

Estudo do Potencial de Adsorção de Metais Tóxicos pelo CaMoO_4

Sandra de C. Pereira, Jordana de A. N. de Oliveira, Alêssa G. Siqueira, Marina M. Ferreira & Vanessa N. Alves

O rápido desenvolvimento industrial e agrícola tem favorecido o aumento desenfreado no número de poluentes liberados no meio ambiente, principalmente, de metais tóxicos em água. Como consequência, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias de baixo custo, reprodutíveis e eficazes para a remoção desses contaminantes. Dentre essas tecnologias, a utilização de nanoadsorventes de óxidos metálicos vem recebendo destaque. Assim, o presente trabalho visa sintetizar o CaMoO_4 utilizando radiação por micro-ondas, caracterizar estruturalmente, morfologicamente e estudar o potencial de adsorção para íons Cd (II) e Mn (II). Observa-se que em pH 9, o material sintetizado apresenta excelente potencial adsorptivo para os íons cádmio (95%) e manganês (85%).

Palavras-chave: *metais tóxicos; nanoadsorventes; molibdato de cálcio.*

Rapid industrial and agricultural development has favored the unbridled increase in the number of pollutants released into the environment, especially toxic metals in water. As a consequence, the development of new low cost, reproducible and effective technologies for the removal of these contaminants is necessary. Among these technologies, the use of metal oxide nanoadsorbents has been highlighted. Thus, the present work aims to synthesize CaMoO_4 using microwave radiation, characterize structurally, morphologically and study the adsorption capacity for Cd (II) and Mn (II) ions. At pH 9, the synthesized material has excellent adsorptive potential for cadmium (95%) and manganese (85%) ions.

Keywords: *toxic metals; nanoadsorbents; calcium molybdate.*

Introdução

O acelerado desenvolvimento industrial e agrícola, devido ao crescimento populacional, tem favorecido o aumento desenfreado no número de poluentes liberados no meio ambiente^{1,2}, especialmente íons de metais tóxicos em água, o que se tornou um sério problema ambiental nos últimos anos^{3,4}. 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^{2,5-7}.

A contaminação da água por íons Cd^{2+} e Mn^{2+} devido a diferentes atividades antrópicas é uma das maiores preocupações ambientais. O cádmio age como um inibidor de enzimas, afeta o fígado, os rins, os ossos, além de causar náuseas e vômitos. Indústrias de galvanoplastia, ligas, fertilizantes, têxteis e baterias são algumas das responsáveis por liberar íons cádmio no ambiente⁸. Os íons Mn^{2+} têm sido bastante utilizados como elemento de ligas, a fim de aumentar sua dureza e resistência. Além disso, o rápido desenvolvimento da indústria de mineração desse metal e o uso excessivo de produtos contendo esses íons, fez com que esse metal se tornasse uma ameaça à saúde humana⁹, sendo que sua ingestão excessiva pode causar danos ao sistema nervoso¹⁰.

Muitos fluxos específicos de águas residuais industriais contêm metais tóxicos em concentração que pode chegar até 500 mg L^{-1} , os quais devem ser removidos antes de serem despejados diretamente em águas superficiais, indiretamente no sistema de esgoto ou antes da reciclagem da água¹¹. Como consequência, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias de baixo custo, reprodutíveis e eficazes para a remoção desses contaminantes^{1,12}.

Vários métodos são utilizados na remoção de íons metálicos em água, dentre eles: filtração por membrana, precipitação química, eletrodialise, troca iônica e adsorção². A adsorção tem sido uma alternativa eficiente na remoção de poluentes inorgânicos em função da sua simplicidade, viabilidade econômica, eficiência na remoção de metais

mesmo em quantidades traços e ausência de poluição secundária pela produção de substâncias nocivas durante o processo^{2,11,13,14}. Ainda, em virtude da natureza reversível da maioria dos processos de adsorção, os adsorventes podem ser regenerados por processos de dessorção.¹⁵

A adsorção é o processo no qual os poluentes (chamados de adsorvatos) são retidos na superfície de um sólido, o adsorvente^{14,16}. Os fenômenos de superfícies são os principais responsáveis durante o processo de adsorção, mas é possível que ocorra ligação química fraca entre adsorvente e adsorvato.¹⁷ O processo de adsorção está diretamente relacionado ao tipo de adsorvente utilizado, bem como o seu tamanho e formato¹⁵. Um bom adsorvente deve apresentar alta eficiência de adsorção, reutilização e deve ser de baixo custo² além de levar a uma rápida adsorção de impurezas tóxicas dentro de poucos minutos¹³.

