

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE Ca-MOFs NA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO POR ADSORÇÃO**Olímpio J. Silva Junior^{a,*}, Camilla. V. C. Moreira^b, Arthur. F. F. Monteiro^b, Victor. E. R. Melo^c, João. B. L. Oliveira^a, Joanna E. Kulesza^b, Bráulio S. Barros^d**^aInstituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59064-741 Natal – RN, Brasil^bDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540 Recife – PE, Brasil^cInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, 59112-490 Natal – RN, Brasil^dDepartamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-550 Recife – PE, Brasil

Recebido em 19/08/2021; aceito em 19/11/2021; publicado em 17/01/2022

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION OF Ca-MOFs IN THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE VIA ADSORPTION. Metal-organic frameworks (MOFs) based on Calcium-terephthalate (Ca-MOFs) were synthesized by the sonochemical method and applied to remove methylene blue (MB) from an aqueous solution via adsorption. The samples were prepared and characterized by X-ray Powder Diffraction (PXRD), Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), Thermal Analysis (TGA-DTA), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The studied of the effect of the synthesis temperature on the crystallization of MOFs indicated two different crystal structures were identified, Ca(BDC) and Ca(BDC)(H₂O)₃. Observed that samples with a higher proportion of the Ca(BDC) phase showed greater dye adsorption capacity. The experimental data fit the pseudo-second-order kinetic model. The Langmuir and Freundlich adsorption models were applied to describe the equilibrium isotherms, and the isotherm constants were also determined. The adsorption equilibrium data preferably fit the Freundlich model. The samples were applied to methylene blue adsorption at pH 5.6, with maximum adsorption of 60.241 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ and high reuse efficiency, reaching 97% of the initial adsorption capacity in the second reuse cycle.

Keywords: Ca-MOF; adsorption; methylene blue; coordination polymers.

INTRODUÇÃO

O intenso uso de corantes por parte de diversos setores industriais tem levado a um aumento significativo da contaminação dos efluentes gerados nas indústrias têxtil, de papel, de couro e plástico, farmacêutica, cosmética, dentre outras.¹⁻⁵ Na maioria dos casos o seu uso está relacionado ao tingimento ou mudança de cor a partir da utilização de soluções aquosas. O uso desse tipo de produto necessita de uma alta demanda de volume de água, e dessa forma, quantidades elevadas de águas residuais contaminadas são geradas e, geralmente, descartadas no meio ambiente sem o devido tratamento. Além de ser uma das principais causas de problemas agudos ocorridos no ecossistema, corantes que contêm a função azo podem apresentar ação tóxica, mutagênica e cancerígena.^{1,3,6}

O azul de metileno (MB) é um desses corantes bastante utilizados pela indústria, um composto químico cíclico aromático de fórmula C₁₆H₁₈N₃SCl que em meio aquoso produz o cátion C₁₆H₁₈N₃S⁺. A remoção natural dessa substância é difícil devido a sua estabilidade a luz, ao calor e aos agentes oxidantes.^{3,7,8} Vários métodos de remoção são utilizados em águas contaminadas, tais como métodos físicos, químicos e biológicos. No entanto, essas técnicas não são viáveis devido ao alto custo, além da formação de subprodutos de poluentes e requisição energética intensiva.^{1,3,6} As técnicas existentes para remoção de corantes de águas residuais incluem coagulação química/floculação, processos de oxidação, troca de íons e ultrafiltração. Um dos métodos que apresentam melhor resultado é o método físico-químico de adsorção, por ser uma técnica que dispensa altas temperaturas de operação, apresenta alta eficiência, viabilidade econômica, simples operação

e possibilidade de utilização do material adsorvente em corantes diferentes.¹⁻³

Uma grande variedade de materiais tem sido usada na adsorção do MB, tais como carvão ativado,³ zeólitas,⁷ sílica,⁹ redes metalorgânicas (MOFs),^{1-4,10-15} compósitos,¹⁶ casca de banana e bagaço de cana.⁶ O carvão ativado está entre os materiais que apresentam melhores resultados,³ pode ser sintetizado a partir de diversos métodos químicos e físicos, nos quais, dependendo da matéria-prima, método e condições de ativação, apresenta uma estrutura porosa definida. A adsorção usando carvão ativado é um método muito eficiente para a remoção de corantes orgânicos, o ponto fraco deste material é a sua difícil regeneração e o alto custo do processo, o que limita a sua aplicação^{1,6} e desperta o interesse de pesquisadores em novos materiais.

Polímeros de coordenação são uma nova classe de materiais, geralmente porosos, na qual átomos ou clusters metálicos são coordenados por ligantes orgânicos polifuncionais. Este tipo de material tem atraído o interesse de pesquisadores,¹⁷ se destacando como potencial alternativa para aplicação em muitas áreas da indústria, tais como o armazenamento de gases,¹⁸⁻²⁴ processos de separação,²⁵ sensores,²⁶⁻²⁹ catálise,^{30,31} eletrodos,³² entre outros.

Neste trabalho, reporta-se a síntese de Ca-MOFs pelo método sonoquímico. No intuito de se consolidar a metodologia foi executado um planejamento fatorial para os fatores potência e tempo, com o objetivo de se determinar as condições ideais para a obtenção da estrutura desejada. Os materiais produzidos foram testados na adsorção do azul de metileno. Os testes realizados permitiram a determinação capacidade máxima de adsorção. Adicionalmente, foram investigados os mecanismos e a cinética de adsorção do processo.

*e-mail: olimpio.silva@ifrn.edu.br

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e métodos

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, sem purificação adicional. Nitrato de Cálcio hexahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 103%) de marca VETEC; ácido tereftálico (1,4- H_2BDC , 99%) de marca Sigma-Aldrich Chemistry, N,N-dimetilformamida (DMF, 99,8%) de marca Dinâmica, Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,5%) de marca Atrium, trietilamina (TEA, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 99%) de marca Cromoline Química Fina e azul de metileno trihidratado (MB, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCL}_3\text{H}_2\text{O}$) da marca IMPEX.

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) em um equipamento Hitachi, modelo TM3000 operado a 15 kV. As análises de difração de raios X de pó (PXRD) foram realizadas em um equipamento Bruker D2 Phaser trabalhando com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,542 \text{ \AA}$). As análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas em um sistema de análise térmica Shimadzu DTG-60H. As amostras foram aquecidas de 30 a 900 °C a uma taxa de 10 °C min^{-1} sob atmosfera de nitrogênio. As análises por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR) foram realizadas em um espectrômetro Bruker Vertex 70/v. Para medição do pH utilizou-se um medidor da marca Hanna modelo pH21 e eletrodo HI1110 de corpo em vidro, junção única, enchimento a gel e uso geral. A síntese via método sonoquímico foi executada com o auxílio de um sonicador Sonics Vibra-Cell, modelo VC 505.

As concentrações de MB foram determinadas utilizando os valores de absorbância medidos a 665 nm por meio dos espectros de UV das soluções analisadas. Os valores de absorbância foram convertidos para valores de concentração de MB usando uma curva de calibração (Figura 1S). Cinco soluções padrão com pH 5,6 e 1, 2, 3, 4 e 5 ppm de MB foram preparadas. Em seguida, os espectros de UV destas soluções foram adquiridos, e os respectivos valores de absorbância utilizados para construir a curva de calibração. Todas os experimentos foram realizados em um espectrofotômetro Biospectro UV modelo SP-220.

Síntese das MOFs de cálcio

A síntese das Ca-MOFs foi realizada com base no procedimento reportado por Mazaj e colaboradores.^{33,34} Em um procedimento típico, 0,26 g (1 mmol) de nitrato de cálcio hexahidratado foi dissolvido em 10 mL de água destilada (Solução A). A solução foi agitada magneticamente a uma temperatura de 318 K durante 5 minutos. Uma segunda solução foi preparada com 40 mL de DMF, 140,0 μL de TEA (base orgânica solúvel em DMF) e 0,18 g (1,08 mmol) de ácido tereftálico (Solução B). As soluções A e B foram misturadas sob agitação magnética por cerca de 10 minutos. Após esse período, a solução foi então submetida a um processamento ultrassônico. A aferição da temperatura da solução foi realizada com um termômetro digital. O produto sólido obtido foi centrifugado por cinco vezes usando uma rotação de 6000 rpm durante cerca de 10 minutos, lavadas alternadamente com 15 mL de DMF e 15 mL de água destilada. Após a lavagem, as amostras foram secas em estufa a 358 K por quatro

horas. Finalmente, as amostras foram maceradas com o auxílio de um almofariz e um pistilo de Agatha, armazenadas em tubos de Eppendorf e identificadas.

