



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)/
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCAT) em implantação
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS EXATAS E
TECNOLÓGICAS

Sandra de Cássia Pereira

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL DE
ADSORÇÃO DO CaMoO_4

Catalão - GO
2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE FÍSICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

SANDRA DE CÁSSIA PEREIRA

3. Título do trabalho

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DO CaMoO₄

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
 - b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.
- O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Alberthmeiry Teixeira De Figueiredo, Professor do Magistério Superior**, em 09/05/2022, às 16:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **SANDRA DE CÁSSIA PEREIRA, Discente**, em 09/05/2022, às 22:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2879361** e o código CRC **383A340E**.

SANDRA DE CÁSSIA PEREIRA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL DE
ADSORÇÃO DO CaMoO_4

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Goiás (UFG) / Universidade Federal de Catalão (UFCAT) em implantação, como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências Exatas e Tecnológicas. Área de concentração: Metodologia da Ciência e Engenharia de Materiais. Linha de pesquisa: Caracterização e Desenvolvimento de Moléculas e Materiais

Orientador: Professor Dr. Alberthmeiry
Teixeira de Figueiredo

Catalão - GO

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFCAT.

Pereira, Sandra de Cássia
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DO
POTENCIAL DE ADSORÇÃO DO CaMoO₄ / Sandra de Cássia
Pereira. - 2022.
103, f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Catalão, Instituto de
Física, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e
Tecnológicas, Catalão, 2022.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui siglas, fotografias, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas,
lista de figuras, lista de tabelas.

1. Molibdato de cálcio. 2. coprecipitação. 3. processamento
hidrotérmico assistido por micro-ondas. 4. refinamento Rietveld. 5.
adsorção. I. de Figueiredo, Alberthmeiry Teixeira, orient. II. Título.

CDU 5



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE FÍSICA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata nº 7 da sessão de Defesa de Tese de Doutorado aluna **SANDRA DE CÁSSIA PEREIRA**, que confere o título de Doutora em **CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**, na área de concentração **Metodologia da Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aos **vinte oito dias do mês de março de dois mil e vinte dois**, a partir das **oito horas e trinta minutos**, na sala <https://meet.google.com/zpg-hrxr-dqu>, realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada "**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DO CaMoO4**" nas dependências da Universidade Federal de Catalão, onde os programas de pós-graduação stricto sensu em funcionamento encontram-se provisoriamente vinculados à Universidade Federal de Goiás, em virtude de procedimentos técnicos relacionados à CAPES, já sendo realizada a transferência da Biblioteca Digital de Dissertações e Teses (BDTD). Assim, justifica-se os nomes das instituições neste documento, uma no cabeçalho (UFG), outra no corpo do texto (UFCAT). Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor **ALBERTHMEIRY TEIXEIRA DE FIGUEREDO (UFCAT)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor **CRISTIANO MORITA BARRADO (UFCAT)**, membro titular interno; Professora Doutora **VANESSA NUNES ALVES (UFCAT)**, membro titular externo, Professor Doutor **LEANDRO NÉRITON CÂNDIDO MÁXIMO (IFGOIANO)**, membro titular externo, Professora Doutora **TÂNIA REGINA GIRALDI (UNIFAL-MG)**, membro titular externo. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese, tendo sido a candidata Aprovada pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor **ALBERTHMEIRY TEIXEIRA DE FIGUEREDO**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos **vinte oito dias do mês de março de dois mil e vinte dois**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Alberthmeiry Teixeira De Figueiredo, Professor do Magistério Superior**, em 30/03/2022, às 15:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cristiano Morita Barrado, Professor do Magistério Superior**, em 30/03/2022, às 15:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Nériton Cândido Máximo, Usuário Externo**, em 31/03/2022, às 00:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Ata de Defesa de Tese 7 (2790418) SEI 23070.009956/2022-62 / pg. 1



Documento assinado eletronicamente por **Tania Regina Giraldi, Usuário Externo**, em 09/05/2022, às 18:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Nunes Alves, Professor do Magistério Superior**, em 10/05/2022, às 13:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2790418** e o código CRC **77735180**.

Os Programas de Pós-Graduação stricto sensu em funcionamento na Universidade Federal de Catalão (UFCAT), em virtude de procedimentos técnicos relacionados à CAPES, continuam provisoriamente vinculados à Universidade Federal de Goiás (UFG), por isso, todos os elementos pré-textuais do trabalho apresentado estão identificados como Universidade Federal de Goiás/Universidade Federal de Catalão em implantação, em função da migração da BDTD ter ocorrido a partir de 16 de agosto de 2021, assim como pelo fato das pesquisas e produtos serem realizados na UFCAT.

E mais uma vez dedico este trabalho aos meus pais,

Euclébia e José e às minhas irmãs, Elisa e Rita!! Com

o apoio e incentivo de vocês tudo fica mais fácil!

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui os meus sinceros agradecimentos a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho, afinal, como disse Clarice Lispector: “Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza vai mais longe.”

Agradeço a Deus pela sabedoria, paciência e principalmente pela saúde, permitindo-me concluir mais um objetivo de vida.

Agradeço ao Professor Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo, pela orientação ao longo desses anos, pelas palavras de conforto nos momentos de ansiedade. Muito respeito e admiração pelo seu trabalho, o qual me espelho.

À minha “mana” Yagly Grasielle, tanto pelos momentos de discussões científicas quanto pela amizade, força, apoio e incentivo em todos os momentos da minha caminhada. Pessoas como você deixam a nossa caminhada mais tranquila!

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), em especial ao técnico Rorivaldo Camargo pelas medidas de MEV-FEG.

À Amanda das Graças parceira de trabalhos, de lab, de troca de ideias e principalmente pelas imagens do CorelDRAW.

À Carol parceira do LOFN, pela ajuda em todos os momentos que precisei, pelos momentos de desabafo/desespero/aperto que passamos juntas e sem contar das muitas risadas no WhastApp.

Ao Weber por toda ajuda rápida relacionada a informática, seu apoio foi fundamental! Muito obrigada!

À Jordana, Jussara, Alêssa, Marina e Thiago do Laboratório de Pesquisas Ambientais (LAPAM) pelas contribuições e ensinamentos.

Ao Murillo Henrique que sempre esteve de prontidão em me ajudar e esclarecer as minhas dúvidas sobre o método Rietveld e o software TOPAS.

À professora Dra Vanessa Nunes pelas análises de FASS e a Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

À Universidade Federal de Catalão (UFCAT) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas (PPGCET) que possibilitaram a realização desse trabalho

À FAPEG pelo suporte financeiro.

E por último e não menos importante: à minha família!!!

“Compare a si mesmo com quem você foi ontem, não com quem outra pessoa é hoje.”

Jordan B. Peterson

RESUMO

As excelentes propriedades físicas e químicas do molibdato de cálcio (CaMoO_4) fazem com que ele seja um importante material na indústria eletro-óptica, além de apresentar alto potencial de aplicação em diversos campos da pesquisa científica, uma vez que em função método de síntese, e/ou variação nos parâmetros pode-se obter diferentes propriedades pela alteração da morfologia e/ou características estruturais. Desse modo, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar amostras de CaMoO_4 por coprecipitação com diferentes ajustes de pH, processá-las em diferentes tempos no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas, caracterizar estruturalmente, morfologicamente e estudar a possibilidade desse material ser aplicado como adsorvente à íon metálico e ainda, calcinar as amostras a $600\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos a fim de analisar a influência desses parâmetros nas amostras sintetizadas. A difração de raios X confirmou a obtenção de amostras monofásicas com estrutura *powellite* do tipo tetragonal com tamanho médio de cristalito de 105 nm, calculado pela equação de *Scherrer*, para as amostras calcinadas em forno convencional. O refinamento Rietveld forneceu informações sobre o volume, composição, parâmetros de rede e tamanho do cristalito das amostras sintetizadas. A caracterização por MEV-FEG confirmou a obtenção de amostras que variam entre bastões, halteres e esferas, para as quais o mecanismo de formação das partículas começa com a nucleação das nanopartículas de CaMoO_4 , seguida do processo de orientação e agregação das partículas precipitadas da solução, e, por fim o cristal cresce pelo mecanismo de *Ostwald ripening*. O estudo das amostras de CaMoO_4 como adsorventes de íons Cr(III), Cd(II) e Mn(II) apontou que a adsorção é mais eficiente quando o pH da solução contendo adsorvente e adsorvato é maior que 7, e apresentou um desempenho superior para o íon Cd(II). A amostra sintetizada em pH ajustado para 8 apresentou adsorção ligeiramente maior que as demais. Todas as amostras obtidas em diferentes tempos de processamento apresentaram ótimo potencial de adsorção. Logo, esse material apresenta alto potencial para ser utilizado na remoção de metais tóxicos em meio aquoso.

Palavras-chave: Molibdato de cálcio, coprecipitação, processamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, refinamento Rietveld, MEV-FEG, adsorção.

ABSTRACT

The excellent physical and chemical properties of calcium molybdate (CaMoO_4) make it an important material in the electro-optical industry, in addition to presenting high potential for application in several fields of scientific research, since in function of the synthesis method and /or variation in the parameters different properties can be obtained by altering the morphology and/or structural characteristics. Thus, the present work aims to synthesize CaMoO_4 samples by coprecipitation with different pH adjustments, process them at different times in the microwave-assisted hydrothermal system, structurally and morphologically characterize and study the possibility of this material being applied as a metallic adsorbent and still, calcining the samples at $600\text{ }^\circ\text{C}$ at different times in order to influence the calcination time and temperature. X-ray diffraction confirmed the obtaining of single-phase samples with a tetragonal-type powellite structure with an average crystallite size of 105 nm , calculated by the Scherrer equation, for samples calcined in a conventional oven. Rietveld refinement provided information about the volume, composition, lattice parameters and crystallite size of the synthesized samples. Which obtained half the average crystallite size of the calcined samples. The characterization by SEM-FES confirmed the obtaining of samples that vary between rods, dumbbells and spheres, for which the mechanism of particle formation begins with the nucleation of CaMoO_4 nanoparticles, followed by the process of orientation and aggregation of particles precipitated from the solution, and finally the crystal grows by the Ostwald ripening mechanism. The study of CaMoO_4 samples as adsorbents for Cr(III) , Cd(II) and Mn(II) ions showed that the adsorption is more efficient when the pH of the working solution is greater than 7, and presented a superior performance for the Cd(II) ion. The sample synthesized at pH adjusted to 8 showed slightly higher adsorption than the others. All samples obtained at different processing times showed great adsorption potential. Therefore, this material has high potential to be used in the removal of toxic metals in aqueous media.

Key words: Calcium molybdate, co-precipitation, hydrothermal microwave assisted synthesis processing, Rietveld refinement, SEM-FES, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1. Célula unitária do CaMoO_4	27
Figura 2. 2. Localização das micro-ondas no espectro eletromagnético.	31
Figura 2. 3. Mecanismo de a) polarização dipolar e b) Condução iônica.	31
Figura 2. 4. Sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas.	33
Figura 2. 5. Reator e copo coletor de teflon do sistema HAMO.....	34
Figura 2. 6 - Direção do fluxo de calor no aquecimento convencional e por micro-ondas.	35
Figura 2. 7 - Interação das micro-ondas com o material.	35
Figura 2. 8. Representação do processo de adsorção.	38
Figura 4. 1. Metodologia adotada para obtenção das amostras de CM a) a 120 °C por 15 minutos e b) a 120 °C por diferentes tempos	47
Figura 4. 2. Metodologia adotada nos estudos do potencial de adsorção das amostras de CM obtidas a) na síntese A e b) na síntese B. (n=3).....	49
Figura 4. 3. Estudo do tempo de contato do adsorvente CM-2'. (n=3)	50
Figura 4. 4. Determinação do pH _{pcz}	51
Figura 5. 1. Difractogramas de raios X das amostras de CM obtidas na Síntese A. ...	57
Figura 5. 2. Difractogramas de raios X das amostras de CM obtidas na Síntese B. ...	58
Figura 5. 3. Ficha cristalográfica ICDD n° 085-1267 do CaMoO_4	58
Figura 5. 4. (a) Difractogramas de raios X das amostras de CM obtidas na Síntese B; (b) comparação da posição do plano (112).	60
Figura 5. 5. Difractogramas de raios X da amostra CM-0' calcinada em diferentes tempos.	61
Figura 5. 6. Difractogramas de raios X da amostra CM-2' calcinada em diferentes tempos.	61
Figura 5. 7. Dependência do tamanho médio do cristalito das amostras CM-0' e CM-2' em função do tempo de calcinação.	62
Figura 5. 8. Refinamento Rietveld da amostra CM-8.....	65
Figura 5. 9. Refinamento Rietveld da amostras CM-10.....	65
Figura 5. 10. Refinamento Rietveld da amostras CM-12.....	66
Figura 5. 11. Refinamento Rietveld da amostras CM-14.....	66
Figura 5. 12. Refinamento Rietveld da amostras CM-0'.	69

Figura 5. 13. Refinamento Rietveld da amostras CM-0,5'.	69
Figura 5. 14. Refinamento Rietveld da amostras CM-1'.	70
Figura 5. 15. Refinamento Rietveld da amostras CM-2'.	70
Figura 5. 16. Refinamento Rietveld da amostras CM-4'.	71
Figura 5. 17. Refinamento Rietveld da amostras CM-8'.	71
Figura 5. 18. Refinamento Rietveld da amostras CM-16'.	72
Figura 5. 19. Refinamento Rietveld da amostras CM-32'.	72
Figura 5. 20. Fotomicrografia obtida por MEV-FEG do CaMoO_4 (síntese A) com ajuste de pH em a) 8, b) 10, c) 12 e d)14, processados a 120 °C por 15 minutos.....	73
Figura 5. 21. Histogramas de distribuição de tamanho dos aglomerados de partículas do (a) CM-8; (b) CM-10; (c) CM-12 e (d) CM-14.	74
Figura 5. 22. Fotomicrografia obtida por MEV-FEG do CaMO_4 com ajuste de pH para 8, processado a 120 °C por 15 minutos.	75
Figura 5. 23. Histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas que formam a partícula de CM-8.	76
Figura 5. 24. Fotomicrografias das amostras de CM obtidas em diferentes tempos de processamento no HAMO. a) 0', b) 0,5', c) 1', d) 2', e) 4', f) 8', g) 16' e h) 32'.....	77
Figura 5. 25. Ilustração esquemática da correlação entre o processo de crescimento e o tempo de processamento de micro-ondas.	79
Figura 5. 26. Histograma de distribuição do tamanho dos aglomerados de partículas do a) CM-0', b) CM-0,5', c) CM- 1', d) CM- 2', e) CM- 4', f) CM- 8', g) CM- 16' e h) CM- 32'.	80
Figura 5. 27. Efeito da variação do pH da solução de trabalho na adsorção de íons Cr(III), utilizando as amostras de CaMoO_4 (Síntese A) como adsorvente.	81
Figura 5. 28. Efeito da variação do pH da solução de trabalho na adsorção de íons Mn(II), utilizando CaMoO_4 (Síntese A) como adsorvente.	82
Figura 5. 29. Efeito da variação do pH da solução de trabalho na adsorção de íons Cd(II), utilizando CaMoO_4 (Síntese A) como adsorvente.	82
Figura 5. 30. Distribuição das espécies de Cr (II) em solução aquosa.....	83
Figura 5. 31. Distribuição das espécies de Mn (II) solução aquosa.....	83
Figura 5. 32. Distribuição das espécies de Cd (II) em solução aquosa.	84
Figura 5. 33. Esquema da área superficial do CM em diferentes condições de pH.	86
Figura 5. 34. pH no ponto de carga zero para o CM.	87

Figura 5. 35. Esquema do processo de interação adsorvente-adsorvato em função do pH da solução.	88
Figura 5. 36. Potencial de adsorção de íons Cd(II) pelo CM obtido na Síntese B. (n=3)	89
Figura 5. 37 - Influência do tempo de contato na remoção de íons Cd (II) pelo CM-2'.	90
Figura 5. 38. Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Avrami para a adsorção de Cd ²⁺ utilizando o CM-2' como adsorvente.	91
Figura 5. 39. Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freudlich e Sips. (n=3)	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1. Reagentes utilizados na síntese do CaMoO_4	44
Tabela 4. 2. Amostras de CaMoO_4 obtidas a 120 °C por 15 minutos em diferentes valores de pH (Síntese A).	45
Tabela 4. 3. Amostras de CM obtidas a 120 °C em diferentes tempos de processamento no HAMO.	46
Tabela 4. 4. Parâmetros utilizados para avaliar a convergência do refinamento Rietveld.	54
Tabela 5. 1. Parâmetros obtidos no refinamento Rietveld para as amostras obtidas na Síntese A.....	64
Tabela 5. 2. Dados obtidos da literatura baseados na ficha ICSD 60552.....	67
Tabela 5. 3. Coordenadas atômicas (x, y, z) obtidas no refinamento Rietveld das amostras da Síntese A.	67
Tabela 5. 4. Parâmetros obtidos no refinamento Rietveld para as amostras obtidas na Síntese B.....	68
Tabela 5. 5. Raio atômico e eletronegatividade de Pauling dos metais Cr(III), Mn(II) e Cd(II).	85
Tabela 5. 6. Parâmetros cinéticos para adsorção de íons Cd^{2+} utilizando CM como adsorvente.....	92
Tabela 5. 7. Parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção de íons Cd^{2+} pelo CM.	93
Tabela 5. 8. Dessorção de íons Cd(II) (n=3).....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

atm	Atmosfera
C_e	Concentração do metal no meio aquoso após o equilíbrio
C_i	Concentração inicial do metal no meio aquoso
CM	Molibdato de cálcio
D	Tamanho médio do cristalito
DRX	Difração de raios-X
FASS	Espectrometria de absorção atômica por chama
FWHM	Largura à meia altura
HAMO	Hidrotérmico assistido por micro-ondas
Hz	Hertz
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
L	Litros
LIEC	Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
m	Massa do adsorvente
MEV-FEV	Microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo
mg	Miligrama
MHz	Mil kilohertz
min	minutos
mL	Mililitro
mmol	Milimol
mol	Mol
MPP	Método dos precursores poliméricos
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH_{PCZ}	pH no ponto de carga zero
q_e	Quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio
s	Segundos

TC	Tamanho do cristalito
V	volume da solução
W	Watt
ϵ'	Constante dielétrica
ϵ''	Perda dielétrica
μL	Microlitro
χ^2	Chi-quadrado

SUMÁRIO

RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XII
Lista de Figuras.....	XIII
Lista de Tabelas.....	XVI
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	XVII
1. INTRODUÇÃO	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1. Estrutura dos Molibdatos	26
2.2. Métodos de Síntese do CaMoO ₄	28
2.3. Processamento Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas.....	30
2.4. Óxidos Adsorventes.....	36
3. OBJETIVO GERAL.....	42
3.1. Objetivos Específicos.....	42
4. METODOLOGIA.....	44
4.1. Síntese do Molibdato de Cálcio.....	44
4.1.1. Influência do pH (Síntese A).....	44
4.1.2. Influência do tempo de processamento no HAMO (Síntese B)	45
4.2. Estudo do Potencial de Adsorção Frente a Íons Metálicos	48
4.2.1. Soluções e padrões	48
4.2.2. Potencial de adsorção das amostras de CM	48
4.2.3. Estudo do tempo de contato	50
4.2.4. Determinação do pH no ponto de carga zero	50
4.2.5. Isotermas de adsorção	51
4.2.6. Dessorção	51
4.3. Caracterização	52
4.3.1. Difração de raios X	52

4.3.2.	Tamanho Médio do Cristalito	52
4.3.3.	Refinamento Rietveld	53
4.3.4.	Microscopia eletrônica de varredura com fonte por emissão de campo (MEV-FEG)	54
4.3.5.	Espectrometria de absorção atômica por chama (FASS).....	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1.	Difração De Raios X.....	57
5.2.	Tamanho Médio do Cristalito	62
5.3.	Refinamento Rietveld	63
5.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG).....	73
5.4.1.	MEV-FEV do CM obtido na síntese A.....	73
5.4.2.	MEV-FEG do CM obtido na Síntese B.....	76
5.5.	Adsorção	81
5.5.1.	CM obtido na Síntese A.....	81
5.5.2.	Estudo do pH no ponto de carga zero	85
5.5.3.	CM obtido na Síntese B.....	88
5.5.4.	Estudo do tempo de contato	90
5.5.5.	Cinética de Adsorção.....	91
5.5.6.	Isotermas de Adsorção.....	92
5.5.7.	Dessorção	95
6.	CONCLUSÃO.....	97
7.	PROPOSIÇÕES FUTURAS	100
8.	PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	102
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
	APÊNDICE A – Fotomicrografia obtida por MEV-FEG do CM com ajuste de pH em a) 8, b) 10, c) 12 e d) 14, processados a 120 °c por 15 minutos.	121

APÊNDICE B - Fotomicrografias das amostras de CM obtidas na síntese B a) CM-0', b) CM-0,5', c) CM-1', d) CM-2', e) CM-4', f) CM-8', g) CM-16' e h) CM-32'.....	123
---	-----

1 INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O molibdato de cálcio (CaMoO_4) é um importante material na indústria eletro-óptica e apresenta alto potencial de aplicação em diversos campos da pesquisa científica [1, 2]. Ele vem recebendo destaque em função de suas propriedades novas e atrativas, principalmente como dispositivos fotoluminescentes [3], lasers de estado sólido [4], sensores de umidade [5], fibra óptica [6], bateria de íon-lítio [7], aplicação de micro-ondas [8], dentre outros. E função das interessantes propriedades e distintas aplicações desse óxido, várias rotas sintéticas eficazes de produção desse material são reportadas na literatura, dentre elas cabe destacar: a reação de estado sólido [9], método hidrotérmico/solvotérmico [10, 11], síntese assistida por micro-ondas [12], microemulsão [13], pirólise de spray ultrassônico [14], sol-gel [15] e outras. Esses diferentes métodos produzem partículas com diferentes morfologias.

Os trabalhos mais recentes sobre o CaMoO_4 (CM) destacam estudos envolvendo diferentes rotas sintéticas e a influência nas propriedades morfológicas. Feldhaus et. al [16] sintetizaram o CM dopado com diferentes concentrações de íons Tm(III) na presença de um surfactante por coprecipitação e processamento pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas com agitação. As mudanças morfológicas no material foram induzidas pela inserção de dopantes, mudanças na pressão do sistema e agitação durante o processamento. Esse tipo de síntese evita a agregação e a formação de mesoagregados. As amostras sem dopante apresentaram partículas com morfologia semelhantes à espigas de milho e à esferas com diferentes dimensões.

Emen et. al [17] sintetizaram o CM dopado com íons Eu(III) obtido por método de polimerização complexo, onde se obteve amostras com microestrutura de paralelogramas regulares com tamanho médio das bordas variando de 563 a 1463 nm. Já Zhu et al [18], sintetizaram o CM:Eu por tecnologia de leito empacotado rotativo de alta gravidade e parafina líquida como solvente, obtendo nanofolhas em forma de caqui seco com largura média de 1657 nm e espessura de 668,1 nm. Letswalo et. al [9] sintetizaram o CM:Eu e incorporaram íons SO_4^{2-} ($\text{CaMoO}_4\text{-SO}_4\text{:Eu}$) por reação em estado sólido, obtendo partículas micrométricas aglomeradas, com formas irregulares, tamanhos diferentes e contorno de grão bem definido, características intrínsecas ao método de síntese utilizado.

Tranquilin et. al [14] discutiram estudos experimentais e teóricos a fim de compreender as propriedades estruturais e ópticas do CM:Tm, que foi sintetizado pelo método de pirólise por spray ultrassônico, obtendo microesferas formadas por nanopartículas. Tal morfologia é resultado de vários processos físico-químicos simultâneos que ocorrem nesse método. O aumento na concentração de íons Tm (III) na síntese promove a obtenção de partículas esféricas porosas, partículas porosas irregulares e partículas ásperas devido a modificação na solubilidade da solução e nos fenômenos físico-químicos.

O CM:Eu_(1-x)Tb_(x) foi sintetizado por Lee et. al [10] por meio de reação solvotérmica obtendo partículas esféricas ligeiramente alongadas com comprimento e largura média de 9,5 e 4,1 nm, respectivamente. Wang et. al [19] também sintetizaram o CM dopado com íons Eu(III) e Tb(III), porém por método hidrotérmico em baixa temperatura, obtendo partículas fusiformes com distribuição uniforme e manométricas.

O método hidrotérmico foi utilizado na obtenção do CM dopado com terras-raras por Verma e Sharma [20], obtendo amostras com distribuição homogênea de partícula nanométrica com natureza aglomerada e morfologia quase esférica. Kusuma e Chandrappa [21] sintetizaram o CM por combustão em solução e estudaram o efeito da calcinação na morfologia das amostras derivadas da combustão. O aumento da temperatura de calcinação ocasionou a aglomeração das partículas, rápido crescimento e diminuição dos poros nos materiais.

Mediante o exposto nota-se que os estudos do CaMoO₄ são de grande interesse na literatura tanto no aspecto de síntese e dopagem com terras-raras quanto em estudo da morfologia, no entanto o acompanhamento da variação do tempo de processamento no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas, a calcinação das amostras processadas e posterior estudo da morfologia e das propriedades estruturais ainda são pouco exploradas. Desse modo, ainda existe uma ampla discussão que pode ser feita em torno desse óxido, somando-se a isso a sua possível aplicação como adsorvente para íons inorgânicos, propriedade ainda não reportada na literatura.

Em linhas gerais, a presente tese pretende sintetizar o CaMoO₄ por coprecipitação, processar as amostras em diferentes tempos no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas, calcinar as amostras processadas quando necessário para entender as propriedades morfológicas e estruturais. Em adição investigar a possibilidade de uma aplicação ainda não reportada para esse material.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

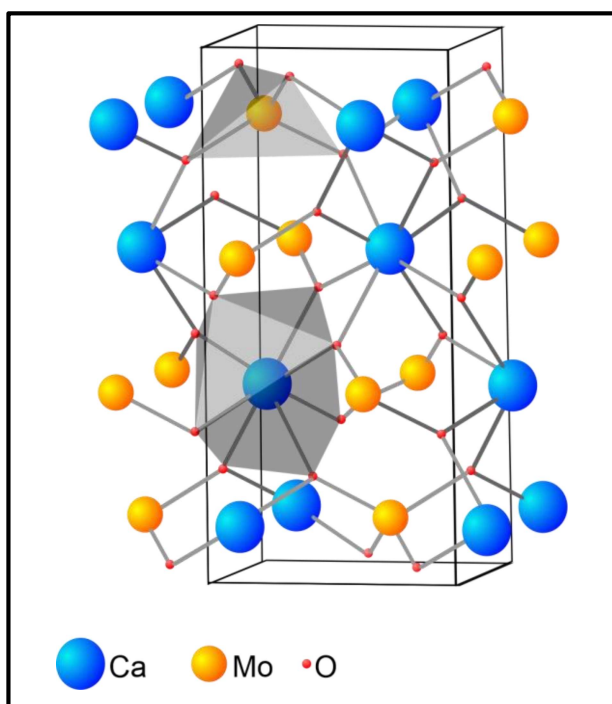
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Estrutura dos Molibdatos

As pesquisas científicas em diferentes setores industriais têm trabalhado de modo recorrente com materiais cerâmicos. Dentro dessa classe, os materiais ternários com fórmula empírica ABO_4 (especialmente os Molibdatos - $AMoO_4$) destacam-se [22]. Os materiais que apresentam esse tipo de estrutura são identificados como *scheelitas*, onde ais comumente o A= Ca, Ba, Sr ou Pb e B=Mo, W ou Zn [23].

A estrutura cristalina das *scheelitas* é caracterizada pelo grupo espacial $I41/a$ e grupo pontual C_{4h} . Muitos molibdatos apresentam a estrutura da *scheelita* à temperatura ambiente, mas se submetidos a pressões elevadas podem assumir outros tipos de estruturas como a da *wolframita*, com grupo espacial $P2/c$. A pressão promove distorções na ligação M-O e uma diminuição no volume da célula unitária devido à diminuição dos parâmetros de rede [24]. A principal diferença entre essas duas estruturas está na quantidade de oxigênio que cerca os átomos B, na *scheelita* o átomo B é rodeado por 4 átomos de oxigênio enquanto na *wolframita* são 6 átomos de oxigênio [25].

Os molibdatos são importantes materiais inorgânicos de ocorrência natural, mas é possível a sua obtenção sintética. Dentro dessa classe o molibdato de cálcio ($CaMoO_4$), também conhecido como *powellite*, um dos mais importantes molibdatos metálicos e por isso recebe destaque [26-28]. A estrutura do $CaMoO_4$ é constituída por *clusters* dodecaédricos de cálcio ligado a 8 átomos de oxigênio (CaO_8) e tetraedros de molibdênio ligados a 4 oxigênios (MoO_4) [29, 30]. Cada tetraedro está ligado a 8 sítios de cálcio, dois para cada oxigênio. A Figura 2.1 ilustra a célula unitária do $CaMoO_4$.

Figura 2. 1. Célula unitária do CaMoO_4 .

Fonte: Adaptado de Abreu, M.F.C. [31].

Excelentes propriedades ópticas, eletromagnéticas, boa estabilidade química e facilidade na síntese são características apresentadas pelos molibdatos, o que os tornam bastante utilizados em uma variedade de aplicações industriais como catálise química, comunicação óptica, aplicações de micro-ondas, dispositivos fotoluminescentes e ainda a possibilidade de aplicação em áreas não estudadas, como exemplo na adsorção [29, 32-34].

As propriedades físicas, químicas e fotoquímicas dos molibdatos estão diretamente relacionadas ao método de síntese utilizado e elas são melhoradas quando os molibdatos apresentam alta cristalinidade e formas regulares [13, 25, 35]. Em função do crescente estudo dos molibdatos, esses podem ser obtidos através de diferentes métodos, que incluem: reação em estado sólido [36], método dos precursores poliméricos [37], sol-gel [38], hidrotérmico/solvotérmico [39], coprecipitação [29], solvotérmico assistido por micro-ondas [40, 41], hidrotérmico assistido por micro-ondas [33], dentre outros.

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas é considerado uma excelente estratégia para o processamento de vários óxidos cerâmicos com morfologia controlada [40], pois com a alteração de parâmetros experimentais é possível modificar a morfologia final [26].

2.2. Métodos de Síntese do CaMoO_4

Os óxidos metálicos são encontrados naturalmente na natureza, porém não estão facilmente disponíveis, além de apresentarem uma composição bastante variável e impurezas (consequência do processo de formação), o que impossibilita a sua aplicação. Em função disso fez-se necessário encontrar diferentes métodos de sintetizá-los.

Na literatura, os registros de síntese de óxidos metálicos vêm sendo investigados há mais de 100 anos e desde então vários métodos de síntese foram descritos para a obtenção de pós para distintas aplicações [42]. Dentre eles cabe ressaltar a reação de estado sólido, o método dos precursores poliméricos, método hidrotérmico/solvotérmico, a coprecipitação e o hidrotérmico assistido por micro-ondas.

O método convencional de obtenção de molibdatos e de óxidos metálicos em geral é através da reação de estado sólido (também conhecido como mistura de óxidos), essa ocorre a partir dos reagentes sólidos [28]. Esse método baseia-se na mistura dos óxidos ou carbonatos dos precursores de interesse em um moinho de bolas seguido de tratamento térmico em elevadas temperaturas ($\approx 1000\text{ }^\circ\text{C}$), que devem ser próximas à temperatura de fusão dos componentes para que ocorra a interdifusão dos cátions. Algumas vezes várias etapas de moagem intermediárias são requeridas para diminuir o tamanho da partícula. Tais particularidades não são vantajosas na utilização desse método, uma vez que há grande consumo energético e grande tempo de processamento dentro do moinho, além da grande possibilidade de obtenção de um produto final com fases indesejadas, baixa homogeneidade química, baixa reprodutibilidade e obtenção de partículas grosseiras com baixa área superficial e reações incompletas [43-45].

