

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO ZIF-8 PARA
REMOÇÃO DE ÓLEO EM ÁGUAS PRODUZIDAS**

OTONIEL ANACLETO ESTRELA FILHO

JOÃO PESSOA – PB

2023

OTONIEL ANACLETO ESTRELA FILHO

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO ZIF-8 PARA REMOÇÃO DE
ÓLEO EM ÁGUAS PRODUZIDAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(a): Profa. Dra. Fabiola Dias da Silva Curbelo.

Coorientador: Prof. Dr. Joan Manuel Rodriguez Diaz

JOÃO PESSOA – PB

2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

E82a Estrela Filho, Otoniel Anacleto.
Avaliação da capacidade adsorptiva do ZIF-8 para a
remoção de óleo em água produzida / Otoniel Anacleto
Estrela Filho. - João Pessoa, 2023.
93 f. : il.

Orientação: Fabiola Dias da Silva Curbelo.
Coorientação: Joan Manuel Rodriguez Diaz.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia química. 2. Zeólitos. 3. Água
produzida. 4. Adsorção. 5. Óleo cru. 6. Remediação. I.
Curbelo, Fabiola Dias da Silva. II. Diaz, Joan Manuel
Rodriguez. III. Título.

UFPB/BC

CDU 66.0(043)

OTONIEL ANACLETO ESTRELA FILHO

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO ZIF-8 PARA REMOÇÃO DE ÓLEO EM ÁGUAS PRODUZIDAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 29 de junho de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 FABIOLA DIAS DA SILVA CURBELO
Data: 14/08/2023 17:34:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Fabiola Dias da Silva Curbelo – DEQ/CT/UFPB
(Orientadora)



Firmado eletronicamente por:
**JOAN MANUEL
RODRIGUEZ DIAZ**

Prof. Dr. Joan Manoel Rodriguez Diaz - UTM(Coorientador)

Documento assinado digitalmente
 DANIELLA CARLA NAPOLEAO
Data: 15/08/2023 08:11:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão
Examinadora Externa – CTG/UFPE

Documento assinado digitalmente
 RENNIO FELIX DE SENA
Data: 14/08/2023 18:21:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rennio Felix de Sena
Examinador Interno - DEQ/CT/UFPB

RESUMO

A quantidade considerável de água produzida descarregada pela indústria petrolífera contribui para um desequilíbrio ambiental, devido à presença de diversos componentes potencialmente nocivos ao ecossistema. Entre as técnicas de remediação, a adsorção é amplamente investigada por causa da sua adaptabilidade e eficiência. O *Zinc Imidazolate Framework-8* (ZIF-8) apresenta propriedades como elevada área superficial, tamanhos de poros ajustáveis e hidrofobicidade que atribui a ele, uma alta capacidade de adsorção de hidrocarbonetos. Este estudo tem como objetivo investigar o ZIF-8 como adsorvente para a remoção de óleo em água produzida sintética por sistemas de banhos finitos. Para identificar as fases do ZIF-8, seus grupos constitucionais, suas propriedades morfológicas, texturais e térmicas, o material sintetizado, pelo método solvotérmico, foi caracterizado por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises termogravimétricas (TG/DTG/DSC), análise da área superficial e porosidade pelo método BET, além de determinar seu ponto de carga zero (pH_{pcz}). Verificou-se os fatores que influenciam a capacidade de adsorção como pH, quantidade do adsorvente, tempo de contato e temperatura. A partir dos resultados de DRX e FTIR, foi possível confirmar a síntese do ZIF-8 puro. O adsorvente apresentou estabilidade térmica até 400 °C, área superficial de 1558,1 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros igual a 28,8 nm. O modelo de pseudo-primeira ordem (PPO) foi o mais representativo e o processo de adsorção, de acordo com modelo de difusão intrapartícula, apresenta multilinearidade. O modelo de Sips se ajustou melhor aos dados experimentais, indicando que o processo acontece em sistema heterogêneo. O estudo termodinâmico mostrou que o processo de adsorção é espontâneo e exotérmico, tratando-se de uma fisissorção. Assim, o ZIF-8 possui propriedades que possibilita seu uso na adsorção de óleo, o qual apresentou capacidade máxima de adsorção igual a 462,8 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, em que as interações entre o adsorbato e o adsorvente é pautado em interações eletrostáticas e hidrofóbicas. Com isso, a eficiente remoção de óleo pelo ZIF-8, o torna promissor no processo de adsorção em sistema de separação óleo/água.

Palavras-chave: zeólitos; água produzida; adsorção; óleo cru; remediação.

ABSTRACT

The considerable amount of produced water discharged by the oil industry contributes to an environmental imbalance, due to the presence of several potentially harmful components to the ecosystem. Among remediation techniques, adsorption is widely investigated because of its adaptability and efficiency. Zinc Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) has properties such as a high surface area, adjustable pore sizes and hydrophobicity, which give it a high capacity for adsorbing hydrocarbons. This study aims to investigate ZIF-8 as an adsorbent for oil removal in synthetic produced water by finite bath systems. To identify the ZIF-8 phases, their constitutional groups, their morphological, textural and thermal properties, the synthesized material, by the solvothermal method, was characterized by ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TG/DTG/DSC), surface area and porosity analysis by the BET method, in addition to determining its point of zero charge (pH_{pzc}). The factors that influence the adsorption capacity were verified, such as pH, mass of the adsorbent, contact time and temperature. From the results of DRX and FTIR, it was possible to confirm the synthesis of pure ZIF-8. The adsorbent showed thermal stability up to 400 °C, surface area of 1558.1 m².g⁻¹ and average pore diameter equal to 28.8 nm. The pseudo-first order model (PFO) was the most representative and the adsorption process, according to the intraparticle diffusion model, presents multilinearity. The experimental equilibrium data fit better to the Sips model, indicating that the process takes place in a heterogeneous system. The thermodynamic study showed that the adsorption process is spontaneous and exothermic, being a physisorption. Thus, ZIF-8 showed properties that enable its use in the adsorption of oil, which had an adsorption capacity equal to 462.8 mg.g⁻¹, where the interactions between adsorbate and adsorbent is based on electrostatic and hydrophobic interactions. Thus, the efficient removal of oil by ZIF-8 makes it promising in the adsorption process in an oil/water separation system.

Keywords: zeolitic; produced water; adsorption; crude oil; remediation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1 ÁGUAS RESIDUAIS DA INDUSTRIA PETROLÍFERA	12
3.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA	14
3.3 ADSORÇÃO	16
3.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	19
3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	20
3.5.1 Isoterma de adsorção de Langmuir	21
3.5.2 Isoterma de adsorção de Freundlich	22
3.5.3 Isoterma de Sips	22
3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	23
3.6.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	24
3.6.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	24
3.6.3 Difusão intrapartícula	25
3.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	26
3.8 ADSORVENTES	27
3.9 METAL-ORGANIC FRAMEWORKS	28
3.9.1 Métodos de síntese de MOFs	32
3.9.1.1 Solvotérmico e hidrotérmico	32
3.9.1.2 Mecanoquímico	34
3.9.1.3 Micro-ondas	34
3.9.1.4 Sonoquímico	35
3.9.1.5 Eletroquímico	35
3.10 ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS	36
3.11 ZIF-8	40
3.12 APLICAÇÕES DE ZIF-8	41
3.13 MÉTODOS DE SÍNTESES DE ZIF-8	44
3.13.1 Método solvotérmico e hidrotérmico	47

4 METODOLOGIA	49
4.1 MATERIAIS	50
4.2 SÍNTESES	50
4.2.1 Adsorvente	50
4.2.2 Adsorbato e água sintética	51
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	52
4.3.1 Difração de raio X	52
4.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	52
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura	53
4.3.4 Adsorção de nitrogênio	53
4.3.5 Análises termogravimétricas	53
4.3.6 Determinação do ponto de carga zero	54
4.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO	54
4.4.1 Estudo analítico	54
4.4.2 Parâmetros de adsorção	55
4.4.2.1 Estudo do pH	55
4.4.2.2 Massa do adsorvente	55
4.4.2.3 Cinética de adsorção	56
4.4.2.4 Isotermas de adsorção	56
4.4.2.5 Parâmetros termodinâmicos	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ZIF-8	57
5.2 ESTUDO DA ADSORÇÃO	66
5.2.1 Influência do pH	67
5.2.2 Massa do adsorvente	68
5.2.3 Cinética de adsorção	69
5.2.4 Equilíbrio de adsorção	72
5.2.5 Estudo termodinâmico	75
5.2.6 FTIR do ZIF-8 após adsorção	76
5.2.7 Mecanismo de adsorção	77
6 CONCLUSÃO	80
REFERÊNCIAS	81
APÊNDICES	94
APÊNDICE A – Método analítico	94

1 INTRODUÇÃO

A conversão do petróleo bruto em seus derivados é essencial por produzir substâncias primordiais que garantem o desenvolvimento e a funcionalidade do mundo moderno. Partindo-se da exploração e seguindo todo processo de produção, a indústria do petróleo gera grandes quantidades de resíduos com alta concentração de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, os quais apresentam baixa biodegradação e forte toxicidade (WANG et al., 2017). Além disso, tem-se também a contaminação de águas superficiais, subterrâneas e marítimas, poluição do solo e destruição vegetal. A introdução dessas substâncias na cadeia alimentar gera problemas à saúde como distúrbios dos sistemas nervoso central e imunológico, mutação genética, problemas pulmonares e câncer (ADHAMI, JAMSHIDI-ZANJANI e KHODADADI, 2021).

As características dos efluentes provenientes da exploração de petróleo são influenciadas pela natureza da formação geológica, idade do poço e método de extração. Logo, apresentam uma variedade de substâncias em diferentes concentrações. A água produzida é considerada um poluente prioritário, devido ao enorme volume gerado durante a exploração, podendo equiparar com a quantidade de óleo produzido (COSTA et al., 2022).

A legislação brasileira busca regulamentar o lançamento desses efluentes em meios hídricos, a fim de preservar a natureza, permitindo o descarte mediante condições padrões estabelecidos pelos órgãos competentes. Por exemplo, o teor de óleos e graxas, em que a quantidade máxima para o descarte em água produzida é de até 20 mg.L^{-1} , conforme Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430/2011 (BRASIL, 2011). Diferentes mecanismos de remediação dos contaminantes derivados da indústria petrolífera, que podem envolver processos físicos, químicos e biológicos, estão sendo utilizados para garantir a sustentabilidade do planeta Terra. Embora, cada sistema de descontaminação exija um método específico, o processo de adsorção surge como uma oportunidade e apresenta vantagens como uma boa relação custo/benefício, simplicidade e adaptabilidade (VARJANI et al., 2020).

A capacidade de adsorção na superfície de sólidos depende das características e das concentrações do composto a ser adsorvido, do tamanho molecular do adsorbato, da área de superfície dos adsorventes, do pH da solução, tempo de contato, entre outros (ASOF et al., 2017). Segundo Gurav et al. (2021), o adsorvente ideal deve apresentar alta área de superfície, adaptabilidade, baixa toxicidade, fácil recuperação, viabilidade econômica e produzido com matéria-prima facilmente disponível em escala comercial.

Nas últimas décadas, a adsorção seletiva por materiais porosos tem se mostrado uma estratégia promissora para separações de derivados do petróleo. Entre eles, os *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) se destacam por serem nanomateriais super hidrofóbicos com elevada área superficial e porosidade ajustável de micro para mesoporos. A depender do metal utilizado, pode-se ter maior seletividade e uma capacidade adsortiva 2,7 vezes maior que o carvão ativado (ABDELHAMEED et al., 2017).

O ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{mIm})_2$, onde mIm é o 2-metilimidazolato e o Zn é o elemento químico zinco) pertence a uma subfamília dos MOFs, sendo um dos materiais mais estudados de sua classe. O levantamento da literatura publicado por Shahmirzaee et al. (2019), mostrou que o pó de ZIF-8 possui área de superfície entre $1384,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $1408 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sendo assim, um excelente candidato para adsorção de óleo em meio aquoso.

A grande quantidade de resíduos tóxicos provenientes do craqueamento do petróleo impulsiona a necessidade de estudos sobre a remediação desses contaminantes. O uso de materiais adsortivos, como o ZIF-8 pode ser uma ferramenta útil e eficaz, tendo em vista suas propriedades que o direcionam para uma alta capacidade de adsorção. Com isso, conhecer as propriedades do ZIF-8 e aplicá-las na remoção de óleos em água produzida contribuirá com os avanços da ciência e preservação do meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o processo de adsorção do óleo cru presente na água produzida sintética utilizando o ZIF-8 como adsorvente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o ZIF-8 pelo método solvotérmico e caracterizá-lo por técnicas de Difração de Raio X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG) e Adsorção Física de N₂;
- Otimizar os parâmetros de adsorção, de acordo com a quantidade do adsorvente e pH do processo em sistema estático;
- Avaliar a cinética e o equilíbrio do processo de adsorção;
- Aplicar modelos matemáticos que permitam analisar e interpretar os resultados experimentais do estudo cinético e de equilíbrio do processo de adsorção;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

A exploração de petróleo gera-se uma grande quantidade de águas residuais, também denominada água produzida que se trata de uma combinação de água que, inicialmente, saiu de um poço de petróleo e gás (água de formação ou conata), a qual já estava presente no reservatório desde sua formação, e qualquer água adicional injetada para aumentar/recuperar sua produção (WANG et al., 2022).

Esse efluente é o principal resíduo envolvido no processo de extração e sua composição química é influenciada pela natureza da formação geológica e as condições operacionais, como por exemplo, os tipos de produtos utilizados no processo de extração, e, com isso, cada campo apresenta características peculiares. O impacto ambiental das atividades da indústria do petróleo pode vir de diferentes fontes como cascalhos de perfuração, produtos químicos usados nas atividades de produção, derramamentos de óleo e distúrbios físicos da plataforma e do próprio projeto (ABBAS, GZAR e RAHI, 2021).

Ao longo de toda cadeia produtiva da indústria petrolífera, desde a extração, transporte, refino e produção, gera-se um grande volume de água produzida, a qual, só recebe esse nome quando atinge a superfície, juntamente com o material extraído do reservatório. Estima-se que para cada barril de petróleo produzido no mundo, existem cerca de quatro a cinco barris correspondentes a água produzida (COSTA et al., 2022).

No Brasil, os estados do Rio Grande do Norte e do Rio de Janeiro são os maiores produtores deste tipo de efluente. Em 2018, a geração de água produzida atingiu 7 milhões de metros cúbicos no estado potiguar (BARBOSA, NAVONI e TAVARES, 2019). No início da atividade de um reservatório, o teor de água no óleo produzido tende a ser zero, mas a sua produção vai aumentando de acordo com a maturidade do campo. Durante sua vida útil, o volume de água produzida gerada pode ser de 7 a 10 vezes o volume do óleo, chegando até 100% da sua produção, em virtude do decaimento da produção do petróleo (COSTA et al., 2012).

Essas águas residuais são poluentes prioritários, contendo uma variedade de substâncias perigosas. São caracterizadas como alta concentração de hidrocarbonetos de petróleo alifáticos e aromáticos, baixa biodegradação e forte toxicidade, em que, diferentes fatores podem influenciar na quantidade de óleo presente nas águas de produção, como por exemplo a composição do óleo, o pH, a salinidade, a temperatura, a razão óleo/água e o tipo e

a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de produção (WANG et al., 2017).

Esses efluentes são caracterizados como uma mistura complexa de compostos por apresentam impurezas de óleo, alto nível de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), apresenta concentrações significativas de hidrocarbonetos aromáticos, lodo, ácidos carboxílicos de cadeia alifática saturada, sais dissolvidos e complexos organometálicos (VARJANI et al., 2020; KLEMZ et al., 2021;).

A água produzida pode ser considerada o principal efluente gerado pela atividade de exploração do petróleo, devido sua elevada quantidade e toxicidade. Desta forma, a legislação brasileira se ampara em determinadas leis que tem o papel de regulamentar o lançamento de efluentes em meios hídricos, a fim de preservar a natureza. Nesta perspectiva, pode-se citar: a lei nº 9443/97 de 08/01/97, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos (BRASIL, 1997); e a Resolução CONAMA nº 430 de 16/05/2011, que condiciona e padroniza os lançamentos dos efluentes, complementando e alterando a resolução CONAMA nº 357 (BRASIL, 2011).

Os efluentes só podem ser descartados nos corpos hídricos mediante condições padrões estabelecidos pelos órgãos competentes para evitar efeitos nocivos aos organismos aquáticos, sendo vedada qualquer outra forma de descarte fora dos padrões. A Tabela 3.1 mostra os parâmetros a serem seguidos, conforme o artigo 34 da resolução do CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005).

Tabela 3.1 - Parâmetros estabelecidos pelo artigo 34 do CONAMA nº 357/2005.
continua

LANÇAMENTO DE EFLUENTES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Arsênio total	0,5 mg.L ⁻¹ As
Bário total	5,0 mg.L ⁻¹ Ba
Boro total	5,0 mg.L ⁻¹ B
Cádmio total	0,2 mg.L ⁻¹ Cd
Chumbo total	0,5 mg.L ⁻¹ Pb
Cianeto total	0,2 mg.L ⁻¹ CN
Cobre dissolvido	1,0 mg.L ⁻¹ Cu
Cromo total	0,5 mg.L ⁻¹ Cr
Estanho total	4,0 mg.L ⁻¹

LANÇAMENTO DE EFLUENTES		conclusão
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO	
Ferro dissolvido	15,0 mg.L ⁻¹ Fe	
Fluoreto total	10,0 mg.L ⁻¹ F	
Manganês dissolvido	1,0 mg.L ⁻¹ Mn	
Mercúrio total	0,01 mg.L ⁻¹ Hg	
Níquel total	2,0 mg.L ⁻¹ Ni	
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg.L ⁻¹	
Prata total	0,1 mg.L ⁻¹ Ag	
Selênio total	0,30 mg.L ⁻¹ Se	
Sulfeto	1,0 mg.L ⁻¹ S	
Zinco total	5,0 mg.L ⁻¹ Zn	
Clorofórmio	1,0 mg.L ⁻¹	
Dicloroetano	1,0 mg.L ⁻¹	
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg.L ⁻¹ C ₆ H ₅ OH	
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg.L ⁻¹	
Tricloroetano	1,0 mg.L ⁻¹	

Fonte: Brasil (2005)

Além dos parâmetros listados na Tabela 3.1, a resolução também trata do teor de óleos e graxas, em que a quantidade máxima de óleos e graxas para o descarte de água produzida é de até 20 mg.L⁻¹ e de óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg.L⁻¹. Esse óleo dissolvido na água de produção é de difícil manuseio e a sua quantidade presente está relacionada à composição do óleo, pH, salinidade, temperatura, proporção óleo/água, tipo e quantidade de produtos químicos adicionados durante a exploração (OLIVEIRA, SILVA e RUZENE, 2015).

3.2 SISTEMAS DE TRATAMENTOS DE ÁGUA PRODUZIDA

A preocupação com os impactos ambientais e a obrigatoriedade das leis vigentes são elementos que convergem para a impotência do tratamento da água produzida. Os objetivos para tratar esse tipo de efluente são: remoção de óleo disperso e graxa dissolvida, dessalinização, remoção de partículas suspensas e areia, eliminação de materiais orgânicos e de

gases dissolvidos, eliminação de materiais radioativos, desinfecção e amolecimento para remover o excesso de dureza da água (FATHY et al., 2018).

Desta forma, devido à presença de vários hidrocarbonetos, metais e minerais é necessário remediar a água produzida antes de serem lançados em cursos d'água para evitar danos ambientais. A produção convencional de petróleo utiliza-se da separação por gravidade, centrifugação, flotação a ar e hidrociclones para remover o óleo. Estes procedimentos são frequentemente seguidos de outros processos auxiliares, como por exemplo, adsorção, filtração por membrana, oxidação química e tratamento biológico (OSTERGAARD et al., 2021).

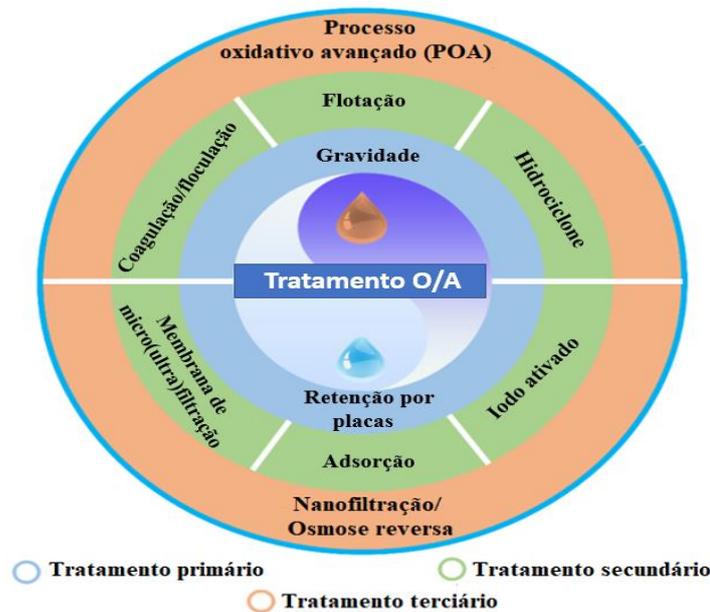
Os métodos de remoção desses resíduos envolvem procedimentos físicos, químicos e biológicos, e cada mecanismo apresenta limitações que dificultam seu uso de maneira geral. Para os métodos físicos, tem-se os altos custos de capital inicial e sensibilidade à entrada de água variável; para os métodos químicos, trata-se da geração de lodo perigoso com tratamento subsequente, problemas de disposição e altos custos de operação. Por fim, para o mecanismo biológico, a sensibilidade à variação de produtos químicos orgânicos, bem como a concentração de sal presentes nos resíduos (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009).

De acordo com o trabalho de Wang et al. (2022), o sistema de tratamento de óleo em água (O/A), comumente apresenta três fases. A primeira fase de separação é tratada por gravidade e outros equipamentos para a água produzida com maior concentração de oleosidade. Nesta fase, o fluxo rico em óleo entrará no sistema de remediação para posterior desidratação e purificação. O fluxo rico em água logo entra na fase secundária para que possa atender aos padrões de descarga primária. Se necessário, inicia-se o terceiro sistema para a remoção de óleo fino, como osmose reversa, nanofiltração e métodos avançados de oxidação, para que a água tratada atenda ao padrão de recuperação de descarga e reinjeção. A Figura 3.1 traz as três etapas e seus respectivos métodos.

Assim, os métodos de remediação dos contaminantes tornam-se algo particular para cada sistema. Além disso, a finalidade do processo também deve ser levada em consideração, pois pode-se almejar desde a diminuição dos níveis das concentrações dos componentes tóxicos até uma descontaminação mais profunda, a fim de poder reaproveitar as substâncias descarregadas pela indústria (WANG et al., 2022).

Para garantir a sustentabilidade do planeta, é indispensável a busca por mecanismos eficientes que possibilitem a remoção dessas substâncias tóxicas. Diferentes tecnologias têm sido utilizadas para a remediação desses contaminantes, entre os métodos, a adsorção apresenta muitas vantagens como custo benefício, simplicidade e adaptabilidade (VARJANI et al., 2020).

Figura 3.1 - Processo de tratamento de óleo em água produzida (O/A) em três etapas.



Fonte: Adaptado de Wang et al. (2022)

Nos últimos tempos, diversos autores tem utilizados a adsorção como método para remoção de óleo, como por exemplo Huang e Yan (2018), Barthlott et al. (2020), Anifah et al. (2022) e Jonoobi e Mekonnen (2022). A adsorção tem mostrado resultados eficientes na remoção de poluentes presentes na água produzida, utilizando espaço operacional reduzido, além de apresentar possibilidades de regeneração, recuperação e reciclagem do material adsorvente (COSTA et al., 2022).

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção de moléculas ocorre na superfície ou entre as fases, onde os materiais coletados pelo adsorvente são denominados de adsorbatos. A capacidade de adsorção na superfície de sólidos depende das características e concentrações do composto a ser adsorvido, do tamanho molecular do adsorbato, da área de superfície dos adsorventes, do grau de acidez da solução, temperatura, massa, tamanho de partícula, tempo de contato, entre outros (ASOF et al., 2017).

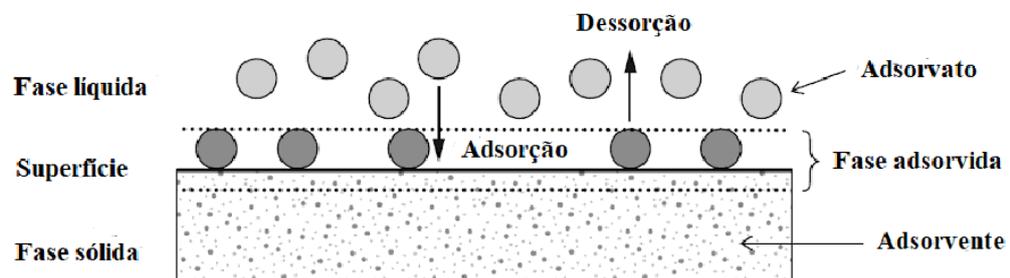
A adsorção pode ser química ou física, de acordo com o tipo de atração entre o adsorbato e o adsorvente. A adsorção química ou quimissorção, geralmente, progride lentamente, mas é irreversível, pois a interação entre o adsorbato e o adsorvente pode produzir grupos funcionais, como por exemplo, carboxila, carbonila, hidroxila, lactona e anidrido

carboxílico, os quais retêm com maior intensidade o adsorbato, dificultando a dessorção (EL-BAZ et al., 2020).

Na quimissorção, há o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato. Este fenômeno faz com que a adsorção perca suas propriedades puramente físicas, levando à formação de ligações covalentes ou iônicas entre os componentes do processo de adsorção. Pode-se dizer que a energia envolvida no processo de quimissorção está próxima dos valores observados nas reações químicas. A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorbato (BERGER, BHOWN, 2011; VIDAL et al., 2014; SHUKLA et al., 2020).

As adsorções físicas ou fisissorção ocorrem através da fraca atração das moléculas na superfície do adsorvente devido às forças de Van der Waals. Por meio da interação dipolar e a força de ligação do hidrogênio, os adsorbatos são transferidos da solução para a superfície do adsorvente (EL-BAZ et al., 2020). Os termos básicos do processo de adsorção estão ilustrados na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Conceitos básicos de adsorção.

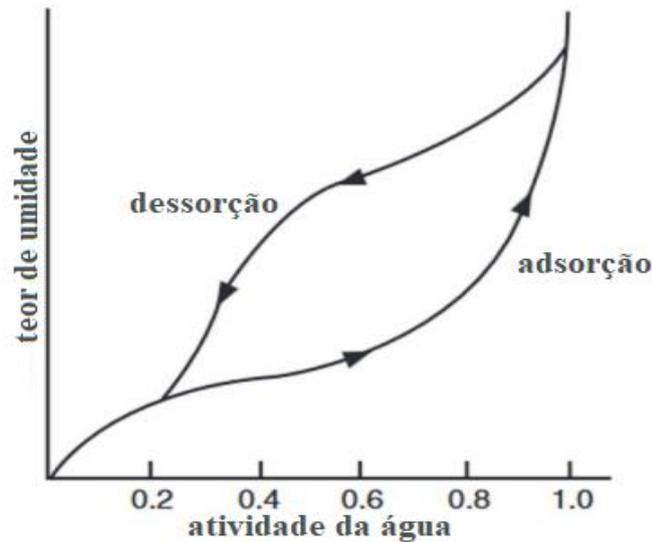


Fonte: Adaptado de El-Baz et al. (2020)

A adsorção física é um processo reversível e a energia, como a transferência de calor, pode fazer com que as moléculas se soltem da superfície, permitindo a regeneração e reutilização do material. A contribuição das interações de Van der Waals está sempre presente, enquanto a contribuição eletrostática só é significativa no caso de adsorventes com estrutura iônica, como as zeólitas (RUTHVEN, 1984). A adsorção física é deslocalizada, ou seja, as moléculas são adsorvidas livremente na superfície do adsorvente (VIDAL et al., 2014). O termo “dessorção” denota o processo inverso da adsorção, portanto a isoterma apresenta um laço de histerese que ocorre quando as curvas de adsorção e dessorção se desviam uma da outra (DERGAL, 2006).

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a quantidade adsorvida de material e pressão a temperatura constante. Na Figura 3.3, tem-se a representação das isotermas de adsorção e dessorção em função da atividade de água e de seu conteúdo.

Figura 3.3 - Ciclo de histerese.



Fonte: Adaptado de Dergal (2006)

A isoterma de adsorção (conforme visto na Figura 3.3) é a principal fonte de informação sobre o mecanismo de adsorção. Isso resulta da relação de equilíbrio, sob temperatura constante, entre a quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente (mg.g^{-1}) e sua concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}) (GUPTA e SUHAS, 2009).

Para conhecer o comportamento do sistema de adsorção utilizado, é necessário que os resultados experimentais sejam aplicados a equações matemáticas de adsorção. Diversos são os modelos que descrevem os mecanismos de adsorção, as primeiras equações que interpretaram as isotermas de adsorção foram as equações de Freundlich e Langmuir. Esta interpretação correta permitirá saber se o modelo é adequado, de acordo com o ajuste a partir dos dados experimentais. Portanto, a ciência da adsorção foi desenvolvida por uma interação contínua entre teoria e experimento (DABROWSKI, 2001).

