIFs.
- Aperfeiçoamento da metodologia da regeneração dos ZIFs, tais como: aumento do volume do álcool etílico, aumento do tempo de agitação do ZIF com o álcool, repetição do procedimento.
- Investigação do número máximo de ciclos de adsorção (até zerar a capacidade de adsorção).
- Obtenção de um compósito ZIF-8@ZIF-67 para aprimoramento das características do adsorvente e conseqüentemente aumento das capacidades de adsorção.

REFERÊNCIAS

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, 2020.

ABDELHAMID, H. N. Hierarchical porous ZIF-8 for hydrogen production: Via the hydrolysis of sodium borohydride. **Dalton Transactions**, v. 49, p. 4416–4424, 2020.

AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies. **Water Research**, v. 39, p. 2483-2494, 2005.

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, 2018.

AHMED, S. A.; BAGCHI, D.; KATOUAH, H. A.; HASAN, M. N.; ALTASS, H. M. PAL, S. K. Enhanced Water Stability and Photoresponsivity in Metal-Organic Framework (MOF): A Potential Tool to Combat Drug-resistant Bacteria. **Scientific Reports**, v. 9, 2019.

ABEDI, S.; SUTERIA, N. S.; CHEN, C. C.; VANAPALLI, S. A. Microfluidic production of size-tunable hexadecane-in-water emulsions: Effect of droplet size on destabilization of two-dimensional emulsions due to partial coalescence. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 533, 2019.

ACEITUNO MELGAR, V. M.; KIM, J.; OTHMAN, M. R. Zeolitic imidazolate framework membranes for gas separation: A review of synthesis methods and gas separation performance. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 1–15, 2015.

AL AMERY, N.; ABID, H. R.; AL-SAAD, S.; WANG, S.; LIU, S. Facile directions for synthesis, modification and activation of MOFs. **Materials Today Chemistry**, v. 17, p. 100343, 2020.

ANGELOVA, D.; UZUNOV, I.; UZUNOVA, S.; GIGOVA, A.; MINCHEV, L. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 306–311, 2011.

ARAÚJO, A. P.; RODRIGUES, M. G. F. Síntesis de una membrana zeolítica de tipo Y soportada en α -alúmina: efecto del tratamiento térmico sobre la estructura. **Avances en Ciencias e Ingeniería**, v. 3, p. 51-58, 2012.

AWAD, A. M.; SHAIKH, S. M. R.; JALAB, R.; GULIED, M. H.; NASSER, M. S.; BENAMOR, A.; ADHAM, S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 228, p. 115719, 2019.

AWASTHI, A.; JADHAO, P.; KUMARI, K. Clay nano-adsorbent: structures, applications and mechanism for water treatment. **SN Applied Sciences**, v. 1, p. 1–21, 2019.

BACH, H.; GUTNICK, D. L. Potential applications of bioemulsifiers in the oil industry.

Studies in Surface Science and Catalysis, v. 151, p. 233–281, 2004.

BANERJEE, R. High-Throughput Synthesis of Zeolitic. **ReVision**, v. 939, p. 939–944, 2008.

BARDESTANI, R.; PATIENCE, G. S.; KALIAGUINE, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, DFT. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, p. 2781-2791, 2019.

BARBOSA, T. L. A. **Síntese das membranas zeolíticas (NaA e SAPO-34 suportadas em alfa-Alumina) e membranas MOF (ZIF-8/alfa-Alumina) visando aplicação preditiva na síntese do metanol via hidrogenação do CO₂**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande - PB.

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, 2018.

BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, D. P. A.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese da estrutura metalorgânica ZIF-67 e aplicação na remoção de Rodamina B. **Anais Congresso Argentino de Catálisis**, Santa - Fé Argentina, 2019.

BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X. M.; 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, p. 1715–1724, 2013.

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, p. 203–217, 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, p. 101–127, 2014.

BULLEN, J. C.; SALEESONGSOM, S.; GALLAGHER, K.; WEISS, D. A Revised Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Adsorption, Sensitive to Changes in Adsorbate and Adsorbent Concentrations. **Langmuir**, v. 37, p. 3189-3201, 2021.

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, p. 75–90, 2009.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.

CAI, Q.; ZHU, Z.; CHEN, B.; ZHANG, B. Oil-in-water emulsion breaking marine bacteria for demulsifying oily wastewater. **Water Research**, v. 149, p. 292–301, 2019.

CANDIA-ONFRAY, C.; ROJAS, S.; ZANONI, M. V. B.; SALAZAR, R. An updated review of metal–organic framework materials in photo(electro)catalytic applications: From CO₂ reduction to wastewater treatments. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 26, p. 100669, 2021.

CHEN, B.; BAI, F.; ZHU, Y.; XIA, Y. A cost-effective method for the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 materials from stoichiometric precursors via aqueous ammonia modulation at room temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 193, 2014.

CHEN, L. J.; LUO, B.; LI, W. S.; YANG, C.; YE, T.; LI, S. Sen; WANG, X. Z.; CUI, Y. J.; LI, H. Y.; QIAN, G. D. Growth and characterization of zeolitic imidazolate framework-8 nanocrystalline layers on microstructured surfaces for liquid crystal alignment. **RSC Advances**, v. 6, p. 7488–7494, 2016.

CHEN, C.; LU, C.; CHANG, C.; YANG, Y.; MAA, J. Influence of pH on the stability of oil-in-water emulsions stabilized by a splittable surfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 170, p. 173-179, 2000.

CHIZAWA, Y.; MIYAGAWA, Y.; YOSHIDA, M.; ADACHI, S. Effect of crystallization of oil phase on the destabilization of O/W emulsions containing vegetable oils with low melting points. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 582, 2019.

CRAVILLON, J.; MÜNZER, S.; LOHMEIER, S. J.; FELDHOF, A.; HUBER, K.; WIEBCKE, M. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. **Chemistry of Materials**, v. 21, 2009.

DAVIES, G. A.; NILSEN, F. P.; GRAMME, P. E. The formation of Stable Dispersions of Crude oil and Produced Water: The Influence of Oil Type, Wax & Asphaltene Content. **Society of Petroleum Engineers - SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, p. 163–171, 1996.

