

# Remoção do alaranjado de metila em meio aquoso por microcristais de h-MoO<sub>3</sub> obtidos pelo método micro-ondas hidrotérmico

## (Removal of methyl orange in aqueous medium by h-MoO<sub>3</sub> microcrystals obtained by hydrothermal microwave method)

M. L. de Sá<sup>1</sup>, F. X. Nobre<sup>2</sup>, J. M. E. de Matos<sup>1</sup>, M. R. M. C. Santos<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Piauí, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados, 64049-550, Teresina, PI, Brasil

<sup>2</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Pesquisa da Amazônia, Campus Coari, 69360-000, AM, Brasil

### Resumo

Nos últimos anos aumentou o interesse em lidar com o crescente problema ambiental proveniente da poluição de águas residuais oriundas das fábricas industriais. Visando minimizar esse impacto ambiental, a técnica de adsorção em meio aquoso tem sido uma alternativa bastante explorada na atualidade. Portanto, este trabalho teve como objetivo investigar a capacidade adsorptiva de microcristais de trióxido de molibdênio (h-MoO<sub>3</sub>) usando o corante alaranjado de metila (AMe) como molécula em meio aquoso. Os microcristais foram obtidos por micro-ondas hidrotérmico e estruturalmente caracterizados por diversas técnicas. O estudo cinético na adsorção do AMe resultou no melhor ajuste quando adotado o modelo de pseudosegunda ordem (R<sup>2</sup>=0,9997). O estudo da variação de temperatura indicou que a adsorção foi um processo favorável e espontâneo. Os valores obtidos tiveram boa concordância com o modelo de isoterma de Temkin, com capacidade máxima de adsorção de 656,9 mg.g<sup>-1</sup> a 318 K.

**Palavras-chave:** h-MoO<sub>3</sub>, adsorção, alaranjado de metila, águas residuais.

### Abstract

In recent years, interest in dealing with the growing environmental problem arising from the pollution of wastewater from industrial factories has increased. In order to minimize this environmental impact, the aqueous adsorption technique has been an alternative widely explored today. Therefore, this study aimed to investigate the adsorptive capacity of molybdenum trioxide (h-MoO<sub>3</sub>) microcrystals using the methyl orange dye (MO) as a molecule in an aqueous medium. The microcrystals were obtained by hydrothermal microwave and structurally characterized by several techniques. The kinetic study on the adsorption of MO resulted in the best fit when adopting the pseudo-second order model (R<sup>2</sup>=0.9997). The study of temperature variation indicated that adsorption was a favorable and spontaneous process. The values obtained were in good agreement with the Temkin isotherm model, with a maximum adsorption capacity of 656.9 mg.g<sup>-1</sup> at 318 K.

**Keywords:** h-MoO<sub>3</sub>, adsorption, methyl orange, residual waters.

## INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial e valioso para a existência das espécies, necessitando portanto sua preservação [1]. Contudo, o adensamento populacional, industrialização, atividades agrícolas e a urbanização têm contribuído de maneira negativa para manutenção dos recursos hídricos naturais [2,3]. A poluição dos recursos hídricos por compostos orgânicos industriais, especificamente os corantes sintéticos, tem sido comumente reportada e pode provocar dentre outras complicações, alergias, irritações na pele e mucosas, câncer e mutações genéticas, além de graves problemas ambientais [4-6]. Particularmente, o alaranjado de metila (AMe) é um típico corante sintético de natureza aniônica que possui ligações do tipo azo (-N=N-) junto à estrutura

aromática, que de maneira geral apresenta alta estabilidade a processos fotoquímicos e degradação por fatores naturais, implicando em uma considerável dificuldade no processo de remoção deste em águas residuais [7, 8]. A Fig. 1 apresenta a estrutura do alaranjado de metila.

Atualmente, diversas técnicas têm sido amplamente utilizadas para aplicação em remoção de corantes sintéticos de águas residuais, tais como floculação [9], oxidação química [10], degradação fotocatalítica [11] e adsorção [12]. Dentre todas as técnicas mencionadas, os processos de adsorção

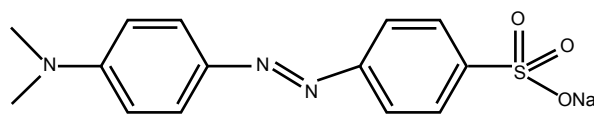


Figura 1: Representação estrutural da molécula de alaranjado de metila - AMe.

[Figure 1: Structural representation for methyl orange - MO molecule.]

\*mrita@ufpi.edu.br

<https://orcid.org/0000-0003-1618-7319>

utilizando sólidos demonstram ser muito adequados para a remoção de poluentes orgânicos provenientes de águas residuais, em virtude de terem baixo custo operacional, facilidade de operação e alta eficiência [13]. Neste contexto, diversos materiais têm sido explorados com a finalidade de aplicações em processos adsorptivos, mais precisamente no tratamento de água residual. Dentre outros, destacam-se os óxidos metálicos h-MoS<sub>2</sub> [4], NiO<sub>2</sub> [14], ZnO [15], δ-MnO<sub>2</sub> [16] e MoO<sub>3</sub> [17], que têm sido reportados como eficientes adsorventes na remoção do corante AMe devido à sua elevada área superficial e baixo custo de regeneração [18].

No campo das aplicações tecnológicas o trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) tem sido destaque devido às várias propriedades exibidas e fácil obtenção por diversos métodos convencionais de síntese. Usualmente, o MoO<sub>3</sub> possui três formas cristalográficas: fase alfa (α-MoO<sub>3</sub>) [19], de estrutura cristalina ortorrômbica estável termodinamicamente, e duas outras fases metaestáveis, a fase beta (β-MoO<sub>3</sub>) [20] e hexagonal (h-MoO<sub>3</sub>) [21] de estrutura monoclinica e hexagonal, respectivamente. Huang et al. [22] reportaram a síntese de MoO<sub>3-x</sub> (0 < x < 1) pelo método solvotermal e usaram este adsorvente para adsorção dos corantes Rodamina B (RhB), azul de metileno (AM) e alaranjado de metila (AMe). Os resultados mostraram que o MoO<sub>3-x</sub> exibe uma taxa de remoção de aproximadamente 60% e capacidade de adsorção de 154,2 mg.g<sup>-1</sup> para o alaranjado de metila. No entanto, estudos sobre adsorção de corantes pelo MoO<sub>3</sub> obtidos pelo método micro-ondas hidrotermal são pouco reportados na literatura. Desta forma, neste estudo foram sintetizados microcristais de h-MoO<sub>3</sub> por este método; além disso, investigou-se a capacidade adsorptiva destes microcristais usando o corante alaranjado de metila (AMe) como adsorvato, avaliando o efeito das variáveis concentração inicial, massa do adsorvente, pH da solução e temperatura.

## EXPERIMENTAL

**Materiais:** o heptamolibdato de amônio tetra-hidratado [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, pureza >83%), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, pureza >70%), acetona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, pureza >99,5%) e alaranjado de metila (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S, pureza analítica) foram obtidos da Sigma Aldrich Brasil.

**Síntese dos microcristais de h-MoO<sub>3</sub>:** os microcristais de trióxido de molibdênio foram sintetizados utilizando o micro-ondas hidrotérmico. Inicialmente, foram solubilizados 2 mmol de heptamolibdato de amônio tetra-hidratado (AHM) em 50 mL de água destilada em um béquer de 100 mL sob agitação magnética constante. Posteriormente, 5 mL de ácido nítrico concentrado foram adicionados ao meio reacional obtendo rapidamente uma suspensão de cor branca. Essa suspensão foi adicionada a um copo Teflon de 80 mL, fechada e submetida à síntese por micro-ondas a 140 °C por 1 h, usando potência e frequência de 700 W e 2,45 MHz, respectivamente. O precipitado coletado após a síntese foi lavado diversas vezes com água

destilada usando centrifugação de 8000 rpm, durante 5 min em cada ciclo de lavagem, seguida de secagem em estufa a 80 °C por 12 h.

