



**REDE NORDESTE DE BIOTECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA**

**Micro/nanoesfera de  $\text{SrMoO}_4$  puro e dopado com hólmio  
como adsorvente de corante azul de metileno e fármaco  
doxazosina**

**Patrícia Alves de Abreu e Sousa**

**Teresina – Piauí**

**2019**

**PATRICIA ALVES DE ABREU E SOUSA**

**Micro/nanoesfera de SrMoO<sub>4</sub> puro e dopado com hólmio  
como adsorvente de corante azul de metileno e fármaco  
doxazosina**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia da Rede Nordeste de Biotecnologia, Ponto Focal: Piauí, Universidade Federal do Piauí, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutora em Biotecnologia. Área de concentração: Biotecnologia Industrial. Linha de Pesquisa: Química Verde.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Rita de Moraes Chaves Santos.

Teresina – Piauí

2019

FICHA CATALOGRÁFICA  
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco  
Serviço de Processamento Técnico

S725m Sousa, Patrícia Alves de Abreu.

Micro/nanoesfera de SrMoO<sub>4</sub> puro e dopado com hólmio como adsorvente de corante azul de metileno e fármaco doxazosina/ Patrícia Alves de Abreu e Sousa, 2019.  
180 f.

Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal de do Piauí, 2019.

“Orientação: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Rita de Moraes Chaves Santos.”

1. Molibdato. 2. Sorção. 3. Águas Residuais. 4. Meio Ambiente. 5. Corante. 6. Fármaco. I. Título.



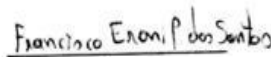
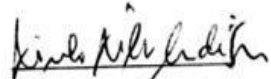
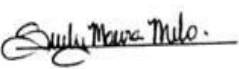
CDD 620

**FOLHA DE APROVAÇÃO – DEFESA DE TESE**

ALUNA: PATRÍCIA ALVES DE ABREU E SOUSA

TÍTULO DO PROJETO: “Micro/nanoesfera de SrMoO<sub>4</sub> puro e dopado com hólmio como adsorvente de corante azul de metileno e fármaco doxazosina.”

PROFESSORA ORIENTADORA: Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos

BANCA EXAMINADORA:	CONCEITO	ASSINATURA
Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos - UFPI (Presidente)	<u>satisfatório</u>	
Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho - UFPI (Examinador)	<u>satisfatório</u>	
Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos - UFPI (Examinador)	<u>SATISFATORIO</u>	
Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa – UFPI (Examinador)	<u>SATISFATORIO</u>	
Profa. Dra. Suely Moura Melo - FACID (Examinadora)	<u>SATISFATORIO</u>	

DATA DA AVALIAÇÃO: 26 de abril de 2019.

HORÁRIO: 14:30h

LOCAL: Auditório do Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM /UFPI)

*“A ciência de hoje é a tecnologia do amanhã.”*

*Edward Teller*

*A Deus por tudo, a meus amados pais, irmãos e padrinhos.*

*Dedico.*

## *Agradecimentos*

- ♥ Imensamente a Deus, pela vida, graça, misericórdia e por seu Amor, maior do que tudo.
- ♥ A meus pais Raimundo e Maria Zulmira por serem o alicerce da minha vida, pelos conselhos e orações.
- ♥ A meus irmãos, Priscila e Elias por serem meu porto seguro e minhas metades.
- ♥ A Betoven (*in memoria*) e Joili, meus amados cachorros, por serem companheiros carinhosos, que com seus afagos gentilmente me deram amor.
- ♥ A meus padrinhos, José Ferreira e Maria de Lurdes por serem tão zelosos comigo.
- ♥ A minha família, primos e primas, tios e tias por me incentivarem a crescer profissionalmente.
- ♥ A Carleandro, pela amizade, companheirismo, incentivo e compreensão durante o doutorado.
- ♥ A minha amada Orientadora, Professora Dr<sup>a</sup>. Maria Rita, que me acolheu a partir de uma iniciação científica, para a minha primeira oportunidade de pesquisa. A amiga, confiante, extraordinária e inteligente, agradeço por ter sido sua aluna nesses 9 anos. Serei sempre grata, minha Mestre.
- ♥ Ao querido Professor Luiz Júnior, pelos ensinamentos, amizade, auxílio e consideração.
- ♥ Ao Professor Dr<sup>o</sup>. Edson, pela oportunidade de realizar o estágio à docência e cursar a disciplina de adsorção, por todo auxílio na pesquisa e consideração.
- ♥ A banca avaliadora, aos Professores Dr<sup>o</sup>. Edson Cavalcanti, Francisco Eroni, Romulo Ribeiro e Professora Dr<sup>a</sup>. Suely Moura, queridos mestres, que exercem com zelo a profissão de serem incentivadores e semeadores do saber.
- ♥ A minhas amigas Claudia e Karol, companheiras de tantas batalhas, obrigada pela amizade sincera, companheirismo e ajuda, pelas longas conversas e boas risadas.
- ♥ A meu amigo Heldeney, pela amizade, auxílio nas pesquisas, dedicação e incentivo nos estudos e para a vida.
- ♥ Ao Kelson, por sempre me auxiliar e pela palavra amiga.
- ♥ A Rejane, amiga querida, pelos momentos de laboratório e de vida, estará sempre em meu coração.

- ♥ A Rogério pela amizade nos últimos 12 anos e parceria de laboratório.
- ♥ A Maura e Priscila, a presença de vocês foi muito importante para mim, agradeço pela amizade e pelas contribuições.
- ♥ A Alan, pela amizade e carinho.
- ♥ A Valdivânia, pela amizade, auxílio e todo cuidado.
- ♥ A meus amigos do Laboratório 01: Marcel, Fernando, Ítalo, Larisse e Gian, agradeço a amizade e por toda ajuda.
- ♥ A meus amigos do Laboratório 02: Lucinaldo e Fran, pela amizade.
- ♥ Ao Renorbio, pela oportunidade de aprender.
- ♥ Ao Laboratório LIMAV por possibilitar o desenvolvimento desta pesquisa.
- ♥ Aos servidores técnicos: Heldeney, Edgar, Elton e Luciano pelas análises realizadas e auxílio nas pesquisas.
- ♥ Aos colaboradores: Kilson, Raimundo, Márcio e Domingos por toda ajuda.
- ♥ Ao Departamento de Engenharia de Materiais e de Química por contribuírem para minha formação profissional.
- ♥ A Capes e a Fapepi pelo fomento à pesquisa.
- ♥ E a todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, meu crescimento pessoal e profissional, agradeço.



## Resumo

Molibdatos e tungstatos são materiais investigados desde o século passado, as principais aplicações são nas áreas da química, engenharias, bioquímica, física e astronomia, atualmente, com aperfeiçoamento de métodos de obtenção e das propriedades vem se destacando a área biotecnológica com foco de desenvolvimento de novos materiais. Dentre esses compostos, molibdato de estrôncio ( $\text{SrMoO}_4$ ) é um material atraente para pesquisas devido suas propriedades químicas e excelente estabilidade, o que possibilita a inserção de íons dopantes a fim de melhorar as propriedades e ampliar as aplicações. Neste sentido, esta pesquisa objetivou a síntese, caracterização de molibdato de estrôncio puro e dopado com hólmio, mantendo o controle morfológico com o intuito de aplicar, pela primeira vez, os materiais na adsorção de corante azul de metileno e do fármaco doxazosina base. Os resultados revelam que o método solvotérmico possibilitou a formação de  $\text{SrMoO}_4$  e  $\text{SrMoO}_4:\text{Ho}$  sem presença de fases secundárias, cristalinos e o controle morfológico foi alcançado, no qual,  $\text{SrMoO}_4$  se organizou em forma de microesferas e  $\text{SrMoO}_4:\text{Ho}$  se organizou em forma de nanoesferas. Observou-se também a organização estrutural dos compostos, a análise por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia determinou a presença de todos os elementos de interesse e do íon dopante, indicando que ocorreu efetivamente a dopagem do material. A aplicação das micro/nanoesferas de  $\text{SrMoO}_4$  e  $\text{SrMoO}_4:\text{Ho}$  na adsorção do corante azul de metileno possibilitou determinar as melhores condições para utilização, no qual, a capacidade adsorptiva máxima de corante pelas microesferas foi de  $990,68 \text{ mg g}^{-1}$ , ocorrida em  $\text{pH} = 2$  com tempo de equilíbrio de 30 minutos e para  $\text{SrMoO}_4:\text{Ho}$  de  $435,60 \text{ mg g}^{-1}$ , ocorrida em  $\text{pH} = 3$  com tempo de equilíbrio de 420 minutos. O mecanismo envolvendo adsorvente-adsorbato ocorre por interações químicas. Por apresentar melhores resultados de adsorção, as microesferas de  $\text{SrMoO}_4$  foram aplicadas a 2 ciclos de reuso e mostraram excelente capacidade de remoção do corante azul de metileno. A aplicação dos materiais para adsorção do fármaco doxazosina base, indicou que as microesferas apresentaram capacidade de sorção máxima de aproximadamente  $150,62 \text{ mg g}^{-1}$ , ocorrida em  $\text{pH} = 2$  com tempo de equilíbrio dinâmico de 90 minutos, enquanto as nanoesferas apresentaram aproximadamente  $128,30 \text{ mg g}^{-1}$ , ocorrido em  $\text{pH} = 3$  com tempo de equilíbrio de 180 minutos. O mecanismo cinético de interação adsorvente-adsorbato ocorre também por interações químicas com formação de multicamadas e o calor de adsorção está envolvido no processo de interação. Logo, microesferas  $\text{SrMoO}_4$  e nanoesferas de  $\text{SrMoO}_4:\text{Ho}$  podem ser aplicadas em processos de sorção e remoção de moléculas de corantes e

fármacos presente em meio aquoso, sendo matrizes adsorventes promissoras para tratamento de águas residuais proveniente de efluentes industriais e domésticos, e assim, prevenir a contaminação do meio ambiente aquático.

**Palavras-Chave:** Molibdato; Sorção; Águas residuais; Meio Ambiente; Corante; Fármaco.

## Abstract

Molybdates and tungstates are materials investigated since the last century, the main applications are in the areas of chemistry, engineering, biochemistry, physics and astronomy, currently, with improvement of methods of obtaining and properties has been highlighting the biotechnology area with development strand of new materials. Among these compounds, strontium molybdate ( $\text{SrMoO}_4$ ) is an attractive material for research due to its chemical properties and excellent stability, which allows the insertion of dopant ions in order to improve the properties and to extend the applications. In this sense, this research aimed at the synthesis, characterization of pure strontium molybdate and doped with holmium, maintaining the morphological control in order to apply, for the first time, the materials in the adsorption of methylene blue dye and the drug doxazosin base. The results show that the solvothermal method allowed formation  $\text{SrMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4:\text{Ho}$  without the presence of secondary phases, crystalline and morphological control is achieved in which,  $\text{SrMoO}_4$  is organized in the form of microspheres and  $\text{SrMoO}_4:\text{Ho}$  is organized in the form of nanospheres. The other characterization techniques confirmed the structural organization of the compounds, the analysis by Dispersive Energy Spectroscopy determined the presence of all the elements of interest and the dopant ion, indicating that the doping of the material did occur. Other characterization techniques confirmed the structural organization of the compounds, spectroscopic analysis by X-ray Energy Dispersive determine the presence of all elements of interest and the dopant ion, indicating that there was effectively doping the material. The application of the  $\text{SrMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4:\text{Ho}$  micro/nanospheres in the adsorption of the methylene blue dye made it possible to determine the best conditions for use, the maximum adsorptive capacity of the dye by the microspheres was  $990,68 \text{ mg g}^{-1}$ , occurring at pH 2 with equilibrium time of 30 minutes and for  $\text{SrMoO}_4:\text{Ho}$  of  $435,60 \text{ mg g}^{-1}$ , occurring at pH 3 with time of equilibrium of 420 minutes. The mechanism involving adsorbent-adsorbate occurs by chemical interactions. Due to the better adsorption results, the  $\text{SrMoO}_4$  microspheres were applied at 2 cycles of reuse and showed excellent removal capacity of the methylene blue dye. The adsorption of doxazosin base adsorption materials indicated that the microspheres had a maximum sorption capacity of approximately  $150,62 \text{ mg g}^{-1}$ , occurring at pH 2 with a dynamic equilibrium time of 90 minutes, while the nanospheres showed approximately  $128,30 \text{ mg g}^{-1}$ , occurred at pH 3 with equilibration time of 180 minutes. The kinetic mechanism of adsorbent-adsorbate interaction also occurs by

chemical interactions with multilayer formation and the heat of adsorption is involved in the interaction process. Thus, SrMoO<sub>4</sub> microspheres and SrMoO<sub>4</sub>:Ho nanospheres can be applied in sorption and removal processes of dye and drug molecules present in aqueous medium, being promising adsorbent matrices for treatment of waste water from industrial and domestic effluents, and thus, to prevent and/or revitalize the contamination of the aquatic environment.