Os parâmetros sintéticos avaliados são apresentados na Tabela 1. O procedimento sintético da amostra CA2 teve que ser interrompido aos 24 minutos devido à alta temperatura alcançada. A análise da variação da temperatura ao longo do tempo de síntese objetivou estabelecer uma possível correlação com a cristalização das estruturas metalorgânicas. Para o planejamento fatorial,³⁵ realizou-se quatro experimentos ($2^2 = 4$), mais o ponto central para as variáveis potência e tempo, Tabela 2. As amostras utilizadas foram preparadas com um “pulso ligado” de 6 s e um “pulso desligado” de 4 s e os valores dos parâmetros utilizados nos experimentos foram registrados na Tabela 3. Estudou-se os efeitos da centrifugação das amostras logo após a síntese e no dia seguinte, bem como a utilização do banho de gelo para limitar a temperatura da solução precursora durante o tratamento ultrassônico, Tabela 1S. Os códigos das amostras foram utilizados de acordo com os parâmetros sintéticos: a letra “B” foi utilizada para a síntese do banho de gelo, a letra “X” para as sínteses que tiveram a centrifugação realizada no dia seguinte (24 h), a letra “P” seguida de um número indica a potência, a letra “t” seguida de um número indica o tempo de síntese e “Ca” caracteriza a MOF de cálcio.

Tabela 2. Variáveis do planejamento fatorial

Variáveis	–	0	+
Potência (%)	40	60	80
Tempo (min)	15	30	45

O efeito do pH na solução do MB por Ca-MOFs foi estudado para a faixa entre 2 e 12. O controle do pH foi feito por meio de soluções de 0,10 mol L^{-1} de HCl e 0,10 mol L^{-1} de NaOH, usadas para acidificar ou alcalinizar, respectivamente, as soluções de corante. As curvas cinéticas foram obtidas usando as concentrações 66,8, 133,7, 267,4, 401,1 e 534,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$, nas temperaturas de 293, 303 e 313 K, em solução de pH 5,6 de MB. Utilizou-se 50 mL da solução de MB, 50 mg de Ca-MOF, durante cinco horas. O monitoramento da capacidade de adsorção foi obtido no tempo 0,5, 1, 2, 3 e 5 h. As isotermas de Langmuir e Freundlich foram obtidas em ensaios com duração de três horas usando 10 mL de solução de MB (pH 5,6) e 10 mg de Ca-MOF.

Tabela 3. Variações para cada experimento e a massa obtida.

Amostra	Potência (%)	Tempo (min)	Massa obtida (g)
CA4 (1)	–	–	0,013
CA5 (2)	–	+	0,008
CA6 (3)	+	–	0,127
CA7 (4)	+	+	0,044
CA8 (5)	0	0	0,051

Os testes foram executados para concentrações de 66,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 133,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 267,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 401,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 534,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$, nas temperaturas de 293, 303 e 313 K. Para o estudo de reuso do adsorvente foi utilizada uma solução de 133,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do corante (pH 5,6) em testes com duração de três horas a 293 K. A desorção foi realizada lavando o material com 10 mL de etanol a 99,5%, por três vezes. Na sequência a amostra foi seca em estufa a 333 K. A capacidade de adsorção no equilíbrio Q_e ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) foi calculada a partir da Equação 1:^{36–39}

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Tabela 1. Parâmetros utilizados nas amostras CA1, CA2 e CA3

Amostra	Potência (%)	Tempo (min)	Tempo total (min)
CA1	40	30	50
CA2	80	14	24
CA3	60	30	50

onde C_0 e C_c são as concentrações inicial e final de MB, respectivamente, V (L) o volume da solução e m (g) a massa do adsorvente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Pode-se observar um significativo aumento do rendimento obtido, cerca de 980% em massa de MOF, quando comparamos as amostras CA4 e CA6, Tabela 3. Este aumento foi alcançado mantendo-se o tempo de síntese no nível inferior e alterando a potência do nível inferior para o superior, caso da amostra CA6. Nas amostras CA5 e CA7, o tempo de síntese foi mantido no nível superior, a potência foi alterada do nível inferior para o superior, o que proporcionou um aumento de 550% na massa obtida. Nas amostras CA4 e CA5, a potência de síntese foi mantida no nível inferior e alterou-se o tempo do nível inferior para o superior, neste caso foi observada a produção de apenas cerca de 62% para a massa obtida da MOF. Nas amostras CA6 e CA7, a potência usada foi mantida no nível superior e alterou-se o tempo do nível inferior para o superior, observando-se uma produção de apenas cerca de 35 % para a massa obtida da MOF. Verificou-se que as melhores condições para a produção das

MOFs estudadas implicam no uso do nível superior para a potência e inferior para o tempo.

Os difratogramas de raios-X das amostras CA1, CA2 e CA3 são apresentados na Figura 1 a. As amostras de CA1 e CA2 apresentaram uma fase cristalina majoritária, Ca(BDC) (ficha CCDC 971026),³³ e traços da fase Ca(BDC)(H₂O)₃ (ficha CCDC 870928).⁴⁰ Por outro lado, na amostra CA3 foi observada como fase principal Ca(BDC)(H₂O)₃. Uma comparação entre os difratogramas de todas as amostras produzidas indicou que as amostras sintetizadas em banho de gelo apresentaram majoritariamente a fase Ca(BDC)(H₂O)₃, Figura 1b e Figura 1c, enquanto nas amostras sintetizadas sem banho de gelo foram observadas duas fases: fase primária Ca(BDC)(H₂O)₃ e fase secundária Ca(BDC), Figura 1d. Nas amostras sintetizadas sem banho de gelo a temperatura de síntese variou de 55 a 85 °C. As amostras preparadas com banho de gelo apresentaram temperatura abaixo de 40 °C e embora tenha ocorrido variação do tempo de síntese, a formação da fase Ca(BDC)(H₂O)₃ ocorreu em todas as amostras.

A fase Ca(BDC)(H₂O)₃ apresenta uma estrutura em cadeia "1D". Cada íon Ca⁺² é coordenado por quatro átomos de oxigênio de grupos carboxilato de três ligantes BDC diferentes e quatro moléculas de água. Entre os dois grupos carboxilas do BDC há uma