O método dos precursores poliméricos (MPP) baseia-se na quelação de cátions metálicos por um ácido hidroxicarboxílico, geralmente ácido cítrico, seguido de uma reação de polimerização da cadeia promovida pelo etilenoglicol, obtendo-se uma resina polimérica. Essa é pré-calcinada a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h resultando em um material agregado rico em matéria orgânica, conhecido como “puff” [46, 47]. Para a eliminação dessa matéria orgânica é necessário uma segunda calcinação por um longo período (20h a $300\text{ }^\circ\text{C}$) obtendo assim o óxido de interesse puro, porém amorfo. Para a obtenção de amostras cristalinas ainda é necessário que se calcine o material em

temperaturas superiores a 350 °C. A grande quantidade de matéria orgânica, a necessidade de longos tempos de calcinação e a obtenção de material amorfo são desvantagens da síntese de óxidos por esse método [48].

A obtenção de óxidos por meio de reações químicas em solução aquosa em temperaturas e pressão relativamente altas, em relação as condições ambientes, é característica do método hidrotérmico. Quando o meio não é aquoso é denominado solvotérmico. Ambos são um método de síntese que depende da solubilidade dos minerais em água quente (geralmente em temperaturas superiores a 100 °C) sob alta pressão (acima de 1 atm), onde a água atua como um catalisador. Esse método impossibilita direcionar a observação do processo [49-52]. Nesse tipo de síntese as propriedades físico-químicas do material obtido são influenciadas por parâmetros como temperatura, pressão, duração experimental, tipo de solvente, pH, nível de solução no reator, precursor de metal inicial e a presença de surfactante [53]. Na maioria das vezes são necessário longos tempos de reação (mais de 12 h) para se obter o produto desejado, o que é um inconveniente.

O método sol-gel baseia-se resumidamente em duas reações principais: (1) hidrólise do precursor em meio ácido ou básico e (2) policondensação do produto obtido [54]. A mistura precursora (sol ou solução) transforma-se em um intermediário semelhante a gel em decorrência da evaporação do solvente, desidratação e reticulação entre os precursores dissolvidos [55]. A remoção da parte orgânica e cristalização do óxido dá-se por meio de tratamento térmico (450-600 °C) do intermediário gel [56]. As desvantagens desse método estão associadas aos longos tempos de processamento, utilização de soluções orgânicas que podem ser tóxicas, a possibilidade de hidroxila e carbono residual e alto custo dos reagentes [52, 57, 58].

A síntese pelo método de coprecipitação leva-se em consideração as diferentes solubilidades dos sais em água [59]. Ela consiste basicamente na formação de um sólido insolúvel através da reação entre os precursores metálicos e uma base forte (agente mineralizador), sob aquecimento em temperatura relativamente baixa (90 °C) e agitação [60]. Esse método possibilita reações com alto rendimento e pureza do produto, reprodutibilidade, baixo custo e não há necessidade de uso de solventes orgânicos [61, 62]. Uma das dificuldades desse método é a demora na remoção do excesso de agente mineralizador e muitas vezes obtêm-se um material com baixa cristalinidade e com fases adicionais, como demonstra Pereira et. al. [63] ao sintetizar

o CaTiO_3 . Uma alternativa para resolver esse problema é combinar a coprecipitação com o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, o que tem sido muito atrativo.

Como pode-se observar, os métodos de síntese tendem a avançar para rotas com temperaturas e tempos cada vez mais brandos, o que favorece a redução do tamanho das partículas, além de reduzir o gasto energético [64]. Essas rotas mais brandas são de grande interesse neste trabalho, uma vez que a alteração morfológica está sendo estudada. As sínteses mais comuns, como MPP e estado sólido, não são viáveis aqui, pois não há muitas possibilidades de alteração da morfologia em função das elevadas temperaturas necessárias para a obtenção do óxido, o que leva a formação de agregados.

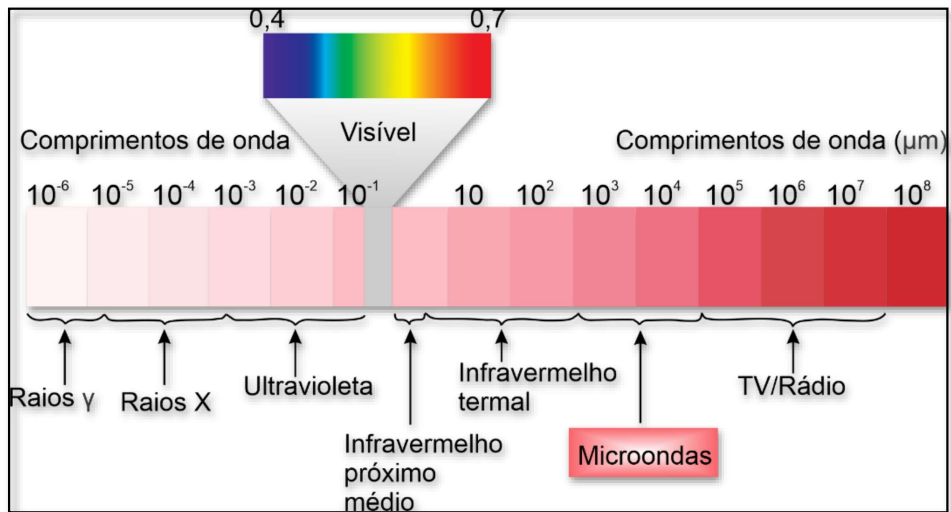
2.3. Processamento Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas

Nos últimos anos, as pesquisas têm se intensificado no sentido de desenvolver novos métodos de processamento de materiais mais vantajosos, como uma maior rapidez e menor custo, em relação ao processo convencional utilizado (mistura de óxidos), a fim de melhorar as propriedades físicas e químicas desses materiais para serem aplicados em novas tecnologias [65]. Neste sentido, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAMO) tem se mostrado um método potencial para a produção de pós-cerâmicos, principalmente pela sua versatilidade e baixo consumo de energia [66].

No método HAMO o aquecimento ocorre principalmente pela ação das micro-ondas, essas são radiações eletromagnéticas não ionizantes, que se estendem na região do espectro de 1 mm até cerca de 1 m, o que corresponde ao delta de frequência de 300.000 MHz. Elas são constituídas por um campo elétrico e um campo magnético, sendo o primeiro o mais importante para as interações material-onda em uma síntese [67].

No espectro eletromagnético, as micro-ondas situam-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio, Figura 2.2 [68, 69].

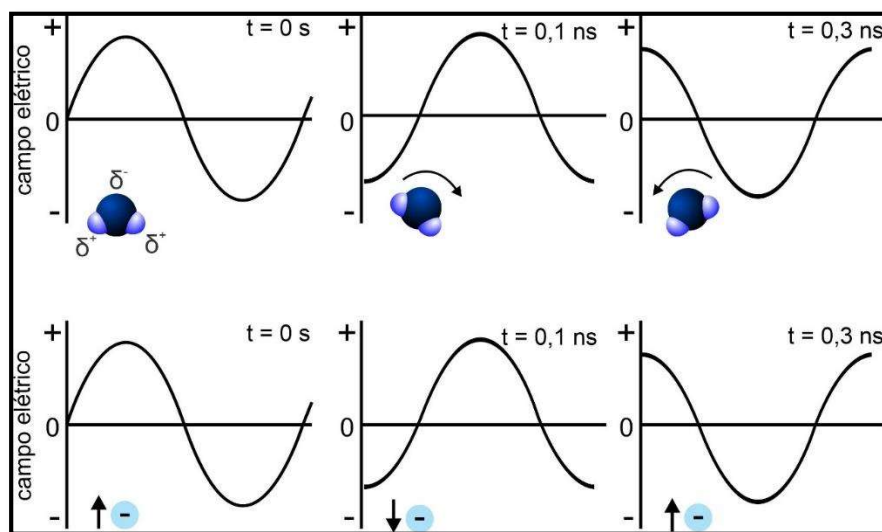
Figura 2. 2. Localização das micro-ondas no espectro eletromagnético.



Fonte: Adaptado de Borges, D.L.G. [70].

As micro-ondas têm a capacidade de aquecer os materiais com base nas interações das moléculas com o campo eletromagnético [71]. Para que um material interaja com as micro-ondas e ocorra o aquecimento é necessário a existência de espécies dipolares e/ou iônicas. A Figura 2.3 ilustra os dois mecanismos que são responsáveis pela transformação das micro-ondas em calor: polarização dipolar e condução iônica [72, 73].

Figura 2. 3. Mecanismo de a) polarização dipolar e b) Condução iônica.



Fonte: Adaptado de C. Oliver Kappe, D.D. [67]

A polarização dipolar está relacionada com o alinhamento dos polos das moléculas com o campo eletromagnético, o componente do campo elétrico é o responsável por esse mecanismo. Quando o campo elétrico é removido as moléculas voltam a desordenar-se, liberando energia na forma de calor. Como o campo elétrico oscila na frequência de 60 Hz, ocorre um rápido aquecimento das moléculas em função dos vários ciclos e alinhamento/desalinhamento dos polos com o campo elétrico [69, 72, 73]. O calor gerado por condução iônica, ocorre devido a perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético [69].

O aquecimento de um determinado material por irradiação de micro-ondas está diretamente relacionado as suas propriedades dielétricas [74]. A Equação 1 descreve a eficiência de conversão da radiação eletromagnética que um material recebe, a uma dada frequência, em calor [75]:

$$\text{tang } \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1)$$

Onde, ε'' é o fator de perda dielétrica e mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. ε' é a constante dielétrica e quantifica a capacidade do material em armazenar energia eletromagnética. A razão, $\varepsilon''/\varepsilon'$, chamada de fator de dissipação, significa a habilidade de uma amostra em converter radiação eletromagnética em calor. Quanto maior o valor do fator de dissipação mais a substância é aquecida por micro-ondas [75].

Dentre as muitas aplicações possíveis, como radares de aviação civil, aparelhos de telefonia celular e fornos de micro-ondas domésticos, a radiação de micro-ondas tem sido amplamente utilizada como uma nova rota para alcançar processamentos superiores em materiais cerâmicos, poliméricos e, em menor escala, em materiais metálicos [76, 77]. A energia de micro-ondas transforma-se em calor dentro do material, o que resulta em regra geral, em significativa economia de energia e redução do tempo de processamento, o que vem mostrando ser o fator decisivo na aceitação do uso das micro-ondas na síntese de óxidos [78-81].

O processamento HAMO oferece muitas vantagens distintas sobre a síntese convencional de mistura de óxidos. Tais vantagens incluem, aumento dos rendimentos, aquecimento rápido até à temperatura de cristalização, resultando na

nucleação homogênea e acelerada supersaturação pela rápida dissolução dos precipitados e, eventualmente, um tempo de cristalização mais curto em comparação com o aquecimento convencional. Além disso, é energeticamente eficiente e econômico [31, 82-85].

A Figura 2.4 ilustra o sistema HAMO utilizado neste trabalho, o qual consiste em um forno de micro-ondas doméstico adaptado a um controlador de temperatura, que é controlado externamente por um computador através do software CNT400, incon®. Esse sistema é composto também pelo reator de teflon, Figura 2.5, onde um copo coletor (140 mL) é inserido e recebe a mistura reacional para processamento. Tal reator é constituído por termopar, junta de vedação em silicone, parafusos, manômetro para monitoramento da pressão e válvula de segurança [86].

Figura 2. 4. Sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas.



Fonte: autoria própria.

Figura 2. 5. Reator e copo coletor de teflon do sistema HAMO.

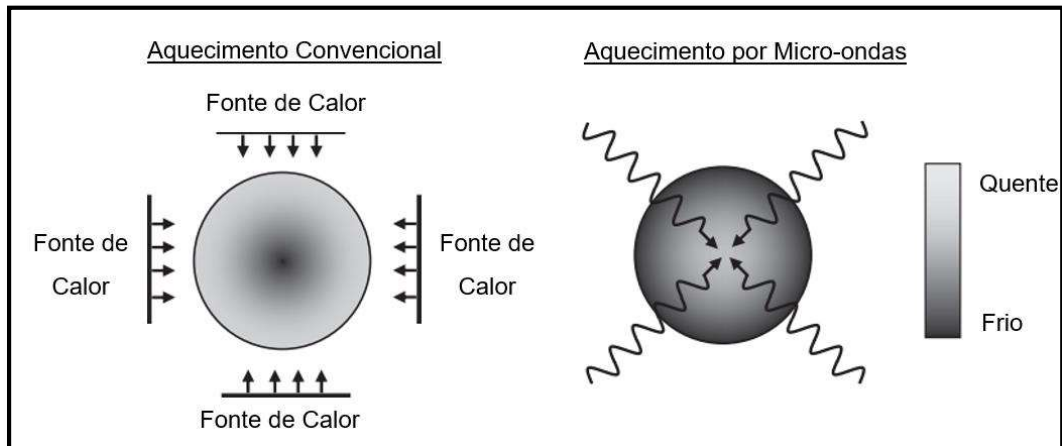


Fonte: autoria própria.

No sistema HAMO, o aquecimento da solução e processamento do material de interesse é direto e homogêneo. Com a associação do processo hidrotérmico com a irradiação de micro-ondas, o gradiente térmico quase não existe, tendo-se assim uma nucleação homogênea, um crescimento de partícula constante e, conseqüentemente, uma distribuição uniforme no tamanho das partículas [63, 87].

Durante a síntese as micro-ondas promovem aquecimento volumétrico, ou seja, ocorre um aumento da temperatura de todo volume da solução simultaneamente [35]. Em outras palavras o aquecimento ocorre no interior da amostra, e dela é transferido para as vizinhanças, Figura 2.6. Nesse caso, o material susceptível contribui com o aumento da temperatura do sistema, enquanto no método de síntese hidrotérmica convencional o material começa a aquecer a partir da sua superfície que está em contato com a parede do recipiente e essa transfere energia térmica para a amostra que está sendo processada, gerando gradientes térmicos acentuados [63, 86].

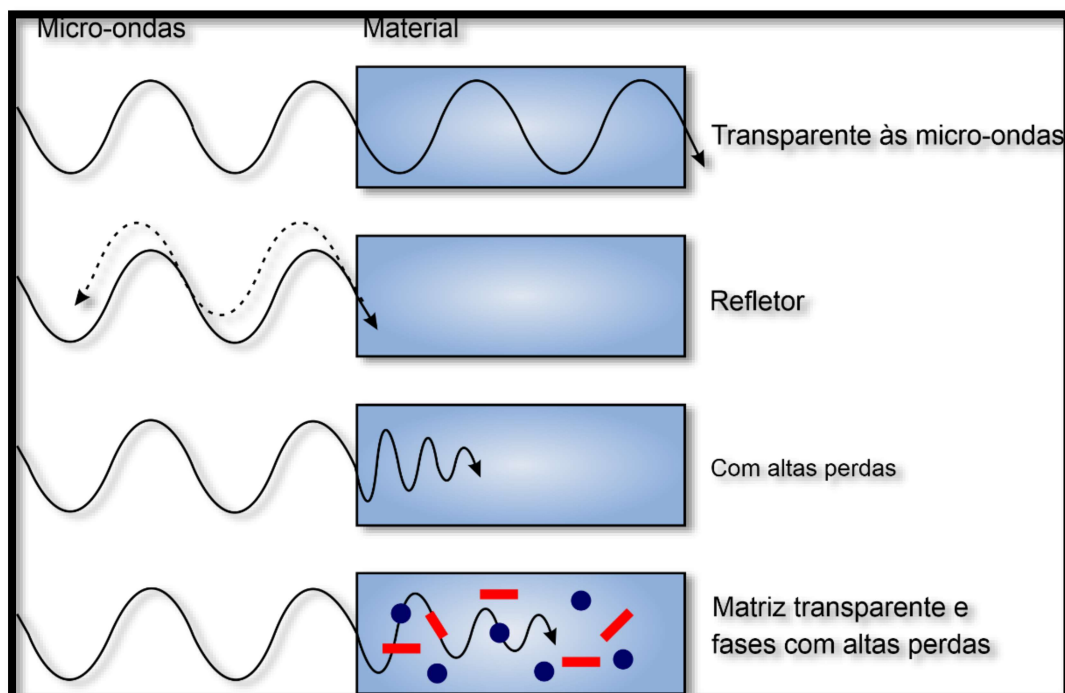
Figura 2. 6 - Direção do fluxo de calor no aquecimento convencional e por micro-ondas.



Fonte: Bhattacharya, M. [71].

Os materiais podem ser divididos basicamente em três categorias em relação a sua forma de interação com as micro-ondas, Figura 2.7.

Figura 2. 7 - Interação das micro-ondas com o material.



Fonte: Bi, J. [41]

Os materiais transparentes às micro-ondas permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. Os materiais opacos refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais representantes

dessa categoria. A última categoria de materiais pode ser dividida em duas. A primeira subdivisão abrange os materiais com elevadas perdas dielétricas, que contêm uma ou mais fases. Esses materiais interagem com as micro-ondas absorvendo-as eficientemente, o que provoca o seu rápido aquecimento. A segunda subdivisão é a categoria de materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas, e a fase dispersa (ou fases) é constituída por materiais com elevadas perdas dielétricas [78].

A síntese utilizando as micro-ondas tem sido bastante utilizada na obtenção de diferentes óxidos metálicos. Recentemente, Wang et. al [88] sintetizaram o NiMoO_4 utilizando sistema HAMO e obtiveram nanobastões. Konkra et al. [89] conseguiram pelo mesmo sistema nanopartículas de ZrO_2 suportadas por carbono. CeO_2 foi obtido por Carregossa et al. [90] a $120\text{ }^\circ\text{C}$ em tempos de 10 e 20 minutos no sistema HAMO. De modo semelhante, Liu et. al. [91] sintetizaram partículas de MnFe_2O_4 a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos. Nanocompósitos de CuWO_4 -paligorskita com morfologia fibrosa foram alcançadas por Lima et al. [92]. Amaechi et al. [93] sintetizaram BaTiO_3 dopado com íons Fe^{3+} usando o HAMO. $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ foi obtido por Hidalgo et al. [94] no micro-ondas em 6 diferentes temperaturas variando de 100 a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e em dois tempos de reação diferentes (10 e 30 minutos).

A escolha do aquecimento por micro-ondas na produção dos materiais, como os mencionados anteriormente tem sido motivada pela facilidade e eficiência da técnica. Além disso, essa metodologia traz consigo as vantagens de possuir menores custos de síntese e rápidas taxas de aquecimento, que podem ajudar a preservar a micro e nanoestrutura dos materiais, impedindo o crescimento dos grãos [95], o que é de suma importância na síntese de materiais que poderão ser utilizados como possíveis adsorventes.

2.4. Óxidos Adsorventes

O acelerado desenvolvimento industrial e agrícola, devido ao crescimento populacional, tem favorecido o aumento desenfreado no número de poluentes liberados no meio ambiente [96, 97], especialmente íons de metais tóxicos em água, o que se tornou um sério problema ambiental nos últimos anos [98, 99]. A exposição por metais tóxicos afeta negativamente os ecossistemas aquáticos e terrestre e a exposição a esses metais causa vários problemas de saúde a seres humanos, pois

mesmo em baixas concentrações eles tendem a acumular-se nos sistemas biológicos, são tóxicos e não são biodegradáveis [97, 100-102]. Novos materiais vêm sendo estudados para a remoção desses metais, dentre eles óxidos e hidróxidos metálicos. O principal processo utilizado nos estudos de remoção é a adsorção, em função das suas vantagens.

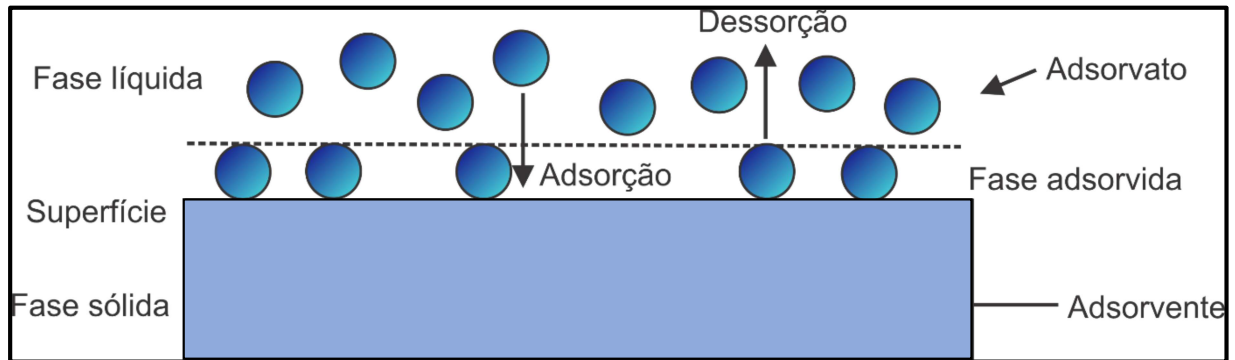
Os metais são liberados na natureza por processos naturais ou atividades antrópicas, que contamina a água principalmente por meio de atividades industriais, especialmente galvanoplastia, fundição de metais e processos de fabricação [103].

Vários problemas ambientais e de saúde humana são decorrentes da presença de metais acumulados no meio ambiente [104]. Mesmo em baixas concentrações os íons metálicos são tóxicos devido à interrupção das funções enzimáticas e proteicas, as quais podem causar doenças como câncer, leucemia, demência e doença de “*itai-itai*” (causada por contaminação por cádmio). A poluição causada por eles é uma grave questão ambiental, que também está associada à saúde humana e à economia. Logo é necessário a sua remoção dos ambientes aquáticos [104, 105].

Vários métodos são utilizados na remoção de metais de meios aquáticos contaminados, tais como: a precipitação química [106, 107], floculação [108], separação por membrana [109, 110], eletroquímica [111] e a adsorção [104, 112, 113]. No entanto, a maioria desses métodos apresentam desvantagens como, a formação de poluição secundária, custos elevados de operação e investimentos e baixa eficiência [104, 105]. Dentre essas técnicas a adsorção é considerada um dos melhores métodos de remoção devido a seu baixo custo e eficiência satisfatória, mesmo em baixas concentrações de metais [104].

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve o acúmulo de substância na interface de duas fases, as quais podem ser sólido-líquido, líquido-líquido, gás-líquido ou gás-sólido [114]. Em outras palavras, é um processo onde um íon, por exemplo, fica retido na superfície de uma fase sólida. Essa é denominada adsorvente e a substância que foi retida adsorvato (Figura 2.8) [115, 116]. A retirada da substância retida na superfície é chamada de dessorção.

Figura 2. 8. Representação do processo de adsorção.



Fonte: Singh, N. B. [117].

A remoção de poluentes químicos de águas residuais tem sido amplamente utilizada pelo processo anteriormente mencionado, o qual é extensamente conhecido e apresenta inúmeras vantagens em termos de custo, flexibilidade e simplicidade da operação. Como consequência, é desejável a obtenção de um adsorvente efetivo, de baixo custo e com alta capacidade de adsorção para poluentes [118].

A natureza das interações adsorvente-adsorvato é responsável por caracterizar o fenômeno de adsorção em: adsorção química (quimissorção) ou física (fisissorção). A primeira é caracterizada por formar ligações relativamente fortes, sendo dependentes da natureza dos sólidos, é irreversível e ocorre apenas como uma monocamada. Já na segunda as interações ocorrem por meio de forças de Van der Waals, ou seja, ocorre uma fraca atração do íon metálico pela superfície sólida, tornando a interação reversível e não específica. Esse tipo de adsorção compõe a maioria dos processos de separação, de modo que a modificação da temperatura, pH e/ou pressão, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido [114, 119].

Em um processo de adsorção com interface sólido-líquido, o soluto irá acumular-se na superfície sólida e ocorrerá um equilíbrio dinâmico entre o soluto adsorvido e o restante em solução. A quantificação do soluto adsorvido em função da concentração do adsorvato, em temperatura constante, pode ser descrita por meio de uma isoterma de adsorção, baseada na Equação 2 [114].

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Onde:

q_e = quantidade de adsorvato adsorvido (mg.g^{-1}) no equilíbrio;

C_i = concentração inicial do metal no meio aquoso (mg.L^{-1});

C_e = concentração do metal no meio aquoso após o equilíbrio (mg.L^{-1});

V = volume da solução (L);

m = massa do adsorvente (g).

A literatura reporta vários modelos de isotermas de adsorção, dentre eles o modelo de Isoterma de Freundlich, Langmuir e Sips. A isoterma de Freundlich considera a superfície do adsorvente heterogênea e os sítios ativos com diferentes calores de adsorção. Já a isoterma de Langmuir parte do pressuposto que a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos dentro do adsorvente. A combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich dão origem a isoterma de Sips, a qual descreve muito bem superfícies heterogêneas [120].

O processo de adsorção, normalmente, utiliza sólidos porosos como adsorventes, cujas características superficiais e texturais dos adsorventes influenciam diretamente no comportamento cinético e de equilíbrio de adsorção. Um adsorvente com grande área superficial possui maior capacidade de adsorção, pois permite um maior contato das moléculas do adsorvato com os sítios ativos do adsorvente [121].

Sabendo que a área superficial influencia diretamente na capacidade de adsorção, diferentes óxidos metálicos têm sido estudados como nanoadsorventes em função da alta área superficial que os nanomateriais possuem. Esses materiais com nanoestruturas têm ganhado, recentemente, atenção especial no campo da adsorção, pois eles possuem propriedades morfológicas e estruturais que os qualificam para serem usados como adsorventes eficazes para vários problemas ambientais, como na remoção de íons metálicos tóxicos e corantes [122, 123]. Adsorventes em nanoescala, chamados nanoadsorventes têm atraído considerável atenção devido aos seus pequenos tamanhos e alta área superficial, o que aumentam a capacidade de adsorção e reatividade [124], [123].

Diversos trabalhos na literatura têm proposto a utilização de materiais nanométricos, incluindo os óxidos metálicos, como adsorventes em potencial. Dentro dessa classe, pode-se citar o TiO_2 [125], MnO_2 [126] [123], ZnO [127], CaWO_4 [128] e F_3O_4 [118] [129]. Os óxidos metálicos possuem um mínimo impacto ambiental, baixa solubilidade, e não estão envolvidos em formação de poluição secundária [122].

Yean et al [130] reportaram o efeito do tamanho da partícula de magnetita no comportamento de adsorção e dessorção de arsenito e arseniato. Ao reduzir o tamanho da magnetita de 300 nm (magnetita comercial) para 11 nm (magnetita sintética) a capacidade de adsorção aumentou 100 vezes. Kim et al. [128] reportaram a utilização de tungstato de metais alcalinos terrosos (AWO_4 , A=Ca, Mg Sr e Ba), com estrutura do tipo *scheelita*, na remoção de pequenas quantidades de sulfeto de carbonila (OCS), em que a capacidade de adsorção do OCS foi mais alta para o $CaWO_4$ com uma capacidade de remoção de enxofre de $6,43 \text{ mg g}^{-1}$. Nanopartículas de MgO e nanocompósitos de Zn-MgO foram utilizados na remoção do antibiótico linezolida por Fakhri & Behrouz [131]. A utilização das nanopartículas proporcionou uma adsorção rápida, sensível e eficiente na remoção do antibiótico em questão.

Uma das vantagens da utilização de adsorventes sintéticos, tal como os óxidos metálicos, em relação aos naturais está no domínio sobre a síntese e consequentemente na possibilidade de funcionalização/dopagem do óxido de tal maneira que promova vantagens adsorptivas. Esses óxidos à base de metais têm sido explorados para remover uma variedade de íons metálicos tóxicos, como arsênio, chumbo, mercúrio, cobre, cádmio, cromo e níquel, podendo ser utilizados em substituição do carbono ativado. A aplicação desse é limitada por suas grandes perdas durante a regeneração, o que torna a sua utilização cara [132-134].

Dentro dessa classe de óxidos metálicos, os molibdatos têm atraído interesse na pesquisa, devido às suas excelentes propriedades ópticas[25, 40], boa estabilidade química e estrutural [135], além de possuírem excelentes aplicações práticas e industriais de amplo potencial [21]. Diante disso, no presente trabalho, o potencial de adsorção do $CaMoO_4$ sintetizado por coprecipitação e processado no sistema HAMO foi investigado.

3 OBJETIVO

3. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral sintetizar o CaMoO_4 por coprecipitação, processá-lo no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAMO), caracterizar estruturalmente, morfológicamente e avaliar a eficiência desses materiais como adsorventes de íons metálicos potencialmente tóxicos.

3.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar o CaMoO_4 por coprecipitação em diferentes valores de pH e processá-lo no HAMO;
- Processar o CaMoO_4 em diferentes tempos no HAMO;
- Calcinar as amostras de CaMoO_4 em diferentes temperaturas em forno convencional;
- Caracterizar estruturalmente as amostras de CaMoO_4 por Difração de Raios X (DRX);
- Refinar os difratogramas de DRX usando o método Rietveld;
- Estimar o tamanho médio do cristalito das amostras;
- Caracterizar morfológicamente as amostras de CaMoO_4 por Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão por Campo (MEV-FEG);
- Determinar o mecanismo de formação das partículas;
- Averiguar a influência da calcinação na morfologia das amostras;
- Avaliar o potencial de adsorção de diferentes metais (Cromo, Cádmio e Manganês) às amostras de CaMoO_4 ;
- Determinar o pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) do CaMoO_4 ;
- Avaliar a influência dos diferentes tempos de processamento no HAMO no potencial de adsorção;
- Estudar a cinética de adsorção de íons Cádmio(II) pelo CaMoO_4 ;
- Estudar o mecanismo de adsorção de íons Cádmio(II) através da construção de isothermas;
- Estudar o potencial de dessorção do CaMoO_4 .

4 METODOLOGIA

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese do Molibdato de Cálcio

4.1.1. Influência do pH (Síntese A)

As amostras de CaMoO_4 (CM) sintetizadas em diferentes valores de pH foram obtidas a partir dos reagentes listados na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1. Reagentes utilizados na síntese do CaMoO_4 .

REAGENTE	FÓRMULA QUÍMICA	PROCEDÊNCIA	PUREZA
Molibdato de sódio	Na_2MoO_4	Sigma-Aldrich	$\geq 98\%$
Nitrato de cálcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Synth	99%
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Synth	27%

Fonte: autoria própria.

A obtenção dos molibdatos de cálcio ocorreu a partir da solubilização, de 15 mmol do precursor metálico e do precursor de cálcio em água destilada, separadamente. As duas soluções foram misturadas e o pH corrigido com hidróxido de amônio até atingir os valores: 8, 10, 12 e 14.

A suspensão obtida foi mantida sob agitação por 15 minutos, em seguida foi transferida para o copo coletor de teflon e inserido no reator, que foi selado e levado para o sistema hidrotérmico e mantido a 120 °C por 15 minutos, sob pressão de aproximadamente 3 bar. Essa rota de processamento foi identificada como Síntese A.

O sistema HAMO foi operado em uma frequência de 60 Hz e com uma potência máxima de 1500 W. Após o período de processamento, o reator foi arrefecido à temperatura ambiente, o precipitado obtido foi lavado com água destilada inúmeras vezes e seco a 80 °C por 12 horas. A Tabela 4.2 lista as amostras sintetizadas.

Tabela 4. 2. Amostras de CaMoO₄ obtidas a 120 °C por 15 minutos em diferentes valores de pH (Síntese A).

SÍNTESE A		
AMOSTRA	pH	REPRESENTAÇÃO
CaMoO ₄	8	CM-8
CaMoO ₄	10	CM-10
CaMoO ₄	12	CM-12
CaMoO ₄	14	CM-14

Fonte: autoria própria.