**Keywords:** Molybdate; Sorption; Wastewater; Environment; Dye; Drug.

## SUMÁRIO

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xiv</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xvii</b>
<b>Prefácio</b>	<b>18</b>
<b>Capítulo I - Origem e importância de Molibdatos e Tungstatos</b>	<b>20</b>
1. Os elementos químicos formadores de molibdatos e tungstatos	21
2. Origem dos Molibdatos e Tungstatos	22
3. As principais pesquisas de molibdatos e tungstatos na década de 1960	23
4. As principais pesquisas de molibdatos e tungstatos na década de 1970	25
5. As principais pesquisas de molibdatos e tungstatos na década de 1980	28
6. As principais pesquisas de molibdatos e tungstatos na década de 1990	30
7. Molibdatos e tungstatos em pesquisas atuais	31
8. Conclusão	34
9. Referências	35
<b>Capítulo II - Síntese e caracterização de micro/nanoesferas SrMoO<sub>4</sub> puro e SrMoO<sub>4</sub>:Ho</b>	<b>47</b>
<b>Resumo</b>	<b>48</b>
<b>Abstract</b>	<b>49</b>
<b>1.0. Introdução</b>	<b>50</b>
1.1. Métodos de obtenção de SrMoO <sub>4</sub>	50
1.2. Propriedades e aplicações de SrMoO <sub>4</sub>	52
1.3. Produções e inovações tecnológicas de SrMoO <sub>4</sub>	52
<b>2.0. Metodologia</b>	<b>54</b>
2.1. Síntese de microesferas de SrMoO <sub>4</sub>	54
2.2. Síntese de nanoesferas de SrMoO <sub>4</sub> :Ho	55
2.3. Caracterizações	55
2.3.1. Difração de Raios X (DRX)	55
2.3.2. Refinamento Rietveld	55
2.3.3. Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)	56
2.3.4. Espectroscopia de Espalhamento Raman com transformada de Fourier	56
2.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)	56

<b>3.0. Resultado e discussão</b>	<b>56</b>
3.1. Difração de Raios X	57
3.1.1. Difração de Raios X para o SrMoO <sub>4</sub> puro e SrMoO <sub>4</sub> :Ho	58
3.2. Refinamento Rietveld	61
3.3. Análise por Espectroscopia na região do Infravermelho (IV-TF)	65
3.4. Espectroscopia de Espalhamento Raman	67
3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)	69
<b>4.0. Conclusão</b>	<b>73</b>
<b>5.0. Referências</b>	<b>73</b>
<b>Capítulo III - Aplicação de microesferas de SrMoO<sub>4</sub> para adsorção do corante azul de metileno</b>	<b>84</b>
<b>Resumo</b>	<b>85</b>
<b>Abstract</b>	<b>86</b>
<b>1.0. Introdução</b>	<b>87</b>
<b>2.0 Metodologia</b>	<b>90</b>
2.1. Obtenção e caracterização das Microesferas de SrMoO <sub>4</sub> e nanoesferas de SrMoO <sub>4</sub> :Ho	90
2.2. Ponto de Carga Zero	90
2.3. Estudo de adsorção para o corante azul de metileno	91
2.3.1. Avaliação da capacidade adsortiva – Dosagem	91
2.3.2. Influência do pH	91
2.3.3. Estudo Cinético	92
2.3.4. Isotermas de adsorção: Estudo da concentração e temperatura	93
2.3.5. Dessorção e regeneração do adsorvente (SrMoO <sub>4</sub> )	96
<b>3.0 Resultados e discussão</b>	<b>97</b>
3.1. Caracterização das microesferas de SrMoO <sub>4</sub> e nanoesferas de SrMoO <sub>4</sub> :Ho	97
3.2. Ponto de carga zero	97
3.3. Estudo da dosagem: Determinação da massa do adsorvente	99
3.4. Efeito do pH na adsorção	101
3.5. Estudo Cinético	106
3.6. Isotermas de Adsorção: Estudo da concentração e temperatura	114
3.7. Dessorção e Regeneração de adsorvente	120

<b>4.0. Conclusão</b>	<b>122</b>
<b>5.0. Referências</b>	<b>122</b>
<b>Capítulo IV - Aplicação de microesferas de SrMoO<sub>4</sub> e nanoesferas de SrMoO<sub>4</sub> para adsorção do fármaco doxazosina base</b>	<b>136</b>
<b>Resumo</b>	<b>137</b>
<b>Abstract</b>	<b>138</b>
<b>1.0. Introdução</b>	<b>139</b>
<b>2.0. Metodologia</b>	<b>141</b>
2.1. Obtenção e caracterização das microesferas de SrMoO <sub>4</sub> e nanoesferas de SrMoO <sub>4</sub> :Ho	141
2.2. Ponto de Carga Zero	142
2.3. Purificação do fármaco Doxazosina	142
2.4. Estudo de adsorção para o corante o fármaco Doxazosina base	142
2.4.1. Avaliação da capacidade adsortiva – Dosagem	142
2.4.3. Influência do pH	143
2.4.4. Estudo Cinético	143
2.4.5. Isotermas de adsorção: Estudo da concentração e temperatura	145
<b>3.0 Resultados e discussão</b>	<b>146</b>
3.1. Caracterização das microesferas de SrMoO <sub>4</sub> e nanoesferas de SrMoO <sub>4</sub> :Ho	146
3.2. Estudo da dosagem: Determinação da massa do adsorvente	147
3.3. Efeito do pH na adsorção	148
3.4. Estudo do Tempo e cinética de adsorção	152
3.5. Isotermas de Adsorção: Estudo da concentração e temperatura	157
<b>4.0. Conclusão</b>	<b>162</b>
<b>6.0. Referências</b>	<b>163</b>
<b>Considerações Finais</b>	<b>174</b>
<b>Material Suplementar</b>	<b>176</b>

## Lista de Figuras

### Capítulo II - Síntese e caracterização de micro/nanoesferas SrMoO<sub>4</sub> puro e SrMoO<sub>4</sub>:Ho

- Figura 01 – Difratoograma do SrMoO<sub>4</sub> com identificação dos planos 58  
(JCPDs/ICDD n° 08-0482).
- Figura 02 – Comparação entre os compostos (a) SrMoO<sub>4</sub> puro e (b) SrMoO<sub>4</sub>:Ho 59  
(JCPDs/ICDD n° 08-0482).
- Figura 03– Refinamento Rietveld obtido a partir de dados de difração dos pós de 62  
SrMoO<sub>4</sub> e SrMoO<sub>4</sub> dopado com hólmio.
- Figura 04 – Representação das células unitárias de geometria tetragonal para os 65  
compostos SrMoO<sub>4</sub> puro e SrMoO<sub>4</sub>:Ho.
- Figura 05 – Espectros de Infravermelho para (a) SrMoO<sub>4</sub> puro e (b) SrMoO<sub>4</sub>:Ho 66
- Figura 06 – Espectros obtidos por Espectroscopia Raman, no qual, (a) SrMoO<sub>4</sub> 68  
puro e (b) SrMoO<sub>4</sub>:Ho.
- Figura 07 – Micrografia e Histograma das microesferas de SrMoO<sub>4</sub>. 69
- Figura 08 – Micrografia e Histograma das nanoesferas de SrMoO<sub>4</sub>:Ho. 71
- Figura 09 – Micrografia e análise da composição em três pontos da superfície das 72  
microesferas de SrMoO<sub>4</sub>.
- Figura 10 – Micrografia e análise da composição em três pontos da superfície das 72  
nanoesferas de SrMoO<sub>4</sub>:Ho.

### Capítulo III - Aplicação de microesferas de SrMoO<sub>4</sub> para adsorção do corante azul de metileno

- Figura 01- Estrutura do corante azul de metileno (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl). 88
- Figura 02 – Distribuição da carga superficial das microesferas de SrMoO<sub>4</sub> em 98  
ampla faixa de pH.
- Figura 03 – Distribuição da carga superficial das nanoesferas de SrMoO<sub>4</sub>:Ho em 98  
ampla faixa de pH.
- Figura 04 – Determinação da massa dos adsorventes: M-SrMoO<sub>4</sub> e N- 100  
SrMoO<sub>4</sub>:Ho para adsorção do corante azul de metileno.
- Figura 05 – Avaliação da capacidade adsortiva para M-SrMoO<sub>4</sub> e N-SrMoO<sub>4</sub>:Ho 102  
em diferentes pHs de solução do corante azul de metileno.



Figura 06 - Estrutura química do corante azul de metileno predominante em variação de pH (Fonte: Modelagem molecular utilizando programa MarvinSketch (versão 16.10.24)).	103
Figura 07 – Efeito do tempo de contato para as microesferas SrMoO <sub>4</sub> puro (adsorvente).	107
Figura 08 – Efeito do tempo de contato para N-SrMoO <sub>4</sub> :Ho (adsorvente).	108
Figura 09 – Eficiência de remoção do corante azul de metileno pelas matrizes: M-SrMoO <sub>4</sub> e N-SrMoO <sub>4</sub> :Ho.	109
Figura 10 – Ajuste linear para o modelo de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem e (c) difusão intrapartícula para a adsorção do corante azul de metileno pelas M-SrMoO <sub>4</sub> .	111
Figura 11 – Ajuste linear para o modelo de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem e (c) difusão intrapartícula para a adsorção do corante azul de metileno pelas N-SrMoO <sub>4</sub> :Ho	111
Figura 12 – Isotérmicas de adsorção para o corante azul de metileno em solução aquosa utilizando microesferas de SrMoO <sub>4</sub> como adsorvente sob influência da temperatura (298, 308 e 318 K).	115
Figura 13 – Isotérmicas de adsorção para o corante azul de metileno em solução aquosa utilizando nanoesferas de SrMoO <sub>4</sub> :Ho como adsorvente sob influência da temperatura (298, 308 e 318 K).	115
Figura 14 – Capacidade de dessorção das microesferas de SrMoO <sub>4</sub> adsorvidas pelo corante azul de metileno em função do pH. Imagem da coloração da água pós-processo de dessorção.	121
Figura 15 – Capacidade de adsorção do azul de metileno em microesferas de SrMoO <sub>4</sub> em dois ciclos (T = 298 K; concentração inicial de 100 mg L <sup>-1</sup> , pH = 2).	121