DERIA, P.; MONDLOCH, J. E.; KARAGIARIDI, O.; BURY, W.; HUPP, J. T.; FARHA, O. K. Beyond post-synthesis modification: evolution of metal–organic frameworks via building block replacement. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 5896-5912, 2014.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; GARCIA, H. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 5262–5284, 2012.

DIRAKI, A.; MACKEY, H. R.; MCKAY, G.; ABDALA, A. Removal of emulsified and dissolved diesel oil from high salinity wastewater by adsorption onto graphene oxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.

DUAN, C.; YU, Y.; XIAO, J.; ZHANG, X.; LI, L.; YANG, P.; WU, J.; XI, H. Water-based routes for synthesis of metal-organic frameworks: A review. **Science China Materials**, v. 2020, p. 667–685, 2011.

DOLLIMORE, D.; SPOONER, P.; TURNER, A. The BET method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas: Review Paper. **Surface Technology**, v. 4, p. 121-160, 1976.

ELANCHEZHIAN, S. S.; PRABHU, S. M.; MEENAKSHI, S. Effective adsorption of oil droplets from oil-in-water emulsion using metal ions encapsulated biopolymers: Role of metal ions and their mechanism in oil removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, 2018.

EZZATI, R. Derivation of Pseudo-First-Order, Pseudo-Second-Order and Modified Pseudo-First-Order rate equations from Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, 2020.

FADALI, O. A.; MAHMOUD, M. S.; ABDELRAHEEM, O. H.; MOHAMMED, S. G. Evaluation of the hydrodynamics generated by agitation and electromagnetic field during the electrocoagulation of oil/water emulsion. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, 2018.

FALLAH, Z.; ROBERTS, E. P. L. Combined adsorption/regeneration process for the removal of trace emulsified hydrocarbon contaminants. **Chemosphere**, v. 230, 2019.

FENG, S.; BU, M.; PANG, J.; FAN, W.; FAN, L.; ZHAO, H.; YANG, G.; GUO, H.; KONG, G.; SUN, H.; KANG, Z.; SUN, D. Hydrothermal stable ZIF-67 nanosheets via morphology regulation strategy to construct mixed-matrix membrane for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 593, p. 117404, 2020.

FENG, X.; CARREON, M. A. Kinetics of transformation on ZIF-67 crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 418, p. 158–162, 2015.

FÉREY, G. Hybrid porous solids: Past, present, future. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 191–214, 2008.

FORTUNY, M.; OLIVEIRA, C. B. Z.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions. **Energy and Fuels**, v. 21, p. 1358–1364, 2007.

FREM, R. C. G.; ARROYOS, G.; DA SILVA FLOR, J. B.; ALVES, R. C.; LUCENA, G. N.; DA SILVA, C. M.; COURA, M. F. Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials. **Quimica Nova**, v. 41, p. 1178–1191, 2018.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–470, 1906.

FU, Y.-Y.; YANG, C.-X.; YAN, X.-P. Fabrication of ZIF-8@SiO₂ Core-Shell Microspheres as the Stationary Phase for High-Performance Liquid Chromatography. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, p. 13484–13491, 2013.

FURUKAWA, H.; CORDOVA, K. E.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science**, v. 341, 2013.

GAO, M.; WANG, J.; RONG, Z.; SHI, Q.; DONG, J. A combined experimental-computational investigation on water adsorption in various ZIFs with the SOD and RHO topologies. **RSC Advances**, v. 8, n. 69, p. 39627–39634, 2018.

GAO, R.; LI, F.; LI, Y.; WU, T. Effective removal of emulsified oil from oily wastewater using

in-situ generated metallic hydroxides from leaching solution of white mud. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, 2017.

GENZER, J.; EFIMENKO, K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: A review. **Biofouling**, v. 22, p. 339–360, 2006.

GHAFFAR, I.; IMRAN, M.; PERVEEN, S.; KANWAL, T.; SAIFULLAH, S.; BERTINO, M. F.; EHRHARDT, C. J.; YADAVALLI, V. K.; SHAH, M. R. Synthesis of chitosan coated metal organic frameworks (MOFs) for increasing vancomycin bactericidal potentials against resistant *S. aureus* strain. **Materials Science and Engineering C**, v. 105, 2019.

GHAFFARI, H. R.; PASALARI, H.; TAJVAR, A.; DINDARLOO, K.; GOUDARZI, B.; ALIPOUR, V.; GHANBARNEAJD, A. Linear and Nonlinear Two-Parameter Adsorption Isotherm Modeling: A Case-Study. **The International Journal of Engineering and Science**, v. 6, p. 01–11, 2017.

GHOSHAL, S.; ZACCARINE, S.; ANDERSON, G. C.; MARTINEZ, M. B.; HURST, K. E.; PYLYPENKO, S.; PIVOVAR, B. S.; ALIA, S. M. ZIF 67 Based Highly Active Electrocatalysts as Oxygen Electrodes in Water Electrolyzer. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, p. 5568–5576, 2019.

GHOSH, S.; GOUDAR, V. S.; PADMALEKHA, K. G.; BHAT, S. V.; INDI, S. S.; VASAN, H. N. ZnO/Ag nanohybrid: synthesis, characterization, synergistic antibacterial activity and its mechanism. **The Royal Society of Chemistry Advances**, v. 2, p. 930-940, 2012.

GOODARZI, F.; ZENDEHBOUDI, S. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, p. 281–309, 2019.

GREGG, S. J.; SING K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982.

GROSS, A. F.; SHERMAN, E.; VAJO, J. J. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks. **Dalton Transactions**, v. 41, 2012.

GUAN, W.; GAO, X.; JI, G.; XING, Y.; DU, C.; LIU, Z. Fabrication of a magnetic nanocomposite photocatalysts Fe₃O₄@ZIF-67 for degradation of dyes in water under visible light irradiation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 255, p. 150–156, 2017.

HART, M. **Bragg angle measurement and mapping**, North-Holland, 1981.

HE, M.; YAO, J.; LI, L.; ZHONG, Z.; CHEN, F.; WANG, H. Aqueous solution synthesis of ZIF-8 films on a porous nylon substrate by contra-diffusion method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 179, p. 10–16, 2013.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 183–191, 1998 a.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 332–

340, 1998. b.