As amostras obtidas foram caracterizadas estruturalmente, morfologicamente e o potencial de adsorção frente a íons Cr(III), Cd(II) e Mn(III) estudado.

4.1.2. Influência do tempo de processamento no HAMO (Síntese B)

Para a síntese do CM em diferentes tempos de processamento no sistema HAMO foram utilizados os mesmos reagentes (Tabela 4.1) e procedimento descrito anteriormente. Porém as amostras foram sintetizadas em pH ajustado em 8 e processadas por diferentes tempos, conforme listado na Tabela 4.3, exceto a amostra CM-0', que não foi processada no HAMO. Essa rota de processamento foi identificada como síntese B.

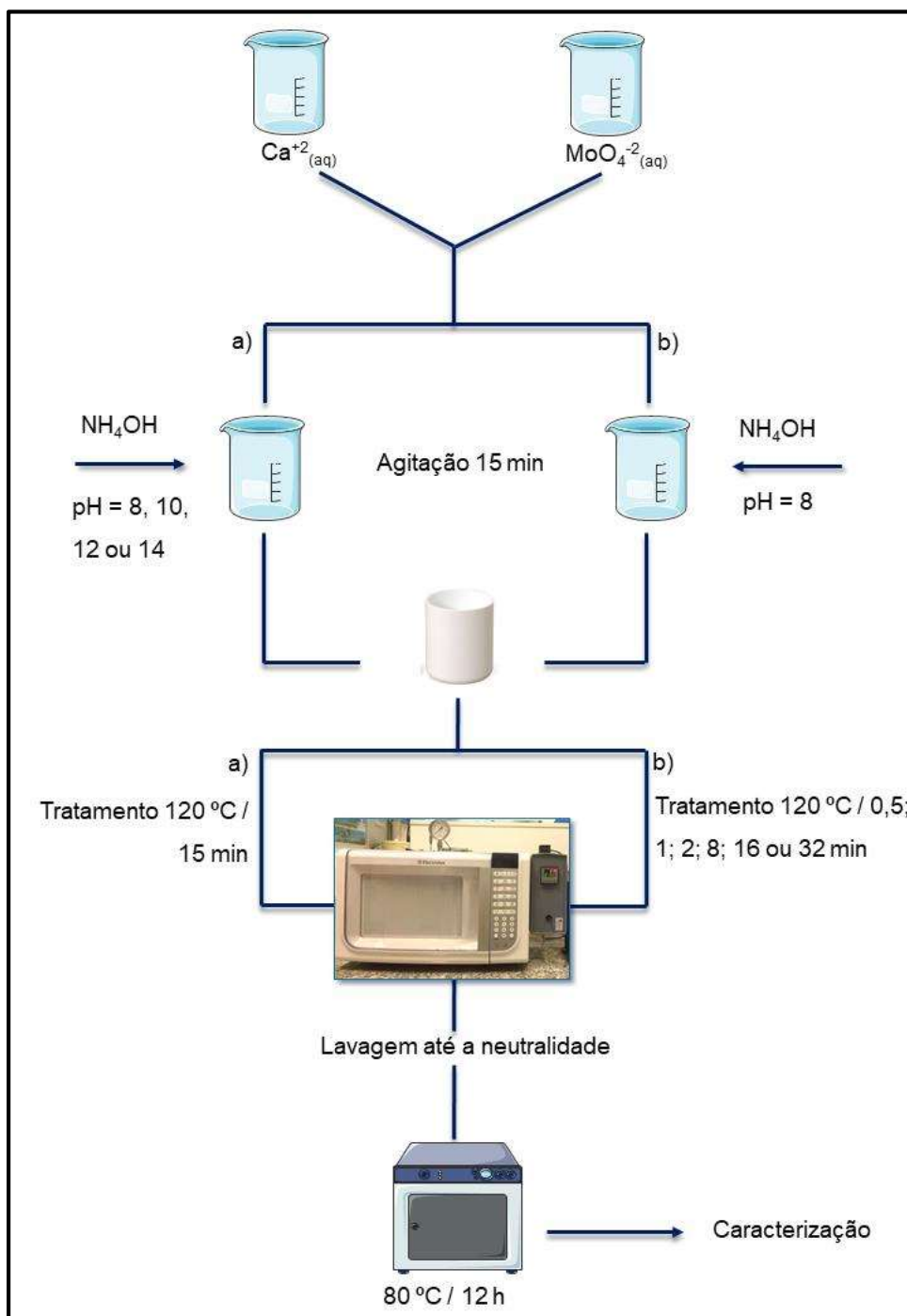
Tabela 4. 3. Amostras de CM obtidas a 120 °C em diferentes tempos de processamento no HAMO.

SÍNTESE B		
AMOSTRA	TEMPO DE PROCESSAMENTO (minutos)	REPRESENTAÇÃO
CaMoO ₄	0	CM-0'
CaMoO ₄	0,5	CM-0,5'
CaMoO ₄	1	CM-1'
CaMoO ₄	2	CM-2'
CaMoO ₄	4	CM-4'
CaMoO ₄	8	CM-8'
CaMoO ₄	16	CM-16'
CaMoO ₄	32	CM-32'

Fonte: autoria própria.

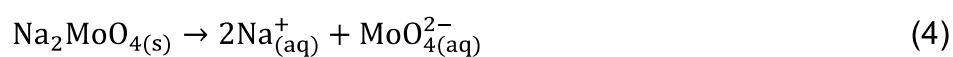
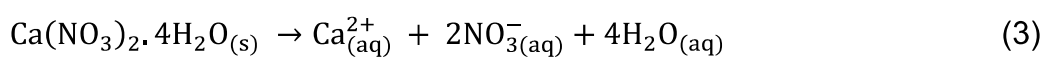
Essas amostras também foram caracterizadas estruturalmente, morfológicamente e o potencial de adsorção foi estudado. A Figura 4.1 ilustra a metodologia utilizada para a obtenção das amostras.

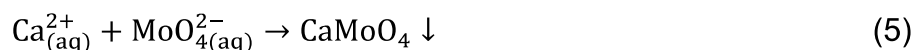
Figura 4. 1. Metodologia adotada para obtenção das amostras de CM a) a 120 °C por 15 minutos e b) a 120 °C por diferentes tempos



Fonte: autoria própria.

A formação do CaMoO₄ pode ser resumida nas equações abaixo:





Inicialmente, os precursores dos íons Ca^{2+} (modificador de rede) e do MoO_4^{2-} (formador de rede) foram dissolvidos em água (Eq. 3 e 4). Ao adicionar a solução do modificador de rede na solução do formador de rede, os íons Ca^{2+} reagem com o MoO_4^{2-} vicinal formando, em meio básico, núcleos cristalinos de CaMoO_4 (Eq. 5), que é o produto desejado [136, 137].

A fim de compreender o processo de formação das partículas, as amostras CM-0' e CM-2' foram calcinadas em forno tipo mufla (EDG 3P-S 1800) a 600 °C por, 2, 4, 8, 12 e 16 h.

4.2. Estudo do Potencial de Adsorção Frente a Íons Metálicos

4.2.1. Soluções e padrões

As soluções de trabalho utilizadas no presente estudo de adsorção foram preparadas de acordo com a necessidade, com concentração de 1 mg L⁻¹ em água ultrapura obtida do sistema Mili-Q® (Millipore, Merck®, Alemanha), a partir da diluição de solução padrão 1000 mg L⁻¹ Titrisol (Merck®, Alemanha).

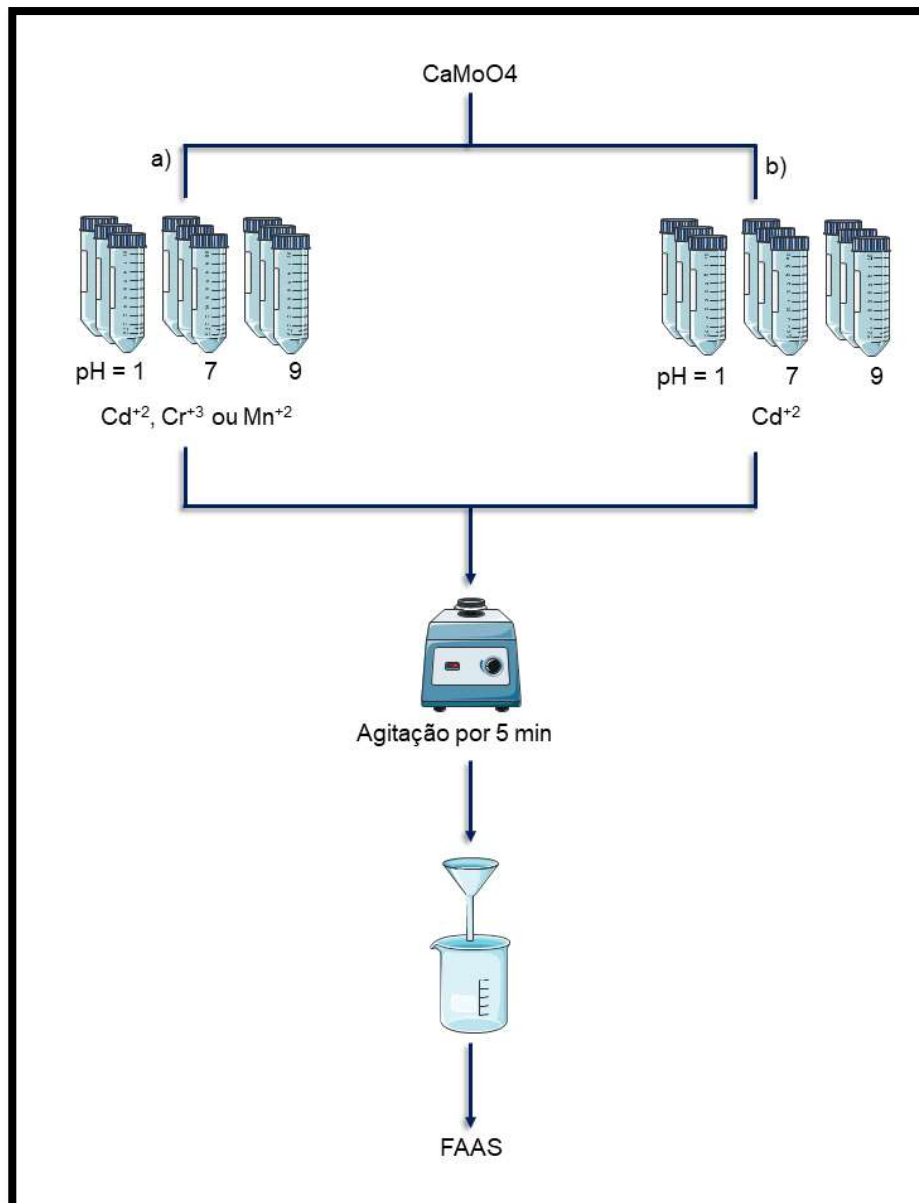
O ajuste do pH das soluções foi realizado pela adição de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ (Synth®, 65%) ou NaOH 0,1 mol L⁻¹ (Synth®, 97%), sendo controlado por um pHmetro de bancada digital (Edge, Hanna HI2002-02).

4.2.2. Potencial de adsorção das amostras de CM

Para averiguar o potencial de adsorção das amostras de CM obtidas na Síntese A, alíquotas de 5 mL de soluções contendo Cr (II), Cd(II) ou Mn(II), ambos a 1 mg L⁻¹ e em diferentes valores de pH (1, 7 e 9) foram adicionadas, separadamente, a tubos falcon com tampa e em número suficiente para as amostras sintetizadas. Em seguida, aproximadamente 2,0 mg das amostras de CM foram adicionadas às soluções contendo os íons metálicos e mantidas sob agitação com auxílio de um agitador tipo vórtex, por 5 minutos. As soluções foram filtradas e o filtrado analisado por FAAS. Tais experimentos foram realizados em triplicatas.

Para o estudo do potencial de adsorção das amostras de CM da Síntese B o mesmo procedimento foi adotado, no entanto o estudo foi realizado somente para os íons Cd(II) . A Figura 4.2 ilustra as etapas realizadas para o estudo do potencial de adsorção das amostras.

Figura 4. 2. Metodologia adotada nos estudos do potencial de adsorção das amostras de CM obtidas a) na síntese A e b) na síntese B. (n=3)

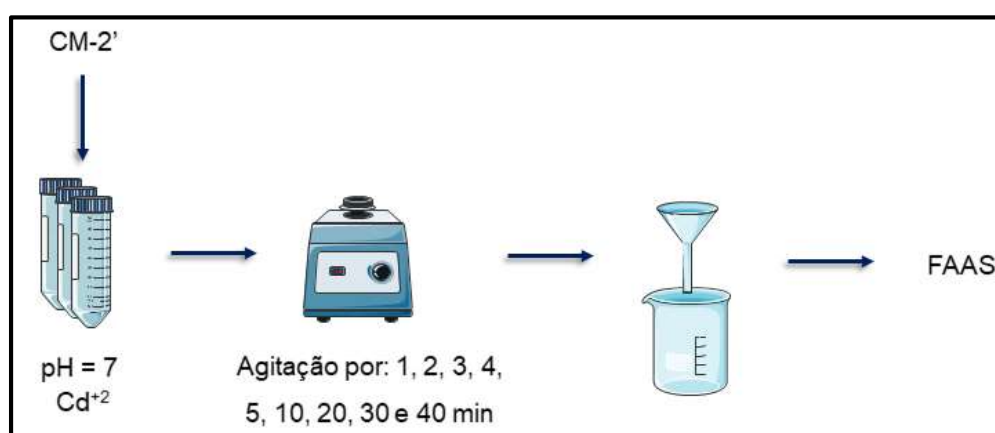


Fonte: autoria própria.

4.2.3. Estudo do tempo de contato

A fim de estudar a cinética de adsorção, 2 mg de CM-2' foi adicionado a 5 mL de solução contendo Cd(II) 1 mg L^{-1} (pH 7) e mantido sob agitação por diferentes tempos: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30 e 40 minutos. Após o tempo de contato de interesse a solução foi filtrada e o filtrado analisado por FAAS, Figura 4.3. Tal experimento foi realizado em triplicata.

Figura 4. 3. Estudo do tempo de contato do adsorvente CM-2'. (n=3)

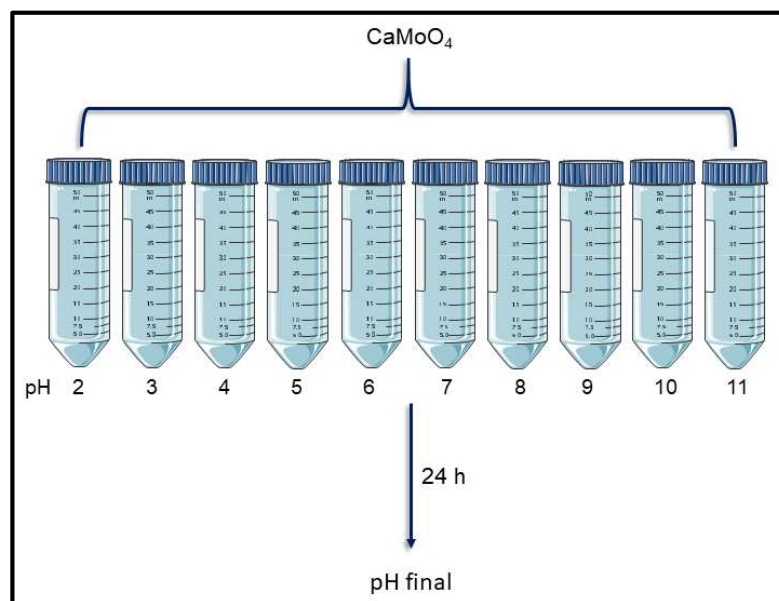


Fonte: autoria própria.

4.2.4. Determinação do pH no ponto de carga zero

Para a determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) (Figura 4.2), foi utilizado o procedimento descrito por Regalbuto et. al [138]. Para isso foram preparadas 10 soluções em diferentes valores de pH (2 a 11), que foram ajustados a partir da adição de HNO_3 ou NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, foi adicionado 2,0 mg de adsorvente (CM-2') em 5 mL de cada solução, essas foram mantidas em equilíbrio por 24 h em temperatura ambiente. Após esse período o pH de todas as soluções foi aferido e então um gráfico de $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ foi elaborado. No ponto onde $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ é igual a 0 é traçado uma reta e o ponto de interseção com a curva resultante do gráfico indicará o pH_{pcz} .

Figura 4. 4. Determinação do pHpcz.



Fonte: autoria própria.

4.2.5. Isotermas de adsorção

A capacidade máxima adsortiva do CM pelos íons Cd(II) foi analisada por meio da construção de isotermas de adsorção aplicando-as aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Para isso, 2 mg do adsorvente foi adicionado em soluções de Cd(II) com concentração variando de 1 mg L^{-1} a 90 mg L^{-1} e mantido sob agitação por 5 minutos. O sobrenadante foi analisado por FASS.

4.2.6. Dessorção

O estudo da dessorção do metal da superfície do molibdato de cálcio foi realizado utilizando o $\text{Ca(NO}_3)_2$ como eluente. Para tal, inicialmente foi realizada a adsorção de íons Cd(II) seguindo o procedimento similar ao descrito na Figura 5.2b, porém com solução de trabalho com pH ajustado em 7 e excluindo a etapa de filtração.

Para o estudo da dessorção a solução contendo adsorvente-adsorvato foi centrifugada por 2 minutos, em seguida o sobrenadante foi reservado e o sólido contido no tubo foi eluído com $500 \mu\text{L}$ de $\text{Ca(NO}_3)_2$ $0,5 \text{ mol}$ em um ciclo de dessorção. O experimento foi realizado em triplicata. As amostras foram analisadas por FAAS e os dados apresentados graficamente em termos de sinal analítico.

4.3. Caracterização

4.3.1. Difração de raios X

A caracterização estrutural das amostras foi realizada pela técnica de difração de raios X (DRX) na Universidade Federal de Catalão, a partir de um difratômetro Shimadzu XRD-6100, utilizando radiação monocromática do cobre ($\lambda_{K\alpha}=1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos em temperatura ambiente, com taxa de varredura de $0,02^\circ/\text{min}$ e com 2θ variando de 10° a 90° . As fases obtidas foram comparadas com os padrões do arquivo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), pelo método computacional, com base na ficha ICDD n° 085-1267.

A DRX é uma das mais importantes técnicas não destrutivas de caracterização de materiais baseado nas informações de dimensões da célula unitária. [139, 140] Quando o feixe de raios X incide em uma amostra, o faz em ângulos variáveis, de tal maneira que, construindo um gráfico do ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada versus a intensidade do pico gerado, devido a interferência construtiva das ondas espalhadas, obtém-se uma série de picos conhecidos como padrão de difração ou difratograma da amostra e esse é único para cada tipo de cristal [141, 142].

Para que a difração dos raios X aconteça, a Lei de Bragg (Equação 6) deve ser satisfeita:

$$2 d \text{ sen } \theta = n\lambda \quad (6)$$

Em que d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência dos raios X, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e n é um número inteiro.

4.3.2. Tamanho Médio do Cristalito

4.3.2.1. Largura à meia altura e equação de Scherrer

O tamanho médio do cristalito das amostras pode ser determinado a partir da Equação de *Scherrer* (Equação 7) e dos dados obtidos na DRX.

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (7)$$

onde D representa o tamanho médio do cristalito, k uma constante empírica cujo valor depende da forma da partícula, sendo 0,9 para partículas esféricas de tamanho uniforme e 1,0 para as outras formas [143]. λ é o comprimento da radiação eletromagnética utilizada, Θ é o ângulo de difração de Bragg e β é a largura à meia altura do pico de difração, que é corrigida pela Equação 8:

$$\beta^2 = (\text{FWHM}_{\text{amostra}})^2 - (\text{FWHM}_{\text{padrão}})^2 \quad (8)$$

Sendo $\text{FWHM}_{\text{amostra}}$ a largura à meia altura do pico difratado da amostra (com intensidade 100%) e $\text{FWHM}_{\text{padrão}}$ a largura à meia altura do pico 100% difratado do padrão de silício.

4.3.3. Refinamento Rietveld

Os dados experimentais obtidos na DRX podem ser refinados utilizando o Método Rietveld (MR) [144]. Esse consiste em ajustar, pelo método dos mínimos quadrados, uma curva teórica aos picos do difratograma experimental com o objetivo de minimizar as diferenças entre o difratograma calculado e o difratograma observado. O MR permite refinar, simultaneamente, os parâmetros associados à estrutura cristalina, às características experimentais e físicas das amostras, como os parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, números de ocupação e identificação de impurezas. É possível também quantificar as fases e deformações na rede cristalina e determinar o tamanho dos grãos [145, 146].

Um bom refinamento requer algumas condições experimentais para a obtenção de difratogramas com boa qualidade:

- Boa pulverização e manipulação cuidadosa da amostra, evitando assim o favorecimento de orientação preferencial e efeitos randômicos;
- Intervalo angular de incidência dos raios X grande, o que confere precisão na determinação dos fatores de temperatura;
- Passo angular pequeno, para obter boa definição dos picos difratados e como resultado boa precisão na determinação dos parâmetros que dependem da posição e forma dos picos;

- A utilização de fendas e monocromadores também influenciam a qualidade do difratograma [146].

A convergência do refinamento pode ser avaliada a partir dos parâmetros listados na Tabela 4.4 [145].

Tabela 4. 4. Parâmetros utilizados para avaliar a convergência do refinamento Rietveld.

Parâmetro	Descrição
χ^2	Avalia o andamento e confiabilidade do refinamento, valor próximo a 1 indica um bom ajuste
R_{wp}	Avalia a convergência do refinamento
R_{exp}	Valor estatisticamente desejado para o R_{wp}
R_b	Avalia a qualidade do modelo estrutural refinado
R_{Bragg}	Avalia a qualidade do modelo refinado. A intensidade integrada dos picos está relacionada com os parâmetros da estrutura cristalina (átomos, posições e deslocamentos atômicos)
S	Relação entre R_{wp} e R_{exp} (fator de qualidade do ajuste), espera-se valor próximo a 1

Fonte: Santos, L.M. [145].

O sucesso do refinamento deve ser avaliado não somente pelos parâmetros descritos na tabela anterior, porém se faz necessário acompanhar visualmente os difratogramas, a linha de base e a linha relacionada às diferenças entre os difratogramas calculados e experimental em relação à linha de base [147].

O *software* TOPAS foi utilizado no refinamento das estruturas cristalinas pelo MR. A aquisição dos difratogramas foi realizada de 15° a 90° em 2 θ e passo de contagem de 0,02° em 2 θ .

4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura com fonte por emissão de campo (MEV-FEG)

A caracterização morfológica das amostras foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura, a qual se baseia na interação de um feixe de

elétrons de alta energia com a superfície da amostra, gerando novos elétrons, resultando em uma imagem que pode ser tratada de diferentes maneiras [148, 149].

A morfologia das amostras foi averiguada por meio de um microscópio eletrônico de varredura com fonte por emissão de campo (MEV-FEG), Zeiss Feg Supra 35, na Universidade Federal de São Carlos, em parceria com o Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC).

4.3.5. Espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS)

A técnica mais utilizadas para fins analíticos na determinação de metais traços nas mais variadas amostras é a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) [70, 150], pois esse equipamento apresenta excelente precisão e seletividade [151, 152]. Essa técnica baseia-se na incidência de radiação sobre os átomos livres da amostra, gerados por um atomizador. Se a radiação possuir frequência apropriada ocorrerá a absorção dessa radiação pelos átomos promovendo a excitação dos mesmos [70, 115]. A radiação absorvida é medida e o elemento de interesse é quantificado por meio de uma curva de calibração [151].

Em um atomizador por chama, uma solução da amostra é nebulizada por um fluxo de oxidante gasoso e levada à chama, onde ocorre a atomização. Dessa forma, o analito percorre alguns passos até ser analisado. Primeiramente, ocorre a dessolvatação e todo solvente contido na amostra evapora, formando um aerossol molecular de partículas sólidas finamente divididas. Então, o aerossol é volatilizado para formar moléculas gasosas. Essas moléculas dissociam-se formando um gás atômico. Alguns átomos desse gás ionizam-se formando cátions e elétrons [115]. Esses átomos livres absorvem a radiação e são então quantificados.

A determinação dos elementos metálicos adsorvidos pelo CaMoO_4 foi realizada através da espectrometria de absorção atômica por chama, Varian SpectrAA 220 (Victoria, Austrália), na Universidade Federal de Uberlândia – Instituto de Química,

Os comprimentos de onda utilizados no equipamento foram de 357,9, 228,8, e 279,5 nm para os íons Cr(III), Cd(II) e Mn(II), respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

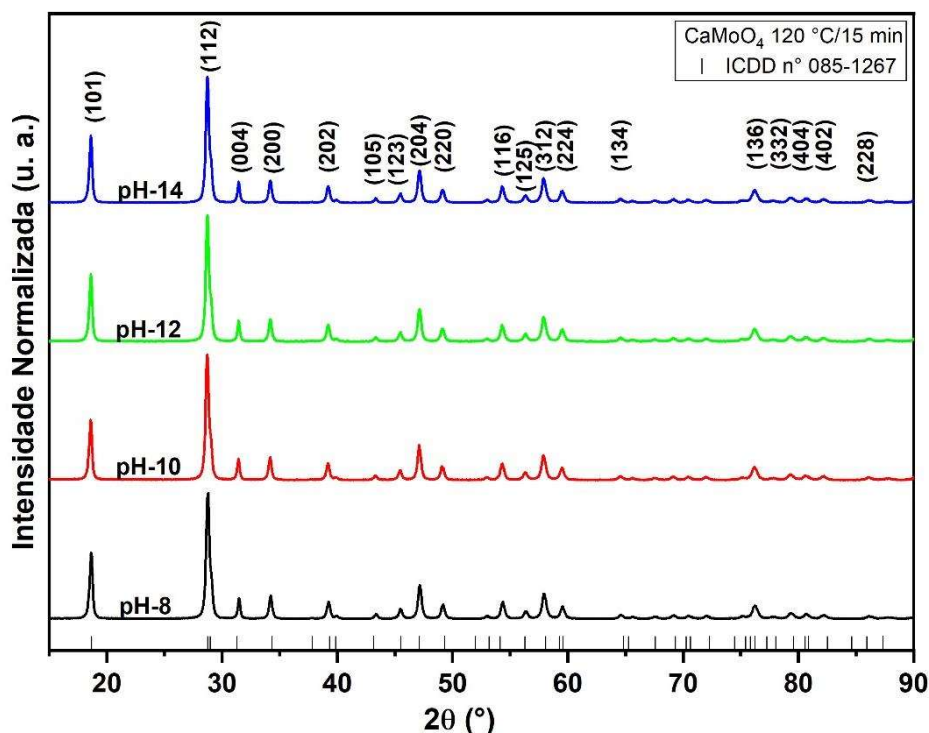
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Difração De Raios X

A difração de raios X é a principal técnica de caracterização de materiais. Apresenta vantagens que inclui rapidez, simplicidade e confiabilidade do método, uma vez que os picos de difração são característicos de cada fase cristalina além de permitir a análise de amostras polifásicas [141].

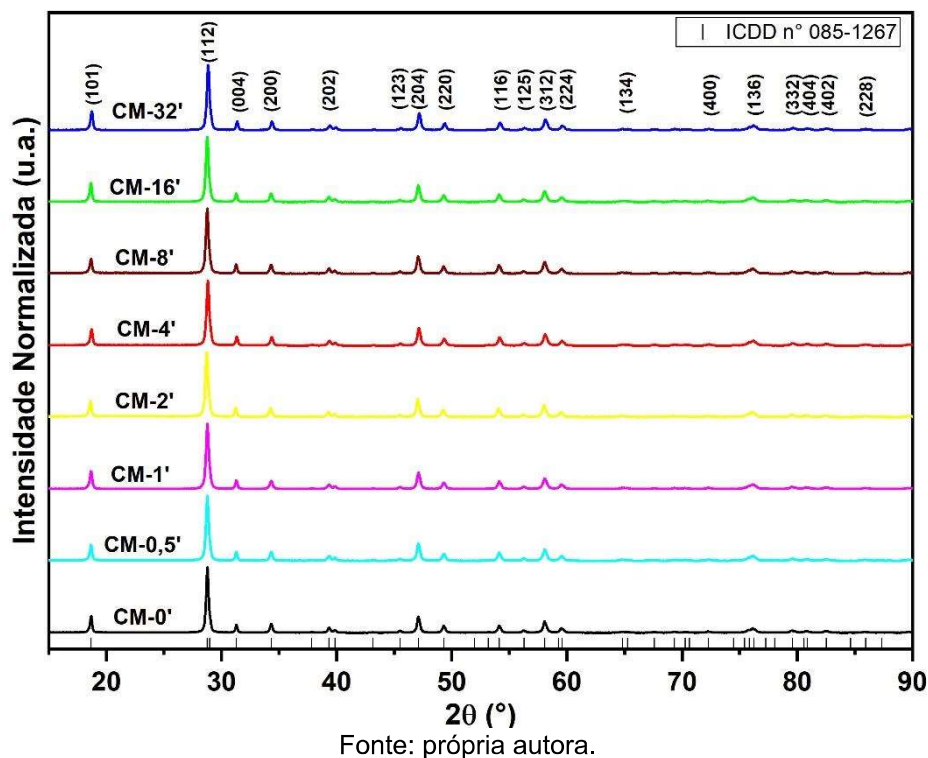
Todas as amostras sintetizadas foram inicialmente caracterizadas por DRX, a fim de identificar a fase obtida, como ilustram as Figura 5.1 e 5.2.

Figura 5. 1. Difratoformas de raios X das amostras de CM obtidas na Síntese A.



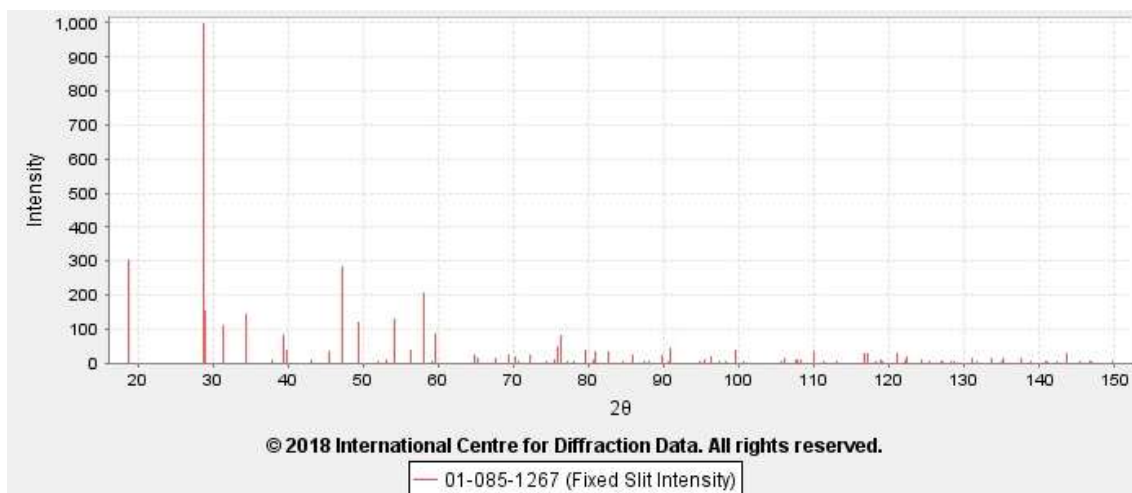
Fonte: própria autora.

Figura 5. 2. Difratogramas de raios X das amostras de CM obtidas na Síntese B.



