

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE ESTRUTURA METALORGÂNICA DE FASE Densa ZIF-ZNI NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Patrícia Fernandes Tomaz¹
Diogo Pierres Alves Rodrigues²
Leonardo Romero Brito Silva³
Tellys Lins Almeida Barbosa⁴
Meiry Gláucia Freire Rodrigues⁵

RESUMO

A utilização de corantes têxteis apresenta-se como uma das maiores fontes de poluição de água. O excesso de corantes em ambientes aquáticos afetam a fauna e flora local, desde mutação de peixes, à alterações nas taxas de Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), diversos fatores acabam sendo afetados quando ocorrem descartes sem tratamento algum as águas advindas dos processos de tingimento dos tecidos e jeans. As estruturas metalorgânicas estão sendo bastante estudadas em processos de captura de gases, encapsulamento de medicamentos, como também em processos catalíticos e de adsorção. Com isso, realizou-se a síntese e caracterização (DRX, MEV, FRX e TG) de uma estrutura metalorgânicas de fase densa denominada ZIF-zni, para aplicação na remoção do corante Azul Bifuncional 5G (BF-5G) da Texpal, empresa brasileira. Os ensaios foram realizando variando o tempo de 02 à 08 horas de duração, por meio de processo de banho finito. Realizou-se o reaproveitamento do material utilizado para a realização de um 2º ciclo. Por meio dos ensaios de banho finito ficou perceptível que no 1º ciclo a partir de 06 horas o percentual de remoção mantém-se em torno de 50%, já para o 2º ciclo obteve-se o maior valor em torno de 45% para o tempo de 08 horas. Por ser uma estrutura de fase densa, conclui-se que o processo realizado foi adsorção, e que possivelmente houve a formação de uma segunda camada do material adsorvido. Ficou evidenciado que o ZIF-zni apresenta bons resultados para a remoção do corante utilizado.

Palavras-chave: Tratamento de Efluentes Têxteis, Estruturas Metalorgânicas, ZIF-zni, Processo de adsorção.

INTRODUÇÃO

O uso de corantes nas indústrias em geral é constante e vem crescendo nos últimos anos, totalizando mais de 700.000 toneladas de corantes ao ano. Os corantes têxteis são

¹ Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, patriciafernandestomaz@gmail.com;

² Mestrando pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, diogopierrealvesrodrigues@gmail.com;

³ Graduando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, leoromero1998@gmail.com;

⁴ Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande- UFCG, tellyslins@hotmail.com;

⁵ Professor orientador: Doutora, Professora Titular da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, meirygfr@hotmail.com.

considerados os mais perigosos por serem tóxicos e de difícil degradação, sendo também os mais utilizados (74%). Os descartes desses corantes comumente são realizados em ambientes aquáticos sem nenhum pré-tratamento que minimize a atividade dos corantes, ocasionando problemas ambientais na fauna e flora local (KATHERESAN et al., 2018).

Os níveis da Demanda Química de Oxigênio (DQO) são afetados drasticamente pois os corantes têxteis são fabricados visando resistência à luz Ultra-Violeta, como também apresentam diversos anéis aromáticos que facilitam a absorção de luz. A medida de DQO geralmente é utilizada como indicador do grau de poluição de um corpo de água por água residuária (TAN et al., 2015).

Os anéis aromáticos dessas moléculas possuem grupamentos azo (apresentam dois Nitrogênios ligados) que permitem a circulação dos elétrons. Assim como os grupos cromóforos (absorção na região do visível) são grupos funcionais que contém vários elétrons é são responsáveis pela cor de uma molécula (TAN et al., 2015).

Os tratamentos para efluentes provindos das indústrias têxteis configura-se em três classes: Processos Físicos, Processos Químicos e Processos Biológicos (ZHOU et al., 2019).

Os processos físicos realizam separações por meio de características físicas dos materiais envolvidos. Os processos físico mais utilizados são precipitação, floculação, coagulação, separação por membranas e adsorção (ZHOU et al., 2019).

Os processos químicos no tratamento de efluentes industriais utilizam como meios para realização da separação agentes de coagulação, neutralização de pH, redução e oxidação de espécies de interesse. Logo, apresentam como método a remoção de poluentes através de reações químicas (ZHOU et al., 2019). Os mais utilizados são: clarificação química, precipitação de fosfatos e outros sais, redução do cromo hexavalente e troca iônica.