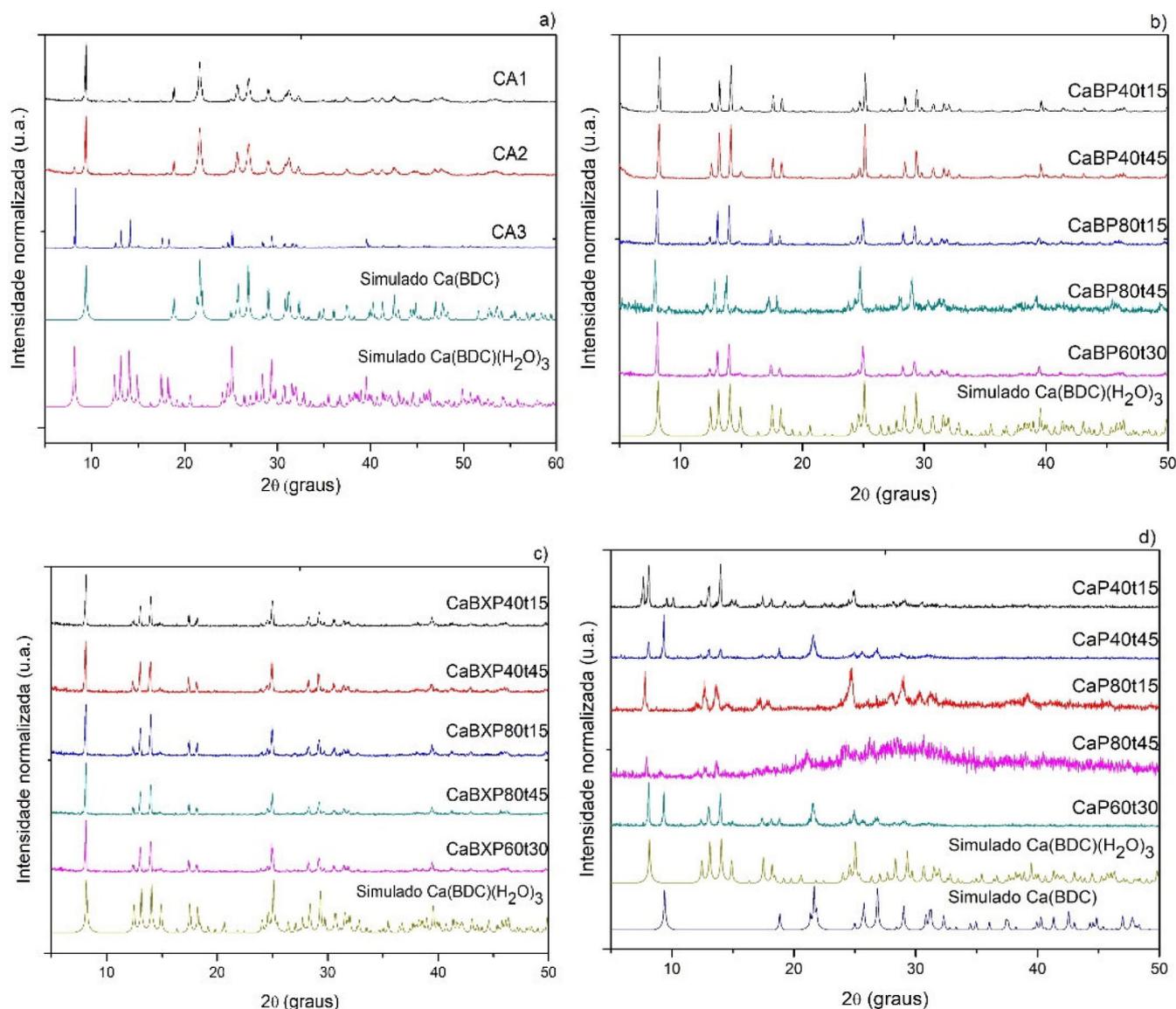


Figura 1. Difratogramas de raios-X das mostras CA1, CA2 e CA3 (a). Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas com banho de gelo e centrifugadas no mesmo dia (b), com banho de gelo e centrifugadas no dia seguinte (c) e sem banho de gelo e centrifugadas no mesmo dia

ponte e um quelato envolvendo três íons Ca^{2+} , o outro não participa da coordenação dos íons Ca^{2+} . Cada poliedro de CaO_8 compartilha duas faces com dois vizinhos e se estende para uma cadeia Ca-O-Ca inorgânica 1D ao longo do eixo cristalográfico c , Figura 2a. Existem grupos carboxilatos não coordenados em ambos os lados da cadeia. Devido à existência de grupos carboxilato expostos e moléculas de água coordenadas, interações significativas de ligações de hidrogênio entre as cadeias adjacentes finalmente resultaram em uma estrutura supramolecular 3D.⁴⁰ A estrutura $\text{Ca}(\text{BDC})$ apresenta cadeias formadas por octaédros CaO_6 compartilhando duas arestas com seus vizinhos mais próximos e se estendendo ao longo do eixo b e se ligam através de ligantes BDC ao longo do eixo a originando uma estrutura cristalina 3-D não porosa, Figura 2b. A maioria das estruturas de Ca-MOFs possui centros de Ca^{2+} com números de coordenação mais altos que seis, onde o modo de coordenação de ponte quelante de grupos COO^- ocorre preferencialmente quando Ca^{2+} está em ambiente com maior número de coordenação, normalmente de 7 a 9, enquanto o modo de ponte monodentada é encontrado na geometria octaédrica. Na estrutura do $\text{Ca}(\text{BDC})$ os grupos COO^- tendem se a coordenar com Ca^{2+} no modo de ponte monodentada, o que causa a rotação do ligante de tereftalato por $\sim 90^\circ$ e a coordenação de maneira monodentada conectando duas cadeias CaO_6 vizinhas. No entanto, devido ao seu raio iônico o íon Ca^{2+} exibe preferência por número de coordenação maior que seis e assim os íons, em ambiente octaédrico, apresentam uma alta tendência para ligação adicional de ligantes, no caso do $\text{Ca}(\text{BDC})$ seriam moléculas de água e sua transformação na fase $\text{Ca}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_3$. Embora a fase $\text{Ca}(\text{BDC})$ possua uma estrutura não porosa, apresenta flexibilidade estrutural nos processos de hidratação/desidratação quando exposta a um ambiente úmido controlado transforma-se na fase hidratada $\text{Ca}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_3$, e esta quando submetida ao vácuo, atmosfera inerte e/ou a temperatura elevada, transforma-se na estrutura $\text{Ca}(\text{BDC})$.³³

A transformação reversível $\text{Ca}(\text{BDC}) \leftrightarrow \text{Ca}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_3$, Figura 3, é um processo que envolve a quebra e formação das ligações Ca-O , no qual ocorre a rotação do ligante BDC, desconexão e protonação do grupo carboxilato de um lado, desconexão e formação parcial da ligação Ca-O do outro lado do ligante BDC. Assim, a estrutura $\text{Ca}(\text{BDC})$ contendo o tereftalato conectado a quatro cadeias de CaO_6 de maneira monodentada torna-se conectado a uma cadeia de CaO_8 de maneira bidentada com o grupo COO^- desprotonado de um lado, enquanto o carboxilato do outro lado fica protonado. Como já foi visto, esta estrutura supramolecular 3D é estabilizada por ligações de hidrogênio entre água coordenada e grupos carboxilato protonados. A desidratação desencadeia o mecanismo de transformação estrutural reverso: rompimento das ligações Ca-O de um grupo carboxilato, rotação do ligante BDC, desprotonação do grupo carboxilato e formação da ligação Ca-O .³³

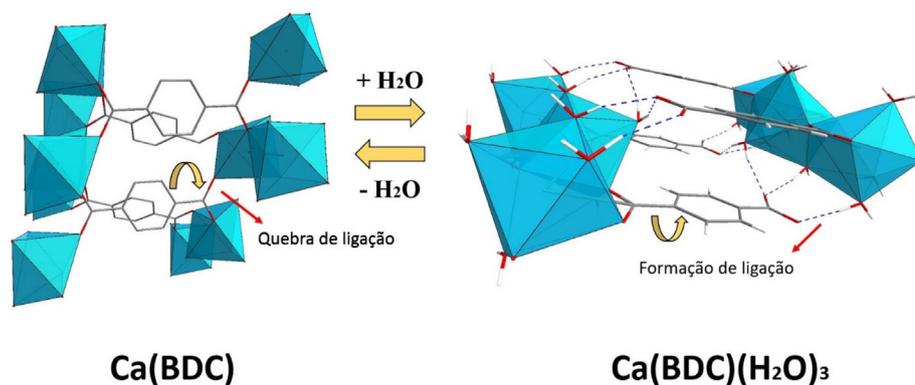


Figura 3. Esquema da transformação estrutural $\text{Ca}(\text{BDC}) \leftrightarrow \text{Ca}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_3$

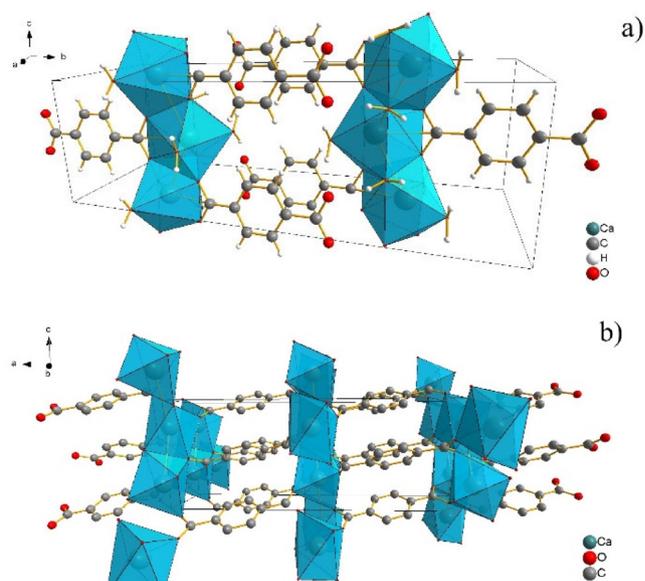


Figura 2. A célula unitária da estrutura $\text{Ca}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_3$ consiste 104 átomos, monoclinico, $P12_1/c1$, $a=7.0982 \text{ \AA}$, $b=21.6400 \text{ \AA}$, $c=6.5856 \text{ \AA}$, $\beta=92.2170^\circ$, no qual cada poliedro de CaO_8 compartilha duas faces com dois vizinhos e se estende para uma cadeia Ca-O-Ca inorgânica 1D ao longo do eixo cristalográfico c (a). A célula unitária da estrutura $\text{Ca}(\text{BDC})$ consiste 52 átomos, monoclinico, $C12/c1$, $a=18.8433 \text{ \AA}$, $b=5.3324 \text{ \AA}$, $c=6.9596 \text{ \AA}$, $\beta=87.0060^\circ$, com suas cadeias formadas por octaedros CaO_6 compartilhando duas arestas com seus vizinhos mais próximos se estendendo ao longo do eixo b e se ligando ao BDC ao longo do eixo a originando uma estrutura cristalina 3-D não porosa (b)

As amostras de Ca-MOF sintetizadas com banho de gelo exibem claramente estrutura $\text{Ca}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_3$, Figura 1b e c, enquanto as amostras sintetizadas sem a utilização de banho de gelo exibem duas fases, Figura 1d. Devido a estrutura $\text{Ca}(\text{BDC})$ exibir estabilidade apenas em temperaturas elevadas, em atmosfera inerte ou no vácuo, enquanto em ambiente úmido, o Ca^{2+} se coordenará com mais três moléculas de água e se transformará em $\text{Ca}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_3$.