HO, Y. S.; MCKAY, G. BATCH LEAD(II) REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION BY PEAT: Equilibrium and Kinetics. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 77, p. 165–173, 1999.

HO, Y.-S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 2006, p. 681–689, 2006.

HOU, B.; WU, J. Halloysite nanotubes (HNTs)@ZIF-67 composites - A new type of heterogeneous catalyst for the Knoevenagel condensation reaction. **Dalton Transactions**, v. 49, p. 17621–17628, 2020.

INOUE, Y.; NANRI, A.; MURATA, I.; KANAMOTO, I. Characterization of Inclusion Complex of Coenzyme Q10 with the New Carrier CD-MOF-1 Prepared by Solvent Evaporation. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, v. 19, p. 3048-3056, 2018.

ISMAIL, N. H.; SALLEH, W. N. W.; ISMAIL, A. F.; HASBULLAH, H.; YUSOF, N.; AZIZ, F.; JAAFAR, J. Hydrophilic polymer-based membrane for oily wastewater treatment: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 233, 2020.

JAMES, J. B.; LIN, Y. S. Kinetics of ZIF-8 Thermal Decomposition in Inert, Oxidizing, and Reducing Environments. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 14015–14026, 2016.

JHUNG, S. H.; LEE, J.-H.; FORSTER, P. M.; FÉREY, G.; CHEETHAM, A. K.; CHANG, J.-S. Microwave Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Porous Materials: Phase-Selective and Rapid Crystallization. **Chemistry - A European Journal**, v. 12, p. 7899–7905, 2006.

JIA, B.; CAO, P.; ZHANG, H.; WANG, G. Mesoporous amorphous TiO₂ shell-coated ZIF-8 as an efficient and recyclable catalyst for transesterification to synthesize diphenyl carbonate. **Journal of Materials Science**, v. 54, p. 9466–9477, 2019.

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, 2015.

JIANG, C.; FU, B.; CAI, H.; CAI, T. Efficient adsorptive removal of Congo red from aqueous solution by synthesized zeolitic imidazolate framework-8. **Chemical Speciation & Bioavailability**, v. 28, p. 199-208, 2016.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, p. 25-40, 2001.

KANETI, Y. V.; DUTTA, S.; HOSSAIN, M. S. A.; SHIDDIKY, M. J. A.; TUNG, K. L.; SHIEH, F. K.; TSUNG, C. K.; WU, K. C. W.; YAMAUCHI, Y. Strategies for Improving the Functionality of Zeolitic Imidazolate Frameworks: Tailoring Nanoarchitectures for Functional Applications. **Advanced Materials**, v. 29, 2017.

KARHU, M.; KUOKKANEN, V.; KUOKKANEN, T.; RÄMÖ, J. Bench scale

electrocoagulation studies of bio oil-in-water and synthetic oil-in-water emulsions. **Separation and Purification Technology**, v. 96, p. 296–305, 2012.

KENYOTHA, K.; CHANAPATTHARAPOL, K. C.; MCCLOSKEY, S.; JANTAHARN, P. Water Based Synthesis of ZIF-8 Assisted by Hydrogen Bond Acceptors and Enhancement of CO₂ Uptake by Solvent Assisted Ligand Exchange. **Crystals**, v. 10, 2020.

KHAJEH, M.; LAURENT, S.; DASTAFKAN, K. Nanoadsorbents: Classification, preparation, and applications (with emphasis on aqueous media). **Chemical Reviews**, v. 113, p. 7728–7768, 2013.

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

KIDA, K.; OKITA, M.; FUJITA, K.; TANAKA, S.; MIYAKE, Y. Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution. **Crystal Engineering Communications**, v. 15, p. 1794–1801, 2013.

KIWAAN, H. A.; MOHAMED, F. Sh.; EL-GHAMAZ, N. A.; BESHRY, N. M.; EL-BINDARY, A. A. Experimental and electrical studies of zeolitic imidazolate framework-8 for the adsorption of different dyes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 338, 2021.

KILPATRICK, P. K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions. **Energy and Fuels**, v. 26, p. 4017–4026, 2012.

KURNIAWAN, T. A.; SILLANPÄÄ, M. E. T.; SILLANPÄÄ, M. Nanoadsorbents for remediation of aquatic environment: Local and practical solutions for global water pollution problems. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 1233–1295, 2012.

KUMAR, P. S.; RAMAKRISHNAN, K.; KIRUPHA, S. D.; SIVANESAN, S. Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, p. 347–355, 2010.

KYZAS, G. Z.; MATIS, K. A. Nanoadsorbents for pollutants removal: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 203, p. 159–168, 2015.

LAKEHAL, A.; BEDHIAF, B.; BOUAZA, A.; HADJ, B.; AMMARI, A.; DALACHE, C. Structural, optical and electrical properties of Ni-doped Co₃O₄ prepared via Sol-Gel technique. **Materials Research**, v. 21, 2018.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.

LESTER, E.; AKSOMAITYTE, G.; LI, J.; GOMEZ, S.; GONZALEZ-GONZALEZ, J.; POLIAKOFF, M. Controlled continuous hydrothermal synthesis of cobalt oxide (Co₃O₄) nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 58, p. 3–13, 2012.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221–2295, 1916.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p.1-39, 1898.

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

LEE, Y.-R.; KIM, J.; AHN, W.-S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, p. 1667–1680, 2013.

LEUS, K.; BOGAERTS, T.; DE DECKER, J.; DEPAUW, H.; HENDRICKX, K.; VRIELINCK, H.; VAN SPEYBROECK, V.; VAN DER VOORT, P. Systematic study of the chemical and hydrothermal stability of selected “stable” Metal Organic Frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 110–116, 2016.

LI, D.; ZHAO, Y.; WANG, X.; TANG, H.; WU, N.; WU, F.; YU, D.; ELFALLEH, W. Effects of (+)-catechin on a rice bran protein oil-in-water emulsion: Droplet size, zeta-potential, emulsifying properties, and rheological behavior. **Food Hydrocolloids**, v. 98, 2020.

LI, M.; LI, D.; O’KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Topological analysis of metal-organic frameworks with polytopic linkers and/or multiple building units and the minimal transitivity principle. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 1343–1370, 2014.