**Caracterização:** o padrão de difração de raios X dos microcristais de h-MoO<sub>3</sub> foi coletado usando o método do pó com um difratômetro (D2Phaser, Bruker), usando um ânodo de cobre como fonte de radiação (CuKα 1,5406 Å), obtendo informações no intervalo 2θ entre 5° e 80° com passo de 0.02°. Além disso, o refinamento estrutural usando o método de Rietveld foi usado no estudo das informações estruturais, mais precisamente os parâmetros de rede (a, b, c), coordenadas atômicas (x, y, z), linha base, volume de célula unitária (V) e parâmetros de Cagliote (U, V, W). A espectroscopia Raman foi empregada com a finalidade de identificar os modos vibracionais característicos da fase hexagonal para o trióxido de molibdênio. O espectro Raman dos microcristais foi coletado usando um equipamento da Bruker, Senterra, usando laser com comprimento de onda de 532 nm (verde) como fonte de energia de excitação das amostras. Os dados vibracionais foram coletados no intervalo entre 85 e 1100 cm<sup>-1</sup>, configurando a potência, resolução e tempo de integração de 0,5 mW, 4 cm<sup>-1</sup> e 10 adições, respectivamente. Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IV) foi registrado com um espectrômetro PerkinElmer, L160000F. Inicialmente, pastilha de brometo de potássio (KBr) foi preparada por mistura de 1 mg de microcristais de h-MoO<sub>3</sub> com 100 mg de KBr e prensagem a 5 kPa por 1 min. Os dados foram coletados na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> no modo de transmissão com 32 varreduras aplicadas com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>. A morfologia dos elementos presentes na composição dos microcristais foi investigada usando microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-MEV). Para tanto, 5 mg de microcristais foram dispersos em 1 mL de acetona (pureza analítica), e sonicados à temperatura ambiente por 5 min; uma alíquota desta suspensão foi retirada e gotejada sobre um substrato de alumínio e analisada em seguida. A área de superfície específica (ASS) e a isoterma de adsorção-desorção de nitrogênio da amostra foram determinadas em um analisador de área superficial e tamanho de poros (NOVA 2200e, Quantachrome Instr.) via adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C; a área de superfície e o tamanho de poros foram calculados usando os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente. Antes das medições, as amostras foram desgasificadas a 200 °C por 8 h. A massa de amostra usada no ensaio foi de 0,4321 mg.

**Potencial de carga zero - pH<sub>pzc</sub>:** o estudo da presença de cargas na superfície dos microcristais em meio aquoso foi realizado usando a metodologia do ponto de carga zero. Foi preparada uma solução 0,1 M de KNO<sub>3</sub> (Vetec Quím. Fina, 99%) e inseridas alíquotas de 20 mL da solução em frascos Erlenmeyer juntamente com 20 mg dos microcristais de h-MoO<sub>3</sub>. O pH foi ajustado na faixa de 1 a 12 usando soluções de 0,1 M de HCl (Dinâmica Quím. Contemp., 37%) e 0,1 M de NaOH (Vetec Quím. Fina, 99%). As suspensões foram mantidas sob agitação mecânica por 24 h a 180 rpm

e 298 K. O pH antes e posterior ao ensaio foi mensurado e apresentado graficamente em relação ao pH inicial e  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$ ). O valor de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  neste processo foi obtido pela interseção da curva obtida com a origem.

**Ensaio de adsorção. Efeito da dosagem:** os testes de adsorção foram realizados para investigar os fatores que influenciam o processo de adsorção (dosagem, pH, tempo, concentração e temperatura), sendo os experimentos realizados em triplicata utilizando uma incubadora (TE-420, Tecnal) com agitação mecânica a 180 rpm. O efeito da dosagem do adsorvente na remoção do corante alaranjado de metila (AMe) em solução aquosa foi avaliado utilizando as matrizes obtidas em diferentes tempos de síntese de  $\text{h-MoO}_3$ , com variação da massa de 10,0 a 50,0 mg e 20,0 mL de AMe ( $100,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 5,5, 298 K e 24 h). Após a agitação foram realizadas centrifugações (NOVA Instr., 5000 rpm por 10 min) e, em seguida, a concentração do sobrenadante de AMe foi determinada usando um espectrofotômetro UV-vis (Cary 60, Agilent). A quantidade de AMe adsorvida ( $q$ ,  $\text{mg.g}^{-1}$ ) e a taxa de remoção ( $T_R$ , %) do corante foram calculadas por:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (\text{A})$$

$$T_R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (\text{B})$$

sendo  $C_i$  e  $C_f$  as concentrações inicial e final do corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), respectivamente,  $V$  o volume da solução do corante (L) e  $m$  a massa do adsorvente (g). **Efeito do pH:** para avaliar o efeito do pH, utilizou-se uma solução de  $100,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de AMe com pH de 2,0 a 12,0 e massa do adsorvente determinada no teste anterior com tempo de contato de 24 h, sendo o pH ajustado com soluções de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl e/ou  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH. Após este tempo, a concentração do sobrenadante de AMe foi determinada como descrito anteriormente e a quantidade de corante retida ( $q$ ), em cada pH, no adsorvente foi obtida usando a Eq. A. **Efeito do tempo de contato:** para avaliar o efeito do tempo foi levado em consideração a melhor massa e pH encontrados nos testes anteriores. Foram colocados 20,0 mL de uma solução  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante AMe em contato com 20,0 mg do adsorvente. Este sistema foi mantido em agitação (180 rpm) a 298 K em diferentes tempos, variando de 0 a 1440 min. Após cada tempo, a concentração do sobrenadante de AMe foi determinada e a quantidade de corante retido ( $q$ ) em

cada tempo no adsorvente foi obtido usando a Eq. A. Para verificar a cinética do processo de adsorção, os resultados experimentais foram ajustados com as equações lineares dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich. As equações usadas são mostradas na Tabela I. **Efeito da temperatura e concentração do corante:** o efeito da concentração do corante AMe no processo de adsorção foi avaliado utilizando 20,0 mg do adsorvente e 20,0 mL de solução em diferentes concentrações ( $10$  a  $700 \text{ mg.L}^{-1}$ ) no melhor pH e tempo da adsorção. Este sistema foi mantido em agitação (180 rpm) em diferentes temperaturas (298, 308 e 318 K). Após o tempo de equilíbrio de adsorção, a concentração do sobrenadante de AMe foi determinada e a quantidade de corante retida ( $q$ ) em cada concentração no adsorvente foi obtida usando a Eq. A. Foram utilizados modelos de isotermas para avaliar o processo de adsorção em estudo. A Tabela II apresenta as equações lineares utilizadas para os modelos de Freundlich e Temkin. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção, incluindo entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), foram calculados através das Eqs. C e D, sendo  $\Delta H$  e  $\Delta S$  obtidos utilizando a equação de Van't Hoff [28, 29]:

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \cdot T} \quad (\text{C})$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{D})$$

onde  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K) e  $K_e$  é a constante de equilíbrio à temperatura  $T$ , calculada através de:

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{E})$$

sendo  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração do corante no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). **Ensaio de reuso:** para avaliar a reutilização dos microcristais de  $\text{h-MoO}_3$  foi realizado o ensaio de reuso, levando em consideração os melhores resultados dos testes anteriores. Utilizaram-se 20,0 mg do adsorvente e 20,0 mL de solução do AMe a  $700 \text{ mg.L}^{-1}$  em pH 4,0 no tempo de contato de 960 min. Esse sistema foi mantido em agitação (180 rpm) a 318 K. A taxa de remoção ( $T_R$ ) do corante foi calculado usando a Eq. B. Após cada teste de adsorção, os adsorventes foram recuperados utilizando água em pH 12 (processo de dessorção) e em seguida secos a  $45 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Foram

Tabela I - Modelos cinéticos de adsorção e suas formas lineares.

[Table I - Kinetic models of adsorption and their linear forms.]