As análises de FTIR, Figura 4, das amostras sugerem que existe uma coordenação de cálcio pelos grupos carboxilatos dos ligantes que são indicadas nos fortes picos de 1389 e 1433 cm^{-1} no estiramento simétrico $\nu_s(\text{COO}^-)$ e para os picos 1510 e 1555 cm^{-1} no estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{COO}^-)$. Isto é confirmado pela ausência do modo vibracional $\nu_{\text{C=O}}(\text{COOH})$, referente à faixa de comprimento de onda $1680 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, indicando somente a presença de grupos carboxílicos desprotonados. Na figura 4 d é possível observar que o número de bandas presentes na região espectral próximo a 1400 cm^{-1} das amostras CaP40t45 , CaP80t45 e CaP60t30 sugerem mais de

um modo de coordenação dos grupos carboxilatos e, de acordo com os difratogramas, Figura 1d, indicam o aparecimento da estrutura Ca(BDC). Nessas amostras é possível identificar as bandas 1330 e 1350 cm^{-1} para os estiramentos simétricos $\nu_s(\text{COO}^-)$. A ligação com cátions metálicos interfere o espectro de infravermelho de compostos com grupos carboxilatos e a análise dessas alterações permite sugerir o tipo de coordenação ao íon metálico que pode ser identificado pela diferença no parâmetro $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ [$\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$]. Dessa maneira, o modo de coordenação entre os grupos carboxilatos e íons metálicos podem ser sugeridos de acordo com a regra empírica expressa como $[\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{bidentado}}] < [\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{monodentado}}] < [\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{monodentado}}]$.⁴¹ O $\Delta\nu = 166 \text{ cm}^{-1}$ resultante da diferença entre os picos 1555 e 1389 cm^{-1} indica a presença do modo de coordenação bidentado, de acordo com a descrição estrutural para a fase Ca(BDC)(H_2O)₃, e o aparecimento das bandas 1330 e 1350 cm^{-1} resulta no $\Delta\nu = 225$ e 205 cm^{-1} que indica a presença do modo de coordenação monodentado para a fase Ca(BDC) nas amostras CaP40t45, CaP80t45 e CaP60t30.^{42,43} O pico mais largo na faixa de comprimento de onda entre 3250 - 3500 cm^{-1} está relacionada com a presença de moléculas de água, em que os picos mais largos próximos 3370 cm^{-1} estão relacionados a resíduos, enquanto que a faixa presente em 3294 cm^{-1} pode ser atribuída a moléculas de água coordenadas.³³ É possível, dessa maneira, observar nos espectros a confirmação da presença de diferentes porções de água em todas as amostras sintetizadas, água superficial possivelmente causado pelo ambiente úmido, favorecendo

a formação da fase Ca(BDC)(H_2O)₃ em todas as amostras, e formação da fase Ca(BDC) apenas naquelas onde temperaturas mais elevadas foram alcançadas durante a síntese.

Nas imagens obtidas por MEV, Figura 2S, podemos observar uma morfologia muito semelhante àquela reportada por Mazaj.^{33,34} MAS NMR, EXAFS, XANES As amostras sintetizadas com banho de gelo apresentaram partículas maiores em relação as partículas sintetizadas sem banho de gelo, indicando a influência que a temperatura tem sobre o crescimento das partículas.

A estabilidade térmica das Ca-MOFs foi estudada via análise termogravimétrica (TGA), Figura 5S. Nas respectivas curvas podemos observar uma primeira etapa de perda de massa que ocorre na faixa de temperatura entre 100 e 150 °C, correspondente à liberação de moléculas de água coordenadas aos sítios metálicos. As amostras seguem estáveis até a temperatura próxima a 550 °C, depois ocorrem uma segunda e uma terceira etapas de perda de massa correspondente ao início do colapso da estrutura devido decomposição do ligante orgânico, ácido tereftálico, levando a provável formação do óxido de cálcio.

As amostras sintetizadas foram submetidas a testes de adsorção para verificar a capacidade de adsorção de azul de metileno. Neste sentido, as MOFs sintetizadas sem banho de gelo apresentaram os maiores valores, Tabela 2S. Os resultados sugerem que a fase secundária Ca(BDC), apresentada nas amostras, pode ter sido responsável pelos melhores resultados. As MOFs de cálcio que

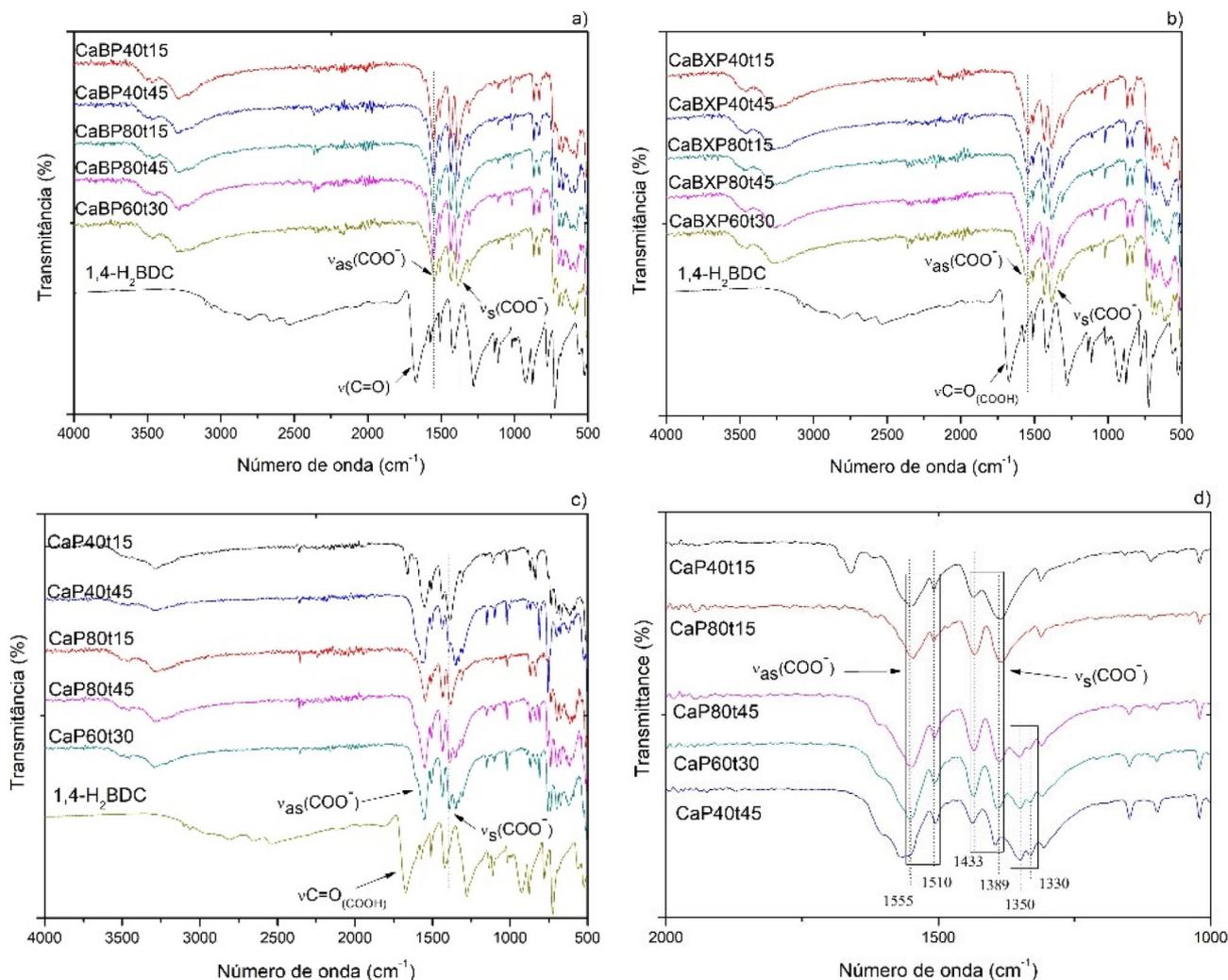


Figura 4. Espectro de FTIR das amostras sintetizadas com banho de gelo (a, b), sem banho de gelo (c) e bandas dos grupos carboxilatos das amostras sem banho de gelo (d)

apresentaram os melhores resultados foram as amostras CaP60t30 e CaP80t45. Assim, a amostra selecionada para utilização em todos os ensaios de adsorção foi a CaP60t30.