3.4 EQUILIBRIO DE ADSORÇÃO

Um estudo de adsorção envolve o uso de modelos de ajuste isotérmico de adsorção e equações cinéticas. A aplicação desses modelos teóricos aos dados experimentais prevê dados

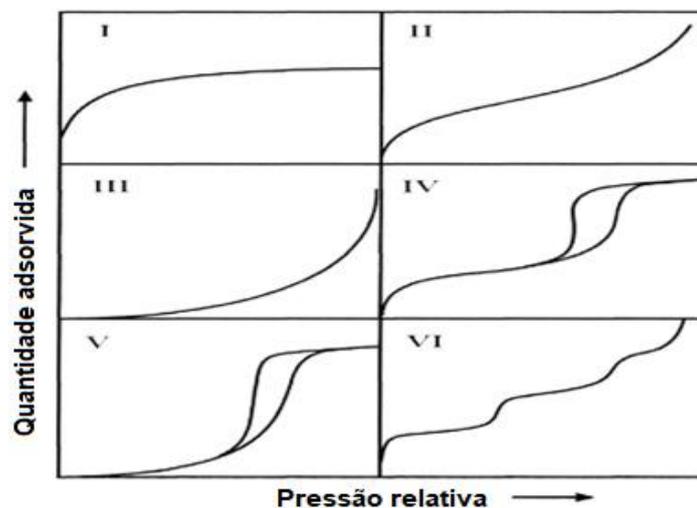
cinéticos e isotérmicos que permitem validar o processo de adsorção. A quantidade de material adsorvido ao longo do tempo pelo adsorvente (qe) é calculado por balanço de massa, expresso na Equação 3.1. C_0 e C_e são as concentrações inicial e final do material na fase líquida (mg.L^{-1}), respectivamente. V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do adsorvente utilizado. Da mesma maneira, a quantidade de material adsorvido pode ser expressa como uma porcentagem de remoção (% R), conforme a Equação 3.2 (INYINBOR, ADEKOLA e OLATUNJI, 2016).

$$qe = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (3.1)$$

$$\% R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Para analisar o equilíbrio de adsorção, é necessário conhecer a classificação das isotermas, sendo importantes para a modelagem teórica dos fenômenos de adsorção. A adsorção de um gás por um material poroso é descrita, quantitativamente, por uma isoterma de adsorção em uma dada temperatura fixa em função da pressão. A classificação de isotermas de adsorção, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), é ilustrada na Figura 3.4 (ALOTHMAN, 2012)

Figura 3.4 - Classificação IUPAC de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Alothman (2012)

Segundo Thommes et al. (2015), pode-se destacar que:

- As isotermas do tipo I são dadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, alguns carvões ativados, zeólitas de peneira

molecular e certos óxidos porosos). Uma curva isotérmica do tipo I é côncava e a adsorção limitante é governada pelo volume de microporos acessível e não pela área de superfície interna.

- As isotermas do tipo II são dadas pela fisissorção da maioria dos gases em superfícies não porosas ou macroporosas. O início da seção quase linear do meio, geralmente, corresponde à conclusão da cobertura da monocamada. Uma curvatura mais gradual é uma indicação de uma quantidade significativa de sobreposição de cobertura de monocamada e o início da adsorção multicamada.
- No caso de uma isoterma do tipo III, não há formação de monocamada identificável. As interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas estão agrupadas em torno dos sítios mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso.
- As isotermas do tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos (por exemplo, muitos géis de óxido, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas). O comportamento de adsorção nos mesoporos é determinado pelo adsorvente, as interações adsorptivas e, também, pelas interações entre as moléculas no estado condensado.
- A forma isotérmica do tipo V é muito semelhante à do tipo IV, isso pode ser atribuído as interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas. Por exemplo, isotermas do tipo V são observadas para adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos.
- A isoterma reversível do tipo VI é representativa da adsorção camada por camada em um ambiente de superfície altamente uniforme. A altura do degrau representa a capacidade para cada camada adsorvida, enquanto a nitidez do passo depende do sistema e da temperatura.

3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é um modelo que define a relação entre a quantidade de adsorbato adsorvido e o adsorbato restante em solução no equilíbrio. Normalmente, a solução contendo adsorbato com a concentração desejada é adicionada à quantidade conhecida de adsorvente. Após um tempo suficiente para atingir o equilíbrio, a concentração de adsorbato pode ser correlacionada com a quantidade de adsorbato adsorvido.. Nesta etapa, o fenômeno de adsorção que governa o sistema pode ser bem descrito usando um modelo isotérmico

apropriado, pois é ele que valida o processo de adsorção do sistema (HADI, KARIMI-SABET e DASTBAZ, 2020).

3.5.1 Isoterma de adsorção de Langmuir

Conforme Piccin, Dotto e Pinto (2011), a teoria de Langmuir mostra que a adsorção ocorre em sítios homogêneos e específicos dentro do adsorvente, uma vez que uma molécula ocupa um local, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer lá. O modelo isotérmico de Langmuir pode ser descrito conforme Equação 3.3.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.3)$$

Em que: q_m é a capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg.g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir (L.mg^{-1}) e q_e é a capacidade de adsorção (mg.g^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}).

As características essenciais das isotermas de Langmuir, conforme Foo e Hameed (2010), podem ser expressas por uma constante adimensional, comumente conhecida como fator de separação (R_L). Esta pode ser representada pela Equação 3.4

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.4)$$

Em que: C_0 é a concentração inicial de adsorbato (mg.L^{-1}). Neste contexto, o menor valor R_L reflete que a adsorção é mais favorável. Assim, o valor R_L indica que a natureza da adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (FOO e HAMEED, 2010).

Na sua formulação, este modelo empírico assume a adsorção em monocamada, em um número finito (fixo) de sítios definidos que são idênticos e equivalentes com nenhuma interação lateral e impedimento estérico entre as moléculas do adsorbato, mesmo em sítios adjacentes. A isoterma de adsorção de Langmuir é a mais utilizada para a adsorção de um poluente de uma solução líquida dadas as seguintes hipóteses, segundo Gimbert et al., (2008), quando:

- A adsorção se dá em monocamada ;
- A adsorção ocorre em sítios homogêneos específicos dentro o adsorvente;
- Uma vez que o adsorbato ocupa um local, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local;

- A energia de adsorção é constante e não depende do grau de ocupação dos centros ativos de um adsorvente;
- A força das atrações intermoleculares atrativas cai rapidamente com a distância;
- Todos os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes;
- O adsorvente é estruturalmente homogêneo;
- Não há interação lateral e impedimento estérico entre as moléculas do adsorbato, mesmo em sítios adjacentes.

3.5.2 Isoterma de adsorção de Freundlich

Este modelo empírico pode ser aplicado a adsorção multicamada, com distribuição não uniforme de adsorção sobre a superfície heterogênea. Historicamente, demonstrou-se que a razão do adsorbato em uma determinada massa de adsorvente para o soluto não era uma constante em diferentes concentrações de solução (FOO e HAMEED, 2010).

A isoterma de Freundlich é a primeira relação conhecida que descreve a equação de adsorção. A aplicação da equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção diminui exponencialmente na conclusão dos centros de adsorção de um adsorvente (GIMBERT et al., 2008). Esta isoterma pode ser descrita pela Equação 3.5.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3.5)$$

As constantes associadas ao modelo de Freundlich são a capacidade de adsorção (k_F) e a intensidade de adsorção ($\frac{1}{n}$). Além disso, o expoente ($\frac{1}{n}$) fornece uma indicação de favorecimento e capacidade do sistema adsorvente/adsorbato (PICCIN, DOTTO e PINTO, 2011). Segundo Gimbert et al. (2008), o valor de ($\frac{1}{n}$) varia entre 0 e 1, e indica o grau de não linearidade entre a concentração da solução e a adsorção. Se o valor de ($\frac{1}{n}$) for igual à unidade, a adsorção é linear; se o valor for abaixo da unidade, a adsorção é química; se o valor estiver acima da unidade, a adsorção é física e favorável. Quanto mais heterogênea a superfície, o valor de ($\frac{1}{n}$) tende a 0.

3.5.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips (1948), também conhecida como isoterma de Langmuir-Freundlich, é um modelo combinado das expressões de Langmuir e Freundlich que prevê a

adsorção em sistemas heterogêneos (GÜNAY et al., 2007). Essa isoterma é semelhante à isoterma de Freundlich, diferindo apenas por apresentar um limite finito para concentrações muito altas. A equação não linear do modelo é expressa pela Equação 3.6 (SIPS, 1948; PODDER e MAJUMDER, 2015; AHMED, 2017).

$$q_e = \frac{Q_m(k_s C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (K_s C_e)^{\frac{1}{n}}} \quad (3.6)$$

Em que: q_e (mg.g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio, Q_m (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção do sistema, C_e (mg.L^{-1}) é a concentração da fase aquosa no equilíbrio, k_s (L.mg^{-1}) é a constante de Sips e n é o índice de heterogeneidade, para um material homogêneo $1/n = 1$. Em baixas concentrações, o modelo de Sips se reduz ao modelo de Freundlich e em altas concentrações é reduzido ao modelo de Langmuir, prevendo uma adsorção monocamada. Os parâmetros dos Sips dependem da temperatura, pH e concentração (AYAWEI et al., 2017).

3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de um processo de adsorção particular pode ser determinada em um sistema em que a variação nas concentrações *versus* o tempo é estudada sistemicamente. A partir da análise cinética, a taxa de adsorção de soluto, que determina o tempo de residência necessário para a realização da reação de adsorção, pode ser estabelecida (QIU et al., 2009). O estudo da cinética de adsorção fornece informações sobre a taxa de adsorção, o desempenho do adsorvente utilizado e os mecanismos de transferência de massa (WANG e GUO, 2020).

Existem três etapas no processo de adsorção. Na primeira, acontece a transferência de massa externa do adsorbato da solução para a superfície externa do adsorvente, através do filme líquido que envolve as partículas adsorventes. Na segunda etapa, ocorre a difusão interna do adsorbato para os sítios de adsorção a qual é governada pelo mecanismo de difusão intrapartícula no líquido contido nos poros e ao longo das paredes dos poros. Por fim, na terceira etapa, ocorre finalmente, a própria adsorção através de diferentes tipos de interações (atrações hidrofóbicas, forças de Van der Waals, ligações iônicas, ligações de hidrogênio, ligações covalentes) (LARGITTE e PASQUIER, 2016; KARIMI, YARAKI e KARRI, 2019).

Dois elementos de avaliação para uma operação de processo de adsorção é o mecanismo e a velocidade da reação. A taxa de adsorção de soluto determina o tempo de residência necessário para completar a reação de adsorção e pode ser enumerado pela análise

cinética. Os modelos de reação de adsorção têm sido amplamente desenvolvidos ou empregados para descrever o processo cinético de adsorção, onde a adaptação aos modelos permite elucidar o mecanismo de adsorção (YUH, 2004).

A aplicação dos modelos cinéticos é vista através da análise gráfica e da avaliação dos dados pela análise do coeficiente de regressão linear (R^2) que deve ter valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados para determinado modelo cinético seja satisfatório (YANG e AL-DURI, 2005).

3.6.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Em 1898, Lagergren apresentou a equação de taxa de primeira ordem para o adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão (LAGERGREN, 1898). Essa equação cinética pode ter sido a primeira a descrever a adsorção de sistemas líquido-sólido com base na capacidade sólida. Para distinguir a equação cinética baseada na concentração da solução e a capacidade de adsorção do sólido, a equação de taxa de primeira ordem de Lagergren foi chamada pseudo-primeira ordem (PPO) (YUH, 2004). A taxa de adsorção é dada pela Equação 3.7.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.7)$$

Em que: k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade, q_t (mg.g^{-1}) é a quantidade de adsorbato adsorvido ao longo do tempo. A forma linear da equação após a integração com condição de contorno de $t = 0$ e $q_t = 0$, $q_e = q_t$ e $t = t$, conduz a Equação 3.8.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (3.8)$$

Os valores de q_e e k são calculados a partir da inclinação e interceptação das parcelas de $\log(q_e - q_t)$ versus t , que dará uma linha reta se os dados cinéticos se correlacionam com pseudo-primeira ordem (EL-BAZ et al., 2020).

3.6.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Neste modelo, a etapa limitante da velocidade é a adsorção superficial que envolve a quimissorção, onde a remoção de uma solução é devido a interações físico-químicas entre as duas fases (ERSALI et al., 2013).

O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) possui uma forma matemática simples, sendo capaz de ajustar dados cinéticos para uma ampla gama de sistemas com diferentes mecanismos de reação, incluindo onde o controle de difusão é esperado. Além disso, a equação pode ser integrada e reorganizada para fornecer equações lineares, onde os parâmetros de q_e pode ser facilmente obtido por regressão linear (AURICH et al., 2017).

A taxa de adsorção para pseudo-segunda ordem é dado pela Equação 3.9:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.9)$$

Aplicando as condições de contorno após integração de ambos os lados de $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ para $q_t = q_t$, a forma integrada da equação torna-se:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.10)$$

A constante de velocidade k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e a capacidade de adsorção no equilíbrio q_e são calculadas a partir da inclinação e interceptação do gráfico linear de t (tempo) *versus* $\frac{t}{q_t}$, respectivamente (ERSALI et al., 2013).

3.6.3 Difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula (DI) proposto por Weber e Morris (1963) é expresso de acordo com a Equação 3.11.

$$q_t = k_{in} t^{0.5} + C \quad (3.11)$$

Em que: k_{in} é a constante intrapartícula de taxa de difusão ($\text{mg} \cdot \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) e C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é uma constante associada à espessura do filme de fluido que envolve o adsorvente, um valor maior de C corresponde a um maior efeito no filme. Portanto, diante de altos valores de C , a resistência à difusão no filme será maior e haverá menor difusão do adsorvato pelo filme (SRIVASTAVA, MALL e MISHRA, 2006).

A inclinação do gráfico q_t *versus* $t^{1/2}$ é definido como um parâmetro de taxa, característica da taxa de adsorção na região onde a difusão intrapartícula é a etapa de controle. Se o gráfico Weber-Morris de q_t *versus* $t^{1/2}$ passa em linha reta pela origem, significa que a difusão intrapartícula é o único mecanismo que controla o processo de adsorção. Por outro lado, se forem obtidos gráficos multilíneares, então duas ou mais etapas estão envolvidas no processo

(ABDEL-GHANI, RAWASH e EL-CHAGHABY, 2016). De acordo com Wu, Tseng, e Juang (2009), a não passagem pela origem pode estar relacionada à ampla distribuição de tamanhos de poros.

Geralmente, o primeiro estágio dos dados é atribuído ao efeito de transferência de massa externa ou difusão no filme. A segunda parte apresenta uma adsorção gradual do adsorbato, região que é considerada como a etapa controlada pela difusão intrapartícula. A terceira etapa está associada ao fenômeno de difusão nos sítios ativos na superfície dos poros, onde as moléculas de adsorbato se movem lentamente em direção aos microporos, gerando uma baixa taxa de adsorção (ANDRADE et al., 2020). Se a constante de k_{in} diminui de um estágio para outro, indica uma menor participação da difusão intrapartícula, apontando o papel de outros mecanismos (TAN e HAMEED, 2017).

3.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

No estudo de adsorção são utilizadas as constantes isotérmicas para calcular parâmetros termodinâmicos como energia livre de Gibbs (ΔG°), mudança de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) (KUMAR et al., 2010).

Segundo Zhang, Liu e Guo (2011), as considerações termodinâmicas de um processo de adsorção são necessárias para concluir se ele é espontâneo ou não, além de interpretar a natureza da adsorção. As reações ocorrem espontaneamente a uma dada temperatura se ΔG° for um valor negativo. Os parâmetros termodinâmicos como ΔG° , ΔH° e ΔS° são calculados usando as Equações 3.12 e 3.13.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (3.12)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3.13)$$

Em que: R é a constante universal do gás ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), K_a é o coeficiente de distribuição para adsorção e T é a temperatura absoluta em Kelvin (K).

A equação de van't Hoff (Equação 3.14) é obtida substituindo a equação 3.13 na Equação 3.12 (KUMAR et al., 2010).

$$\ln K_a = \frac{-\Delta H^\circ}{R} x \frac{1}{T} x \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.14)$$

A entalpia ΔH° e a entropia ΔS° são determinadas pela inclinação e interceptação de $\ln Kc$ versus $\frac{1}{T}$, respectivamente.

O valor positivo de ΔS° sugere que a organização do adsorbato na interface sólido/solução se torna mais aleatória, enquanto o valor negativo sugere o contrário. Supõe-se também que a mudança do valor de ΔS° esteja relacionada ao deslocamento das moléculas de água adsorvidas pelo adsorbato. Quando o calor é liberado no processo, a entalpia de adsorção é negativa, o que significa que haverá uma diminuição da entropia na adsorção. Isso se deve ao fato de uma molécula em estado gasoso ou em solução ter mais liberdade de movimento do que uma que está ligada à superfície (HÚMPOLA et al., 2013).

Dentro de um processo endotérmico, o adsorbato tem que deslocar mais de uma molécula de água (solvente) para sua adsorção e isso resulta na endotermicidade do processo de adsorção, logo o ΔH° será positivo. Em um processo exotérmico, a energia total adsorvida na ligação quebrada é menor do que a energia total liberada na formação da ligação entre o adsorbato e adsorvente, logo o ΔH° será negativo (SAHA e CHOWDHURY, 2011).

Ainda segundo Saha e Chowdhury (2011), a magnitude de ΔH° também pode dar uma ideia sobre o tipo de adsorção. Os autores afirmam ainda que o calor evoluído durante a adsorção física deve ser da mesma ordem de grandeza que os calores de condensação, ou seja, 2,1-20,9 kJ.mol⁻¹, enquanto os calores de quimissorção, geralmente, estão em um faixa de 80-200 kJ.mol⁻¹.

3.8 ADSORVENTES

O grande volume, a variedade de substâncias tóxicas geradas nos resíduos da indústria petroquímica e as limitações dos adsorventes despertam, cada vez mais, interesse pelo desenvolvimento de novos materiais, pois devido a esse meio bastante heterogêneo é necessário a descoberta e a síntese de componentes cada vez mais seletivos e eficientes. Existem diversos tipos de matérias-primas úteis para a sintetização de adsorventes, desde materiais simples, como resíduos agroindustriais, até compostos mais sofisticados como nanopartículas derivadas do grafeno (ABBASI et al. 2017; ADEOLA e FORBES 2021; GURAV et al. 2021).

O trabalho de revisão realizado por Adeola e Forbes (2021), mostra uma série de materiais usados como adsorvente no tratamento de efluentes contaminados por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, entre eles estão os geosorventes, zeólitas, grafeno, polímeros sintéticos, nanocompostos orgânicos e inorgânicos, mesoporosos funcionalizados, resíduos agroindustriais e biomassas residuais.

Muitos esforços foram feitos para resolver a questão da poluição por derramamento de óleo desenvolvendo adsorventes eficientes, como polímeros microporosos, nanotubo de carbono, grafeno, bem como carbono, esponja de fuligem, carbono macroporoso e filme de nanofibra. Uma desvantagem universal e consistente desses materiais são seus complexos procedimentos de síntese que, geralmente, requerem modificações na superfície antes da adsorção de óleo, restringindo suas aplicações práticas (ABBASI et al., 2017).

Segundo Gurav et al. (2021), o adsorvente ideal deve apresentar alta área de superfície, adaptabilidade, baixa toxicidade, fácil recuperação, ser econômico, descartável e com matéria prima facilmente disponível em escala comercial. As nanopartículas têm sido estudadas quanto ao seu potencial como adsorvente, em que sua eficiência depende do seu tamanho, disposição espacial e composição química. Essas nanopartículas necessitam ser atóxicas, com alta capacidade de adsorção, fácil dessorção, recicláveis, podendo ser reutilizadas várias vezes sem comprometer sua eficiência na remoção (HAN et al., 2019).

3.9 METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

Para melhorar a capacidade de adsorção dos resíduos, vários métodos de modificação são propostos como: tratamento com surfactantes, soluções de ácidos inorgânicos e orgânicos, álcalis, sais e compostos orgânicos de várias classes (SIPPEL, AKHMETGALEEVA e MAGDIN, 2021). Nas últimas décadas, a adsorção seletiva por materiais porosos, como zeólitas, estruturas metálicas orgânicas, do inglês *Metal Organic Frameworks* (MOFs), polímeros de coordenação porosa e estruturas orgânicas covalentes, tem se mostrado uma estratégia promissora para separações de derivados petrolíferos, além de outros tipos de compostos, devido a sua alta seletividade e baixo consumo de energia (ZHANG et al., 2021).

Os MOFs são basicamente formados por um íon de metal ou um grupo de íons metálicos e uma molécula orgânica chamada de ligante. Uma das características desse material é que a maioria dos cátions metálicos pode participar da sua formação, diferentemente dos materiais inorgânicos naturais que são baseados em poucos elementos como Si, Al e P. Esses materiais são componentes promissores para aplicações relacionadas à adsorção devido à grande porosidade e fácil ajuste do tamanho dos poros podendo alterar sua escala de micro para mesoporos, de acordo com o método de síntese e reagentes utilizados (KHAN, HASAN e JHUNG, 2013).

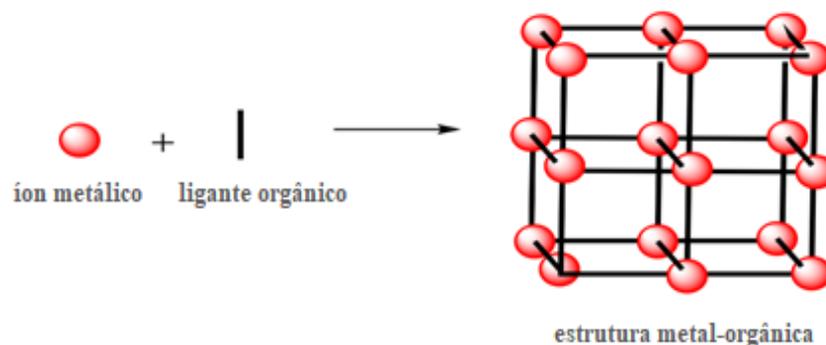
O termo 'estrutura metal-orgânica' surgiu em 1995, por Yaghi O. M. Ao longo dos anos, essa classe de material vem se enriquecendo por centenas de materiais diferenciados com propriedades únicas. Não há nomenclatura comum aceita sobre MOFs, essas estruturas podem

ser nomeados pelo seu tipo (MOF-5, MOF-74, ZIF-8) ou pela universidade/instalação de pesquisa associada em que foram sintetizados pela primeira vez (Ex: UiO, sintetizado pela primeira vez na Universidade de Oslo em 2008) e um número ou a fórmula química (VAITSIS, SOURKOUNI e ARGIRUSIS, 2019a; CHEN et al., 2014).

Os MOFs são materiais cristalinos bidimensionais ou tridimensionais com redes infinitas sintetizadas a partir de unidades de construção secundárias que possuem características geométricas bem definidas, sais ou aglomerados de cátions metálicos e ligantes orgânicos polidentados com conexões do tipo coordenação. Mais de 20.000 estruturas de MOFs foram relatadas até então, e as mais utilizadas atualmente são MIL-53, HKUST-1, Fe-BTC e ZIF-8 (WANG e ASTRUC, 2020).

Os MOFs são construídos a partir de unidades estruturais repetidas de íons metálicos/aglomerados e ligantes orgânicos multitópicos, conforme Figura 3.5.

Figura 3.5 - Blocos de construção MOFs e estrutura cristalina porosa resultante.



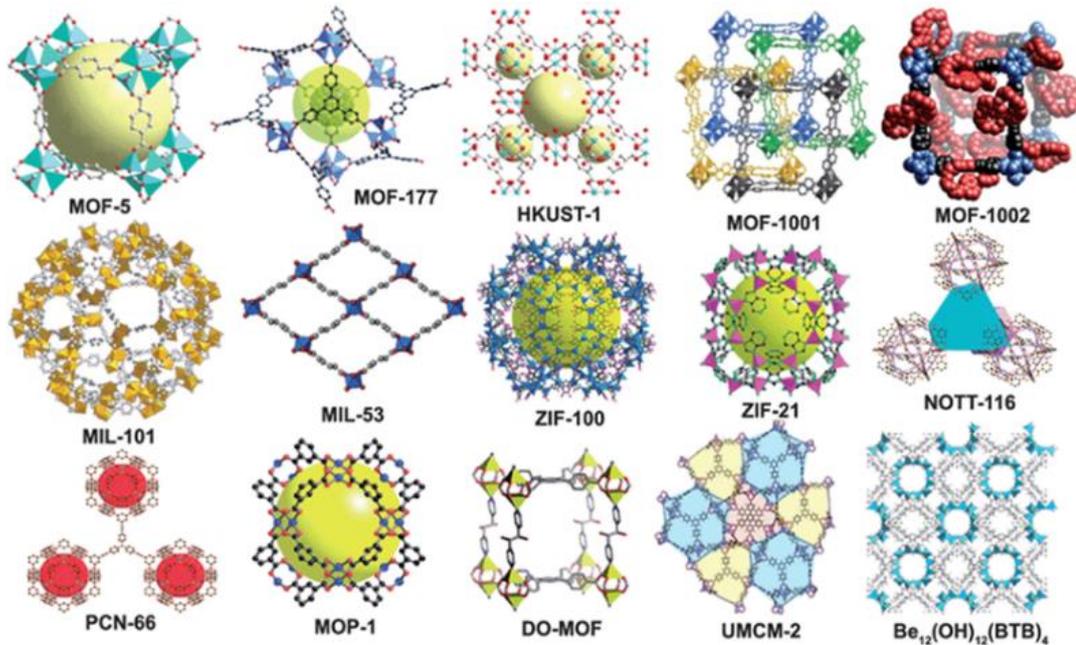
Fonte: Adaptado de Singh, Mukhopadhyay e Hod (2021).

Os íons metálicos, geralmente, são metais de transição, como Ti^{4+} , Zr^{4+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e alguns de metais representativos como Mg^{2+} , Al^{3+} ou Ga^{3+} , e poucos da série lantanóide e até actinóide. Comumente, eles formam complexos tri a octanucleares, que também contêm oxido de ponte ou ânions hidróxido. Juntamente com seu grupo carboxilato imediato do ligante, esses nós de metal são denominados unidades inorgânicas secundárias de construção, os quais são coordenados/ligados entre si por meio de compostos orgânicos quelantes di ou polidentados, chamadas ligantes (JEREMIAS, 2014).

Alguns ligantes típicos são o ácido benzenotricarboxílico (BTC), ácido benzenodicarboxílico (BDC) ou imidazol (Im). Durante a síntese de MOF, o solvente apresenta interações fracas com a estrutura, fator importante para a obtenção de produtos com estruturas neutras e poros acessíveis. Devido à variedade de metais envolvidos, que podem estar em sua

forma singlete ou na forma de clusters e de ligantes, os MOFs podem apresentar uma variedade de propriedades físicas e químicas. Algumas estruturas dos MOFs característicos são expostos na Figura 3.6 (KAMPOURAKI et al., 2019).

Figura 3.6 - Estruturas de diferentes MOFs.



Fonte: Kampouraki et al.,(2019)

Esses compostos, cujas estruturas estão apresentadas na Figura 3.6, oferecem a possibilidade de serem ajustados variando seu tamanho de poro e geometria para aplicações específicas, causando um impacto significativo nos processos de adsorção para moléculas de isômeros estruturais que, geralmente, dependem da combinação sutil do tamanho, forma e microporos dos adsorventes, influenciando diretamente na seletividade dos adsorbatos (BÁRCIA et al., 2011).

Os MOFs por serem nanomateriais super hidrofóbicos apresentam alto desempenho na remoção de poluentes orgânicos (SHAHMIRZAEI et al., 2019). A análise adsortiva para esses contaminantes utilizando MOFs foi objeto de estudo de autores, como Granato et al. (2014), Liu et al. (2014), Abdelhameed et al. (2017), Meng et al. (2019) e He et al. (2020), em que foi possível perceber uma excelente eficiência na adsorção e que, a depender do metal utilizado, pode-se aumentar ainda mais, apresentam maior seletividade e uma capacidade adsortiva 2,7 vezes maior que o carvão ativado (ABDELHAMEED et al., 2017).

Os MOFs começaram a ser sintetizados a partir da evolução da química de coordenação. No início dos seus estudos, por volta de 1990, muitos cientistas já imaginavam

suas características como a formação de uma grande variedade de cristais, micro-sólidos porosos e estáveis, possivelmente usando agentes direcionadores de estrutura, com troca iônica, adsorção gasosa ou propriedades catalíticas (STOCK e BISWAS, 2012).

Eles podem ser sintetizados por vários métodos sob diferentes condições, incluindo eletroquímicos, mecanoquímico, ionotérmico, métodos solvotérmicos, ultrassom, refluxo e hidrotermal (KHANDAN et al., 2018). A Tabela 3.2 apresenta vários MOFs produzidos nos últimos anos com seus respectivos métodos e propriedades.