Modelo	Forma linear	Gráfico	Ref.
Pseudoprimeira-ordem	$\ln(q_{e,\text{exp}} - qt) = \ln q_{e,\text{cal}} - k_1 \cdot t$	$\ln(q_{e,\text{exp}} - qt)$ vs $t$	[23]
Pseudossegunda-ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_{e,\text{cal}}^2} + \frac{1}{q_{e,\text{cal}}} \cdot t$ ; $h = k_2 \cdot q_{e,\text{cal}}^2$	$t/q_t$ vs $t$	[24]
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t$	$q_t$ vs $\ln t$	[25]

Tabela II - Modelos isotérmicos de adsorção e suas formas lineares.  
 [Table II - Isotherm models of adsorption and their linear forms.]

Modelo	Forma linear	Gráfico	Ref.
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$	[26]
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \ln A_T + \frac{R \cdot T}{b_T} \ln C_e$	$q_e$ vs $\ln C_e$	[27]

realizados quatro ciclos de adsorção-dessorção para o ensaio de reuso.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

*Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) e refinamento Rietveld:* na Fig. 2 está apresentado o padrão de difração dos microcristais de trióxido de molibdênio sintetizados a 140 °C por 1 h, usando o método micro-ondas hidrotérmico (MH). A indexação dos planos de difração resultou na ótima concordância dos valores experimentais com as informações reportadas no arquivo JCPDS 21-0569, como sendo referente à fase hexagonal para o trióxido de molibdênio - h-MoO<sub>3</sub> (P63/m), também confirmado pelas literaturas consultadas [30, 31]. O perfil gráfico obtido para a intensidade dos picos de difração sugeriu que estes microcristais apresentaram elevado grau de cristalinidade e alta pureza, tendo em vista que não foram identificados picos associados com a presença de precursor de síntese, fase secundária ou qualquer contaminante [32-34]. Publicações recentes reportam a fórmula MoO<sub>3</sub>nH<sub>2</sub>O, onde 0,09 ≤ m ≤ 0,20 e 0,18 ≤ n ≤ 0,60, para o trióxido de molibdênio obtido em meio aquoso usando o heptamolibdato de amônio como reagente em meio ácido. O processo de formação desta estrutura é iniciada pela acidificação do meio reacional contendo o heptamolibdato de amônio que promove a forte interação dos clusters [MoO<sub>6</sub>]-[MoO<sub>6</sub>], coordenados pelos oxigênios dispostos nos cantos dos octaedros, preferencialmente pela atração eletrostática dos grupos OH...M<sup>+</sup>, onde M é o molibdênio [31, 33]. Portanto, justifica as bandas de estiramento das ligações N-H no espectro de infravermelho para os microcristais de h-MoO<sub>3</sub>.

Na Fig. 3 está apresentado graficamente o resultado para o refinamento estrutural usando o método de Rietveld para os microcristais de h-MoO<sub>3</sub>. A computação das informações experimentais provenientes do padrão de difração experimental dos microcristais de h-MoO<sub>3</sub> (Y<sub>obs</sub>) correlacionadas com as informações contidas no arquivo Inorganic Crystal Structure Data - ICSD n° 87962 (Y<sub>cal</sub>) foi realizada utilizando o software FullProf (versão agosto 2019). A qualidade dos dados computados foi monitorada usando os indicadores de qualidade R (R<sub>wp</sub> e χ<sup>2</sup>), obtendo resultados de convergência ideal quando o valor de χ<sup>2</sup> se aproximou de 1. Além disso, o perfil gráfico obtido para a linha residual (Y<sub>obs</sub> - Y<sub>cal</sub>), dada pela diferença de intensidades dos picos experimentais (Y<sub>obs</sub>) e picos de difração teóricos

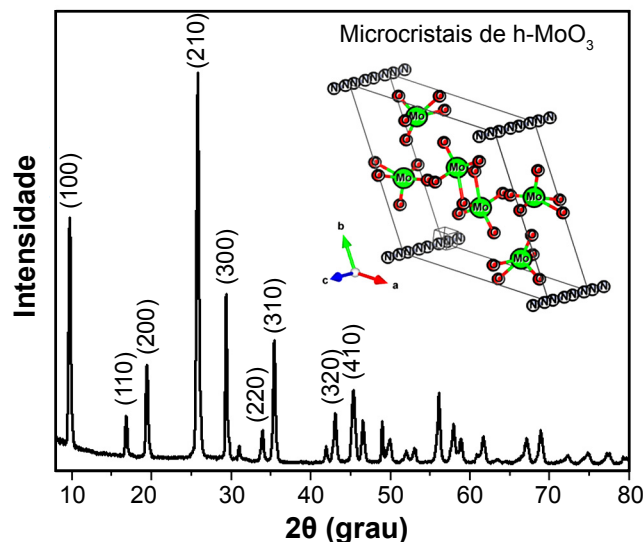


Figura 2: Padrão de DRX dos microcristais de h-MoO<sub>3</sub> obtidos pelo método micro-ondas hidrotérmico (MH).

[Figure 2: XRD pattern of h-MoO<sub>3</sub> microcrystals obtained from hydrothermal microwave (MH) method.]

(Y<sub>cal</sub>), expressa graficamente a qualidade da convergência na computação dos dados. Baseado no ajuste computado (Fig. 3), foi possível notar que houve uma boa concordância para todos os picos de difração contidos no intervalo 2θ de 8° a 80°. No intervalo 2θ entre 8° a 30°, deslocamentos de pequena escala foram observados, causados principalmente

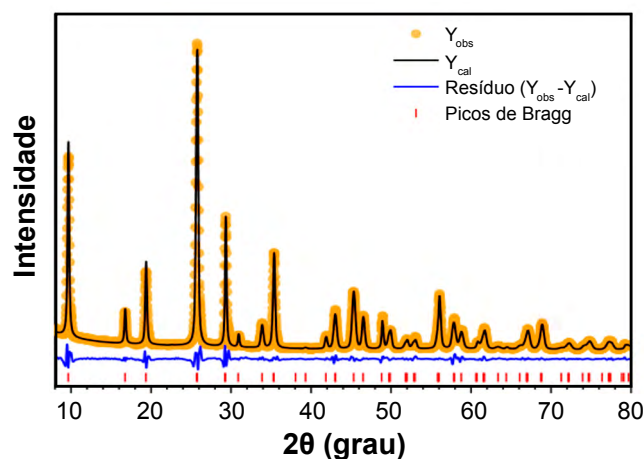


Figura 3: Gráfico do refinamento Rietveld dos microcristais de h-MoO<sub>3</sub>.

[Figure 3: Rietveld refinement plot for h-MoO<sub>3</sub> microcrystals.]

pela orientação preferencial dos planos de difração (100), (110), (210) e (300), indexados aos valores  $2\theta$  de  $9,6^\circ$ ,  $16,6^\circ$ ,  $19,2^\circ$ ,  $25,8^\circ$  e  $29,3^\circ$ , respectivamente.

Os valores de parâmetros de rede, tamanho de cristalito e  $\chi^2$  obtidos através do refinamento estrutural usando o método de Rietveld estão apresentados na Tabela III. Partindo destes resultados, confirmou-se a obtenção da estrutura hexagonal para os microcristais de  $h\text{-MoO}_3$  com elevada cristalinidade

e grau de pureza, destacando-se os valores de parâmetros de rede  $a=b=10,5577(1)$  Å e  $c=3,7133(1)$  Å, associados a um volume de célula unitária e tamanho de cristalito de  $358,41(2)$  Å<sup>3</sup> e  $20,27$  nm, respectivamente. As informações complementares obtidas mediante o refinamento estrutural usando o método de Rietveld estão dispostas na Tabela IV, onde é possível consultar os valores de posições atômicas (x, y, z) para os átomos de molibdênio (Mo), oxigênio (O)

Tabela III - Valores de parâmetros de rede (a, b, c), volume de célula unitária (V) e  $\chi^2$  para os microcristais de  $h\text{-MoO}_3$  e valores do arquivo ICSD 87962.