Os experimentos de adsorção foram realizados para uma solução de azul de metileno com concentração de $267,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$ nas temperaturas de 293 K, 303 K, 313 K e 323 K, Figura 4S. O tempo máximo para cada ensaio foi de 5 h. O aumento da temperatura provoca uma redução na capacidade de adsorção do MOF, por ser um processo exotérmico, no qual, para as condições de equilíbrio termodinâmico, o aumento da temperatura favoreceu a diminuição da adsorção. Assim, a temperatura mais adequada para realizar as etapas de investigação e com maior adsorção do corante pela MOF é a de 293 K.

A capacidade de adsorção de azul de metileno da Ca-MOF aumenta rapidamente à medida que o pH aumenta de 2,21 para 3,23, Figura 5S, e aumenta suavemente conforme o pH aumenta de 4,41 para 7,18. Observa-se um salto da capacidade de adsorção ao se atingir o pH 8,09 e valor máximo quando o pH alcança 11,58. Considerando que o MB é um corante catiônico, podemos concluir que a interação eletrostática desempenha um papel fundamental na adsorção, uma vez que sua carga superficial se torna negativa, pela adsorção de OH^- presente no elevado meio básico, favorecendo a adsorção da espécie catiônica.

Em relação às isotermas de adsorção, dois modelos foram aplicados na análise dos dados para a identificação do modelo cinético em relação à natureza de adsorção do corante, os modelos

de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem.^{1-3,14-16}

$$Q_t = Q_e - Q_e e^{-k_1 t} \quad (2)$$

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

O modelo de pseudo-primeira ordem é representado pela equação não-linear, Equação 2, e também pode ser descrito por sua forma linearizada, Equação 3.^{15,44-49} O Q_e é a capacidade de adsorção em equilíbrio, Q_t a capacidade de adsorção no tempo t , k_1 é a constante da taxa de adsorção, e t é o tempo de reação em um dado instante. O ajuste ao modelo mostra a dispersão entre os valores, Figura 5a. O modelo não é bem representativo para descrever o comportamento de adsorção do corante, Tabela 4.

Quando aplicado o modelo de pseudo-segunda ordem^{11,14,15,44-50} usou-se a equação linearizada, Equação 4, onde Q_e é a capacidade de adsorção em equilíbrio, capacidade de adsorção Q_t no tempo t , k_2 a taxa de adsorção constante, e t é o tempo de reação em um dado instante. O modelo foi proposto por Ho e McKay,⁵¹ onde é definido que a taxa de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

A Figura 5b mostra o gráfico dos dados aplicados ao modelo pseudo-segunda ordem, no qual apresenta uma dispersão mínima,

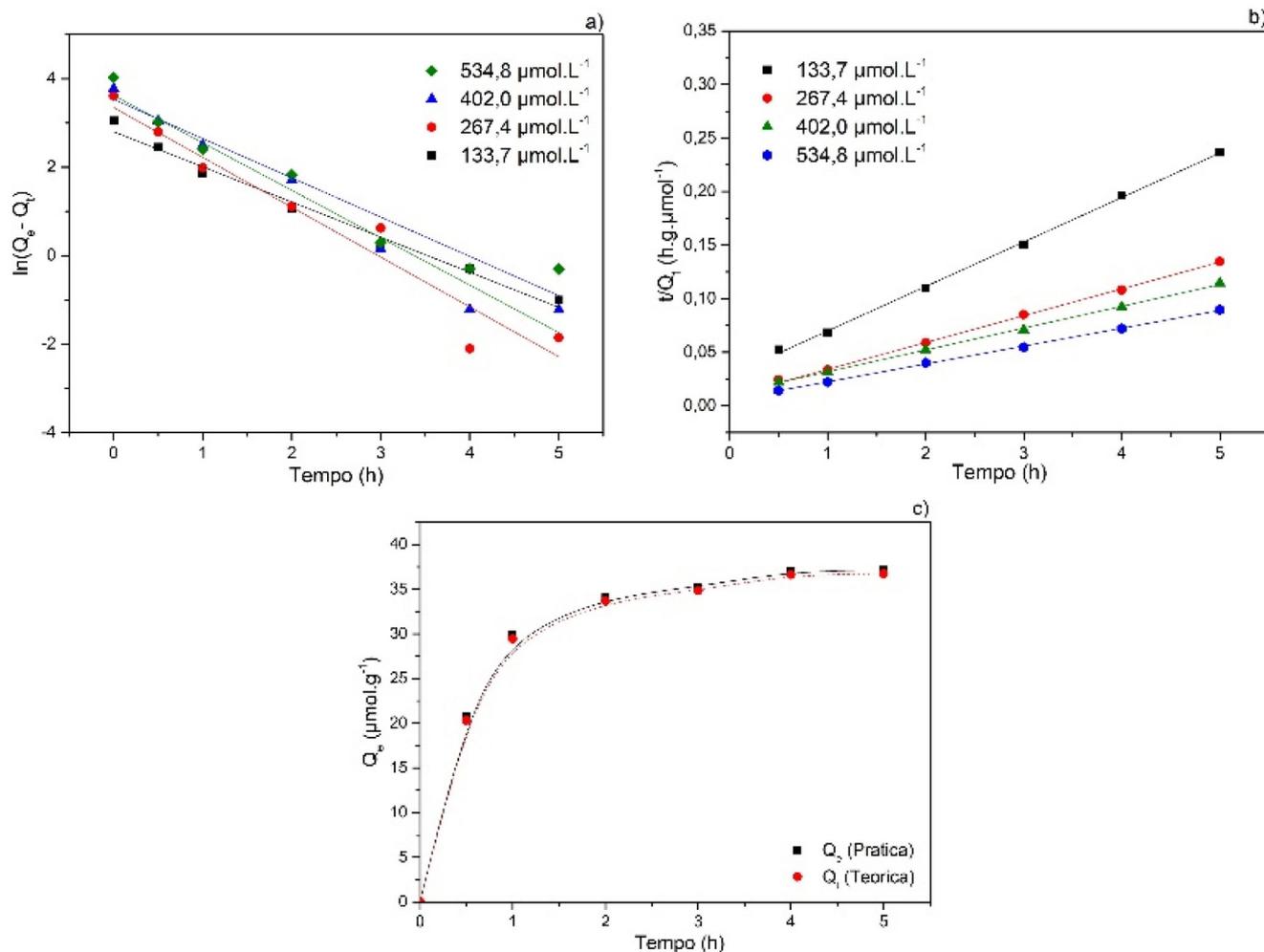


Figura 5. Linearização para o modelo de pseudo-primeira ordem na adsorção de MB a 293 K (a). Linearização para o modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção de MB a 293 K (b). Curvas experimental e teórica para adsorção do azul de metileno a 293 K e $267,4 \text{ mol L}^{-1}$ (c)

Tabela 4. Valores para os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem para a concentração de 267,4 mol L⁻¹

Modelo		293,0 K	303,0 K	313,0 K	323,0 K
Primeira ordem	Q _e (μmol g ⁻¹)	30,072	24,301	15,319	18,078
	K ₁	1,1398	0,9721	0,9838	0,9200
	R ²	0,9434	0,9285	0,9818	0,9596
Segunda ordem	Q _e (μmol g ⁻¹)	40,323	32,051	21,930	19,646
	K ₂ (L ⁻¹ h ⁻¹ μmol)	0,062	0,075	0,113	0,023
	R ²	0,9993	0,9991	0,9995	0,9939
	h (μmol L ⁻¹ h ⁻¹)	101,010	76,923	54,348	8,818
	t _{1/2} (h)	0,399	0,417	0,404	2,228

Tabela 4. Para este modelo ainda são usadas as Equações 5 e 6 para obter o tempo de meia-vida, t_{1/2}, e a taxa de adsorção inicial, h, respectivamente.¹

$$t_{\frac{1}{2}} = k_2 Q_e \quad (5)$$

$$h = \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (6)$$

Na Tabela 4, o coeficiente de determinação para o modelo pseudo-segunda ordem é mais elevado e com maior precisão do que o modelo de pseudo-primeira ordem. Assim, o modelo de pseudo-segunda ordem foi confirmado como modelo cinético mais representativo para os ensaios realizados. Ao analisar e comparar os coeficientes de determinação para os dois modelos, Tabela 5, é possível estabelecer a melhor representatividade para o modelo cinético de adsorção do material. O valor calculado para a capacidade de adsorção foi maior, 40,323 μmol g⁻¹, para temperatura mais baixa, 293,0 K, contra a capacidade de adsorção observada à temperatura de 323,0 K, igual a 19,646 μmol g⁻¹. A taxa de adsorção inicial também foi elevada para a temperatura mais baixa, enquanto a constante cinética está aumentando ao longo da temperatura. O tempo calculado no qual o sistema atingiu metade da sua capacidade de adsorção foi de cerca de 24 minutos à temperatura de 293,0 K. Os resultados mais significativos, para a concentração utilizada, são observados a uma temperatura de 293,0 K, nas isotermas de adsorção exibidas na Figura 5S.