Todas as amostras são monofásicas e apresentam picos de difração relacionados a estrutura do CaMoO_4 , que foram comparados à ficha cristalográfica ICDD n° 085-1267 (Figura 5.3). Picos de difração referentes a outras fases, incluindo a dos precursores ou fases adicionais, não foram observados. Acima de cada pico encontra-se indexado o plano cristalográfico referente a estrutura *powellite* do tipo tetragonal, com grupo espacial $I41/a$.

Figura 5. 3. Ficha cristalográfica ICDD n° 085-1267 do CaMoO_4 .



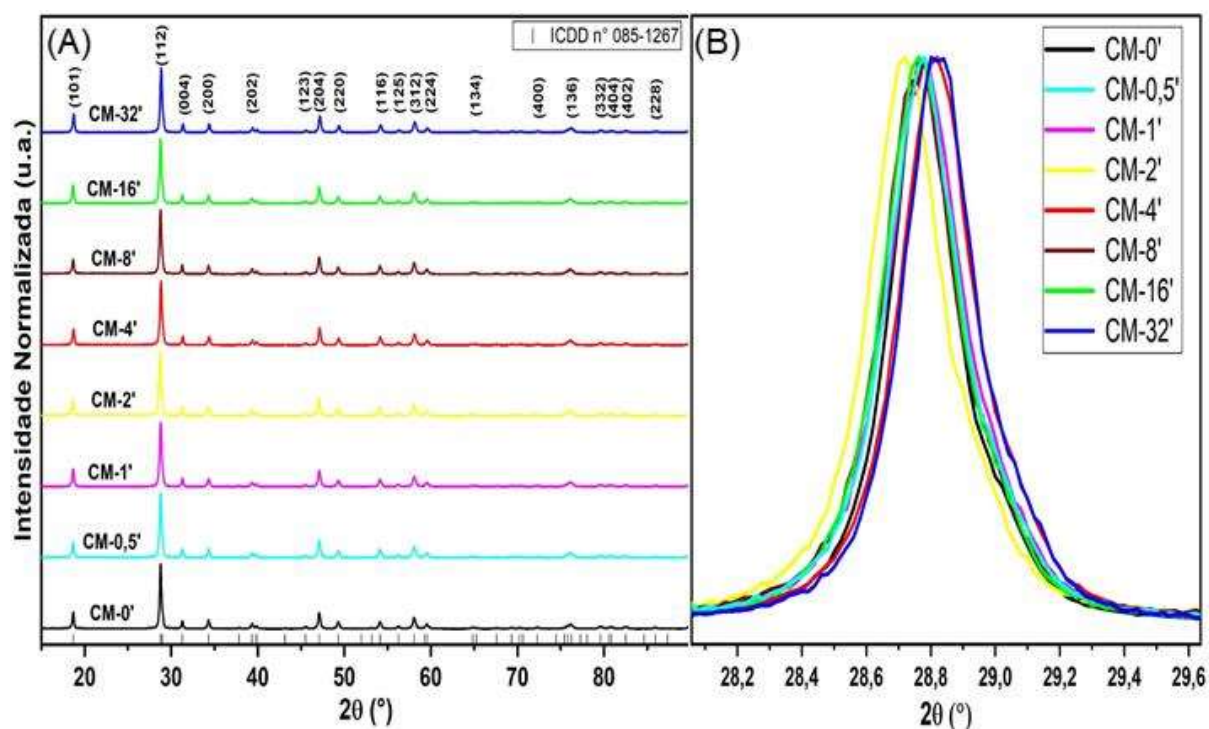
O processamento utilizando o sistema HAMO possibilita a obtenção de amostras monofásicas em temperatura e tempos baixos, o que pode ser uma das justificativas para a vasta utilização dessa técnica nos últimos anos, além da redução no número de etapas em algumas sínteses, melhoraria nas propriedades físicas e economia de tempo/energia durante o processamento de diversos materiais [153, 154].

Botelho et al. [40] e Gao et al. [36] relataram a síntese do CaMoO_4 por sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas e obtiveram as mesmas características estruturais. Todas as amostras apresentam picos intensos e bem definidos indicando que essas amostras apresentam estrutura ordenada a longo alcance, ou seja, as amostras apresentam uma boa cristalinidade [26].

Alencar (2018) [155] reportou a síntese do CaMoO_4 no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por um tempo de 30 minutos para a obtenção da fase de interesse, já nesse trabalho a fase de interesse foi obtida imediatamente após a mistura dos precursores nas condições de reação propostas e em temperatura ambiente, ou seja, sem condições especiais de temperatura ou pressão, sem o uso de surfactantes de qualquer natureza e sem o processamento no sistema HAMO. O difratograma da amostra CM-0' apresenta claramente todos os picos de difração esperados para a fase CM. Uma comparação com rotas relatadas anteriormente para a obtenção do CaMoO_4 indica que o método aqui usado envolve condições de reação amenas e que é altamente reprodutível, além de reduzir o tempo de obtenção das amostras, gastos energéticos e consequentemente de custos.

Uma análise mais detalhada do plano (112) das amostras, Figura 5.4, demonstra a existência de assimetria desses picos quando comparado com a posição do mesmo pico na ficha ICDD utilizada como padrão. Essa assimetria pode estar relacionada a processos de contração/relaxação da rede cristalina ocasionados pela oscilação do campo eletromagnético do sistema HAMO e consequentemente a formação de defeitos planares [156, 157]

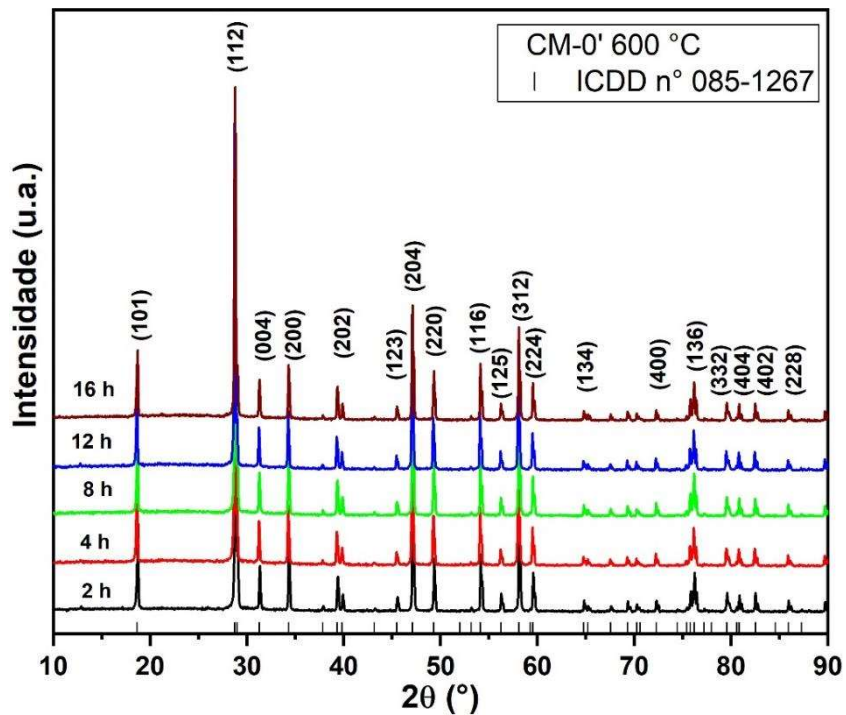
Figura 5. 4. (a) Difratogramas de raios X das amostras de CM obtidas na Síntese B; (b) comparação da posição do plano (112).



Fonte: própria autora.

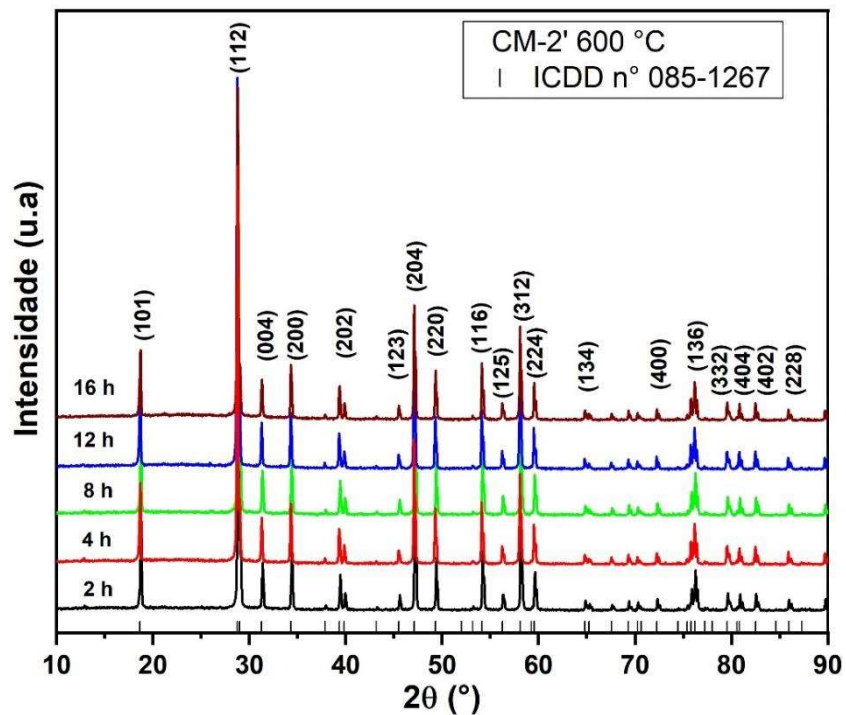
As amostras CM-0' e CM-2' que foram calcinadas a 600 °C por diferentes tempos também foram caracterizadas por DRX. As Figura 5.5 e 5.6 apresentam os difratogramas das respectivas amostras.

Figura 5. 5. Difratogramas de raios X da amostra CM-0' calcinada em diferentes tempos.



Fonte: própria autora.

Figura 5. 6. Difratogramas de raios X da amostra CM-2' calcinada em diferentes tempos.



Fonte: própria autora.

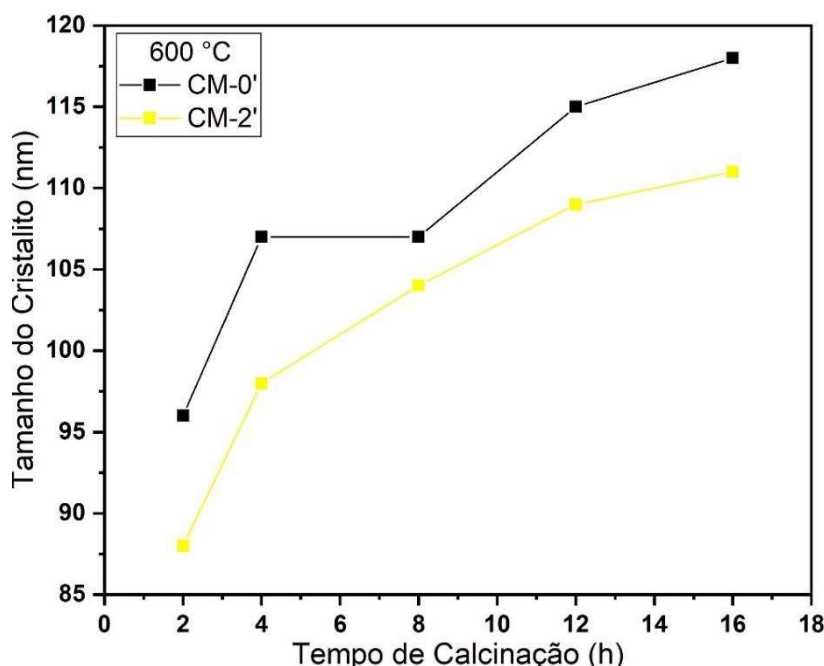
Em ambos difratogramas é notável a obtenção de picos mais intensos e definidos quando comparados com as respectivas amostras precursoras (CM-0' e CM-

2'), apresentadas anteriormente na Figura 5.3. Tais características sugerem um aumento na cristalinidade das amostras que é consequência da elevada temperatura de calcinação.

5.2. Tamanho Médio do Cristalito

A partir das informações obtidas pelos difratogramas das amostras, foi determinado o tamanho médio do cristalito, por meio da equação de *Scherrer* (Equação 7) e a partir do picos de difração (1 1 2) para as amostras que foram calcinadas. O efeito do tempo de tratamento térmico no TC das amostras CM-0' e CM-2' é ilustrado na Figura 5.7.

Figura 5. 7. Dependência do tamanho médio do cristalito das amostras CM-0' e CM-2' em função do tempo de calcinação.



Fonte: própria autora.

Essas amostras apresentaram um TC médio elevado (105 nm), o que era esperado em função do tratamento térmico aumentar o estado de agregação das amostras. A medida que se aumenta o tempo de calcinação das amostras há também um aumento gradual no TC. O aumento do tempo de calcinação pode alterar as propriedades das partículas, uma vez que pode favorecer a coalescência,

aumentando o tamanho médio das mesmas, e conseqüentemente, diminuir a área superficial [158].

5.3. Refinamento Rietveld

O refinamento das amostras de CM deu-se utilizando como referência a ficha cristalina (*cif*) ICSD-60552 [159]. Ao longo do refinamento os parâmetros χ^2 , R_b e S sofrem redução, sendo que o último apresentou valores próximos a 1 evidenciando a convergência do refinamento.

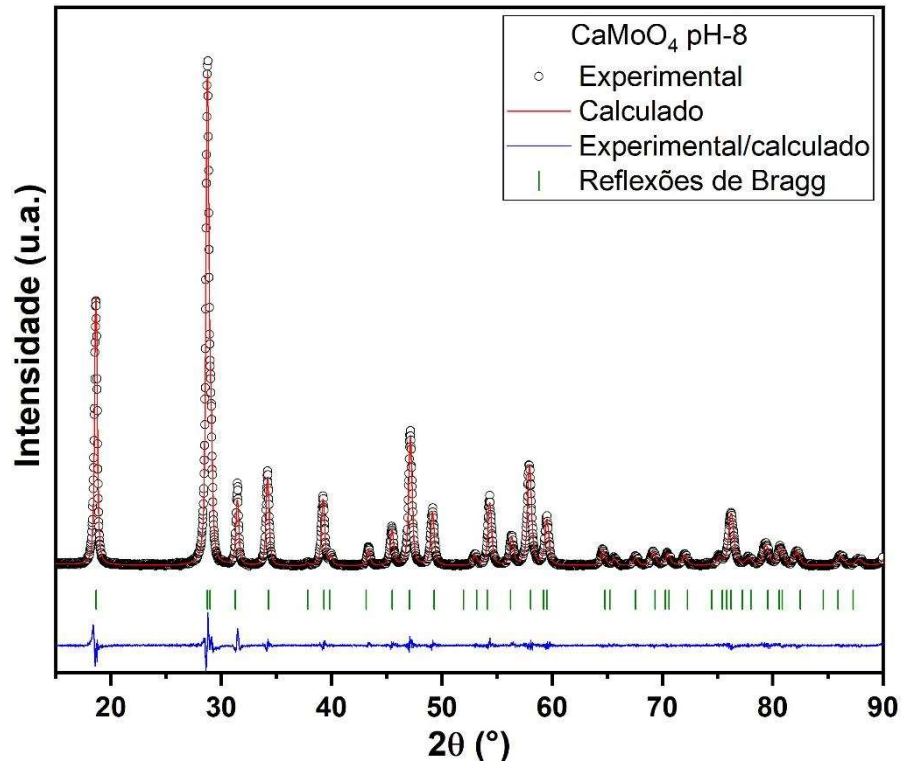
A Tabela 5.1 lista os índices de qualidade do refinamento e os valores dos parâmetros estruturais obtidos no refinamento das amostras da Síntese A. Embora esses indicadores sejam indispensáveis no refinamento é de extrema importância a análise do ajuste do gráfico a partir das diferenças entre os dados observados e calculados, segundo Young [160]. Os gráficos obtidos ao final do refinamento são mostrados nas Figuras 5.8 a 5.11. A difração calculada pelo MR é representada em vermelho sobreposta ao perfil observado experimental em preto. A diferença entre o perfil observado e calculado (residual) é representado pela linha contínua azul e os índices de Bragg são identificados pelas barras em verde.

Tabela 5. 1. Parâmetros obtidos no refinamento Rietveld para as amostras obtidas na Síntese A.

Parâmetros	AMOSTRAS			
	CM-pH 8	CM-pH10	CM-pH12	CM-pH14
R _p	6,43	6,38	6,51	7,74
R _{wp}	9,15	9,06	9,35	10,71
R _{exp}	7,10	7,19	7,15	8,91
S	1,29	1,26	1,31	1,20
χ ²	1,34	1,34	1,31	1,57
Volume	312,70	312,84	312,83	312,60
Composição da fase (%)	100	100	100	100
R _b	0,98	1,10	0,94	1,07
TC (nm)	44,73	48,77	50,62	64,06
Parâmetros de rede (a/b/c) (Å)	5,24	5,24	5,24	5,23
	5,24	5,24	5,24	5,23
	11,38	11,38	11,38	11,44
c/a	2,17	2,17	2,17	2,19

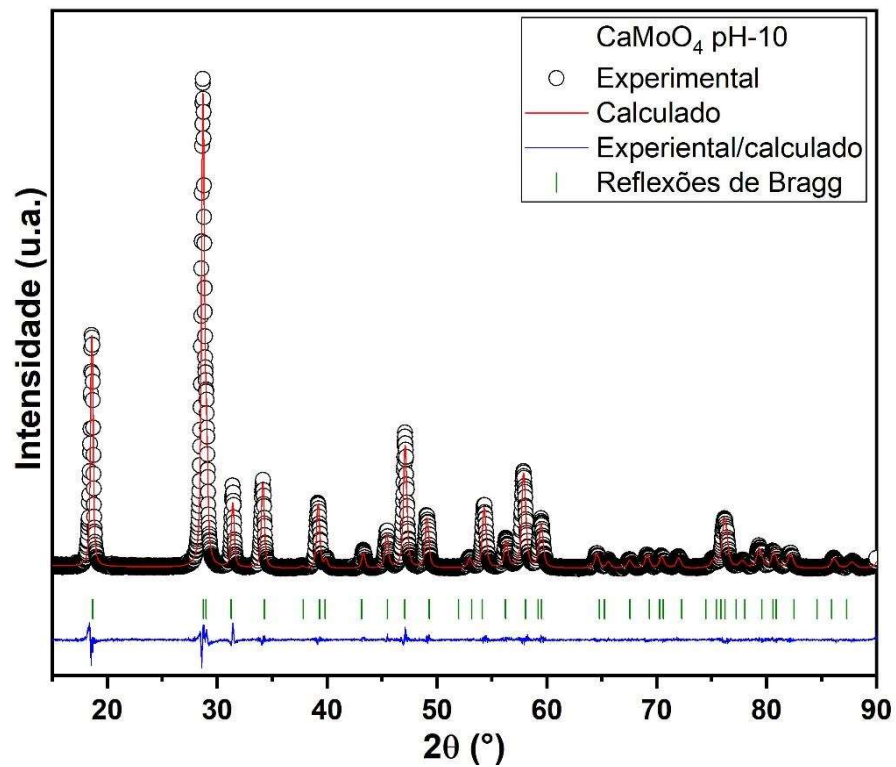
Fonte: própria autora.

Figura 5. 8. Refinamento Rietveld da amostra CM-8.



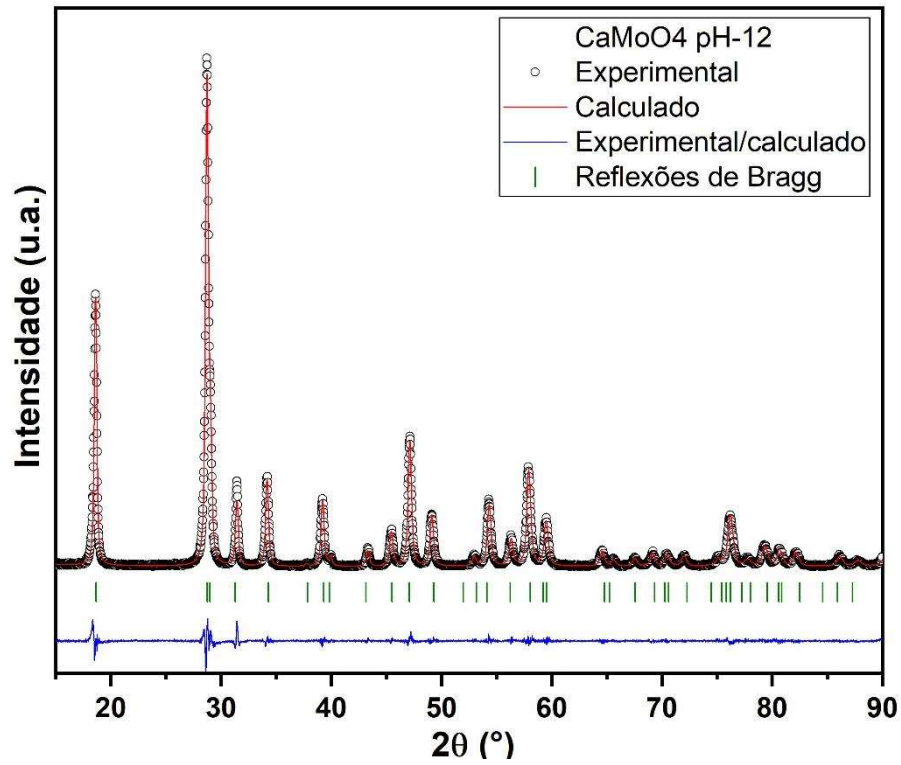
Fonte: própria autora.

Figura 5. 9. Refinamento Rietveld da amostras CM-10.



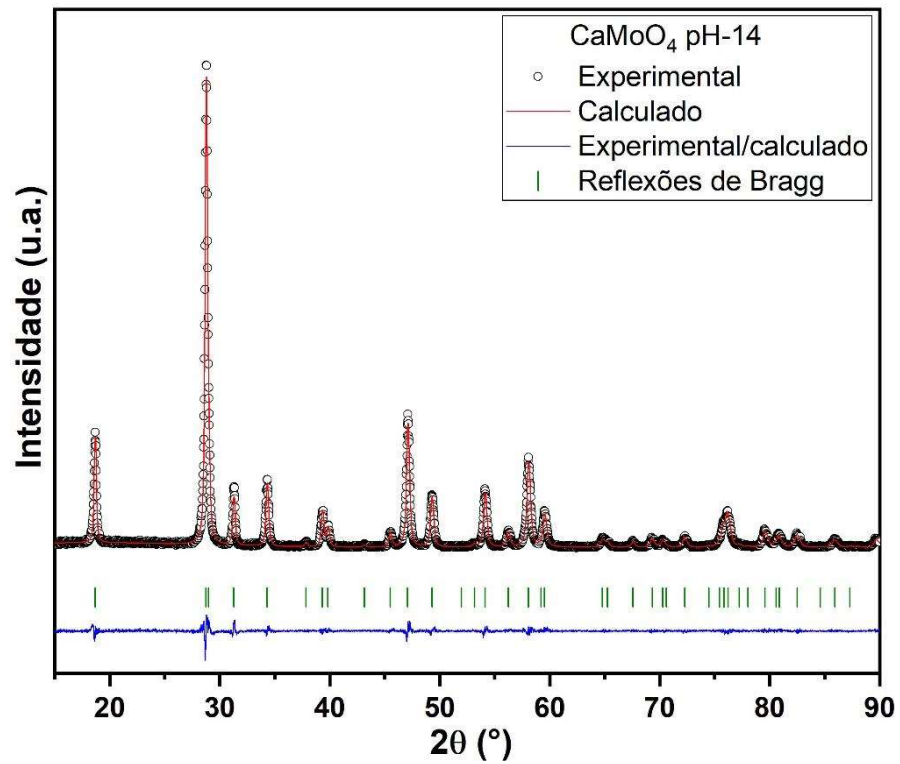
Fonte: própria autora.

Figura 5. 10. Refinamento Rietveld da amostras CM-12.



Fonte: própria autora.

Figura 5. 11. Refinamento Rietveld da amostras CM-14.



Fonte: própria autora.

Baixos valores são observados para os parâmetros R_{wp} , R_b , e S , o que indica uma boa qualidade dos refinamentos estruturais e dos resultados numéricos. Os dados estruturais refinados confirmam a obtenção de amostras monofásicas cristalizadas na estrutura tipo *powellite* e grupo espacial $I41/a$, confirmando os resultados obtidos na difração de raio X. O aumento do pH na síntese das amostras ocasionou um aumento do TC, o que mostra que existe uma forte relação entre o TC e o pH.

A amostra obtida em pH 14 sofreu alteração em seus parâmetros de rede quando comparada com as demais amostras, especialmente no eixo c , o que pode estar relacionado a alguma deformação ocasionada pelo pH elevado. Embora exista essa alteração, os parâmetros obtidos no refinamento Rietveld são compatíveis com os dados utilizados como referência (ICSD 60552) [159] (Tabela 5.2) e na ficha ICDD nº085-6217.

Tabela 5. 2. Dados obtidos da literatura baseados na ficha ICSD 60552.

Parâmetro	ICSD 60552
Volume	311,55
Parâmetros de rede	5,222
(a/b/c)	5,222
	11,425
c/a	2,19

Fonte: Hazen, R. M. [159].

Os átomos de Ca, Mo e O apresentam posições atômicas fixas independente do pH em que a síntese aconteceu, Tabela 5.3.

Tabela 5. 3. Coordenadas atômicas (x, y, z) obtidas no refinamento Rietveld das amostras da Síntese A.

Átomos	Posições Atômicas
Ca	0; 0,250; 0,625
Mo	0; 0,250; 0,125
O	0,149; 0,007; 0,209

Fonte: própria autora.

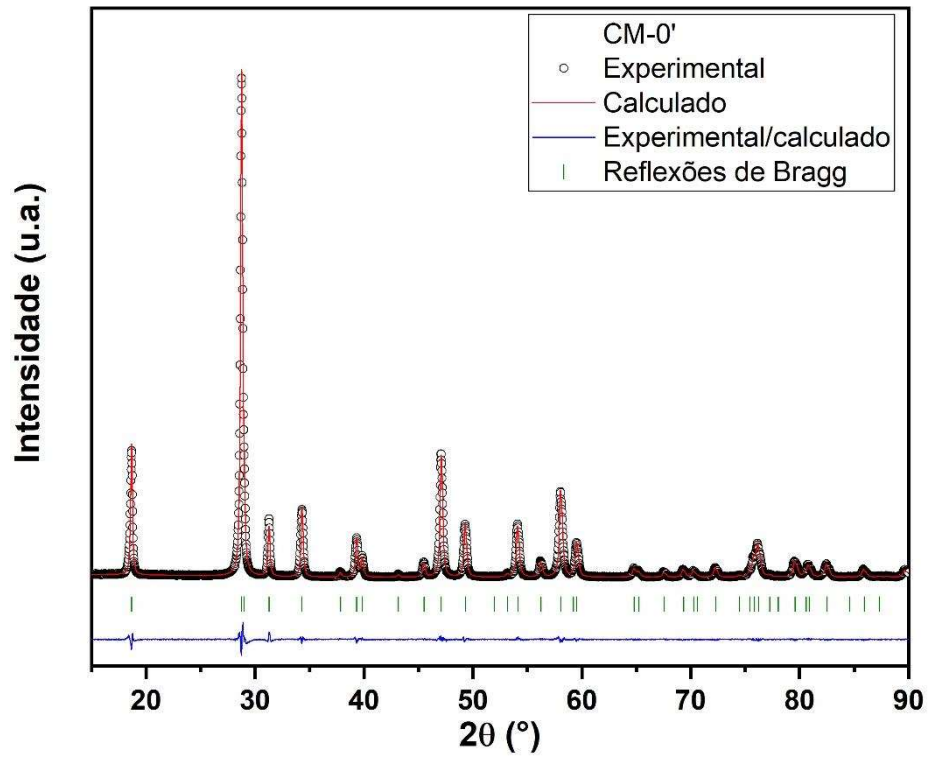
Os valores dos parâmetros estruturais e os índices de qualidade obtidos no refinamento das amostras da Síntese B são listados na Tabela 5.4. Todas as amostras apresentaram bons índices de qualidade indicando ajustes adequados dos padrões de difração. Embora as amostras tenham permanecido por diferentes tempos sob a ação das micro-ondas, essas não provocaram distorção estrutural das amostras, o que pode ser evidenciado pela relação de c/a .

As Figuras 5.12 a 5.19 ilustram os gráficos obtidos no refinamento.

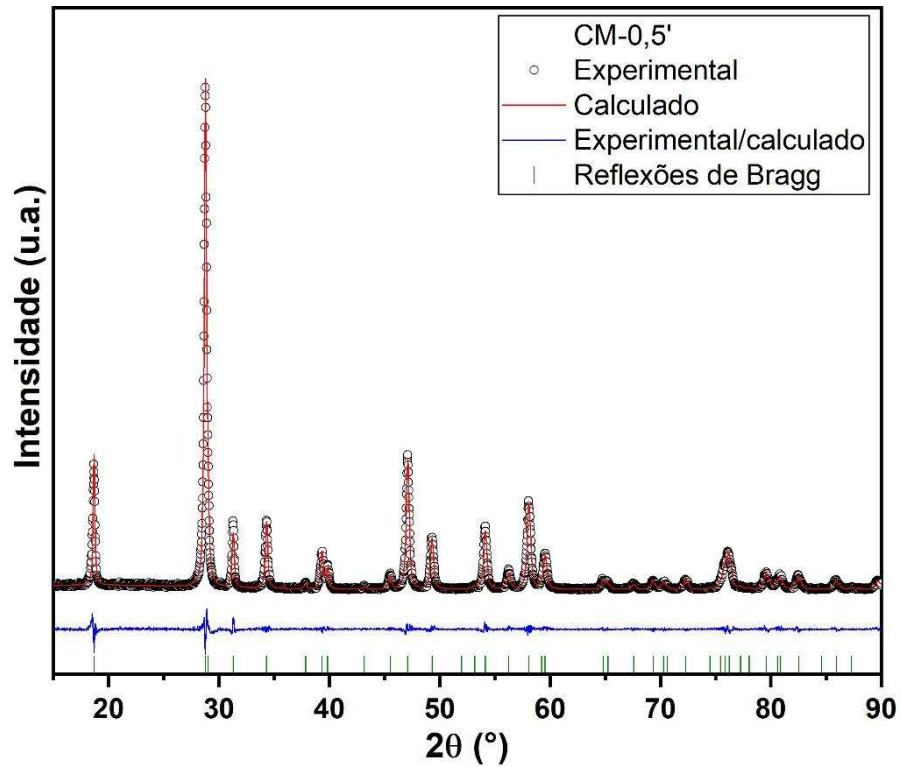
Tabela 5. 4. Parâmetros obtidos no refinamento Rietveld para as amostras obtidas na Síntese B.