LI, Y.; YANG, Y.; CHEN, D.; LUO, Z.; WANG, W.; AO, Y.; ZHANG, L.; YAN, Z.; WANG, J. Liquid-phase catalytic oxidation of limonene to carvone over Zif-67(Co). **Catalysts**, v. 9, p. 374, 2019.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 249-275, 2007.

LIN, K. Y. A.; CHEN, Y. C.; PHATTARAPATTAMAWONG, S. Efficient demulsification of oil-in-water emulsions using a zeolitic imidazolate framework: Adsorptive removal of oil droplets from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 478, p. 97–106, 2016.

LIN, K.-Y. A.; CHANG, H.-A. Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water. **Chemosphere**, v. 139, p. 624-631, 2015.

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, 2015.

LIU, X.; LI, Y.; BAN, Y.; PENG, Y.; JIN, H.; BUX, H.; XU, L.; CARO, J.; YANG, W. Improvement of hydrothermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Chemical Communications**, v. 49, p. 9140–9142, 2013.

LIU, Y.; GONÇALVES, A. A. S.; ZHOU, Y.; JARONIEC, M. Importance of surface modification of γ -alumina in creating its nanostructured composites with zeolitic imidazolate framework ZIF-67. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 526, p. 497–504, 2018.

LU, Y.; WANG, X.; LIU, W.; LI, E.; CHENG, F.; MILLER, J. D. Dispersion behavior and attachment of high internal phase water-in-oil emulsion droplets during fine coal flotation. **Fuel**, v. 253, 2019.

LÜ, Y.; ZHAN, W.; HE, Y.; WANG, Y.; KONG, X.; KUANG, Q.; XIE, Z.; ZHENG, L. MOF-templated synthesis of porous Co₃O₄ concave nanocubes with high specific surface area and their gas sensing properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, p. 4186–4195, 2014.

MARUYAMA, H.; SEKI, H.; SATOH, Y. Removal kinetic model of oil droplet from o/w emulsion by adding methylated milk casein in flotation. **Water Research**, v. 46, n. 9, 2012.

MICHAEL, I.; PANAGI, A.; IOANNOU, L. A.; FRONTISTIS, Z.; FATTA-KASSINOS, D. Utilizing solar energy for the purification of olive mill wastewater using a pilot-scale photocatalytic reactor after coagulation-flocculation. **Water Research**, v. 60, p. 28–40, 2014.

MIRQASEMI, M. S.; HOMAYOONFAL, M.; REZAKAZEMI, M. Zeolitic imidazolate framework membranes for gas and water purification. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 1–52, 2020.

MOH, P. Y. **Crystal Growth of the Metal-Organic Framework Zif-8** School of Chemistry. 2012. University of Manchester, 2012.

MOHAN REDDY, A. J.; KATARI, N. K.; NAGARAJU, P.; MANABOLU SURYA, S. B. ZIF-8, Zn(NA) and Zn(INA) MOFs as chemical selective sensors of ammonia, formaldehyde and ethanol gases. **Materials Chemistry and Physics**, v. 241, p. 122357, 2020.

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, 2014.

NADAR, S. S.; VAIDYA, L.; MAURYA, S.; RATHOD, V. K. Polysaccharide based metal organic frameworks (polysaccharide–MOF): A review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 396, p. 1–21, 2019.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. **Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith**. **Bioresource Technology**, v. 64, p. 77-79, 1998.

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 triethylamine. **RSC Advances**, v. 4, p. 33292–33300, 2014.

O'KEEFFE, M. Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: A personal view. **Chemical Society Reviews**, v. 38, 2009.

ÖZTÜRK, Z.; FILEZ, M.; WECKHUYSEN, B. M. Decoding Nucleation and Growth of Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films with Atomic Force Microscopy and Vibrational

Spectroscopy. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, p. 10915–10924, 2017.

PACHATHU, A.; PONNUSAMY, K.; SRINIVASAN, S. K. V. R. Packed bed column studies on the removal of emulsified oil from water using raw and modified bagasse and corn husk. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, 2016.

PAL, R. Rheology of simple and multiple emulsions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 16, n. 1, p. 41–60, 2011.

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, p. 2071–2073, 2011.

PANCHARIYA, D. K.; RAI, R. K.; ANIL KUMAR, E.; SINGH, S. K. Core-Shell Zeolitic Imidazolate Frameworks for Enhanced Hydrogen Storage. **ACS Omega**, v. 3, p. 167–175, 2018.

PANDEY, R. A.; SANYAL, P. B.; CHATTOPADHYAY, N.; KAUL, S. N. Treatment and reuse of wastes of a vegetable oil refinery. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 37, p. 101–117, 2003.

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 of the United States of America**, v. 103, 2006.

PAYRA, S.; CHALLAGULLA, S.; CHAKRABORTY, C.; ROY, S. A hydrogen evolution reaction induced unprecedentedly rapid electrocatalytic reduction of 4-nitrophenol over ZIF-67 compare to ZIF-8. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 853, 2019.

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

PHAN, A.; DOONAN, C. J.; URIBE-ROMO, F. J.; KNOBLER, C. B.; OKEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, 2010.

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, 2016.

PIRZADEH, K.; GHOREYSHI, A. A.; RAHIMNEJAD, M.; MOHAMMADI, M. Electrochemical synthesis, characterization and application of a microstructure Cu₃(BTC)₂ metal organic framework for CO₂ and CH₄ separation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 35, p. 974–983, 2018.

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

QIU, S.; ZHU, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 2891–2911, 2009.

QUEIROZ, M. B.; RODRIGUES, M. G. F. Avaliação da estabilidade térmica de membrana zeolítica (ZSM-5/ α -alumina) obtida através do método do crescimento secundário. In: 16^o CBCat - Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão - SP.

RASHED, M. N. Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. **Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment**, p. 167–194, 2013.

RAYA, S. A.; MOHD SAAID, I.; ABBAS AHMED, A.; ABUBAKAR UMAR, A. A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, p. 1711–1728, 2020.

RUIZ, B.; CABRITA, I.; MESTRE, A. S.; PARRA, J. B.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; ANIA, C. O. Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 2010, p. 5171–5175, 2010.