Tabela 5. Coeficientes de determinação para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em diferentes concentrações de MB a 293,0 K

C ₀ (μmol L ⁻¹)	133,7	267,4	401,1	534,8
Primeira ordem	0,9792	0,9434	0,9712	0,9832
Segunda ordem	0,9975	0,9993	0,9990	0,9994

Na Figura 5 c são apresentadas as curvas cinéticas experimental e teórica. A curva teórica foi plotada a partir do modelo de pseudo-segunda ordem usando a Equação 7 em sua forma não-linearizada:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (7)$$

onde Q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio,¹ Q_t e capacidade de adsorção no tempo t, k₂ a constante de taxa de adsorção tempo de reação em um determinado instante. As curvas experimental e teórica apresentam uma alta compatibilidade, praticamente se sobrepondo.

As isotermas de adsorção são amplamente utilizadas na descrição do progresso da adsorção, além de serem utilizadas na investigação de mecanismos de adsorção e equilíbrio do processo.¹ Os dados de

equilíbrio para a Ca-MOF foram ajustados ao modelo de Langmuir e Freundlich.^{36,37,52} A aplicabilidade dos modelos isotérmicos ao comportamento de adsorção foi realizada a partir da avaliação do coeficiente de determinação. Esses modelos apresentam o estudo teórico descrevendo a interação sólido adsorvente/adsorvato na solução, apontando teoricamente, desta forma, a característica da superfície adsorvente e do mecanismo de adsorção. A Figura 6 a apresenta os dados para capacidade de adsorção em função da concentração do corante no equilíbrio são plotados para análise da saturação da MOF e para obter a capacidade máxima de adsorção da rede metalorgânica para o corante. Com a diminuição da temperatura a capacidade de adsorção aumenta e revela que o processo de adsorção é exotérmico, além de que o aumento da concentração no qual é aplicado o adsorvente a capacidade adsorvativa e a concentração no equilíbrio é maior.

A equação 8 descreve a forma não linearizada do modelo de Langmuir.^{1,11,53} A equação mais utilizada é sua forma linearizada, Equação 9,^{2,3,14,15,44-49} aplicada à regressão linear e análise do coeficiente de determinação para avaliar a adequação ao modelo. Para equações lineares e não lineares C_e é a concentração de equilíbrio, Q_e é a capacidade de adsorção em equilíbrio, Q_m é a capacidade máxima de adsorção, K_L é a constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção e afinidade dos sítios ligados.¹⁰

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (9)$$

As isotermas de adsorção são exibidas utilizando o modelo de Langmuir, a partir de sua equação linear, com regressão linear a diferentes temperaturas. Os dados apresentados foram obtidos de diferentes concentrações e temperatura com o tempo de duração de cinco horas. Os dados do coeficiente de determinação para regressão linear são exibidos, além da capacidade máxima de adsorção e da constante de Langmuir, Tabela 6.

Quando o gráfico plotado, Figura 6b, da razão de concentração de equilíbrio e capacidade de adsorção (C_e.Q_e⁻¹) versus concentração de equilíbrio (C_e), os pontos não se ajustam ao modelo mostrando dispersão entre os valores de linearização. Assim, o modelo não é bem representativo para descrever a interação do corante MOF. A dispersão observada no gráfico é confirmada pelos valores do coeficiente de determinação calculados.

Outro modelo utilizado para análise da investigação dos mecanismos de adsorção e equilíbrio do processo é o de Freundlich.^{37,39} Este modelo é amplamente utilizado em sistemas líquido-sólido onde, do ponto de vista energético, a interação entre a superfície do adsorvente e as espécies adsorvidas nos poros é heterogênea. O

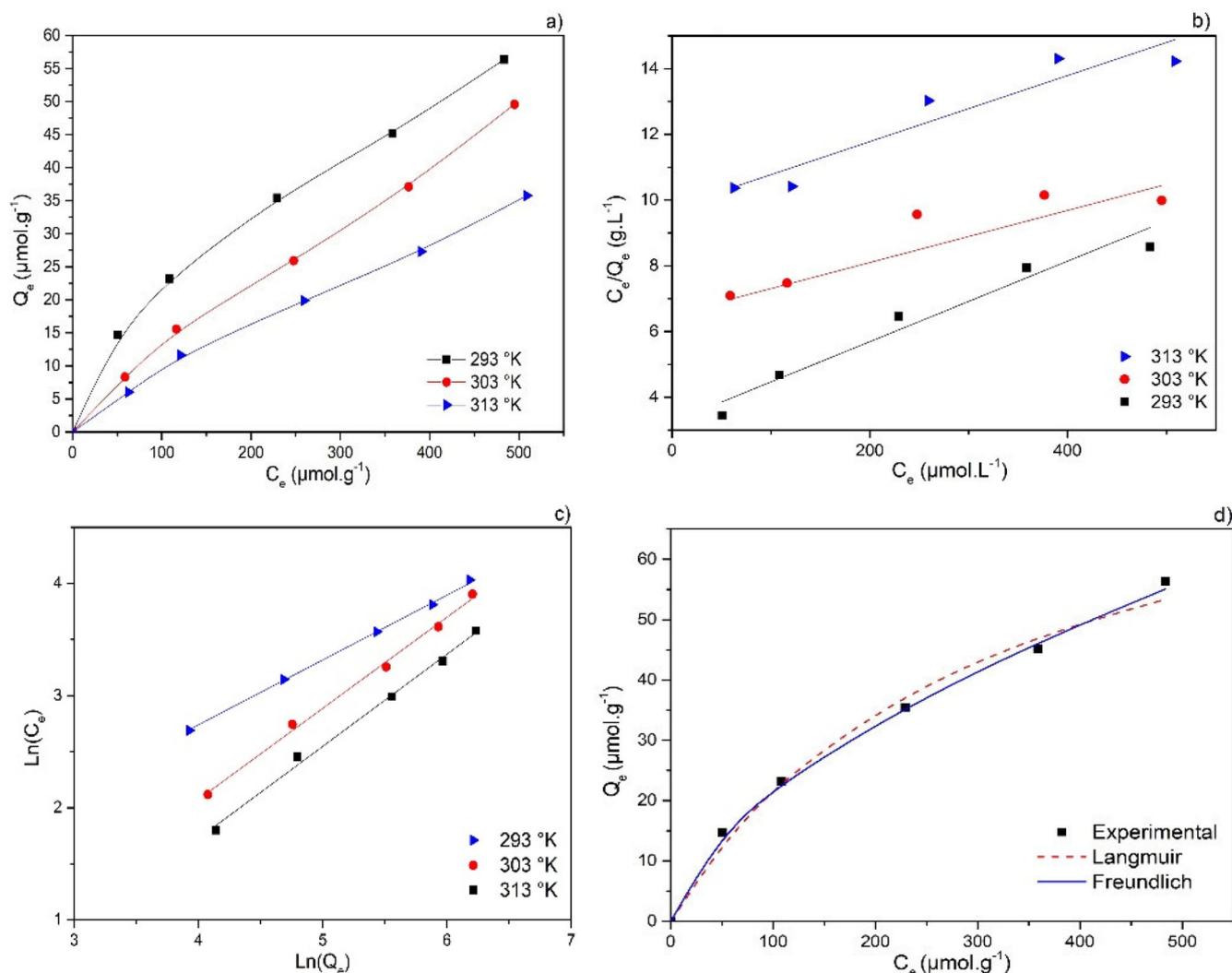


Figura 6. Isotermas de adsorção para diferentes temperaturas (a). Linearização de isotermas de adsorção pelo modelo de Langmuir (b). Linearização de isotermas de adsorção pelo modelo de Freundlich (c). Curva de adsorção calculada a partir do modelo isotérmico de Freundlich e Langmuir comparado com os valores experimentais para a mesma temperatura, 293 K (d)

Tabela 6. Valores calculados a partir do modelo de Langmuir e Freundlich a diferentes temperaturas