[Table III - Rietveld refinement results for lattice parameters (a, b, c), unit cell volume (V), and  $\chi^2$  for  $h\text{-MoO}_3$  microcrystals and values of the file ICSD 87962.]

Identificação	Parâmetro de rede (Å)		V (Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$
	a = b	c		
$h\text{-MoO}_3$	10,5577(1)	3,7133(1)	358,41(2)	3,6
ICSD 87962	10,576(1)	3,728(1)	361,12(12)	-

Tabela IV - Valores de posições atômicas (x, y, z), operação de simetria (Op. sim.) e símbolo obtido para o refinamento estrutural usando o método de Rietveld para os microcristais de  $h\text{-MoO}_3$  sintetizados neste estudo e valores do arquivo ICSD 61163.

[Table IV - Atomic position values (x, y, z), symmetry operation (Op. sim.), and symbol obtained for structural refinement using the Rietveld method for the  $h\text{-MoO}_3$  microcrystals synthesized in this study and values of the file ICSD 61163.]

Elemento	Símbolo	x	y	z	Op. sim.
$h\text{-MoO}_3$ (sintetizado neste estudo)					
Mo1	Mo	0,64563(21)	0,54080(18)	0,25	x,y,z
O1	O.3	0,8002(14)	0,5110(14)	0,25	x,y,z
O2	O.2	0,7426(10)	0,7321(10)	0,25	x,y,z
O3	O.3	0,4061(10)	0,5031(10)	0,25	x,y,z
Mo1	Mo	0,35437(21)	0,45920(18)	0,25	1-x,1-y,-1/2+z
Mo1	Mo	0,35437(21)	0,45920(18)	-0,25	1-x,1-y,1/2+z
Mo1	Mo	0,89517(28)	0,35437(21)	0,75	1-x+y,1-x,z
O1	O.2	0,4890(14)	0,2892(20)	0,25	1-y,x-y,z
O3	O.2	0,5939(10)	0,4969(10)	-0,25	1-x,1-y,-1/2+z
O3	O.2	0,5939(10)	0,4969(10)	0,75	1-x,1-y,1/2+z
N1	N.3	0,0	0,0	0,0	x,y,z
$h\text{-MoO}_3$ (ICSD 62163)					
Mo1	Mo	0,6445(4)	0,5418(4)	0,25	x,y,1/2-z
O1	O.3	0,771(3)	0,489(3)	0,25	x,y,1/2-z
O2	O.2	0,713(3)	0,720(3)	0,25	x,y,1/2-z
O3	O.3	0,415(3)	0,492(3)	0,25	x,y,1/2-z
Mo1	Mo	0,8973(6)	0,3555(4)	0,25	1-x+y,1-x,1/2-z
Mo1	Mo	0,3555(4)	0,4582(4)	-0,25	1-x,1-y,-z
Mo1	Mo	0,3555(4)	0,4582(4)	0,75	1-x,1-y,1-z
O1	O.2	0,511(3)	0,282(4)	0,25	1-y,x-y,1/2-z
O3	O.2	0,585(3)	0,508(3)	-0,25	1-x,1-y,-z
O3	O.2	0,585(3)	0,508(3)	0,75	1-x,1-y,1-z
N1	N.3	0	0	0	x-y,x,-z

e nitrogênio (N) para a microestrutura obtida, comparados com os valores apresentados no arquivo ICSD 87962. Portanto, foi possível verificar que não houve diferenças significativas para as posições atômicas em comparação ao padrão disponível, atribuindo aos pequenos valores de deslocamento observados para os átomos de oxigênio o efeito do processo hidrotérmico na obtenção desta microestrutura que sofreu o efeito da pressão e temperatura no mecanismo de aglomeração, crescimento e maturação dos microcristais.

**Espectroscopia Raman:** o espectro Raman experimental coletado para os microcristais de  $h\text{-MoO}_3$  sintetizados por micro-ondas hidrotermal está apresentado na Fig. 4. Todos os modos ativos identificados nos espectros no intervalo de 85 a  $1100\text{ cm}^{-1}$  foram em acordo com os que foram consultados na literatura [31, 35, 36], confirmando a obtenção da fase hexagonal do trióxido de molibdênio com elevado grau de pureza e cristalinidade e corroborando as informações obtidas na difração de raios X. Os modos vibracionais Raman experimentais identificados para os microcristais sintetizados no intervalo de  $890$  a  $974\text{ cm}^{-1}$  foram associados com as vibrações do tipo Mo=O [37], enquanto os modos vibracionais no intervalo de  $314$  a  $689\text{ cm}^{-1}$  foram definidos como característicos das ligações O-Mo-O, presentes na rede cristalina que compõem o *bulk* [38]. Por fim, os modos em  $109$  a  $248\text{ cm}^{-1}$  são as assinaturas das vibrações moleculares Mo-Mo associadas às ligações dos tetraedros  $\text{MoO}_4$  [36].

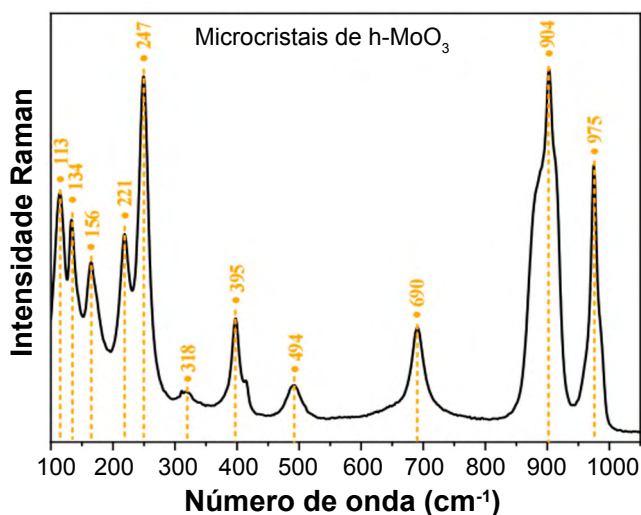


Figura 4: Espectro Raman dos microcristais de  $h\text{-MoO}_3$ , [Figure 4: Raman spectrum of  $h\text{-MoO}_3$  microcrystals.]

**Espectroscopia vibracional no infravermelho:** o espectro vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (IVFT) coletado para os microcristais de  $h\text{-MoO}_3$  sintetizados por micro-ondas hidrotermal (MH) está apresentado na Fig. 5. De acordo com as literaturas consultadas [37-39], quando a fase hexagonal para o trióxido de molibdênio é obtida utilizando o AHM (heptamolibdato de amônio tetra-hidratado) como precursor de síntese, geralmente ocorre a orientação dos microcristais pela interação dos grupos -OH dispostos nos cantos dos

clusters com os íons de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) presentes no meio reacional. Assim, os resultados obtidos por difração de raios X corroboraram as informações extraídas na espectroscopia IVFT, uma vez identificados os modos vibracionais ativos nos números de onda  $1398$ ,  $3143$  e  $3324\text{ cm}^{-1}$ , referentes às vibrações moleculares das ligações N-H provenientes dos íons de amônio intercalados no *bulk* dos microcristais [40]. As vibrações moleculares pertinentes às moléculas de água adsorvidas na estrutura dos microcristais de  $h\text{-MoO}_3$  também foram identificadas nos números de onda  $1618$ ,  $3413$  e  $3480\text{ cm}^{-1}$ , mais precisamente associadas com as deformações e estiramentos simétricos e assimétricos das ligações O-H [41]. Os modos ativos identificados no intervalo de  $400$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  são considerados assinaturas dos trióxido de molibdênio [30, 34]. Em adição, os modos em  $912$  e  $973\text{ cm}^{-1}$  são descritos como sendo característico dos estiramentos das ligações Mo=O [38, 40], enquanto em  $515\text{ cm}^{-1}$  é geralmente relacionado com as vibrações das ligações do esqueleto da rede cristalina, em geral, promovido pelas vibrações das ligações Mo-O-Mo [42].