RODRIGUES, D. P. A. **Síntese de estruturas metalorgânicas zeolitic imidazolate framework-8: influência da cristalinidade e aplicação no processo de separação emulsão óleo/água**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande - PB.

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, 2020.

ROUSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, p. 3–14, 2004.

SAFAEI, M.; FOROUGHI, M. M.; EBRAHIMPOOR, N.; JAHANI, S.; OMIDI, A.; KHATAMI, M. A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 401–425, 2019.

SAFARIFARD, V.; MORSALI, A. Applications of ultrasound to the synthesis of nanoscale metal-organic coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 292, p. 1–14, 2015.

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

SALIBA, D.; AMMAR, M.; RAMMAL, M.; AL-GHOUL, M.; HMADEH, M. Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, p. 1812–1823, 2018.

SÁNCHEZ-LAÍNEZ, J.; ZORNOZA, B.; FRIEBE, S.; CARO, J.; CAO, S.; SABETGHADAM, A.; SEOANE, B.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F.; LE GUILLOUZER, C.; CLET, G.; DATURI, M.; TÉLLEZ, C.; CORONAS, J. Influence of ZIF-8 particle size in the

performance of polybenzimidazole mixed matrix membranes for pre-combustion CO₂ capture and its validation through interlaboratory test. **Journal of Membrane Science**, v. 515, p. 45–53, 2016.

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, 2018.

SCHEJN, A.; BALAN, L.; FALK, V.; ARANDA, L.; MEDJAHDI, G.; SCHNEIDER, R. Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations. **CrystEngComm**, v. 16, p. 4493–4500, 2014.

SCHRAMM, L. L. Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. In: Washington.

SCHWANKE, A. J.; MELO, D. M. A.; SILVA, A. O.; PERGHER, S. B. C. Use of rice husk ash as only source of silica in the formation of mesoporous materials. **Cerâmica**, v. 59, p. 181–185, 2013.

SHAMS, M.; DEHGHANI, M. H.; NABIZADEH, R.; MESDAGHINIA, A.; ALIMOHAMMADI, M.; NAJAFPOOR, A. A. Adsorption of phosphorus from aqueous solution by cubic zeolitic imidazolate framework-8: Modeling, mechanical agitation versus sonication. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 151–157, 2016.

SHARMIN, E.; ZAFAR, F. Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs). In: **Metal-Organic Frameworks**, 2016.

SHENG, L.; YANG, F.; WANG, C.; YU, J.; ZHANG, L.; PAN, Y. Comparison of the hydrothermal stability of ZIF-8 nanocrystals and polycrystalline membranes derived from zinc salt variations. **Materials Letters**, v. 197, p. 184–187, 2017.

SHI, Q.; CHEN, Z.; SONG, Z.; LI, J.; DONG, J. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by Steam-Assisted Conversion and an Investigation of Their Tribological Behaviors. **Angewandte Chemie**, v. 123, p. 698–701, 2011.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas / solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603–619, 1985.

SON, Y. R.; RYU, S. G.; KIM, H. S. Rapid adsorption and removal of sulfur mustard with zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-67. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 293, 2020.

SPRINGER, S.; SATALOV, A.; LIPPKE, J.; WIEBCKE, M. Nanocrystals and nanomaterials of isorecticular zeolitic imidazolate frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 216, 2014.

SUO, Y.; ZHANG, Z.; ZHANG, Z.; HU, G. Cobalt and nitrogen-doped carbon with enlarged pore size derived from ZIF-67 by a NaCl-assisted pyrolysis strategy towards oxygen reduction

reaction. **Ionics**, v. 27, n. 1, p. 289–303, 2021.

SZE LAI, L.; FONG YEONG, Y.; KEONG LAU, K.; MOHD SHARIFF, A. Effect of Synthesis Parameters on the Formation of ZIF-8 Under Microwave-assisted Solvothermal. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 35–42, 2016.

TANAKA, S.; TANAKA, Y. A Simple Step toward Enhancing Hydrothermal Stability of ZIF-8. **ACS Omega**, v. 4, p. 19905–19912, 2019.

TASLIMI TALEGHANI, S.; FELLAH JAHROMI, A.; ELEKTOROWICZ, M. Electro-demulsification of water-in-oil suspensions enhanced with implementing various additives. **Chemosphere**, v. 233, 2019.

TAWALBEH, M.; AL MOJJLY, A.; AL-OTHMAN, A.; HILAL, N. Membrane separation as a pre-treatment process for oily saline water. **Desalination**, v. 447, p. 182–202, 2018.

TEHRANI, A. A.; SAFARIFARD, V.; MORSALI, A.; BRUNO, G.; RUDBARI, H. A. Ultrasound-assisted synthesis of metal-organic framework nanorods of Zn-HKUST-1 and their templating effects for facile fabrication of zinc oxide nanorods via solid-state transformation. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 59, p. 41–45, 2015.

THOMPSON, J. A.; CHAPMAN, K. W.; KOROS, W. J.; JONES, C. W.; NAIR, S. Sonication-induced Ostwald ripening of ZIF-8 nanoparticles and formation of ZIF-8/polymer composite membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 158, p. 292–299, 2012.

TIAN, Q.; LIU, Q.; ZHOU, J.; JU, P.; WATERHOUSE, G. I. N.; ZHOU, S.; AI, S. Superhydrophobic sponge containing silicone oil-modified layered double hydroxide sheets for rapid oil-water separations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 570, p. 339–346, 2019.

TABONG, C. D.; ONDOH, A. M.; YUFANYI, D. M.; FOBA, J. Cobalt (II) and Zinc (II) Complexes of Hexamethylenetetramine as Single Source Precursors for their Metal Oxide Nanoparticles. **Journal of Materials Science Research**, v. 4, p. 70-81, 2015.

TOMAZ, P. F. **Síntese da estrutura metalorgânica ZIF-ZNI para aplicação no tratamento de efluentes oleosos**. 2020. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, Campina Grande - PB.

TRUONG, T.; HOANG, T. M.; NGUYEN, C. K.; HUYNH, Q. T. N.; PHAN, N. T. S. Expanding applications of zeolite imidazolate frameworks in catalysis: synthesis of quinazolines using ZIF-67 as an efficient heterogeneous catalyst. **RSC Advances**, v. 5, p. 24769–24776, 2015.