A utilização de nanomateriais de óxidos metálicos ou hidróxidos, como adsorventes para a remoção de íons de metais pesados, tem atraído atenção nos últimos anos, pois esses materiais apresentam excelentes propriedades de adsorção, baixo custo, alta reatividade, alta área superficial, baixa solubilidade, facilidade na obtenção e mínimo impacto ambiental^{11,13,18-20}. Dentre esses óxidos metálicos manométricos, pode-se destacar a utilização de TiO_2 ²¹, MnO_2 ²², ZnO ^{23,24}, CaWO_4 ²⁵ e Fe_3O_4 ^{24,26,27} na adsorção de íons metálicos. Os nanoadsorventes à base de metais são um dos mais eficientes adsorventes para a remoção de íons metálicos de água e águas residuais.¹⁵

Dentro dessa classe de óxidos metálicos, os molibdatos nanoestruturados têm atraído interesse na pesquisa, devido às suas excelentes propriedades ópticas^{28,29}, boa estabilidade química e estrutural³⁰, além de possuírem excelentes aplicações práticas, industriais e de amplo potencial³¹. O CaMoO_4 é o mais importante molibdato metálico e possui aplicações promissoras em diferentes setores, como catalisadores, aplicações de micro-ondas, lâmpadas fluorescentes, fotoluminescência e nanopigmentos³²⁻³⁴. Diferentes rotas sintéticas têm sido utilizadas na obtenção desses molibdatos, dentre elas: o método sol-gel³⁵, o hidrotermal³⁶, a co-precipitação³⁷, reação de estado sólido³⁸, microemulsão³⁹, deposição química⁴⁰ e radiação por micro-

ondas⁴¹. Essa última tem recebido destaque em função das suas muitas vantagens, como aquecimento volumétrico homogêneo resultando em pouco gradiente de temperatura, economia de energia e diminuição do tempo de reação e possibilidade de alteração das morfologias finais a partir das modificações das condições iniciais de síntese⁴²⁻⁴⁴.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar o CaMoO_4 utilizando o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (HTMW) e avaliar o potencial de adsorção para os íons Cd^{2+} e Mn^{2+} , além de caracterizar estruturalmente e morfologicamente as amostras obtidas.

Metodologia

As amostras de CaMoO_4 , Tabela 1, foram obtidas a partir da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a 120 °C por 15 minutos. Inicialmente, 15 mmol de Na_2MoO_4 (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) e 15 mmol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Synth, 99%) foram solubilizados em água destilada, separadamente. Em seguida, as duas soluções foram misturadas no copo coletor de teflon e o pH foi corrigido com NH_4OH (Synth, 27%) até que o valor de interesse fosse alcançado: 8, 10, 12 e 14.

Tabela 1. Amostras de CaMoO_4 obtidas a 120 °C por 15 minutos.

Amostra	pH	Representação
CaMoO_4	8	CM-8
CaMoO_4	10	CM-10
CaMoO_4	12	CM-12
CaMoO_4	14	CM-14

Após a completa homogeneização das soluções, a suspensão formada no copo coletor foi transferida para o reator que foi completamente selado e colocado no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas e operado a 60 Htz e com uma potência máxima de 1500 W. O precipitado obtido foi lavado com água destilada por várias vezes e em seguida seco a 80 °C por 12 horas. As amostras preparadas foram caracterizadas por difração de Raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão por campo (MEV-FEG) e então foram submetidas ao teste

de adsorção.

Para averiguar o potencial de adsorção das amostras sintetizadas, alíquotas de 5 mL de soluções contendo $\text{Cd}(\text{II})$ 1 mg L^{-1} e $\text{Mn}(\text{II})$ 1 mg L^{-1} em diferentes valores de pH (1, 7 e 9) foram adicionados a tubos cônicos de prolipropileno com tampa separadamente e em número suficiente para as amostras sintetizadas. Em seguida, aproximadamente 3,0 mg das amostras de CaMoO_4 foram adicionadas às soluções contendo os íons metálicos e mantidas sob agitação com auxílio de um agitador tipo vórtex por 5 minutos. Posteriormente, as soluções foram filtradas e o filtrado analisado por espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS).