Tabela 3.2 - Comparação entre diferentes técnicas de síntese e condições de MOFs conhecidos e seus efeitos (RT: Temperatura Ambiente, HT: Hidrotermal, ST: Solvotérmico, MC: Mecanoquímico, MW: Microondas, US: Ultrassom, EQ: Eletroquímico).

continua

Nome do MOF	Método	Tempo Reação	Tamanho de Partícula	BET Área Superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume Poro (cm ³ .g ⁻¹)	Rend. (%)	Morfologia
Mg-MOF-74	RT	20 h	-	1007	0,65	-	-
	ST	24 h	14 µm	1564	0,76	-	<i>Cauliflower</i>
	MW	90 min	3-5 µm	1416	0,682	-	<i>agglomerated needles</i>
	US	60 min	0,6 µm	1690	0,93	-	Tipo coluna Esférico uniforme
COP-27-Co	ST	24 h	-	910	0,31	-	Tipo coluna
	US	75 min	-	1113	0,36	-	-
Fe-MIL-88 ^a	HT	2 h	550 nm	-	-	71.2	-
	ST	24 h	>1200 nm	-	-	91.7	-
	MW	2 min	>160 nm	-	-	48-59	-
	US	15 min	380 nm	-	-	4,4	-
Cd-TMU-7	MC	20 min	50 nm	243	-	-	-
	US	90 min	-	393	-	-	Placa uniforme
Zn-MOF-177	RT	3 h	-	-	-	60	-
	MW	35 min	15-50 µm	4197	1,7	-	-
Zn-MOF-5	US	40 min	5-20 µm	4898	2,3	-	-
	RT	25 h	-	-	-	63	-
	ST	24 h	~ 900 µm	-	1,21	-	Cúbica

conclusão

Nome do MOF	Método	Tempo Reação	Tamanho de Partícula	BET Área Superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume Poro (cm ³ .g ⁻¹)	Rend. (%)	Morfologia
Zn-TMU-34	MW	30 min	20–25 µm	-	1,13	-	Cúbica
	US	40 min	5–25 µm	-	1,26	-	Cúbica
	ST	3 h	-	529	-	-	-
	US	160 min	-	560	-	-	Uniforme
Fe-MIL-53	ST	15 h	25–250 µm	-	-	56,1	Hexagonal
	MW	30 min	0,5–1,5 µm	-	-	57,6	Hexagonal
HKUST-1	US	15 min	-	-	-	30,2	-
	ST	12 h	< 30 µm	1239	0,62	65	Octaédrica
	MC	20 min	-	1119	0,59	-	-
	US-EQ	15 min	< 500nm	403	0,332	92	Octaédrico

Red. = rendimento

Fonte: Adaptado de Vaitsis, Sourkouni e Argirusis (2019a)

3.9.1 Métodos de síntese de MOFs

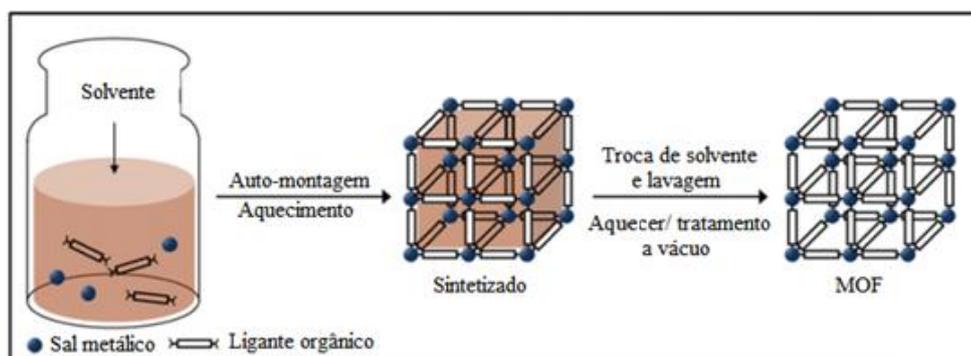
Por serem influenciados por diversos fatores, novos materiais de estrutura metal-orgânica podem ser sintetizados, preservando suas unidades estruturais, por exemplo, a síntese com novos ligantes que proporcionem condições ótimas para o desenvolvimento da ligação metal-orgânico. Assim suas características como comprimento do ligante, volume, ângulos de ligação, quiralidade e as geometrias obtidas pelos íons metálicos, expressivamente, influenciam a estrutura dos MOFs. A experimentação ainda são executáveis nas sínteses, em que muitas rotas sistemáticas e relativamente fáceis são relatadas na literatura (GANGU et al., 2016). Dentre os métodos de síntese, pode-se destacar: solvotérmico, hidrotérmico, mecanoquímico, micro-ondas, sonoquímico e eletroquímico.

3.9.1.1 Solvotérmico e hidrotérmico

A síntese solvotérmica é o método mais utilizado, sendo usado em aproximadamente 70 % da obtenção dos MOFs. Em geral, a preparação solvotérmica de MOFs consiste em empregar sais metálicos solúveis, ligantes orgânicos e solvente orgânico de alto ponto de

ebulição, em um recipiente selado e aquecido, acima do ponto de ebulição do solvente para sofrer a reação. Em seguida, o produto é recuperado e lavado, seguido da eliminação do solvente nos poros do material final (KAMAL et al., 2020). A Figura 3.7 mostra o esquema do processo de síntese pelo método solvotérmico.

Figura 3.7 - Síntese solvotérmica convencional de estruturas MOF.



Fonte: Adaptado de Lee, Kim e Ahn (2013)

Uma questão importante nesse método é a escolha do solvente. Geralmente, usa-se dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA) ou dietilformamida (DEF), por apresentarem alto ponto de ebulição e estabilidade térmica. Solvente como metanol e etanol, que apresentam baixo ponto de ebulição, também são usados. O produto final da cristalização é afetado pelas variáveis da reação como tempo, pH e temperatura durante o processo. Alguns parâmetros são controlados para obter uma determinada estrutura, entres eles, pode-se citar a pressão, temperatura, composição do solvente, concentração de reagentes, entre outros (MAHRENI, 2020).

Vários procedimentos têm sido usados para ajustar o tamanho e a morfologia dos MOFs, como por exemplo, a modificação da composição do solvente. A formação de MOFs em sistemas solventes água/etanol em proporções de volume de etanol superiores a 30 % v:v rendeu cristais com tamanhos menores que os materiais obtidos por métodos convencionais. Nesta configuração, a adição de excesso de etanol à solução (> 30 % v:v) induziu a formação de aglomerados de água que foram cercados por etanol, o que reduziu a interação da água com o ligante (USMAN et al., 2020).

O tamanho dos cristais formados é muito importante para fins de caracterização, pois cristais muito pequenos podem ser inadequados para estudo cristalográfico de raios-X. Logo, as temperaturas de aquecimento e resfriamento do forno são controladas para permitir que os defeitos de crescimento sejam resolvidos à medida que o ligante orgânico continua a se ligar

reversivelmente em um MOF, promovendo assim o crescimento e o tamanho dos cristais formados. Embora este método permita o crescimento de cristais maiores, o aquecimento geralmente é feito em horas ou dias e, portanto, é bastante demorado (BULL et al., 2022).

A temperatura de aquecimento e o tempo de síntese afetam as características do material obtido. O trabalho de Mulyati, Ediati e Rosyidah (2015) cita diferentes propriedades de alguns MOFs influenciadas por esses parâmetros. Como, por exemplo, uma maior área de superfície e diâmetro de poro de MOF-5, equivalentes a $3846 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $18,6 \text{ \AA}$, bem como $3153 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $18,3 \text{ \AA}$, foram sintetizados à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, por 7 h e 24 h, respectivamente..

A técnica de síntese hidrotérmica tem semelhanças com a técnica solvotérmica. A síntese solvotérmica utiliza solventes não aquosos, já a hidrotérmica usa-se a água como solvente. O uso da água é considerado mais prático, além de ser mais abundante se comparado aos não aquosos. O princípio da técnica hidrotérmica consiste em aquecer os reagentes em um recipiente fechado usando um meio de água, onde este sistema permite que a pressão e a temperatura aumentem rapidamente (MAHRENI, 2020).

3.9.1.2 Mecanoquímico

A mecanoquímica ocorre por moagem com pouco ou sem solvente, e surgiu como uma alternativa “verde” escalável à síntese solvotérmica. Sínteses mecanoquímicas de vários MOFs, incluindo ZIFs, MOF-5, 16 MIL-100, 17 MOF-74, HKUST-1 e UiO-66 21, já foram descritas, demonstrando a ampla aplicação desta abordagem sintética. MOFs de alta qualidade, com áreas de superfície específicas comparáveis às preparadas por métodos convencionais, podem ser produzidos por este método (BEAMISH-COOK et al., 2021).

Em estudo realizado por Klimakow et al. (2010), o método mecanoquímico provou ser uma estratégia confiável e eficaz para a síntese de estruturas metal-orgânicas robustas, por ser um procedimento rápido e fácil, oferece rendimentos e materiais de alta qualidade. Esta rota proporciona estruturas com moléculas facilmente removíveis, com uma reprodução de livre acesso aos poros. Além disso, essa forma de síntese leva diretamente a produtos em forma de pó, assim os materiais estão prontos para várias aplicações sem a necessidade de tratamentos demorados.

3.9.1.3 Micro-ondas

Segundo Lee, Kim e Ahn (2013), na síntese empregando micro-ondas, a mistura de substrato no solvente apropriado é transferida para um recipiente de Teflon selado e colocado na unidade de micro-ondas, o qual é aquecido por uma determinada temperatura e tempo.

O aquecimento acontece por meio da interação de radiação magnética com o momento de dipolo das moléculas, enquanto os momentos de dipolo giram para se alinhar com a alternância campo elétrico nativo das micro-ondas. A irradiação de micro-ondas tem sido usada para aquecer materiais alimentícios e, agora, é empregado para uma variedade de aplicações químicas, incluindo sínteses orgânicas, como por exemplo, os MOFs (KHAN e JHUNG, 2015).

A abordagem de micro-ondas em que o campo elétrico oscilante aplicado se combina com o momento dipolar permanente da molécula no meio de síntese causa a rotação molecular, resultando em um rápido aquecimento da fase líquida. A maioria das sínteses de materiais nanoporosos por micro-ondas, sob condições hidrotérmicas, acontecem em um curto intervalo de tempo. Além da cristalização rápida, as vantagens potenciais deste método incluem seletividade de fase, distribuição de tamanho de partícula e fácil controle da morfologia (LEE, KIM e AHN, 2013).

3.9.1.4 Sonoquímico

A fim de alcançar tempos de reação mais rápidos, seletividade de fase e tamanhos de partículas menores na síntese de MOFs, o método sonoquímico vem sendo aplicado nesse ramo da química. A técnica é baseada na formação sequencial de geração, crescimento e colapso de bolhas em um chamado ponto quente com temperaturas de 5000 °C, pressões de 1000 atm e taxas de aquecimento/resfriamento acima de 1010 K.s⁻¹ (VAITSIS, SOURKOUNI e ARGIRUSIS, 2019).

Este fenômeno físico serve como um meio de concentrar a energia difusa do som para produzir materiais incomuns a partir de precursores dissolvidos em solução através de reações químicas de alta energia. Como resultado, várias reações químicas, que anteriormente eram difíceis de realizar por outros métodos de aquecimento, podem ser facilmente realizadas (KHAN e JHUNG, 2015).

3.9.1.5 Eletroquímica

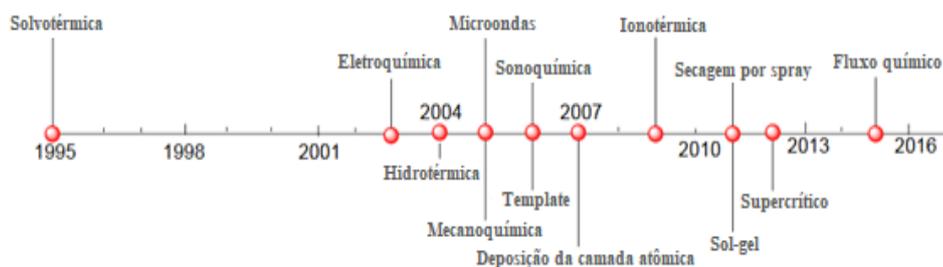
A síntese eletroquímica de MOFs foi relatada pela primeira vez em 2005. Nesta síntese, os íons metálicos são continuamente introduzidos através da dissolução anódica para o meio de reação, que contém as moléculas de ligante dissolvidas e um sal condutor. A deposição de metal

no cátodo é evitado usando solventes próticos, mas no processo H_2 é formado (STOCK e BISWAS, 2012).

A principal vantagem deste método é sua velocidade e alta pureza, devido à ausência de contra íons, como nitrato ou perclorato. Neste método, os íons metálicos, em vez do sal metálico, são introduzidos no ânodo, enquanto o ligante orgânico é colocado no cátodo dissolvidos na célula eletroquímica com a presença de um sal condutor (GANGU et al., 2016).

Além desses métodos citados, outras abordagens podem ser encontradas na literatura, a Figura 3.8, ilustra a linha do tempo para os métodos mais comuns usados para a produção de MOFs.

Figura 3.8 - Linha do tempo dos métodos de sínteses mais comuns usados para a síntese de MOFs.



Fonte: Adaptado de Bull et al. (2022)

3.10 ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS

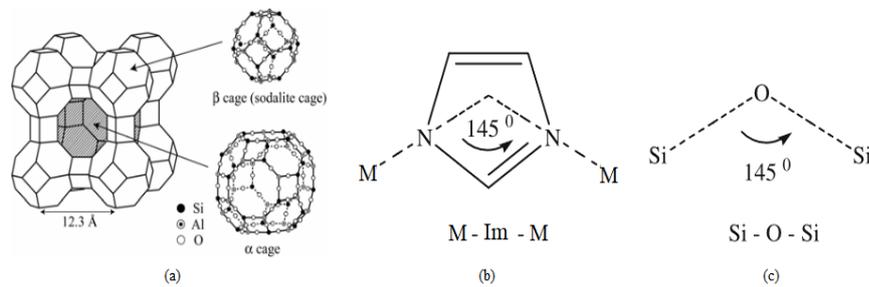
Os *zeolitic imidazolate frameworks* (ZIFs) é uma subfamília das MOFs, que tem adquirido interesse, principalmente, por combinar as vantagens das redes metal-orgânicas, como alta porosidade, grande área de superfície ($620 - 2800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), baixa densidade, centros de metal de transição, ligantes adaptáveis, com a elevada estabilidade térmica ($450 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$) e química das zeólitas. Algumas subfamílias dos ZIFs vêm ganhando maior atratividade, como a ZIF-8 e a ZIF-67 (AMARANTE et al., 2016; SHAHMIRZAEI et al., 2019; KOUSER et al., 2022). Logo, apresentam estruturas ajustáveis, onde, os átomos de metais e as moléculas orgânicas podem ser variados, alterando suas propriedades estruturais.

As estruturas dos ZIFs são geradas de acordo com unidades tetraédricas, onde cada íon metálico (M) se liga a quatro ligantes de imidazolato orgânico (Im) com ângulos de 145° (BERGAOUI et al., 2021). As diversas estruturas de ZIFs são semelhantes as zeólitas de aluminossilicato convencionais, onde tipicamente íons Zn^{2+} desempenham o papel do silício e

os ânions imidazolato formam pontes que imitam o papel do oxigênio nas zeólitas, conforme pode ser visto na Figura 3.9. Como resultado, os ZIFs tendem a formar topologias estruturalmente semelhantes a zeólitas (CHEN et al., 2014).

As zeólitas são materiais sólidos cristalinos formados por uma rede tridimensional de tetraedros, ligados entre si por átomos de oxigênio. Sua estrutura apresenta cavidades abertas em forma de canais e caixas ocupadas por moléculas de água e cátions que possuem liberdade de movimento (AMARANTE et al., 2016).

Figura 3.9 - (a) Estrutura da zeólita de aluminossilicato, (b) Ângulo de ligação da estrutura ZIF e (c) Ângulo de ligação da Zeólita (O-Si).



Fonte: Adpatado de Shahmirzaee et al. (2019)

As características únicas dos ZIFs os tornam diferentes das zeólitas convencionais em muitos aspectos, como são mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Comparação entre as zeólitas e a estrutura zeolítica de imidazolato.
continua

Conteúdo de comparação	Zeólitas	ZIF
Tipo de estrutura	Inorgânico	Inorgânico-orgânico
Composição	Si; Al; O	Zn; Co; C; N; H e mais
Unidades de construção secundárias	[SiO ₄] e [AlO ₄]	(mIm) ₂ *
Estabilidade	Dependendo da razão Si/Al, estabilidade química são, geralmente, altas.	Estabilidade térmica até 500 °C e alta estabilidade química em meios orgânicos e aquosos.
Compatibilidade	Pouca interação com polímeros.	Melhor compatibilidade com polímeros orgânicos.

		conclusão
Compatibilidade	Pouca interação com polímeros.	Melhor compatibilidade com polímeros orgânicos.
Funcionalidade	Relação Si/Al ajustável; geralmente difícil em Funcionalização.	Ricas funcionalidades químicas com orgânicos vinculadores.
Perspectivas de aplicativos	Baixo custo; grande escala para aplicações industriais.	Caro, potencial para aplicações industriais.

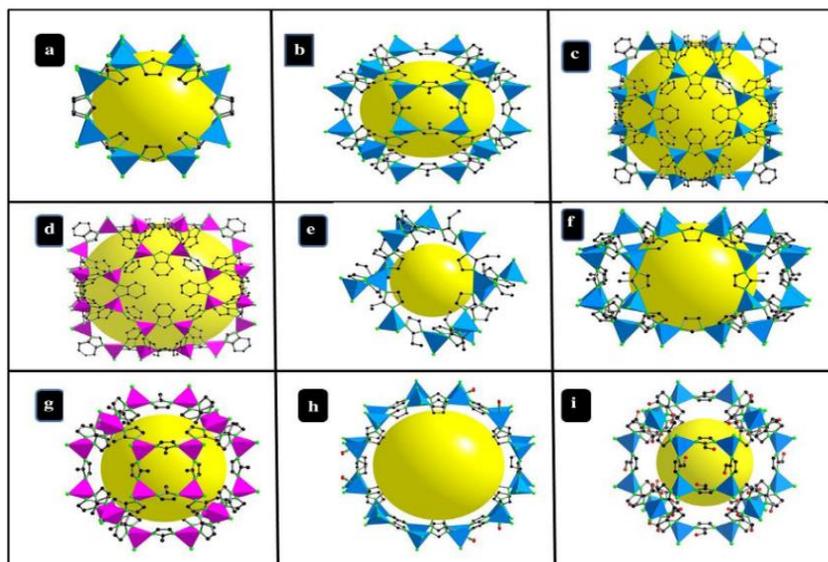
* M = metal; Im= ligante de imidazolato orgânico

Fonte: Adaptado de Chen et al. (2014)

No ZIF, a ligação de coordenação é mais fraca do que a ligação covalente na zeólita. Isso significa que, a ligação entre o nó metálico e o ligante orgânico não é cineticamente estável. Assim, pode ocorrer a substituição por outros ligantes, como a água (RODRIGUEZ DIAZ, 2004).

A estrutura adotada por um determinado ZIF depende, principalmente, do tipo de imidiazolato (imidazol, 2-metilimidazol, 1-metilimidazol, cianoimidazol, benzimidazol, purita, metilbenzimidazol, bromobenzimidazol, entre outros) e solvente usado. Alguns dos exemplos de ZIFs são mencionados na Figura 3.10. A combinação de alta porosidade com química de poros ajustável de íons metálicos e grupos ligantes funcionais leva a aplicações potenciais em adsorção, separação de gás e catálise (KOUSER et al., 2022).

Figura 3.10 - Exemplos de compostos ZIFs. a) ZIF-3. b) ZIF-8. c) ZIF-11. d) ZIF-12. e) ZIF-14. f) ZIF-60. g) ZIF-67 h) ZIF-70 i) ZIF-90. Zn (poliédrico azul), Co (poliédrico lilás) N (esfera) e C (linha).

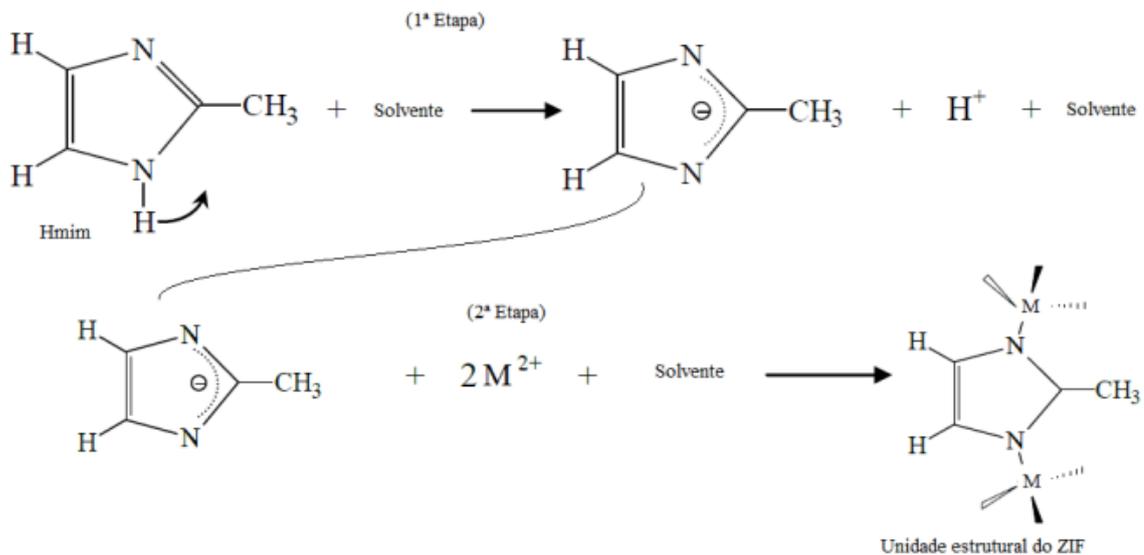


Fonte: Kouser et al. (2022)

Os materiais à base de ZIF têm sido tradicionalmente preparados por síntese hidrotérmica ou solvotérmica com duração de horas até dias e temperaturas de reação variando da 28 °C até 200 °C. Um grande número de métodos para sua preparação surgiu nos últimos anos, incluindo rotas sem solvente. A depender do status do ZIF resultante, diferentes estratégias de síntese podem ser adotadas. Os ZIFs são sintetizados a partir dos métodos já citados e discutidos anteriormente, podendo ainda acrescentar o método de minimização de solvente, cristalização de crescimento secundário e cristalização in situ. (CHEN et al., 2014).

A Figura 3.11 representa o mecanismo geral de formação de ZIF na presença de um solvente, a partir de uma molécula de 2-metilimidazol (Hmim). Na primeira etapa da síntese, observa-se a desprotonação do (Hmim), que se dissolve na presença do solvente e sofre a perda do íon próton (H^+) para formar o ânion imidazólio. Em seguida, o átomo de nitrogênio no ânion imidazólio ressonante é coordenadamente ligado ao íon de metal de transição divalente solvatado ($2M^{2+}$) para formar os blocos de construção (aglomerados) de ZIFs (BARBOSA, 2021).

Figura 3.11 - Mecanismo de formação dos ZIFs.



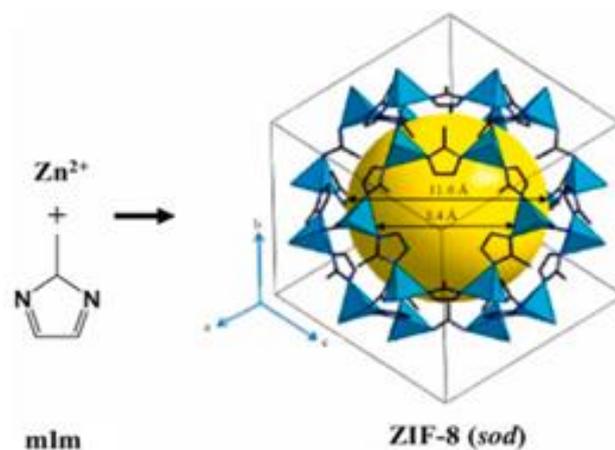
Fonte: Barbosa (2021)

Após este estágio, é possível que, sob condições de supersaturação adequadas, os aglomerados se tornem insolúveis e os depósitos de solvente cresçam para formar cristais de ZIF, ou os aglomerados permaneçam suspensos no licor mãe e, então, os cristais de ZIF se formem e se depositem em solução (BARBOSA, 2021).

3.11 ZIF-8

O ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{Hmim})_2$, onde Hmim é o 2-metilimidazolato) é hidrofóbico com topologia de sodalita (SOD), conectando o metal Zn^{2+} e o ligante de imidazolato, conforme Figura 3.12. Apresenta um grupo espacial com anel de seis membros interconectadas com um diâmetro acessível e largura dos poros de 3,4 Å e 11,6 Å, respectivamente. O ZIF-8 possui propriedades que o torna um polímero de coordenação porosa hidroliticamente mais estável, permitindo a sua operação a longo prazo em meio aquoso (SUTRISNA et al., 2019; BERGAOUI et al., 2021).

Figura 3.12 - Estrutura tridimensional de ZIF-8 em célula unitária cúbica no plano, Zn (poliédrico), N (esfera) e C (linha).

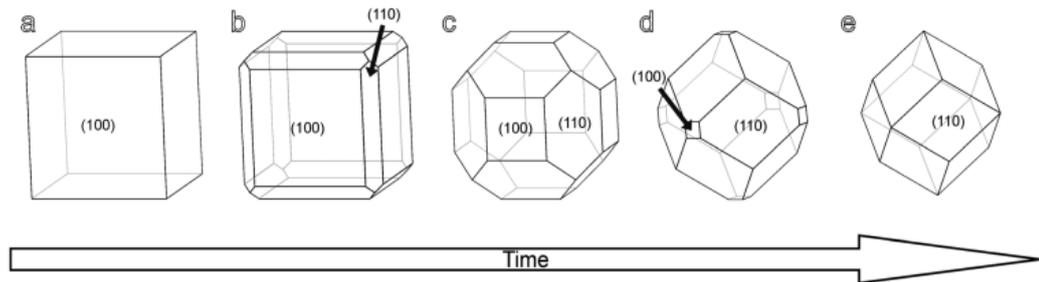


Fonte: Bergaoui et al. (2021)

O ZIF-8 apresenta energia de formação de Gibbs de $-81,46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e é conhecido por sua estabilidade química, mecânica e térmica (até $300 \text{ }^\circ\text{C}$), devido à forte interação de ligação entre o Zn^{2+} e 2-metilimidazol. Quando comparado a outras doze espécies de ZIFs, a estrutura do ZIF-8 apresentou a maior área de superfície de $1947 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e estabilidade termoquímica alta, entre os ZIFs analisados, apenas o ZIF-8 sustentou sua estrutura original após sete dias em água fervente (LI et al., 2021; KOUSER et al., 2022). Outra característica peculiar do ZIF-8 é a fácil alteração morfológica através de parâmetros de síntese, como o método, fonte dos reagentes, tipo de solvente, temperatura e tempo da reação (WU et al., 2019).

A Figura 3.13 ilustra a evolução morfológica durante o crescimento solvotérmico do ZIF-8. Inicialmente, a morfologia do ZIF-8 apresenta cristais com forma cúbica, após vinte minutos, exibem forma de cubo com bordas truncadas. Após 45 min mostram cristais com morfotologia dodecaedro rômbo com canto truncado. Por fim, após 240 min, os cristais têm a forma de um dodecaedro rômbo, sugerindo que esta seja sua forma morfológica estável. (CRAVILLON et al., 2012).

Figura 3.13 - Evolução da ZIF-8 cúbica para dodecaedro rômbo com a evolução do tempo. (a) cúbica, (b) cubo com bordas truncadas, (c,d) dodecaedro rômbo truncado, (e) dodecaedro rômbo.



Fonte: Cravillon et al. (2012)

3.12 APLICAÇÕES DE ZIF-8

As aplicações mais comuns dos ZFIs incluem catálise, separação de gases, purificação de água a partir de corantes, baterias, sensores, condutor de prótons, remoção de metais pesados, biotecnologia e encapsulamento. A Tabela 3.4 resume os desenvolvimentos recentes na preparação, composição e aplicação do ZIF-8 nos últimos anos.

Tabela 3.4 - Aplicações do ZIF-8 e seus respectivos métodos de síntese ao longo do tempo.

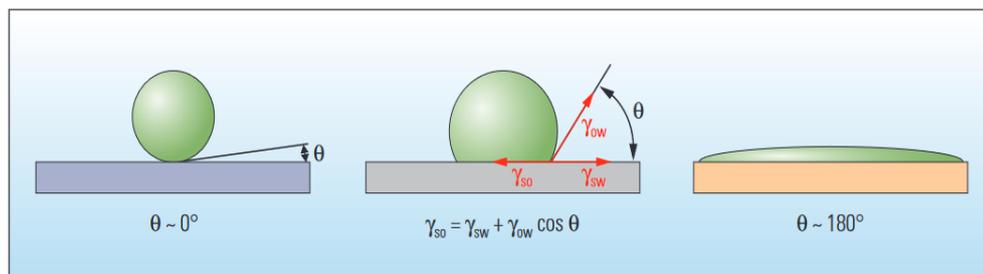
Aplicação	Método de síntese	Ano
Imobilização Burkholderia cepacia Lipase	Precipitação	2018
Adsorção de sulfametoxazol	Pirólise	2018
Encapsulação para produção de biodiesel	Método hidrotérmico	2018
Monitorar traço de arsênico em águas residuais	Sistema de micromistura	2018
Membrana na separação de gás	-	2016
Fotocatalítico	-	2014
Separação de etanol/água	-	2013
Adsorção e membrana separação	Hidrotermal	2013
Veículo de Entrega de Medicamentos	-	2012
Adsorção de CO	-	2010

Fonte: Shahmirzaee et al. (2019)

Propriedades específicas de materiais adsorventes, como porosidade, volume de poros e área de superfície do ZIF-8, desempenham um papel essencial na adsorção, como alta cinética e alta capacidade de adsorção. Normalmente, quanto maior a área de superfície e a porosidade do adsorvente, mais sítios de adsorção serão facilmente acessíveis e a difusão de contaminantes através da estrutura pode ser melhorada. (LI et al., 2021).