VENNA, S. R.; JASINSKI, J. B.; CARREON, M. A. Structural evolution of zeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8). **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 18030–18033, 2010.

VIDAL, R. R. L.; MORAES, J. S. Removal of organic pollutants from wastewater using chitosan: a literature review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 1741–1754, 2019.

VIEIRA, M. G. A.; NETO, A. F. A.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, 2010.

WAGNER, M.; ANDREW LIN, K.-Y.; OH, W.-D.; LISAK, G. Metal-organic frameworks for pesticidal persistent organic pollutants detection and adsorption – A mini review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 413, 2021.

WAHI, R.; CHUAH, L. A.; CHOONG, T. S. Y.; NGAINI, Z.; NOUROUZI, M. M. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. **Separation and Purification Technology**, v. 113, p. 51–63, 2013.

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, 2008.

WANG, H.; JIAN, M.; QI, Z.; LI, Y.; LIU, R.; QU, J.; ZHANG, X. Specific anion effects on the stability of zeolitic imidazolate framework-8 in aqueous solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 171–177, 2018.

WANG, H.; WU, D.; YANG, C.; LU, H.; GAO, Z.; XU, F.; JIANG, K. Multi-functional amorphous TiO₂ layer on ZIF-67 for enhanced CO₂ photoreduction performances under visible light. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 34, p. 411–421, 2019.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31–59, 1963.

WU, H.; ZHOU, W.; YILDIRIM, T. Hydrogen storage in a prototypical zeolitic imidazolate framework-8. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 5314–5315, 2007.

WU, M.; ZHAI, M.; LI, X. Adsorptive removal of oil drops from ASP flooding-produced water by polyether polysiloxane-grafted ZIF-8. **Powder Technology**, v. 378, p. 76–84, 2021.

WU, Y. N.; ZHOU, M.; ZHANG, B.; WU, B.; LI, J.; QIAO, J.; GUAN, X.; LI, F. Amino acid assisted templating synthesis of hierarchical zeolitic imidazolate framework-8 for efficient arsenate removal. **Nanoscale**, v. 6, p. 1105–1112, 2014.

XIA, W.; ZHU, J.; GUO, W.; AN, L.; XIA, D.; ZOU, R. Well-defined carbon polyhedrons prepared from nano metal-organic frameworks for oxygen reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 11606–11613, 2014.

YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; OCKWIG, N. W.; CHAE, H. K.; EDDAOUDI, M.; KIM, J. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, p. 705–714, 2003.

YANG, C. Statistical Mechanical Study on the Freundlich Isotherm Equation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 208, p. 379–387, 1998.

YANG, L.; YU, L.; SUN, M.; GAO, C. Zeolitic imidazole framework-67 as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate. **Catalysis**

Communications, v. 54, p. 86–90, 2014.

YANG, Q.; LU, R.; REN, S. S.; CHEN, C.; CHEN, Z.; YANG, X. Three dimensional reduced graphene oxide/ZIF-67 aerogel: Effective removal cationic and anionic dyes from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 202–211, 2018. a.

YANG, S.; WANG, F.; TANG, Q.; WANG, P.; XU, Z.; LIANG, J. Utilization of ultra-light carbon foams for the purification of emulsified oil wastewater and their adsorption kinetics. **Chemical Physics**, v. 516, 2019.

YANG, Y.; RAZA, A.; BANAT, F.; WANG, K. The separation of oil in water (O/W) emulsions using polyether sulfone & nitrocellulose microfiltration membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, 2018. b.

YANG, X.; QIU, L.; LUO, X. ZIF-8 derived Ag-doped ZnO photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. **The Royal Society of Chemistry**, v. 8, p. 4890-4894, 2018.

YAO, J.; HE, M.; WANG, K.; CHEN, R.; ZHONG, Z.; WANG, H. High-yield synthesis of zeolitic imidazolate frameworks from stoichiometric metal and ligand precursor aqueous solutions at room temperature. **Crystal Engineering Communications**, v. 15, n. 18, p. 3601–3606, 2013.

YILGÖR, I.; YILGÖR, E.; SÖZ, C. K. **Superhydrophobic Polymer Surfaces: Preparation, Properties and Applications**. Turkey: Sm ed. 2016.

YIN, H.; KIM, H.; CHOI, J.; YIP, A. C. K. Thermal stability of ZIF-8 under oxidative and inert environments: A practical perspective on using ZIF-8 as a catalyst support. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 293–300, 2015.

YU, L.; RUAN, S.; XU, X.; ZOU, R.; HU, J. One-dimensional nanomaterial-assembled macroscopic membranes for water treatment. **Nano Today**, v. 17, p. 79–95, 2017.

ZANON, A.; CHAEMCHUEN, S.; MOUSAVI, B.; VERPOORT, F. 1 Zn-doped ZIF-67 as catalyst for the CO₂ fixation into cyclic carbonates. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 20, p. 282–291, 2017.

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, 2016.

ZHANG, Z.; ZHANG, J.; LIU, J.; XIONG, Z.; CHEN, X. Selective and Competitive Adsorption of Azo Dyes on the Metal–Organic Framework ZIF-67. **Water Air Soil Pollut**, v. 227, p. 471-483, 2016.

ZHAN, B.; LIU, Y.; LI, S. Y.; KAYA, C.; STEGMAIER, T.; ALIABADI, M.; HAN, Z.; REN, L. Fabrication of superwetting Cu@Cu₂O cubic film for oil/water emulsion separation and photocatalytic degradation. **Applied Surface Science**, v. 496, 2019.

ZHANG, H.; HOU, J.; HU, Y.; WANG, P.; OU, R.; JIANG, L.; ZHE LIU, J.; FREEMAN, B. D.; HILL, A. J.; WANG, H. Ultrafast selective transport of alkali metal ions in metal organic frameworks with subnanometer pores. **Science Advances**, v. 4, 2018.

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, 2019.

ZHANG, Y.; ZHANG, N.; ZHOU, S.; LV, X.; YANG, C.; CHEN, W.; HU, Y.; JIANG, W. Facile Preparation of ZIF-67 Coated Melamine Sponge for Efficient Oil/Water Separation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, p. 17380–17388, 2019.