Para a determinação do ponto de carga zero (PCZ) do CaMoO_4 pesou-se 2,0 mg dessa amostra que foi adicionado a 10 mL de solução aquosa com o pH ajustado de 2 a 11, a partir da adição de NaOH 1 mol. L^{-1} ou HNO_3 1 mol. L^{-1} . Essas soluções foram mantidas em equilíbrio por 24 h e em seguida o pH final da solução foi medido com a utilização de um pHmetro de bancada. Com os dados obtidos foi plotado um gráfico do pH inicial em função da variação do pH, a localização do pH no PCZ (pH_{pcz}) está no ponto onde ocorre a interceptação de $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}} = 0$.

Resultados e Discussão

O padrão de difração das amostras de CaMoO_4 obtidas a 120 °C por 15 minutos no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas é ilustrado na Figura 1. Os picos de difração foram indexados com base na ficha cristalográfica ICDD n° 085-1267 e estão relacionados à estrutura *scheelita* do tipo tetragonal do CaMoO_4 , com grupo espacial I41/a. A obtenção de picos intensos e bem definidos indicam a formação de materiais cristalinos e ordenados a longo alcance. Picos de outras fases cristalinas ou de precursores não reagidos não foram observados. A irradiação por micro-ondas proporciona boa cristalinidade mesmo em tempos e temperaturas de tratamento curtos⁴⁵.

O tamanho do cristalito das amostras, Tabela 2, foi calculado a partir da equação de *Scherrer*, utilizando como referência o pico (1 1 2). As amostras obtiveram tamanho

médio de cristalito de 31,20 nm, confirmando que todas foram obtidas em escala nanométrica.

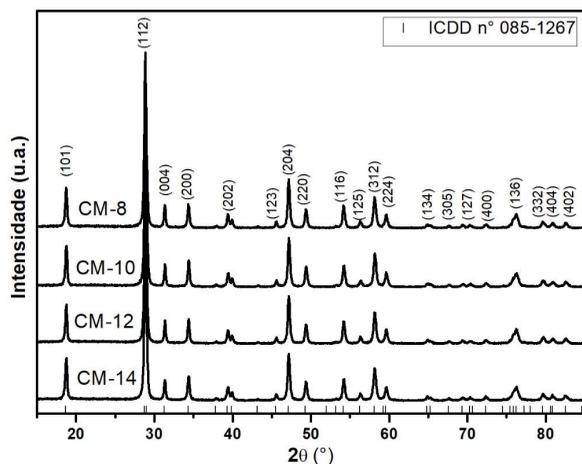


Figura 1. Padrão de difração das amostras de CaMoO_4 obtidas no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas a 120°C por 15 minutos.

A alteração do pH durante uma síntese pode proporcionar modificações interessantes na morfologia, por isso, as amostras foram analisadas por MEV-FEG. As fotomicrografias das amostras de CaMoO_4 , Figura 2 a-b, apresentam morfologia majoritariamente esféricas, já as demais amostras, Figura 3 a-b, apresentam morfologia semelhante a alteres e uma superfície que lembra uma couve-flor.

Tabela 2. Tamanho do cristalito das amostras de CaMoO_4 obtidas no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas a 120°C por 15 minutos.

Amostra	Tamanho Médio Do Cristalito (Nm)
CM-8	30,41
CM-10	32,71
CM-12	32,49
CM-14	29,17

Uma alta ampliação de qualquer uma das amostras, Figura 4, revela que uma esfera individual é composta por dezenas de nanoesferas com tamanho médio de 97 nm.

Esse comportamento foi relatado previamente por Ryu e colaboradores⁴⁶. Essa morfologia pode favorecer o processo de difusão dos cátions metálicos na superfície do CaMoO_4 favorecendo o processo de adsorção. A Figura 5 apresenta histogramas do tamanho das esferas e alteres formados e a frequência de ocorrência para as amostras sintetizadas.