Dois fatores principais influenciam a capacidade de adsorção das ZIFs, sua hidrofobicidade e sua área de superfície específica. A molhabilidade é avaliada pelo ângulo de contato com a água. A Figura 3.15 mostra os ângulo de contato entre o óleo e diferentes superfícies.

Figura 3.15 – Ângulo de contato do óleo com a superfície.



Fonte: Bhattacharya et al. (2007)

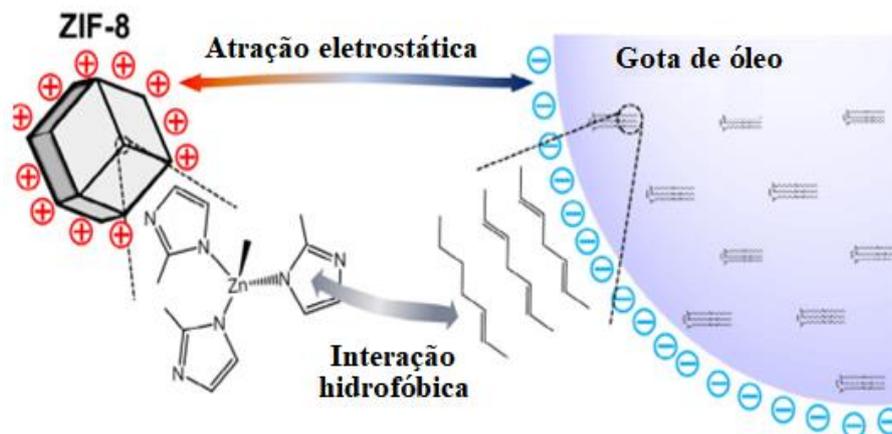
A molhabilidade descreve a preferência de um sólido estar em contato com um fluido. A Figura 3.15 mostra uma gota de óleo (verde) em uma superfície molhada com água (esquerda) apresentando um ângulo de contato θ , aproximadamente, zero. Em uma superfície molhada com óleo (direita), a gota se espalha, resultando em um ângulo de contato de cerca de 180° . Uma superfície úmida intermediária (centro) apresenta um ângulo de contato resultante do equilíbrio de força entre os termos de tensão interfacial, que são γ_{so} e γ_{sw} para os termos óleo de superfície e água de superfície, respectivamente, e γ_{ow} para o termo óleo-água (BHATTACHARYA et al., 2007).

No entanto, as paredes dos poros não são superfícies lisas e planas. A rugosidade da superfície confunde a visualização de um ângulo de contato simples em um poro, porque o ângulo de contato aparente, com base na média plano da superfície, pode diferir marcadamente do verdadeiro ângulo de contato. Embora a maior parte dos poros possa ser preenchido por óleo, os interstícios dos poros não podem, porque a pressão capilar é insuficiente para forçar o não umedecimento da fase oleosa nesses espaços. Geralmente, a teoria aceita é que os grandes espaços de poros são mais susceptíveis de molhar o óleo, e os pequenos espaços porosos e os

interstícios dentro dos poros são mais prováveis de serem molhados com água (BHATTACHARYA et al. 2007; SHAHMIRZAEI et al., 2019).

A capacidade de adsorção do óleo depende da natureza hidrofóbica do adsorvente, uma vez que as gotículas de óleo são hidrofóbicas por natureza. As interações hidrofóbicas entre o ZIF-8 e as cadeias hidrofóbicas dos hidrocarbonetos do óleo são responsáveis pela adsorção de gotículas de óleo na superfície do ZIF-8. Devido aos poros pequenos do material adsorvente (< 400 nm), a adsorção do óleo no ZIF-8 é considerado um fenômeno de superfície. Assim, o mecanismo de adsorção de gotículas de óleo para ZIF-8 pode ser atribuída à interação eletrostática e a interação hidrofóbica, como ilustrada a Figura 3.16 (LIN, CHEN e PHATTARAPATTAMAWONG, 2016).

Figura 3.16 - Mecanismo para remoção de gotículas de óleo por ZIF-8.



Fonte: Adaptado de Lin; Chen; Phattarapattamawong (2016)

A hidrofobicidade do ZIF-8 é atribuída à sua composição química, ou seja, os ligantes Im funcionalizados com metil, bem como a saturação coordenativa dos sítios metálicos. Normalmente, os ZIF-8 possuem estruturas hidrofóbicas já que os ligantes Im não apresentam funcionalidades hidrofílicas (ABBASI et al., 2017).

Anisi et al. (2021), ao realizarem estudos de adsorção para separação de óleo em água utilizando ZIF-8, verificaram que o adsorvente apresentou alta área superficial de $1672,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volume total de poros de $0,7055 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e quantidade máxima de adsorção equivalente a $1120 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, o qual permaneceu sem mudanças significativas durante quatro ciclos. Observou-se, ainda, através dos parâmetros termodinâmicos, que a adsorção foi física, espontânea e exotérmica.

Segundo Barbosa (2021), a capacidade de adsorção de óleo em água por meio de ZIF-8 sob condições extremas de acidez e basicidade são afetadas negativamente. No entanto, sob condições ligeiramente ácidas a capacidade de adsorção é maior do que sob condições alcalinas. A capacidade de adsorção do ZIF-8 é bastante estável sob condições neutras e ácidas, devido à forte atração eletrostática e interação hidrofóbica existente entre o ZIF-8 e o óleo na emulsão.

Shahmirzaee et al. (2019) mostraram que o pó de ZIF-8 possui área superficial com valores entre 1408 e 1384,2 m².g⁻¹. A compatibilidade de formar compósito, torna o ZIF-8 o material mais estudado entre os compostos de sua classe. Essa versatilidade resulta em substâncias com propriedades otimizadas, como por exemplo, a sintetização de esponja de ZIF-8 com melamina proporcionou maior resistência de deformação à compressão, quando comparada com o ZIF-8 puro.

3.13 MÉTODOS DE SÍNTESES DE ZIF-8

Embora existam diversas técnicas de sintetizar ZIFs, a maioria das estruturas são preparadas principalmente por processos solvotérmicos/hidrotermal. O ZIF-8 pode ser obtido por métodos alternativos, como microondas, sonoquímico, mecanoquímico, gel seco, à base de óxido/hidróxido sem solvente, microfluídicos e eletroquímicos (BHATTACHARJEE et al., 2014). Cada uma apresenta vantagens e desvantagens, como mostra a Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Vantagens e desvantagens dos métodos de síntese da ZIF-8.

Método	Vantagens	Desvantagens
<u>Solvotérmico/hidrotérmico</u> Os precursores de sal e ligante são dissolvidos em solventes. A mistura das soluções dos precursores proporciona a formação de cristais com posterior precipitação.	Produtos com alta cristalinidade. Síntese fácil. Precipitação pode ser natural. Temperatura ambiente.	Grandes quantidades de solventes. Facilidade de produzir subprodutos (fases indesejadas). Difícil escalonamento. Baixo rendimento.
<u>Rota assistida por micro-ondas</u> Ocorre com base na interação da carga elétrica móvel com as ondas eletromagnéticas. Precisa de uma frequência adequada para criar uma colisão.	Aumento da velocidade de cristalização. Redução do tamanho dos cristais. Alta velocidade de reação. Baixo tempo de reação. Pode ocorrer a alta taxa de aquecimento.	Alto controle de temperatura e pressão

	conclusão	
Método	Vantagens	Desvantagens
<u>À base de óxido/hidróxido de zinco sem solvente</u> Uma mistura de ZnO e ligante é moída uniformemente, depois aquecida a 180 °C por 12 h.	Reação sem solvente. Não produz subprodutos. Razão molar metal: ligante 1:2. A ZIF-8 não precisa de tratamento adicional antes da sua aplicação.	Uso de temperaturas elevadas. Tempos de síntese longos.
<u>Mecânico-químico (mecanoquímico)</u> Produção da ZIF-8 pela mistura e trituração do sal de metal e do ligante orgânico por meio da mistura em moinho de bolas, assistida por líquido ou não.	Não uso de solvente. Mas existem casos de rota de moagem assistida por líquidos, onde o uso de pequena quantidade de solvente é aplicado para acelera a reação de síntese. Tempo curto de reação (10 a 60 min).	O local dos metais pode ser alterado com óxido metálico. Isso leva a formação de água como produto secundário. Decrescimento do volume de poros e baixa cristalinidade.
<u>Conversão em gel seco</u> É assistida por vapor com uso de cadinhos de teflon e excesso de ligantes são colocados em cadinhos de teflon e cercados por vapor de água ou de solvente orgânico a 120 °C por 24 h.	Uso opcional de solvente orgânico	Uso de pressão autógena em reatores de aço inoxidável. Uso de temperaturas elevadas. Tempos de síntese longos.
<u>Sonoquímico</u> A reação de síntese ocorre aplicando ondas de ultrassom (vibração mecânica cíclica de 20 kHz a 10 MHz) com níveis muito altos de energia.	Reação em períodos muito curtos. Temperatura ambiente. Economia de energia.	Solventes orgânicos não são adequados. Deve levar em consideração os fatores dos materiais de partida, como viscosidade, reatividade, pressão de vapor.
<u>Eletroquímicos</u> A reação ocorre através da transferência de elétrons, que gera corrente elétrica. O meio da reação contém ânodo, cátodo e a solução eletrolítica que compreende um sal condutor e moléculas ligantes dissolvidas.	Em produção em larga escala, teria um procedimento contínuo que leva a um maior rendimento. Menor demanda de solventes. Tempo de reação curto.	Uso de íons metálicos no reator por dissolução anódica, em vez de usar sais metálicos. Síntese sob atmosfera de nitrogênio para manter um ambiente inerte. Baixo rendimento.

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2021)

As condições de síntese têm um forte impacto nas propriedades físico-químicas do ZIF-8, como o tamanho da partícula, morfologia, pureza de fase e porosidade da rede. Ao investigar os efeitos de parâmetros de síntese do ZIF-8, como tipo de solvente, temperatura de reação, introdução de agentes auxiliares e razão ligante/metálico, é possível concluir que a natureza do solvente tem um efeito crítico sobre o cristal nas etapas de formação, determinando o tamanho médio dos cristais finais (MALEKMOHAMMADI et al., 2019).

O conteúdo do ligante tem um grande efeito no rendimento da preparação e no tamanho da partícula do ZIF-8, que pode ser controlado pela composição do solvente (HADI, KARIMI-SABET e DASTBAZ, 2020). Além disso, a temperatura e pressão são fatores determinantes na formação do ZIF-8, à medida que a aumenta a temperatura, aumenta a porosidade do material, embora as concentrações dos íons reagentes afetem a cristalinidade e o tamanho de partícula de ZIF-8, sob temperaturas mais altas (LAI et al., 2016).

Geralmente, é bem aceito que o rendimento seja aumentado com o tempo. Em uma rota sonoquímica, o ZIF-8 foi sintetizado em 1 h e apresentou propriedades texturais bem definidas, embora com baixo rendimento, enquanto para o cristal ZIF-8 sintetizado durante um período de 3 h o rendimento do produto foi alto, porém, suas propriedades texturais eram inferiores (WU et al., 2019).

3.13.1 Método solvotérmico e hidrotérmico

O método solvotérmico/hidrotérmico é a maneira mais usada para produzir materiais ZIF-8, que é simples e fácil de manusear. A desvantagem deste método é a dificuldade em escalonar e o baixo rendimento (WU et al., 2019). Em geral, a preparação solvotérmica consiste em empregar sais metálicos solúveis, ligantes orgânicos e solvente orgânico. Após reagirem, o produto é recuperado e lavado, seguido da eliminação do solvente nos poros do material final (KAMAL et al., 2020).

Os solventes orgânicos selecionados atuam como meio de reação, tais como N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF) e N-metilpirrolidina (NMP). Recentemente, rotas modificadas utilizaram algumas aminas orgânicas como piridina e trietilamina (TEA) adicionados ao solvente DMF ou DEF como agente desprotonante (LIN, CHEN e PHATTARAPATTAMAWONG, 2016). O ZIF-8 foi sintetizado pela primeira vez em uma solução de DMF, mas devido ao alto custo e hostilidade ambiental de DMF, metanol e TEA foram escolhidos como solventes substitutos (WU et al., 2019).

Os sais de zinco hidratados como nitrato, cloreto, sulfato e acetato de zinco (tetra, penta, hexa e hepta hidratado) podem ser usados como fonte de zinco. Uma concentração mais alta de Zn^{2+} ou mIm (2-metilimidazol) pode acelerar a velocidade da reação. Geralmente, usa-se o mIm porque o Zn^{2+} tem muitas reações colaterais, como hidrólise de Zn^{2+} . A razão molar de mIm deve estar entre 1:20 e 1:70 sendo as mais comuns, em uma solução aquosa. O excesso de mIm promove sua própria desprotonação, o que é benéfico para a formação de cristais de ZIF-8. Além de promover os procedimentos de supersaturação e nucleação, resultando em partículas de ZIF-8 com tamanhos menores (WU et al., 2019).

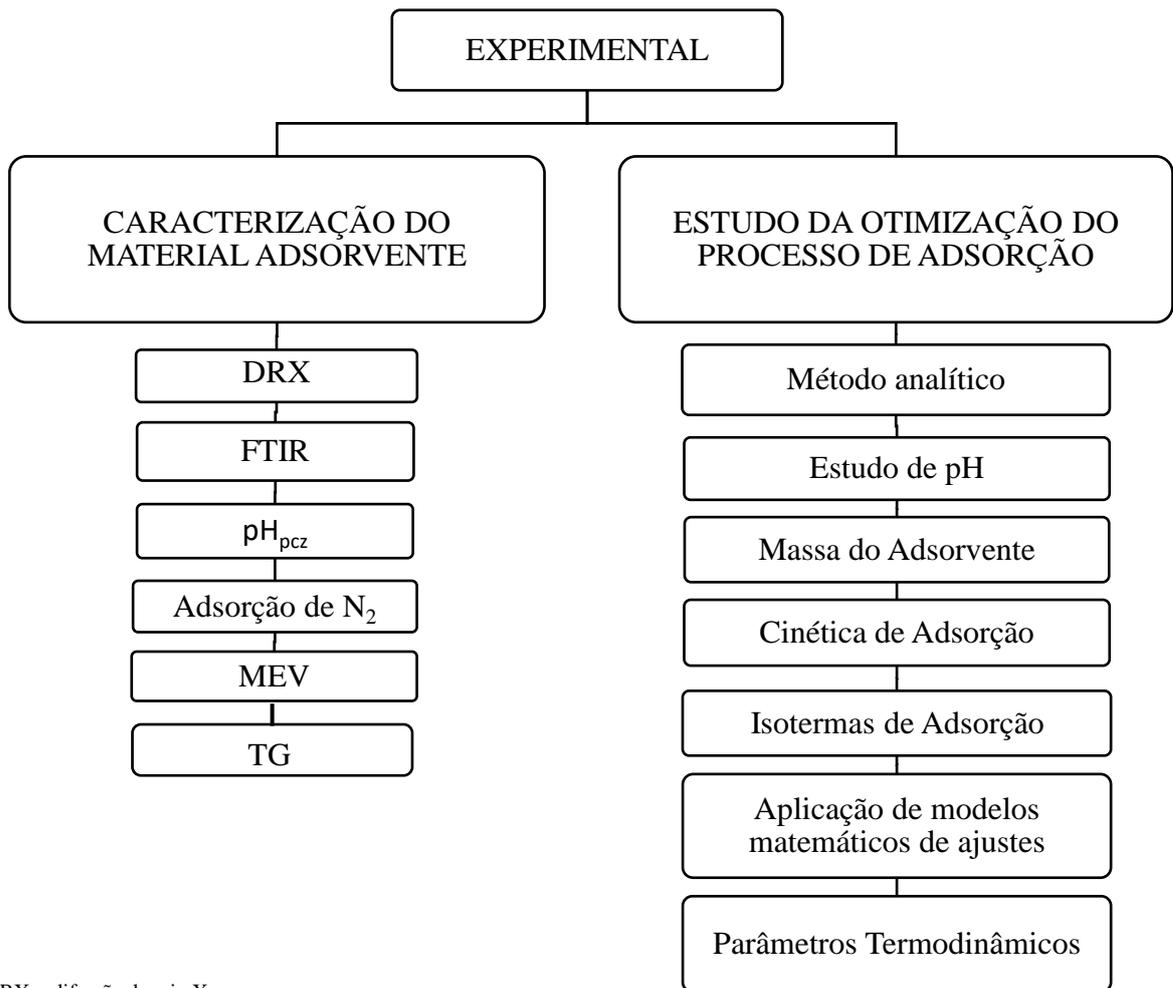
Cravillon et al.(2009) sintetizaram nanocristais de ZIF-8 pelo método solvotérmico, com diâmetro médio de partícula de 49 nm. A rota de síntese consiste em preparar uma solução de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1) e outra solução de 2-metilimidazol (2), ambas tendo como solvente 200 mL de metanol e agitadas com agitador magnético por 30 min. A solução (2) foi rapidamente vertida na solução (1) e deixada sob agitação durante 1 h. A mistura turvou e, após o tempo especificado, os nanocristais foram separados por centrifugação e lavados com metanol para remover os reagentes não reativos. Após centrifugação, o material é seco à 60 °C durante 24 h e por fim, obteve-se os cristais de ZIF-8.

O método de síntese em solução, contento o metanol como solvente, proporciona ao ZIF-8 características semelhantes aos da ZIF-8 comercial, como alta área superficial (em torno de $1580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e tamanho de partícula pequeno (entre 0,5 e 20 μm). Ao comparar o método solvotérmico com o hidrotérmico, verifica-se que em soluções metanólicas, o ZIF-8 apresenta um custo de R\$ 15,33 por síntese. Já em soluções aquosas, um valor de R\$ 30,12. A diferença nos custos entre os métodos é justificada pelo fato que no hidrotérmico é necessário consumir mais ligante de fonte orgânica (RODDRIGUES, 2021).

4 METODOLOGIA

Neste capítulo, descreve-se os fatores envolvidos no processo de adsorção, bem como a caracterização do material adsorvente e a metodologia experimental utilizada para a realização dos estudos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos. A Figura 4.1 resume os procedimentos desenvolvidos.

Figura 4.1 - Fluxograma das etapas de investigação do processo de adsorção.



DRX = difração de raio X
 FTIR = espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
 pH_{pcz} = ponto de carga zero
 MEV = microscopia eletrônica de varredura
 TG = análises termogravimétricas

As sínteses e os experimentos de adsorção foram realizados no Laboratório de Operações Unitárias (LOU) e no Laboratório de Petróleo (LaPet), localizados no Departamento de Engenharia Química, no Centro de Tecnologia, da Universidade Federal da Paraíba (DEQ/CT/UFPB).

4.1 MATERIAIS

As substâncias e os equipamentos utilizados estão apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

Tabela 4.1 - Reagentes, solventes e produtos utilizados.

Nome	Fórmula	Pureza	Marca
Nitrato de zinco hexahidratado	$Zn \cdot (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	96%	Dinâmica
2-metilimidazol	$CH_3C_3H_2N_2H$	99%	Sigma-Aldrich
Álcool metílico P.A.	CH_3OH	99,8%	Sciavicco
Água destilada*	H_2O	-	-
Óleo cru	-	-	-
Querosene comercial	-	-	EBA Química
Cloreto de sódio	$NaCl$		
Ultranex NP 40	-	> 99%	Oxiteno
Clorofórmio P.A.	$CHCl_3$	99,8%	Alphatec

* Água destilada produzida em laboratório.

Tabela 4.2 - Equipamentos utilizados.

Equipamento	Modelo	Fabricante
Balança analítica	AUY220	Shimadzu
Centrífuga	206 BL	FANEM
Agitador magnético	SSAG- 10 L	SolidSteel
pHmetro	mPA-210	MS Tecnopon
Estufa	AL 102/250	AmericanLab
Banho Dubnoff	SL-157	SOLAB
Termobalança	SDT 650	Discovery
Espectrofotômetro	UV-1280	Shimadzu
Agitador	-	Hamilton Beach
Difratômetro de raios-X	XRD – 6000	Shimadzu
Microscópio Eletrônico de Varredura	Quanta 450	Fei Company
Microporosímetro	ASAP 2020	Micromeritics.
Espectrofotômetro vibracional de infravermelho	IRAffinity-1	Shimadzu

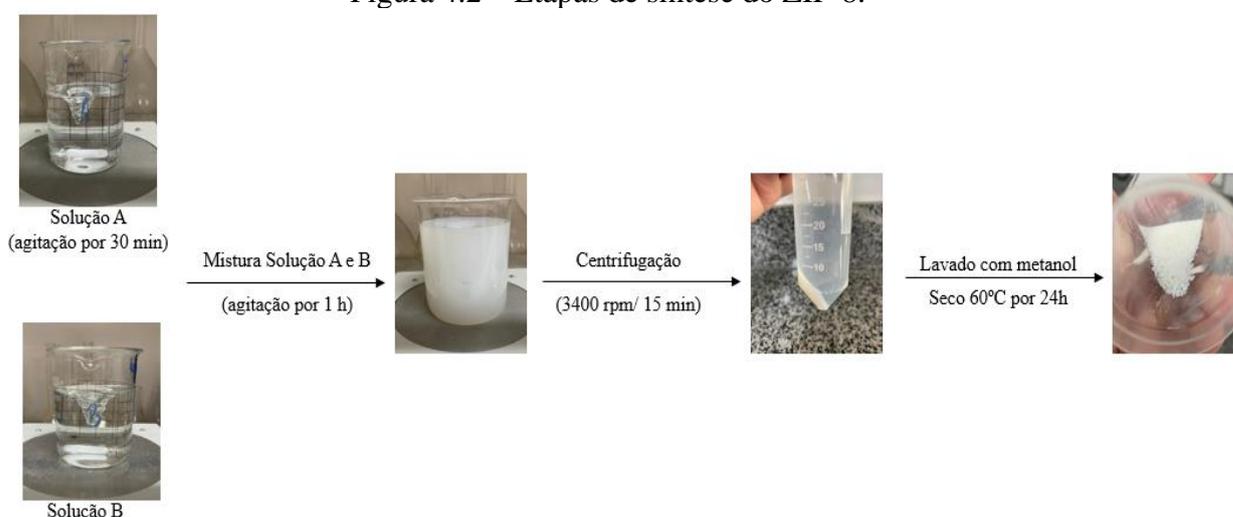
4.2 SÍNTESES

4.2.1 Adsorvente

Para a síntese do ZIF-8, utilizou-se o método de síntese proposto por Cravillon et al. (2009), onde preparou-se uma solução (A) com nitrato de zinco hexahidratado dissolvido em metanol, sob agitação constante por 30 min. Logo após, preparou-se uma solução (B) com 2-

metilimidazol dissolvido em metanol, também sob agitação por 30 min. Em seguida, verteu-se a solução (B) na solução (A) e colocou-se em agitação magnética, à temperatura de 28 °C, por 24 h. Posteriormente, centrifugou-se a mistura a 3400 rpm, por 15 min, e removeu-se o sobrenadante. Os cristais precipitados foram lavados com metanol e novamente submetidos à centrifugação 3400 rpm por 15 min. O processo de lavagem repetiu-se por 7 vezes para a eliminação de espécies químicas não reagentes. Por fim, removeu-se o metanol e secou-se os cristais em uma estufa a 60° C, por 12 h. A Figura 4.1 mostra as etapas de preparação do nanomaterial.

Figura 4.2 – Etapas de síntese do ZIF-8.



4.2.2 Adsorbato e água produzida sintética

Para realizar os testes de adsorção, considerou-se como adsorbato o óleo cru. Para representar o sistema óleo e água, utilizou-se água destilada, cloreto de sódio (proporção de 2% em massa da solução), tensoativo Ultranex NP 40 (proporção de 12%, em volume em relação a quantidade de óleo) e óleo. Tendo em vista a alta viscosidade do óleo bruto, que comprometia sua homogeneização, adicionou-se ao mesmo, querosene comercial, obtendo uma proporção de 40% querosene e 60% óleo. Os componentes foram misturados sob agitação vigorosa de 1700 rpm durante 20 min em um agitador Hamilton Beach. A escolha pela água produzida sintética, deu-se pela possibilidade de uma menor interferência de outros analíticos que poderiam comprometer os ensaios adsortivos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

4.3.1 Difração de raio X

Através da difração de raios-X (DRX), determinou-se os parâmetros cristalográficos como constante de cela, volume de cela, e o tamanho médio de cristalito do ZIF-8 pela Equação de Scherrer (Equação 4.1) e, assim, comparar a estrutura obtida na síntese do adsorvente com padrões de DRX disponíveis na literatura. A análise de difração de raios-X foi realizada no Laboratório de Materiais de Combustível (LACOM), no Departamento de Química, no Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN) da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Campus I, utilizando um difratômetro de raios-X da Shimadzu modelo XRD – 6000, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,15406 \text{ \AA}$).

$$D_{(hkl)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

Em que: D_{hkl} é a dimensão do cristal perpendicular ao plano nos índices de Miller (hkl) de difração (\AA); K é a constante de Scherrer de proporcionalidade; λ é comprimento de onda da radiação empregada (igual a $1,54056 \text{ \AA}$, referente ao ânodo de cobre); β é a largura a meia altura do pico da linha de difração (rad) e θ é o ângulo de Bragg do plano cristalino (rad).

Para determinar o tamanho médio do cristalito (D_{hkl}), utilizou-se as posições 2θ ($^\circ$) referentes a todos os planos de índice hkl iguais a 011, 002, 112, 022, 013, 222, 114, 233, 224, 134, 044, 334, 244, 235. Calculou-se a distância interplanar $d_{(hkl)}$ (\AA) entre os planos cristalográficos de índice de Miller, conforme a Lei de Bragg (equação 4.2) e estimou-se os parâmetros de rede e o volume da célula unitária de acordo com Park et al. (2006).

$$n \times \lambda = 2 \times d_{(hkl)} \times \sin \theta \quad (4.2)$$

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

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Para determinar a presença dos grupos funcionais característicos do ZIF-8, analisou-se o ZIF-8 antes e depois do processo de adsorção na faixa de varredura de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

¹. Utilizou-se o espectrofotômetro vibracional de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Shimadzu, modelo IRAffinity-1. As amostras foram preparadas para a formação de pastilhas de cerca de 1 cm de diâmetro, com composição de aproximadamente 1:100 mg de brometo de potássio. As análises foram desenvolvidas no Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB), localizado no Departamento de Engenharia de Materiais no Centro de Tecnologia (CT) da UFPB, Campus I.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Para determinar o aspecto morfológico do adsorvente, a amostra de ZIF-8 foi analisada utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Quanta 450 e marca Fei Company, em uma faixa de 2θ e de $3-59^\circ$ com velocidade de goniômetro de $2^\circ.\text{min}^{-1}$, passo de $0,02^\circ$, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A amostra foi metalizada e recoberta com uma camada de ouro, assegurando melhor condutibilidade para realização do ensaio. A análise foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais (TECNOMAT), localizado no Departamento de Engenharia Mecânica no Centro de Tecnologia (CT) da UFPB, Campus I.

4.3.4 Adsorção de nitrogênio

A técnica de caracterização por adsorção de nitrogênio tem por objetivo determinar as propriedades texturais do adsorvente. (AMARANTE et al., 2016). A partir da equação das isotermas desenvolvidas por Brunauer, Emmett e Teller (BET), determinou-se a área superficial, os volumes dos poros e a distribuição de poros, partindo do número de moléculas necessárias para formar uma monocamada e a área ocupada por ela (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938; BARROS, 2017).

O ZIF-8 foi submetido à caracterização, antes da adsorção, para verificar sua área superficial específica, volume e distribuição dos poros pelo método de adsorção gasosa de nitrogênio à 77 K, de acordo com os estudos de BET, no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPMOL), localizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O equipamento utilizado foi o Microporosímetro ASAP 2020 da marca MICROMERITICS.

4.3.5 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizadas com uma termobalança SDT 650 - Discovery. Aproximadamente 10 mg de material foram colocados sob uma atmosfera de ar sintético com vazão de 10 mL.min⁻¹, em faixa de temperatura de 25 – 700 °C e velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Esta caracterização permitiu verificar e avaliar a decomposição térmica do ZIF-8 em função da temperatura, através da curva termogravimétrica (TG), da derivada da curva termogravimétrica (DTG) e a curva calorimétrica exploratória diferencial (DSC). A caracterização ocorreu no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LABFILM), localizado no Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da Universidade Federal da Paraíba, Campus I.

4.3.6 Determinação do ponto de carga zero

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) indica o valor ideal de pH para a adsorção eficaz do adsorbato. Soluções com pH de 2 a 11 foram preparadas a partir da adição de hidróxido de sódio (0,2 M) e ácido clorídrico (0,2 M), em meio aquoso. Por batelada, colocou-se 80 mg de ZIF-8 em cada solução com volume de 200 mL e pH ajustado. As soluções foram colocadas em frascos de Enlenmeyer e agitadas a 150 rpm por 24 h. Ao final do tempo de contato, os valores finais de pH e o gráfico (pH final – pH inicial) *versus* pH inicial é construído, em que o ponto de carga zero corresponde à intersecção com o eixo horizontal (ANDRADE et al., 2020).

4.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO

4.4.1 Estudo analítico

Através do método proposto por Curbelo (2002), foi possível determinar a concentração de óleo nas amostras. Utilizou-se, como princípio analítico, a espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), com o clorofórmio como fase solvente para a extração do óleo na água produzida.