Parâmetros	AMOSTRAS							
	CM-0'	CM-0,5'	CM-1'	CM-2'	CM-4'	CM-8'	CM-16'	CM-32'
Rp	4,61	7,72	7,91	7,80	5,52	7,82	7,97	7,64
Rwp	6,36	10,89	11,48	10,85	7,40	10,94	11,54	11,26
Rexp	4,47	8,94	8,94	8,98	4,40	8,99	8,91	8,90
S	1,42	1,22	1,28	1,20	1,68	1,22	1,30	1,23
χ^2	1,07	1,49	1,26	1,51	0,81	1,54	1,32	1,38
Volume	313,1	311,8	311,7	312,1	311,9	312,1	311,8	311,9
Composição da fase (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
R _b	0,74	1,05	1,12	1,02	0,90	1,00	1,09	1,07
TC (nm)	57,95	44,88	42,08	45,12	45,78	43,08	43,60	60,60
Lattice parameters	5,23	5,22	5,22	5,22	5,22	5,23	5,22	5,22
(a/b/c)	11,44	11,43	11,42	11,43	11,43	11,43	11,43	11,43
c/a	2,19	2,19	2,19	2,19	2,19	2,19	2,19	2,19

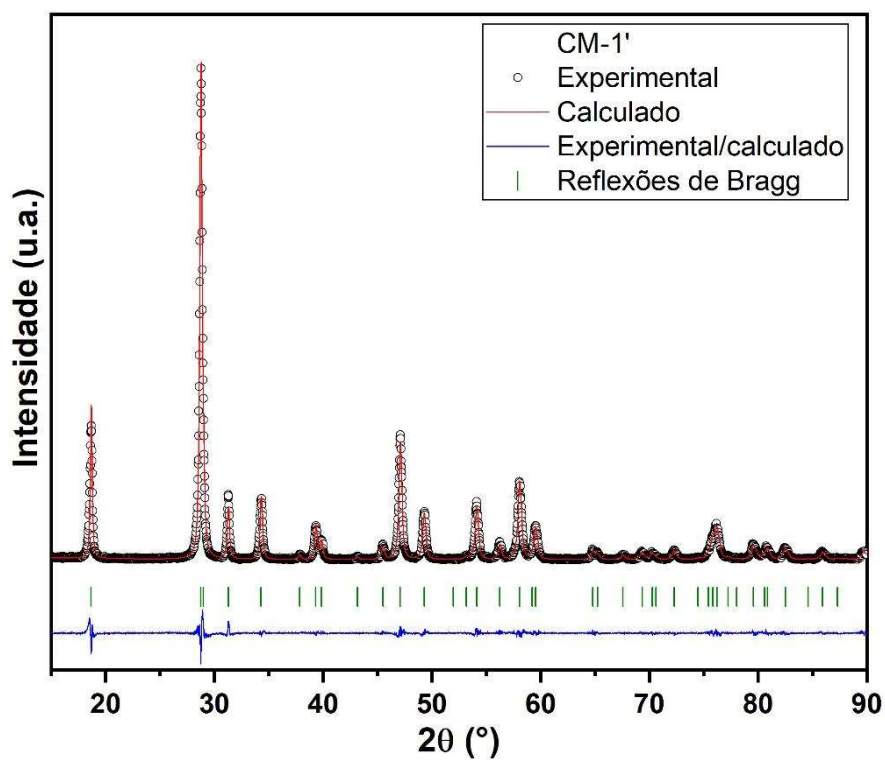
Fonte: autoria própria.

Figura 5. 12. Refinamento Rietveld da amostra CM-0'.

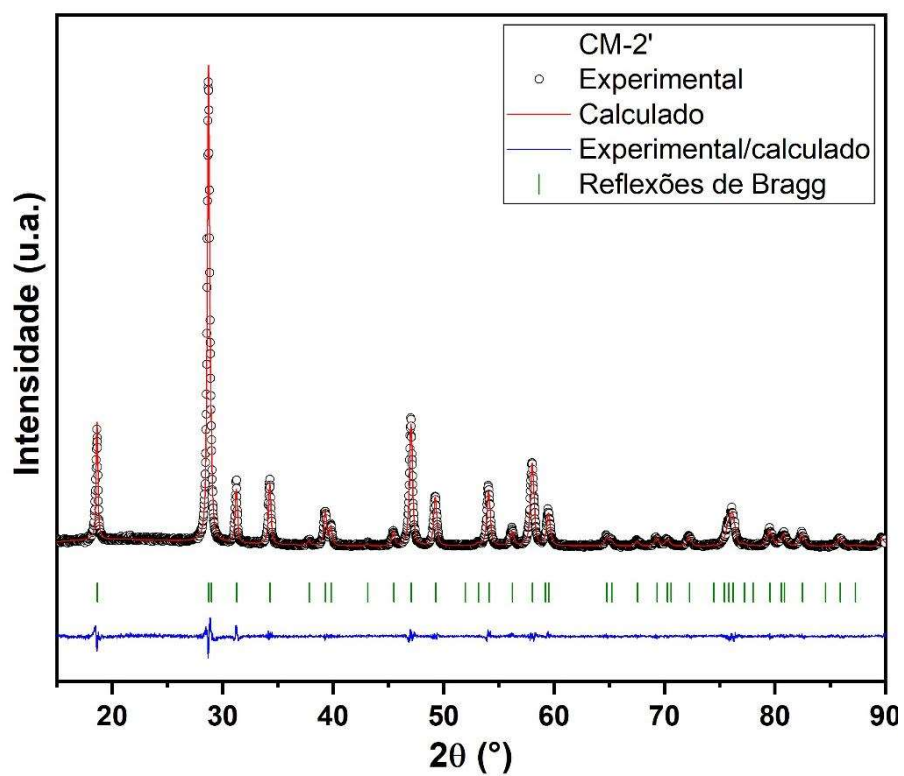
Fonte: própria autora.

Figura 5. 13. Refinamento Rietveld da amostra CM-0,5'.

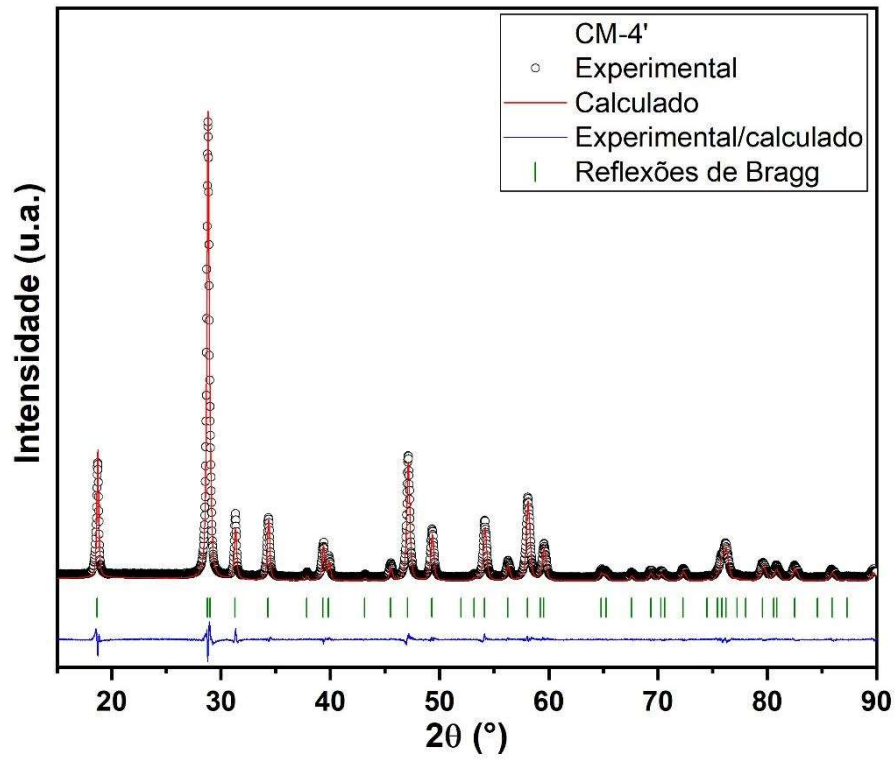
Fonte: própria autora.

Figura 5. 14. Refinamento Rietveld da amostra CM-1'.

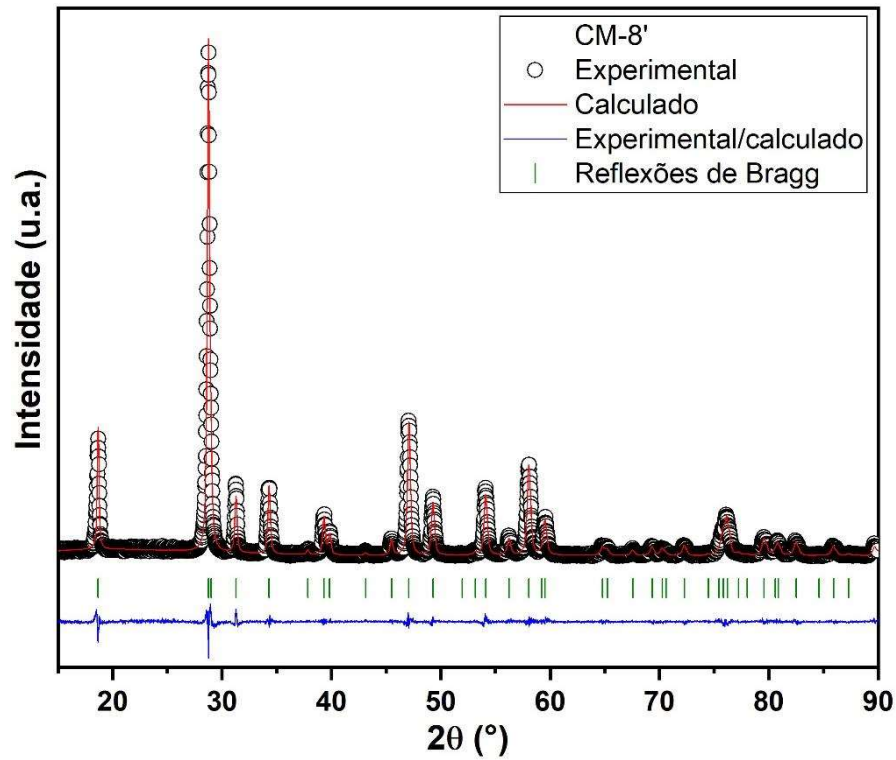
Fonte: própria autora.

Figura 5. 15. Refinamento Rietveld da amostra CM-2'.

Fonte: própria autora.

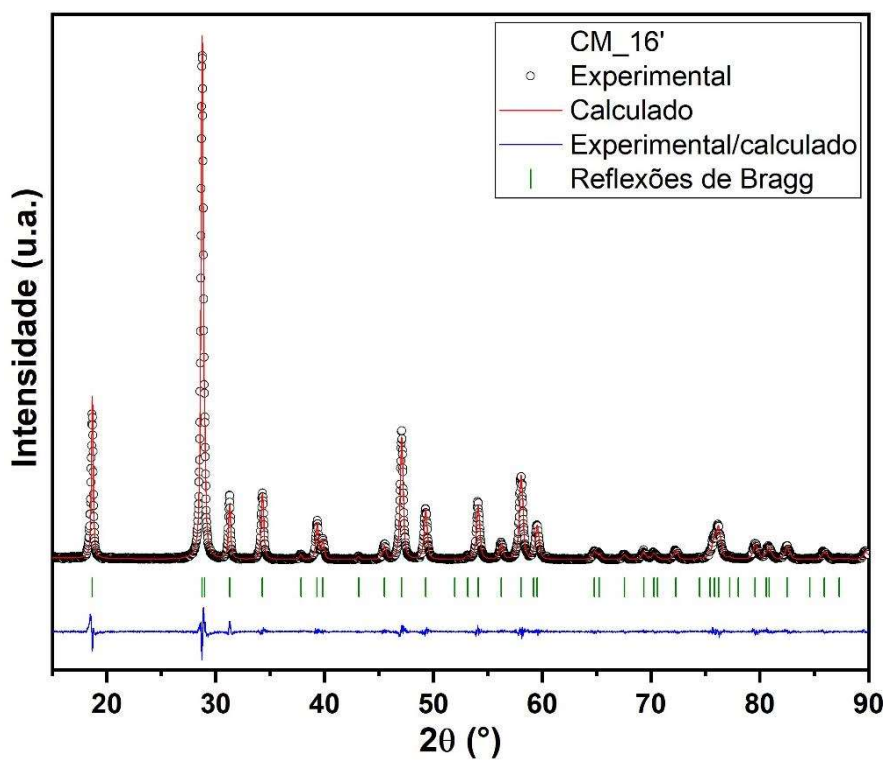
Figura 5. 16. Refinamento Rietveld da amostra CM-4'.

Fonte: própria autora.

Figura 5. 17. Refinamento Rietveld da amostra CM-8'.

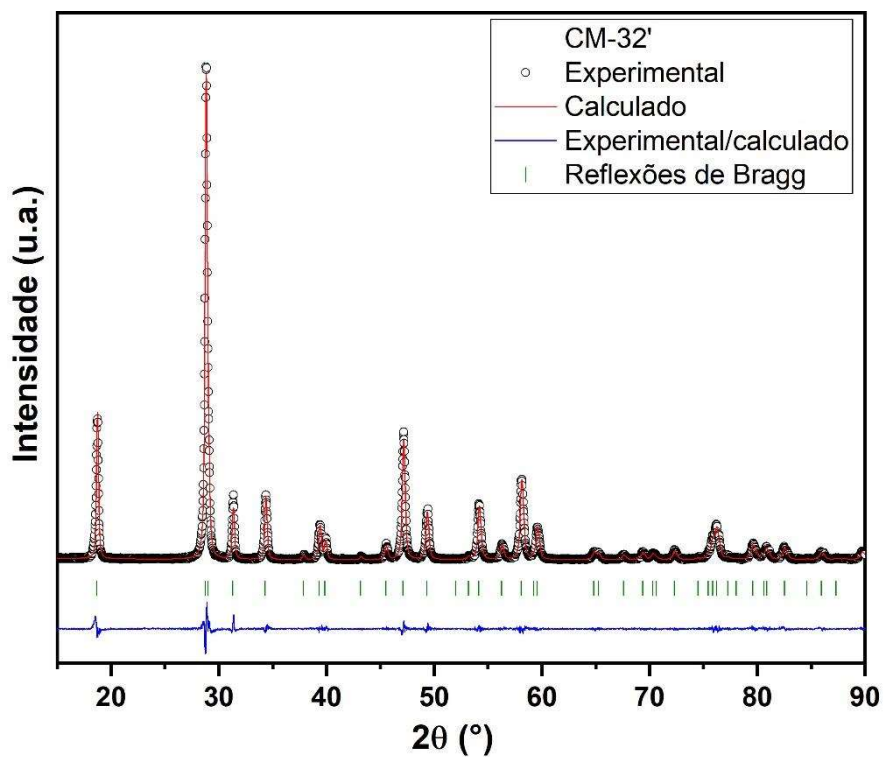
Fonte: própria autora.

Figura 5. 18. Refinamento Rietveld da amostra CM-16'.



Fonte: própria autora.

Figura 5. 19. Refinamento Rietveld da amostra CM-32'.



Fonte: própria autora.

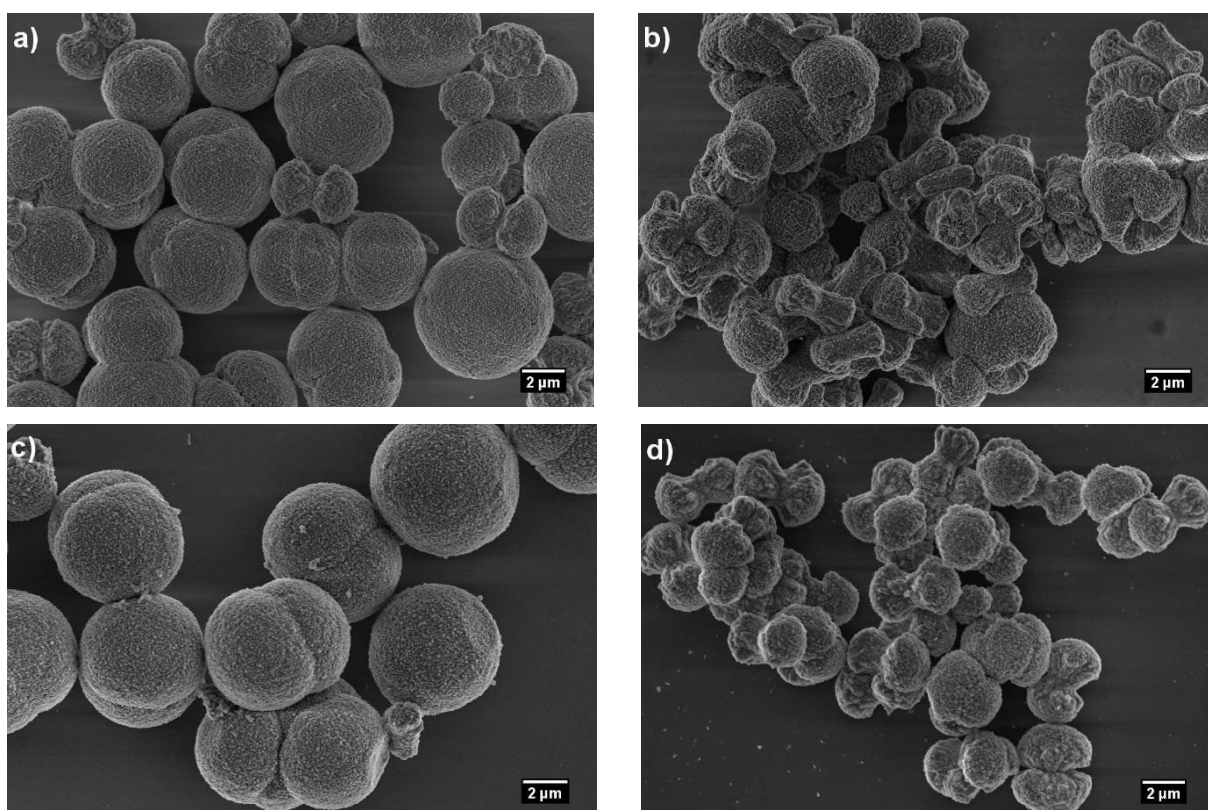
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG)

5.4.1. MEV-FEV do CM obtido na síntese A

Para investigar a influência do pH na morfologia do CaMoO_4 , esse foi obtido nas mesmas condições de síntese, porém com valores de pH ajustado em: 8, 10, 12 e 14. A mudança de valores de pH pode trazer algumas modificações interessantes na morfologia das amostras e conseqüentemente nas propriedades.

A morfologia das amostras foi analisada a partir das fotomicrografias eletrônicas de varredura, em relação aos diferentes valores de pH em quem as amostras foram obtidas. A Figura 5.20 ilustra, as amostras de CaMoO_4 obtidas na síntese A, essas encontram-se em maior dimensão no Apêndice A.

Figura 5. 20. Fotomicrografia obtida por MEV-FEG do CaMoO_4 (síntese A) com ajuste de pH em a) 8, b) 10, c) 12 e d)14, processados a 120 °C por 15 minutos.



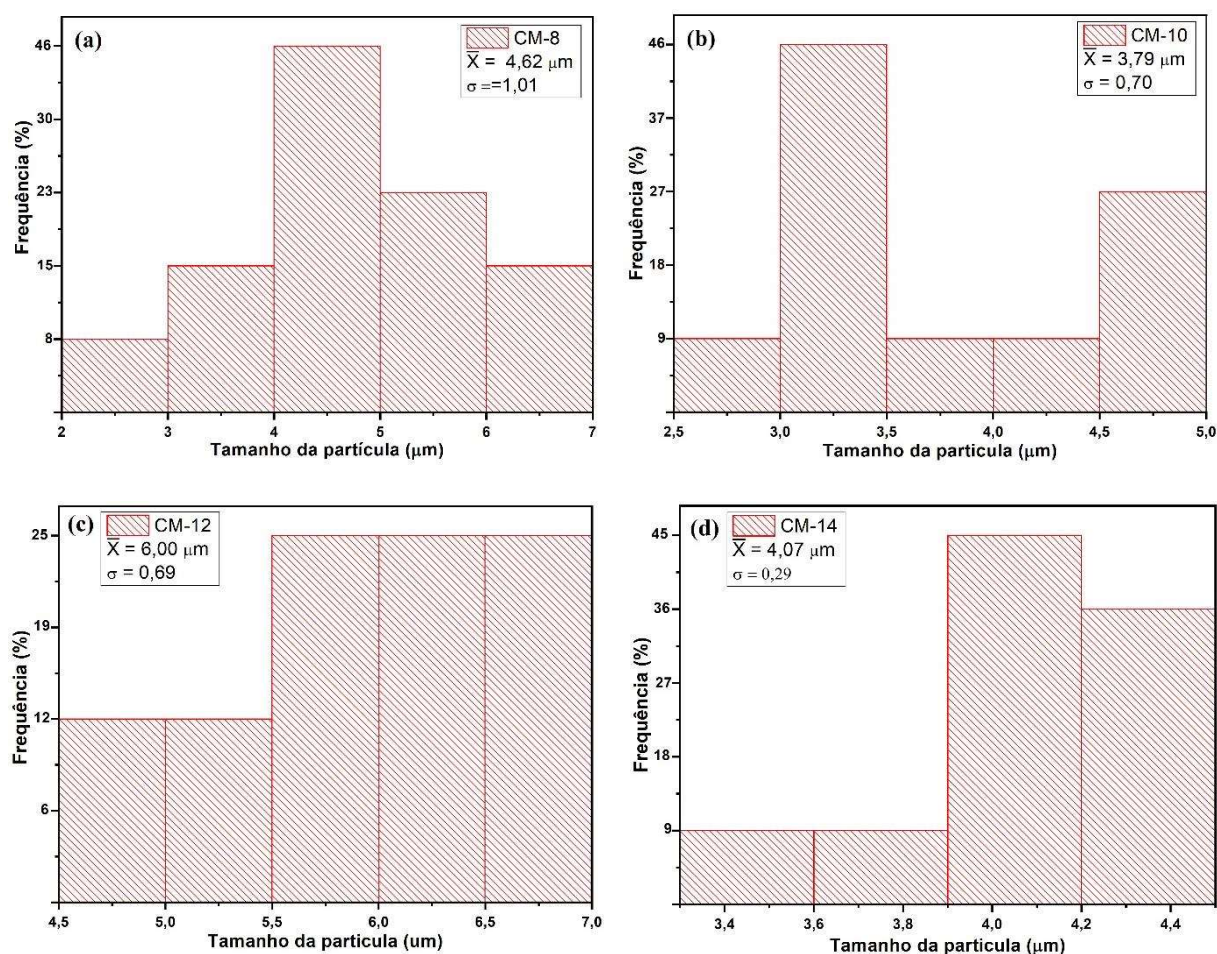
Fonte: própria autora.

A morfologia das amostras não foi influenciada drasticamente pela variação do pH. As amostras obtidas com ajuste de pH em 10 e 14 apresentaram morfologia

semelhante a halteres com uma superfície semelhante a uma couve-flor, tal morfologia também foi observada por Zhang et al. [161] e Alencar [155]. Já as amostras obtidas com ajuste de pH em 8 e 12 apresentaram majoritariamente morfologia esférica, nesses valores de pH foi obtido amostras com maior homogeneidade.

Em todas as fotomicrografias é possível observar limites em todas as partículas originando hemisférios conectados, o que pode estar relacionado a conexão entre si durante o processo de automontagem das nanopartículas altamente orientadas. A Figura 5.21 apresenta histogramas do tamanho das partículas formados e a frequência de ocorrência para as amostras sintetizadas. O software *ImageJ* foi utilizado para avaliação das micrografias e medição do tamanho dos aglomerados de partículas.

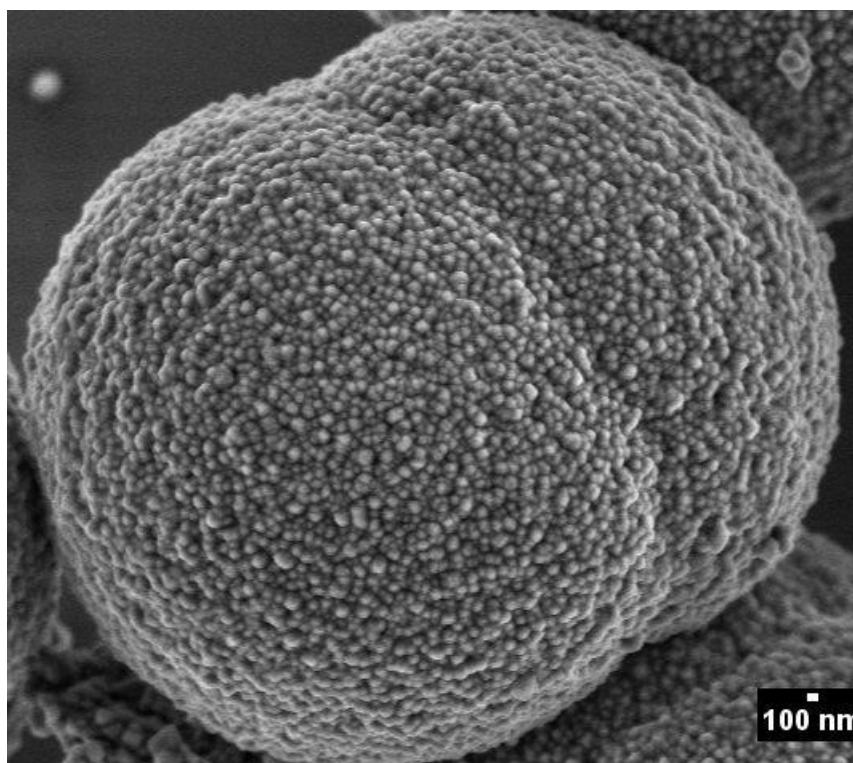
Figura 5. 21. Histogramas de distribuição de tamanho dos aglomerados de partículas do (a) CM-8; (b) CM-10; (c) CM-12 e (d) CM-14.



Fonte: própria autora.

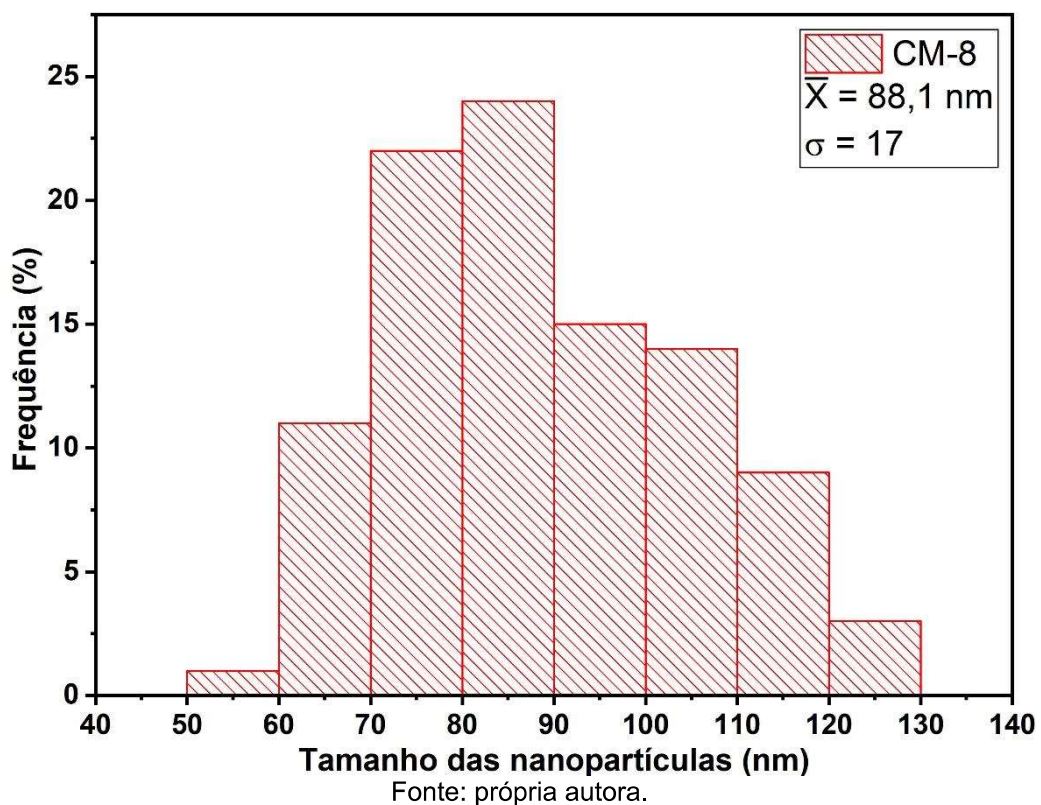
Pode-se perceber que todas as amostras de CM da Síntese A possuem superfície semelhante. A fotomicrografia com alta ampliação da amostra CM-8, Figura 5.22, apresenta a formação da microestrutura dessa amostra, com vários nanocristais nucleando e crescendo em pequenas partículas de sementes, esses nanocristais têm um tamanho médio de 88,1 nm, conforme aponta o histograma da Figura 5.23. O mesmo acontece para as demais amostras. Ryu e colaboradores [4] reportaram a obtenção de CaMoO_4 semelhantes aos obtidos nesse trabalho, composto por aglomerados de vários cristais com morfologia homogênea.

Figura 5. 22. Fotomicrografia obtida por MEV-FEG do CaMoO_4 com ajuste de pH para 8, processado a 120 °C por 15 minutos.



Fonte: própria autora.

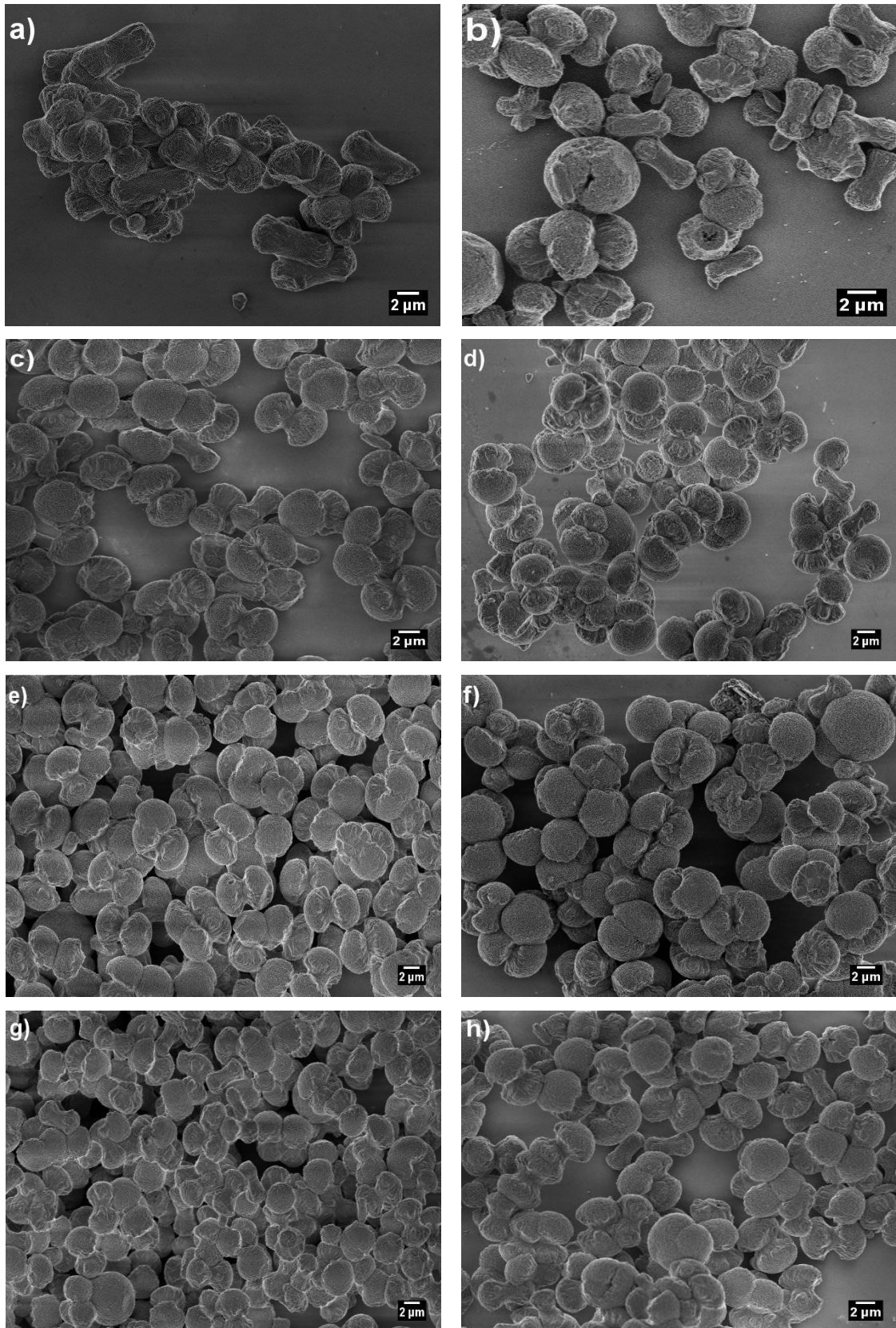
Figura 5. 23. Histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas que formam a partícula de CM-8.