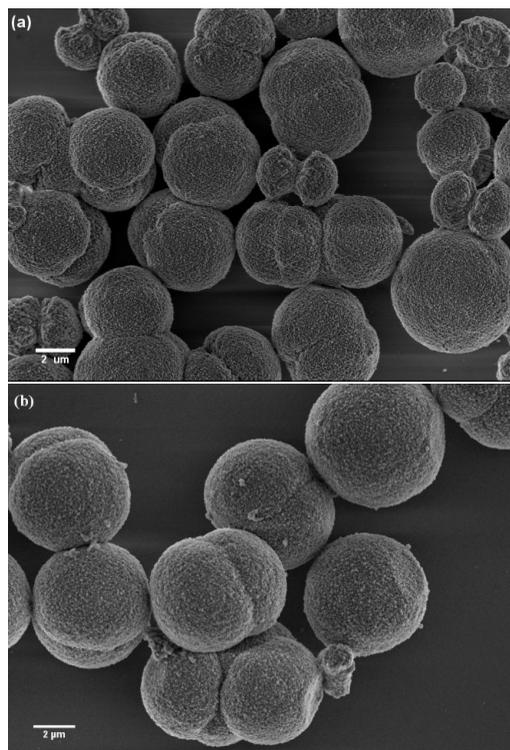


Figura 2. Fotomicrografias de MEV-FEG das amostras (a) CM-8 e (b) CM-12, obtidas no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas a 120°C por 15 minutos.

O potencial de adsorção das amostras sintetizadas foi estudado para os íons $\text{Cd}(\text{II})$ e $\text{Mn}(\text{II})$ em soluções com diferentes ajustes de pH. O efeito do pH da solução na remoção dos íons metálicos durante o processo de adsorção é ilustrado na Figura 6 a-b. A eficiência de adsorção foi dependente do pH, sendo que a porcentagem de adsorção dos íons aumentou com o aumento do pH da solução. Assim, a adsorção máxima ocorreu em pH 9 para ambos os íons, com eficiência de 95% e 80% para íons $\text{Cd}(\text{II})$ e $\text{Mn}(\text{II})$, respectivamente. Quando se analisa a adsorção em

função da amostra de CaMoO_4 , percebe-se que a amostra CM-8 apresenta um potencial de adsorção ligeiramente maior que as demais amostras.

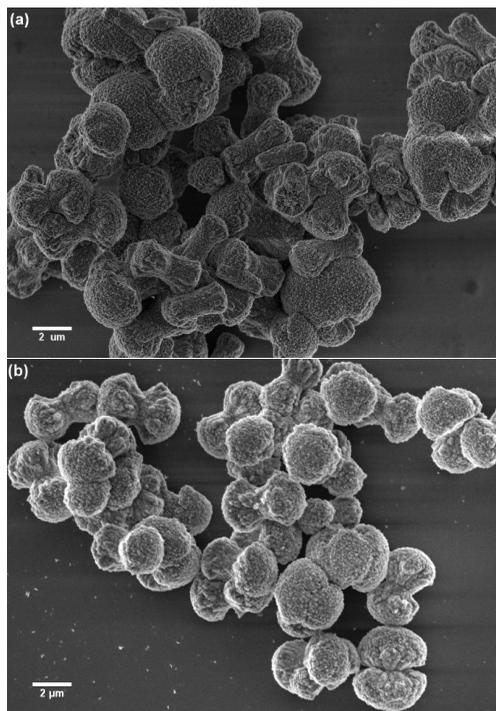


Figura 3. Fotomicrografias de MEV-FEG das amostras (a) CM-10 e (b) CM-14, obtidas no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas

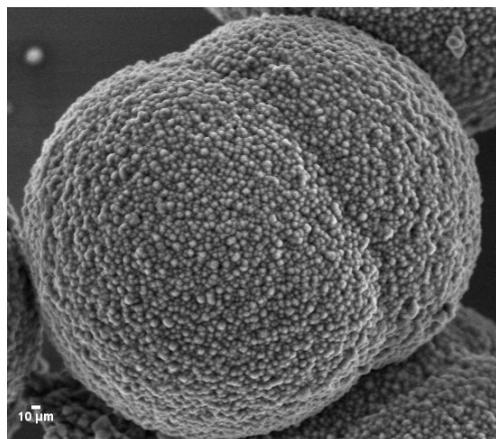


Figura 4. Fotomicrografias ampliada de MEV-FEG da amostra CM-8, obtidas no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas a 120 °C por 15 minutos.

A superfície de óxidos metálicos é geralmente coberta com grupos hidroxilas que variam de forma em diferentes valores de pH, o que explica a dependência da adsorção dos íons metálicos com o pH da solução⁴⁷. Possivelmente, em soluções com pH menores que 7, o CaMoO_4 apresenta grupos com cargas superficiais líquidas positivas, o que causa repulsão dos cátions metálicos, acarretando baixa adsorção. Essa relação entre o pH e a carga superficial pode ser avaliada através da determinação do ponto de carga zero (PCZ)⁴⁸, nesse ponto a carga superficial da amostra analisada é neutra.