Os processos biológicos visam a remoção de matéria orgânica indesejada dissolvida ou em suspensão transformando-a em sólidos sedimentáveis e/ou gases. Dentre esses processos se destacam processos aeróbios, anaeróbios e facultativos (ZHOU et al., 2019).

O principal foco de preocupação se dá na difícil degradação destes efluentes, com isso surgiu nos últimos anos diversas pesquisas que utilizam processo de adsorção para remoção desses corantes. O processo de adsorção é comumente utilizado devido sua fácil realização e reprodutibilidade. Desde argilas, biomassas, zeólitas e estruturas metalorgânicas são relatadas como adsorventes visando minimizar a concentração de corantes após o processo de remoção por adsorção (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

Recentemente, muitos trabalhos do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG), têm se concentrado significativamente no desenvolvimento de ZIFs e aplicação dessas estruturas metalorgânicas para o tratamento de efluentes têxteis (TOMAZ et al., 2018) (RODRIGUES et al., 2018) (BARBOSA et al., 2019) (RODRIGUES et al., 2019) (BARBOSA et al., 2019) (SILVA et al., 2019) (RODRIGUES et al., 2019)

Com isso, objetivou-se sintetizar uma estrutura metalorgânica de fase densa, ZIF-zni, realizando caracterizações do material e aplicando o mesmo em um processo de banho finito para remoção do Corante Azul Bifuncional 5G da Texpal.

METODOLOGIA

Síntese do ZIF-zni

A estrutura metalorgânica ZIF-zni foi preparada com base em metodologia relatada na literatura (GARGIA et al., 2014) (FAIREN-JIMENEZ e TIAN, 2017). Por meio deste tipo de síntese obtém-se a estrutura metalorgânicas em menor tempo e sem a necessidade de amorfização e recristalização conforme as sínteses comumente utilizadas (BENNETTTT et al., 2010).

Na síntese, o Nitrato de Zinco hexa-hidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) foi adicionado ao metanol (MetOH) a temperatura ambiente ($25^\circ C$), sob agitação por 30 minutos, denominada solução A. O Imidazol ($C_3H_4N_2$) foi adicionado ao metanol (MetOH) a temperatura ambiente ($25^\circ C$), sob agitação por 30 minutos, denominada solução B.

Após decorrido esse tempo, a solução A foi adicionada a solução B, agitação durante 1 hora a temperatura ambiente. Realizou a centrifugação, retirou-se os sobrenadantes, e foram realizados os processos de lavagem com metanol (MetOH). Após as lavagens, foram conduzidos ao processo de secagem em estufa por 24 horas à $80^\circ C$. A síntese está representada na Figura 1 a seguir.

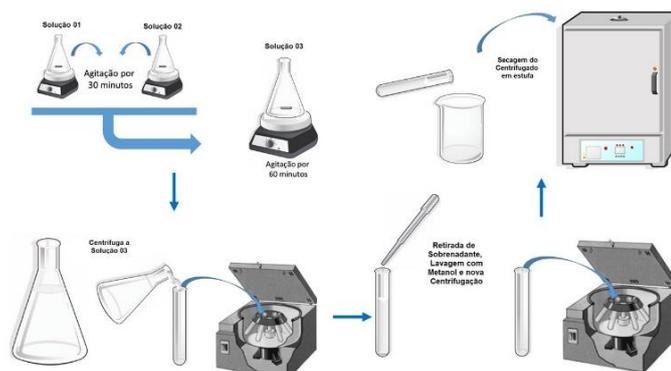


Figura 1. Procedimento de Síntese da ZIF-zni.

Caracterização da ZIF-zni

Foram realizadas quatro tipos de caracterizações: A difração de Raio-X (DRX) visando analisar se o padrão obtido era semelhante aos padrões reportados na literatura, comprovando assim a formação da estrutura desejada; A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), visando obter imagens que revelem a morfologia do material; a Fluorescência de Raio-X (FRX) para obter os valores percentuais da composição química do material, e a Análise Termogravimétrica (TGA) visando compreender a estabilidade térmica do material.

Difração de Raio-X - Utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, passo 0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2° por minuto e ângulo 2 θ variando de 3 a 30°

Microscopia Eletrônica de Varredura - Utilizou-se um microscópio SC-701 da empresa Sanyu Electron variando o zoom (aproximação da imagem) de 1.000 à 10.000 vezes

Fluorescência de Raios-X: Utilizou-se um Espectrofotômetro de Raios X por energia dispersiva Bruker S2 Ranger para determinar a composição da estrutura metalorgânica.