5.4.2. MEV-FEG do CM obtido na Síntese B

A Figura 5.24 ilustra as fotomicrografias das amostras de CM obtidas em diferentes tempos de processamento no HAMO. O Apêndice B lista essas imagens em maiores dimensões.

Figura 5. 24. Fotomicrografias das amostras de CM obtidas em diferentes tempos de processamento no HAMO. a) 0', b) 0,5', c) 1', d) 2', e) 4', f) 8', g) 16' e h) 32'.

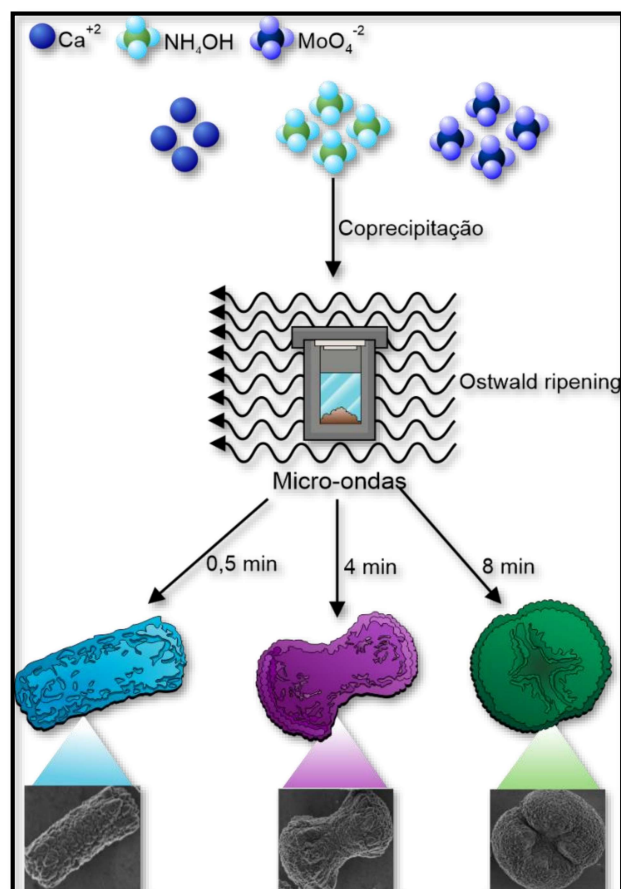


Fonte: própria autora.

Como ilustra as fotomicrografias de MEV-FEG, a amostra que não foi submetida a processamento no HAMO (Figura 5.24a) não apresenta morfologia bem definida e as partículas estão completamente aglomeradas, com algumas semelhantes a bastões. A partir de 30 segundos de processamento (Figura 5.24b), as amostras apresentam morfologia mais definida e homogênea, o que se deve a ação das micro-ondas. Em geral, o aumento do tempo de processamento levou a uma mudança gradual da morfologia em forma de bastão para a esférica, com a morfologia em forma de haltere correspondendo à estrutura intermediária. O crescimento progressivo de hastes elipsoidais (Figura. 5.24c e d) em ambas as extremidades levou a agregados em forma de haltere (Fig. 5.24d e e), cujas formas foram completadas por crescimento auto-similar sucessivo, resultando em esferas (Figura 5.24e, f e g).

Muitos estudos na literatura discutem o mecanismo de crescimento do CaMoO_4 . As condições de síntese, incluindo os reagentes usados, governam o mecanismo de crescimento dos óxidos inorgânicos. Assim, neste trabalho, o crescimento da estrutura cristalina do CaMoO_4 foi regido pelo processo de fixação orientada, conforme descrito por Chen et al. [162]. O processo começa com a nucleação das nanopartículas de CM, seguida do processo de orientação e agregação das partículas precipitadas da solução. Por último, o crescimento do cristal ocorre pelo mecanismo de *Ostwald ripening*. Nesse processo as partículas menores que estão em suspensão tendem a se dissolver e recristalizar nas partículas maiores em função da oscilação do campo eletromagnético, atingindo assim um sistema termodinamicamente estável em função da minimização da área superficial [163-166]. A Figura 5.25 ilustra a correlação entre o processo de crescimento e o tempo de processamento de micro-ondas.

Figura 5. 25. Ilustração esquemática da correlação entre o processo de crescimento e o tempo de processamento de micro-ondas.

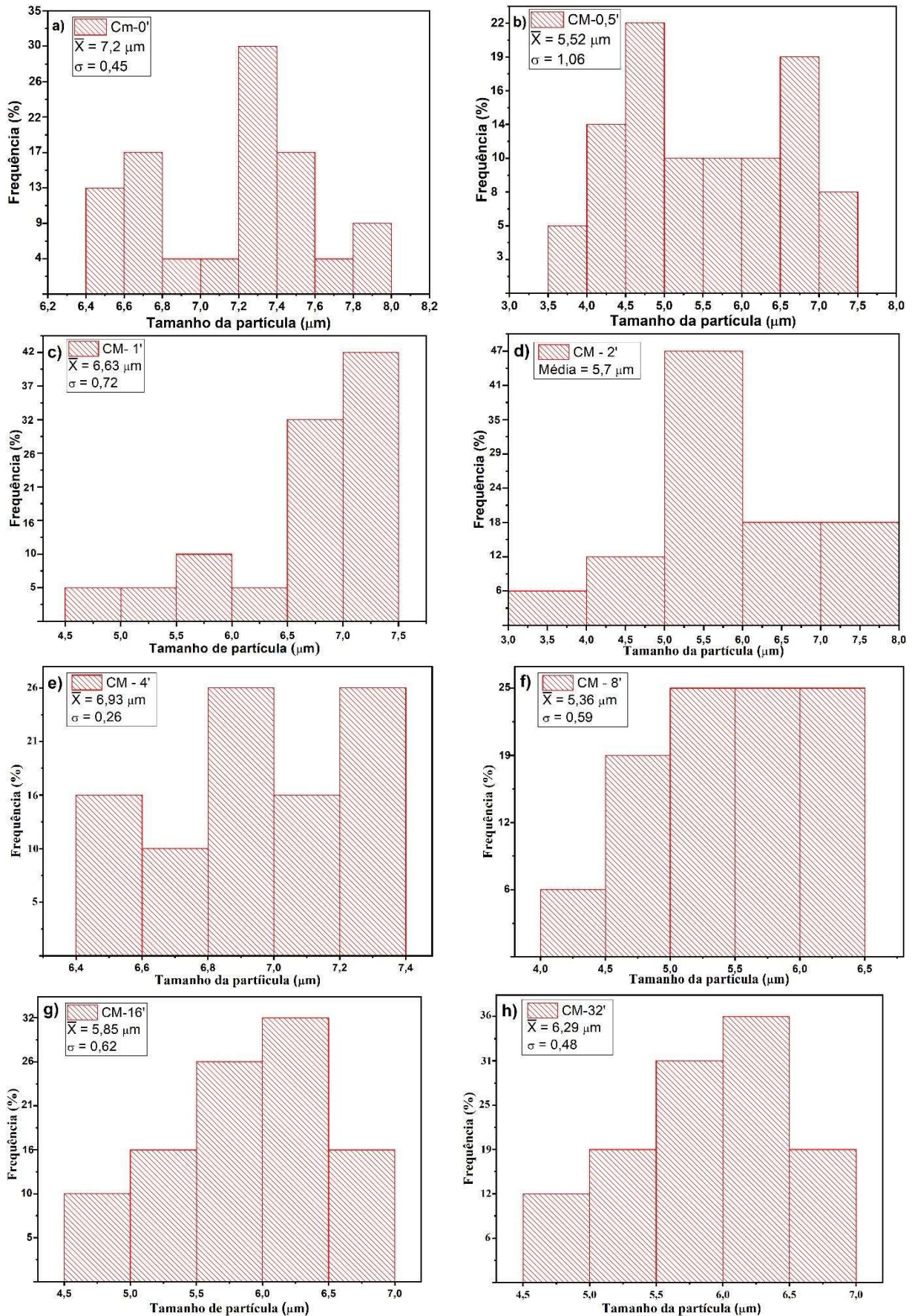


Fonte: própria autora.

Com o aumento do tempo de processamento, as micro-ondas promovem a expansão gradual das extremidades dos bastões e os pescoços entre a partícula encolhem gradualmente, formando partículas semelhantes a halteres. O crescimento das extremidades dos halteres pode estar associado ao processo de *Ostwald ripening*, onde as hastes dos halteres referem-se às partículas iniciais, enquanto as extremidades estão associadas à novas partículas recristalizadas.

A Figura 5.26 apresenta os histogramas de distribuição dos tamanhos das partículas das amostras obtidas na Síntese B.

Figura 5. 26. Histograma de distribuição do tamanho dos aglomerados de partículas do a) CM-0', b) CM-0,5', c) CM- 1', d) CM- 2', e) CM- 4', f) CM- 8', g) CM- 16' e h) CM- 32'.



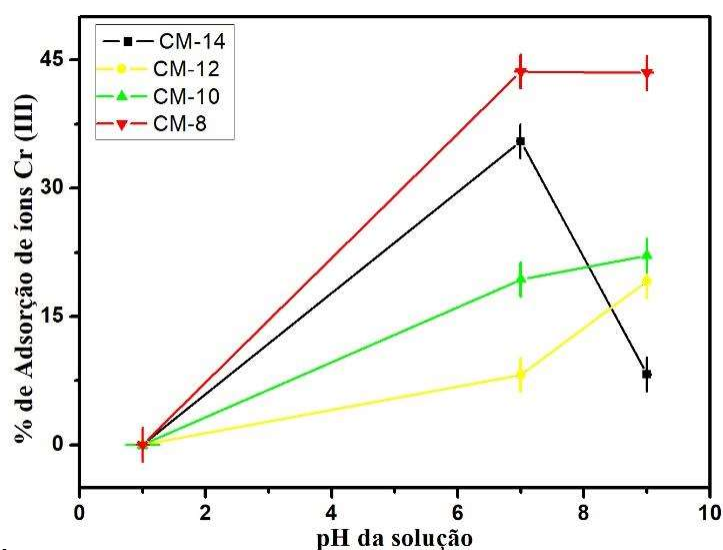
5.5. Adsorção

5.5.1. CM obtido na Síntese A

Diante da crescente utilização de óxidos metálicos como adsorventes, o CaMoO_4 obtido por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas em diferentes valores de pH (síntese A) foi estudado como adsorvente dos seguintes íons metálicos: Cr(III), Mn(II) e Cd(II). O efeito do pH na síntese do óxido e do pH da solução contendo os íons metálicos foram estudados no processo de adsorção.

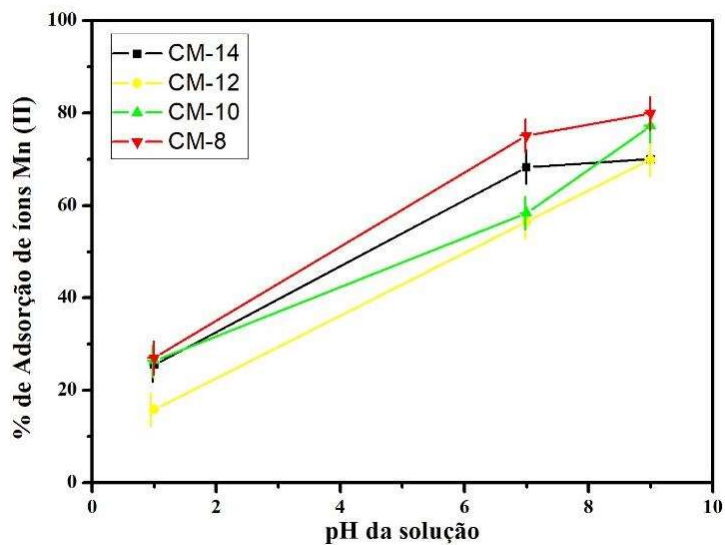
O potencial de adsorção das diferentes amostras de CM foi avaliado em solução com pH ajustado em 1, 7 e 9. A Figura 5.27, 5.28 e 5.29 apresentam o comportamento adsorptivo do óxido em questão em função do pH do meio, para os respectivos íons acima mencionados.

Figura 5. 27. Efeito da variação do pH da solução de trabalho na adsorção de íons Cr(III), utilizando as amostras de CaMoO_4 (Síntese A) como adsorvente.



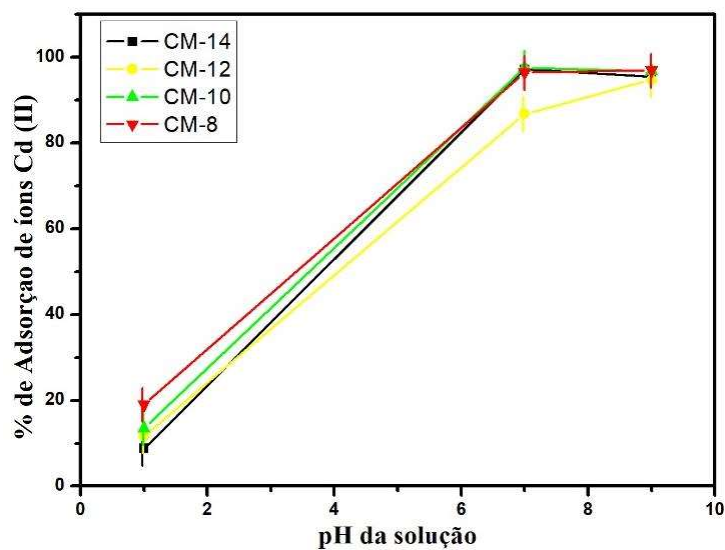
Fonte: própria autora.

Figura 5. 28. Efeito da variação do pH da solução de trabalho na adsorção de íons Mn(II), utilizando CaMoO_4 (Síntese A) como adsorvente.



Fonte: própria autora.

Figura 5. 29. Efeito da variação do pH da solução de trabalho na adsorção de íons Cd(II), utilizando CaMoO_4 (Síntese A) como adsorvente.



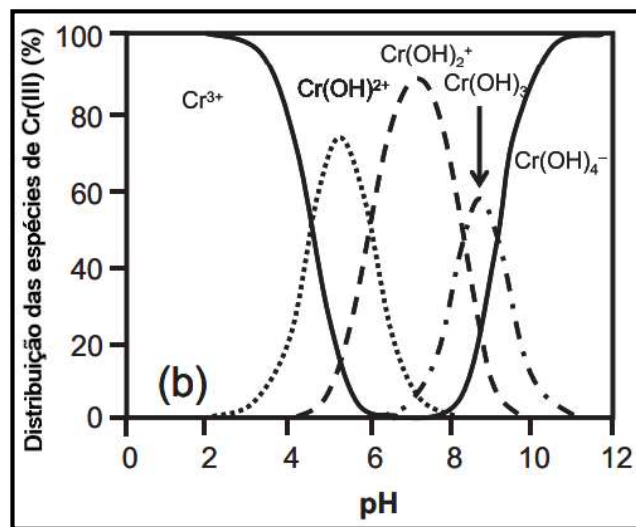
Fonte: própria autora.

Sabe-se que o pH da mistura solução-adsorvente é uma variável importante no processo de adsorção. Quando se altera o pH do meio, a carga do íon metálico e a carga superficial do material também podem ser alteradas. Logo, é necessária uma condição onde o adsorvente tenha uma carga oposta ao do íon metálico para que eles consigam interagir e, conseqüentemente, o processo de adsorção ser eficiente [167].

Pode-se notar que para todos os íons metálicos existe uma forte dependência com o pH do meio. Valores de pH mais altos favorecem o processo de adsorção entre

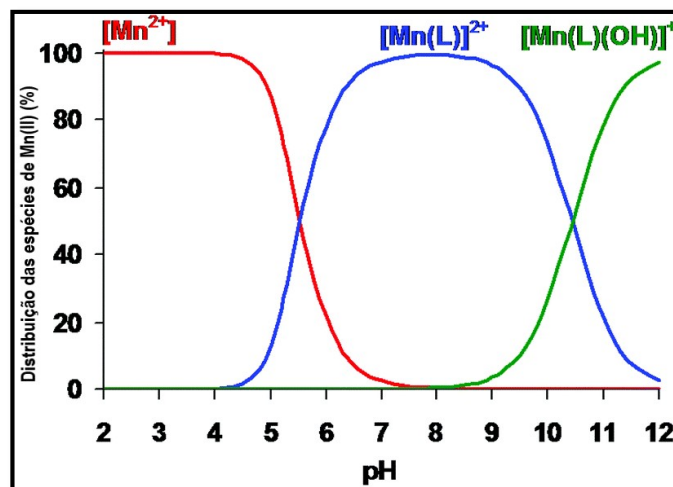
o CaMoO_4 e os íons metálicos. Possivelmente em soluções com pH menores que 7, o CaMoO_4 apresentará grupos com cargas superficiais líquidas positivas, o que causa repulsão com os cátions metálicos acarretando uma baixa adsorção. Tal fato pode ser evidenciado a partir da análise do gráfico de distribuição das espécies metálicas, Figuras 5.30, 5.31 e 5.32, onde todos os íons metálicos em solução com pH inferior a 7 apresentam carga positiva. Logo, valores de pH maiores são mais favoráveis ao processo de adsorção.

Figura 5. 30. Distribuição das espécies de Cr (II) em solução aquosa.



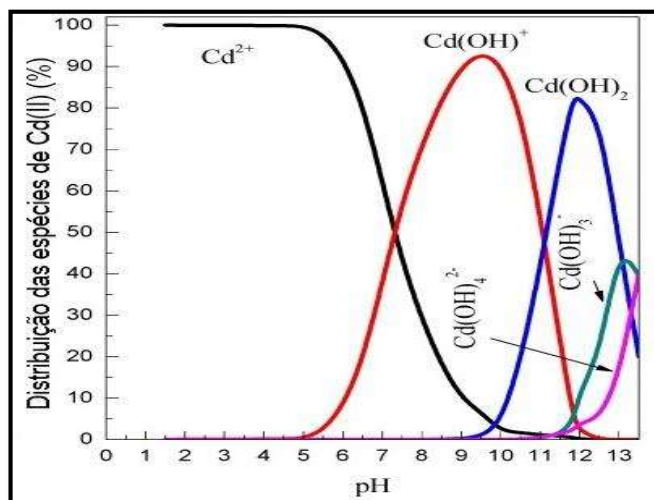
Fonte: Bautista-Toledo, M.I. [168].

Figura 5. 31. Distribuição das espécies de Mn (II) solução aquosa.



Fonte: Forgács, A. [169]

Figura 5. 32. Distribuição das espécies de Cd (II) em solução aquosa.



Fonte: Huang, X. [170].

A ordem para remoção dos metais pelo CaMoO₄, tanto em pH 7 e 9 da solução, foi de Cd(II) > Mn(II) > Cr(III). De acordo com os resultados, a adsorção do íon Cr(III) foi menor que 50% para todos os materiais sintetizados, o que pode ser explicado pela presença predominante de espécies neutras em solução, de modo que a adsorção de Cr(III) pode ser relacionada a processos de complexação enquanto que para os demais íons o processo de troca iônica é predominante.

A adsorção de íons Mn(II) e Cd(II) pelo CaMoO₄ foi de 80% e 95%, respectivamente. Quando se analisa a capacidade de adsorção em termos do pH da síntese do CaMoO₄, a amostra sintetizada em pH 8 apresenta valores ligeiramente maiores.

A adsorção normalmente não ocorre em um processo único, pode acontecer uma série de interações ao mesmo tempo, dentre elas: troca iônica, complexação e difusão. Segundo Koeppenkastrop e Carlo [171], em óxidos metálicos a adsorção é controlada principalmente pela complexação entre os metais dissolvidos e os oxigênios do óxido. Pode-se tratar de um processo de duas etapas: adsorção rápida de íons metálicos na superfície externa, seguida da difusão intrapartícula ao longo das paredes microporosas [172].

Analisando a fotomicrografia apresentada na Figura 5.22, o processo de difusão pode ser favorável em função da morfologia das amostras, que são formadas por aglomerados de cristais manométricos, onde os cátions podem difundir-se entre esses cristais.

O processo de adsorção pode ser influenciado por dois fatores: o raio e a eletronegatividade. Metais com raio menor e maior eletronegatividade favorecem o processo de difusão. A Tabela 5.5 ilustra essas constantes relacionadas aos metais estudados.

Tabela 5. 5. Raio atômico e eletronegatividade de Pauling dos metais Cr(III), Mn(II) e Cd(II).

Metal	Raio atômico (pm)	Eletronegatividade de Pauling
Cr	129	1,69
Mn	137	1,55
Cd	152	1,66

Fonte: Shriver, D. F. [173].

O raio dos íons analisados aumenta na ordem Cr(III) < Mn(II) < Cd(II), logo, espera-se que o íon com menor raio acesse mais facilmente a superfície e os poros do adsorvente e conseqüentemente será mais removido. No entanto, o íon Cr(III) é pouco adsorvido sugerindo que a difusão não é a etapa principal do processo de adsorção.

Os íons Mn(II) e Cd(II) apresentam as mesmas características em termos de carga e distribuição das espécies em solução, desse modo, a maior adsorção de íons Cd(II) pode estar relacionada a sua maior eletronegatividade, pois espécies metálicas com elevado caráter eletronegativo possuem maior afinidade para sítios adsortivos.

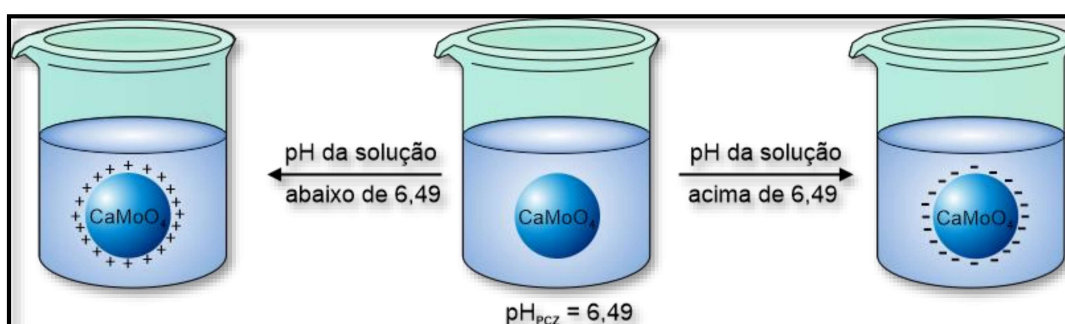
Os adsorventes de óxido metálicos podem ser facilmente regenerados alterando o pH da solução [174] e em muitos casos a capacidade de adsorção desses adsorventes é mantida por várias regenerações e ciclos de uso [175]. Esses têm-se demonstrado tecnologicamente e ecologicamente vantajosos [132].

5.5.2. Estudo do pH no ponto de carga zero

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) é um parâmetro muito importante para determinar a faixa de pH na qual a adsorção será mais eficiente. O seu conhecimento permite prever a ionização de grupos funcionais de superfícies e sua interação com cátions e ânions [176, 177]. O pH_{pcz} indica o valor de pH onde a carga superficial do adsorvente é nula [178].

Em geral, a adsorção de ânions é favorecida quando o adsorvente estiver em um meio com pH abaixo do pH_{pcz} , pois nessa situação a sua superfície fica predominantemente carregada de maneira positiva. Por outro lado, adsorventes em meio onde o pH está acima do pH_{pcz} apresentarão carga superficial predominantemente negativa, assim, adsorverão cátions com maior facilidade [179]. A Figura 5.33 ilustra a relação entre a carga superficial do CM em função do pH da solução.

Figura 5. 33. Esquema da área superficial do CM em diferentes condições de pH.

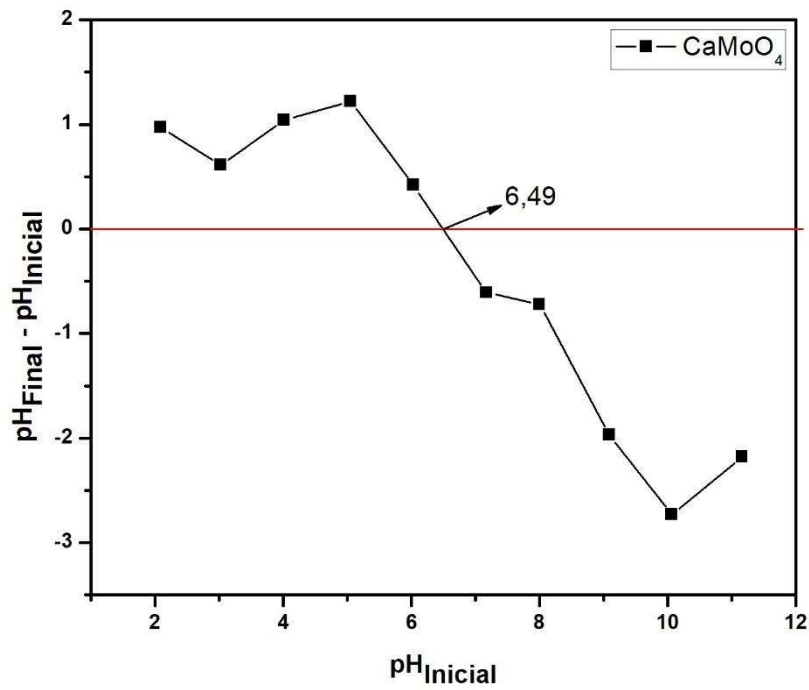


Fonte: própria autora.

A Figura 5.34 ilustra o gráfico para determinação do pH_{pcz} da amostra de CM-8, o qual corresponde a 6,49. Isso significa que em soluções com pH abaixo desse valor o CaMoO_4 possui carga superficial positiva favorecendo a adsorção de ânions, por esse motivo, em soluções com pH ajustado em 1, ocorre baixa adsorção pois os íons metálicos também estão carregados positivamente (Figuras 5.30, 5.31 e 5.32).

Em soluções com pH ajustado em valores acima do pH_{pcz} , o CM possui carga superficial negativa e favorece a adsorção de cátions, esse resultado é comprovado pela alta adsorção dos íons Cr(III) , Cd(II) e Mn(II) pelo CaMoO_4 nas soluções com pH ajustado em 7 e 9.

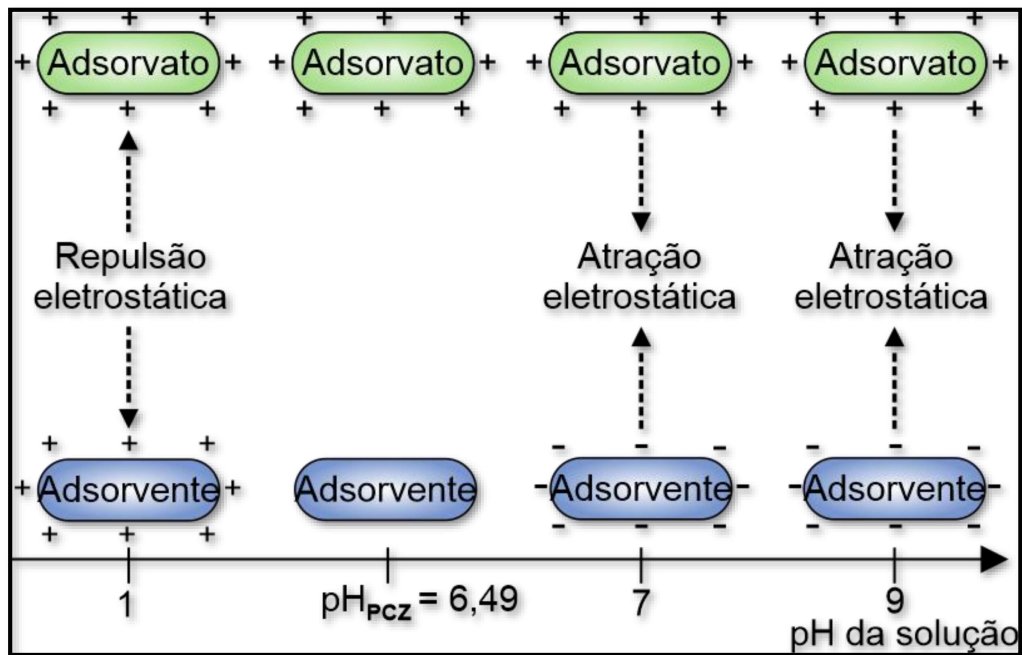
Figura 5. 34. pH no ponto de carga zero para o CM.



Fonte: própria autora.

O diagrama da Figura 5.35 ilustra um processo de adsorção típico dependente do pH da solução. Se o nível de pH da solução for muito alto, o adsorvente é desprotonado, favorecendo a atração eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato, ou seja, o processo de adsorção. Por outro lado, baixos níveis de pH aumentam a repulsão eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato.

Figura 5. 35. Esquema do processo de interação adsorvente-adsorvato em função do pH da solução.



Fonte: Wang, L [180]

5.5.3. CM obtido na Síntese B

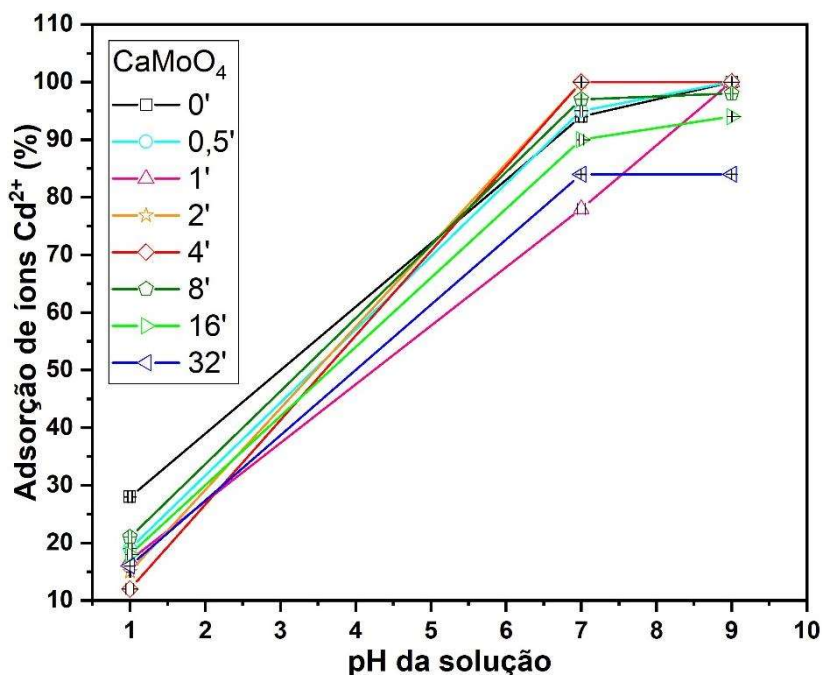
A fim de estudar o potencial de adsorção do CM em diferentes tempos de processamento, foram fixados os seguintes parâmetros:

- Síntese do CM com pH ajustado em 8;
- Estudo do potencial de adsorção para íons Cd(II);

O pH da síntese do adsorvente foi fixado em 8, visto que o CM sintetizado com esse ajuste de pH apresentou potencial de adsorção ligeiramente maior que os demais. O Cd(II) foi escolhido para o estudo do potencial de adsorção dos adsorventes sintetizados, já que o potencial de adsorção para esse íon foi mais significativo.

A Figura 5.36 ilustra o potencial de adsorção das amostras de Cm obtidas na Síntese B para íons Cd(II).