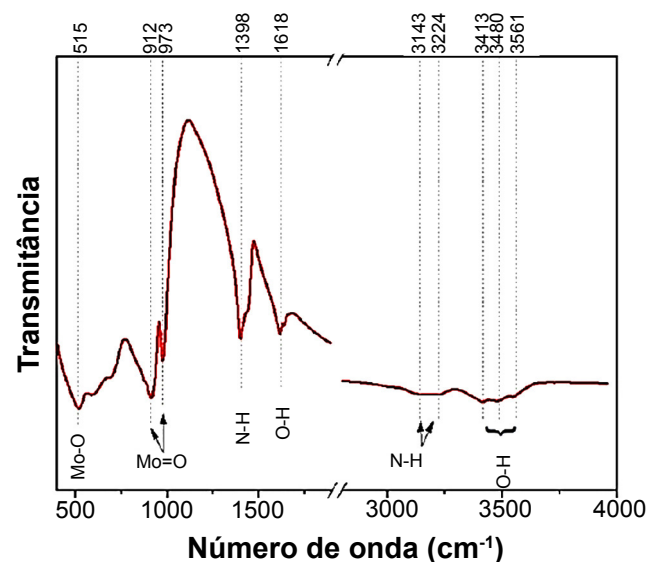


Figura 5: Espectro de IVFT dos microcristais de  $h\text{-MoO}_3$  obtidos pelo método MH.

[Figure 5: FTIR spectrum of  $h\text{-MoO}_3$  microcrystals obtained from MH method.]

**Morfologia de  $h\text{-MoO}_3$  por microscopia eletrônica de varredura (MEV):** a morfologia dos microcristais de  $h\text{-MoO}_3$  sintetizados por micro-ondas hidrotermal foi investigada por MEV (Fig. 6). Observou-se que os microcristais possuíam estruturas com faces hexagonais em forma de bastões alongados com elevada densidade de defeitos superficiais, semelhantes a poros na superfície, porém, característicos da fase hexagonal para o trióxido de molibdênio; devido à forte influência da pressão e temperatura no método MH, sugere-se que os microcristais cresceram pelo processo de maturação (*ripening*) de Ostwald [30, 39]. O resultado da análise de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  usando o método de BET, graficamente apresentado na Fig. 7, revelou que os microcristais exibiram valor de área superficial de  $0,36(5)\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , semelhante aos

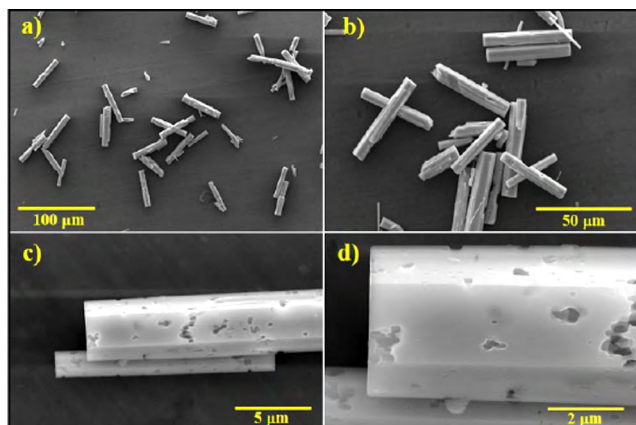


Figura 6: Micrografias de MEV dos microcristais hexagonais de  $h\text{-MoO}_3$  em diferentes magnificações.

[Figure 6: SEM micrography of hexagonal  $h\text{-MoO}_3$  rod-like microcrystals at different magnifications.]

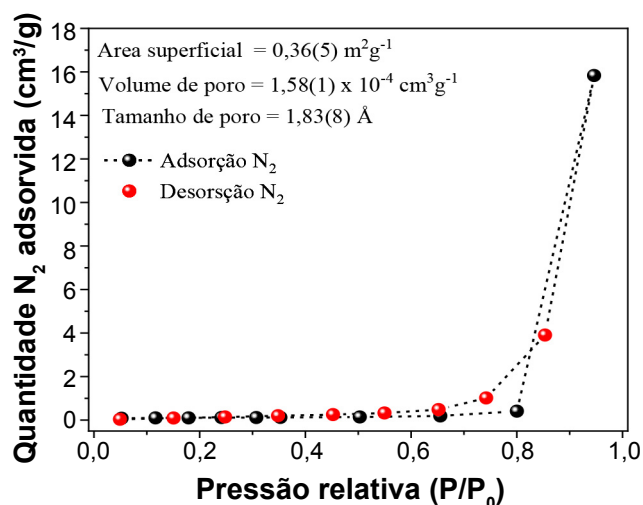


Figura 7: Isotherma de adsorção-desorção de  $N_2$  pelo método BET para os microcristais de  $h\text{-MoO}_3$ .

[Figure 7: Adsorption-desorption isotherm of  $N_2$  by BET method for  $h\text{-MoO}_3$  microcrystals.]

valores reportados de  $0,43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [43] e  $<1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [44].

#### Estudo de adsorção

**Efeito da dosagem do adsorvente:** com intuito de averiguar a menor massa de adsorvente que seria capaz de proporcionar o maior percentual de remoção de adsorção do AMe em solução aquosa, foi analisado o efeito da dosagem de microcristais  $h\text{-MoO}_3$ . Através da Fig. 8a, pode-se observar que o percentual de remoção (entre 40% a 64%) do AMe aumentou com o aumento da massa dos microcristais de  $h\text{-MoO}_3$  ocasionado pelo aumento dos sítios de adsorção, conforme observado em estudos similares [5, 45]. No entanto, notou-se que para a amostra obtida no tempo de 60 min ( $h\text{-MoO}_3\text{-1h}$ ) o equilíbrio de adsorção foi iniciado com maior capacidade de adsorção ( $56,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e percentual de remoção (58,1%) do corante AME, quando foi utilizada uma massa de 20,0 mg do adsorvente. Assim, a massa de 20,0

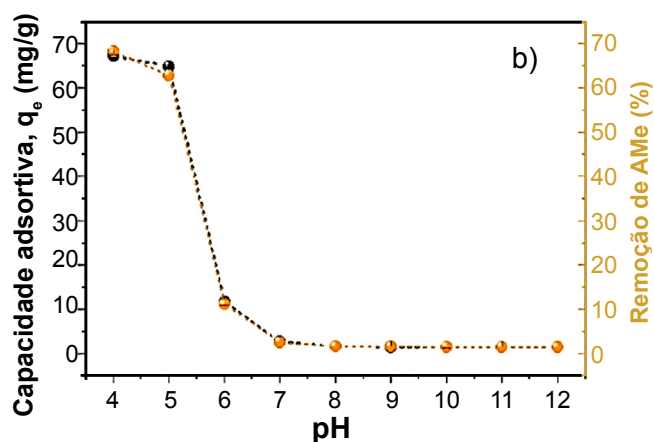
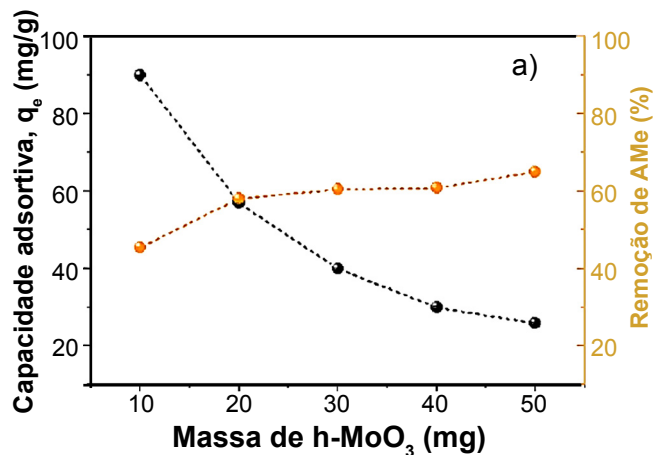


Figura 8: Efeito da dosagem do adsorvente (a) e do pH (b) na adsorção do AMe por microcristais de  $h\text{-MoO}_3$  em forma de bastão. [Figure 8: Effect of adsorbent dosage (a) and pH (b) on the adsorption of MO by  $h\text{-MoO}_3$  rod-like microcrystals.]

mg e a matriz  $h\text{-MoO}_3\text{-1h}$  foram utilizadas nos ensaios de adsorção posteriores.