#### **Capítulo IV - Aplicação de microesferas de SrMoO<sub>4</sub> para adsorção e liberação de doxazosina**

Figura 01 – Determinação da massa dos adsorventes: microesferas de SrMoO <sub>4</sub> e nanoesferas de SrMoO <sub>4</sub> :Ho para adsorção do fármaco doxazosina base.	147
Figura 02 – Avaliação da capacidade adsortiva para M-SrMoO <sub>4</sub> e N-SrMoO <sub>4</sub> :Ho em faixa de pH específica do fármaco doxazosina base.	149
Figura 03 – Distribuição das microespécies da doxazosina base na faixa de pH (0 a 14) e representação das espécies.	150
Figura 04 – Determinação do tempo de equilíbrio para adsorção.	153

Figura 05 – Ajuste linear para o modelo de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) para a adsorção do fármaco doxazosina pelas microesferas de SrMoO<sub>4</sub>. **154**

Figura 06 – Ajuste linear para o modelo de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) para a adsorção do fármaco doxazosina pelas N-SrMoO<sub>4</sub>:Ho. **154**

Figura 07 – Isotérmicas de adsorção para o fármaco doxazosina base em solução aquosa utilizando M-SrMoO<sub>4</sub> como adsorvente sob influencia da temperatura (298, 308 e 318 K). **158**

Figura 08 – Isotérmicas de adsorção para o fármaco doxazosina base em solução aquosa utilizando N-SrMoO<sub>4</sub>:Ho como adsorvente sob influencia da temperatura (298, 308 e 318 K). **158**

## Lista de Tabelas

### **Capítulo II - Síntese e caracterização de micro/nanoesferas SrMoO<sub>4</sub> puro e SrMoO<sub>4</sub>:Ho**

Tabela 01: Resultado dos parâmetros de rede e coeficiente de confiabilidade dos refinamentos pelo método Rietveld para as amostras SrMoO<sub>4</sub> e SrMoO<sub>4</sub> dopado. **63**

Tabela 02 - Coordenadas atômicas (x, y e z) obtidas por refinamento Rietveld para SrMoO<sub>4</sub> e SrMoO<sub>4</sub> dopado com hólmio. **64**

Tabela 03 – Tipos de vibrações existentes nos compostos SrMoO<sub>4</sub> e SrMoO<sub>4</sub>:Ho **68**

### **Capítulo III - Aplicação de microesferas de SrMoO<sub>4</sub> para adsorção do corante azul de metileno.**

Tabela 01 – Tempo de equilíbrio de adsorção para o azul de metileno em diferentes adsorventes. **107**

Tabela 02 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir de modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para adsorção do azul de metileno pelas M-SrMoO<sub>4</sub> e N-SrMoO<sub>4</sub>:Ho. **112**

Tabela 03 - Coeficientes de correlação linear para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. **117**

### **Capítulo IV - Aplicação de microesferas de SrMoO<sub>4</sub> para adsorção e liberação de doxazosina**

Tabela 01 – Distribuição percentual das microespécies do fármaco doxazosina base em faixa de pH de 1 a 3. **151**

Tabela 02 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir de modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para adsorção do fármaco doxazosina base por M-SrMoO<sub>4</sub> e N-SrMoO<sub>4</sub>:Ho. **155**

Tabela 03 - Coeficientes de correlação linear para os modelos de Langmuir e Freundlich. **160**

## PREFÁCIO

Escrever é uma tarefa árdua, principalmente quando se está relatando algo inédito, pois aquilo que será exposto deve ir além dos conhecimentos básicos. Escrever, logo, é uma oportunidade para organizar ideias, formular hipóteses, relacionar áreas da ciência e interagir a teoria à prática. Sobre isso, espera-se, no futuro próximo, que profissionais estejam mais capacitados para a multidisciplinaridade que a ciência exige, através da formação pessoal e da capacidade de entender e traduzir de forma eficiente e clara a correlação entre as áreas da ciência.

Para este trabalho, tudo se iniciou por uma proposta de projeto, em seguida o desenvolvimento de uma pesquisa, erros e acertos estavam pelo caminho, várias horas investidas nas interpretações dos resultados para fundamentar e sustentar a ideia e o objetivo da pesquisa. Até que, o longo percurso possibilitou o fortalecimento das hipóteses e a fundamentação para defender uma Tese. Desta forma, esta Tese se trata de uma nova proposta para o campo da Biotecnologia, alicerçada através da Química Inorgânica e da Engenharia de Materiais.

A tese foi dividida em quatro capítulos que compreendem a fundamentação teoria, a produção e a aplicação dos materiais.

No primeiro capítulo, são descritos historicamente os avanços na pesquisa de molibdatos e tungstos, materiais que exibem excelentes estabilidade e propriedades químicas que proporcionam aplicação na área multidisciplinar. O capítulo revela algumas das principais pesquisas destes materiais a partir do ano 1800 até os dias atuais, evidenciando os avanços de cada época e as principais áreas de ciência. A exploração foi fundamentada em artigos disponibilizados no serviço de indexação de publicações científicas, *Web of Science*, base escolhida devido contemplar com maior abrangência trabalhos sobre molibdatos e tungstos.

O segundo capítulo, descreve a importância do molibdato de estrôncio ( $\text{SrMoO}_4$ ), suas principais aplicações científicas e tecnológicas, sendo iniciado o desenvolvimento da proposta deste trabalho, através da obtenção dos materiais puro e dopado com hólmio, morfologicamente controlados, por uso de surfactante, através do método hidrotérmico convencional, em seguida os materiais foram caracterizados a fim de avaliar as propriedades e avaliar possíveis aplicações.

No capítulo três, destaca-se a aplicação de  $\text{SrMoO}_4$  puro e dopado com hólmio, morfologicamente controlados, no processo de sorção de corante azul de metileno, o estudo abordou influência da dose do adsorvente, efeito do pH, estudo cinético, efeito da concentração e temperatura, além da reciclagem do adsorvente e reuso.

O capítulo quatro descreve a aplicação  $\text{SrMoO}_4$  e  $\text{SrMoO}_4:\text{Ho}$  com morfologia específica, a fim de determinar a capacidade de sorção, e estimar o potencial dos materiais como adsorvente de fármacos, sendo estudado os efeitos de dosagem, pH, tempo de contato, concentração e temperatura, além dos estudos cinéticos e avaliação da natureza do processo adsorptivo.

Por fim, a conclusão deste trabalho, no qual, correlaciona os objetivos propostos com os resultados encontrados. Desta forma, os materiais foram investigados com o intuito de obter adsorventes capazes de remover moléculas de corante e fármacos do meio aquoso visando auxiliar processos de remoção de substâncias contaminantes de efluentes industriais e assim contribuir para a preservação e/ou revitalização do meio ambiente aquático.

# **Capitulo I**

## **Origem e importância de Molibdatos e Tungstatos**

## Origem e importância de Molibdatos e Tungstatos

Este Capítulo representa uma visão geral de molibdatos e tungstatos a partir do ano de 1800 até os dias atuais, tendo como objetivo explicar sobre a origem e importância, descrevendo os métodos de obtenção que possibilitaram a formação dos compostos em laboratórios, relatando as propriedades e aplicações nas diversas áreas que compõem a ciência.

### 1. Os elementos químicos formadores de molibdatos e tungstatos

Os elementos químicos molibdênio (Mo) e tungstênio (W) são oligoelementos usados por quase todas as formas de vida. Uma vez que os átomos Mo e W compartilham várias características químicas semelhantes, são amplamente investigados devido à importância para os mecanismos que compreende seres aeróbicos e anaeróbicos, e estão presentes em quase 50 enzimas que são diretamente relacionadas a saúde e ecologia (Smedley; Kinniburgh, 2017; Majumdar; Sarkar, 2011).

No meio biológico, tungstênio é o elemento químico mais semelhante ao molibdênio, sendo o antagonista mais conhecido e o único elemento capaz de produzir deficiência de molibdênio em animais, pois impede a incorporação de Mo em xantina oxidase e sulfito oxidase, enzimas importantes para o catabolismo e geração do trifosfato de adenosina (ATP) em alguns seres vivos (Cardin; Mason, 1976).

As abordagens químicas para estes elementos são biomiméticas, no qual, viabilizam arranjos coordenados com o átomo central (Mo ou W). No meio celular, os elementos químicos interagem na forma de oxiânions solúveis após a polimerização,  $\text{MoO}_4^{2-}$  e  $\text{WO}_4^{2-}$  e atuam em sistemas específicos para transporte de adenosina trifosfato (ATP) (Otrelo-Cardoso, et al. 2014; Kazakov, et al. 2013).

Nos últimos anos, pesquisas originadas a partir de interações com outros elementos químicos nas áreas da química, materiais, engenharias, física e astronomia promoveram a formação de novos materiais estáveis e com funcionalidade diferenciadas, os molibdatos ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) e tungstatos ( $\text{WO}_4^{2-}$ ), compostos que possibilitaram o avanço científico e tecnológico de materiais eletrônicos, óticos, condutores, catalizadores e outros.

## 2. Origem dos Molibdatos e Tungstatos

A origem desses compostos é relatada em diversas pesquisas (King, et al. 1972; Colson, 1992), Rubin & Ma (2017) descrevem a existência de molibdatos e tungstatos em meteoritos que atingiram a Terra e a Lua (pequenos meteoritos trazidos a bordo da espaçonave Apollo), sugerindo que a origem e formação destes compostos em corpos celestes são relacionados as interações físicas e químicas que envolvem a condensação, cristalização, fusões, exsolução durante resfriamento, reprocessamento de materiais amorfos, metamorfismo térmico, alterações aquosas e hidrotérmicas, choques metamórficos, aquecimento solar, passagem atmosféricas e meteorização terrestre.

De acordo com a pesquisa realizada por Smedley & Kinniburgh (2017) os elementos químicos molibdênio (Mo) e tungstênio (W) não são encontrados na natureza na forma elementar, a sua existência e disponibilidade estão relacionadas a formação de novos compostos, como o caso dos óxidos. A investigação descreve que os molibdatos e tungstatos são encontrados na natureza nos oceanos, sendo o molibdênio o metal de transição mais abundante na água do mar ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ), com baixa reatividade devido sua forma de oxianions,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Outras fontes de molibdatos e tungstatos de ocorrência natural incluem água doce, rochas, minérios submetidos a desgastes e lençóis freáticos.

Com o avanço da ciência, pesquisadores buscaram elucidar os processos de obtenção e formação de molibdatos e tungstatos, os primeiros relatos disponibilizado nos buscadores de documentos científicos descrevem molibdatos e tungstatos de sódio, cromo e terras raras (Hitchcock, 1895; Smith; Dieck, 1893; Williams, 1877) com o passar do tempo, surgiram pesquisas mais específicas com a finalidade de compreender os arranjos atômicos, formação dos compostos e organização estrutural (Junius, 1905; Miller; Frank, 1903; Longstaff, 1900).

No início do século XX, vários documentos descrevem pesquisas com o foco no rendimento de molibdatos e tungstatos de amônio ( $\text{NH}_4\text{MoO}_4$ ), fatores como concentração dos reagentes, pressão e temperatura foram as primeiras condições descritas que influenciavam a formação dos compostos (Krause; Krauskopf, 1925). Os estudos iniciais das propriedades físico-químicas foram investigadas através da precipitação de molibdatos (Britton; German, 1934;1931). Venkateswaran (1938) relata que a partir da caracterização pela técnica de Espectroscopia Raman foram capazes de compreender as estruturas tetraédricas pertencentes aos íons molibdato, tungstato, cromato e iodato, dados obtidos a partir das distorções dos átomos nos cristais.



O interesse científico sobre pesquisas a respeito de molibdatos e tungstatos, os métodos de obtenção são relatados desde os primeiros documentos científicos disponibilizados em meio digital, Dunning & Megaw (1946) expõem condições experimentais para obtenção de tungstato de cálcio através de altas temperaturas de processamento e caracterizados por Raios X a fim de investigar as propriedades fluorescentes.