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^{49, 50}. 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 meios onde o pH está acima do pH_{PCZ} apresentarão carga superficial predominantemente negativa, logo, adsorverão cátions com maior facilidade.

A Figura 7 ilustra o gráfico para determinação do pH_{pez} da amostra de CaMoO_4 , 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 e acima desse valor possui carga superficial negativa e favorece a adsorção de cátions, por esse motivo a capacidade de adsorção dos íons Cd (II) e Mn (II) pelo CaMoO_4 é favorecida nas soluções com pH ajustado em 9.

Conclusão

O CaMoO_4 foi eficientemente sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas a 120 °C por 15 minutos. Esse método apresenta vantagens durante a síntese como temperatura e tempo de síntese reduzidos. Caracterização por DRX comprovou a obtenção de amostra puras e cristalinas, a microscopia eletrônica de varredura com fonte por emissão de campo identificou

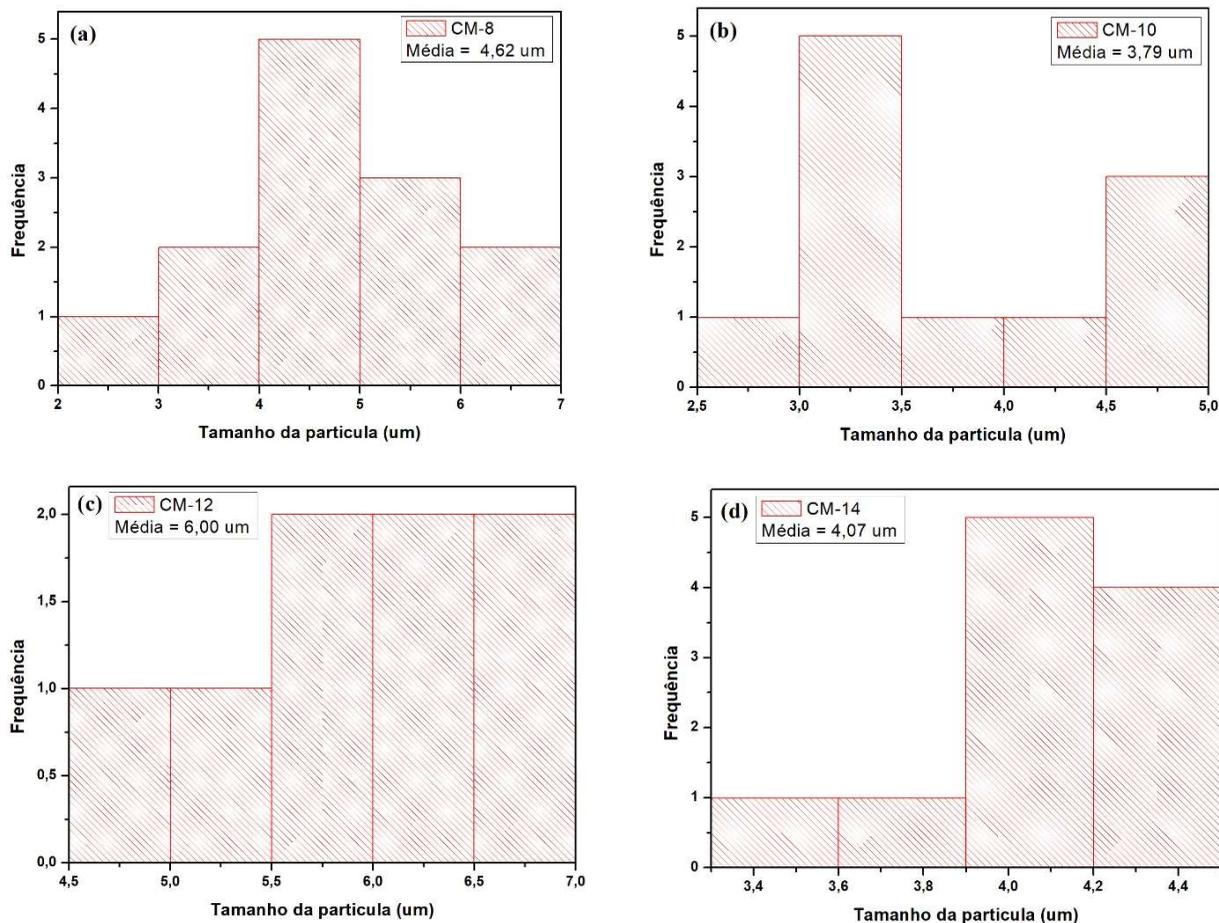


Figura 5. Histogramas de distribuição de tamanho das esferas e alteres de (a) CM-8; (b) CM-10; (c) CM-12 e (d) CM-14.