Análise Termogravimétrica: Utilizou-se um Analisador Térmico SHIMADZU DTG-60H em atmosfera de Nitrogênio com fluxo de gás de 100 mL.min⁻¹.

Processo de banho finito

Realizou-se o processo de banho finito para o corante têxtil Azul Reativo Bifuncional 5G (Azul BF-5G), utilizando uma solução de concentração teórica igual a 50 mg.L⁻¹, a qual após análise por meio do equipamento UV-1600 da Pró-Análise apresentou concentração real de 49,92 mg.L⁻¹. Realizou-se análise da concentração do corante e dos ensaios após finalização do banho finito com curvas de calibração e comprimentos de onda já estabelecidos (620 nanômetros).

Utilizou-se uma mesa agitadora Certomat, fixada em 200 (duzentas) rotações por minuto. Os erlenmeyers contendo 0,05g do adsorvente ZIF-zni e 10 mL da solução do corante determinado passaram por um tempo de contato de 02 (duas), 04 (quatro), 06 (seis), 07 (sete) e 08 (oito) horas (1º Ciclo).

Após realização dos ensaios realizou-se a filtração do material, e os experimentos foram realizados novamente com o material filtrado, etapa esta denominada aqui como 2º Ciclo.

DESENVOLVIMENTO

As Estruturas Metalorgânicas- MOFS (do Inglês: Metalorganic Frameworks) são compostos híbridos, que apresentam-se configurados por ligantes orgânicos que se unem à átomos metálicos. Compõem uma classe de materiais porosos híbridos em que seus ligantes orgânicos apresentam-se disponíveis para sofrer alterações por meio de síntese orgânica, e que sejam geometricamente bem definidas, fator este que influencia em sua cristalinidade (VAITSIS et al, 2018).

A nomenclatura das MOFs seguiu-se semelhante às das zeólitas, composta por uma sigla de três letras, e uma numeração, como exemplo a sigla MIL (do inglês Materials of Institute Lavoisier) é utilizada para denominar as MOFs sintetizadas pelo Instituto Lavoisier ou a sigla ZIF (do Inglês Zeolitic Imidazolate Frameworks) denominam as MOFs que apresentam como ligante orgânico derivados do Imidazol ($C_3H_4N_2$) (VAITSIS et al, 2018).

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

Porém na década de 60 pouco se falava sobre a porosidade ou funcionalidade desses materiais. Tais discussões foram surgindo por volta de década de 90, mencionando o potencial dos mesmos para a Catálise e a presença de estruturas com poros que chegavam até 90% do seu volume total (VAITSIS et al, 2018).

As MOFs são insolúveis em água, apresentam alta estabilidade térmica e química, e apresentam áreas superficial que variam de 4 à 6.000 $m^2.g^{-1}$, suas funcionalidades dependem também do tamanho e aspectos dos ligantes orgânicos que as compõem.

Com esses aspectos, diversas pesquisas foram feitas demonstrando a aplicação de MOFs variados em vários campos, dentre eles: processos adsorventes, armazenamento de gases, catálise, aplicações na Biomedicina, componentes de artigos informáticos, dentre outras (REN et al, 2017).

As MOFs apresentam topologias diversificadas, podendo apresentar-se como materiais unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais, conforme a geometria dos metais e ligantes utilizados (CHEN et al, 2019).

As estruturas obtidas derivam em sua maioria de minerais naturais, como é o caso das zeólitas, aluminossilicatos formados por Silício, Oxigênio e Alumínio, ligados entre si apresentando geometria tetraédrica (CHEN et al, 2019).

As MOFs podem ser classificadas quanto aos poros: se a abertura dos poros apresenta diâmetro menor ou igual a 2 nanômetros é classificada como microporosas, diâmetro de poros entre 2 e 50 nanômetros, mesoporosas; e diâmetro maior ou igual que 50 nanômetros, macroporosas (CHEN et al, 2019).

Uma das subclasses das MOFs, são as Estruturas Zeolíticas Imidazoladas, ZIFs (do Inglês: Zeolitic Imidazolate Frameworks). As ZIFs são Estruturas Metalorgânicas que apresentam como ligante orgânico Imidazol ($C_3H_4N_2$) ou derivados do Imidazol ($C_3H_3N_2X$) (LOPEZ-CABRELLES et al, 2019).