**Efeito do pH:** a Fig. 8b mostra o percentual de remoção e a capacidade de adsorção do AMe utilizando os microcristais  $h\text{-MoO}_3$  em diferentes valores de pH da solução do corante. Observou-se que a maior capacidade de adsorção ocorreu em pH 4,0, sendo este pH considerado para estudos posteriores, pois pode ter provocado uma maior protonação da superfície do adsorvente proporcionando um aumento na adsorção de espécies aniônicas do AMe por interações eletrostáticas. No entanto, o aumento do pH proporcionou diminuição na adsorção do corante AMe devido à diminuição destas interações e aumento das ligações de hidrogênio e interações de van der Waals [46]. Estas evidências foram suportadas pela análise do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) dos microcristais de  $h\text{-MoO}_3$ ; como pode ser visualizado na Fig. 9, a carga superficial dos microcristais em valores de pH acima de 4 resultaram nos valores de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ , o que implicou na presença de cargas superficiais negativas. Assim, justificou-se a ausência de adsorção efetiva em valores de pH superior a 5 devido à repulsão das moléculas do corante AME, aniônicas, pelos microcristais de  $h\text{-MoO}_3$ , enquanto em valores de  $\text{pH} \approx 4$  houve uma melhor performance na adsorção do corante AME. Resultados similares foram

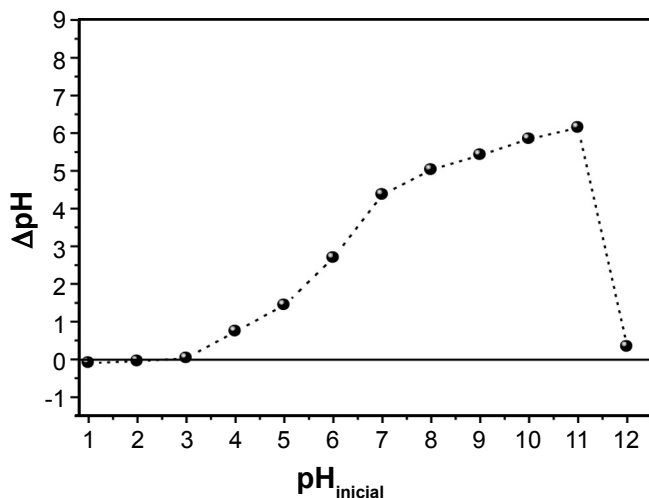


Figura 9: Gráfico de potencial de carga zero ( $pH_{pzc}$ ) para os microcristais de  $h-MoO_3$ .

[Figure 9: Graph of point of zero charge ( $pH_{pzc}$ ) of  $h-MoO_3$  microcrystals.]

observados nos estudos de Mohammad et al. [5] e Li et al. [47], que relataram a atração eletrostática entre o corante AMe e nanocompósito de quitosana/ $TiO_2$  ou nanoestrutura de  $Cu_3SnS_4@C$  em pH 4,0 e 5,0, respectivamente. Outros estudos [48, 49] relatam que em pH baixo é favorável a protonação da superfície do adsorvente, no qual pode aumentar a atração eletrostática existente entre a superfície do adsorvente carregado positivamente e o corante aniônico (por exemplo, AMe), consequentemente tendo uma maior eficiência na remoção deste tipo de corante. Com o aumento do pH há uma diminuição na capacidade adsorptiva devido à repulsão eletrostática entre a matriz e o corante aniônico ou uma competição de  $OH^-$  e o corante pelos sítios ativos do adsorvente; comportamento parecido pode ter ocorrido neste estudo.

**Efeito do tempo de contato:** através do estudo do tempo mostrado na Fig. 10, pode-se observar que o equilíbrio entre o adsorvente e adsorvato foi atingido em torno de 960 min, pois a quantidade adsorvida de AMe permaneceu praticamente constante a partir deste tempo, que foi considerado para estudos posteriores. Com intuito de investigar a cinética e mecanismo de adsorção que determinaram o processo de adsorção, os dados obtidos experimentalmente através deste estudo foram submetidos a cálculos matemáticos utilizando diferentes modelos cinéticos [46]. Com base na Tabela V, que mostra os parâmetros obtidos com o ajuste aos diferentes modelos cinéticos para o sistema em estudo, observou-se que o maior valor do coeficiente de correlação ( $R^2=0,9997$ ) foi obtido utilizando o modelo de pseudossegunda ordem

quando comparado com os outros modelos. Além disso, o valor da quantidade de adsorção calculada ( $q_{e,cal}$ ) para este modelo cinético foi o que mais se aproximou da quantidade de adsorção obtida experimentalmente ( $q_{e,exp}$ ). Assim, este modelo que determina a quimissorção como etapa determinante do processo de adsorção foi o mais apropriado para descrever o processo de adsorção do AMe utilizando  $h-MoO_3$ , como foi observado em trabalhos semelhantes [47-50]. Além disso, a performance dos microcristais na adsorção do corante AMe ao longo de quatro ciclos consecutivos, como mostra a Fig. 11, resultou no decréscimo de 14% no percentual de adsorção ao fim do 4º ciclo de adsorção, comparado com o primeiro ciclo; portanto, os microcristais podem ser amplamente reutilizados nos processos de adsorção.

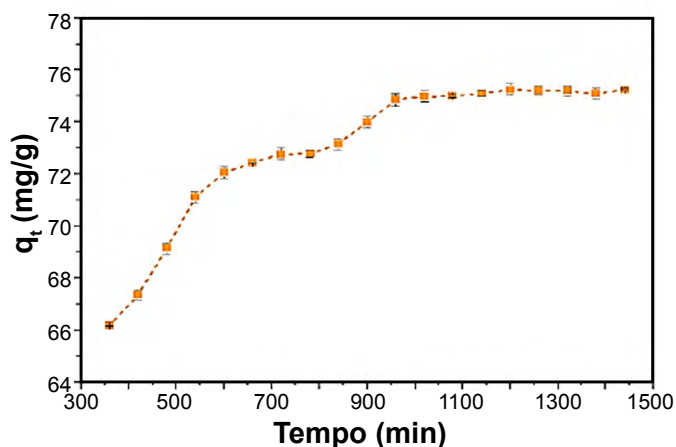


Figura 10: Efeito do tempo de contato na adsorção do AMe por microcristais de  $h-MoO_3$  em forma de bastão.

[Figure 10: Effect of contact time on the adsorption of MO by  $h-MoO_3$  rod-like microcrystals.]

**Efeito da concentração e temperatura do corante:** a Fig. 12 mostra as curvas de adsorção do corante AMe obtidos experimentalmente utilizando a matriz adsorvente  $h-MoO_3$  realizadas a 298, 308 e 318 K. Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados com diferentes modelos de isoterma; apesar dos modelos empíricos não refletirem nas questões relacionadas com o mecanismo da adsorção, fornecem informações úteis sobre interpretação do processo de adsorção em estudo [28, 46]. A Tabela VI mostra os valores dos parâmetros dos modelos de isoterma para adsorção do corante AMe em meio aquoso. Pode-se observar que os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) obtidos a partir de ajustes lineares dos dados experimentais apresentaram os maiores valores para o modelo de Temkin, sendo 0,9903 a

Tabela V - Parâmetros dos modelos cinéticos para a adsorção de AMe por microcristais de  $h-MoO_3$  em forma de bastão.

[Table V - Modeled kinetic parameters for the adsorption of MO on  $h-MoO_3$  rod-like microcrystals.]