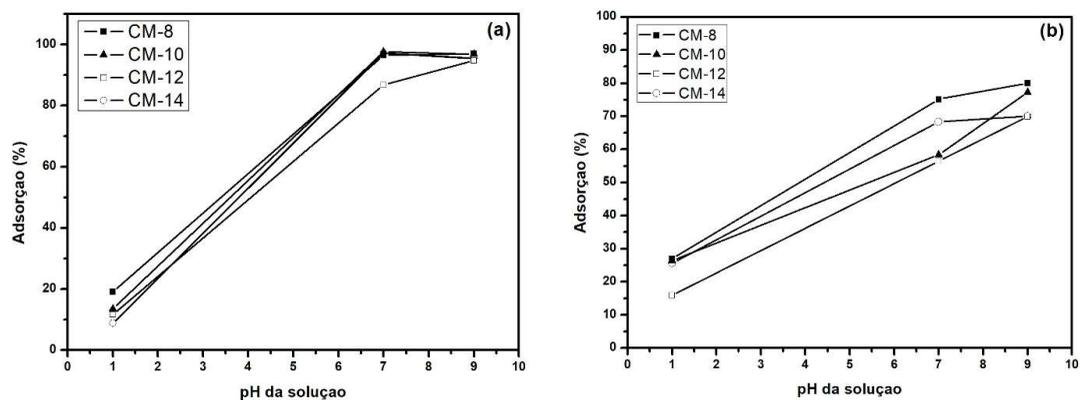


Figura 6: Efeito da variação do pH da solução na adsorção de íons (a) Cd (II) e (b) Mn (II) utilizando amostras de CaMoO_4 como adsorvente.

a obtenção de amostras com tamanho médio de 4,6 μm , que são formadas por aglomerados de nanoesferas com tamanho médio de 97 nm.

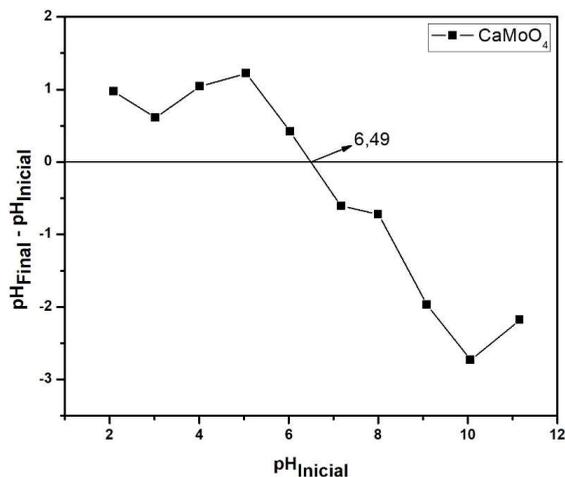


Figura 7: Determinação do pH_{pcz} do CaMoO_4 .

Todas as amostras de CaMoO_4 utilizadas como adsorvente apresentaram excelente potencial de adsorção para íons Cd (II) e Mn (II) com adsorção máxima de 95% e 80%, respectivamente, para a amostra CM-8 em pH ajustado para 9. Logo esse material apresenta alto potencial para ser utilizado na remoção de metais tóxicos em águas residuais.

Agradecimentos

Os autores agradecem a instituição de fomento FAPEG e ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos.