Estudos iniciais sobre as propriedades fluorescentes de molibdatos e tungstatos são reportados por Fonda (1944) e Kröger (1947), nos quais, descrevem a fluorescência como dependente da concentração do cátion formador de rede e das alterações cristalinas. Para Botden & Kröger (1949), molibdatos e tungstatos de metais alcalinos terrosos quando ativados com elemento químico samário (Sm) apresentam fluorescência em diferentes bandas e podem ser relacionadas aos grupos oxianions e a presença do cátion trivalente, os autores descrevem que a inserção do samário produz aumento da atividade fluorescente, devido a transferência de energia dos oxianions para os cátions trivalentes.

Com a crescente pesquisa em molibdatos e tungstatos, a partir da década de 1950 os pesquisadores compreendiam a origem, condições de obtenção e algumas técnicas de caracterização, os avanços tecnológicos da época possibilitaram o estudo de propriedades e as primeiras aplicações destes materiais. Robertson (1951), setenta anos depois dos antecedentes documentos a respeito desses materiais, descreve estudo comparativo de inibição da corrosão do ferro através dos molibdatos e tungstatos, o autor verificou que ambos são inibidores eficientes e não promovem a oxidação dos íons de ferro, concluindo que os inibidores são eficientes e não oxidantes, sugerindo assim, que poderiam ser aplicados em sistemas galvânicos ou orgânicos, no qual, materiais como cromato ou nitrito não poderiam ser utilizados devido caráter oxidantes destes.

Outras pesquisas com a finalidade de comparar o comportamento de molibdatos e tungstatos em diversas áreas foram realizadas, Takahashi & Nason (1957), Keeler & Varner (1957) relatam estudo comparativo da inibição da assimilação de nitrito, dependência dos materiais para a fixação do gás nitrogênio em espécies de bactérias, Brown & McCallum (1963) expõem a formação de complexos orgânicos contendo molibdatos e tungstatos.

### **3. As principais pesquisas de molibdatos e tungstatos na década de 1960**

Progressivamente estudos firmados em elucidar a estrutura, propriedades e aplicações dos molibdatos e tungstatos ganharam maior notoriedade científica com o

avanço das ciências. Pesquisadores utilizando a técnica de Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho desenvolveram um método que permitiu a identificação isolada e em forma de misturas dos grupos oxianions do molibdato e tungstato, a técnica consistia em utilizar discos de KBr e as bandas obtidas eram referentes a região infravermelho próximo (Magee, et al. 1964).

Estruturas monocristalinas de molibdato e tungstato de metal alcalino terroso da família da scheelita foram investigadas por técnicas espectroscópicas comprovando a existência de oito modos vibracionais na Espectroscopia na região do Infravermelho, bem como, a presença de 13 modos na Espectroscopia Raman e três modos inativos, os dados obtidos concluíram que as vibrações são relacionadas ao octaédrico do metal e os grupos  $\text{MoO}_4$  e  $\text{WO}_4$  (Barker Jr., 1964).

Porto & Scott (1967) investigaram molibdatos e tungstatos de cálcio e estrôncio, pela Espectroscopia Raman e concluíram que todas as vibrações previstas teoricamente foram observadas e atribuídas as vibrações internas para os oxianions  $\text{MoO}_4^{2-}$  e  $\text{WO}_4^{2-}$  e vibrações externas atribuídas as ligações existentes entre os cátions bivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ ) e os átomos de oxigênio. Neste sentido, a utilização da técnica foi inovadora para a época, a identificação das bandas no espectro de Infravermelho e Raman revolucionaram as caracterizações de diversos molibdatos e tungstatos, compreendendo o comportamento dos oxianions, atualmente as técnicas ainda são utilizadas para identificar possíveis vibrações referentes aos grupos.

As propriedades magnéticas de tungstatos e molibdatos de diversos metais, por exemplo, cromo, níquel e cobalto foram investigados durante a década de 1960 (Uitert, et al. 1964; Doyle, et al. 1966). Pesquisa realizada com 19 molibdatos e 18 tungstatos, caracterizados por Difração de Raios X e Espectroscopia na Região do Infravermelho, possibilitou a identificação de espectros de Infravermelho para cada substância, na região do infravermelho médio ( $4000$  a  $250 \text{ cm}^{-1}$ ), os dados foram descritos considerando a simetria dos grupos oxianions (Clark, Doyle, 1966).

Com o avanço nas pesquisas e conseqüentemente da notoriedade desses materiais, estudos *in vitro* e *in vivo* foram realizados a fim de compreender o comportamento de molibdatos e tungstatos no meio biológico, bem como, ação citotóxica. A ciência avaliou as interações desses materiais com enzimas e aspirina por meio de ensaios *in vitro* em coelhos utilizando a técnica de gasometria, no qual, concluiu-se que molibdato de sódio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) não altera a ação enzimática e não inibi o fármaco, no entanto, o tungstato do metal ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) tem ação inibitória da interação entre enzimas e a aspirina

(Chanh, 1965(a),1965(b)). Outros testes toxicológicos foram realizados para comparar a toxicidade de molibdato e tungstato de sódio na enzima colinesterase específica (butirilcolinesterase) (Chanh, 1966), em mamíferos como camundongos (Chanh, 1965), gatos (Chanh(a), 1967) e cachorros (Caujolle; Chanh, 1967), em aves como pombos e galinhas (Chanh; Chanvatt, 1967).

Estudo realizado em cabras considerou a ingestão de doses de até 6 gramas de molibdato ou tungstato de sódio, no qual, avaliou a quantificação da enzima xantina oxidase do leite de cabra, responsável pela formação de espécies reativas de oxigênio, o estudo observou que a ingestão provocou a diminuição da quantidade da enzima e que o molibdato não altera a concentração de riboflavina, composto que auxilia na formação de lipídeos, proteínas e carboidratos (Owen; Proudfoot, 1968).

No ano de 1967, os compostos  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$  e  $\text{SrWO}_4$  foram caracterizados por Espectroscopia Raman pela primeira vez, os modos vibracionais internos foram descritos como pertencentes aos clusters de tungstato e molibdato, e os modos externos como resultante das vibrações dos cátions que se ligam aos oxianions (Porto, et al. 1967).

As propriedades físico-químicas, tais como, viscosidade, pontos de fusão e ebulição além de avaliações potenciométricas e condutimétricas foram avaliadas para os compostos, tungstato de sódio e molibdato de sódio submetidos a reação com ácido tartárico para formação de complexos bioinorgânicos, outros metais como, prata, mercúrio, cobre, cádmio, zinco, bário, estrôncio, chumbo, cobalto e níquel também foram testados para formação de óxidos complexados e investigadas as propriedades físicas e químicas (Krishnaiah, 1968). Ainda durante a década de 1960, molibdato e tungstato de cálcio foram caracterizados por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica, visando detectar espécies paramagnéticas (Edwards, et al. 1968). Estudos espectrométricos de massa foram realizados com molibdato e tungstato de bário a fim de compreender o processo de dissociação e evaporação dos óxidos (Pupp, et al. 1969). Outros molibdatos e tungstatos também foram investigados quanto as fases de vapor de equilíbrio, no caso, compostos de lítio e sódio (Yamdagni, et al. 1970).

#### **4. As principais pesquisas de molibdatos e tungstatos na década de 1970**

A primeira etapa para compreender o conceito de catálise organometálica macromolecular foi realizada através de estudo cinético da atividade catalítica dos íons de tungstato, molibdato e vanadato a pH 5, a pesquisa objetivou selecionar o catalizador mais eficaz para conversão de ácido maleico ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ) em ácido cis-epoxi butanodióico

(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>) utilizando peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), sendo o catalizador formado por tungstato o mais eficiente (Allan; Neogi; 1970).

Molibdato e tungstato de mercúrio foram sintetizados pela primeira vez na década de 1970, ambos os cristais apresentam coloração amarela, eram semicondutores e isoestruturais (Sleight; Licis, 1971). A síntese de molibdato, tungstato, arseniato, hidróxido e antimonato de cromo (III) foi realizada a fim de comparar permutas iônicas, observou-se que os compostos são insolúveis em água, o tungstato de cromo apresenta maior estabilidade química e o molibdato de cromo exibe propriedade específica em separar (isolar) cátions de chumbo (Pb<sup>2+</sup>) de diversos íons metálicos (Qureshi, et al. 1972). Molibdato e tungstato de mercúrio foram obtidos a fim de compreender a luminescência destes, o estudo possibilitou identificar emissão laranja para o HgMoO<sub>4</sub> e emissão azul-verde para o HgWO<sub>4</sub> (Blasse; Heuvel, 1974).

Molibdato e tungstato de chumbo foram investigados quanto a dependência da temperatura no decaimento da luminescência, o estudo foi uma tentativa de identificar a natureza dos centros emissores desconhecidos. Constatou-se que a intensidade de emissão luminescente não decaía de forma exponencial, no entanto, podia ser compreendida através da soma de duas exponenciais, no qual, o tempo de decaimento entre as linhas exponenciais foi estimado em mais de 10% e que a analogia do comportamento, dependente da temperatura de decaimento em ambos os compostos, foi considerada impressionante (Loo; Wolterink, 1974; Loo, 1975).

Defeitos pontuais, na forma de vacâncias de cátions, foram desenvolvidos em tungstato e molibdato de chumbo e lítio, a finalidade consistia em avaliar a atuação destes como catalizadores em diversas reações, dando ênfase a oxidação e amonização oxidativa de olefinas. O estudo considerou a formação de defeitos através da inserção de átomos de lítio, sódio e prata e concluiu que houve aumento significativo na atividade catalítica à medida que os defeitos eram introduzidos, no entanto, a atividade e a seletividade não eram altas (Aykan, et al. 1974).

Relatos da cristalização do molibdato e tungstato de bário foram evidenciados através de soluções supersaturadas e resfriamento contínuo, o estudo observou que as condições metodológicas, como o tempo e a taxa de resfriamento foram primordiais para converter o excesso de soluto dissolvido em cristais dos compostos (Packter; Roy, 1974). O estudo sobre a termoquímica desses compostos foi considerado de interesse pois estes, podem se formar em pinos de bombas de combustível devido a interação com diversos óxidos resultantes de produtos de fissão. A pesquisa descreve a entalpia de formação

( $\Delta H_f^\circ$ ) do molibdato de bário ( $\text{BaMoO}_4$ ) a 298 K,  $\Delta H_f^\circ$  de  $-369,41 \pm 0,46 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Com base na solubilidade e dados termodinâmicos do composto, a entropia padrão determinada foi de  $7,0 \pm 2,4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e a energia padrão de Gibbs para o oxianion foi deduzida, sendo  $-199,82 \pm 0,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  (O'hare, 1974).

A primeira investigação sobre o comportamento dos oxianions em solução foi verificada, o íon tungstato forma ligações mais fortes com a água do que o íon molibdato, no entanto, nos cristais de molibdato e tungstato de sódio o oposto é observado, podendo ser compreendido com base nas mudanças estruturais que acompanham a formação dos cristais (Chuvaev, et al. 1974).

A inserção de outros átomos na rede cristalina de molibdatos e tungstatos foi inicialmente estudada a partir de 1970, o intuito era avaliar as alterações nas propriedades e aplicações, por exemplo, a luminescência do molibdato e tungstato de cálcio puros e com inserção de átomos de mercúrio foram investigadas naquela época, no qual, observou-se que a presença dos cátions influencia a luminescência do tungstato de cálcio puro devido a transferência eficiente de energia dos grupos da rede hospedeira para o centro emissor, constituído por grupo tungstato com um íon mercúrio vizinho. A luminescência do molibdato de cálcio com a presença de Hg não difere fortemente da existente no molibdato puro, isso foi explicado devido à ausência de transferência eficiente de energia (Blasse, 1975).