As ZIFs apresentam estrutura tridimensional e exibem redes de construção análogas às observadas nas zeólitas, apresentando os mesmos ângulos de ligação. Redes estas, constituídas por unidades secundárias de construção (SBUs), formadas por tetraedros de Silicato (SiO_4) nas zeólitas (BENNETT et al, 2011), a semelhança pode ser observada na Figura 1 a seguir.

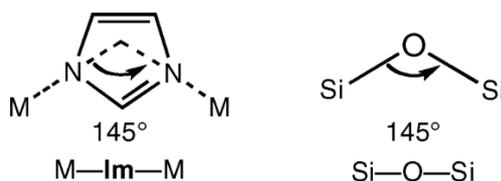


Figura 2. Estrutura básica dos ZIFs e estrutura básica das Zeólitas (PHAN et al, 2010).

As ZIFs podem ser sintetizados por sínteses solvotérmica, ao contrário das Zeólitas que são sintetizadas por processo hidrotérmico, onde é utilizado o sal do metal hidratado e o ligante do tipo imidazol (PARK et al, 2006).

Há na literatura, relatos de processos de síntese de ZIFs utilizando Água deionizada como solvente (PHAN et al, 2010)(JIAN et al, 2015), sendo necessário, em alguns casos, um

envelhecimento de 24 horas de uma solução pertencente à síntese, para posteriormente finalizá-la (JIAN et al, 2015).

A morfologia dos ZIFs varia conforme os reagentes utilizados, sendo descritas na literatura ZIFs apresentando morfologias Sodalita (SOD), Linde Type A (LTA), Gmelinita (GMA), Analcima (ANA), dentre outras (PHAN et al, 2010), conforme apresentadas na Figura 2.

Devido as ZIFs apresentarem grande estabilidade térmica e química, os mesmos apresentam diversas aplicações. Dentre elas a separação de misturas de gases CO₂, CH₄, O₂ e N₂. Por serem bons materiais adsorventes, as ZIFs são aplicadas em diversos processos de separação (JIAN et al, 2015).

Dentre as ZIFs existentes atualmente, a ZIF-zni, uma estrutura polimorfa à ZIF-4, ainda configura-se como um campo de estudo pouco investigado. As ZIF-zni e ZIF-4 apresentam ligantes orgânicos e átomos metálicos iguais, porém apresentam algumas propriedades diferentes, dentre elas os parâmetros de célula, topologia da estrutura, e densidade, conforme Tabela 1 a seguir:

Tabela 1. Características da ZIF-4 e ZIF-zni.

Características	ZIF-4	ZIF-zni	Referência
Parâmetros de Célula	15,423Å, 15,404Å e 18,438Å	17,984Å, 17,984Å e 18,0547 Å	(LEWIS et al., 2009)
Área superficial	300 m ² .g ⁻¹	4 m ² .g ⁻¹	(WU et al., 2015)
Topologia da Estrutura	Cag	zni	(TAN et al., 2010)
Espaço de Grupo do Cristal	Pbca (Ortorrômico)	I4 ₁ cd (Tetragonal)	(TAN et al., 2010)
Densidade	1,22 g.cm ³	1,56 g.cm ³	(TAN et al., 2010)
Porosidade	50,9 %	36,9 %	(TAN et al., 2010)
Volume molar	165 cm ³ . mol ⁻¹ de Metal	135,9 cm ³ . mol ⁻¹ de Metal	(WU et al., 2015)

Apresentando como ligante orgânico o imidazol, e átomo metálico o Zinco, as estruturas são obtidas por métodos diferentes. O ZIF-4 é obtido por síntese solvotérmica utilizando sal de Zinco, Imidazol e Dimetilformamida, sendo necessária a utilização de frasco para injetáveis e sistema de aquecimento com taxa de 5 ° C/min a 130°C num forno programável, mantendo-se a esta temperatura por 48 h, refrigerado a uma taxa de 0,4 °C/min à temperatura ambiente (PARK et al., 2006).

Já o ZIF-zni pode ser obtido pro meio do ZIF-4, realizando no mesmo um processo de amorfização à 300°C e recristalização à 400°C (BENNETT et al., 2010), como também por

meio de síntese solvotérmica à temperatura ambiente, metodologia esta que foi utilizada nesta pesquisa.