$q_{e,exp}$	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem			Elovich		
	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ ( $mg.g^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $g.mg^{-1}.min^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ ( $mg.g^{-1}$ )	$R^2$	$\alpha$ ( $mg.g^{-1}.min^{-1}$ )	$\beta$ ( $g.mg^{-1}$ )	$R^2$
75,25	0,0057	114,2	0,9048	0,0002	79,05	0,9997	766,5	0,1578	0,9031



298 K, 0,9925 a 308 K e 0,9861 a 318 K. Silva et al. [46] relatam que o modelo de Temkin é o mais próximo do

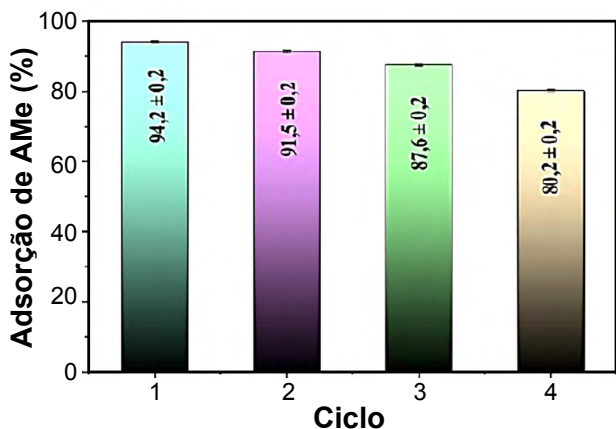


Figura 11: Ensaio de reuso dos microcristais de h-MoO<sub>3</sub> em 4 ensaios consecutivos. Condições experimentais: massa de microcristais=20 mg, pH=4,0, tempo de contato=960 min, concentração inicial do corante AMe=700 mg.L<sup>-1</sup> e volume da solução=20 mL.

[Figure 11: Reusability tests of h-MoO<sub>3</sub> microcrystals for 4 consecutive cycles. Experimental conditions: adsorbent load=20 mg, pH=4.0, contact time=960 min, initial concentration of MO dye=700 mg.L<sup>-1</sup>, and volume of solution=20 mL.]

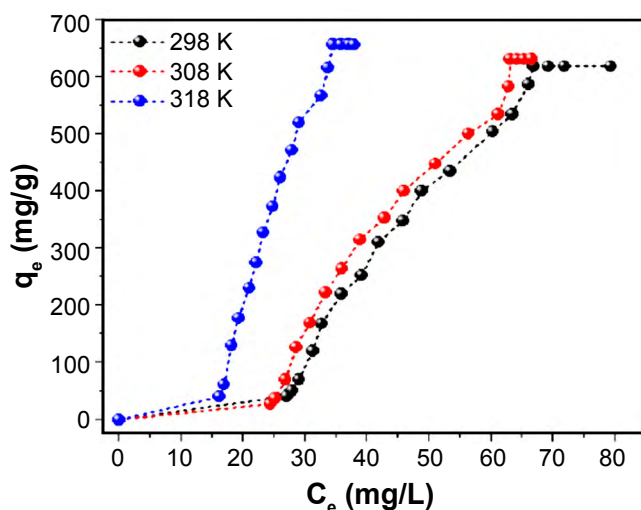


Figura 12: Efeito da concentração do AMe no processo de adsorção pelos microcristais de h-MoO<sub>3</sub> a 298, 308 e 318 K.

[Figure 12: Effect of MO concentration on the adsorption process by h-MoO<sub>3</sub> rod-like microcrystals at 298, 308, and 318 K.]

Tabela VII - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de corante AMe por microcristais de h-MoO<sub>3</sub> em forma de bastão.

[Table VII - Thermodynamic parameters for the adsorption of MO dye on h-MoO<sub>3</sub> rod-like microcrystals.]

Temperatura (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
298	-5,277		
308	-6,400	28,18	112,3
318	-7,522		

modelo de Langmuir [51], considerando que o processo de adsorção ocorre em monocamada, o que pode ter acontecido no sistema em estudo, conforme observado na adsorção do corante AMe em nanotubos de carbono [52]. O modelo de Temkin relata que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento, devido às interações adsorbato-adsorbato, e a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energia [5, 53].

Os parâmetros termodinâmicos para adsorção do AMe em h-MoO<sub>3</sub> são mostrados na Tabela VII. Os valores de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ) positivos conferem que o processo de adsorção é de natureza endotérmica e que ocorre um aumento na aleatoriedade sólido/solução durante o processo de adsorção, respectivamente. Já os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  indicaram que o processo de adsorção é favorável e espontâneo termodinamicamente. Além disso, observou-se que o valor de  $\Delta G^\circ$  reduziu com o aumento da temperatura, indicando que em temperaturas mais altas o processo de adsorção é mais favorável energeticamente. Geralmente um valor de  $\Delta G^\circ$  entre -20 e 0 kJ.mol<sup>-1</sup> indica processo de adsorção de natureza física [54]. Com isso, a remoção do corante AMe pode ter sido influenciado por processo de adsorção física, conforme relatado no estudo do pH, porém, a etapa determinante do processo de adsorção foi a quimissorção, como discutido no estudo do tempo; resultados similares aos discutidos podem ser observados em outros trabalhos [45, 48, 55].

## CONCLUSÕES

Microcristais de h-MoO<sub>3</sub> foram sintetizados utilizando o método micro-ondas hidrotérmico, evidenciados a partir

Tabela VI - Parâmetros dos modelos isotérmicos para a adsorção de corante AMe por microcristais de h-MoO<sub>3</sub> em forma de bastão.

[Table VI - Isotherm model parameters for the adsorption of MO dye on h-MoO<sub>3</sub> rod-like microcrystals.]

Temperatura (K)	Freundlich			Temkin		
	$n_f$	$K_f$ (L.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$A_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$b_T$ (J.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
298	0,4306	0,0367	0,8748	0,0397	4,2026	0,9903
308	0,3980	0,0209	0,8547	0,0427	4,2686	0,9925
318	0,3680	0,0452	0,8580	0,0663	3,5221	0,9861

das análises de DRX, Raman, IVFT e MEV. Nos ensaios de adsorção, os microcristais de h-MoO<sub>3</sub> foram eficientes na adsorção do corante alaranjando de metila (AMe) em meio aquoso. O modelo de pseudossegunda ordem foi o que teve o melhor ajuste para os dados obtidos experimentalmente no estudo de tempo de adsorção. As isotermas de concentração obtidas tiveram melhores ajustes ao modelo proposto por Temkin. A capacidade de adsorção frente ao AMe utilizando microcristais de h-MoO<sub>3</sub> foi de 656,9 mg.g<sup>-1</sup> a 318 K em pH 4,0. Além disso, o adsorvente preparado neste trabalho foi eficiente no processo de adsorção de efluente têxtil e as interações eletrostáticas foram as que mais favoreceram o processo de adsorção. Portanto, microcristais de h-MoO<sub>3</sub> podem ser utilizados na remoção de corante AMe no ambiente, uma vez que esses materiais possuem boa capacidade de adsorção e podem servir como um adsorvente promissor para purificação de água.