Sleight, et al. (1975) avaliaram o comportamento ferroelétrico de molibdato e tungstato de tálio através da influência da temperatura, no estudo, a temperatura de Curie possibilitou determinar transições que alteram o magnetismo permanente para magnetismo induzido, concluiu-se que a temperatura da transição magnética para o molibdato é  $38 \text{ }^\circ\text{C}$  e para o tungstato de  $11 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Em 1976, uma pesquisa realizada com molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4\text{MoO}_7)$ ) e tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) injetados intravenosamente com a finalidade de investigar afinidade tumoral dos radioisótopos de molibdênio e tungstênio. O estudo foi realizado em ratos transplantados subcutaneamente com sarcoma de Yoshida (utilizado para investigação da caquexia do câncer). A pesquisa descreve que os compostos não tiveram afinidade com o tumor maligno e 75% de  $\text{NH}_4\text{MoO}_7$  e  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  são excretados na urina após 03 horas da aplicação (Ando, et al. 1976).

Diversos ânions como, cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), fluoreto ( $\text{F}^-$ ), brometo ( $\text{Br}^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), iodato ( $\text{IO}_3^-$ ), cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) e entre outros, foram testados como inibidores da ação enzimática de bactéria Gram-

negativa isolada de esgotos oriundo de efluentes de obras, os resultados indicam que os íons molibdato e tungstato são os inibidores mais poderosos da ação enzimática (Flint; Hopton, 1976).

Pesquisa realizada por Cape et al. (1976) com base nos pontos de simetria e teoria de grupos, identificou os modos vibracionais ativos no Raman para a estrutura tetraédrica de vários molibdatos e tungstatos. As propriedades de luminescência de compostos formados por molibdatos e tungstatos de cálcio e cádmio em função da temperatura e pressão foram investigados, análises de pico de energia, formato do pico, assimetria, tempo de vida luminescente e intensidade foram descritas e determinadas por mecânica quântica (Tyner; Drickamer, 1977). Investigação semelhante foi realizada por Groenink et al. (1979), que avaliou atividade luminescente do  $\text{CaMoO}_4$  e  $\text{CaWO}_4$ .

## **5. As principais pesquisas de molibdatos e tungstatos na década de 1980**

Início da década de 1980, as pesquisas com molibdatos e tungstatos ganharam maior notoriedade na bioquímica, medicina e química, por exemplo, o efeito do  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  no receptor da progesterona de aves foi estudado a fim de avaliar o efeito do material ao organismo, a pesquisa descreve que a ativação inibitória ocorreu a 23 °C e pode ser facilmente revertida através da dialise, o estudo conclui que o  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  pode ser empregado no processo de ativação de receptores de esteroides (Nishigori; Toft, 1980).

Pesquisas com  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  foram realizadas a fim de identificar a relação destes materiais com a variação da cor dos olhos, bem como, as interações com aldeído oxidase e xantina desidrogenase em *Drosophila melanogaster*, a administração é relatada como procedimento de rastreamento de alelos, os dados indicam que o uso de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  resultou no aumento de frequências de moscas de olhos castanhos (Bentley, et al. 1981).

O avanço nas áreas da química e da física são relacionados ao estudo das propriedades luminescentes de molibdatos e tungstatos,  $\text{PbMoO}_4$  e  $\text{PbWO}_4$  foram investigados quanto atividade luminescente, observou-se que o tungstato apresenta maiores emissões que o molibdato. As emissões com maior comprimento de onda são atribuídas as transições que ocorrem nos tetraedros dos grupos molibdato e tungstato, sem a presença de um oxigênio,  $\text{MoO}_3$  e  $\text{WO}_3$  (Groenink; Blasse, 1980). Os compostos  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  e  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  foram investigados quanto a atividade luminescente (Lammers; Blasse, 1981). O estudo sobre a formação do composto duplo:  $\text{CsLiMoO}_4$  (molibdato de céσιο e lítio),  $\text{CsLiWO}_4$  (tungstato de céσιο e lítio) e  $\text{RbLiMoO}_4$  (molibdato

de rubídio e lítio) foi realizado a fim de compreender a atividade ferroelétrica (Aleksandrov, et al. 1981).

Molibdatos e tungstatos de elementos transurânicos foram sintetizados por reação do estado sólido, os elementos utilizados foram plutônio (Pu) e amerício (Am). As formulas dos compostos foram determinadas como,  $Tu_2MO_6$  ou  $Tu_2(MO_4)_3$  com (Tu = Pu, Am; M = Mo, W), a pesquisa possibilitou a identificação de sete novos óxidos ternários apresentando dados relacionados a família das scheelita com estrutura tetragonal (Tabuteau, et al. 1982).

A análise do isomorfismo estrutural foi realizada em superestruturas de  $K_2MoO_4$ ,  $K_2WO_4$  e  $Rb_2WO_4$ , no qual, os dados descrevem simetria ortorrômbica em vez da simetria hexagonal reportada pela literatura da época, assim relatam, que as condições de obtenção influenciam na estrutura dos compostos (Tuinstra; Van Den Berg, 1983).

Um estudo considerando a eletroquímica foi aplicado com íons de tungstato e molibdato oriundos do  $Na_2MO_4$  (M = W ou Mo) com a intenção de compreender o comportamento redox dos oxiânions, os resultados demonstraram que, para ambos os íons ( $WO_4^{2-}$  e  $MoO_4^{2-}$ ) os processos são de oxidação e correspondem a cada uma das reações de redução (Hellstrom, 1983).

Pesquisas realizadas por Blasse et al. (1983(a);1983(b)) descrevem a avaliação das propriedades luminescentes relacionadas a mistura de óxidos, compostos, tais como,  $LaWO_4Cl$  (clorotungstato de lantânio) e  $La_3WO_6Cl_3$  (triclortungstato de trilantânio), bem como, os molibdatos desses compostos, quando misturados aos íons de  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Cs^{3+}$  e  $Bi^{3+}$ , apresentam deslocamentos de Stokes e transferência de energia, gerando entendimento sobre os orbitais moleculares destes compostos. A exploração dessa relação foi relevante para a compreensão da estrutura e família dos molibdatos e tungstatos de terras raras.

A utilização de molibdatos e tungstatos como sistemas revestidores e anticorrosivos foi investigada inicialmente por Ogura & Ohama (1984), os pesquisadores avaliaram a resistência dos materiais a corrosão localizada, esta que forma pequenos poros (pequenos “poços” ou orifícios) na superfície de metais. A pesquisa utilizou placas de ferro e os resultados descrevem que o molibdato aumenta a resistência a formação dos poros, o que foi atribuído a capacidade do polimolibdato de adsorver ou precipitar como um sal, ao contrário do tungstato que não apresentou efeito positivo na resistência a corrosão.

Tungstato de ferro III,  $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ , foi obtido pela primeira vez em 1985, apresentando estrutura muito semelhante ao  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , com volume de célula unitária cerca de 1,5% maior. O Tungstato férrico foi testado como catalisador para a oxidação seletiva do metanol e apresentou reação predominante de desidratação do metanol em éter dimetílico, enquanto com o molibdato há oxidação do metanol em formaldeído (Harrison, et al. 1985).

Neste período, materiais como, molibdato e tungstato de prata foram sintetizados a fim de avaliar a performance como materiais catódicos para células térmicas (McManis, et al. 1985), também foi relatado a síntese de scheelita de  $\text{CaWO}_4$  e powelita de  $\text{CaMoO}_4$  por reações de deslocamento (Bayer; Wiedemann, 1988), os compostos  $\text{AEuW}_2\text{O}_5$  e  $\text{AEuMo}_2\text{O}_5$  ( $A = \text{íons de metais alcalino}$ ) foram analisados quanto atividade luminescente (Van Vliet, et al. 1988), aspectos físico-químicos da síntese de duplo molibdato e duplo tungstato foram investigados, os compostos  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  e  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  dopados com o terra rara neodímio (Nd) foram sintetizados pelo método Czochralski, no qual, são analisadas as características de absorção e luminescência (Kaminskii, et al. 1989).

Logo, diversos molibdatos e tungstatos foram obtidos com o propósito de explorar a natureza destes compostos, bem como, relatar avanços na metodologia, caracterizações, na investigação das propriedades e de aplicações em diversas áreas.

## **6. As principais pesquisas de molibdatos e tungstatos na década de 1990**

Neste período, as primeiras pesquisas que envolviam a degradação de substâncias com base nos oxianions foram desenvolvidas, por exemplo, os óxidos  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  foram fontes dos oxianions molibdato e tungstato para compreensão da formação de complexos com a doxiciclina e por seguinte a degradação do fármaco (Jelkic-Stankov; Malesev, 1991).

Grandes cristais livres de  $\text{KTiOPO}_4$ ,  $\text{RbTiOPO}_4$ ,  $\text{KTiOAsO}_4$  e  $\text{RbTiOAsO}_4$  foram desenvolvidos a partir dos fluxos de tungstato e molibdato (Cheng, et al. 1991), os resultados indicaram que os compostos apresentam melhor cinética de dissolução quando em contato com os oxianions, e concluem que a compreensão sobre os compostos torna mais versátil a utilização de molibdato e tungstato para o crescimento de cristais isomorfos. Sécheresse, et al (1991), demonstraram que a reação entre  $[\text{MS}_4]^{2-}$  ( $M = \text{Mo ou W}$ ) com  $\text{CuCl}$  utilizando o diclorometano ou acetonitrila como meio, pode fornecer um novo conjunto de compostos bimetálicos isolado com várias geometrias.



Estudos utilizando hepatócitos (células do fígado) de ratos demonstraram que tanto o molibdato como o tungstato inativam a glicogênio sintase e ativam o glicogênio fosforilase, por um mecanismo independente do íon  $\text{Ca}^{2+}$ , s resultados descrevem que o molibdato e tungstato atuam no metabolismo da glicose (Fillat, et al. 1992).

Li, et al (1993) realizou estudos de decomposição térmica do molibdato de amônio e tungstato, utilizando das técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e espectroscopia de emissão infravermelho (FT-IR). Demonstrando que tanto o molibdato como tungstato, possuem duas etapas de decomposição em 230 e 330 graus respectivamente. A pesquisa conclui que a Espectroscopia de emissão de Infravermelho é uma técnica potencialmente útil para a caracterização de catalizadores como os oxianions.

Em 1994, Mikkonen e colaboradores utilizaram solos finlandeses como o objetivo de realizar adsorção do molibdato e tungstato. Tal experimento revelou que a adsorção do molibdato ocorreu nas primeiras 3 horas, enquanto o tungstato apresentou um processo mais lento. Além destes resultados pode-se comprovar a dessorção de fosforo no solo em estudo (Mikkonem, et al. 1994).

Augsbueger & Pedregosa (1995) revelaram uma nova atribuição proposta para as vibrações dos íons  $\text{MoO}_4^{2-}$  e  $\text{WO}_4^{2-}$  em redes condensadas com o tório (Th). Os espectros de infravermelho e Raman do  $\alpha\text{-Th}(\text{MoO}_4)_2$  e do  $\alpha\text{-Th}(\text{WO}_4)_2$  foram analisados e verificou a ocorrência de dois tipos de poliedros e de cátions Th, que não resulta em acoplamento, permitindo uma atribuição mais confiável dos modos internos dos tetraedros (Augsbueger & Pedregosa 1995).

Bapu, et al. (1997) realizaram estudos dos efeitos dos íons molibdato e tungstato adicionados ao banho de zinco, onde relataram consideráveis melhorias das propriedades do zinco. Um eletrólito misto de cloreto de zinco contendo esses íons, não têm praticamente nenhum efeito sobre a eficiência atual da deposição de zinco, enquanto que foi observada uma melhoria na resistência à corrosão com uso de molibdatos e tungstatos.

## **7. Molibdatos e tungstatos em pesquisas atuais**

A partir do ano 2000 foi possível observar um aumento considerável no número de publicações referente aos molibdatos e tungstato, como o trabalho realizado por Lopatin, et al. (2000), onde é realizado a sublimação do molibdato de rubídio e do tungstato a fim de se estudar as entalpias de sublimação e de formação padrão, que foram

calculadas utilizando a Espectroscopia de Massa a alta temperatura para  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{Rb}_2\text{WO}_4$  gasosos.