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

Com isso, utilizou-se a ZIF-zni como adsorvente no processo de banho finito para remoção do corante têxtil Azul Bifuncional 5G (BF-5G) produzido pela empresa Texpal Química Ltda., empresa brasileira situada na cidade de Valinhos- SP.

A linha de Corantes Bifuncionais é composta por estruturas com sistema de cromóforos, ligados a dois sistemas reativos: um grupamento vinil sulfona e outro grupamento clorotriazina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma da estrutura metalorgânica ZIF-zni sintetizada está apresentada na Figura 3a. Na Figura 3b é mostrada a curvas TG (termogravimétrica) da estrutura metalorgânica ZIF-zni sintetizada.

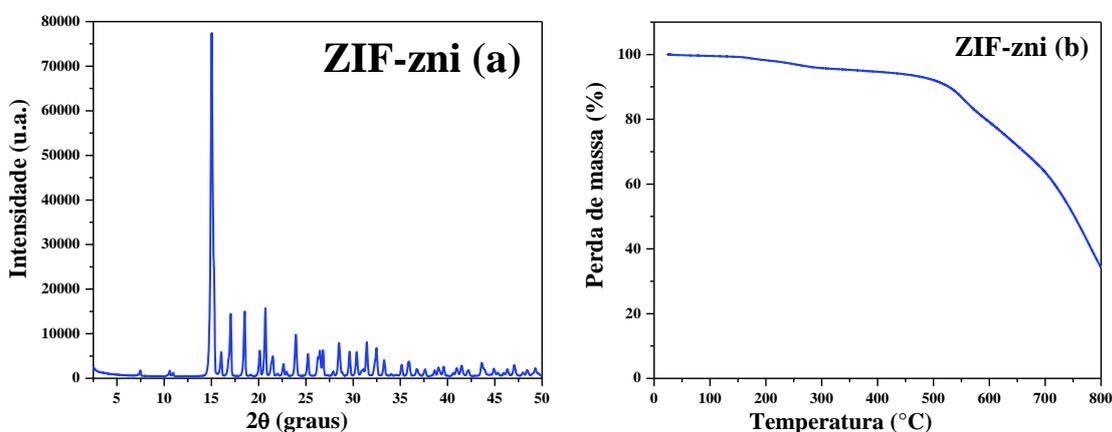


Figura 3. ZIF-zni: Difratograma (a) e Curva de Análise termogravimétrica (b).

No difratograma de raios X da ZIF-zni, evidencia-se que o material sintetizado é cristalino e apresenta fase pura. Este resultado está de acordo com a literatura (FAIREN-JIMENEZ e TIAN, 2017) (GARGIA et al., 2014).

A curva exibiu uma gradual perda de peso de 1,76 % até 200 °C, correspondente a remoção de moléculas hóspedes das cavidades ou espécies não reagidas (por exemplo, o Imidazol) da superfície dos nanocristais. Um longo platô foi mostrado na faixa de temperatura de 200–500 °C, indicando alta estabilidade térmica da ZIF-zni (PAN et al., 2011).

A composição química da da ZIF sintetizada está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química da ZIF-zni.

Composição química	Porcentagem (%)
ZnO	98,82
Al ₂ O ₃	0,40
SiO ₂	0,26
CuO	0,13
K ₂ O	0,10

Analisando os resultados da Tabela 1, observa-se que a amostra apresentou maior quantidade óxido de zinco (ZnO) totalizando um teor de 98,82 %. A quantidade de impurezas foi de 0,89 %.

A morfologia da estrutura metalorgânica ZIF-zni foi determinada por microscopia eletrônica de varredura, como mostrado na Figura 4.

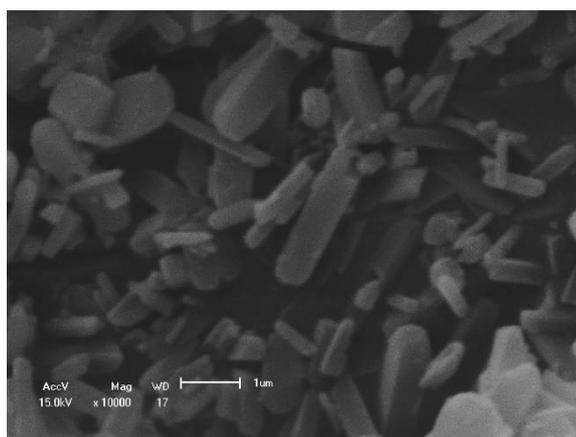


Figura 4. Imagem obtida por MEV da ZIF-zni.