Figura 5. 36. Potencial de adsorção de íons Cd(II) pelo CM obtido na Síntese B. (n=3)



Fonte: própria autora.

Todas as amostras apresentaram ótimo potencial de adsorção em pH ajustado para 7 e 9. O bom desempenho das amostras nesses ajustes de pH pode ser explicado pelo pH_{pcz} do CM que ocorre em 6,49, logo em valores de pH acima do pH_{pcz} o CM apresenta carga superficial líquida negativa favorecendo a interação com íons Cd(II) que se encontram carregados positivamente, como mostra do gráfico de distribuição das espécies em solução aquosa (Figura 5.32). As amostras sintetizadas a 2 e 4 minutos apresentaram remoção máxima tanto em pH ajustado em 7 como em 9.

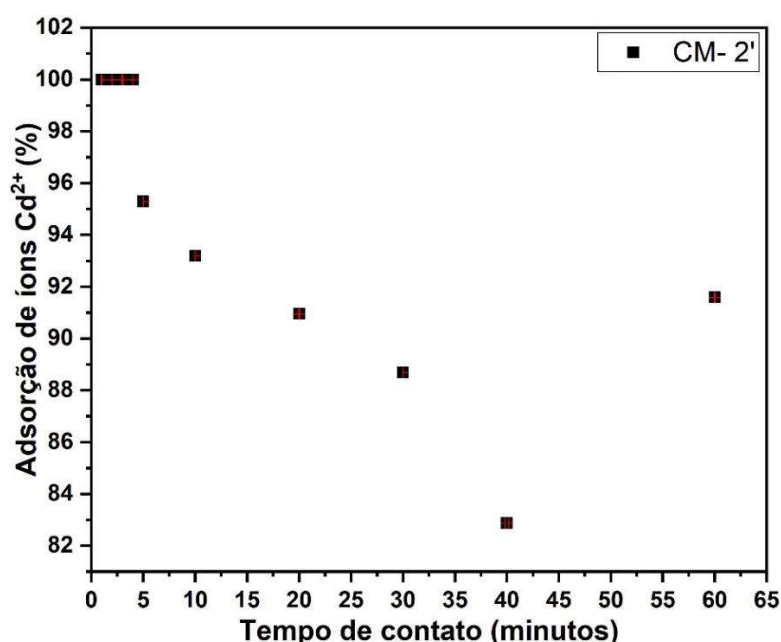
Na solução de trabalho com pH ajustado para 1 houve uma baixa adsorção o que pode estar relacionado à presença de adsorvente e adsorvato com cargas positivas, o que impossibilita a interação entre eles. A pequena parte de íons adsorvido pode estar relacionada a processos de difusão entre as nanopartículas que dão origem à partícula.

5.5.4. Estudo do tempo de contato

A porcentagem de remoção do Cd(II) foi avaliada em função do tempo de contato (de 1 a 60 minutos) entre adsorvente e a solução de trabalho, a fim de determinar o tempo de equilíbrio no processo de adsorção.

A Figura 5.37 ilustra a capacidade de adsorção do CM-2' para íons Cd (II) em função do tempo de contato, em uma concentração inicial de 1 mg.L^{-1} do metal. Nota-se que nos tempos iniciais, foi alcançado uma condição máxima de remoção. Tal comportamento pode ser explicado em função do número de sítios ativos disponíveis nos primeiros minutos de contato [181]. Como pode ser observado nas fotomicrografias de MEV-FEV, especialmente a Figura 5.22, o CM é formado por nanopartículas, o que pode favorecer o contato entre adsorvente-adsorvato.

Figura 5. 37 - Influência do tempo de contato na remoção de íons Cd (II) pelo CM-2'.



Fonte: própria autora.

A partir de 5 minutos de contato ocorre um decréscimo na porcentagem de remoção, o que pode estar relacionado à saturação dos sítios ativos do CM-2', evidenciando o processo de dessorção, mas mesmo com esse decréscimo a porcentagem de adsorção do CM ainda é alta, 82% de remoção em 40 min de contato. Esse estudo evidencia que curto tempo de contato é suficiente para remover aproximadamente 100% de íons Cd²⁺ em solução. Em 50 min de contato percebe-se

uma brusco e rápido aumento na adsorção, o que está relacionando aos sítios ativos novamente disponíveis.

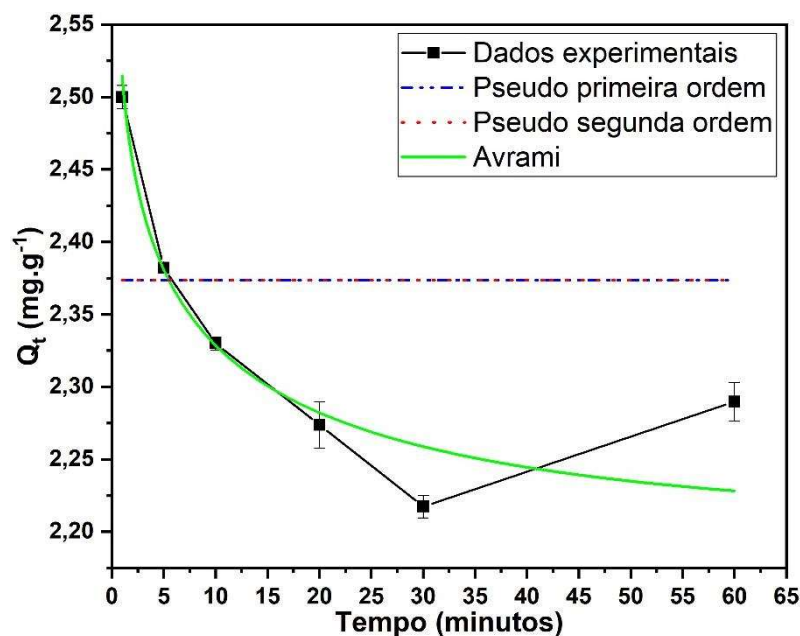
A fim de compreender os mecanismos que controlam a adsorção esses dados foram utilizados para o estudo da cinética de adsorção.

5.5.5. Cinética de Adsorção

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção dos íons Cd(II) pelo CM-2' foram calculados por meio de regressão não linear ajustados aos modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e Avrami, Figura 5.38. A Tabela 5.6 lista os parâmetros cinéticos dos modelos ajustados, os quais foram avaliados utilizando o coeficiente de determinação e o teste de chi-quadrado (χ^2) (Equação 9).

$$\chi^2 = \frac{\sum_i^n [(q_{i,experimental} - q_{i,modelo})]^2}{q_{i,modelo}} \quad (9)$$

Figura 5. 38. Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Avrami para a adsorção de Cd²⁺ utilizando o CM-2' como adsorvente.



Fonte: própria autora.

Tabela 5. 6. Parâmetros cinéticos para adsorção de íons Cd²⁺ utilizando CM como adsorvente.

Pseudo primeira-ordem				
K ₁ (min ⁻¹)	q _{e cal} (mg.g ⁻¹)	q _{e exp} (mg.g ⁻¹)	R ²	χ ²
146,95323 ± 0		2,3737 ± 0,02013	-1,51745E-12	215,51268
Pseudo segunda-ordem				
K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	h ₀ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	q _{e exp} (mg.g ⁻¹)	R ²	χ ²
4,11488E20 ± 0		2,3737 ± 0,02013	-1,51634E-12	215,51268
Avrami				
K _{av} (min ⁻¹)	n _{av}	q _{e exp} (mg.g ⁻¹)	R ²	χ ²
0,02467 ± 0,004453	0,03497 ± 0,00919	2,20821 ± 0,0972	0,93706	18,08623

Fonte: própria autora.

Comparando os valores do coeficiente de determinação (R²) (que para curvas não-lineares valores superiores a 0,85 são considerados bons ajustes) [182] e χ², o modelo de Avrami foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais com R² igual a 0,93706 e χ² correspondendo a 18,08623, ou seja, nesse modelo o valor de q_e experimental é o que melhor se aproxima do valor de q_e calculado.

Esse modelo considera que o mecanismo de adsorção pode seguir uma cinética de ordens múltiplas que são alteradas durante o contato do analito com o adsorvente de forma que a taxa de adsorção não seja constante assumindo ordens fracionárias que podem variar de acordo com o tempo de adsorção e a concentração inicial. [183, 184]

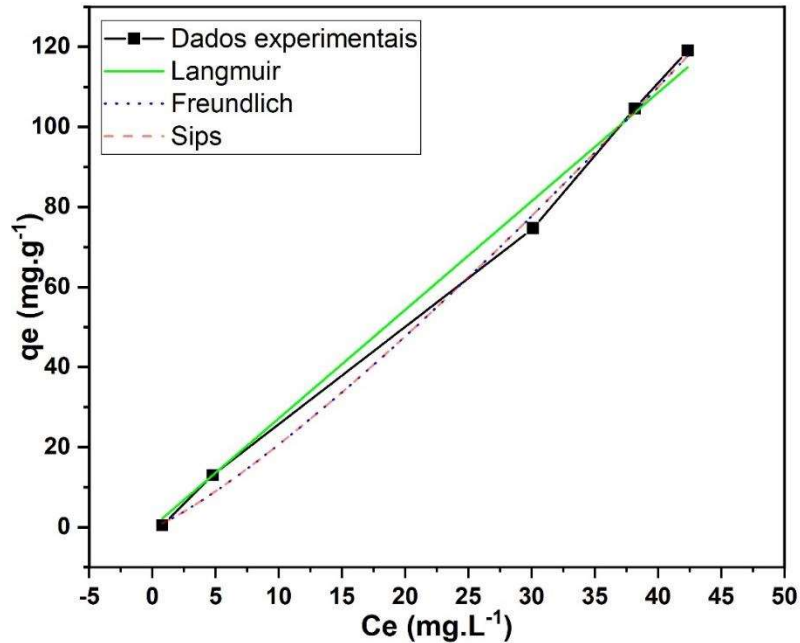
5.5.6. Isotermas de Adsorção

Para determinar a capacidade máxima adsortiva de íons Cd(II) pelo CM-2' foram aplicados os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips na construção das isotermas, a fim de identificar qual modelo se ajusta melhor ao processo de adsorção.

A quantidade de íons Cd(II) adsorvidos na fase sólida q_e (mg/g), foi calculada usando a Equação 2 (seção 2.4). A Figura 5.39 representa a quantidade do metal adsorvido (q_e) em função da concentração do metal após o equilíbrio (C_e) e os modelos ajustados. A partir da construção e análises das isotermas é possível

interpretar como ocorre a interação adsorvente-adsorvato e prever como o metal está retido no adsorvente [185].

Figura 5. 39. Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. (n=3)



Fonte: própria autora.

Observa-se na Figura 5.39 que na faixa de concentração estudada a saturação não foi atingida o que prejudica a determinação da capacidade máxima adsorvativa e sugere que a amostra estudada possui boa capacidade adsorvativa, ou seja em concentrações superiores a 45 mg.L⁻¹ possivelmente ainda ocorrerá adsorção.

A Tabela 5.7 apresenta os parâmetros e as constantes obtidas em cada modelo ajustado. O melhor ajuste do modelo aos dados experimentais foi determinado pelo teste χ^2 (Equação 9), valores menores representam melhores ajustes, ou seja, menor será a diferença entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo

Tabela 5. 7. Parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção de íons Cd²⁺ pelo CM.

Langmuir				
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R_L	R^2	χ^2
685502,2622	$3,9597 \cdot 10^{-6}$	3,7144	0,9938	23,5475
Freundlich				
K_F (mg.g ⁻¹)	n_F	R^2	χ^2	-
1,2874	0,82947	0,9970	11,4805	
Sips				
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_s	n_s	R^2	χ^2
28636,1422	$4,4687 \cdot 10^{-5}$	0,8277	0,9969	17,4061

Fonte: própria autora.

A partir da análise dos parâmetros, todos os modelos apresentaram valores de χ^2 elevados. Dentre eles o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de adsorção do íons Cd^{2+} pelo CM-2', com R^2 igual a 0,9970 e χ^2 de 11,4805 na condição estudada. Porém não é possível concluir qual o melhor modelo e conseqüente a capacidade máxima adsorvativa para o processo de adsorção da amostra estudada, uma vez que a saturação não foi atingida. Uma alternativa para ajustar o melhor modelo de modo conclusivo seria a redução da massa do adsorvente ou aumentar a concentração do analito, garantindo assim o estudo de uma condição onde a saturação seja atingida.

Na condição estuda, ou seja, em concentração até 45 mg.L⁻¹ de Cd^{2+} o melhor ajuste ocorreu ao modelo de Freundlich, o qual sugere que o processo de adsorção é influenciado pela heterogeneidade da superfície do adsorvente, ou seja, existem sítios ativos com diferentes energias adsorvativas e os íons metálicos são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente. [186]

A capacidade da adsorção é medida pela constante K_F e quanto maior for o valor de K_F melhor será o processo de adsorção. Já a intensidade de adsorção é avaliada pela constante n_F , onde valores entre 0 e 1 sugerem que o adsorvato é facilmente adsorvido, valores maiores que 2 indicam um processo de adsorção mais difícil. [187, 188] O valor de n_F obtido (0,82947) indica que houve uma fácil adsorção do íons metálico ao CM-2'.

5.5.7. Dessorção

Foi realizado um estudo inicial para identificar a possibilidade de dessorção de íons Cd(II) ao óxido sintetizado nesse trabalho. Embora a adsorção de íons Cd(II) pelo CM é dependente do pH, como discutido na seção 5.4.1, o processo de dessorção não pôde ser realizado a partir da redução do pH, pois o adsorvente é solúvel em meio ácido. Por esse motivo utilizou-se como eluente o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

A Tabela 5.8 apresenta os resultados obtidos, esses foram analisados em termos de sinal analítico (absorbância) e foram realizados em triplicatas.

Tabela 5. 8. Dessorção de íons Cd(II) (n=3).

Sinal Analítico do padrão de Cd(II)	Sinal Analítico na dessorção de Cd(II)
0,3323	0,31757±0,0717

Fonte: própria autora.

Percebe-se que o sinal analítico na dessorção é bem próximo ao sinal analítico do padrão, o que significa que o metal que foi adsorvido está sendo praticamente extraído do adsorvente. A partir desses resultados nota-se que as partículas de CM carregadas de Cd(II) podem ser dessorvidas utilizando baixo volume e baixa concentração do eluente em apenas um ciclo de dessorção, sugerindo que o óxido possa ser utilizado em outros processos de adsorção [178].

O sinal analítico do eluato (mistura do eluente e do analito dessorvido) indica que não houve pré-concentração do metal, o que não é um problema, uma vez que esse sinal indica que o adsorvente utilizado é um bom extrator. Nessa situação o CM pode ser aplicado em matrizes mais complexas onde o interesse é somente remover o analito em questão.

O estudo de dessorção mostrou que o CM é um bom extrator mesmo em ciclo único de dessorção e em concentração de 1 mg L^{-1} de Cd, porém trabalhando em faixas de concentração menores do metal pode-se melhorar a dessorção e favorecer a pré-concentração.

6 CONCLUSÃO

6. CONCLUSÃO

O CaMoO_4 é facilmente obtido por coprecipitação e processamento no método hidrotérmico assistido por micro-ondas, o que foi comprovado pelos difratogramas de raio X. A partir desses, foi possível determinar o tamanho médio do cristalito, onde as amostras sintetizadas em diferentes ajustes do pH apresentaram tamanho médio de 52,06 nm e as sintetizadas em diferentes tempos de processamento de 47,89 nm. O refinamento Rietveld identificou que o TC das amostras é fortemente influenciado pela alteração do pH do meio e confirmou que a ação das micro-ondas não influenciou nas características estruturais das amostras da síntese B, porém as características morfológicas foram alteradas.

A caracterização morfológica identificou a obtenção de amostras com morfologia variando de bastões, halteres e esferas, que são formadas a partir dos aglomerados de cristais nanométricos, de aproximadamente 88 nm. A amostra de CM que não foi processada no sistema HAMO apresentou morfologia indefinida e partículas aglomeradas, após 30 segundos de processamento a morfologia tornou-se mais definida, resultado da ação das micro-ondas. Os diferentes tempos de processamento do CM no HAMO permitiu discutir o mecanismo de crescimento das partículas. O qual é baseado na fixação orientada e pelo processo de *Ostwald ripening*.

As amostras que foram calcinadas apresentaram tamanho do cristalito médio de 105 nm, o aumento no tempo de calcinação proporcionou um aumento no tamanho dos cristalitos. As amostras calcinadas por 2 h apresentaram tamanho de cristalito de 96 e 87 nm para a CM-0' e CM-2', respectivamente. Já as calcinadas por 16h exibiram 118 e 111 nm de TC, respectivamente para CM-0' e CM-2'.

Os estudos de adsorção mostraram que a remoção dos íons metálicos é favorecida em meios com valores de pH mais elevados, o que está em acordo com o pH_{pcz} em 6,49 do CM. As amostras de CM adsorveram os cátions metálicos na ordem $\text{Cd(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Cr(III)}$, evidenciando que a amostra sintetizada em pH 8 apresentou adsorção ligeiramente maior para todos os íons.

As amostras de CM obtidas em diferentes tempos de processamento no HAMO apresentaram excelente remoção dos íons Cd(II) em pH 7 e 9. As sintetizadas a 2 e 4

minutos de processamento no HAMO apresentaram remoção de aproximadamente 100% de íons Cd(II), em pH 7 e 9.

O material sintetizado mostrou-se capaz de remover metais tóxicos em sua totalidade, mostrando que o CM apresenta alto potencial para ser utilizado como adsorvente metálico. Embora esse material apresente valor agregado o rendimento da síntese é elevado, desse modo ele pode ser destinado ao desenvolvimento de técnicas analíticas ou ainda ser utilizado na remoção de metais em amostras mais delicadas.

PROPOSIÇÕES FUTURAS

7. PROPOSIÇÕES FUTURAS

- Sintetizar o CaMoO_4 dopado com terras-raras a fim de estudar a influência nas propriedades estruturais e morfológicas;
- Estudo da atividade fotocatalítica do CaMoO_4 puro e dopado;
- Estudo da reutilização do CaMoO_4 como adsorvente;
- Determinação da capacidade máxima adsortiva do CaMoO_4 .

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

PEREIRA, S. de C., OLIVEIRA, J. de A. N. de, SIQUEIRA, A. G., FERREIRA, M. M., & ALVES, V. N. (2020). Estudo do Potencial de Adsorção de Metais Tóxicos pelo CaMoO_4 . *Revista Processos Químicos*, 13(26), 19-28.

BARBOSA, A. das G., PEREIRA, S. C., de FIGUEIREDO, A. T. de, & LONGO, E. (2020). Síntese e Caracterização de Nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$:phen:Eu⁺³ com Propriedades Magnéticas e Luminescentes. *Revista Processos Químicos*, 13(26), 29-34.

PEREIRA, S. C., De FIGUEIREDO, A. T., BARRADO, C. M., STOPPA, M. H., Dos SANTOS, T. O., PONTES, F. M., & LONGO, E. (2017). Fast and efficient microwave-assisted synthesis of CaTiO_3 . *Materials Research Express*, 4(6), 065014.

PEREIRA, S. C., et al. Applications of Upconversion Emissions as a Probe to Investigate Structural-Order. In: Yashashchandra Dwivedi; Shyam Bahadur Rai. (Org.). *Advances in Applied Spectroscopy: Concepts and Techniques*. 1ed. Nova Iorque: Nova Science Publishers, 2017, v. 1, p. 155-178.

PEREIRA, S. C., de FIGUEIREDO, A. T., BARRADO, C. M., STOPPA, M. H., DWIVEDI, Y., LI, M. S., & LONGO, E. (2015). Facile Microwave-Assisted Synthesis of Lanthanide Doped CaTiO_3 Nanocrystals. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26, 2339-2345.

PEREIRA, S. C., PARANHOS, M. M., EDUARDO, A. C., SANTOS, M. A. B., LI, M. S., LONGO, E., & De FIGUEIREDO, A. T. (2014). Emissão luminescente no titanato de cálcio dopado com íons de terras-raras. *Cerâmica*, 60, 77-82.

- **Artigo Submetido**

PEREIRA, S. C.; BARBOSA, A. das G; ALVES, V. N.; BARRADO, C. M., de FIGUEIREDO, A. T. & LONGO, E. Adsorption o Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Calcium Molybdate. *Material Research Express*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Yoon, J.-W., C.-J. Choi, and D. Kim, Laser-induced synthesis of CaMoO_4 nanocolloidal suspension and its optical properties. **Materials transactions**, v. 52 p. 768-771, 2011.
2. Xiang, Y., et al., Synthesis of CaMoO_4 hierarchical structures via a simple slow-release co-precipitation method. **Applied Surface Science**, v. 349, n. p. 374-379, 2015.
3. Botelho, G., et al., Study of structural and optical properties of CaMoO_4 nanoparticles synthesized by the microwave-assisted solvothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 183, p. 110-120, 2016.
4. Ryu, J.H., et al., Microwave-assisted synthesis of CaMoO_4 nano-powders by a citrate complex method and its photoluminescence property. **Journal of alloys and compounds**, v. 390, n. 1-2, p. 245-249, 2005.
5. Kim, I.J., et al., Fabrication and characterization of humidity sensor based on $(\text{Li}_2\text{MoO}_4)_x(\text{CaMoO}_4)_{1-x}$ system. **Materials Science and Engineering: B**, v. 116, n. 2, p. 226-230, 2005.
6. Barbosa, L.L., et al., Growth and characterization of crack-free scheelite calcium molybdate single crystal fiber. **Journal of Crystal Growth**, v. 235, p. 327-332, 2002.
7. Sharma, N., et al., Carbon-Coated Nanophase CaMoO_4 as Anode Material for Li Ion Batteries. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 3, p. 504-512, 2004.
8. Choi, G.-K., et al., Microwave dielectric properties and sintering behaviors of scheelite compound CaMoO_4 . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 10, p. 2011-2015, 2006.
9. Letswalo, M.L.A., et al., Influence of SO_4^{2-} anionic group substitution on the enhanced photoluminescence behaviour of red emitting $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 854, p. 157022, 2021.
10. Lee, H.-W. and Y.-D. Huh, Preparation of transparent suspensions of tunable-emission $\text{CaMoO}_4:(1-x)\text{Eu}^{3+},(x)\text{Tb}^{3+}$ nanophosphors. **Optical Materials**, v. 111, p. 110594, 2021.
11. Li, Zhao, and Jiang, Synthesis and Properties of Spherical Calcium Molybdate Powder for White Light-emitting Diodes. **Journal of The Chinese Ceramic Society**, v. 42, p. 2014.
12. Phuruangrat, A., T. Thongtem, and S. Thongtem, Preparation, characterization and photoluminescence of nanocrystalline calcium molybdate. **Journal of alloys and compounds**, v. 481, n. 1-2, p. 568-572, 2009.

13. Gong, Q., et al., Large-Scale Fabrication of Novel Hierarchical 3D CaMoO₄ and SrMoO₄ Mesocrystals via a Microemulsion-Mediated Route. **Crystal Growth & Design**, v. 6, n. 8, p. 1821-1825, 2006.
14. Tranquilin, R.L., et al., Presence of excited electronic states on terbium incorporation in CaMoO₄: Insights from experimental synthesis and first-principles calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 149, n. p. 109790, 2021.
15. Zalga, A., et al., On the Sol-Gel Preparation of Different Tungstates and Molybdates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry - J THERM ANAL CALORIM**, v. 105, p. 3-11, 2011.
16. Feldhaus, C., et al., The role of the Tm³⁺ concentration on CaMoO₄ properties processed by microwave hydrothermal under stirring condition. **Journal of the American Ceramic Society**, p. 2021.
17. Emen, F.M., et al., The photoluminescence and thermoluminescence characteristics of the Eu³⁺ doped CaMoO₄: Detailed kinetic analysis of TL glow curves. **Journal of Luminescence**, v. 222, p. 117130, 2020.
18. Zhu, H., et al., High-pressure X-ray diffraction study, optical properties, and applications of CaMoO₄:Eu³⁺ nanosheets in white LEDs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 846, p. 156473, 2020.
19. Wang, L., et al., Synthesis of hollow spindle-like CaMoO₄:Ln³⁺(Tb, Eu) phosphors for detection of iron(II) ions. **Optik**, v. 185, p. 957-964, 2019.
20. Verma, A. and S.K. Sharma, Rare-earth doped/codoped CaMoO₄ phosphors: A candidate for solar spectrum conversion. **Solid State Sciences**, v. 96, p. 105945, 2019.
21. Kusuma, M. and G. Chandrappa, Effect of calcination temperature on characteristic properties of CaMoO₄ nanoparticles. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 4, n. 1, p. 150-157, 2019.
22. Martins, G.M. **Síntese e Caracterização de Molibdatos de Metais de Transição**. 2017. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
23. Zhang, Y., N. Holzwarth, and R. Williams, Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄. **Physical Review B**, v. 57, n. 20, p. 12738, 1998.
24. Errandonea, D., et al., High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO₄ and SrWO₄. **Physical Review B**, v. 72, n. 17, p. 174106, 2005.
25. Sung Lim, C., Microwave-assisted synthesis and photoluminescence of MMoO₄ (M=Ca, Ba) particles via a metathetic reaction. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 7, p. 1774-1780, 2012.

26. Sun, Y., et al., Persimmon-like CaMoO_4 micro/nanomaterials: A rapid microwave-assisted fabrication, characterization, and the growth mechanism. **Solid state sciences**, v. 14, n. 2, p. 219-224, 2012.
27. Zhang, Y., N. Holzwarth, and R. Williams, Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 . **Physical Review B**, v. 57, n. 20, p. 12738, 1998.
28. Campos, A. B., Preparação e caracterização de pós cerâmicos de $\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Orientador: Elson Longo da Silva. 2007. 121 f. Tese (Doutorado). Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2007.
29. Oliveira, F., et al., Experimental and theoretical study to explain the morphology of CaMoO_4 crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 114, p. 141-152, 2018.
30. Sleight, A., Accurate cell dimensions for ABO_4 molybdates and tungstates. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 28, n. 10, p. 2899-2902, 1972.
31. Abreu, M. F. C., et al., Effect of process parameters on photophysical properties and barium molybdate phosphors characteristics. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6719-6729, 2014.
32. Xiong, J., Q. Meng, and W. Sun, Luminescent properties and energy transfer mechanism from Tb^{3+} to Eu^{3+} in $\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ phosphors. **Journal of Rare Earths**, v. 34, n. 3, p. 251-258, 2016.
33. Sczancoski, J., et al., SrMoO_4 powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, n. 1-3, p. 632-637, 2008.
34. Feldhaus, C. M. S., et al., The role of the Tm^{3+} concentration on CaMoO_4 properties processed by microwave hydrothermal under stirring condition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, p. 1-13, 2021.
35. Longo, V. M., et al., Hierarchical Assembly of CaMoO_4 Nano-Octahedrons and Their Photoluminescence Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 13, p. 5207-5219, 2011.
36. Gao, D., et al., Fabrication and luminescence properties of Dy^{3+} doped CaMoO_4 powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, n. 1-2, p. 391-397, 2011.
37. Longo, V. M., et al., Different origins of green-light photoluminescence emission in structurally ordered and disordered powders of calcium molybdate. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 8920-8928, 2008.

38. Bonanni, M., et al., Conversion of colloidal ZnO–WO₃ heteroaggregates into strongly blue luminescing ZnWO₄ xerogels and films. **Chemistry of materials**, v. 10, n. 1, p. 304-310, 1998.
39. Luo, Y. S., et al., Controllable synthesis and luminescent properties of novel erythrocyte-like CaMoO₄ hierarchical nanostructures via a simple surfactant-free hydrothermal route. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 9, p. 2226-2231, 2010.
40. Botelho, G., et al., Study of structural and optical properties of CaMoO₄ nanoparticles synthesized by the microwave-assisted solvothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 183, p. 110-120, 2016.
41. Bi, J., et al., A facile microwave solvothermal process to synthesize ZnWO₄ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, n. 2, p. 684-688, 2009.
42. Voon, C.H., et al., Synthesis and preparation of metal oxide powders, *In*: Y. Al-Douri (Ed.). **Metal Oxide Powder Technologies**. ed.: Elsevier, 2020. cap. 3, p. 31-65.
43. Romao, C.P., et al., Negative Thermal Expansion (Thermomiotic) Materials, *In*: J. Reedijk and K. Poeppelmeier (Ed.). **Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)**. ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. v. 4 cap. 4.07, p. 127-151.
44. Buekenhoudt, A., et al., Basic Aspects in Inorganic Membrane Preparation, *In*: E. Drioli and L. Giorno (Ed. 1). **Comprehensive Membrane Science and Engineering**. ed. Oxford: Elsevier, 2010. cap. 1.11, p. 217-252.
45. Ivanov, S., Multiferroic complex metal oxides: Main features of preparation, structure, and properties, *In*: T.P. Das, B. Sanyal, and O. Eriksson (Ed.). **Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed Matter & Biological Systems**. ed.: Elsevier, 2012. v. 2, cap. 7, p. 163-238.
46. de Figueiredo, A.T., **Influência da ordem-desordem estrutural na fotoluminescência do CaTiO₃:Sm**. 2007. 96 f. (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
47. Cho, W. S. and E. Hamada, Synthesis of ultrafine BaTiO₃ particles from polymeric precursor: their structure and surface property. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 266, n. 1, p. 118-122, 1998.
48. Vijatović Petrović, M. M., J.D. Bobić, and B. Stojanović, History and Challenges of Barium Titanate: Part I. **Science of Sintering**, v. 40, 2008.
49. Kafle, B.P., Introduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization, *In*: B.P. Kafle (Ed.). **Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry**. ed.: Elsevier, 2020. v. cap. 6, p. 147-198.