ZHANG, Z.; XU, G. Y.; WANG, F.; DONG, S. L.; LI, Y. M. Characterization and demulsification of poly(ethylene oxide)-block- poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) copolymers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 464–470, 2004.

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, 2015.

ZHONG, G.; LIU, D.; ZHANG, J. The application of ZIF-67 and its derivatives: Adsorption, separation, electrochemistry and catalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, p. 1887–1899, 2018.

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, 35, p. 17464-17470, 2011.

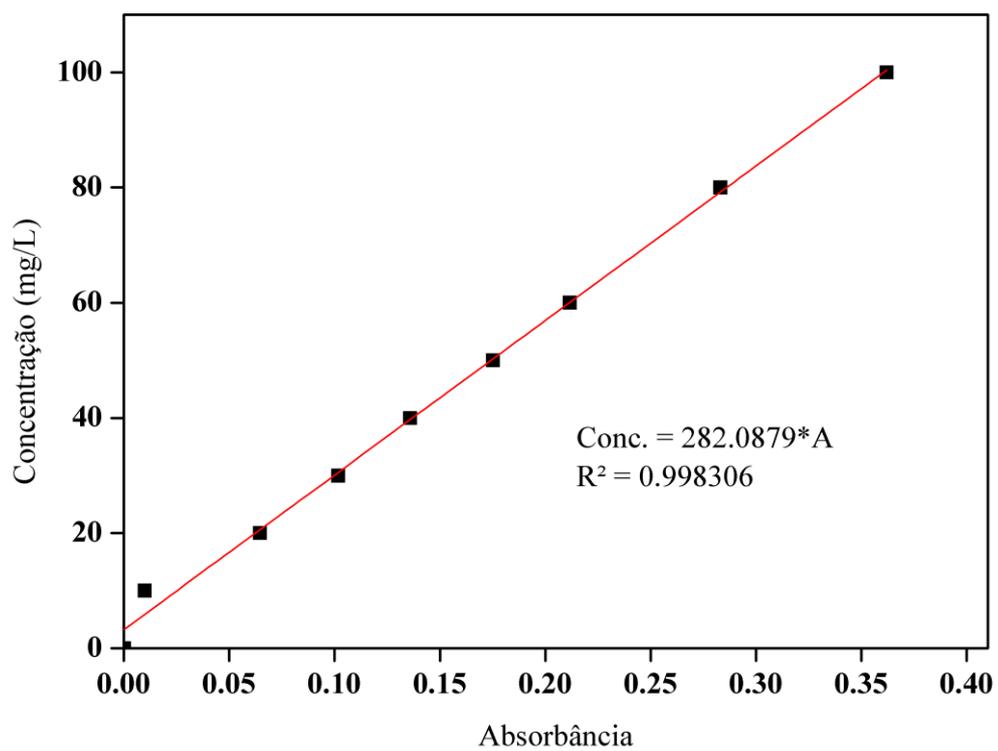
ZHOU, H.-C.; KITAGAWA, S. Metal-Organic Frameworks (MOFs). **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 5415, 2014.

ZHOU, Y. B.; TANG, X. Y.; HU, X. M.; FRITSCHI, S.; LU, J. Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system. **Separation and Purification Technology**, v. 63, 2008.

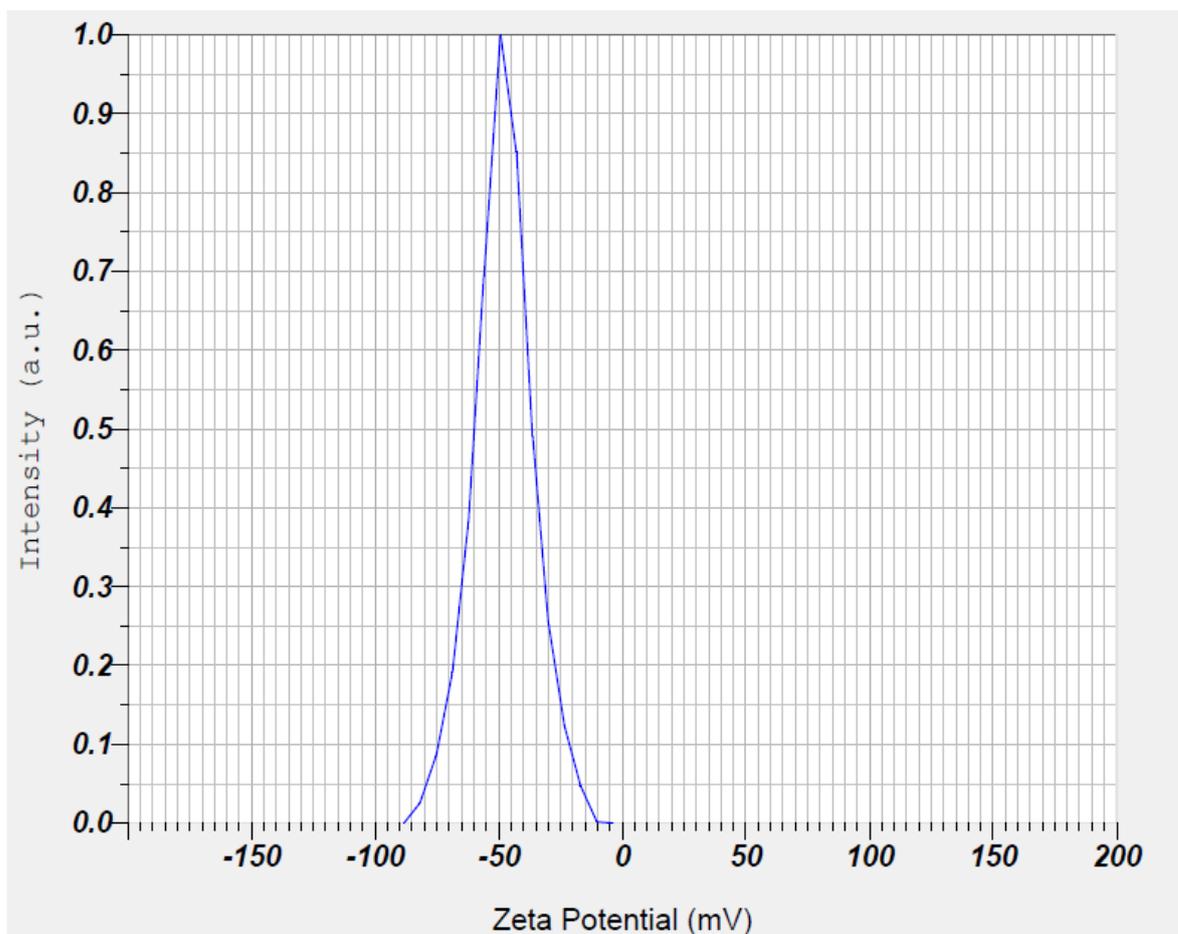
ZOLFAGHARI, R.; FAKHRU'L-RAZI, A.; ABDULLAH, L. C.; ELNASHAIE, S. S. E. H.; PENDASHTEH, A. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 377–407, 2016.