A metodologia de análise consistiu em extrair o óleo das amostras com clorofórmio, coletando-se 100 mL do sobrenadante ao fim do banho finito e adiciona-se 10 mL de clorofórmio. Com o auxílio de um agitador magnético, agitou-se a amostra por 5 min, coletando-se a fase mais densa, centrifugando por 2 min e efetuando a leitura da absorbância no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento específico, a fim de determinar a concentração de óleo (mg.L⁻¹) das amostras. Para tal, inicialmente, realizou-se uma varredura espectral na

faixa de 200 a 700 nm e assim, possibilitar a escolha do comprimento de onda característico (240 nm).

A água produzida foi sintetizada com concentração de óleo equivalente a 500 mg.L^{-1} . A partir desta, foram preparadas diluições para construção das curvas analíticas (Apêndice A) com diferentes concentrações, em triplicata. Extraiu-se o óleo das amostras com clorofórmio, conforme metodologia proposta por Curbelo (2002) e efetuou-se a leitura da absorbância no espectrofotômetro UV-Vis para cada solução. Para a validação do método em estudo, foram analisados os seguintes parâmetros: linearidade, precisão, limite de detecção e limite de quantificação (Apêndice A).

4.4.2 Parâmetros de adsorção

Para estudar os efeitos dos parâmetros que influenciam os processos adsorptivos, como pH, massa do adsorvente, tempo de contato e temperatura, foram realizados experimentos em condições estáticas. Para cada parâmetro estudado, levou-se em consideração um volume de 200 mL da solução, concentração de 200 mg.L^{-1} e velocidade de agitação a 150 rpm.

A capacidade de adsorção (q_e) e a porcentagem de remoção (% R) foram determinadas de acordo com as equações (3.1) e (3.2), respectivamente, apresentadas no item 3.3.

4.4.2.1 Estudo do pH

O efeito do pH na remoção foi verificado variando o pH inicial das soluções em uma faixa de 2 a 10. O pH foi ajustado usando soluções de NaOH $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ou HCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. O estudo considerou um volume de 200 mL da solução e 0,08 g de ZIF-8, usando um velocidade de agitação de 150 rpm, durante 120 min, à $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Alíquotas de 100 mL de cada solução foram coletadas para extração por clorofórmio para realizar as análises por espectrofotometria UV-Vis, afim de determinar a concentração de cada amostra. Utilizou-se os valores de pH equivalentes a 2; 4; 6; 7,5; 8 e 10.

4.4.2.2 Massa do adsorvente

Investigou-se o efeito da massa da ZIF-8, com o objetivo de alcançar a quantidade ótima a ser utilizada no processo de adsorção. Após 120 min, 100 mL das amostras foram removidos para a extração por clorofórmio e, posterior análise espectrofotométrica UV-Vis. Assim, determinou-se a quantidade de óleo removido (g) por massa de adsorvente (g) e o

percentual de remoção. As massas em gramas (g) de ZIF-8 utilizadas para cada experimento foram: 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12.

4.4.2.3 Cinética de adsorção

Os experimentos de cinética foram realizados usando a água produzida com concentração de óleo equivalente a 200 mg.L^{-1} e intervalos de tempo de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min. As soluções foram preparadas em frascos de Erlenmeyer e agitadas a uma velocidade de 150 rpm, à $28 \text{ }^\circ\text{C}$, até atingir o equilíbrio.

Neste estudo, os dados de equilíbrio do óleo em ZIF-8 foram analisados e os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem na forma não-lineares e difusão intrapartícula foram utilizados para se ajustarem aos dados experimentais.

4.4.2.4 Isotermas de adsorção

Para construir as isotermas de adsorção, foram preparadas soluções com volume de 200 mL e concentrações equivalentes a 10, 20, 40, 60, 80, 100, 140, 180 e 200 mg.L^{-1} . O pH, a massa do adsorvente e o tempo de contato da adsorção em batelada são escolhidos em função dos resultados de cada parâmetro.

As isotermas foram determinadas em temperatura de $28 \text{ }^\circ\text{C}$ e os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram ajustados aos dados experimentais.

4.4.2.5 Parâmetros termodinâmicos

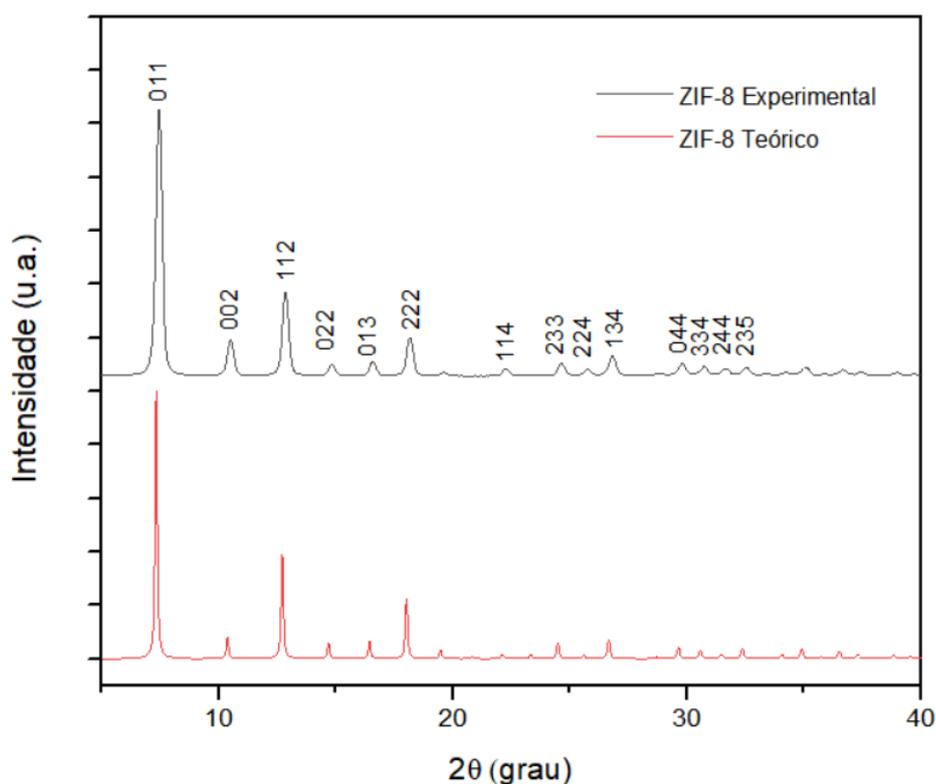
A partir das constantes de adsorção isotérmicas (k_L) realizadas a temperatura de 318 K, 328 K e 338 K, seguindo a mesma metodologia analítica de adsorção adotada neste estudo, foi possível determinar os parâmetros termodinâmicos como Energia Livre de Gibb (ΔG), Entalpia (ΔH°) e Entropia (ΔS°), conforme as Equações 3.12, 3.13 e 3.14, apresentadas no item 3.7.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ZIF-8

A Figura 5.1 apresenta o difratograma de raios-X (DRX) do ZIF-8 sintetizado. A presença de picos estreitos, bem definidos e com elevada cristalinidade é um indicativo de que o material em questão é altamente cristalino. Os padrões gerais de DRX da ZIF-8 estão de acordo com o padrão teórico obtido, a partir dos dados de cristal único, disponíveis através da inscrição CCDC 602542 no *The Cambridge Crystallographic Data Centre*. O resultado do difratograma de DRX do ZIF-8 sintetizado alinha-se aos estudos realizados por Cravillon et al. (2009), He et al. (2014), Aboraia et al. (2020) e Chang, Lee e Peng (2020). Desta forma, confirma-se a síntese do material desejado, não encontrando picos que indicassem a presença de fases secundárias.

Figura 5.1 – Difratograma de DRX do ZIF-8 sintetizado.



Os principais picos característicos das faces do ZIF-8 de maior intensidade apresentam-se até 20° (Figura 5.1). Os picos entre 20° e 30° correspondem ao ligante orgânico imidazolato, responsável pela coordenação dos sítios metálicos. Os sinais superiores a 30° , são

provenientes dos íons de Zn^{2+} , combinados quimicamente com átomos de nitrogênio dos grupos metilimidazol (TRIVEDI et al., 2015; SCHELLING et al., 2020; HUANG; ZENG; LI, 2022).

A partir do difratograma, foi possível determinar o tamanho do cristalito, por meio da Equação de Scherrer (4.1). A partir da média de cada pico, obteve-se o diâmetro médio do cristalito equivalente a $19,37 \pm 0,81$ nm. A Tabela 5.1 apresenta os valores obtidos avaliando-se a constante K como sendo igual a 0,89, 0,90 e 0,94.

Tabela 5.1 - Diâmetro de partícula para cada plano cristalográfico e o médio representativo da ZIF-8.

Pico	hkl	K = 0,89	K = 0,90	K = 0,94
		D (nm)	D (nm)	D (nm)
1	011	19,30	19,52	20,39
2	002	18,93	19,14	19,99
3	112	19,20	19,41	20,28
4	022	18,01	18,21	19,02
5	013	18,20	18,40	19,22
6	222	18,89	19,11	19,96
7	114	17,64	17,84	18,63
8	233	17,58	17,77	18,56
9	224	19,78	20,00	20,89
10	134	18,47	18,68	19,51
11	044	18,17	18,37	19,19
12	334	17,73	17,93	18,73
13	244	17,27	17,46	18,24
14	235	17,62	17,82	18,61
Médio (nm)		18,34	18,55	19,37
Desvio Padrão (nm)		0,77	0,78	0,81

A distância interplanar (d_{hkl}) foi calculada para cada plano de difração por meio da Equação 4.2., e os resultados obtidos seguem apresentados na Tabela 5.2. O percentual de erro foi tomado em relação ao valor obtido para a amostra. Os valores da d_{hkl} padrão foram obtidos a partir do trabalho realizado por Park et al. (2006).

Tabela 5.2 - Distâncias interplanares de cada plano de difração da ZIF-8 e o erro relativo ao padrão.

hkl	d_{hkl} amostra (Å)	d_{hkl} padrão (Å)	Erro (%)
011	11,860	11,602	2,18
002	8,411	8,283	1,52
112	6,891	6,82	1,02
022	5,966	5,922	0,73
013	5,365	5,302	1,17
222	4,880	4,848	0,65
114	3,989	3,969	0,50
233	3,623	3,593	0,82
224	3,611	3,437	4,81
134	3,326	3,309	0,52
044	3,002	2,984	0,59
334	2,912	2,896	0,55
244	2,831	2,816	0,54
235	2,755	2,743	0,43

A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros de rede e o volume da célula unitária apresentados no trabalho de Park et al. (2006) para a ZIF-8.

Tabela 5.3 - Parâmetros de rede para a ZIF-8.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
16,991	16,991	16,991	4905,2

Fonte: PARK et al. (2006)

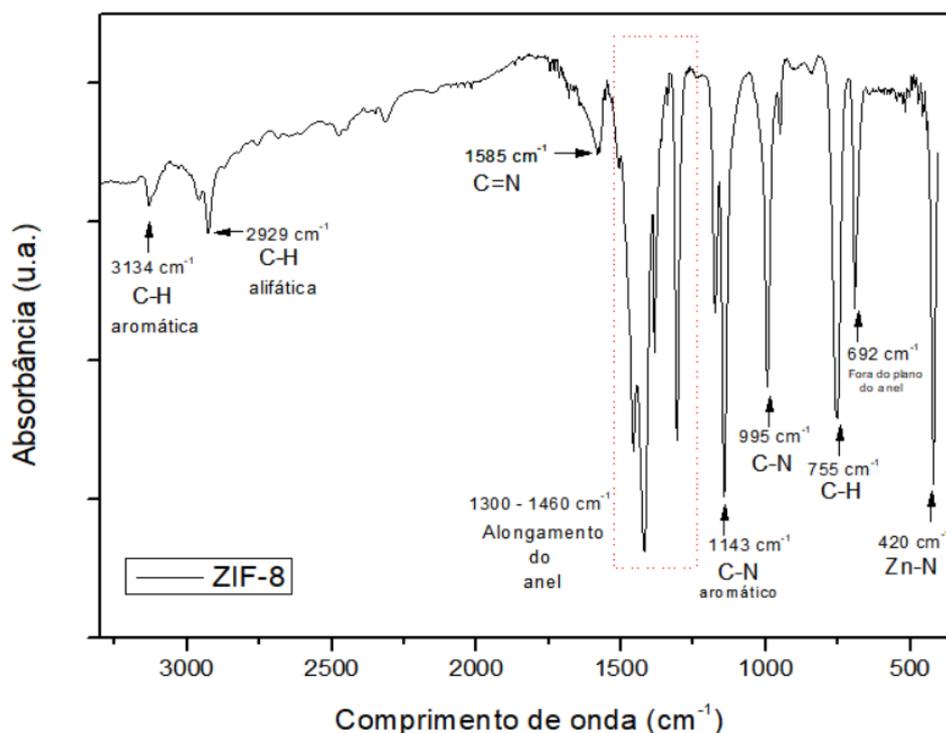
Espera-se que os valores dessa amostra sejam semelhantes em virtude da proximidade dos perfis de difração e do baixo erro percentual nas distâncias interplanares. Trata-se de uma célula unitária cúbica com os três parâmetros iguais. O trabalho realizado por Aboraia et al. (2020) apresentou parâmetros e estrutura unitária equivalentes com este estudo.

Os ZIF-8 apresentam diâmetros médios de diferentes proporções, desde 2,5 μm a 90 nm, segundo Zhang, Zhao e Lin (2019). O tamanho médio obtido por Cravillon et al. (2009) para o ZIF-8 foi de 46 nm. Embora o método de síntese do ZIF-8 deste estudo ter sido desenvolvido a partir da pesquisa de Cravillon et al. (2009), o tamanho médio do cristalito resultante foi menor, devido ao número de lavagens com metanol (7 x) que pôde ter removido uma quantidade superior do ligante orgânico, pois o seu excesso em relação ao sal de zinco produz grandes microcristais, conforme relatam estes autores. Entretanto, Amarante et al. (2016), seguindo a mesma rota de síntese, obteve cristais com diâmetro médio equivalente a

20,6 nm, corroboram assim, com o resultado deste trabalho por serem valores muito semelhantes.

Através da espectroscopia de infravermelho, foi possível determinar os grupos funcionais presentes na estrutura do ZIF-8. A Figura 5.2 mostra o espectro de infravermelho obtido após a síntese, juntamente com a identificação dos picos que caracterizam os grupos funcionais. Os picos em 3134 e 2929 cm^{-1} foram associados às vibrações de alongamento aromático e alifático de C-H assimétrico, respectivamente. O sinal em 1585 cm^{-1} correspondeu à vibração de estiramento C=N e os de 1300 - 1460 cm^{-1} foram para todo o alongamento do anel, enquanto o pico em 1143 cm^{-1} foi derivada do alongamento C-N aromático (ZHANG, JIA e HOU, 2018).

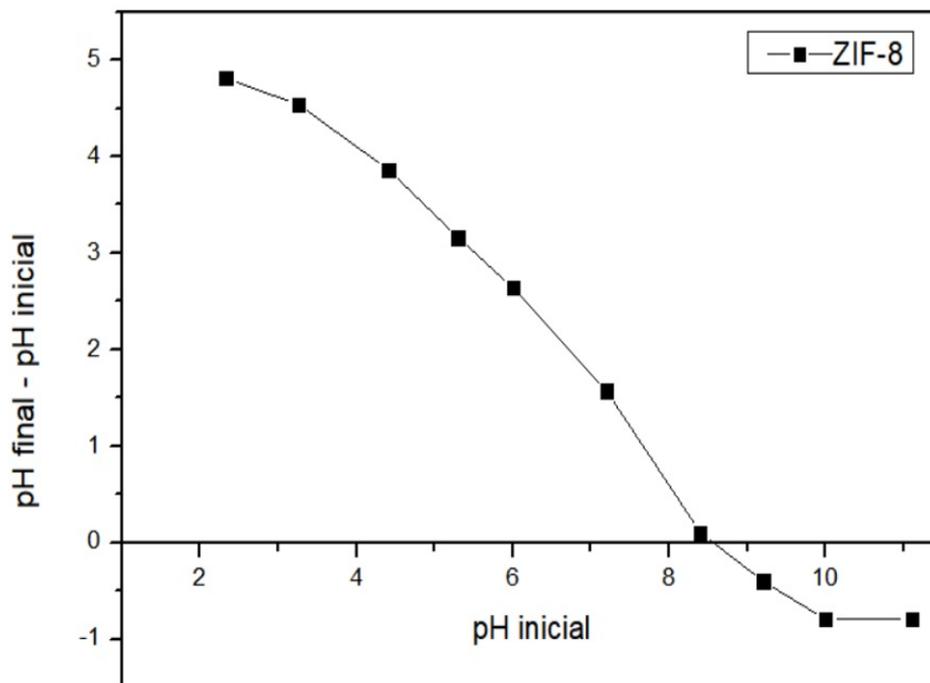
Figura 5.2 - Espectro de infravermelho do ZIF-8.



Da mesma forma, os picos em 995 e 755 cm^{-1} podem ser atribuídos a vibração de flexão C-N e de flexão C-H, respectivamente. O sinal em 692 cm^{-1} foi devido à flexão fora do plano do anel. A vibração de estiramento de Zn-N foi observada na posição de 420 cm^{-1} , sugerindo a combinação química entre os íons de zinco e os átomos de nitrogênio dos grupos metilimidazol para formar o imidazolato (ZHANG, JIA e HOU, 2018). Por fim, foi possível confirmar a síntese do ZIF-8 neste estudo, ao comparar o espectro de infravermelho de ZIF-8 apresentado por Kaur et al. (2017).

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) corresponde ao ponto de partida na seleção do valor de pH ideal para remoção eficaz na solução. Especificamente, se o pH do meio apresentar valores maiores que o ponto de carga zero, há predominância de cargas negativas na superfície do adsorvente, entretanto, valores de pH abaixo do ponto de carga zero geram superfícies carregadas positivamente. Os resultados experimentais da pH_{pcz} estão ilustrados na Figura 5.3, onde mostra que a curva intercepta o eixo X em um valor próximo a 8,5. Este valor corresponde ao ponto de carga zero do ZIF-8, onde as concentrações de H^+ e OH^- são iguais. Isso mostra que abaixo desse pH, devido à protonação de grupos funcionais, o ZIF-8 adquire um carga positiva e acima deste pH há carga negativa no ZIF-8 (ANDRADE et al., 2020).

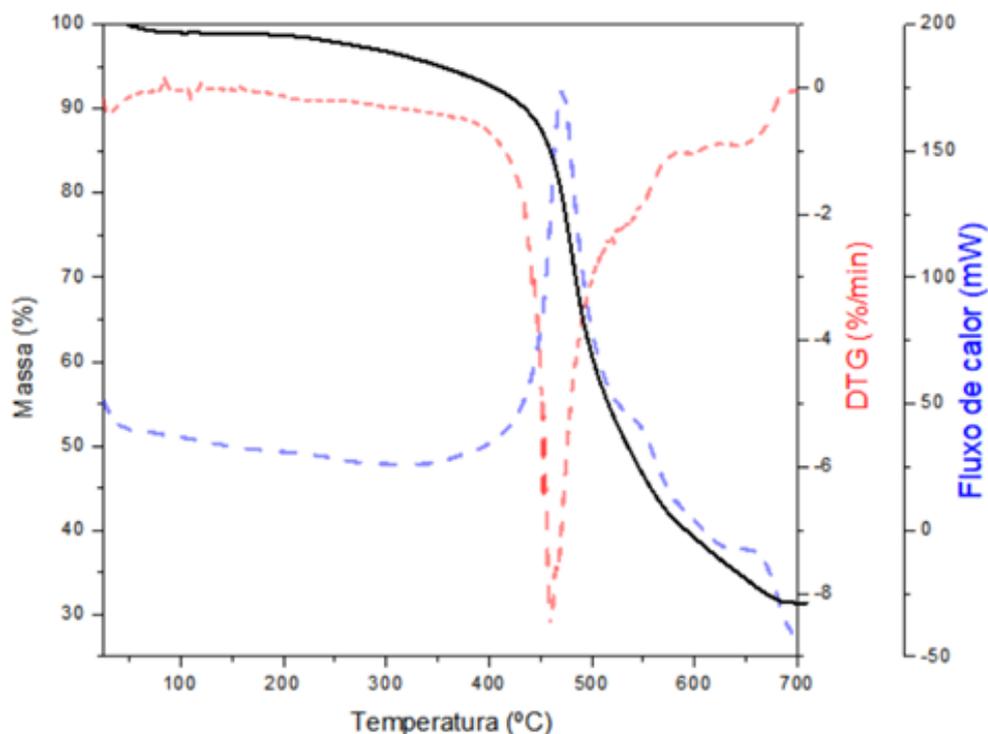
Figura 5.3 - Determinação do ponto de carga zero no ZIF-8.



A adsorção de cargas positivas será favorecida quando o pH for maior que o pH_{pcz} , enquanto que a adsorção de cargas negativas deverá ser otimizada a pH inferiores ao pH_{pcz} . O resultado encontrado assemelha-se a pH_{pcz} encontrados na literatura, em que pode-se observar valores equivalentes a $\text{pH}_{\text{pcz}}=9,5$, $\text{pH}_{\text{pcz}}=9,3$ e $\text{pH}_{\text{pcz}}=7,9$ determinados por (Jing et al. (2014), Li et al. (2014) e Hassan et al. (2020), respectivamente.

A Figura 5.4 apresenta os resultados da análise termogravimétrica para o adsorvente antes da adsorção. A curva termogravimétrica TG (linha preta) apresenta uma leve perda de massa até 450 °C, de cerca de 10%, seguida por uma decomposição elevada, aproximadamente de 60%, até 700 °C, quando, então, a amostra se estabiliza.

Figura 5.4 - Análise termogravimétrica do ZIF-8 antes da adsorção.



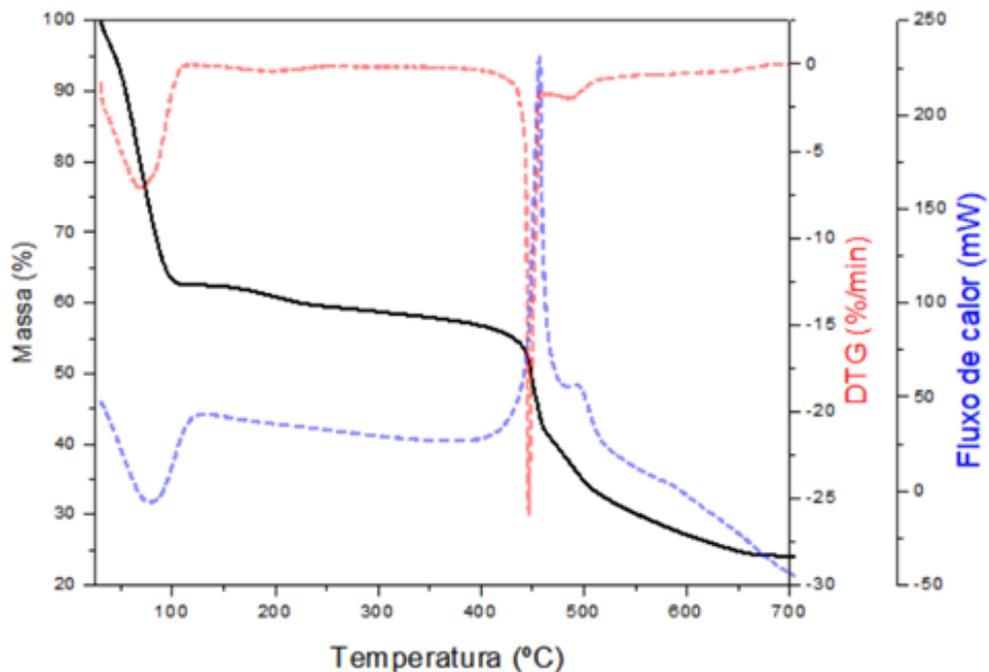
Em cerca de 450 °C, ocorre a eliminação de substâncias fisissorvidas nos poros e cavidades do ZIF-8 e a vaporização de eventuais espécies químicas que não reagiram (2-metilimidazol e metanol) durante a síntese. Por fim, entre 450 °C e 700 °C, a perda de massa se refere a decomposição final do ZIF-8 até o óxido de zinco (ZnO) que apresenta uma massa residual de 30%, de acordo com a massa final esperada de 36% de ZnO (GROSS, SHERMAN e VAJO, 2012). Neste estágio, ocorre a quebra das ligações imidazol na rede metal-orgânica e posterior decomposição das espécies orgânicas resultantes desta quebra (KAUR et al., 2017; GARCÍA-PALACÍN et al., 2020; DU et al., 2021). Portanto, a estabilidade térmica do ZIF-8 vai até cerca de 450 °C. Logo, temperaturas maiores que 450 °C destroem a estrutura do material.

A derivada da curva termogravimétrica (DTG) e a curva calorimétrica exploratória diferencial (DSC) (linhas vermelha e azul, respectivamente) apresentam basicamente uma banda, localizada no entorno de 450 °C, confirmando que a modificação estrutural acontece apenas a partir desta temperatura. Fatos ocorridos anteriormente são decorrentes apenas de volatilização de espécies não pertencentes à estrutura da ZIF-8. A curva DSC apresenta uma banda voltada para baixo devido à degradação do ligante orgânico e consequente colapso da

estrutura, sendo um processo exotérmico (KAUR et al., 2017; GARCÍA-PALACÍN et al., 2020; DU et al., 2021).

A Figura 5.5 apresenta os resultados da análise termogravimétrica (TG, DTG e DSC) para o adsorvente depois da adsorção, ou seja, com o óleo adsorvido ao ZIF-8. Os perfis são bastante semelhantes e a decomposição também cessa em torno de 700 °C, o que indica que a presença do adsorbato não interfere na estabilidade térmica do adsorvente.

Figura 5.5 - Análise termogravimétrica do ZIF-8 após a adsorção.



A curva TG (linha preta) após a adsorção indica uma perda de massa inicial de 40% até 100 °C, seguida por uma leve diminuição de massa (7%) até 450 °C e, posteriormente, uma decomposição de cerca de 30% até 700 °C. Comparando com a mesma curva da Figura 5.4, conclui-se que, praticamente, todo óleo foi eliminado nos primeiros 100 °C, afinal, após esta temperatura, o perfil termogravimétrico se assemelha bastante ao do adsorvente antes da adsorção. Analisando-se os percentuais, a Figura 5.4 mostra que o adsorvente puro perdeu ao todo, aproximadamente, 70% de sua massa. Na Figura 5.5 percebe-se uma perda de massa equivalente muito semelhante, de 60% (caiu de 63% para 25%).

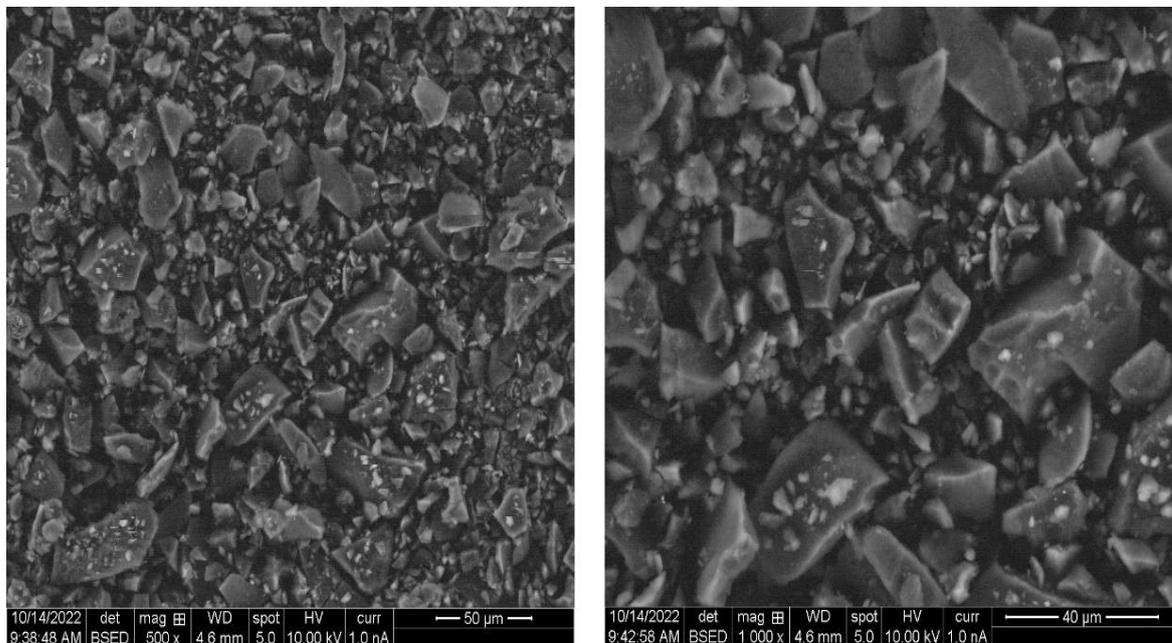
As curvas DTG e DSC das Figuras 5.4 e 5.5 se assemelham bastante, à exceção da presença de um vale no entorno de 100 °C. Este se refere a eliminação do óleo, afinal, este é removido até esta temperatura, conforme apresentado pela curva TG. Essa saída do adsorbato

é um processo endotérmico, pois a banda de DSC é voltada para cima, algo já esperado para a dessorção.

Entre 450 °C e 700 °C, como as curvas DSC apresentam sinais com intensidade semelhante (aproximadamente 150 mW sem adsorbato e 200 mW com adsorbato), reforça-se a ideia de que praticamente todo o óleo é liberado antes de 450 °C. Caso ainda existisse adsorbato retido, o salto energético seria muito maior.