O primeiro relato de processo adsorptivo que envolve molibdatos e tungstatos foi descrito por Vissenberg, et al. (2000), no qual, investigaram os oxianions provenientes de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  e  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , os compostos foram adsorvidos na superfície de óxidos, tais como,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e os autores concluíram que o tungstato são adsorvidos reversivelmente por interação eletrostática com grupos OH protonados e irreversivelmente por reação com grupos neutros e ácidos, os ânions de molibdato são adsorvidos em sítios insaturados e apresentam interações do tipo irreversível em meio básico, quando interagem com grupos OH protonado apresentam processo reversível por interação eletrostática, logo relatam que as interações dos oxianions são diferentes e variam de acordo com o substrato (adsorvente).

No trabalho realizado por Amin, et al. (2001), foi estudado os equilíbrios da complexação entre norfloxacin, ciprofloxacina e ofloxacina com tungstato, molibdato e vanadato por métodos condutimétricos, potenciométricos e espectrofotométricos. Também foi possível observar que o método proposto foi aplicado com sucesso na determinação dos fármacos em formulações farmacêuticas.

Busca (2002) discutiu em seu trabalho as características esperadas e experimentais das espécies de vanadato, molibdato e tungstato em compostos inorgânicos de diferentes estruturas. Em particular, são discutidas quatro espécies coordenadas (verdadeiramente tetraédricas e tetraédricas distorcidas), espécies mono-oxo e dioxo-metalil poliméricas isoladas.

Molibdato e tungstato de zircônio foram utilizados no processo de adsorção cério e estrôncio em solução de ácido nítrico, utilizando como parâmetros a concentração de íons metálicos, tempo e temperatura, o estudo obteve como valor de absorção máxima encontrado para o cério  $50 \text{ mg g}^{-1}$  e  $30 \text{ mg g}^{-1}$  para estrôncio (Kumar, et al. 2003). Estudo sobre os efeitos anti-hiperglicêmicos, dos elementos, tungstato e molibdato foram realizados por Liu, et al. (2004), o trabalho descreve que o efeitos anti-hiperglicêmicos dos referidos metais em estudo, são significativos em animais que possuem diabetes tanto do tipo 1 como do tipo 2.

Outro ramo da ciência que estes metais também são amplamente estudados se refere ao poder inibitório contra corrosão como pode ser visto o trabalho publicado por Silva, et al. (2005), onde foi avaliado e caracterizado a corrosão em ligas de alumínio submergidas em soluções aquosas de cloreto naturalmente arejadas contendo cromato, molibdato e

tungstato. No referido estudo foram realizados ensaios de corrosão por imersão eletroquímica e não eletroquímica, acompanhados por análise metalográfica de superfície por microscopia ótica, revelando que o molibdato têm efeitos inibidores de corrosão, enquanto o tungstato promove a corrosão de pequenos pontos.

Outro estudo realizado no ano de 2006 também revela os efeitos inibitórios do molibdato e do tungstato na corrosão do aço laminado em solução de ácido clorídrico. Os resultados revelam que tanto o molibdato quanto o tungstato são muito bons inibidores em pouca concentração. A adsorção de inibidores na superfície aço laminado, obedece basicamente à equação isoterma de adsorção de Langmuir (Mu, et al. 2006).

A obtenção e estudo de materiais para produção de lasers utilizados em Espectroscopia Raman foram investigadas em cristais de tungstos e molibdatos com estrutura scheelita ( $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  e  $\text{PbMoO}_4$  ativados com íons neodímio, sendo uma das principais aplicações dos compostos molibdatos e tungstos (Basiev, et al. 2006).

No ano de 2009 foi realizado a síntese dos cristais de duplo tungstato (DW) e duplo molibdato (DMo), estes compostos cristalizam principalmente em duas fases pertencentes às estruturas monoclinica e tetragonal (Zharikov, et al 2009). No fim da década foi reportado na literatura a síntese de nanopartículas de molibdato de chumbo e de tungstato por um método sonoquímico utilizando o tempo de uma hora (Phuruangrat, et al. 2010).

Molibdatos e tungstos são investigados quanto à possibilidade de formação de compostos com diversos metais e lantanídeos da família periódica, a intenção é relacionada a melhoria das propriedades e novas áreas de aplicação. Dentre as pesquisas, Zhu et al. (2010) relatam a melhoria da atividade luminescente de  $\text{CaMoO}_4$  e  $\text{CaWO}_4$  com a inserção de íons de praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{4+}$ ).

As aplicações de oxometalato e polioxometalato, espécies oligoméricas constituídas por metais de transição e oxigênio que incluem o molibdato e tungstato funcionalizados com grupos acrílicos, são descritas na literatura como materiais desenvolvidos para aplicações nas áreas da medicina e farmacologia. Para Fraqueza et al. (2012) o interesse é relacionado, em grande parte, as propriedades destas classes de compostos, que podem atuar como agentes anticancerígenos, antidiabéticos e no tratamento de doenças neurodegenerativas. Nesta linha de pesquisa, Liu, et al. (2012) investigaram o efeito antiproliferativo de íons de molibdato e tungstato em células

humanas contendo câncer de próstata, os resultados indicaram que seria improvável a formação de espécies reativas de oxigênio devido interação com os oxianions.

Na área da química, diversas pesquisas buscaram a formação de compostos a partir de molibdatos e tungstatos, destacando a obtenção de compostos em estado gasoso, como a pesquisa de Gunina, et al. (2012) que avaliaram a estabilidade de molibdato e tungstato de vanádio gasoso, possibilitando a determinação das entalpias de formação.

Na área da engenharia de materiais, os avanços são relacionados a morfologia, ajuste químico no tamanho, na organização dos compostos, bem como, nas propriedades luminescentes. Kaczmarek & Van (2013) descrevem arquiteturas em dimensões 0D a 3D de molibdatos e tungstatos de terras raras, evidenciando a funcionalidade desses materiais em chips como fonte de luz branca primária. A descoberta de novas linhas de pesquisa possibilita o desenvolvimento de materiais e aprimoramento de aplicações, como Han, et al. (2017) que sintetizaram  $\text{CaMoO}_4$  e  $\text{CaWO}_4$  dopado com európio (Eu) em dimensão 1D a fim de melhorar as propriedades luminescentes, os resultados descrevem a influência do íon dopante sobre a atividade luminescente.

As principais áreas de atuação de molibdatos e tungstatos são a engenharia de materiais, físico-química e física aplicada. No qual, as aplicações são associadas a formação e atuação desses materiais como materiais antimicrobianos (Gupta, et al. 2015), como parte de células solares (Sun, et al. 2016), inibidores de corrosão (Baldin, et al. 2016), no desenvolvimento de eletrodos (Wei, et al. 2016), diodos emissores de luz (Wu et al. 2016), no tratamento da água (Ratova, et al. 2017), catalizadores de substâncias nocivas (Shi et al. 2018; Bandaru, et al. 2018; Wu, et al. 2018), lasers de estado sólido (Jamalaiah et al. 2018), constituintes de células de combustíveis (Thirumalai, et al. 2018) dentre outros.

## **8. Conclusão**

A pesquisa de molibdatos e tungstatos é reportada na literatura desde o século passado, aplicações destes materiais nas áreas da química, materiais, engenharias, física, astronomia, bioquímica e farmacologia foram realizadas a fim de compreender as potencialidades dos compostos. Nota-se que os elementos formadores: molibdênio (Mo) e tungstênio (W) podem substituir um ao outro na natureza, os elementos não são encontrados na natureza isoladamente, mas apresentam-se em forma estável através da polimerização gerando íons molibdatos ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) e tungstatos ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) e estão presente em diversos corpos celestes, no qual, a formação destes ocorre através de processos

físicos e químicos. Durante muitos anos, as pesquisas abordaram ambos compostos nos estudos, investigando as propriedades e comparando os resultados, na década de 1960 destacou-se as análises estruturais, espectroscópicas, estudo de propriedades magnéticas e físico-químicas, possuindo relevância também pesquisas na área da saúde, como estudos citotoxicológicos, com testes *in vitro* e *in vivo*. Na década de 1970, iniciou-se o estudo das propriedades catalíticas e luminescentes, através da obtenção de novos molibdatos e tungstatos de diversos metais. No decênio de 1980 pesquisas nas áreas de bioquímica, medicina e química foram intensificadas, ressaltando a influência no comportamento genético de alelos, métodos de obtenção e avaliação da atividade luminescente e anticorrosiva. Da década de 1990 até os dias atuais, ocorreu a aprimoração de métodos de obtenção, que incluíram processos de dopagem, diversas técnicas de caracterização como microscopias com a finalidade de compreender a morfologia e novas áreas de atuação foram propostas, como aplicações dos óxidos no desenvolvimento de células solares e de combustíveis, no tratamento de água e na catálise de substâncias nocivas. Nota-se que molibdatos e tungstatos são materiais diversificados com potencial que permite aplicações nas mais diversas áreas da ciência, por isso são materiais em crescente investigação.

## 9. Referências

Aleksandrov, K. S.; Anistratov, A. T.; Melnikova, S. V.; Kruglik, A. L.; Voronov, V. N.; Kirenaky, L. V.; Klevtsov, P.V.; Ferroelectricity in caesium lithium molybdate  $\text{CsLiMoO}_4$  and related crystals  $\text{CsLiWO}_4$  and  $\text{RdLiMoO}_4$ . **Ferroelectrics**, v. 36, n. 1, p 399-402, 1981.

Allan, G. G.; Neogi, A. N. Macromolecular organometallic catalysis. Epoxidation. A comparative kinetic study of tungstate, molybdate, and vanadate ions as catalysts for the epoxidation of maleic acid pH 5. **Journal of Catalysis**, v. 16, n. 2, p. 197-203, 1970.

Amin, A. S.; Moustafa, M. E.; Dessouki, H. A.; Abud-Allah, A.; Complexation equilibri between antibacterial drugs and tungstate, molybdate and vanadate applied to their determination in pure and dosage forms. **Química Analítica**, v. 20, n. 2, p. 93-98, 2001.

Ando A.; Hisada, K.; Ando I. Affinity of the elements in-group VI of the periodic table to tumors and organs. **Radioisotopes**, v. 25, n. 10, p. 630-636, 1976.

Augsburger, M. S.; Pedregosa, J. C. Vibrational investigation of isolated molybdate and tungstate ions with large cations in condensed lattices. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 56, n. 8, p. 1081-1084, 1995.

Aykan, K.; Halvorson, D.; Sleight, A. W.; Rogers, D. B. Olefin oxidations and ammoxidation studies over molybdate, tungstate, and vanadate catalysts having point defects. **Journal of Catalysis**, v. 35, n. 3, p. 401-406, 1974.

Baldin, E. K. K.; Kunst, S. R.; Beltrami, L. V. R.; Lemos, T. M.; Quevedo, M. C.; Batos A. C.; Ferreira M. G. S.; Santos, P. R. R.; Sarmiento, V. H. V.; Malfatti, C. F. Ammonium molybdate added in hybrid applied on tinplate: Effect on the concentration in the corrosion inhibition action. **Thin Solid Films**, v. 600, p. 146-156, 2016.

Bandaru, H.; Mahomed A.; Singh, S.; Friedrich, H. B. The effect of varying the metal ratio in a chromium molybdate catalysts for the oxidative dehydrogenation of n-octane. **Molecular Catalysis**, v. 460, p. 74-82, 2018.

Bapu, G. N. K. R.; Ayyapparaj, J.; Devaraj, G. Corrosion behaviour of zinc coatings produced from electrolytes containing tungstate and molybdate ions. **Transactions of the Metal Finishers Association of India**, v. 5 n. 4 p. 61-64, 1996.