ZUO, J. H.; GU, Y. H.; WEI, C.; YAN, X.; CHEN, Y.; LANG, W. Z. Janus polyvinylidene fluoride membranes fabricated with thermally induced phase separation and spray-coating technique for the separations of both W/O and O/W emulsions. **Journal of Membrane Science**, v. 595, 2020.

**ANEXO A – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA
CONCENTRAÇÃO DO ÓLEO NA EMULSÃO**



ANEXO B – MEDIÇÃO DO POTENCIAL ZETA DO ZIF-8



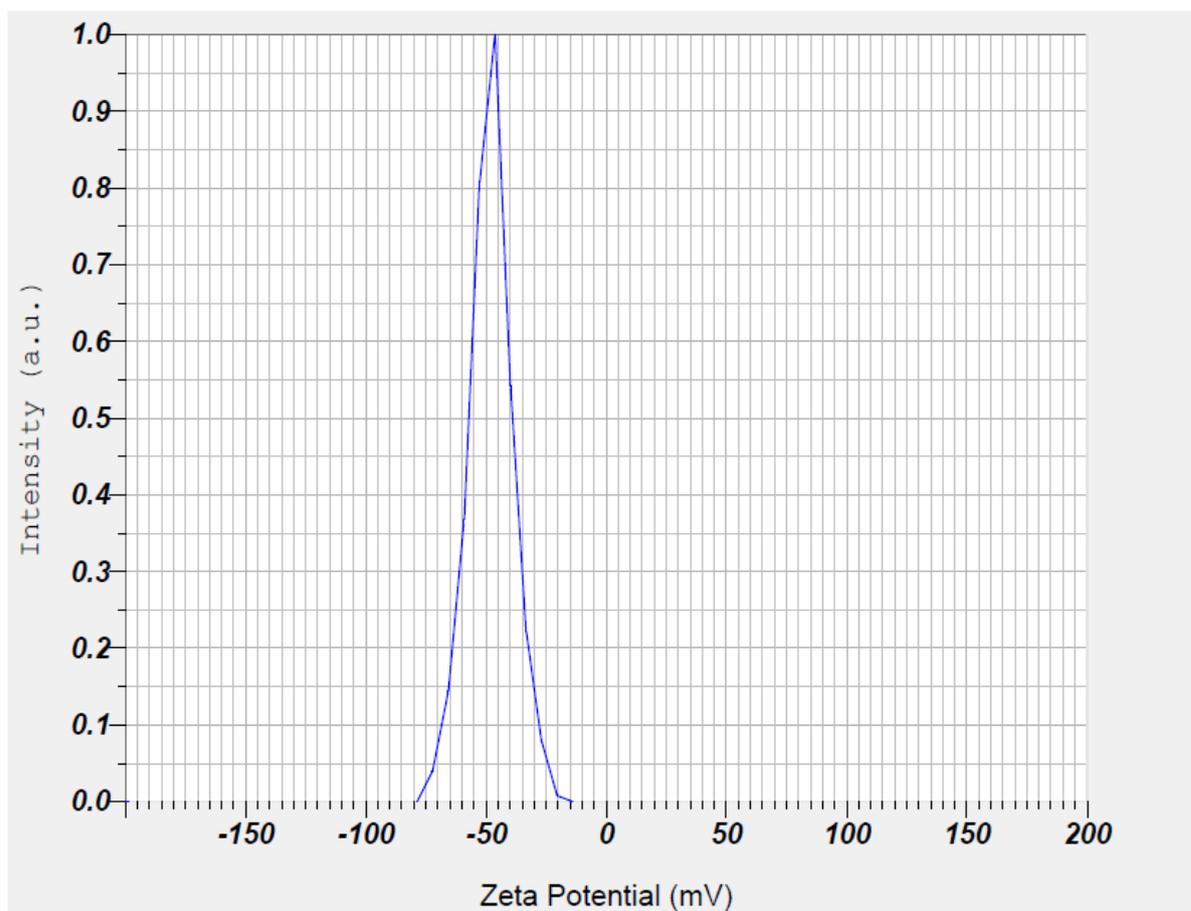
Temperature of the holder : 25.0 °C
 Viscosity of the dispersion medium : 0.896 mPa·s
 Conductivity : 0.072 mS/cm
 Electrode Voltage : 3.9 V

Calculation Results

Peak No.	Zeta Potential	Electrophoretic Mobility
1	-48.0 mV	-0.000371 cm ² /Vs
2	--- mV	--- cm ² /Vs
3	--- mV	--- cm ² /Vs

Zeta Potential (Mean) : -48.0 mV
 Electrophoretic Mobility mean : -0.000371 cm²/Vs

ANEXO C – MEDIÇÃO DO POTENCIAL ZETA DO ZIF-67



Temperature of the holder : 25.1 °C
 Viscosity of the dispersion medium : 0.893 mPa·s
 Conductivity : 0.070 mS/cm
 Electrode Voltage : 3.9 V

Calculation Results

Peak No.	Zeta Potential	Electrophoretic Mobility
1	-48.0 mV	-0.000373 cm ² /Vs
2	--- mV	--- cm ² /Vs
3	--- mV	--- cm ² /Vs

Zeta Potential (Mean) : -48.0 mV
 Electrophoretic Mobility mean : -0.000373 cm²/Vs