Referências

1. Pakulski, D.; W. Czepa; S. Witomska; A. Aliprandiet 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**.
2. Khatoon, A..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**.
3. Zhao, J.; Y. Niu; B. Ren; H. Chenet al. Synthesis of Schiff base functionalized superparamagnetic Fe_3O_4 composites for effective removal of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 347, p. 574-584, **2018**.
4. 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**.
5. Tofghy, M.A..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**.
6. Li, B.; F. Su; H.-K. Luo; L. Lianget 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**.
7. Niu, Y.; R. Qu; C. Sun; C. Wanget al. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by silica-gel supported hyperbranched polyamidoamine dendrimers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 244, p. 276-286, **2013**.
8. Sharma, Y.C.; V. Srivastava; V. Singh; S. Kaullet al. Nano \square adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology*, v. 30, n. 6, p. 583-609, **2009**.
9. Huang, M.; Y. Zhang; W. Xiang; T. Zhouet al. Efficient adsorption of Mn (II) by layered double hydroxides intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid and the mechanistic study. *Journal of Environmental Sciences*, v. 85, p. 56-65, **2019**.
10. Menezes-Filho, J.A.; M. Bouchard; P.d.N. Sarcinelli.J.C. Moreira. Manganese exposure and the neuropsychological effect on children and adolescents: a review. *Revista panamericana de salud pública*, v. 26, p. 541-548, **2009**.
11. Deliyanni, E.A.; G.Z. Kyzas.K.A. Matis. Inorganic Nanoadsorbent: Akaganéite in Wastewater Treatment. In: (Ed.). *Composite Nanoadsorbents*: Elsevier, **2019**. p.337-358.
12. Oladipo, A.A. Microwave-assisted synthesis of high-performance polymer-based nanoadsorbents for pollution control. In: (Ed.). *New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation*: Elsevier, **2018**. p.337-359.
13. Tyagi, I.; V. Gupta; H. Sadegh; R.S. Ghoshekandiet al. Nanoparticles as adsorbent; a positive approach for removal of noxious metal ions: a review. *Science Technology and Development*, v. 34, n. 3, p. 195-214, **2017**.
14. Dhillon, A..D. Kumar. New Generation Nano-Based Adsorbents for Water Purification. In: (Ed.). *Nanoscale Materials in Water Purification*: Elsevier, **2019**. p.783-798.
15. Hua, M.; S. Zhang; B. Pan; W. Zhanget al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 211, p. 317-331, **2012**.
16. Skoog, D.; D. West; F. Holler.S. Crouch. *Fundamentos de Química*

- Analítica. **2006**.
17. Faust, S.O. Aly. Chemistry of water treatment, chapter 4: removal of organics by activated carbon. **1983**.
 18. Cao, C.-Y.; J. Qu; F. Wei; H. Liuet al. Superb adsorption capacity and mechanism of flowerlike magnesium oxide nanostructures for lead and cadmium ions. ACS applied Materials & interfaces, v. 4, n. 8, p. 4283-4287, **2012**.
 19. Sadegh, H.; G.A. Ali; V.K. Gupta; A.S.H. Makhlofet 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**.
 20. Kunduru, K.R.; M. Nazarkovsky; S. Farah; R.P. Pawaret al. Nanotechnology for water purification: applications of nanotechnology methods in wastewater treatment. In: (Ed.). Water Purification: Elsevier, **2017**. p.33-74.
 21. Luo, T.; J. Cui; S. Hu; Y. Huang et al. Arsenic removal and recovery from copper smelting wastewater using TiO₂. Environmental Science & Technology, v. 44, n. 23, p. 9094-9098, **2010**.
 22. Islam, M.A.; D.W. Morton; B.B. Johnson; B. Mainaliet 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**.
 23. Sujan, A.; H. Yang; P. Dimick.B.J. Tatarchuk. A fiber optics system for monitoring utilization of ZnO adsorbent beds during desulfurization for logistic fuel cell applications. Journal of Power Sources, v. 315, p. 242-253, **2016**.
 24. Singh, S.; K. Barick.D. Bahadur. Fe 3 O 4 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**.
 25. Kim, J.; J.Y. Do; N.-K. Park; J.-P. Honget al. Adsorption/desorption behavior of carbonyl sulfide gas on Scheelite type MWO 4 adsorbent. Separation and Purification Technology, v. 207, p. 58-67, **2018**.
 26. Silvaa, M.F.; E.A.G. Pinedab.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**.
 27. Silva, C.A.S.; R.L. Silva; A.T. Figueiredo.A.V. N. Magnetic Solid Phase Microextraction for Lead detection in aqueous samples using magnetite nanoparticles. Journal of the Brazilian Chemical Society, p. 1-7, **2019**.
 28. 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**.
 29. Botelho, G.; I.C. Nogueira; E. Moraes.E. Longo. 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, **2016/11/01/2016**.
 30. Tranquilin, R.L. Estudo das propriedades microestruturais e ópticas do BaMoO₄ processado em hidrotermal assistido por microondas. Dissertação de mestrado. Araraquara, **2009**.
 31. Kusuma, M..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**.
 32. Ponta, O.; R. Ciceo-Lucacel; A. Vulpoi; T. Raduet et al. Synthesis and characterisation of nanostructured silica-powellite-HAP composites. Journal of Materials Science, v. 50, n. 2, p. 577-586, **2015**.
 33. Li, X.; G. Fan.Z. Huang. Synthesis and surface thermodynamic functions of CaMoO₄ nanocakes. Entropy, v. 17, n. 5, p. 2741-2748, **2015**.
 34. Bhanvase, B.; V. Kadam; T. Rode.P. Jadhao. Sonochemical process for the preparation of novel calcium zinc molybdate nanoparticles. International Journal of Nanoscience, v. 14, n. 04, p. 1550014, **2015**.
 35. Zalga, A.; Z. Moravec; J. Pinkas.A. Kareiva. On the sol-gel preparation of different tungstates and molybdates. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 105, n. 1, p. 3-11, **2011**.
 36. LI, Z.; X. ZHAO; Y. JIANG.Y. ZHAO. Synthesis and Properties of Spherical Calcium Molybdate Powderfor White Lightemitting Diodes. Journal of The Chinese Ceramic Society, v. 42, n. 10, p. 1279-1286, **2014**.
 37. Ghaed-Amini, M.; M. Bazarganipour.M. Salavati-Niasari. Calcium molybdate octahedral nanostructures, hierarchical self-assemblies controllable synthesis by coprecipitation method: characterization and optical properties. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 21, p. 1089-1097, **2015**.
 38. Gao, D.; Y. Li; X. Lai; Y. Weiet al. Fabrication and luminescence properties of Dy³⁺ doped CaMoO₄ powders. Materials Chemistry and Physics, v. 126, n. 1-2, p. 391-397, **2011**.
 39. Yin, Y.; Y. Gao; Y. Sun; B. Zhouet al. Synthesis and photoluminescent properties of CaMoO₄ nanostructures at room temperature. Materials Letters, v. 64, n. 5, p. 602-604, **2010**.
 40. Xu, C.; D. Zou; H. Guo; F. Jieet al. Luminescence properties of hierarchical CaMoO₄ microspheres derived by ionic liquid-assisted process. Journal of Luminescence, v. 129, n. 5, p. 474-477, **2009**.
 41. Phuruangrat, A.; T. Thongtem.S. Thongtem. Preparation, characterization and photoluminescence of nanocrystalline calcium molybdate. Journal of Alloys and Compounds, v. 481, n. 1-2, p. 568-572, **2009**.