50. Feng, S.H. and G.H. Li, Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, *In: R. Xu and Y. Xu (Ed. 2). Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*. ed. Amsterdam: Elsevier, 2017. cap. 4, p. 73-104.
51. Li, A.D. and W.C. Liu, Optical properties of ferroelectric nanocrystal/polymer composites, *In: S.C. Tjong and Y.W. Mai (Ed.). Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*. ed.: Woodhead Publishing, 2010. cap. 4, p. 108-158.
52. Kwaśny, J. and W. Balcerzak, Characteristics of selected methods for the synthesis of nanometric zirconium oxide – critical review. **Technical Transactions**, v. 114, n. 2, p. 105-118, 2017.
53. Malwal, D. and G. Packirisamy, Recent Advances in the Synthesis of Metal Oxide (MO) Nanostructures, *In: S. Mohan Bhagyaraj, et al. (Ed.). Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. ed.: Woodhead Publishing, 2018. cap. 10, p. 255-281.
54. Yilmaz, E. and M. Soylak, Functionalized nanomaterials for sample preparation methods, *In: C. Mustansar Hussain (Ed.). Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*. ed.: Elsevier, 2020. cap. 15, p. 375-413.
55. Palmero, P., Synthesis of Ceramic Powders by Wet Chemical Routes, *In: M. Pomeroy (Ed.). Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. ed. Oxford: Elsevier, 2021. v. cap. 2.1, p. 27-39.
56. D'Arienzo, M., et al., Synthesis and Characterization of Morphology-Controlled TiO₂ Nanocrystals: Opportunities and Challenges for their Application in Photocatalytic Materials. **Studies in Surface Science and Catalysis**. ed.: Elsevier, 2017. v. 177, cap. 13, p. 477-540.
57. Varshney, G., et al., Nanoscale TiO₂ films and their application in remediation of organic pollutants. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 306, p. 2016.
58. Modan, E. and P. A.G, Advantages and Disadvantages of Chemical Methods in the Elaboration of Nanomaterials. v. 43, p. 2020.
59. Dembski, S., et al., Core-shell nanoparticles and their use for in vitro and in vivo diagnostics, *In: M.L. Focarete and A. Tampieri (Ed.). Core-Shell Nanostructures for Drug Delivery and Theranostics*. ed.: Woodhead Publishing, 2018. v. cap. 5, p. 119-141.
60. Ashik, U.P.M., S. Kudo, and J.-i. Hayashi, An Overview of Metal Oxide Nanostructures, *In: S. Mohan Bhagyaraj, et al. (Ed.). Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. ed.: Woodhead Publishing, 2018. v. cap. 2, p. 19-57.
61. Nawaz, M., et al., Magnetic and pH-responsive magnetic nanocarriers, *In: A.S.H. Makhoulouf and N.Y. Abu-Thabit (Ed.). Stimuli Responsive Polymeric*

- Nanocarriers for Drug Delivery Applications.** ed.: Woodhead Publishing, 2019. cap. 2, p. 37-85.
62. Pereira, C., et al., Superparamagnetic MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles: Tuning the Particle Size and Magnetic Properties through a Novel One-Step Coprecipitation Route. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 8, p. 1496-1504, 2012.
63. Pereira, S. C., et al., Fast and efficient microwave-assisted synthesis of $CaTiO_3$. **Materials Research Express**, v. 4, n. 6, p. 065014, 2017.
64. Bose, V.C., N. Sugathan, and V. Biju, Novel sol–gel method for low temperature synthesis of nanostructured Mn_3O_4 : Structure, cation valence states, optical and electrical properties. **Journal of Crystal Growth**, v. 555, p. 125961, 2021.
65. Marques, V., et al., Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of $CaTiO_3$ powders. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 8, p. 1056-1061, 2008.
66. Júnior, L.F.L. **Síntese, processamento em hidrotérmal convencional/microondas e propriedades fotoluminescentes dos pós de BaWO₄**. 2008. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho”, Bauru.
67. C. Oliver Kappe, D.D., and S. Shaun Murphree, Microwave Theory, *In*: (Ed.). **Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists**. 2008. p. 11-44.
68. Figueiredo, D. Conceitos básicos de sensoriamento remoto. São Paulo, 2005. Disponível em: https://www.clickgeo.com.br/wpcontent/uploads/2013/04/conceitos_sm.pdf. Acesso em: 17/01/2019.
69. Sanseverino, A. M., Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.
70. Borges, D.L.G., et al., Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 18, n. 18, p. 58-67, 2005.
71. Bhattacharya, M. and T. Basak, A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. **Energy**, v. 97, n. p. 306-338, 2016.
72. Wathey, B., et al., The impact of microwave-assisted organic chemistry on drug discovery. **Drug discovery today**, v. 7, n. 6, p. 373-380, 2002.
73. Teixeira, E.F., et al., O uso de aparelhos de micro-ondas domésticos em aulas experimentais de química orgânica: nitração de salicilaldeído. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1603-1606, 2010.

74. Kappe, C.O. and D. Dallinger, Controlled microwave heating in modern organic synthesis: highlights from the 2004–2008 literature. **Molecular Diversity**, v. 13, n. 2, p. 71, 2009.
75. Braga, A., et al., Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. p. 215-220, 2012.
76. Keyson, D., et al., Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico. **Cerâmica**, v. n. p. 50-56, 2006.
77. Thomaz, D.T. **Processamento de cerâmicas tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ por radiação de microondas**. 2012. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
78. Menezes, R., P. Souto, and R. Kiminami, Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais (Microwave sintering of ceramics. Part I: Fundamental aspects). **Cerâmica**, v. 53, n. p. 1-10, 2007.
79. Bayraktar, E. and D. Katundi, Development of a new aluminium matrix composite reinforced with iron oxide (Fe_3O_4). **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 38, n. 1, p. 7, 2010.
80. Motta, F., et al., Indium hydroxide nanocubes and microcubes obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, n. 1-2, p. L25-L28, 2010.
81. Rao, K., et al., Synthesis of inorganic solids using microwaves. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 4, p. 882-895, 1999.
82. Simões, A.Z., et al., Microwave-hydrothermal synthesis of barium strontium titanate nanoparticles. **Journal of alloys and compounds**, v. 508, n. 2, p. 620-624, 2010.
83. Newalkar, B.L., S. Komarneni, and H. Katsuki, Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 13-14, p. 2347-2355, 2001.
84. de Leon, B., et al., Microwave-assisted synthesis of low-silica/alumina-ratio zeolites from geothermal silica. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 56, n. 3, p. 752-758, 2011.
85. Silva, R.A.d. **Síntese de nanoestruturas de ZnO por redução carbotérmica e hidrotermal, assistido por micro-ondas: caracterização como sensor**. 2012. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara.

86. LONGO, E., et al., Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. **Metalurgia e Materiais**, v. 63, n. p. 352-357, 2007.
87. Mazzo, T.M., et al., CaTiO₃:Eu³⁺ obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach. **Optical Materials**, v. 32, n. 9, p. 990-997, 2010.
88. Wang, S., et al., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of NiMoO₄ nanorods for high-performance urea electrooxidation. **Chinese Chemical Letters**, 2021.
89. Kronka, M.S., et al., Sustainable microwave-assisted hydrothermal synthesis of carbon-supported ZrO₂ nanoparticles for H₂O₂ electrogeneration. **Materials Chemistry and Physics**, v. 267, p. 124575, 2021.
90. Carregosa, J.D.C., et al., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of ceria (CeO₂): Microstructure, sinterability and electrical properties. **Ceramics International**, v. 46, n. 14, p. 23271-23275, 2020.
91. Liu, G., et al., Rapid synthesis and characterization of spinel manganese ferrite nanopowder by microwave-assisted hydrothermal method. **Results in Physics**, v. 26, p. 104441, 2021.
92. Lima, A. E. B., et al., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuWO₄-palygorskite nanocomposite for enhanced visible photocatalytic response. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 863, n. p. 158731, 2021.
93. Amaechi, I.C., et al., Ultrafast microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic behaviour of ferroelectric Fe³⁺-doped BaTiO₃ nanoparticles under simulated sunlight. **Catalysis Today**, v. 360, n. p. 90-98, 2021.
94. Hidalgo, G., et al., Microwave-assisted hydrothermal synthesis, characterization and catalytic performance of Fe₂(MoO₄)₃ in the selective oxidation of propene. **Catalysis Today**, v. 363, n. p. 36-44, 2021.
95. Pereira, S.C., et al., Facile Microwave-Assisted Synthesis of Lanthanide Doped CaTiO₃ Nanocrystals. *Journal of Brazilian Chemistry Society.*, v. 26, n. 11, p. 2339-2345, 2015.
96. Pakulski, D., et al., Graphene oxide-branched polyethylenimine foams for efficient removal of toxic cations from water. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 20, p. 9384-9390, 2018.
97. Khatoon, A. and R.A.K. Rao, Efficient Cu(II) adsorption from aqueous medium using organic-inorganic nanocomposite material. **Groundwater for sustainable development**, v. 9, p. 100214, 2019.
98. Zhao, J., et al., Synthesis of Schiff base functionalized superparamagnetic Fe₃O₄ composites for effective removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 574-584, 2018.

99. Nassar, N. N., Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. **Journal of hazardous materials**, v. 184, n. 1-3, p. 538-546, 2010.
100. Tofighy, M.A. and T. Mohammadi, Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. **Journal of hazardous materials**, v. 185, n. 1, p. 140-147, 2011.
101. Li, B., et al., Hypercrosslinked microporous polymer networks for effective removal of toxic metal ions from water. **Microporous and mesoporous materials**, v. 138, n. 1-3, p. 207-214, 2011.
102. Niu, Y., et al., Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by silica-gel supported hyperbranched polyamidoamine dendrimers. **Journal of hazardous materials**, v. 244, n. p. 276-286, 2013.
103. Chowdhury, S., et al., Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries. **Science of the total Environment**, v. 569, p. 476-488, 2016.
104. An, F.-Q., et al., Adsorption of heavy metal ions by iminodiacetic acid functionalized D301 resin: Kinetics, isotherms and thermodynamics. **Reactive and Functional Polymers**, v. 118, p. 42-50, 2017.
105. Liu, L., et al., Surface charge of mesoporous calcium silicate and its adsorption characteristics for heavy metal ions. **Solid State Sciences**, v. 99 p. 106072, 2019.
106. Németh, G., L. Mlinárik, and Á. Török, Adsorption and chemical precipitation of lead and zinc from contaminated solutions in porous rocks: Possible application in environmental protection. **Journal of African Earth Sciences**, v. 122, p. 98-106, 2016.
107. Sis, H. and T. Uysal, Removal of heavy metal ions from aqueous medium using Kuluncak (Malatya) vermiculites and effect of precipitation on removal. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 1-8, 2014.
108. Abyaneh, A.S. and M.H. Fazaelpoor, Evaluation of rhamnolipid (RL) as a biosurfactant for the removal of chromium from aqueous solutions by precipitate flotation. **Journal of environmental management**, v. 165, p. 184-187, 2016.
109. Kanagaraj, P., et al., Influence of N-phthaloyl chitosan on poly (ether imide) ultrafiltration membranes and its application in biomolecules and toxic heavy metal ion separation and their antifouling properties. **Applied Surface Science**, v. 329, p. 165-173, 2015.
110. Kanagaraj, P., et al., Separation of macromolecular proteins and rejection of toxic heavy metal ions by PEI/cSMM blend UF membranes. **International journal of biological macromolecules**, v. 72, p. 223-229, 2015.

111. Segundo, J.E., et al., Cadmium and lead removal from aqueous synthetic wastes utilizing Chemelec electrochemical reactor: study of the operating conditions. **Separation and purification technology**, v. 88, p. 107-115, 2012.
112. Hayati, B., et al., Synthesis and characterization of PAMAM/CNT nanocomposite as a super-capacity adsorbent for heavy metal (Ni^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Co^{2+}) removal from wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 1032-1040, 2016.
113. Peng, W., et al., A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 496-504, 2017.
114. De Gisi, S., et al., Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.
115. Skoog, D., et al., **Fundamentos de Química Analítica**.ed. Pioneira: São Paulo, 2006. v.2
116. Hua, M., et al., Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 211, p. 317-331, 2012.
117. Singh, N.B., et al., Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187-240, 2018.
118. Silvaa, M.F., E.A.G. Pinedab, and R. Bergamascoa, Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Quim. Nova**, v. 38, n. 3, p. 393-398, 2015.
119. Crow, D.R., **Principles and applications of electrochemistry**. ed. Routledge, 2017.
120. Günay, A., E. Arslankaya, and İ. Tosun, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1, p. 362-371, 2007.
121. SALES, P.B.d.P., Desenvolvimento de adsorventes para remoção de benzotiofeno. Orientador: Celmy M^a. B. de Menezes Barbosa e Cesar Augusto Moraes de Abreu . 2015. 105 f. Tese (doutorado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal De Pernambuco. Pernambuco.
122. Sadegh, H., et al., The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 1-14, 2017.
123. Gupta, K., et al., Ceria associated manganese oxide nanoparticles: synthesis, characterization and arsenic(V) sorption behavior. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 219-229, 2011.

124. Campos, A.F.C., et al., Core-shell bimagnetic nanoadsorbents for hexavalent chromium removal from aqueous solutions. **Journal of hazardous materials**, v. 362, n. p. 82-91, 2019.
125. Luo, T., et al., Arsenic removal and recovery from copper smelting wastewater using TiO₂. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 23, p. 9094-9098, 2010.
126. Islam, M.A., et al., Manganese oxides and their application to metal ion and contaminant removal from wastewater. **Journal of water process engineering**, v. 26, p. 264-280, 2018.
127. Singh, S., K. Barick, and D. Bahadur, Fe₃O₄ embedded ZnO nanocomposites for the removal of toxic metal ions, organic dyes and bacterial pathogens. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 10, p. 3325-3333, 2013.
128. Kim, J., et al., Adsorption/desorption behavior of carbonyl sulfide gas on Scheelite type MWO₄ adsorbent. **Separation and Purification Technology**, v. 207, p. 58-67, 2018.
129. Shen, Y.F., et al., Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 3, p. 312-319, 2009.
130. Yean, S., et al., Effect of Magnetite Particle Size on Adsorption and Desorption of Arsenite and Arsenate. **Journal of Materials Research**, v. 20, p. 3255-3264, 2005.
131. Fakhri, A. and S. Behrouz, Comparison studies of adsorption properties of MgO nanoparticles and ZnO–MgO nanocomposites for linezolid antibiotic removal from aqueous solution using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 37-43, 2015.
132. Qu, X., P.J.J. Alvarez, and Q. Li, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 3931-3946, 2013.
133. Sharma, Y.C., Thermodynamics of removal of cadmium by adsorption on an indigenous clay. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 1, p. 64-68, 2008.
134. Martins, D.D.S., et al., Efficiency of biochars in the removal of heavy metals. **Acta Brasiliensis**, v. 3 n. 3, p. 131-138, 2019.
135. Tranquilin, R.L. **Estudo das propriedades microestruturais e ópticas do BaMoO₄ processado em hidrotermal assistido por microondas**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho” Araraquara.

136. Zhang, J., et al., Self-assembled 3D sphere-like SrMoO₄ and SrMoO₄:Ln³⁺ (Ln=Eu, Sm, Tb, Dy) microarchitectures: Facile sonochemical synthesis and optical properties. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 21, p. 2014.
137. Zhang, J., et al., Formation mechanism and optical properties of CdMoO₄ and CdMoO₄:Ln³⁺ (Ln = Pr, Sm, Eu, Dy, Ho and Er) microspheres synthesized via a facile sonochemical route. **RSC Advances**, v. 4, p. 38455, 2014.
138. Regalbuto, J. and J. Robles, The engineering of Pt/carbon catalyst preparation. **University of Illinois, Chicago**, v. 1, p. 1-14, 2004.
139. Nasrollahzadeh, M., et al., Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications, *In*: M. Nasrollahzadeh, et al. (Ed.). **Interface Science and Technology**. ed.: Elsevier, 2019. v. 28, cap. 6, p. 199-322.
140. Seekaew, Y., et al., Synthesis, Characterization, and Applications of Graphene and Derivatives, *In*: S. Yaragalla, et al. (Ed.). **Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites**. ed.: Elsevier, 2019. cap. 9, p. 259-283.
141. Albers, A., et al., Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.
142. Bleicher, L. and J.M. Sasaki. **Introdução à difração de raios-x em cristais**. 2000. Universidade Federal do Ceará. p. 1-20, Ceará.
143. Langford, J.I. and A. Wilson, Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of applied crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102-113, 1978.
144. Rietveld, H., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
145. Santos, L.M.d., Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. 2017. 135 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
146. Kinast, E.J., Refinamento estrutural com o método Rietveld: Implementação e ensaios com o programa Fullprof. v. n. p. 2000.
147. SALES, C. **Aplicação do método de Rietveld na análise do processo de síntese de diamante a partir do hidrocarboneto aromático antraceno**. 2015. 131 f. Tese (Doutorado), Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes.
148. MALISKA, A.M. **Microscopia Eletrônica de varredura e Microanálise**. p. 97. Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

149. Dedavid, B. A., Gomes C. I., e Machado, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. p.1-60, Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.
150. Ferreira, S.L.C., et al., Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, v. 100, n. p. 1-6, 2018.
151. Alves, V.N. **Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de Moringa oleifera como biadsorvente para determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Uberlândia, Uberlândia.
152. Tokalıoğlu, Ş., A. Papak, and Ş. Kartal, Separation/preconcentration of trace Pb(II) and Cd(II) with 2-mercaptobenzothiazole impregnated Amberlite XAD-1180 resin and their determination by flame atomic absorption spectrometry. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 19-23, 2017.
153. Rao, K., et al., Synthesis of Inorganic Solid Using Microwaves. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 4 p. 882–895, 1999.
154. Keyson, D., et al., Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico. **Cerâmica**, v. 52, n. 321, p. 50-56, 2006.
155. Alencar, L.D.d.S. **Characterization of BaMoO₄, BaWO₄, CaWO₄ and CaMoO₄ compounds obtained by polymeric precursor method and by microwave-assisted hydrothermal method**. 2018. 117 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
156. Cullity, B.D., **Elements of X-ray Diffraction**. 2^a ed. Addison-Wesley Publishing, 1956. p. 555.
157. Ungár, T., Dislocation densities, arrangements and character from X-ray diffraction experiments. **Materials Science and Engineering: A**, v. 309-310, p. 14-22, 2001.
158. Silva, T., et al., Desenvolvimento e caracterização de partículas nanorecobertas à base de nanoargilas de haloisita. **Cerâmica**, v. 57, n. 341 p. 115-121, 2011.
159. Hazen, R.M., L.W. Finger, and J.W.E. Mariathasan, High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 46, n. 2, p. 253-263, 1985.
160. A., Y.R., **Introduction to the Rietveld method**. London: University Press, 1993. v. 5 p. 1-38.
161. Zhang, J., et al., Self-assembled CaMoO₄ and CaMoO₄:Eu³⁺ hierarchical superstructures: Facile sonochemical route synthesis and tunable luminescent properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, n. 7, p. 878-887, 2014.

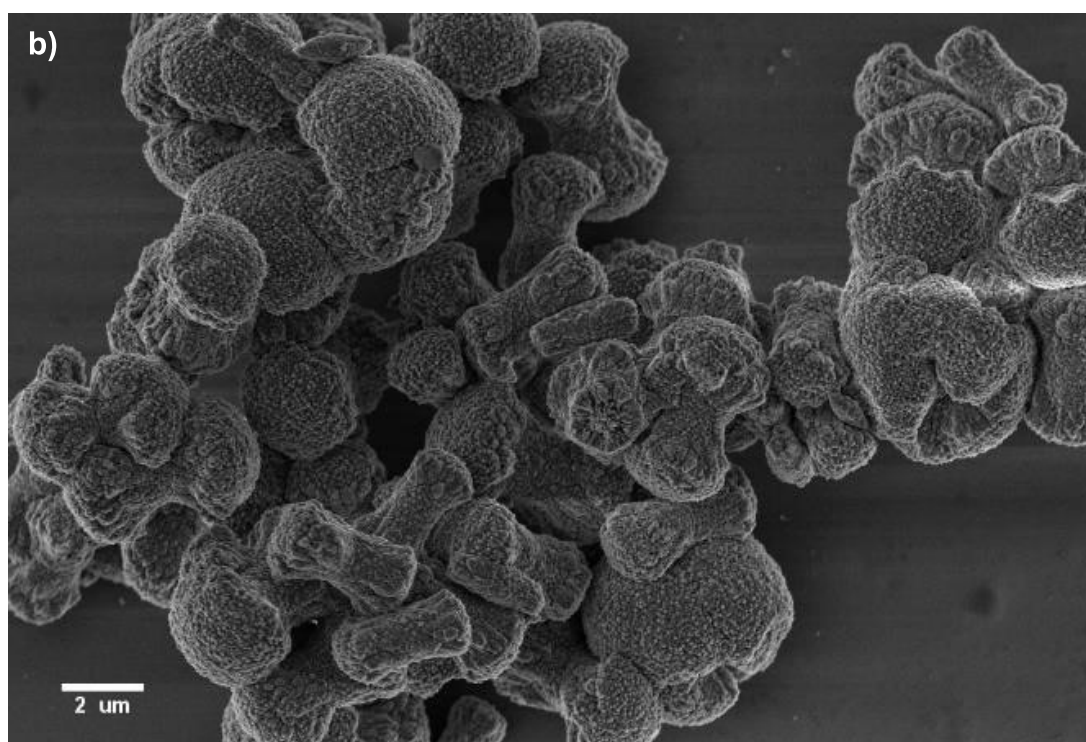
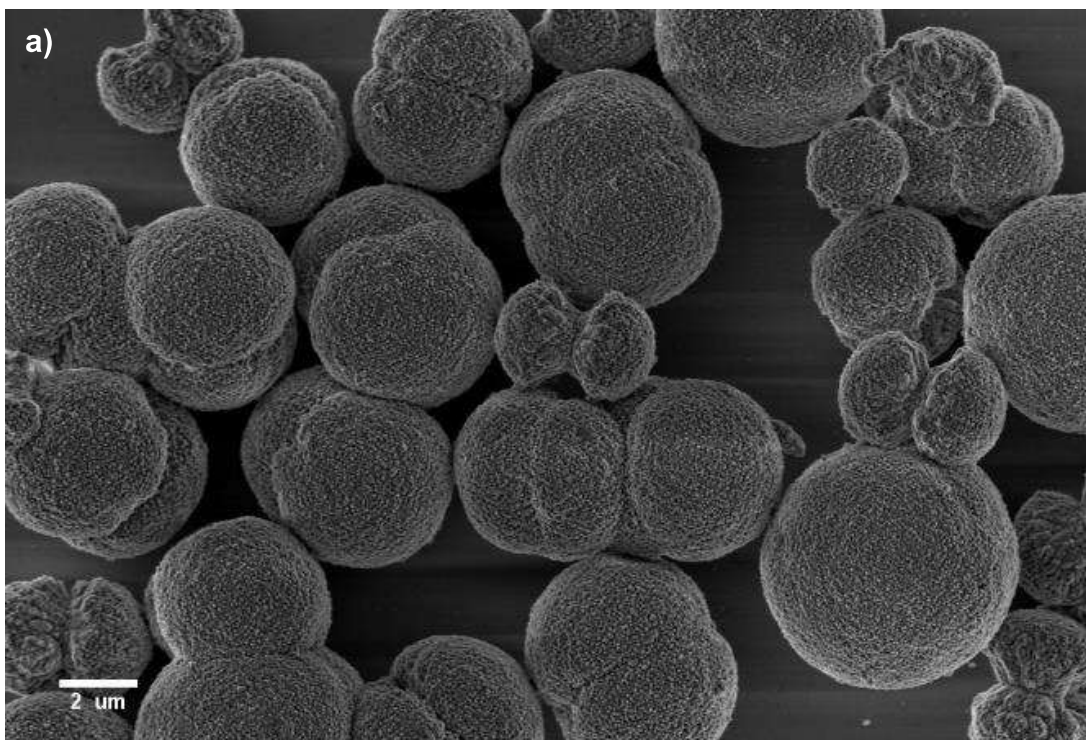
162. Chen, D., et al., A Simple Aqueous Mineralization Process to Synthesize Tetragonal Molybdate Microcrystallites. **Crystal Growth & Design**, v. 6, n. 1, p. 247-252, 2006.
163. de Sousa Filho, P.C. and O.A. Serra, Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de Terras Raras. **Quim. Nova**, v. 38, n. 5, p. S1-S7, 2015.
164. Wang, G., S. Lin, and G. Wan, Growth Process and Optical Properties of SrWO₄ Microcrystal Prepared by a Microwave-Assisted Method. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 42, n. 6, p. 888-891, 2012.
165. Chen, Z., et al., Controllable synthesis of hierarchical nanostructures of CaWO₄ and SrWO₄ via a facile low-temperature route. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 45-50, 2009.
166. Zhang, L., et al., Dumbbell-like BaWO₄ microstructures: Surfactant-free hydrothermal synthesis, growth mechanism and photoluminescence property. **Superlattices and Microstructures**, v. 54, p. 87-95, 2013.
167. Pehlivan, E., et al., Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of hazardous materials**, v. 167, n. 1-3, p. 1203-1208, 2009.
168. Bautista-Toledo, M.I., et al., Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium(III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. **Carbon**, v. 73, p. 338-350, 2014.
169. Forgács, A., et al., Optimising the Relaxivities of Mn²⁺ Complexes by Targeting Human Serum Albumin (HSA). **Dalton Trans.**, v. 46, n. 26 p. 8494-8504, 2017.
170. Huang, X., et al., The Adsorption of Cd(II) on Manganese Oxide Investigated by Batch and Modeling Techniques. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. p. 2017.
171. Koeppenkastrop, D. e De Carlo, E. H., Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides. **Environmental science & technology**, v. 27, n. 9, p. 1796-1802, 1993.
172. Trivedi, P. and L. Axe, Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 11, p. 2215-2223, 2000.
173. Atkins, P. W., et al., **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2008.
174. Sharma, Y.C., et al., Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater. **Environmental technology**, v. 30, n. 6, p. 583-609, 2009.

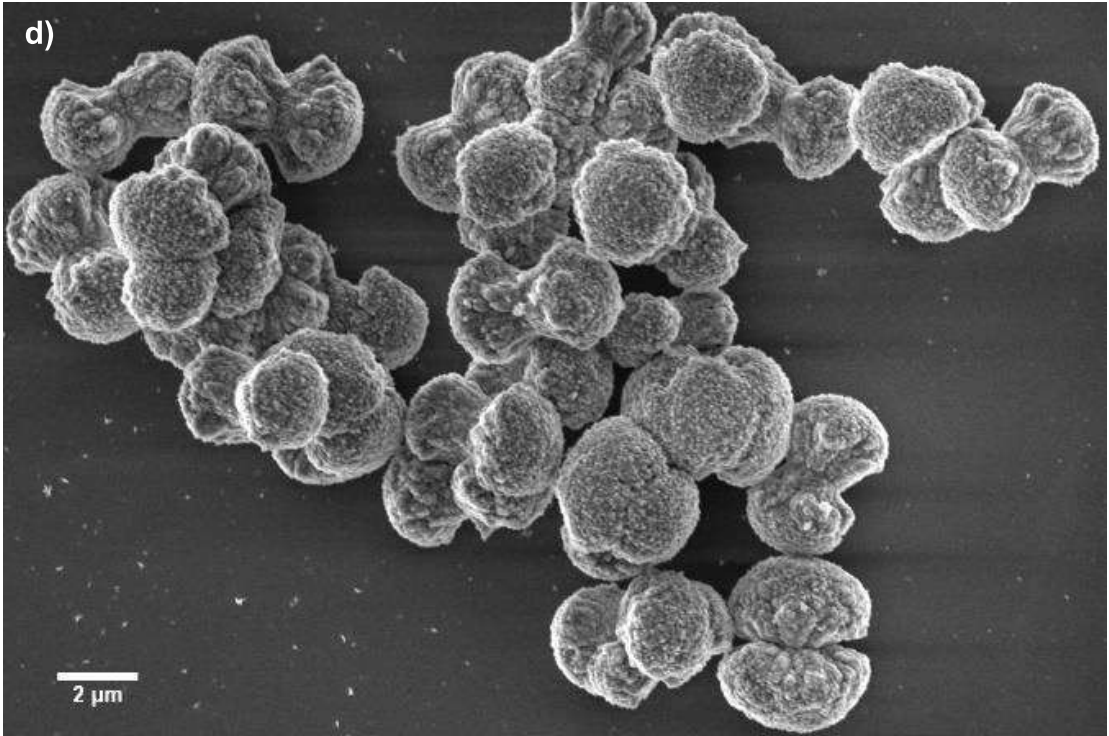
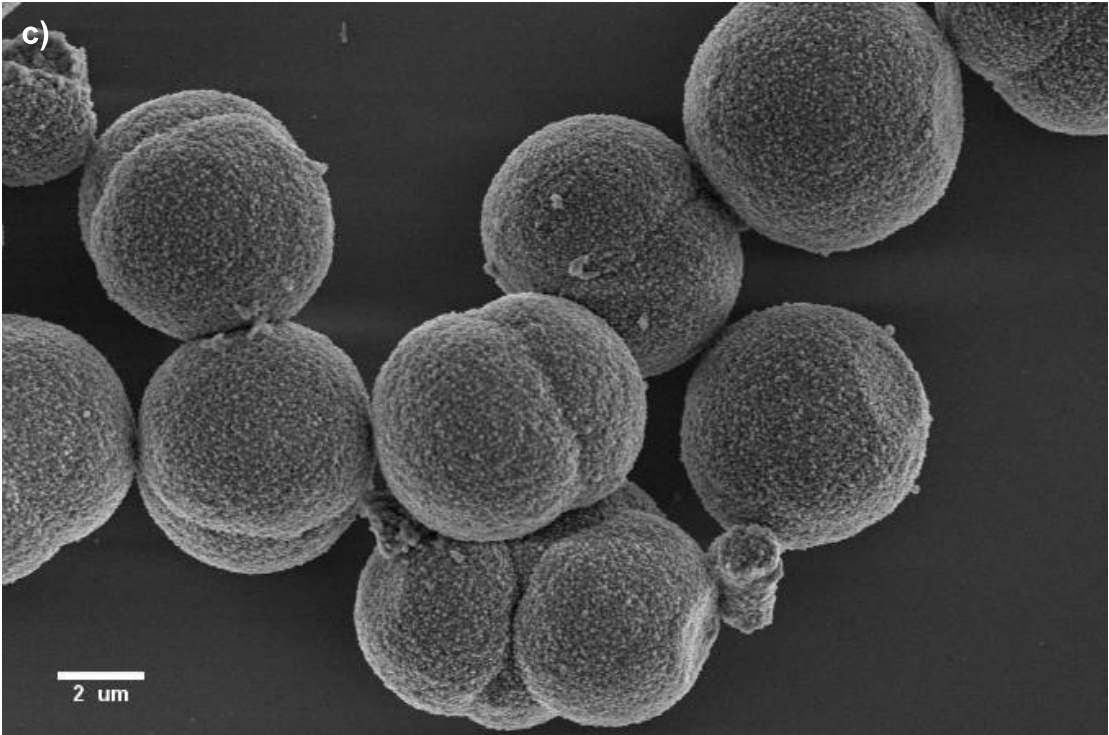
175. Hu, J., G. Chen, and I.M. Lo, Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: performance and mechanisms. **Journal of environmental engineering**, v. 132, n. 7, p. 709-715, 2006.
176. Robles, J. and J. Regalbuto, The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation: For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM). **Progress Report REU**, 2004.
177. de Freitas, F.B.A., M.Y. de Freitas Câmara, and M.D.F. Freire, Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 610-618, 2015.
178. Silva, C.A.S., Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Pb^{2+} em matrizes aquosas utilizando nanopartículas magnéticas. 2018. 87 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação Em Química, Universidade Federal De Goiás, Catalão.
179. DEOLIN, M.H.d.S., et al. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. in Encontro Internacional de Produção Científica. 2013. Centro Universitário Cesumar, Maringá.
180. Wang, L., et al., Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review. **Nanoscale**, v. 12, n. 8, p. 4790-4815, 2020.
181. Sun, Y., et al., Two-stage high temperature sludge gasification using the waste heat from hot blast furnace slags. **Bioresource technology**, v. 198, n. p. 364-371, 2015.
182. Nanta, P., K. Kasemwong, and W. Skolpap, Isotherm and kinetic modeling on superparamagnetic nanoparticles adsorption of polysaccharide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 794-802, 2018.
183. Mondal, S., et al., Adsorption thermodynamics and kinetics of ranitidine hydrochloride onto superheated steam activated carbon derived from mung bean husk. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 187-195, 2015.
184. Álvarez-Gutiérrez, N., et al., Kinetics of CO_2 adsorption on cherry stone-based carbons in CO_2/CH_4 separations. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, n. p. 249-257, 2017.
185. Kim, K.-H., E. Kabir, and S. Jahan, Exposure to pesticides and the associated human health effects. **Science of The Total Environment**, v. 575, p. 525-535, 2016.
186. Almeida, I.L.S., Avaliação da capacidade de adsorção da torta de Moringa Oleifera para BTEX em amostras aquosas. 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

187. Leng, Y., et al., Removal of antimony(III) from aqueous solution by graphene as an adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 211–212, p. 406–411, 2012.
188. Sari, A., D. e Tuzen, M., Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 521-527, 2010.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Fotomicrografia obtida por MEV-FEG do CM com ajuste de pH em a) 8, b) 10, c) 12 e d) 14, processados a 120 °c por 15 minutos.





APÊNDICE B - Fotomicrografias das amostras de CM obtidas na síntese B a) CM-0', b) CM-0,5', c) CM-1', d) CM-2', e) CM-4', f) CM-8', g) CM-16' e h) CM-32'.