Modelo		293,0 K	303,0 K	313,0 K
Langmuir	Q_m ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	83,333	140,845	98,039
	K_L (L mol^{-1})	3643,540	1000,169	1041,954
	R_L	0,8039	0,9443	0,9937
	R^2	0,9527	0,7612	0,8904
Freundlich	Q_m ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	54,717	47,487	34,944
	K_F ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	1,503	0,297	0,212
	n	1,719	1,223	1,220
	R^2	0,9981	0,9928	0,9956

modelo é descrito pela Equação 10.¹ A equação mais utilizada é a sua forma linearizada, Equação 11, aplicada à regressão linear e análise do coeficiente de determinação para avaliar a adequação ao modelo. Para Q_e é a capacidade de adsorção em equilíbrio, K_F é a constante de Freundlich, C_e é a concentração de equilíbrio e n é a constante que indica a intensidade de adsorção, a afinidade do adsorvente pelo adsorvato.^{14,15,39,44-49}

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando o modelo de Freundlich, a partir de sua equação linear, com regressão linear em diferentes temperaturas, Figura 6c. Os dados apresentados foram obtidos de diferentes concentrações e temperatura com o tempo de duração de cada ensaio de cinco horas. Os valores calculados a partir da linearização são mostrados na Tabela 7 e mostram valores para o coeficiente de determinação bastante próximos de 1,0 e superiores aos valores calculados para o modelo de Langmuir. A constante de equilíbrio, K_F , apresenta altos valores para a temperatura mais baixa, 293 K, concordando com o modelo de Freundlich para maior adsorção nas temperaturas mais baixas, sugerindo um processo exotérmico. Em relação ao processo favorável, o valor de n , relativo à intensidade de adsorção, indica condições favoráveis quando $1/n$ está entre 0,1 e 1,0,¹ ou quando n está entre 1,0 e 10,0, e não favorável quando n é menor que 1,0.^{37,39} Assim, os valores calculados e exibidos para n estão dentro do intervalo e apontam para processos favoráveis.³⁶ A Figura 6d mostra a curva de adsorção experimental e as curvas teóricas para os modelos de adsorção propostos por Langmuir e Freundlich.

A Tabela 6 mostra os valores para a capacidade de adsorção experimental e teórica para cada modelo, em que os valores

calculados ($Q_{e,cal}$) a partir da equação não linear quando comparados com o valor experimental ($Q_{e,exp}$), apresentam resultados para o modelo de Freundlich mais próximos do valor encontrado para cada concentração. O valor do coeficiente de determinação confirma que o modelo que melhor se ajusta aos ensaios com a MOF e o corante é o modelo de Freundlich. Nos gráficos traçados para a curva experimental e a curva teórica, os pontos experimentais são mais próximos na curva de Freundlich em relação a de Langmuir. Em modelos cinéticos, como isotermas de adsorção, os valores de capacidade de adsorção mais significativos são aqueles para condições de baixa temperatura, sugerindo ser um processo adsorvente exotérmico.

Os parâmetros termodinâmicos, entalpia ΔH (kJ mol^{-1}), energia livre ΔG (kJ mol^{-1}) e ΔS ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) podem ser calculados a partir das Equações 12 a 14.⁵⁴⁻⁵⁶ Onde R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) é a constante dos gases, T (K) é a temperatura, n a constante de heterogeneidade encontrada no modelo de adsorção de Freundlich. Para obter entalpia de adsorção, foi plotado o gráfico usando a equação linearizada, Equação 12, como visto na Figura 6S, de $\ln C_e$ versus $1/T$ (K^{-1}).

$$\ln C_e = \frac{\Delta H}{RT} + \ln K \quad (12)$$

$$\Delta G = -nRT \quad (13)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (14)$$

Tabela 7. Capacidade de adsorção calculada a partir do modelo de isoterma de Freundlich e Langmuir em relação aos valores experimentais para a temperatura de 293 K

Isotermas	Freundlich	Langmuir	
R^2	0,9981	0,9527	
Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$Q_{e,exp}$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$Q_{e,cal}$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$Q_{e,cal}$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
66,952	14,719	14,739	12,848
133,905	23,173	22,939	23,376
267,809	35,305	35,470	37,664
401,714	45,445	46,035	46,960
535,619	56,344	54,754	52,915

Os dados calculados são apresentados na Tabela 8, os valores encontrados para as entalpias são negativos, indicando que a adsorção do azul de metileno pela Ca-MOF é um processo exotérmico, como já previsto ao observar as isotermas, onde a capacidade de adsorção foi maior para temperaturas mais baixas e resultou em uma maior quantidade de corante adsorvido. A energia livre calculada foi entre -20 KJ mol^{-1} e zero, refletindo numa adsorção física.¹⁰

A reutilização do adsorvente foi realizada utilizando 10 mg de amostra CaP60t30 em 10 mL de solução de azul de metileno a $133,7 \mu\text{mol.L}^{-1}$, temperatura 293,0 K e pH de 5,6, durante 3 horas. A capacidade de adsorção se manteve elevada até o segundo ciclo,

Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos de adsorção

C_0 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	ΔH		ΔG (kJ mol^{-1})			ΔS ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)		
	(kJ mol^{-1})	293 K	303 K	313 K	293 K	303 K	313 K	
66,952	-8,099	-4,188	-3,081	-3,175	-13,347	-16,561	-15,731	
133,905	-4,255	-4,188	-3,081	-3,175	-14,524	-14,045	-13,596	
267,809	-4,680	-4,188	-3,081	-3,175	-15,973	-15,445	-14,952	
401,714	-3,246	-4,188	-3,081	-3,175	-11,080	-10,714	-10,372	
535,619	-1,936	-4,188	-3,081	-3,175	-6,608	-6,390	-6,186	

atingindo cerca de 97% da capacidade de adsorção inicial. Assim, a Ca-MOF apresentou elevada eficiência na remoção do corante azul de metileno em sua reutilização. Na Figura 7 são apresentados os espectros de FTIR da Ca-MOF após a adsorção e dessorção do MB. As bandas de vibrações características da MOF são observadas em todos os espectros, confirmando a estabilidade da estrutura $\text{Ca}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_3$ após os processos de adsorção e dessorção em meio aquoso. As amostras CaP60t30 e CaP80t45 apresentam bandas 1330 e 1350 cm^{-1} , referente a ν_s (COO^-) e modo de coordenação monodentada, conforme visto na Figura 4 d para a estrutura $\text{Ca}(\text{BDC})$, mas logo desaparecem após a adsorção do MB e isso se mantém na amostra de CaP60t30 após dessorção do corante, Figura 7. Isso pode indicar mudança no modo de coordenação do carboxilatos da fase $\text{Ca}(\text{BDC})$ quando em meio aquoso, na solução de MB, e sua transformação para a estrutura porosa $\text{Ca}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_3$.

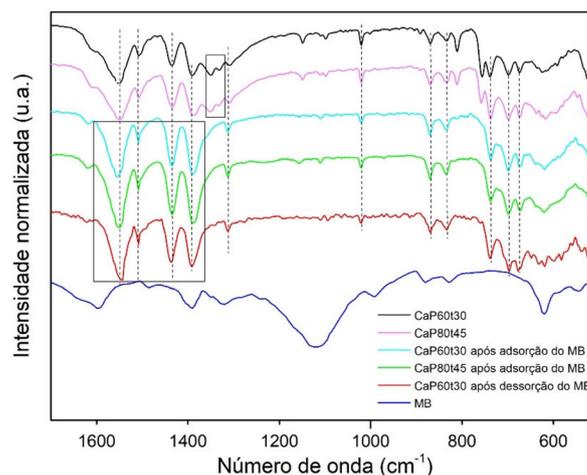


Figura 7. Espectros de infravermelho das amostras de Ca-MOF após adsorção e dessorção do azul de metileno

As bandas características do azul de metileno, 1591 e 1389 cm^{-1} , podem ser observadas nos espectros das amostras após adsorção do azul de metileno a partir do aumento da intensidade dos picos exibidos na Figura 7.^{14,57} A adsorção pode ser explicada pela interação eletrostática entre corante e o adsorvente.^{5,11} O corante azul de metileno apresenta carga positiva e dessa maneira experimentará uma interação eletrostática com adsorvente que apresente carga negativa, ânion de balanceamento de carga.^{3,11} Outra forma de interação está relacionada a presença de insaturações nas paredes dos canais da MOF, pertencentes ao ligante orgânico, havendo assim, dessa maneira, interação com os anéis aromáticos do azul de metileno, interações π - π , ocorrendo a adsorção.^{1,18,57}