A morfologia do ZIF-8 foi caracterizada com microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme mostrado nas Figuras 5.6a e 5.6b, com diferentes ampliações. Observa-se que, o material apresenta cristais com geometria indefinida e diferentes tamanhos, alternando-se em pequenos e grandes agregados e superfície ligeiramente disformes.

Figura 5.6 - MEV das amostras sintetizadas de ZIF-8.



(a)

(b)

Segundo Kaur et al. (2017) e Du et al. (2021), as partículas desta classe de material apresentam tamanho uniforme, formato hexagonal e uma nítida estrutura porosa com topologia do tipo sodalita. Este fato não pôde ser comprovado com as imagens da Figura 5.6, visto que foi verificada uma geometria indefinida. Entretanto, Avci et al. (2015) relataram a síntese de cristais de ZIF-8 com diferentes morfologias, como por exemplo, dodecaedro rômbo, dodecaedros rômnicos truncados, cúbicas, tetraédricas e com morfologia indefinida.

A adsorção de N₂ é uma técnica de caracterização dos materiais que fornece informações diretas sobre a área superficial e porosidade. Os valores dos parâmetros texturais

do ZIF-8 seguem apresentados na Tabela 5.4. Foi possível obter ZIF-8 com elevada área superficial e diâmetro médio de poro (28,8 nm) que o caracteriza como mesoporoso.

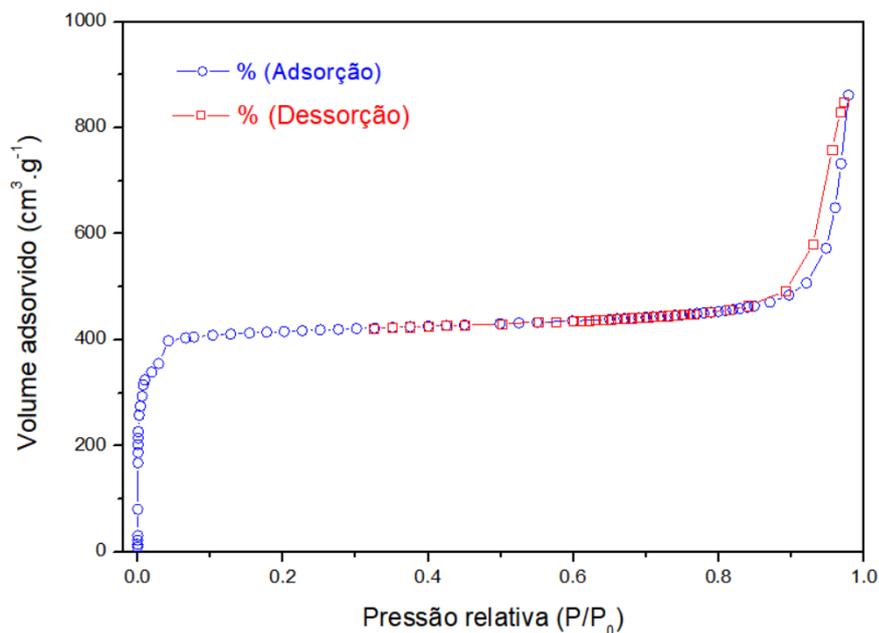
Tabela 5.4 - Parâmetros texturais da ZIF-8.

S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1558,1
S_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1421,7
S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	136,4
$V_{\text{total poros}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,733
$D_{\text{médio,poros}}$ (nm)	28,8

S_{BET} : área superficial específica total calculada pelo método de BET; S_{micro} : área total dos microporos; S_{ext} : área total externa, equivalente aos meso e macroporos; $V_{\text{total poros}}$: volume total dos poros; $D_{\text{médio poros}}$: diâmetro médio dos poros.

Os valores obtidos e apresentados na Tabela 5.4 estão de acordo com os estudos realizados por Shahmirzaee et al. (2019) e Anisi et al. (2021) que obtiveram o ZIF-8 com área superficial entre 1384,2 e 1672,8 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A Figura 5.7 apresenta o perfil das isotermas de adsorção de N_2 à 77 K apresentados pelo ZIF-8. O formato da isoterma, tipo I, côncava para baixo e atingindo a saturação em pressões relativas baixas, com superfície externa relativamente pequena. A isoterma do tipo I, também está associada a materiais com distribuições de tamanho de poros em uma faixa mais ampla, incluindo, possivelmente, mesoporos, conforme classificação da IUPAC (VIDAL et al. 2014; THOMMES et al, 2015).

Figura 5.7 - Isotermas de adsorção de N_2 do ZIF-8.

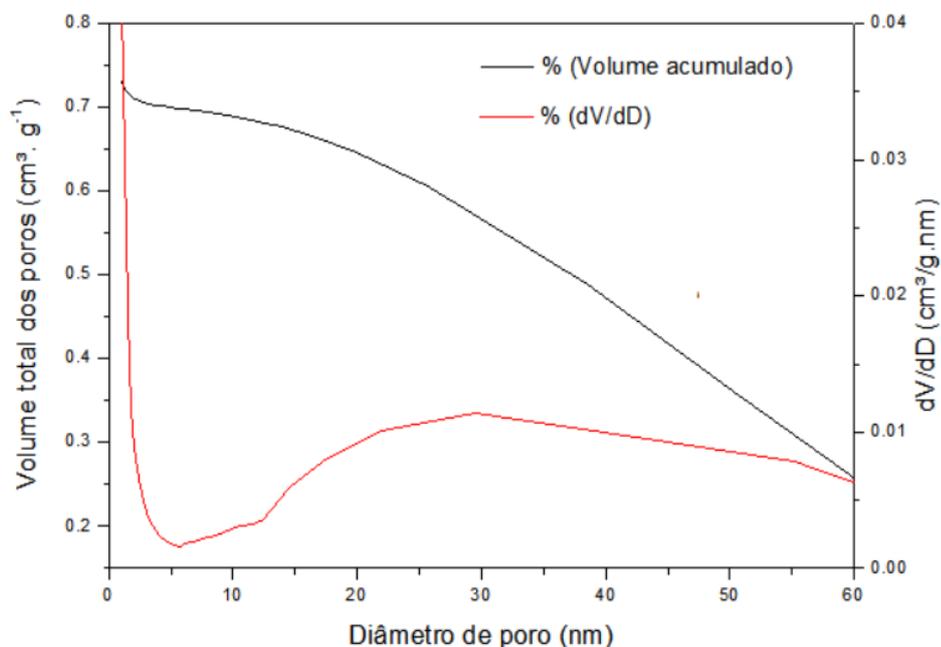


De fato, isso concorda com os valores de área total BET ($1558,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e área externa ($136,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) apresentados na Tabela 5.4. Afinal, a área externa não ultrapassa 10% da área total, indicando que praticamente toda área superficial do material está localizada na sua estrutura interna. O formato da isoterma é indicativo de um processo reversível, algo evidenciado na curva de dessorção, que liberou praticamente todo o N_2 adsorvido. A isoterma informa também a obtenção de uma monocamada em pressão relativa baixa (cerca de $P/P_0 = 0,05$), como reportado por Vidal et al. (2014) e Thommes et al. (2015) para este tipo de material.

O fenômeno de histerese apresentado pela ZIF-8 possui um formato do tipo 1 que está associado a materiais porosos com distribuição estreita de tamanho de poros, sendo mais comuns em sólidos mesoporosos (THOMMES et al., 2015; LATRACH et al., 2022).

A Figura 5.8 apresenta a curva de distribuição de diâmetro de poro (volume acumulado dos poros e volume incremental (dV/dD) *versus* diâmetro do poro, onde são preenchidas primeiramente os poros de maiores aberturas/diâmetros e depois os de menores diâmetros (da direita para a esquerda). Na medida que o ZIF-8 adsorve o N_2 , a curva de volume acumulado indica um crescimento contínuo do volume total dos poros com a diminuição do tamanho dos mesmos.

Figura 5.8 - Curva de distribuição do diâmetro de poros do ZIF-8.



Por outro lado, a curva derivada é mais informativa. Ela indica que nos poros com diâmetro entre 15 nm e 60 nm ocorre uma maior variação de volume. O máximo desta faixa fica justamente próximo ao diâmetro médio de poro reportado pelo teste de adsorção (Tabela 5.4). Portanto, infere-se que a estrutura da ZIF-8 obtida apresenta uma larga faixa de

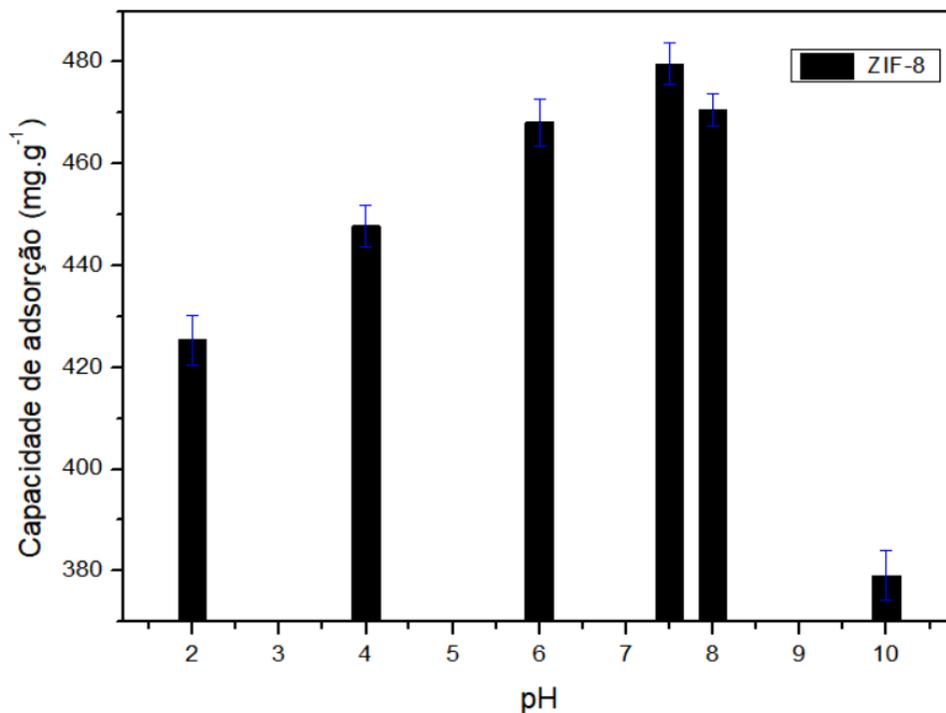
distribuição de tamanho, cujo valor médio é de cerca de 30 nm e que sua estrutura possui poros com abertura de, no máximo, 60 nm.

5.2 ESTUDO DA ADSORÇÃO

5.2.1 Influência do pH

Sabe-se que a interação entre o adsorbato e o ZIF-8 depende do pH, assim a investigação deste parâmetro foi feita na faixa 2–10 para conhecer o mecanismo entre eles, como mostra a Figura 5.9.

Figura 5.9 – Efeito do pH na adsorção do óleo usando ZIF-8 como adsorvente.



O resultado apresentado na Figura 5.9, revela que a capacidade de adsorção aumenta com o pH, com uma diminuição brusca em pH = 10, indicando que a adsorção, em condições mais alcalinas foi afetada negativamente. O valor do pH, considerado ótimo, neste estudo foi igual a 7,5. Pode-se destacar que o pH = 7,5 é o valor determinado ao preparar a solução de água produzida. Desta forma, não houve necessidade de fazer correções para se obter a faixa de pH ideal.

Como foi visto, o pH_{pcz} do ZIF-8 exibiu carga negativa a partir de pH igual a 9. Segundo Lin, Chen e Phattarapattamawong (2016), o óleo tende a apresentar pH_{pcz} negativo ao

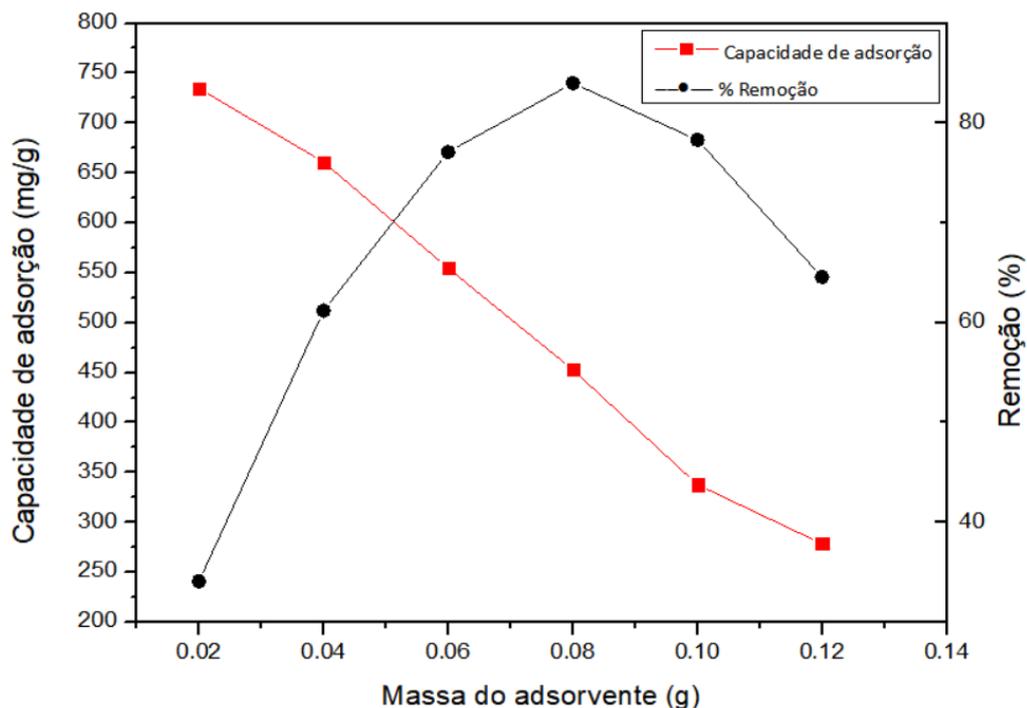
longo de toda escala de pH, tornando-se ainda mais negativo em condições alcalinas. Sendo assim, a repulsão eletrostática entre as cargas negativas ZIF-8 e as gotas de óleo em pH = 10 diminuíram o contato entre eles, diminuindo a capacidade de adsorção.

Mesmo com a repulsão eletrostática, ainda ocorreu adsorção entre o óleo e o ZIF-8, mostrando que existem outras afinidades entre os componentes do sistema. Assim, as interações hidrofóbicas entre o ZIF-8 e as cadeias de hidrocarbonetos do óleo podem promover a adsorção na superfície do adsorvente (LIN, CHEN e PHATTARAPATTAMAWONG, 2016).

5.2.2 Massa do adsorvente

A massa do adsorvente utilizada no processo de adsorção influencia na quantidade de óleo adsorvido, como mostra a Figura 5.10, com pH=7,5.

Figura 5.10 - Efeito da massa de ZIF-8 na adsorção do óleo.



O aumento da massa do adsorvente em concentração fixa (200 mg.L^{-1}) oferece mais sítios de adsorção disponíveis, ou seja, quanto maior a massa do adsorvente, maior será a massa do adsorbato que uma quantidade fixa de ZIF-8 pode adsorver. Entretanto, esse aumento faz com que os sítios de adsorção se sobreponham ou se agreguem e, conseqüentemente, ocorra uma diminuição na capacidade de adsorção. Observou-se que, a capacidade máxima de adsorção diminuiu de $734,7 \text{ mg.g}^{-1}$ para $278,67 \text{ mg.g}^{-1}$ e a porcentagem de remoção reduziu de

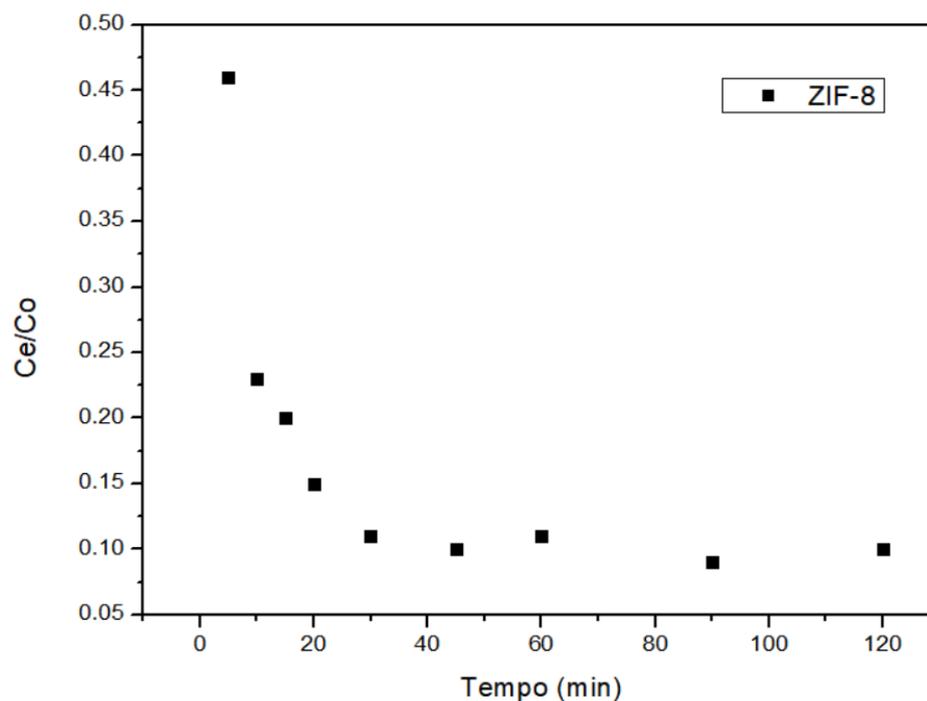
84% para 64,57% ao aumentar a massa do adsorvente de 0,08 g para 0,12 g. Desta forma, a quantidade de 0,08 g de ZIF-8 foi suficiente para atingir a adsorção máxima do óleo.

Em pequenas quantidades de adsorvente, todos os sítios ativos ficam totalmente disponíveis e a superfície do adsorvente é saturada mais rapidamente e com maior eficiência de adsorção (HASSAN et al., 2020). O aumento da massa do adsorvente, para valores acima de 0,08 g, não mostrou resultados eficientes para adsorção. Com isso, pode-se afirmar que a massa de 0,08 g é a capacidade de carga ideal para o adsorvente e adsorbato utilizado neste estudo.

5.2.3 Cinética de adsorção

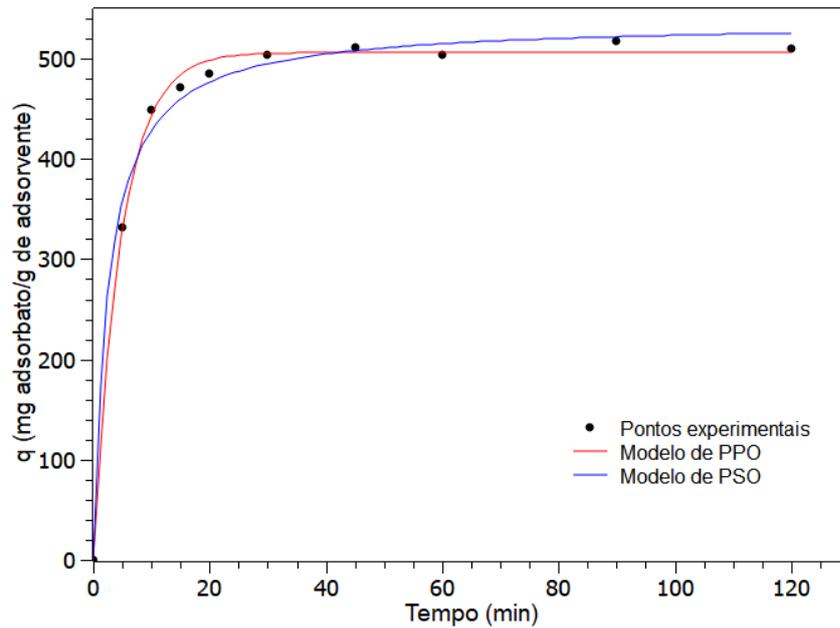
Avaliou-se o tempo de contato necessário para se atingir o equilíbrio, utilizando-se 0,08 g de ZIF-8 e o pH equivalente a 7,5. A Figura 5.11 apresenta o perfil temporal de evolução da eficiência de remoção do óleo.

Figura 5.11 – Evolução temporal da eficiência de remoção de óleo em ZIF-8.



Pode-se afirmar que, o equilíbrio foi atingido em torno de 30 minutos de experimento, afinal, em tempos superiores a este, a eficiência de remoção elevada se estabiliza em cerca de 90%. Os dados apresentados na Figura 5.11 foram analisados através dos modelos cinéticos de PPO e PSO (Equações 3.8 e 3.10, respectivamente, apresentados nos itens 3.6.1. e 3.6.2), gerando as curvas apresentadas na Figura 5.12.

Figura 5.12 - Regressão não-linear dos dados cinéticos aos modelos de PPO e PSO.



A curva mostrada na Figura 5.12 indica um comportamento favorável a adsorção com uma rapidez cinética, em que altas capacidades de adsorção foram obtidas inicialmente. Os resultados dos ajustes dos modelos aos dados são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Parâmetros estimados com a regressão não-linear.

Modelo de PPO	Modelo de PSO
$q_{e,cal} = 506,1358 \pm 3,3813 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$q_{e,cal} = 536,6114 \pm 8,2296 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$q_{e,exp} = 510,42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$q_{e,exp} = 510,42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$k_1 = 0,2070 \pm 0,0108 \text{ min}^{-1}$	$k_2 = 0,7252 \pm 0,0927 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
$R^2 = 0,9959$	$R^2 = 0,9932$

PPO = pseudo-primeira ordem; PPS = pseudo-segunda ordem

De acordo com os valores do coeficiente de regressão linear (R^2), ambos os modelos podem ser considerados como representativos do sistema em virtude da boa precisão apresentada pelos valores de R^2 superiores a 0,90. Entretanto, de acordo com a Tabela 5.5, é possível verificar a proximidade existente entre os valores de capacidade de adsorção obtidos experimentalmente ($q_{e,exp}$) e os valores de capacidade de adsorção obtidos do modelo ($q_{e,cal}$). Os resultados mostram valores mais próximo entre $q_{e,exp}$ e $q_{e,cal}$ para o modelo de PPO, quando comparados com o valor de $q_{e,cal}$ do modelo de PSO. Contribuindo assim, para a escolha do modelo de PPO como o mais representativo.

Os dados cinéticos, também foram ajustados através do modelo de difusão intrapartícula (DI) para investigar a transferência das moléculas de adsorbato das superfícies das partículas sólidas para os poros, conforme Equação (3.11). Os resultados seguem apresentados na Figura 5.13 e na Tabela 5.6.

Figura 5.13 - Regressão não-linear dos dados cinéticos ao modelo de difusão intrapartícula (DI).

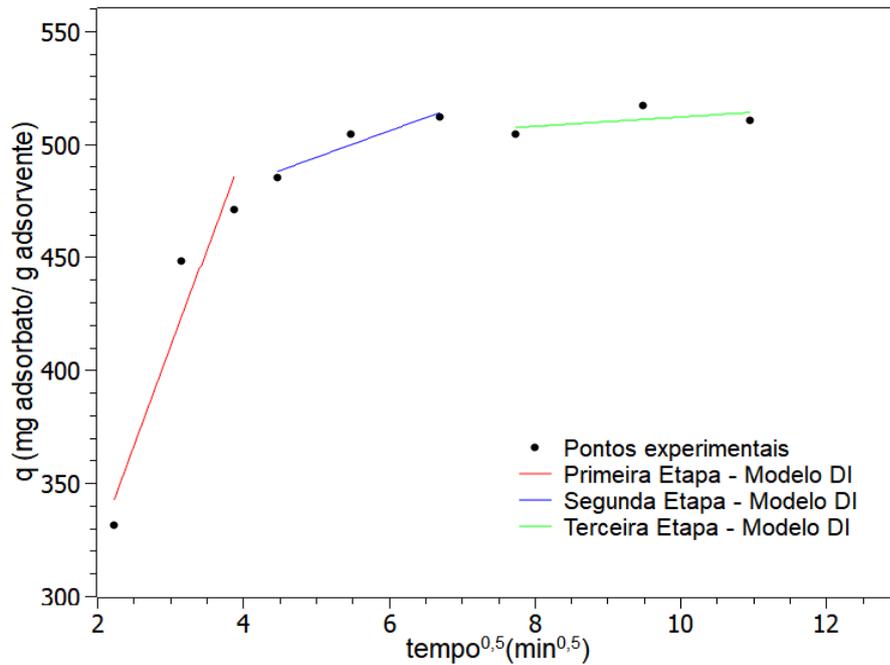


Tabela 5.6 - Parâmetros estimados com a regressão não-linear ao modelo de difusão intrapartícula (DI).

Modelo de DI	
Primeira Etapa (de 5 até 15 min)	$k_i = 87,4248 \pm 26,5797 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $C = 146,8184 \pm 84,0527 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $R^2 = 0,9153$
Segunda Etapa (de 20 até 45 min)	$k_i = 11,7020 \pm 3,7060 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $C = 435,4705 \pm 20,8549 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $R^2 = 0,9088$
Terceira Etapa (de 60 até 120 min)	$k_i = 2,0614 \pm 3,4489 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $C = 491,3045 \pm 32,7196 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $R^2 = 0,2632$

Desta forma, a Figura 5.13 apresenta multilinearidade, representada por três seções lineares, nenhuma das quais cruzou a origem, o que pode ser atribuído à ampla distribuição do tamanho dos poros do ZIF-8, o que causa diferenças na transferência de massa entre a primeira e a última etapa do processo. A presença de diferentes regiões e o desvio da origem indicam

que existem outros mecanismos ocorrendo simultaneamente. A primeira etapa da curva, correspondente a K_{i1} , apresenta uma inclinação acentuada, sendo atribuída à transferência de massa da fase líquida para a superfície do adsorvente (difusão no filme). A segunda etapa K_{i2} , representa uma adsorção gradual de óleo no ZIF-8, associada à difusão no poro. A última etapa do processo, representada por K_{i3} , está associada à difusão superficial, exibe uma linha quase paralela ao eixo x, indicando que o equilíbrio do processo foi alcançado (SRIVASTAVA MALL e MISHRA, 2006; ABDEL-GHANI, RAWASH e EL-CHAGHABY, 2016; ANDRADE et al., 2020).

Quando o gráfico qt vs $t^{1/2}$ tem uma relação linear e alguns dos estágios se cruzam com a origem, o processo é controlado apenas por difusão intrapartícula. No entanto, se os dados experimentais têm multilinearidade, o processo de adsorção é controlado por duas ou mais etapas ou uma combinação deles (ABDEL-GHANI, RAWASH e EL-CHAGHABY, 2016).

Ainda analisando os dados apresentados na Tabela 5.6, deve-se levar em consideração que valores mais altos da constante de difusão (k_i) mostra uma melhor adsorção, relacionada à afinidade entre o adsorbato e o adsorvente. Se a constante de k_i diminui de um estágio para outro, indica uma menor participação da difusão intrapartícula, apontando o papel de outros mecanismos (TAN e HAMEED, 2017). De acordo com a Tabela 5.6, a maior constante de difusão foi obtida na primeira etapa ($k_{i1} > k_{i2} > k_{i3}$), indicando uma maior proporção de adsorção, através da adsorção do óleo à superfície do ZIF-8 devido à abundância de sítios ativos via atração eletrostática e interações hidrofóbicas entre as gotículas do óleo e a superfície do ZIF-8. À medida que o processo continua, ocorre a saturação até atingir o equilíbrio na terceira etapa. Nesta última, sem mudanças consideráveis, a capacidade de adsorção de óleo ocorreu, provavelmente, devido ao maior tamanho das gotículas de óleo em comparação com o diâmetro dos poros do ZIF-8 (ANISI et al., 2021).

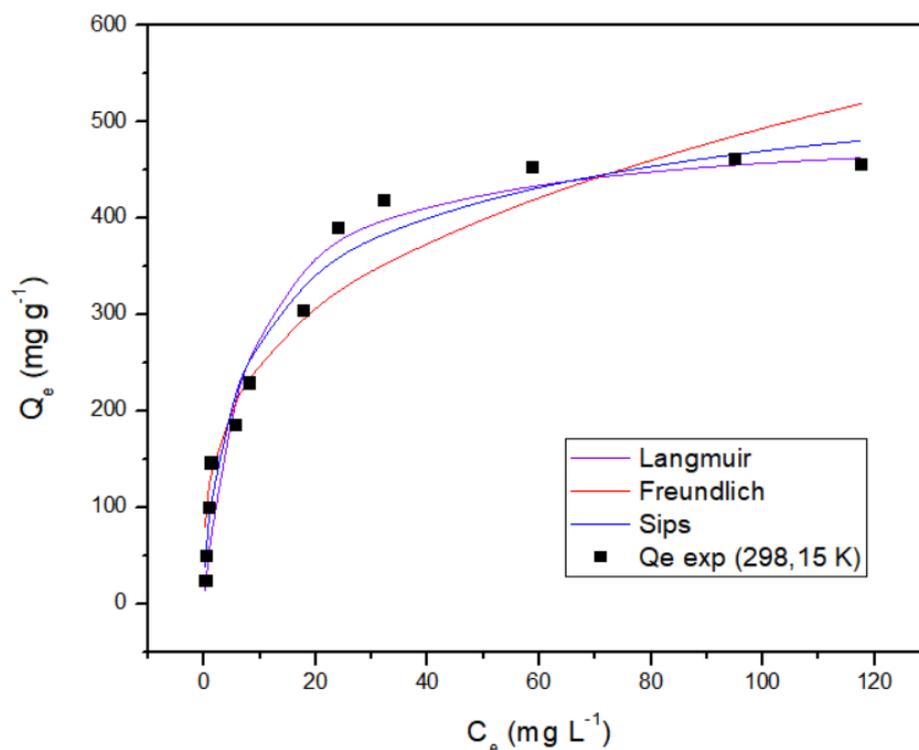
Seguindo a análise dos parâmetros dispostos na Tabela 5.6, a constante C está associada à espessura do filme que envolve o adsorvente e é um indicador da resistência à difusão do filme. Quanto maior o valor de C , maior a resistência gerada pelo filme à difusão do óleo em direção ao ZIF-8, dando importância ao mecanismo de difusão no filme. Observa-se que, este parâmetro aumenta ao longo das etapas e com a concentração, indicando uma maior resistência à difusão no filme ao longo do processo. A multilinearidade apresentada pelo modelo de difusão intrapartícula, indica que o processo de adsorção do óleo no ZIF-8 é controlado por mais de um mecanismo, correspondentes a difusão no filme na primeira etapas, difusão nos poros na segunda etapa e adsorção superficial no último estágio.