Barker Jr., A. S. Infrared lattice vibrations in calcium Tungstate and calcium molybdate. **Physical Review**, v. 135, n. 3, p. 742-747, 1964.

Basiev, T. T.; Doroshenko, M. E.; Ivleva, L. I.; Osiko, V. V.; Kosmyna, M. B.; Komar, V. K.; Sulc, J.; Jelinková, H. Lasing properties of selectively pumped Raman-active Nd<sup>3+</sup> doped molybdate and tungstate crystals. **Quantum Electronics**, v. 36, n. 8, p. 720-726, 2006.

Bayer, G.; Wiedemann, H. G.; Formation of Sheelite (CaWO<sub>4</sub>) and Pawellite (CaMoO<sub>4</sub>) by displacement reactions. **Thermochimica Acta**, v. 133, p. 125-130, 1988.

Bentley, M. M.; Williamson, J. S.; Oliver, M. J. The effects of molybdate, tungstate and lxd and xanthine dehydrogenase in *drosophila-melanogaster*. **Canadian Journal of Genetics and Cytology**, v. 23, n. 4, p. 597-609, 1981.

Blasse, G. Energy transfer in Mercury-doped calcium tungstate and molybdate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 339-344, 1975.

Blasse, G. Heuvel, G. P. M. V. D. (a) Luminescence of mercuric molybdate and tungstate. **Journal of Luminescence**, v. 9, n. 1, p. 74-78, 1974.

Blasse, G.; Bokkers, G.; Dirksen, G.; Brixner. Luminescence in lanthanum chlorotungstate ( $\text{LaWO}_4\text{Cl}$ ). **Journal State Chemistry**, v.46, n. 2, p. 215-221, 1983.

Blasse, G.; Bril, A. On the  $\text{Eu}^{3+}$  fluorescence in mixed metal oxides. Energy transfer in  $\text{Eu}^{3+}$ -activated tungstates and molybdates of the type  $\text{Ln}_2\text{WO}_6$  and  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$ . **The Journal of Chemical Physics**, v. 45, n. 7, p. 2350-2355, 1966.

Blasse, G.; Dirksen, G. J.; Brixner, L. H.; (b) Luminescence in trilanthanumtrichlorotungstate ( $\text{LaWO}_6\text{Cl}_3$ ). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 46, n. 3, p. 294-305, 1983.

Botden, T. P. J.; Kröger, F. A. Energy transfer in tungstates and molybdates activated with samarium. **Physica**, v. 15, n. 8-9, p. 747-768, 1949.

Britton, H. T. S.; German, W. L. Physicochemical studies of complex acids. Part XII. The precipitation of the normal and complex tungstates and molybdates of the alkaline earths and of silver. **Journal of the Chemical Society**, p. 1156-1160, 1934.

Britton, H. T. S.; German, W. L. Physicochemical studies of complex acids. Part VI. The precipitation of molybdates. **Journal of the American Chemical Society**, p. 1429-1435, 1931.

Brown, D. H.; McCallum, J. D. Complexes of Tungstate and molybdate ions containing two organic ligands. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 25, n. 12, p. 1483-1486, 1963.

Busca, G. Differentiation of mono-oxo and polyoxo and of monomeric and polymeric vanadate, molybdate and tungstate species in metal oxide catalysts by IR and Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, n. 5, p. 348-358, 2002.

Cape, T. W.; Maroni, V. A.; Cunningham, P.T.; Bates, J. B.; Raman and i.r.-emission studies of some tungstate-and molybdate- containing melts. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscop**, v. 32, n. 5, p. 1219-1223, 1976.

Cardin, C. J.; Mason, J. Molybdate and tungstate transfer by rat ileum. Competitive inhibition by sulfate. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)**, v. 455, n. 3, p. 937-946, 1976.

Caujolle, F.; Chanh, P. H. Comparative toxicity of sodium chromate, molybdate, tungstate and metavanadate. Tests on dogs. **Agressologie**, v. 8, n. 3, p. 265-273, 1967.

Chanh, P. H. (a) Action comparée du chromate, du molybdate, du tungstate et du metavanadate de sodium sur l'aspirine-estérase. **Pharmacology**, v. 12, n. 2, p. 115-120, 1965.

Chanh, P. H. (a) Comparative study of sodium chromate, molybdate, tungstate and metavanadate. Experiments on pigeons, chickens and rats. **Agressologie**, v. 8, n. 5, p. 433-439, 1967.

Chanh, P. H. (b) Comparative toxicity of sodium chromate, molybdate, tungstate and metavanadate. Tests on cats. **Agressologie**, v. 8, n. 1, p. 51-60, 1967.

Chanh, P. H. (b) The comparative toxicity of sodium chromate, molybdate, tungstate and metavanadate. Experiments on rabbits. **Archives Internationales de Pharmacodynamie et de Therapie**, v. 157, n. 1, p. 109-114, 1965.

Chanh, P. H. (b) The comparative toxicity of sodium chromate, molybdate tungstate and metavanadate. Experiments on mice and rats. **Archives Internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie**, v. 154, p. 243-249, 1965.

Chanh, P. H. Comparative action of sodium chromate, molybdate, tungstate and metavanadate on pseudocholinesterase. **Agressologie**, v. 7, n. 2, p. 161-165, 1966.

Cheng, L. K.; Bierling, J. D.; Ballman, A. A. Crystal growth of  $\text{KTiOPO}_4$  isomorphs from tungstate and molybdate fluxes. **Journal of Crystal Growth**, v. 110, n. 4, p. 697-703, 1991.

Chuvaev, V. F.; Gazarov, R. A.; Spitsyn, V. I. Investigation on the interaction of molybdate and tungstate ions with water. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science**, v. 23, n. 8, p. 1605-1609, 1974.

Clark, G. M.; Doyle, W. P. Infra-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates. **Spectrochimica Acta**, v. 22, n. 8, p. 1441-1447, 1966.



Colson, R. O. Mineralization on the moon? Theoretical considerations of Apollo 16 'rusty rocks', sulfide replacement in 67016, and surface-correlated volatiles on lunar volcanic glass. **Lunar and Planetary Science**, p. 427-436, 1992.

Doyle, W. P.; McGuire, C.; Clark, G. M. Preparation and properties of transition metal molybdates (VI). **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 28, n. 5, p. 1185-1190, 1966.

Dunning, N. J.; Megaw, H. D. The Crystal structure of magnesium tungstate. **Transactions of the Faraday Society**, v. 42, p. 705-709, 1946.

Edwards, P. R.; Subramanian, S.; Symons, M. C. R. Electron spin resonance studies of vanadate, niobate, phosphate, and arsenate in  $\gamma$ -irradiated calcium molybdate and calcium tungstate. **Chemical Communications**, n. 14, p. 799, 1968.

Flint, K. P.; Hopton, J. W.; Some properties of a neutral phosphatase of a bacterium isolated from a trickling filter affluent. **European Journal of Applied Microbiology**, v. 3, p. 237-243, 1976.

Fonda, G. R. The magnesium tungstate phosphor. **Journal of Physical Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 303-307, 1944.

Fraqueza, G.; Ohlin, C. A.; Casey, W. H.; Aureliano, M. Sarcoplasmic reticulum calcium ATPase interactions with decaniobite, decavanadate, vanadate, tungstate and molybdate. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 107, n. 1, p. 82-89, 2012.

Groeninj, J. A.; Blasse, G.; Some new observations on the luminescence of  $\text{PbMoO}_4$  and  $\text{PbWO}_4$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 9-20, 1980.

Groenink, J. A.; Hakfoort, C.; Blasse, G.; The Luminescence of calcium Molybdate. **Physica Status Solidi(a)**, v. 54, n. 1, p. 329-335, 1979.

Gunina, A. O.; Lopatin, S. I.; Shugurov, S. M. Gaseous vanadium molybdate and tungstate: Thermodynamic properties and structures. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 9, p. 4918-4924, 2012.

Gupta, V. K.; Agarwal, S.; Tyagi, I.; Pathania, D.; Rathore, B. S.; Sharma, G. Synthesis, characterizations and analytical applications of cellulose acetate-tin (IV) molybdate

nanocomposite ion exchange: Binary separation of heavy metals ions and antimicrobial activity. **Ionics**, v. 21, n. 7, p. 2069-2078 2015.

Han, J.; McBean, C.; Wang, L.; Jaye, C.; Liu, H.; Fischer, D.; Wong, S. Synthesis of compositionally defined single-crystalline  $\text{Eu}^{3+}$  activated molybdate tungstate solid-solution composite nanowires and observation of charge transfer in a novel class of 1D  $\text{CaMoO}_4\text{-CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ -0D CdS/CdSe QD nanoscale heterostructures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 7, p. 3826-3842, 2017.

Harrison, W. T. A.; Chowdhry, U.; Machiels, C. J.; Sleight, A. W.; Cheetham, A. K.; Preparation of ferric tungstate and its catalytic behavior toward methanol. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 101-106, 1985.

Hellstrom, E. E.; A preliminary study of the redox behavior of tungstate and molybdate ions in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at 1203K. **Corrosion Science**, v. 23, n. 7, p. 709-715, 1983.

Hitchcock, F. R. M. The tungstates and molybdates of the rare earths. **Journal of the American Chemical Society**, v. 17, n. 6, p. 483-494, 1895.

Jamalaiah B. C.  $\text{GeO}_2$  activated tellurite tungstate glass: A new candidate for solid state lasers and fiber devices. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 502, p. 54-61, 2018.

Jelkic-Stankov, M.; Malesev, D.; Veselinovic, D.; Radovic, Z. Complex compounds of doxycycline with  $\text{WO}_4^{2-}$  and  $\text{MoO}_4^{2-}$  ions. **Polyhedron**, v. 10, n. 4-5, p. 455-458, 1991.

Junius, A. Beiträge zur Kenntnis der molybdate. **Zeitschrift für anorganische Chemie**, v. 46, n. 1, p. 428-448, 1905.

Kaczmarek, A. M.; Van Deun, R. Rare Earth tungstate and molybdate compounds – from 0D to 3D architectures. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 23, p. 8835-8848, 2013.

Kaminskii, A. A.; Kholov, A.; Klevtsov, P. V.; KH. Khafizov, S.; Spectroscopy and Stimulated Emission of  $\text{Nd}^{3+}$  doped tetragonal  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  disordered crystals. **Physica Status Solidi (a)**, v. 114, n. 2, p. 713-719, 1989.

Kazakov, A. E.; Rajeev, L.; Luning, E. G.; Zane G. M.; Siddartha., K.; Rodionov, D. A.; Dubchak, I.; Arkin, A. P.; Wall, J. D.; Mukhopadhyay, A. New Family of tungstate-

responsive transcriptional regulators in sulfate-reducing bacteria. **Journal of Bacteriology**, v. 195, n. 19, p. 4466-4475, 2013.

Keeler, R. F.; Varner, J. E. Tungstate as an antagonist of molybdate in *Azotobacter vinelandii*. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 70, n. 2, p. 585-590, 1957.

King, E. A.; Butler, J. C.; Carman, M. F.; Chondrules in Apollo 14 samples and size analyses of Apollo 14 and 15 fines. **Proceedings of Lunar and Planetary Science Conference**, v. 1, p. 673-686, 1972.

Krause, A. C.; Krauskopf, F. C. Some substituted ammonium molybdates and tungstates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 47, n. 6, p. 1689-1694, 1925.

Krishnaiah, K. S. R. Physico-chemical studies on the formation of some tungsto-tartrates and molybdo-tartrates. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Section A**, v. 67, n. 4, p. 222-230, 1968.

Kröger, F. A. Fluorescence of tungstates and molybdates. **Nature**, v. 159, n. 4046, p. 674-675, 1947.