CONCLUSÃO

Ca-MOFs foram sintetizadas com sucesso pelo método sonoquímico. Os principais parâmetros sintéticos foram estudados

e um planejamento fatorial usado para estabelecer as condições mais favoráveis de otimização do processo de síntese. Os resultados sugerem que potências de ultrassom mais elevadas e menores tempos de reação são favoráveis a obtenção de estruturas metalorgânicas a base de Ca. Observou-se que uma maior potência de ultrassom tende a elevar a temperatura do meio reacional, levando a mudanças de fases. Os difratogramas de raios-X das amostras revelaram a formação de duas fases cristalinas distintas, Ca(BDC) e Ca(BDC)(H₂O)₃, em função do tempo de síntese. As amostras que apresentaram maior proporção de fase Ca(BDC) também apresentaram maior capacidade de adsorção do corante. Os dados do estudo cinético de adsorção do azul de metileno se ajustaram bem ao modelo de pseudo-segunda ordem e a capacidade máxima de adsorção calculada considerando-se um pH de 5,6 foi de 60,241 μmol g⁻¹. Para uma concentração de 534,8 μmol.g⁻¹ de azul de metileno a 293,0 K, em um ensaio de cinco horas de duração, atingiu-se 93% da capacidade máxima de adsorção, ou seja, 56,073 μmol g⁻¹. Sobre a investigação do mecanismo de adsorção, o modelo de Freundlich foi o que melhor se aplicou, onde a interação entre a superfície do adsorvente e o corante nos poros ocorre de forma heterogênea. Em relação ao pH da solução, soluções com altos valores proporcionaram maior capacidade adsorptiva. A reutilização do adsorvente mostrou-se eficiente até o seu segundo reciclo, com cerca de 97% de capacidade de adsorção em relação ao valor inicial.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Algumas imagens dos sistemas utilizados neste trabalho estão disponíveis em <http://quimicanova.sbgq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências brasileiras CNPq e FACEPE (bolsa CNPq nº 407445/2013-7 e bolsa PRONEX/FACEPE/CNPq nº APQ-0675-1.06/14).

REFERÊNCIAS

- Lin, S.; Song, Z.; Che, G.; Ren, A.; Li, P.; Liu, C.; Zhang, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *193*, 27.
- Liu, X.; Luo, J.; Zhu, Y.; Yang, Y.; Yang, S.; *J. Alloys Compd.* **2015**, *648*, 986.
- Haque, E.; Jun, J. W.; Jhung, S. H.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *185*, 507.
- Yang, Q.; Ren, S. S.; Zhao, Q.; Lu, R.; Hang, C.; Chen, Z.; Zheng, H.; *Chem. Eng. J.* **2018**, *333*, 49.
- Haque, E.; Lee, J. E.; Jang, I. T.; Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Jegal, J.; Jhung, S. H.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181*, 535.
- Ma, J.; Huang, D.; Zou, J.; Li, L.; Kong, Y.; Komarneni, S.; *J. Porous Mater.* **2015**, *22*, 301.
- Zhang, X.; Zhang, P.; Wu, Z.; Zhang, L.; Zeng, G.; Zhou, C.; *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *435*, 85.
- Raizada, A.; Ganguly, D.; Mankad, M. M.; *J. Chem. Eng. Res.* **2014**, *2*, 249.
- Karim, A. H.; Jalil, A. A.; Triwahyono, S.; Sidik, S. M.; Kamarudin, N. H. N.; Jusoh, R.; Jusoh, N. W. C.; Hameed, B. H.; *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *386*, 307.
- Yang, J. M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *505*, 178.
- Tong, M.; Liu, D.; Yang, Q.; Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Zhong, C.; *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8534.
- Shen, T.; Luo, J.; Zhang, S.; Luo, X.; *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1372.
- Haque, E.; Lo, V.; Minett, A. I.; Harris, A. T.; Church, T. L.; *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 193.
- Tan, F.; Liu, M.; Li, K.; Wang, Y.; Wang, J.; Guo, X.; Zhang, G.; Song, C.; *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 360.
- Aslam, S.; Zeng, J.; Subhan, F.; Li, M.; Lyu, F.; Li, Y.; Yan, Z.; *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *505*, 186.
- Tanhaei, M.; Mahjoub, A. R.; Safarifard, V.; *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *41*, 189.
- Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M.; *Science (80)*. **2013**, *341*, 1230444.
- He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B.; *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5657.
- Lotfi, R.; Saboohi, Y.; *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1044*, 36.
- Dutta, S.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 1148.
- L. J. Murray, M. Dinca, J. R. L.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294.
- Li, J.; Cheng, S.; Zhao, Q.; Long, P.; Dong, J.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 1377.
- Bora, P. L.; Singh, A. K.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 9293.
- Langmi, H. W.; Ren, J.; North, B.; Mathe, M.; Bessarabov, D.; *Electrochim. Acta* **2013**, *128*, 368.
- Li, J.; Sculley, J.; Zhou, H.; **2012**, 869.
- Li, Y.; Xie, M.; Zhang, X.; Liu, Q.; Lin, D.; Xu, C.; Xie, F.; Sun, X.; *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *278*, 126.
- Zhao, L.; Sun, K.; Youliwasi, N.; Guo, H.; Yang, G.; Jiao, F.; Dong, B.; Chai, Y.; Mintova, S.; Liu, C.; *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *470*, 91.
- Cao, Y.; Wang, L.; Shen, C.; Wang, C.; Hu, X.; Wang, G.; *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *283*, 487.
- Zhu, J.; Xia, T.; Cui, Y.; Yang, Y.; Qian, G.; *J. Solid State Chem.* **2019**, *270*, 317.
- Bagherzadeh, M.; Ashouri, F.; Đaković, M.; *J. Solid State Chem.* **2015**, *223*, 32.
- Silva Junior, O. J.; Monteiro, A. F. F.; Oliveira, J. B. L.; Araújo, A. M. U.; Silva, D. G.; Kulesza, J.; Barros, B. S.; *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *235*, 121737.
- Li, C.; Hu, X.; Hu, B.; *Electrochim. Acta* **2017**, *253*, 439.
- Mazaj, M.; Mali, G.; Rangus, M.; Žunković, E.; Kaučič, V.; Zabukovec Logar, N.; *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7552.
- Mazaj, M.; Zabukovec Logar, N.; *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 617.
- Cunico, M. W. M. W. M.; Miguel, O. G. G.; Zawadzki, S. F.; Peralta-Zamora, P.; Volpato, N.; *Visão Acadêmica* **2008**, *9*, 23.
- Raymond, A. W. W. A.; *Water Quality and Treatment: a Handbook of Community*; Letterman, R. D., Ed.; 5th ed.; McGRAW-HILL, INC.: New York, 1999.
- Nascimento, R. F. do; Lima, A. C. A. de; Vidal, C. B.; Melo, D. de Q.; Raulino, G. S. C.; *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*; Imprensa Universitária, 2014.
- Luo, X. P.; Fu, S. Y.; Du, Y. M.; Guo, J. Z.; Li, B.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *237*, 268.
- Libânio, M.; *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água by Editora Átomo*; 4th ed.; Editora Átomo: Campinas, 2016.
- Zhang, X.; Huang, Y. Y.; Zhang, M. J.; Zhang, J.; Yao, Y. G.; *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3231.
- Wang, M.; Li, H.; Huang, X.; Yi, L.; *J. Vinyl Addit. Technol.* **2014**, *20*, 1.
- Phillips, R. J.; Deacon, G. B.; *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227.
- Sutton, C. C. R.; Da Silva, G.; Franks, G. V.; *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 6801.
- Vardikar, H. S.; Bhanvase, B. A.; Rathod, A. P.; Sonawane, S. H.; *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *217*, 457.
- Sharifpour, E.; Khafri, H. Z.; Ghaedi, M.; Asfaram, A.; Jannesar, R.; *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *40*, 373.
- Zhao, S.; Chen, D.; Wei, F.; Chen, N.; Liang, Z.; Luo, Y.; *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *39*, 845.
- Dastkhooon, M.; Ghaedi, M.; Asfaram, A.; Goudarzi, A.; Mohammadi, S. M.; Wang, S.; *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *37*, 94.
- Sharifpour, E.; Haddadi, H.; Ghaedi, M.; *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *36*, 236.

49. Tadjarodi, A.; Moazen Ferdowsi, S.; Zare-Dorabei, R.; Barzin, A.; *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *33*, 118.
50. Xiao, X.; Zhang, F.; Feng, Z.; Deng, S.; Wang, Y.; *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2015**, *65*, 4.
51. Ho, Y. S.; McKay, G.; *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451.
52. Moreno-castilla, C.; *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 83.
53. Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1912**, *34*, 860.
54. Huang, J.; Huang, K.; Liu, S.; Luo, Q.; Shi, S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *317*, 434.
55. Jianguo, C.; Aimin, L.; Hongyan, S.; Zhenghao, F.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, *124*, 173.
56. Wang, H. ling; Fei, Z. hao; Chen, J. long; Zhang, Q. xing; Xu, Y. hua; *J. Environ. Sci.* **2007**, *19*, 1298.
57. Fu, J.; Chen, Z.; Wang, M.; Liu, S.; Zhang, J.; Zhang, J.; Han, R.; Xu, Q.; *Chem. Eng. J.* **2015**, *259*, 53.