## AGRADECIMENTO

Os autores gostariam de agradecer ao Conselho Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo suporte financeiro no desenvolvimento desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- [1] M. Vakili, S. Deng, G. Cagnetta, W. Wang, P. Meng, D. Liu, G. Yu, *Sep. Purif. Technol.* **224** (2019) 373.
- [2] Y. Zheng, J. Liu, B. Cheng, W. You, W. Ho, H. Tang, *Appl. Surf. Sci.* **473** (2019) 251.
- [3] O.M.L. Alharbi, A.A. Basheer, R.A. Khattab, I. Ali, J. *Mol. Liq.* **263** (2018) 442.
- [4] Y. Wu, M. Su, J. Chen, Z. Xu, J. Tang, X. Chang, D. Chen, *Dyes Pigm.* **170** (2019) 1.
- [5] A.K.T. Mohammad, A.S. Abdulhameed, A.H. Jawad, *Int. J. Biol. Macromol.* **129** (2019) 98.
- [6] B. Tanhaei, A. Ayati, M. Sillanpää, *Int. J. Biol. Macromol.* **121** (2019) 1126.
- [7] A.M. Zayed, M.S.M. Abdel Wahed, E.A. Mohamed, M. Sillanpää, *Appl. Clay Sci.* **166** (2018) 49.
- [8] S. Hosseini, M.A. Khan, M.R. Malekbala, W. Cheah, T.S.Y. Choong, *Chem. Eng. J.* **171** (2011) 1124.
- [9] J. Dotto, M.R. Fagundes-Klen, M.T. Veit, S.M. Palácio, R. Bergamasco, *J. Clean. Prod.* **208** (2019) 656.
- [10] J. Paul Guin, Y.K. Bhardwaj, L. Varshney, *Appl. Radiat. Isot.* **122** (2017) 153.
- [11] X. Li, J.L. Shi, H. Hao, X. Lang, *Appl. Catal. B Environ.* **232** (2018) 260.
- [12] A.H. Jawad, S. Sabar, M.A.M. Ishak, L.D. Wilson, S.S. Ahmad Norrahma, M.K. Talari, A.M. Farhan, *Chem. Eng. Commun.* **204** (2017) 1143.
- [13] A.M. Awad, S.M.R. Shaikh, R. Jalab, M.H. Gulied, M.S. Nasser, A. Benamor, S. Adham, *Sep. Purif. Technol.* **228** (2019) 115719.
- [14] F. Falaki, A. Fakhri, *J. Phys. Theor. Chem.* **10** (2014) 117.
- [15] F. Zhang, X. Chen, F. Wu, Y. Ji, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **509** (2016) 474.
- [16] Y. Liu, C. Luo, J. Sun, H. Li, Z. Sun, S. Yan, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 5674.
- [17] A. Santos-Beltrán, M. Santos-Beltrán, F. Paraguay-Delgado, L. Fuentes, R. García, V.G. Orozco, *J. Phys. Chem. Solids* **121** (2018) 266.
- [18] E. Pargoletti, V. Pifferi, L. Falciola, G. Facchinetti, A. Re Depaolini, E. Davoli, M. Marelli, G. Cappelletti, *Appl. Surf. Sci.* **472** (2019) 118.
- [19] G.P. Nagabhushana, D. Samrat, G.T. Chandrappa, *RSC Adv.* **4** (2014) 56784.
- [20] Y. Wang, X. Du, J. Wang, M. Su, X. Wan, H. Meng, W. Xie, J. Xu, P. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 5543.
- [21] L. Wang, G.H. Zhang, Y.J. Sun, X.W. Zhou, K.C. Chou, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 19821.
- [22] S. Huang, Y. Long, H. Yi, Z. Yang, L. Pang, Z. Jin, Q. Liao, L. Zhang, Y. Zhang, Y. Chen, H. Cui, J. Lu, X. Peng, H. Liang, S. Ruan, Y.J. Zeng, *Appl. Surf. Sci.* **491** (2019) 328.
- [23] K. Lu, T. Wang, L. Zhai, W. Wu, S. Dong, S. Gao, L. Mao, *J. Colloid Interf. Sci.* **539** (2019) 553.
- [24] R. Ni, Y. Wang, X. Wei, J. Chen, P. Xu, W. Xu, J. Meng, Y. Zhou, *Anal. Chim. Acta* **1054** (2019) 47.
- [25] M. Mincea, V. Patrulea, A. Negrulescu, R. Szabo, V. Ostafe, *J. Water Resour. Prot.* **5** (2013) 446.
- [26] H.M.F. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* **57** (1906) 385.
- [27] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada, *IOSR J. Appl. Chem.* **3** (2012) 38.
- [28] L.S. Silva, M.S. Silva, F.J.L. Ferreira, L.C.B. Lima, R.D.S. Bezerra, A.M.G.L. Citó, J.A. Osajima, E.C. Silva Filho, *Water Air Soil Pollut.* **229** (2018) 218.
- [29] L.S. Silva, L.C.B. Lima, F.J.L. Ferreira, M.S. Silva, J.A. Osajima, R.D.S. Bezerra, E.C. Silva Filho, *Open Chem.* **13** (2015) 801.
- [30] Y. Song, Y. Zhao, Z. Huang, J. Zhao, *J. Alloys Compd.* **693** (2017) 1290.
- [31] H.J. Lunk, H. Hartl, M.A. Hartl, M.J.G. Fait, I.G. Shenderovich, M. Feist, T.A. Frisk, L.L. Daemen, D. Mauder, R. Eckelt, A.A. Gurinov, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 9400.
- [32] Z. Wu, D. Wang, X. Liang, A. Sun, *Ultrason. Sonochem.* **18** (2011) 288.
- [33] J. Song, X. Wang, X. Ni, H. Zheng, Z. Zhang, M. Ji, T. Shen, X. Wang, *Mater. Res. Bull.* **40** (2005) 1751.
- [34] A. Chithambararaj, A.C. Bose, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2** (2011) 585.
- [35] C.I. Vargas-Consuelos, M. Camacho-López, *Superf. Vacío* **27** (2014) 123.
- [36] V.V. Atuchin, T.A. Gavrilova, V.G. Kostrovsky, L.D. Pokrovsky, I.B. Troitskaia, *Inorg. Mater.* **44** (2008) 622.
- [37] A. Chithambararaj, N.S. Sanjini, S. Velmathi, A. Chandra Bose, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 14761.
- [38] A. Chithambararaj, N. Rajeswari Yogamalar, A.C. Bose, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 1984.
- [39] A. Chithambararaj, N.S. Sanjini, A.C. Bose, S. Velmathi,

Catal. Sci. Technol. **3** (2013) 1405.

[40] S. Saravanamoorthy, A. Chandra Bose, S. Velmathi, RSC Adv. **5** (2015) 99074.

[41] H. Hu, C. Deng, J. Xu, K. Zhang, M. Sun, J. Exp. Nanosci. **10** (2015) 1336.

[42] P. Wongkrua, T. Thongtem, S. Thongtem, J. Nanomater. **2013** (2013) 702679.

[43] A. Manivel, G.J. Lee, C.Y. Chen, J.H. Chen, S.H. Ma, T.L. Horng, J.J. Wu, Mater. Res. Bull. **62** (2015) 184.

[44] K. Schuh, W. Kleist, M. Hoj, A.D. Jensen, P. Beato, G.R. Patzke, J.D. Grunwaldt, J. Solid State Chem. **228** (2015) 42.

[45] A. Labidi, A.M. Salaberria, S.C.M. Fernandes, J. Labidi, M. Abderrabba, Materials **12** (2019) 361.

[46] L.S. Silva, F.J.L. Ferreira, M.S. Silva, A.M.G.L. Citó, A.B. Meneguín, R.M. Sábio, H.S. Barud, R.D.S. Bezerra, J.A. Osajima, E.C. Silva Filho, Int. J. Biol. Macromol. **116** (2018) 1282.

[47] Y. Li, F. Liu, H. Zhang, X. Li, X. Dong, G. Lu, C. Wang, Mater. Lett. **238** (2019) 183.

[48] D. Kang, X. Yu, M. Ge, F. Xiao, H. Xu, J. Environ. Sci. **54** (2017) 1.

[49] T.H. Tu, P.T.N. Cam, L.V.T. Huy, M.T. Phong, H.M. Nam, N.H. Hieu, Mater. Lett. **238** (2019) 134.

[50] M.K. Uddin, U. Baig, J. Clean. Prod. **211** (2019) 1141.

[51] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **38** (1916) 2221.

[52] R.K. Ibrahim, A. El-Shafie, L.S. Hin, N.S.B. Mohd, M.M. Aljumaily, S. Ibraim, M.A. AlSaadi, J. Environ. Manage. **235** (2019) 521.

[53] M. Ghaedi, A. Hassanzadeh, S.N. Kokhdan, J. Chem. Eng. Data **56** (2011) 2511.

[54] Y. Tian, Y. Liu, Z. Sun, H. Li, G. Cui, S. Yan, RSC Adv. **5** (2015) 106068.

[55] B. Chen, S. Chen, H. Zhao, Y. Liu, F. Long, X. Pan, Chemosphere **216** (2019) 605.

(Rec. 03/12/2019, Rev. 26/01/2020, Ac. 27/01/2020)