A imagem mostra que a ZIF-zni é um material denso e se apresenta em forma de bastões, com morfologia heterogênea.

Na Tabela 3 encontram-se os resultados referentes à porcentagem de remoção de corante Azul Reativo BF-5G e a capacidade de remoção no equilíbrio obtidos com a estrutura metalorgânica ZIF-zni no 1º e 2º ciclo. Encontram-se também resultados de uma ZIF-8 sintetizada no mesmo laboratório sob mesmas condições.

Tabela 3. Resultados do processo de adsorção do corante reativo azul.

	Massa (g)	Volume (mL)	tempo (h)	C _i (mg.L ⁻¹)	C _f (mg.L ⁻¹)	Rem (%)	qeq (mg/g)	Ref.
1º Ciclo	0,05	10	02	49,92	38,24	23,40	2,336	Este trabalho
	0,05	10	04	49,92	30,52	38,86	3,88	Este trabalho
	0,05	10	06	49,92	22,33	55,27	5,518	Este trabalho
	0,05	10	07	49,92	25,24	49,44	4,936	Este trabalho
	0,05	10	08	49,92	24,18	51,56	5,148	Este trabalho
2º Ciclo	0,05	10	02	49,92	43,14	13,58	1,356	Este trabalho
	0,05	10	04	49,92	39,71	20,45	2,042	Este trabalho
	0,04	08	06	49,92	36,00	27,88	2,784	Este trabalho
	0,05	10	07	49,92	31,59	36,71	3,666	Este trabalho
	0,04	08	08	49,92	27,61	44,69	4,462	Este trabalho
ZIF-8	0,1	20	01	50,00	0,295	99,41	9,941	(ALVES et al., 2018)
	0,5	20	01	50,00	0,17	99,66	1,9932	(ALVES et al., 2018)

Por meio do processo de banho finito pode-se compreender que a estrutura metalorgânica de fase densa ZIF-zni apresenta maior percentual de remoção em torno de 55 % (cinquenta por cento) a partir do tempo de 06 horas. Percebeu-se ainda, com a reutilização do material, sem tratamento prévio e com a mesma proporção massa/tempo, que o maior percentual de remoção se configurou no maior tempo, decrescendo conforme diminui o tempo.

Os resultados obtidos por Alves et al. (2018) da ZIF-8 enfatizam que a estrutura da ZIF-8 por se tratar de uma fase não densa, com maior área superficial (1630 m²/g) e maior diâmetro de poros (0,64cm³/g), conforme a literatura, apresenta melhor desempenho em processos de adsorção (CRAVILLON et al, 2009).

Por se tratar de uma estrutura metalorgânica de fase densa, onde a área superficial é em torno de 4m².g⁻¹ (WU et al., 2015), conclui-se que o processo utilizando a ZIF-zni ocorreu na superfície e não nos poros da ZIF-zni, sendo assim, um processo de adsorção.

Como não houve nenhum pré-tratamento antes da reutilização do adsorvente em questão, é possível que os resultados do 2º ciclo se deem por meio da formação de uma segunda camada de corante adsorvido em cima da camada já adsorvida no 1º ciclo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio da pesquisa aqui relatada conclui-se que:

A estrutura metalorgânica de fase densa ZIF-zni foi sintetizada com sucesso, sendo evidenciada por meio da Difração de raios X e por meio da microscopia eletrônica de varredura ficou perceptível que a ZIF-zni sintetizada apresentou cristais heterogêneos e em formato de bastões. Tal estrutura apresenta estabilidade térmica evidenciada por análise TG.

Em relação à capacidade de adsorção do corante Azul Bifuncional 5G observou-se pelo resultado que a ZIF-zni apresentou boa capacidade de remoção (55 %).

REFERÊNCIAS

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

BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, D. P. A.; TOMAZ, P. F.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese de estruturas metalorgânicas e aplicação na separação de corante Rodamina B. In: **20º Congresso Brasileiro de Catálise**, 2019, São Paulo. (Aceito).

BENNETT, T. D. et al., Structure and Properties of an Amorphous Metal-Organic Framework. **Physical Review Letters**, 104(11), 2010.