Kumar, S. S.; Sivaiah, M. V.; Venkatesan, K. A.; Krishna, R. M.; Murthy, G. S.; Sasidhar, P.; Removal of cesium and strontium from acid solution using a composite of molybdate and zirconium tungstate. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 258, n. 2, p. 321-327, 2003.

Lammers, M. J. J.; Blasse, G.; Luminescence of sodium molybdate ( $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ) and sodium ( $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ). **Physica Status Solidi(a)**, v. 63, n. 1, p.157-161, 1981.

Li, C.; Zhang, H.; Wang, K.; Miao, Y.; Xin, Q. FT-IR emission spectroscopic studies of the thermal decomposition of ammonium molybdate, vanadate, and tungstate. **Applied Spectroscopy**, v. 47 n. 1, p. 56-61, 1993.

Liu, H. K.; Green, B. D.; McClenaghan, N. H.; McCluskey, J. T.; Flatt, P. R.; Long-term beneficial effects of vanadate, tungstate, and molybdate on insulin secretion and function of cultured beta cells. **Pancreas**, v. 28, n. 4, p. 364-368, 2004.

Liu, T.; Liu, Y.; Wang, Q.; Yang, X.; Wang, K. Reactive-oxygen-species-mediated Cdc25C degradation results in differential antiproliferative activities of vanadate,

- tungstate and molybdate in the PC-3 human prostate cancer cell line. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 311-320, 2012.
- Longstaff, J. P. The employment of ammonium molybdate as a test for tin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 22, n. 7, p. 450-451, 1900.
- Loo, W. V. Luminescence decay of lead molybdate and lead tungstate – A descriptive model. **Journal of Luminescence**, v. 10, p. 221-235, 1975.
- Loo; W. V.; Wolterink, D. J. Luminescence decay of lead tungstate and lead molybdate. **Physics Letters A**, v. 47, n. 1, p. 83-84, 1974.
- Lopatin, S. L.; Semeno, G. A.; Kirsanov, D. O.; Shugurov, S. M.; Thermochemical study of gaseous salts of oxygen- containing acids: II. Rubidium molybdate and tungstate. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 70, n. 3, p. 357-359, 2000.
- Magee, R. J.; Shahine, S. A. F.; Wilson, C. L. Infrared spectra for the identification of some inorganic anions using nitron as precipitant. **Mikrochimica Acta**, v. 52, n. 2-4, p. 479-486, 1964.
- Majumdar, A.; Sarkar, S. Bioinorganic chemistry of molybdenum and tungsten enzymes: A structural-functional modeling approach. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 9-10, p. 1039-1054, 2011.
- Mcmanis, G. E.; Miles, M. H.; Fletcher, A. N.; The high rate discharge characteristics of silver chromate, silver molybdate, and silver tungstate cathodes in molten nitrate electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 15, n. 2-3, p. 141-156, 1985.
- Mikkonen, A.; Tummavuori J. Desorption of phosphate from 3 Finnish mineral soil samples during adsorption of vanadate, molybdate and tungstate. **Agricultural Science in Finland**, v. 3, n. 5, p. 481-486, 1994.
- Miller, E. H.; Frank, H. On the reduction of molybdenum by zinc and the ratio of bismuth to molybdenum in bismuth ammonium molybdate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 919-928, 1903.
- Mu, G. N.; Li, X. H.; Qu, Q.; Zhou, J.; Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v. 48, n. 2, p. 445-459, 2006.

- Nishigori, H.; Toft, D.; Inhibition of progesterone receptor activation by sodium molybdate. **Biochemistry**, v. 19, n. 1, p. 77-83, 1980.
- O'hare, P. A. G. Thermochemistry of molybdates III. Standard enthalpy of formation of barium molybdate, and the standard entropy and standard Gibbs energy of formation of the aqueous molybdate ion. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 6, n. 5, p. 425-434, 1974.
- Ogura, K.; Ohama, T., Pit Formation in the Cathodic Polarization of Passive Iron IV. Repair Mechanism by Molybdate, Chromate and Tungstate. **Corrosion**, v. 40, n. 2, p. 47-51, 1982.
- Otrelo-Cardoso, A. R.; Nair, R. R.; Correia M. A. S.; Rivas M. G.; Santos-Silva, T. TupA: A tungstate binding protein in the periplasm of desulfovibrio alaskensis G20. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 7, p. 11783-11798, 2014.
- Owen, E. C.; Prodfoot, R. The effect of tungstate ingestion on xanthine oxidase in milk and liver. **British Journal of Nutrition**, v. 22, n. 3, p. 331-340, 1968.
- Packter, A.; Roy, B. N. The crystallisation of calcium molybdate and tungstate from lithium chloride melts by continuous cooling. The kinetics of Crystal growth in alumina crucibles. **Kristall und Technik**, v. 9, n. 12, p. 1361-1369, 1974.
- Phuruangrat, A.; Thongtem, T.; Thongtem, S.; Analysis of lead molybdate and lead tungstate synthesized by a sonochemical method. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 1, p. 342-345, 2010.
- Porto, S. P. S.; Scott, J. F. Raman spectra of  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$ . **Physical Review**, v. 157, n. 3, p. 716-719, 1967.
- Pupp, C.; Yamdagni, R.; Porter, R. F. Mass spectrometric study on the evaporation of  $\text{BaMoO}_4$  and  $\text{BaWO}_4$ . **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 31, n. 7, p. 2021-2029, 1969.
- Qureshi, M.; Kumar, R.; Rathore, H. S. Studies on chromium (III) hydroxide, arsenate, antimonate, molybdate and tungstate. **Talanta**, v. 19, n. 11, p. 1377-1386, 1972.

- Ratova, M.; Marcelino, R. B. P.; Souza, P. P.; Amorim, C. C.; Kelly, P. J. Reactive magnetron sputter deposition of bismuth tungstate coating for water treatment applications under natural sunlight. **Catalysts**, v. 7, n. 10, 2017.
- Robertson, W. D. Molybdate and Tungstate as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 98, n. 3, p. 94-100, 1951.
- Rubin, A. E.; Ma, C. Meteoritic minerals and their origins. **Geochemistry**, v. 77, n. 3 p. 325-385, 2017.
- Sécheresse, F.; Bernés, S.; Robert, F.; Jeannin, Y. Heterobimetallic aggregates of copper(I) with thio-tungstate and -molybdate. Cation effect in aggregation of  $MS_4Cu_4Cl_4$  units a crystallographic study. **Journal of the Chemical Society – Dalton Transactions**, n. 11, p. 2875-2881, 1991.
- Shi, Z.; Niu, G.; Han Q.; Shi, X.; Li, M. A molybdate-incorporated cooperative catalyst: High efficiency in the assisted tandem catalytic synthesis of cyclic carbonates from  $CO_2$  and olefins. **Molecular Catalysis**, v. 461, p. 10-18, 2018.
- Sleight, A. W.; Bierlein, J. D.; Bierstedt, P. E. Ferroelectricity in  $Tl_2MoO_4$  and  $Tl_2WO_4$ . **The Journal of Chemical Physics**, v. 62, p. 2826-2827, 1975.
- Sleight, A. W.; Lici, M. S. Crystal data for mercuric molybdate and tungstate. **Materials Research Bulletin**, v. 6, n. 5, p. 365-369, 1971.
- Smedley, P. L.; Kinniburgh, D. G. Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distributions and controls. **Applied Geochemistry**, v. 84, p. 387-432, 2017.
- Smith, E. F.; Dieck, H. L. A crystalline chromium tungstate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 15, n. 3, p. 151-153, 1893.
- Sun, W.; Cheng, Z.; Zhou, J.; Li, D.; Haung, Z.; Jin, X.; Zhang, Q.; Li, F.; Li, Q. Ytterbium-erbium ion doped strontium molybdate ( $SrMoO_4$ ): synthesis, characterization, photophysical properties and applications in solar cell. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 48, p. 33320-33328, 2016.
- Tabuteau, A.; Thévenin, T.; Pagés, M.; Trivalent Transuranium Element Molybdates and Tungstates:  $TuMo_6$  and  $Tu_2(MO_4)_3$  ( $Tu=Pu, Am$ ;  $M=Mo, W$ ). **Radiochimica Acta**, v. 31, n. 1-2, p. 85-88, 1982.

Takahashi, H.; Nason, A. Tungstate as a competitive inhibitor of molybdate in nitrite assimilation and in  $N_2$  fixation by Azotobacter. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 23, p. 433-435, 1957.

Thirumalai, K.; Shanthi, M.; Swaminathan, M. High active rare earth (RE) vanadate, tungstate loaded ZnO (RE = Gd, Dy and Ho) nanocomposites for electrochemical methanol oxidation-A comparative study for fuel cell application. **Materials Today-Proceedings**, v. 5, n. 7, p. 15342-15347, 2018.

Tuinstra, F.; Van Den Berg, A. J., Isomorphism among commensurate and incommensurate High- Temperature phases of  $A_2BO_4$  Compounds. **Phase Transitions**, v. 3, n. 4, p. 275-282, 1983.

Tuinstra, F.; Van den Berg, A. J. Isomorphism among commensurate and incommensurate high-temperature phases of  $A_2BO_4$  compounds. **Phase Transitions**, v. 3, n. 4, p. 275-282, 1983.

Tyner, C. E.; Drickamer, H. G.; Studies of the luminescence efficiency of tungstate phosphors as a function of temperature and high pressure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 67, n. 9, p. 4103-4115, 1977.

Uitert, G. G. V.; Sherwood, R. C.; Williams, H. J.; Rubin, J. J.; Bonner, W. A. Magnetic properties of a number of divalent transition metal tungstates, molybdates and titanates. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 25, n. 2, p. 14447-1451, 1964.

Van Vlitter, J. P. M.; Blasse, G.; Brixner, L.H.; Luminescence properties of alkali europium double tungstates and molybdates  $AEuM_2O_8$ . **Journal of Solid Chemistry**, v. 476 n. 1, p. 160-166, 1988.

Venkateswaran, C. S. The Raman spectra of some inorganic compounds. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Section A**, v. 7, n. 2, p. 144-155, 1938.

Vissenberg, M. J.; Joosten, L. J. M., Heffels, M. M. E. H. Van Welsenens, A. J.; De Beer, V. H. J.; Van Santen, R. A., Rob Van Veen, J. A. Tungstate versus molybdate adsorption on oxidic surfaces: A chemical approach. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 35, p. 8456-8461, 2000.

Wei, C.; Huang, Y.; Zhang, X.; Chen, X.; Yan, J. Soft-template hydrothermal synthesis of nanostructures copper (II) tungstate cubes for electrochemical charge storage application. **Electrochimica Acta**, v. 220, p. 156-163, 2016.

Williams, M. W. Tungstate of soda. **Nature**, v. 15, n. 388, p. 489, 1877.

Wu, K.; Chen, D.; Fang, J.; Wu, S.; Yang, F.; Zhu, X.; Fang, Z. One-step synthesis of sulfur and tungstate co-doped porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> microrods with remarkably enhanced visible-light photocatalytic performances. **Applied Surface Science**, v. 462, p. 991-1001, 2018.

Yamdagni, R.; Pupp, C.; Porter, R. F. Mass spectrometric study of the evaporation of lithium and sodium molybdates and tungstates. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 32, n. 11, p. 3509-3523, 1970.

Zharikov, E. V.; Zaldo, C.; Diaz, F.; Double tungstate and molybdate crystals for laser and nonlinear optical applications. **Materials Research Society Bulletin**, v. 34, n. 4, p. 271-276, 2009.

Zhu, F.; Xiao, Z.; Yan, L.; Zhang, F.; Huang, A. The influence on intrinsic light emission of calcium tungstate and molybdate powders by multivalence Pr codoping. **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, v. 101, n. 4, p. 689-693, 2010.



**PÁGINAS RESTRITAS**  
**49 A 182**