5.2.4 Equilíbrio de adsorção

Para analisar o equilíbrio de adsorção, realizou-se experimentos em uma mesma temperatura (28 °C), com uma mesma massa de adsorvente (0,08 g) e com um mesmo volume (0,2 L), nos quais variou-se apenas a concentração inicial da solução de adsorbato (10, 20, 40, 60, 80, 100, 140, 180, 200, 240, 280 e 300 mg.L⁻¹) e coletou-se pontos ao final de um tempo determinado tempo (60 min) para garantir que o equilíbrio de adsorção já tenha sido atingido. Assim, é de fundamental interesse obter a isoterma de adsorção, afim de permitir uma interpretação sobre o mecanismo do processo, descrevendo as características superficiais do material, a afinidade do adsorvente pelo adsorbato e as interações existentes entre ambos (FOO e HAMEED, 2010).

Depois de realizado o estudo cinético e determinado o tempo no qual se atinge a maior capacidade de adsorção do ZIF-8, foi realizado o estudo das isotermas de adsorção. Os resultados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio de adsorção do óleo foram ajustados, mediante regressão não linear, aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Os resultados são apresentados na Figura 5.14 e na Tabela 5.7.

Figura 5.14 - Representação do ajuste não-linear dos modelos de equilíbrio.



A partir da Tabela 5.7, verificou-se que o modelo de Sips apresenta um melhor ajuste não-linear, corroborado pelo valor de R^2 . A isoterma de Sips é uma combinação das expressões de Langmuir e Freundlich que prevê a adsorção em sistemas heterogêneos.

Tabela 5.7 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio.

Isotermas	Parâmetros	
Langmuir	Q_{max} (mg.g ⁻¹)	491,10
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,1391
	R_L	0,0347
	R^2	0,9778
Freundlich	K_F [(mg.g ⁻¹). (L. mg ⁻¹) ^{1/n}]	127,41
	1/n	0,2946
	R^2	0,9657
Sips	Q_m (mg.g ⁻¹)	586,434
	K_s (L.mg ⁻¹)	0,1957
	n	1,5152
	1/n	0,660
	R^2	0,9875

Ao contrário de Langmuir, o modelo de Sips considerou que os sítios de adsorção não são energeticamente homogêneos, propondo também um método que permite calcular a distribuição das energias de adsorção dos sítios de uma superfície adsorvente. A aproximação do coeficiente (1/n) à unidade conduz à equação generalizada de Langmuir, enquanto para o sentido contrário, a equação se reduz à equação generalizada de Freundlich (SIPS, 1948).

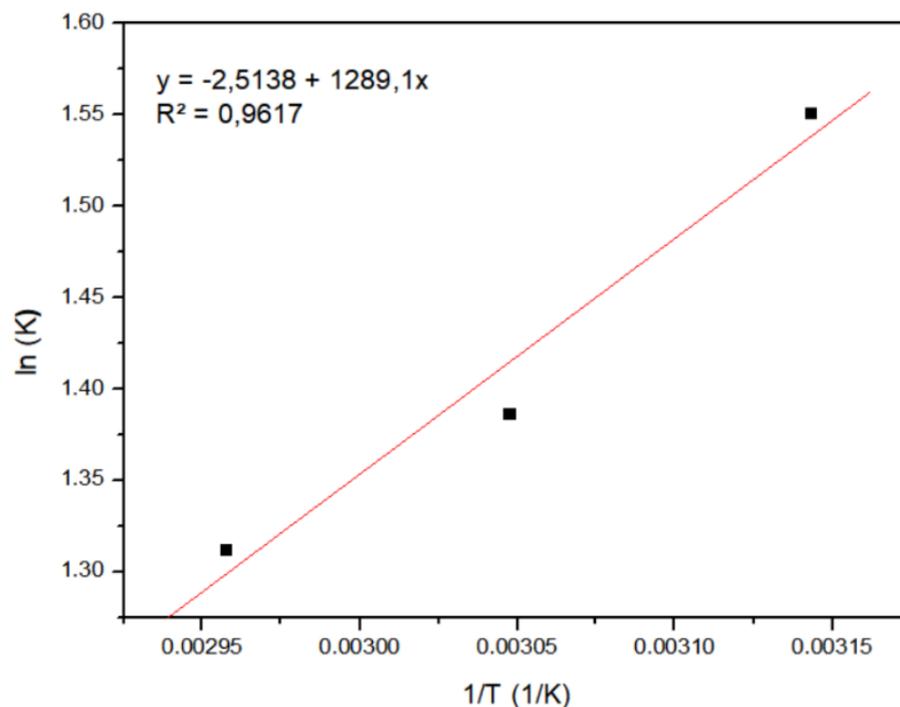
De acordo com o valor do coeficiente (1/n), do modelo de Sips, apresentado na Tabela 5.8, pode-se verificar que a adsorção ocorre em sistemas heterogêneos. O valor de (1/n) igual a 0,660 significa que 66% dos sítios de adsorção tem a mesma energia, 34% restantes possuem energias diferentes. Devido o valor de (n) esta próximo a 1, caracteriza-se que as interações entre as moléculas do adsorbato e o adsorvente são relativamente fracas (Debrassi et al., 2011). Além disso, destaca-se que o valor de (1/n) apresenta uma leve tendência a se aproximar de 1, indicando uma maior aproximação ao modelo de Langmuir. Isto, pode ser comprovado, ao analisar os ajustes não-lineares, onde verifica-se que o modelo de Langmuir se apresenta melhor ajustado que o modelo de Freundlich.

Outro parâmetro que corrobora com a tendência da aproximação ao modelo de Langmuir é o valor da capacidade máxima de adsorção (Q_{\max}) igual a $491,10 \text{ mg.g}^{-1}$, que aproximou-se com maior precisão ao valor obtido experimentalmente de $462,8 \text{ mg.g}^{-1}$. Desta forma, o valor do fator de separação (R_L) entre 0 e 1 indica que o processo de adsorção é favorável.

5.2.5 Estudo termodinâmico

A partir do estudo termodinâmico do óleo em ZIF-8, foi possível verificar a influência da temperatura no processo de adsorção e perceber o tipo de interação existente entre o adsorbato e o adsorvente. Os valores de ΔH° e ΔS° foram determinados através da inclinação e da intersecção da reta do gráfico de $\ln K_a$ em função de $1/T$, representado na Figura 5.15.

Figura 5.15 – Plot de Van't Hoff para o processo de adsorção do óleo no ZIF-8.



Os resultados dos parâmetros termodinâmicos podem ser observados na Tabela 5.8. O valor negativo de ΔH° , indica que a adsorção do óleo pelo ZIF-8 é um processo exotérmico. Por isso, a capacidade de adsorção é comprometida em temperaturas mais elevadas. O valor de ΔH° menor que $20,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ mostra que a adsorção é de natureza física (BEN-ALI et al., 2017).

Tabela 5.8 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do óleo em ZIF-8.

Temp. (°C)	Temp. (K)	K_a	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.(mol.K) ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)
45	318,15	4,7182	- 4,104	- 20,9	- 10,717
55	328,15	4,0026	- 3,784		
65	338,15	3,7159	- 3,690		

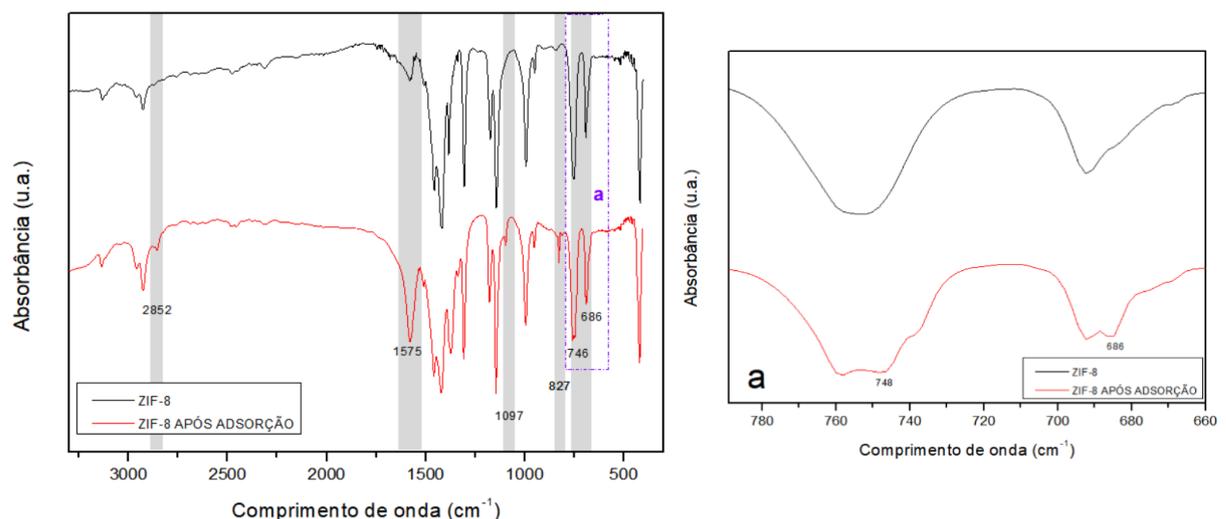
Os valores de ΔG° negativos indicam que o processo de adsorção é espontâneo, fato evidenciado durante os experimentos. Onde, o aumento da temperatura, gerou o acréscimo da energia livre de Gibbs, indicando que o processo é favorecido por temperaturas menores (BEN-ALI et al., 2017).

A variação da entropia padrão (ΔS°) negativa não contradiz nenhum postulado termodinâmico, afinal, analisando o processo de adsorção, as moléculas de adsorbato estavam livres na fase fluida e depois passaram a estar retidas na superfície do adsorvente. Ou seja, ocorreu diminuição dos graus de liberdade do sistema e, portanto, espera-se uma diminuição na entropia, devido a uma menor desordem do sistema (ANISI et al., 2021).

5.2.6 FTIR do ZIF-8 após adsorção

A Figura 5.16 mostra o espectro do ZIF-8 obtido experimentalmente antes e depois da adsorção do óleo. É possível observar, que não ocorreram modificações expressivas ao comparar os espectros de modo geral. Porém, é perceptível o surgimento de algumas bandas adicionais após a adsorção.

Figura 5.16 - Espectro de infravermelho do ZIF-8 antes e depois da adsorção. (a) FTIR do ZIF-8 antes e depois da adsorção na região de 800-660cm⁻¹.



Os picos adicionais foram detectados em 2852 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} , 827 cm^{-1} , 748 cm^{-1} e 686 cm^{-1} . O sinal em torno de 2850 cm^{-1} é atribuído ao alongamento simétrico do metileno. A elevação da intensidade em 1575 cm^{-1} , após a adsorção, está relacionado ao aumento do teor de compostos aromáticos. Embora esse sinal seja identificada pela flexão do plano de N-H em amidas secundárias, a vibração de aromáticos tem uma contribuição ainda maior (ASEMANI e RABBANI, 2020).

As flexões no plano C-H de aromáticos, geralmente, ocorrem como sinais de fraca a média intensidade na região de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, e, neste estudo, ocorreu em 1097 cm^{-1} . A vibração C-H de anéis aromáticos fora do plano de flexão é o principal contribuinte da região entre $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. A frequência dos picos ($900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) é útil para determinar o número de substituições nos benzenos, onde em $830 \pm 30\text{ cm}^{-1}$ representa anéis aromáticos com hidrogênio adjacente isolado tetra-substituídos (PERMANYER et al., 2002; KÖK, VARFOLOMEEV e NURGALIEV, 2017; AHMAD, 2018; ASEMANIR e ABBANI, 2020).

Para uma melhor visualização dos picos que surgiram na região entre $800\text{-}660\text{ cm}^{-1}$, a Figura 5.16a, mostra com maior nitidez o espectro de infravermelho do ZIF-8 antes e depois da adsorção. As bandas próximas de 740 cm^{-1} correspondem a anéis aromáticos di-substituídos, e, por fim, em 690 cm^{-1} representa a curvatura C-C do anel aromático (PERMANYER et al., 2002; KÖK, VARFOLOMEEV e NURGALIEV, 2017; AHMAD, 2018; ASEMANI; RABBANI, 2020).

Desta forma, a presença de grupos apolares do ZIF-8 e o surgimento de novos picos após a adsorção caracterizados pelos grupos de hidrocarbonetos provenientes do óleo, mostra que o processo adsorptivo ocorre através de interações hidrofóbicas. Logo, os principais grupos envolvidos no processo de adsorção do óleo cru no ZIF-8 são o C-H e C=N que estabelecem interações fracas do tipo Van der Waals, o qual está associado a um processo de adsorção física que permite a regeneração e reutilização do adsorvente.

O óleo cru é um material composto por vários hidrocarbonetos, incluindo parafinas, olefinas, naftenos, compostos aromáticos e organometálicos. Os principais grupos de compostos presentes no petróleo apresentam cadeia linear, saturada, cíclicos, aromáticos e compostos de enxofre (AHMAD, 2018). Logo, é possível comprovar a adsorção do óleo por meio dos picos que surgiram no espectro após a adsorção, as quais são caracterizadas pelas vibrações desses grupos orgânicos

5.2.7 Mecanismo de adsorção

O estudo do mecanismo de adsorção tem por finalidade elucidar o fato do ponto de vista microscópico, assim possibilitando que otimizações pontuais possam ser realizadas no intuito de melhorar o rendimento do processo. Segundo Hu e Zhang (2019), o simples fato de um modelo adsorptivo ajustar-se bem aos dados experimentais não é suficiente para afirmar que o mecanismo de adsorção seja o mesmo que fundamenta o modelo. É necessário fazer uma análise conjunta com técnicas analíticas, a exemplo do FTIR, DRX, TG, como também, estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos.

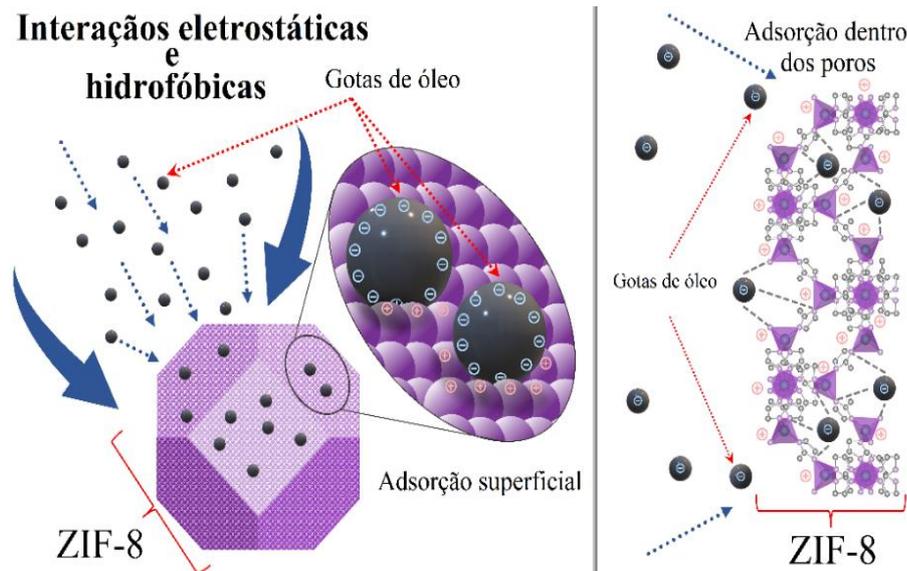
O estudo cinético de adsorção apresentado no tópico 5.2.4 indica que o modelo de PPO é mais representativo que o modelo de PSO. O modelo de PPO é fundamentado em alguns preceitos, dentre eles aquele que diz que não ocorre interação entre as moléculas de adsorbato após adsorvidas e que não há a formação de multicamadas (LARGITTE e PASQUIER, 2016). Além disso, ele é bastante adequado para processos baseados em interações fracas entre o adsorvente e as moléculas de adsorbato, com força de ligação da ordem de Van der Waals e baixo calor de adsorção (FEBRIANTO et al., 2009).

De fato, as moléculas do adsorbato são apolares em virtude de sua constituição, afinal, trata-se de hidrocarbonetos. Portanto, não deve existir interação entre elas mesmo após adsorvidas, embora exista atração eletrostática entre as gotículas do óleo e a superfície do ZIF-8 (LIN et al., 2016; ANISI et al., 2021). Este fato está intimamente ligado a formação de apenas uma monocamada, afinal, já que as moléculas não interagem entre si, a possibilidade de formação de múltiplas camadas é reduzida.

O estudo indicou que o modelo de Sips é o mais representativo que indica a adsorção em sistemas heterogêneos (FEBRIANTO et al., 2009). De fato, a composição molecular do óleo prevê hidrocarbonetos em uma faixa de pesos moleculares e tamanhos variados, como também a variação da dimensão dos poros do ZIF-8. Além disso, este modelo indica sítios adsorptivos energeticamente não homogêneos. Destaca-se que, o valor de $(1/n)$, do modelo de Sips, próximo a 1, indica uma maior aproximação ao modelo de Langmuir. Logo, o valor do fator de separação (R_L) entre 0 e 1 indica que o processo de adsorção é favorável.

Os valores de energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) negativos, apresentados no estudo termodinâmico de adsorção, indicam que o processo de adsorção é espontâneo. Como seu valor é menor que 20 kJ.mol^{-1} , conclui-se que o processo de adsorção é predominantemente físico. Observou-se que, o aumento da temperatura, gerou o acréscimo da energia livre de Gibbs, indicando que o processo é favorecido por temperaturas menores (DAVIS, 2003; FEBRIANTO et al., 2009). A Figura 5.17 ajuda a compreender este mecanismo.

Figura 5.17- Mecanismo de adsorção do óleo no ZIF-8.



De acordo com os resultados do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do ZIF-8, no pH que se realizou o estudo de adsorção ($\text{pH} = 7,5$), o adsorvente apresenta uma superfície carregada positivamente. Segundo Lin, Chen e Phattarapattamawong (2016), o óleo tende a apresentar pH_{pcz} negativo ao longo de toda escala de pH, tornando-se ainda mais negativo em condições alcalinas. Logo, o processo adsorptivo entre o adsorvente e o adsorbato ocorre por meio da atração eletrostática, resultante da diferença de cargas entre os componentes do sistema.

Verificou-se, também, que mesmo em pH maior que o ponto de carga zero ($\text{pH} > 8,5$), onde a superfície do ZIF-8 apresenta-se carregada negativamente, ocorre adsorção, evidenciando outras afinidades entre o óleo e o adsorvente. Segundo Abbasi et al. (2017), o ZIF-8 possui estrutura hidrofóbica, já que os ligantes orgânicos imidazolato (Im) não apresentam funcionalidades hidrofílicas. Assim, as interações hidrofóbicas entre o ZIF-8 e as cadeias de hidrocarbonetos do óleo promovem a adsorção na superfície do adsorvente.

A análise dos espectros de FTIR da ZIF-8 obtidos antes e depois da adsorção do óleo mostra o surgimento de picos adicionais característicos dos hidrocarbonetos, onde, os principais grupos envolvidos no processo são o C-H e C=N, que estabelecem interações fracas do tipo Van der Waals. Caso ocorresse uma quimissorção, os sinais de ligação características do ZIF-8 sofreriam modificações visíveis na posição e na intensidade (NASCIMENTO, PEDROSA e SOUZA, 2021).

6 CONCLUSÃO

Com o objetivo de estudar o processo de adsorção do óleo cru presente na água produzida sintética utilizando o ZIF-8 como adsorvente, verificaram-se as seguintes conclusões:

- O método solvotérmico permitiu a obtenção da ZIF-8 em sua forma pó com fase bem definida e livre de fases secundária, apresentando alta área superficial de $1558,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, diâmetro médio de poros igual a $28,8 \text{ nm}$ e estabilidade térmica até $400 \text{ }^\circ\text{C}$.
- A maior capacidade de adsorção do ZIF-8 ocorreu em pH 7,5 valor do pH da solução utilizada nos experimentos, não havendo, com isso, necessidade de ajustar o pH das soluções, o que é desejável para possíveis aplicações em grande escala. A massa de ZIF-8 igual a $0,08 \text{ g}$ foi considerada ótima para adsorção de óleo em concentração de 200 mg.L^{-1} , nessas condições, o ZIF-8 apresentou capacidade de adsorção igual a $452,9 \text{ mg.g}^{-1}$ e porcentagem de remoção igual a 84% .
- Foi verificada uma rápida cinética de adsorção, atingindo o equilíbrio em torno de 30 minutos, em que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PPO) apresentou o melhor ajuste. O ajuste ao modelo de difusão intrapartícula, mostrou que o processo de adsorção do óleo no ZIF-8 é controlado por mais de um mecanismo, correspondentes a difusão no filme, difusão nos poros e adsorção superficial.
- Foi possível obter bons ajustes dos modelos não-lineares de isothermas, e verificou-se que a adsorção ocorre em sistema heterogêneo, devido ao melhor ajuste a isoterma de Sips.
- O estudo termodinâmico mostrou que o processo de adsorção é espontâneo e exotérmico, tratando-se de uma fisissorção. Assim, o ZIF-8 apresentou propriedades que possibilita seu uso na adsorção de óleo, onde as interações entre o adsorbato e adsorvente ocorre através de interações eletrostáticas e hidrofóbicas.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, A. J.; GZAR, H. A.; RAHI, M. N. Oilfield-produced water characteristics and treatment technologies: a mini review. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1058, n. 1, p. 012063, 2021. DOI: [10.1088/1757-899X/1058/1/012063](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1058/1/012063)
- ABBASI, Z.; SHAMSAEI E.; FANG X-Y; LADEWIG B.; WANG H. Simple fabrication of zeolitic imidazolate framework ZIF-8/polymer composite beads by phase inversion method for efficient oil sorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 493, p. 150–161, 2017. DOI: [10.1016/j.jcis.2017.01.006](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.006)
- ABDEL-GHANI, N. T.; RAWASH, E. S. A.; EL-CHAGHABY, G. A. Equilibrium and kinetic study for the adsorption of p-nitrophenol from wastewater using olive cake based activated carbon. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 2, n. 1, p. 11–18, 2016. DOI: <https://doi.org/10.7508/gjesm.2016.01.002>
- ABDELHAMEED, R. M.; HOSSAM, E. E.; ROCHA, J.; SILVA, A.M.S. Cu-BTC metal-organic framework natural fabric composites for fuel purification. **Fuel Processing Technology**, v. 159, p. 306–312, 2017. DOI: [10.1016/j.fuproc.2017.02.001](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.02.001)
- ABORAIA, A. M.; DARWISH, A. A. A.; POLYAKOV, V.; EROFEEVA, E.; BUTOVA, V.; ZAHNAN, H. Y.; EL-REHIM, A. F. ABD; ALGARNI, H.; YAHIA, I. S.; SOLDATOV, A.V. Structural characterization and optical properties of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) for solid-state electronics applications. **Optical Materials**, v. 100, n. December 2019, p. 109648, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109648>
- ADEOLA, A. O.; FORBES, P. B. C. Advances in water treatment technologies for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons: Existing concepts, emerging trends, and future prospects. **Water Environment Research**, v. 93, n. 3, p. 343–359, 2021. DOI: [10.1002/wer.1420](https://doi.org/10.1002/wer.1420)
- AHMAD I; SOHAIL, S. M. KHAN, H.; AHMAD, W. Characterization of Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Petroleum & Petrochemical Engineering Journal**, v. 2, n. 1, p. 1–7, 2018. <https://medwinpublishers.com/PPEJ/PPEJ16000148.pdf>
- AHMED, M. J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, 50, 1-10. 2017. DOI: [10.1016/j.etap.2017.01.004](https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.01.004)
- ALI, A.; CHIANG, Y. W.; SANTOS, R. M. X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. **Minerals**, v. 12, n. 2, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/min12020205>
- ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 10, sup. 2, p. S3381-S3393, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>
- ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012. DOI: [10.3390/ma5122874](https://doi.org/10.3390/ma5122874)

ANIFAH, E. M.; ARIANI, I. K.; HAYATI, R. N.; NUGRAHA, S. A. Adsorption of Oil and Grease in Wastewater using Activated Carbon Derived from Sewage Sludge. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 1098, n. 1, 2022. DOI: [10.1088/1755-1315/1098/1/012043](https://doi.org/10.1088/1755-1315/1098/1/012043)

AMARANTE, S. F.; RAMOS, A.L.D.; FREIRE, M.A.; MENDES, S.T.S.L. Síntese e Caracterização de Redes Metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF-67. **Scientia Plena**, v. 12, n. 5, p. 1–9, 2016. DOI: <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2016.054201>

ANDRADE, C. A.; ZAMBRANO-INTRIAGO, L.A.; OLIVEIRA, N.; VIEIRA, J. Adsorption Behavior and Mechanism of Oxytetracycline on Rice Husk Ash: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamics of the Process. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 3, 2020. DOI: [10.1007/s11270-020-04473-6](https://doi.org/10.1007/s11270-020-04473-6)

ANISI, M.; GHOREYSHI, A. S.; MEHRVARZ; RAHIMPOUR, A. Synthesize optimization, characterization, and application of ZIF-8 adsorbent for elimination of olive oil from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 10, p. 12725–12739, 2021. DOI: [10.1007/s11356-020-11283-0](https://doi.org/10.1007/s11356-020-11283-0)

ASEMANI, M.; RABBANI, A. R. Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltene: Curve resolve of overlapping bands. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 185, n. October 2019, p. 106618, 2020. DOI: [10.1016/j.petrol.2019.106618](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106618)

ASOF, M.; RACHMAN, S. A.; NURMAWI, W. A.; RAMAYANTI, C. Recovery of H₂SO₄ from spent acid waste using bentonite adsorbent. **MATEC Web of Conferences**, v. 101, 2017. DOI: [10.1051/mateconf/201710102007](https://doi.org/10.1051/mateconf/201710102007)

AURICH, A.; HOFMANN, J.; OLTROGGE, R.; WECKS, M.; GLÄSER, R.; BLÖMER, L.; MAUERSBERGER, S.; MÜLLER, R.A.; SICKER, D.; GIANNIS, A. Improved Isolation of Microbiologically Produced (2R,3S)-Isocitric Acid by Adsorption on Activated Carbon and Recovery with Methanol. **Organic Process Research and Development**, v. 21, n. 6, p. 866–870, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00090>

AVCI, C.; SORIANO, J. A.; SÁNCHEZ, A. C.; GUILLERM, V.; CARBONELL, C. Post-Synthetic Anisotropic Wet-Chemical Etching of Colloidal Sodalite ZIF Crystals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, p.14417-14421, 2015. DOI: [10.1002/anie.201507588](https://doi.org/10.1002/anie.201507588)

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>

BARBOSA, A. M. D. A.; NAVONI, J. A.; TAVARES, J. L. Caracterização e análise do potencial da água produzida como alternativa para reúso. **Holos**, v. 8, p. 1–15, 2019. DOI: <https://doi.org/10.15628/holos.2019.9200>

BÁRCIA, P. S.; GUIMARÃES, D.; MENDES, P. A. P.; SILVA, J. A. C.; GUILHERM, V.; CHEVREAU, H.; SERRE, C.; RODRIGUES, A. E. Reverse shape selectivity in the adsorption of hexane and xylene isomers in MOF UiO-66. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 139, n. 1–3, p. 67–73, 2011. DOI: [10.1016/j.micromeso.2010.10.019](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.019)

BARROS, A. C. R. **Avaliação e Caracterização dos adsorventes carvão ativado e argila bentonita na remoção do inibidor fermentativo furfural**. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

BARTHLOTT, W. MOOSMANN, M.; NOLL, I.; AKDERE, M.; WAGNER, J.; ROLING, N.; KOEPCHEN-THOMA, L.; AZAD, M. A. K.; KLOPP, K.; GRIES, T.; MAIL, M. Adsorption and superficial transport of oil on biological and bionic superhydrophobic surfaces: A novel technique for oil-water separation. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 378, n. 2167, 2020. DOI: [10.1098/rsta.2019.0447](https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0447)

BEAMISH-COOK, J.; SHANKLAND, K.; MURRAY, C. A.; VAQUEIRO, P. Insights into the Mechanochemical Synthesis of MOF-74. **Crystal Growth and Design**, v. 21, n. 5, p. 3047–3055, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00213>

BEN-ALI, S.; JAOUALI, I.; SOUISSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3809-3821, 2017. DOI: [10.1016/j.jclepro.2016.10.081](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.081)