BENNETT, T.D. et al., Reversible pressure-induced amorphization of a zeolitic imidazolate framework (ZIF-4), **Chemical Communications**, 47, p.7983–7985, 2011.

CRAVILLON, J. et al., Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. **Chemistry of Materials**, 21(8), p.1410–1412, 2009.

DU, X.D. et al., Extensive and selective adsorption of ZIF-67 towards organic dyes: Performance and mechanism, **Journal of Colloid and Interface Science**, 506, p. 437–441, 2017.

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY. FAIREN-JIMENEZ, D.; TIAN, T. METAL-ORGANIC FRAMEWORKS, METHODS FOR THEIR MANUFACTURE AND USES THEREOF. WO 2018/065555 A1, 12 abr. 2018.

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY. GARCIA, J.J.V. et al. METAL-ORGANIC FRAMEWORKS. WO 2015/189599 A1, 17 dez. 2015

JIAN, M. et al. Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 with high morphology level at room temperature, **RSC Advances**, 5(60), p. 48433–48441, 2015.

KATHERESAN, V., et al. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 6(4), p. 4676–4697, 2018.

KHOSHNAMEVAND, N. et al. Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solutions Using Zeolitic Imidazole Framework-8, **Environmental Processes**, 18 p., 2019.

LEWIS, D.W. et al. Zeolitic imidazole frameworks: structural and energetics trends compared with their zeolite analogues, **CrystEngComm**, 11, p.2272–2276, 2009.

LI, S. et al. Mechanical Properties and Processing Techniques of Bulk Metal-Organic Framework Glasses. **Journal of the American Chemical Society**, 2018.

LOPEZ-CABRELLES, J. et al. Solvent-free synthesis of ZIFs: a route towards the elusive Fe(II) analogue of ZIF-8. **Journal of the American Chemical Society**, 141, 17, p.7173-7180, 2019.

PAN, Y. et al. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. **Chemical Communications**, 47, p. 2071-2073, 2011.

PARK, K.S. et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **PNAS**, 103, 27, p. 10186–10191, 2006.

PHAN, A. et al. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks, **ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH**, 43 (1), p.58-67, 2010.

RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorção de Rodamina B em ZIF-8 e ZIF-67: efeito nas estruturas. In: **Editora Poisson**, 2019, Belo Horizonte. (Submetido).

RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, T. L. A.; TOMAZ, P. F.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese de estrutura metalorgânica ZIF-8 e aplicação na remoção de corante reativo azul BF-5G. In: **I Simpósio de Química do CCA/UFPB**, 2018, Areia, Brasil.

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

REN, J. et al. Review on the current practices and efforts towards pilot-scale production of metal-organic frameworks (MOFs). **Coordination Chemistry Reviews** 352, p.187–219, 2017.

SILVA, Ê. T. dos S.; RODRIGUES, D. P. A.; TOMAZ, P. F.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de estrutura metalorgânica ZIF-8: Aplicação em adsorção de Rodamina B. In: **63º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2019, Bonito. (Aceito).

TAN, et al. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, 150, p. 229–242, 2015.

TAN, J.C. et al. Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **PNAS**, 107 (22), p. 9938-9943, 2010.

THANH, M. T. et al. Iron doped zeolitic imidazolate framework (Fe-ZIF-8): synthesis and photocatalytic degradation of RDB dye in Fe-ZIF-8, **Journal of Porous Materials**, 25(3), p. 857–869, 2017.

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

TRAN, B.L. et al. Dye adsorption in ZIF-8: The importance of external surface area, **Microporous and Mesoporous Materials**, 277, p.149–153, 2019.

VAITSIS, C. et al. Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, 52, p. 106-119, 2019.

WELLS, A.F. The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. **Acta Crystallographica**, 7, 535, 1954.

WU, Di.; Navrotsky, A. Thermodynamics of metal-organic frameworks, **Journal of Solid State Chemistry**, 223, p.53–58, 2015.

XIAO, F. et al. Adsorptive removal of the hazardous anionic dye Congo red and mechanistic study of ZIF-8, **Desalination and Water Treatment**, 101, p.291-300, 2018.

YANG, Q. et al. High effective adsorption/removal of illegal food dyes from contaminated aqueous solution by Zr-MOFs (UiO-67). **Food Chemistry**, 254, p.241–248, 2018.

ZHOU, et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, 252, p. 352-365, 2019.