42. Sun, Y.; C. Li; Z. Zhang; X. Maet al. Persimmon-like CaMoO₄ micro/nanomaterials: A rapid microwave-assisted fabrication, characterization, and the growth mechanism. *Solid State Sciences*, v. 14, n. 2, p. 219-224, **2012**.
43. Marques, V.; L. Cavalcante; J. Sczancoski; A. Alcântara et al. Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of CaMoO₄ crystals and their optical properties. *Crystal Growth & Design*, v. 10, n. 11, p. 4752-4768, **2010**.
44. Karunakaran, C.; V. Rajeswari.P. Gomathisankar. Optical, electrical, photocatalytic, and bactericidal properties of microwave synthesized nanocrystalline Ag–ZnO and ZnO. *Solid State Sciences*, v. 13, n. 5, p. 923-928, **2011**.
45. Bi, J.; L. Wu; Z. Li; Z. Ding et al. A facile microwave solvothermal process to synthesize ZnWO₄ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 480, n. 2, p. 684-688, **2009**.
46. Ryu, J.H.; J.-W. Yoon; C.S. Lim; W.-C. Oh et al. Microwave-assisted synthesis of CaMoO₄ 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**.
47. Hu, J.; G. Chen.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**.
48. Heidelmann, G.P.; T.M. Roldão; S.G. Egler; M. Nascimento et al. Uso de biomassa de microalga para bioissorção de lantanídeos. *HOLOS*, v. 6, p. 170-179, **2017**.
49. Robles, J.J. Regalbutto. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation: For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM). *Progress Report REU*, **2004**.
50. de Freitas, F.B.A.; M.Y. de Freitas Câmara.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**.

Sandra de C. Pereira^{1,2*},
Jordana de A. N. de Oliveira¹,
Alêssa G. Siqueira¹, Marina
M. Ferreira¹, Vanessa N.
Alves¹.

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Goiás,
Regional Catalão, 75.704-020, Catalão – GO

² PPGCET / DQ – Unidade Acadêmica Especial de Química,
Regional Catalão, 75.704-020, Catalão – GO

*E-mail: sandrinhadcp@yahoo.com.br