BERGAOUI, M.; KHALFAOUI, M.; AWADALLAH, A.; AL-MUHTASEB, S. A review of the features and applications of ZIF-8 and its derivatives for separating CO₂ and isomers of C₃- and C₄- hydrocarbons. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 96, n. October, p. 104289, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104289>

BERGER, A. H.; BHOWN, A. S. Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. **Energy Procedia**, v. 4, p. 562–567, 2011. DOI: [10.1016/j.egypro.2011.01.089](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.089)

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

BHATTACHARYA, A. et al. Studies on the photodegradation of carbofuran. **Chemosphere**, v. 29, n. 2, p. 155–162, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)90098-1](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90098-1)

BRASIL. Casa Civil. Lei Nº 9.433, de 8 de Janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, D.F. 08 de janeiro de 1997.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n 357, 18 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, D.F. 17 de março de 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n 393, 8 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, D.F. 08 de agosto de 2007.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n 430, 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, D.F. 13 de maio de 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TAYLOR, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**. 60, 309-319, 1938. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>

BULL, O. S.; BULL, I.; AMADI, G. K.; ODU, C. O.; OKPA, E. A Review on Metal-Organic Frameworks (MOFS), Synthesis , Activation , Characterisation , and Application. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 38, n 3, p. 490-516, 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/380301>

CHANG, P. H.; LEE, Y. T.; PENG, C. H. Synthesis and characterization of hybrid metal zeolitic imidazolate framework membrane for efficient h₂ /co₂ gas separation. **Materials**, v. 13, n. 21, p. 1–15, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13215009>

CHEN, B.; YANG, Z.; ZHU, Y.; XIA, Y. Zeolitic imidazolate framework materials: Recent progress in synthesis and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 40, p. 16811–16831, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA02984D>

COSTA, T. C.; HENDGES, L. T.; TEMOCHKO, B.; MAZUR, L. P.; MARINHO, B. A.; WESCHENFELDER, S. E.; FLORIDO, P. L.; SILVA, A.; SOUZA, A. A. U.; SELENE, M.A.; SOUZA, G. U. Evaluation of the technical and environmental feasibility of adsorption process to remove water soluble organics from produced water: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 208, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109360>

CRAVILLON, J.; MÜNZER, S.; LOHMEIER, S-J.; FELDHOFF, A.; HUBER, K.; WIEBCKE, M. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 8, p. 1410–1412, 2009. DOI: [10.1021/CM900166H](https://doi.org/10.1021/CM900166H)

CRAVILLON, J.; SCHRÖDER, C. A.; BUX, H.; ROTHKIRCH, A.; CARO, J.; WIEBCKE, M. Formate modulated solvothermal synthesis of ZIF-8 investigated using time-resolved in situ X-ray diffraction and scanning electron microscopy. **CrystEngComm**, v. 14, n. 2, p. 492–498, 2012. DOI: [10.1039/C1CE06002C](https://doi.org/10.1039/C1CE06002C)

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

DA̧BROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**. v. 37, n. 18, p. 4311-4330, 2003. DOI: [10.1016/S0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00293-8)

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho Congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000500007>

DU, P. D.; HIEU, N. T.; THIEN, T. V. Ultrasound-assisted rapid ZIF-8 synthesis, porous ZnO preparation by heating ZIF-8, and their photocatalytic activity. **Journal of Nanomaterials**. Special Edition. p. 1-12, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1155/2021/9988998>

EL-BAZ, A. HENDY, I. A.; DOHDOH, A. M.; SROUR, M. I. Adsorption technique for pollutants removal; current new trends and future challenges – A Review. **Egyptian Journal for Engineering Sciences and Technology**, v. 32, n. 1, p. 1–24, 2020. DOI: [10.21608/eijest.2020.45536.1015](https://doi.org/10.21608/eijest.2020.45536.1015)

ERSALI, S.; HADADI, V.; MORADI, O.; FAKHRI, A. Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of ammonium ions using multi-walled carbon nanotube. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, 2013. DOI: [10.1186/2193-8865-3-55](https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-55)

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>

FAN T, LIU Y, FENG B, ZENG G, YANG C, ZHOU M, ZHOU H, TAN Z, WANG, X. Biosorption of cadmium (II), zinc (II) and lead (II) by *Penicillium simplicissimum*: isotherms, kinetics and thermodynamics. **J Hazard Mater** 160:655–6, 2008. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2008.03.038](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.038)

FATHY, M.; EL-SAYED, M.; RAMZI, M.; ABDELRAHEEM, O. H. Adsorption separation of condensate oil from produced water using ACTF prepared of oil palm leaves by batch and fixed bed techniques. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 3, p. 319–326, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.05.005>

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUMANRO, J. JU, Y.; INDOERATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**. v. 162, p. 616-645, 2009. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2008.06.042](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042)

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

GANGU, K. K.; MADDILA, S.; MUKKAMALA, S. B.; JONNALAGADDA, S. B. A review on contemporary Metal-Organic Framework materials. **Inorganica Chimica Acta**, v. 446, p. 61–74, 2016. DOI: [10.3389/fchem.2021.747615](https://doi.org/10.3389/fchem.2021.747615)

GARCÍA-PALADIN, M.; MARTÍNEZ, J. I.; PASETA, L.; DEACON, A.; JOHNSON, T.; MALANKOWSKA, M.; TÉLLEZ, C.; CORONAS, J. Sized-controlled ZIF-8 nanoparticles synthesis from recycled mother liquors: Environmental Impact Assessment. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 7, p. 2973-2980, 2020. DOI: [10.1021/acssuschemeng.9b07593](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07593)

GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P-M.; CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 34-46, 2008. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.12.072](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.072)

GRANATO, M. A.; MARTINS, V. D.; FERREIRA, A. F.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of xylene isomers in MOF UiO-66 by molecular simulation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 190, p. 165-170, 2014. DOI: [10.1016/j.micromeso.2014.02.014](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.014)

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

GÜNAY, A.; ARSLANKAYA, E.; TOSUN, İ. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of hazardous materials**, 2007. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2006.12.034](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034)

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009. DOI: [10.1016/j.jenvman.2008.11.017](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017)

GURAV, R.; BHATIA, S. K.; CHOI, T.R.; CHOI, Y. K.; KIM, H. J.; SONG, H. S.; PARK, S. L. LEE, H. S.; LEE, S. M.; CHOI, K, Y; YANG, Y. H. Science of the Total Environment Adsorptive removal of crude petroleum oil from water using floating pinewood biochar decorated with coconut oil-derived fatty acids. **Science of the Total Environment**, v. 781, p. 146636, 2021. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2021.146636](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146636)

HADI, A.; KARIMI-SABET, J.; DASTBAZ, A. Parametric study on the mixed solvent synthesis of ZIF-8 nano- and micro-particles for CO adsorption: A response surface study. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 14, n. 4, p. 579-594, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1770-3>

HAN, Z.; JIN, H. J.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; GU, J.; OUAN, M.; XU, Z. Encapsulating TiO₂ into polyvinyl alcohol coated polyacrylonitrile composite beads for the effective removal of methylene blue. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 211-223, 2019. DOI: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180170>

HASSAN, N.; SHAHAT, A.; EL-DIDAMONY, A.; EL-DESOUKY, M. G.; EL-BINDARY, A.A. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic studies of adsorption of cationic dyes from aqueous solution using ZIF-8. **Moroccan Journal of Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 624-635, 2020. DOI: <https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v8i3.21127>

HE, J.; XUA, Y.; WANG, W.; HU, B.; WANG, Z.; YANG, X.; WANG, Y.; YANG, L. Ce(III) nanocomposites by partial thermal decomposition of Ce-MOF for effective phosphate

adsorption in a wide pH range. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, n. June 2019, 2020. DOI: [10.1016/j.ccej.2019.122431](https://doi.org/10.1016/j.ccej.2019.122431)

HE, M.; YAO, J.; LIU, Q.; WANG, K.; CHEN, F.; WANG, H.. Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 184, p. 55–60, 2014. DOI: [10.1016/j.micromeso.2013.10.003](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.003)

HO, Y. S., PORTER, J. F., & MCKAY, G. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, 2002. DOI: [10.1023/A:1021304828010](https://doi.org/10.1023/A:1021304828010)

HU, Q.; ZHANG, Z. Application of Dubinin-Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface. A theoretical analysis. **Journal of Molecular Liquids**. v. 277, p. 646–648, 2019. DOI: [10.1016/j.molliq.2019.01.005](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005)

HUANG, J.; YAN, Z. Adsorption Mechanism of Oil by Resilient Graphene Aerogels from Oil-Water Emulsion. **Langmuir**, v. 34, n. 5, p. 1890–1898, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03866>

HÚMPOLA, P. D.; ODETTI, H. S.; FERTITTA, A. E.; VICENTE, J. L. Thermodynamic analysis of adsorption models of phenol in liquid phase on different activated carbons. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, n. 1, p. 1541–1544, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072013000100009>

HUANG, B.; ZENG, W.; LI, Y. Synthesis of ZIF-8 Coating on ZnO Nanorods for Enhanced Gas-Sensing Performance. **Chemosensors**, v. 10, n. 8, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/chemosensors10080297>

INYINBOR, A. A.; ADEKOLA, F. A.; OLATUNJI, G. A. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto Raphia hookerie fruit epicarp. **Water Resources and Industry**, v. 15, p. 14–27, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.06.001>

JEREMIAS, F. **Synthesis and Characterization of Metal-Organic Frameworks for Heat Transformation Applications**. Tese doutorado (Matemática e ciências naturais) - *Heinrich Heine University Düsseldorf*. Düsseldorf, 2014.

JING, H. P.; WANG, C-C.; ZANG, Y-Z.; WANG, P.; LI, R. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8. **RSC Advances**, v. 4, n. 97, p. 54454–54462, 2014. DOI: [10.1039/c4ra08820d](https://doi.org/10.1039/c4ra08820d)

JONOBI, M.; MEKONNEN, T. H. Adsorption of Oil by 3-(Triethoxysilyl) Propyl Isocyanate-Modified Cellulose Nanocrystals. **Processes**, v. 10, n. 10, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr10102154>

KAMAL, K.; BUSTAM, M. A.; ISMAIL, M.; GREVOV, D.; SHARIFF, A. M. Optimization of Washing Processes in Solvothermal Synthesis of Nickel-Based MOF-74. **Materials Journal**, v. 13, n. (12), p. 1–10, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13122741>

KAMPOURAKI, Z. C.; GIANNAKOUDAKIS, D. A.; NAIR, V.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; COLMENARES, J. C.; DELIYANNI, E. A. Metal organic

frameworks as desulfurization adsorbents of DBT and 4,6-DMDBT from fuels. **Molecules**, v. 24, n. 24, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules24244525>

KARIMI, S.; YARAKI, M. T.; KARRI, R. R. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 535–553, 2019. DOI: [10.1016/j.rser.2019.03.025](https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.025)

KAUR, H.; MOHANTA, G. C.; VANDANA, G.; KUKKAR, D.; TYAGI, S. Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 41, p. 106–112, 2017. DOI: [10.1016/j.jddst.2017.07.004](https://doi.org/10.1016/j.jddst.2017.07.004)

KHALIFA, R. E.; OMER, A. M.; TAMER, T. M.; ALI, A. A.; AMMAR, Y. A.; MOHY ELDIN, M. S. Efficient eco-friendly crude oil adsorptive chitosan derivatives: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 159, p. 269–281, 2019. DOI: [10.5004/dwt.2019.24166](https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24166)

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, p. 444–456, 2013. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2012.11.011](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.011)

KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 285, p. 11–23, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.008>

KHANDAN, F. M.; AFZALI, D.; SARGAZI, G.; GORDAN, M. Novel uranyl-curcumin-MOF photocatalysts with highly performance photocatalytic activity toward the degradation of phenol red from aqueous solution: effective synthesis route, design and a controllable systematic study. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 21, p. 18600–18613, 2018. DOI: [10.1007/s10854-018-9978-z](https://doi.org/10.1007/s10854-018-9978-z)

KLIMAKOW, M.; KLOBES, P.; THÜNEMANN, A. F.; RADEMAN, K.; EMMERLING, F. Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: A fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5216–5221, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm1012119>

KOUSER, S.; HEZAM, A.; KHADRI, M.; KHANUM, S. A review on zeolite imidazole frameworks: synthesis, properties, and applications. **Journal of Porous Materials**, v. 29, n. 3, p. 663–681, 2022. DOI: [10.1007/s10934-021-01184-z](https://doi.org/10.1007/s10934-021-01184-z)

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, n. 2, p. 347–355, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-66322010000200013>

LAI, L. S.; YEONG, Y. F.; LAU, K. K.; SHARIFF, A. M. Effect of Synthesis Parameters on the Formation of ZIF-8 under Microwave-assisted Solvothermal. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 35–42, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.481>

LAGERGREN, S. K. **About the theory of so-called adsorption of soluble substances.** Sven Vetenskapsakad. Handlingar, 24, 1-39, 1898.

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. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>

LATRACH, Z.; MOUMEN, E.; KOUNBACH, S.; EL HANKARI, S. Mixed-Ligand Strategy for the Creation of Hierarchical Porous ZIF-8 for Enhanced Adsorption of Copper Ions. **ACS Omega**, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00980>

LEE, Y. R.; KIM, J.; AHN, W. S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 9, p. 1667–1680, 2013. DOI: [10.1007/s11814-013-0140-6](http://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6)

LI, J.; WU, Y.; LI, Z.; ZANG, B.; ZHU, M.; HU, X.; ZANG, Y.; LI, F. Zeolitic imidazolate framework-8 with high efficiency in trace arsenate adsorption and removal from water. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 47, p. 27382–27387, 2014. DOI: [10.1021/jp508381m](http://doi.org/10.1021/jp508381m)

LI, K.; MIWORNUNYUIE, N.; CHEN, L.; JINGYU, H.; AMANIAMPONG, P. S.; KOOMSON, D. A.; EWUSI-MENSAH, D.; XUE, W.; LI, G.; KU, H. Sustainable application of ZIF-8 for heavy-metal removal in aqueous solutions. **Sustainability (Switzerland)**, v. 13, n. 2, p. 1–11, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/su13020984>

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. DOI: [10.1016/j.jcis.2016.05.057](http://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.057)

LIU, Y.; ZHANG, W.; LI, S.; CUI, C.; WU, J.; CHEN, H.; HUO, F. Designable Yolk–Shell Nanoparticle@MOF Petalous Heterostructures. **Chemistry of Materials**, v. 26, p. 1119–1125, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie502009n>

MALEKMOHAMMADI, M.; SHOHREH, F.; MARJAN, R.; AMIDEDDIN, N. A comparative study on ZIF-8 synthesis in aqueous and methanolic solutions: Effect of temperature and ligand content. **Solid State Sciences**, v. 91, p. 108–112, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.03.022>

MENG, Y.; SHU, L.; KIU, L.; WU, Y.; XIE, L. H.; ZHAO, M; J.; LI, J. R. A high-flux mixed matrix nanofiltration membrane with highly water-dispersible MOF crystallites as filler. **Journal of Membrane Science**, v. 591, 2019. DOI: [10.1016/j.memsci.2019.117360](http://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117360)

MORILLAS, P. P.; TERRA, A. I.; URIBE, C.; MASTROMONACO, G.; PRIETO, J. L.; TORRES, M. **La adecuación al uso de los métodos analíticos** - Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1a ed.): Eurolab España.2016. Disponible em: <https://www.eurachem.org>

MULYATI, T. A.; EDIATI, R.; ROSYIDAH, A. Influence of solvothermal temperatures and times on crystallinity and morphology of MOF-5. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 101–107, 2015. DOI: [10.22146/ijc.21202](https://doi.org/10.22146/ijc.21202)

NASCIMENTO, E. V.; PEDROSA, A. M.G.; SOUZA, M. J. B. Development of LaxCa1-xMnO3 materials for Bezaktiv Blue removal in aqueous media. **Water Science & Technology**. v. 83, n. 11, 2021. DOI: [10.2166/wst.2021.174](https://doi.org/10.2166/wst.2021.174)

OLIVEIRA, R.; SILVA, D. P.; RUZENE, D. S. Água Produzida : Breve Estudo Sobre Geração e Potencial em Tratamentos. **Simpósio de Engenharia de Produção de Sergipe**. p. 1063–1073, 2015.

OSTERGAARD, M. B. et al. Abatement of oil residues from produced water using a thermocatalytic packed bed reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 2–5, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106749>

PARK, K. S.; NI, Z.; CÔTÉ, A. P.; CHOI, J. Y.; HUANG, R.; URIBE-ROMO, F. J.; CHAE, H. K.; O'KEEFFE, M. YAGHI, O. M. Exceptional Chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 27, p. 10186–10191, 2006. DOI: [10.1073/pnas.0602439103](https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103)

MAHRENI, Y. R. A review on Metal-Organic Framework (MOF): Synthesis and Solid Catalyst Applications. **Yogyakarta Conference Series Proceeding on Engineering and Science Series (ESS)**, v. 1, n. 1, p. 638–645, 2020. DOI: <https://doi.org/10.31098/ess.v1i1.159>

PERMANYER, A.; DOUIFI, L.; LAHCINI, A.; LAMONTAGNE, J. FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization: A comparative study with gas chromatography fingerprints results. **Fuel**, v. 81, n. 7, p. 861–866, 2002. DOI: [10.1016/S0016-2361\(01\)00211-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00211-3)

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FDandC RED N° 40 Binding by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 2, p. 295–304, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000200014>

PICHTEL, J. Oil and gas production wastewater: Soil contamination and pollution prevention. **Applied and Environmental Soil Science**, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1155/2016/2707989>

PODDER, M. S.; MAJUMDER, C. B. Removal of arsenic by a Bacillus arsenicus biofilm supported on GAC/MnFe2O4 composite. **Groundwater for Sustainable Development**, 1, 105–128. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2015.11.002>

QIU, H; LU, L. V.; PAN, B; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University: Science A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009. ISSN 1862-1775.

RODRIGUES, D. P. A. S. **Síntese de zinc imidazolate framework-8 para adsorção de óleo lubrificante automotivo de emulsão óleo em água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2021.

RODRIGUEZ DIAZ, J. M., GARCIA, J. O. P., AGUILAR, P. J. V., SANCHEZ, A. C., Bucki Wasserman, B. Zeolita sódica como intercambiador de iones Plomo (II). **Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente**. v.8, p.83 - 86, 2004. DOI: [10.13140/RG.2.1.2766.6000](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2766.6000)

SAHA, P.; CHOWDHURY, S. Insight Into Adsorption Thermodynamics. **Thermodynamics**, 2011. DOI: [10.5772/13474](https://doi.org/10.5772/13474)

SALVADOR, F.; MARTIN-SANCHEZ, N.; SANCHEZ-HERNANDEZ, R.; SANCHEZ-MONTERO, M. J.; IZQUIERDO, C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 202, p. 259-276, 2015a. DOI: [10.1016/j.micromeso.2014.02.045](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.045)

SALVADOR, F.; MARTIN-SANCHEZ, N.; SANCHEZ-HERNANDEZ, R.; SANCHEZ-MONTERO, M. J.; IZQUIERDO, C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 202, p. 277-296, 2015b. DOI: [10.1016/j.micromeso.2014.08.019](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.019)

SCHELLING, M.; KIM, M.; OTAL, E.; AGUIRRE, M.; HINESTROZA, J.P. Synthesis of a zinc–imidazole metal–organic framework (ZIF-8) using ZnO rods grown on cotton fabrics as precursors: arsenate absorption studies. **Cellulose**, v. 27, n. 11, p. 6399–6410, 2020. DOI: [10.1007/s10570-020-03216-4](https://doi.org/10.1007/s10570-020-03216-4)

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

SINGH, C.; MUKHOPADHYAY, S.; HOD, I. Metal–organic framework derived nanomaterials for electrocatalysis: recent developments for CO₂ and N₂ reduction. **Nano Convergence**, v. 8, n. 1, p. 1–10, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40580-020-00251-6>

SIPPEL, I. Y.; AKHMETGALEEVA, G. A.; MAGDIN, K. A. Removal of oils from water surfaces with modified Linden sawdust. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 677, n. 5, 2021. DOI: [10.1088/1755-1315/677/5/052016](https://doi.org/10.1088/1755-1315/677/5/052016)

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1746922>

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr200304e>

SHUKLA, P.; MISHRA, A.; MANIVANNAN, S.; MELO, J. S.; MANDAL, D. Parametric optimization for adsorption of mercury (II) using self assembled bio-hybrid. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103725, 2020. DOI: [10.1016/j.jece.2020.103725](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103725)

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA.

Journal of Hazardous Materials, v. 134, n. 1–3, p. 257–267, 2006. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2005.11.052](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.052)

SUTRISNA, P. D.; SAVITRI, E.; HIMMA, N. F.; PRASETYA, N.; WENTEN, I. G. Current Perspectives and Mini Review on Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Membranes on Organic Substrates. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 703, n. 1, 2019. DOI: [10.1088/1757-899X/703/1/012045](https://doi.org/10.1088/1757-899X/703/1/012045)

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017. DOI: [10.1016/j.jtice.2017.01.024](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024)

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

THOMPSON, M., ELLISON STEPHEN, L. R., & WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report) **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 835, 2002. DOI: <http://dx.doi.org/10.1351/pac200274050835>

TRIVEDI, M. K.; BRANTON, A.; TRIVEDI, D.; NAYAK, G.; SAIKIA, G.; JANA, S. Physical and Structural Characterization of Biofield Treated Imidazole Derivatives. **Natural Products Chemistry & Research**, v. 03, n. 05, 2015. DOI: [10.4172/2329-6836.1000187](https://doi.org/10.4172/2329-6836.1000187)

USMAN, K. A. S.; MAINA, J. W.; SEYEDIN, S.; CONATO, M. T.; PAYAWAN JR, L. M.; DUMÉE, L. F.; RAZAL, J. M. Downsizing metal–organic frameworks by bottom-up and top-down methods. **NPG Asia Materials**, v. 12, n. 1, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41427-020-00240-5>

VAITSIS, C.; SOURKOUNI, G.; ARGIRUSIS, C. Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 52, p. 106–119, 2019a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.11.004>

VAITSIS, C.; SOURKOUNI, G.; ARGIRUSIS, C. Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 52, p. 106–119, 2019b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.11.004>

VARJANI, S.; JOSHI, R.; SRIVASTAVA, V. K.; NGO, H. H.; GUO, W. Treatment of wastewater from petroleum industry: current practices and perspectives. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 22, p. 27172–27180, 2020. DOI: [10.1007/s11356-019-04725-x](https://doi.org/10.1007/s11356-019-04725-x)

VIDAL, C. B.; NASCIMENTO, R. F.; RAULINO, G. S. C.; CLECIUS, A. A. **Adsorção : aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, p. 256, 2014. ISBN: 978-85-7485-186-0.

WANG, B.; SHUI, Y.; REN, H.; HE, M. Research of combined adsorption-coagulation process in treating petroleum refinery effluent. **Environmental Technology**, v. 38, n. 4, p. 456–466, 2017. DOI: [10.1080/09593330.2016.1197319](https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1197319)

WANG, C.; LÜ, Y.; SONG, C.; ZHANG, D.; RONG, F.; HE, L. Separation of emulsified crude oil from produced water by gas flotation: A review. **Science of the Total Environment**, v. 845, p. 157304, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157304>

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122156, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>

WANG, Q.; ASTRUC, D. State of the Art and Prospects in Metal-Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 1438–1511, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00223>

WINDARSIH, A.; ROHMAN, A.; IRNAWATI; RIYANTO, S. The Combination of Vibrational Spectroscopy and Chemometrics for Analysis of Milk Products Adulteration. **International Journal of Food Science**, v. 2021, p. 1–28, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1155/2021/8853358>

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1–3, p. 1–8, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.042>

WU, R.; FAN, T.; CHEN, J.; LI, Y. Synthetic Factors Affecting the Scalable Production of Zeolitic Imidazolate Frameworks. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 4, p. 3632–3646, 2019. DOI: [10.1021/acssuschemeng.8b05436](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05436)

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25–34, 2005. DOI: [10.1016/j.jcis.2005.01.093](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.093)

YUH, S. H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004. DOI: [10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf](https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf)

ZAMBRANO-INTRIAGO, L.A.; GOROZABEL-MENDOZA, M.L.; CORDOVA, M. A.; DELGADO-DEMERA, M.H.; DUARTE, M.M.M.B.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J.M. Kinetics, equilibrium, and thermodynamics of the blue 19 dye adsorption process using residual biomass attained from rice cultivation. **Biomass Convers. Biorefinery**, v. 12, p. 3843–3855, 2020. DOI: [10.1007/s13399-020-00944-2](https://doi.org/10.1007/s13399-020-00944-2)

ZHANG, G.; YANJUN, D.; ABDULMAJEED, W. H.; ALIYAH, F.; NIVEEN, M. K. Xylene isomer separations by intrinsically porous molecular materials. **Cell Reports Physical Science**, v. 2, n. 6, p. 100470, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100470>

ZHANG, G.; LIU, G.; GUO, Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto hydrochloric acid-modified rectorite. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 26, n. 5, p. 817–822, 2011. DOI: [10.1016/s1001-0742\(09\)60134-0](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(09)60134-0)

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. DOI: [10.1016/j.micromeso.2018.12.035](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.035)

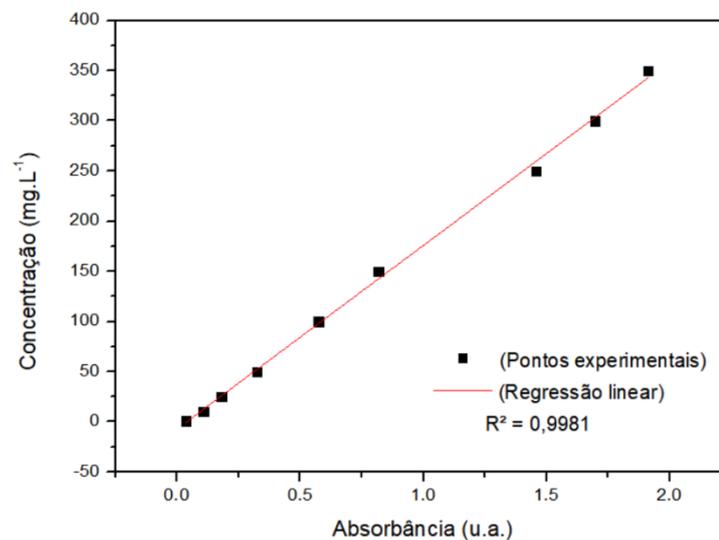
ZHANG, Y.; JIA, Y.; HOU, L. Synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 on polyester fiber for PM2.5 removal. **RSC Advances**, v. 8, n. 55, p. 31471–31477, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8RA06414H>

APÊNDICES

APÊNDICE A - Método analítico

A água produzida foi sintetizada com concentração de óleo equivalente a 500 mg.L⁻¹. A partir desta, foram preparadas diluições para construção das curvas analíticas (Figura A1) com diferentes concentrações: 1, 10, 25, 50, 100, 150, 250, 300 e 350 mg.L⁻¹, em triplicata. Extraíu-se o óleo das amostras com clorofórmio, conforme metodologia proposta por Curbelo (2002) e efetuou-se a leitura da absorbância no espectrofotômetro UV-Vis para cada solução.

Figura A1 - Curva analítica do sistema.



Para a validação do método em estudo, foram analisados os seguintes parâmetros: linearidade, precisão, limite de detecção e limite de quantificação (THOPSON, STHEPHEN, WOOD, 2002; MORILLA et al., 2016).

- Linearidade: Este parâmetro é determinado através da criação de uma linha de calibração. A linearidade é definida pelo valor do coeficiente de regressão linear (R^2).
- Precisão: Foi determinado com base no coeficiente de variância (CV), cuja expressão é obtido a partir da seguinte equação:

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad (1)$$

Em que: \bar{x} é o valor da média aritmética, s valor da estimativa do desvio padrão absoluto.

- Limite de quantificação (LQ): é definido como a menor concentração medida a partir do qual é possível quantificar o analito. Este parâmetro pode ser obtido pela

relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta e a inclinação da curva analítica, conforme equação a seguir:

$$LQ = 10 \frac{S_0}{b} \quad (2)$$

Em que: S_0 é o desvio padrão da menor concentração da curva; b é inclinação da curva analítica.

- Limite de detecção (LD): é a menor concentração que pode ser detectada em um amostra. Este método é baseado em parâmetros da curva analítica, descritos na equação:

$$LD = \frac{3,3 \times S_0}{b} \quad (3)$$

Em que: S_0 é o desvio padrão da menor concentração da curva; b é a inclinação da curva analítica.

- Sensibilidade (SE): é a variação da resposta em função da variação da concentração do analito, indicando a sensibilidade do equipamento. Pode ser expressa pelo coeficiente da equação da regressão linear da curva de calibração, conforme equação 4.6.

$$S = \frac{d_x}{d_c} \quad (4)$$

Em que: S é a sensibilidade em mg.L^{-1} ; d_x a variação da resposta; d_c é a variação da concentração.

Os resultados dos parâmetros estão presentes na Tabela A1 a seguir:

Tabela A1 – Parâmetros de validação do método analítico.

Concentração mg.L^{-1}	Média das absorbâncias	Desvio padrão	Coeficiente de variância (%)	SE	LQ	LD	R^2
				1	0,036	0,00146	3,96881
10	0,107	0,00436	4,07374				
25	0,181	0,00701	3,91247				
50	0,325	0,00874	2,68553				
100	0,574	0,00917	1,59672				
150	0,818	0,01160	1,41748				
250	1,458	0,02203	1,50446				
300	1,696	0,04070	2,39918				
350	1,913	0,04179	2,18410				