



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUI
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DOS MATERIAIS

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE CaM_6O_4 E CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO
FÁRMACO DOXAZOSINA EM MEIO AQUOSO

Valdivânia Albuquerque do Nascimento

Orientadora: Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos

Coorientadora: Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima Furtini

Teresina - Piauí

2019

VALDIVÂNIA ALBUQUERQUE DO NASCIMENTO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE CaMoO_4 E CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO
FÁRMACO DOXAZOSINA EM MEIO AQUOSO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

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

COORIENTADORA: Profa. Dra. Josy Antevéli Osajima Furtini

Teresina-Piauí

2019

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

N244s Nascimento, Valdivânia Albuquerque do.
Síntese, caracterização de CaMoO₄ e capacidade de
remoção do fármaco doxazosina em meio aquoso / Valdivânia
Albuquerque do Nascimento. – 2019.
107 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos
Materiais) – Universidade Federal do Piauí, 2019.

“Orientação: Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves
Santos”.

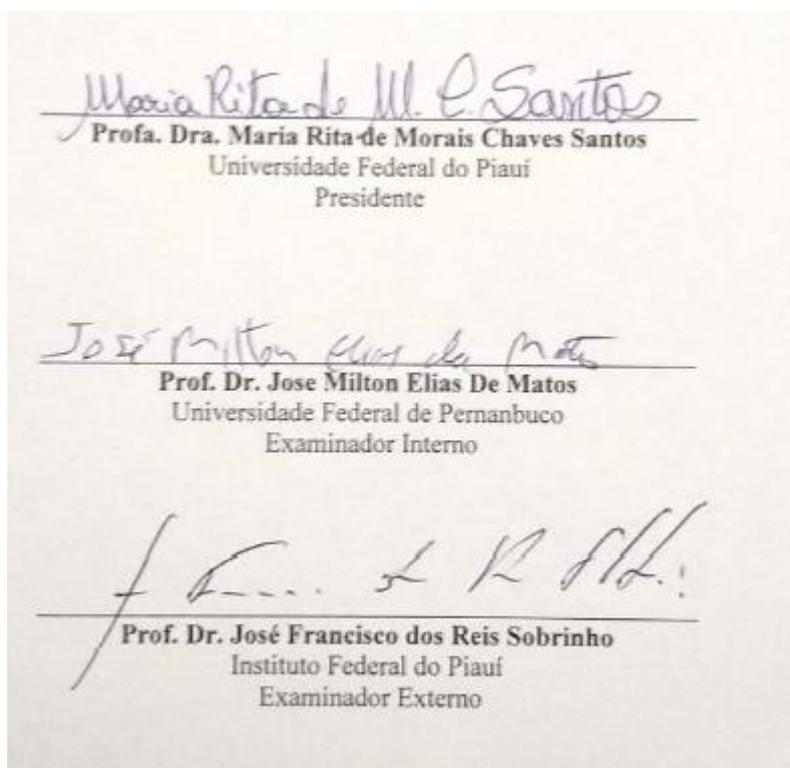
“Coorientação: Profa. Dra. Josy Antevéli Osajima Furtini”.

1. Ciência dos Materiais. 2. CaMoO₄. 3. Doxazosina.
I. Título.

CDD 620.112

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE CaMoO_4 E CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO FÁRMACO DOXAZOSINA EM MEIO AQUOSO

Dissertação apresentado ao Curso de Mestrado em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.



Teresina-PI

2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família (Silvânia, Valdimiro, Valdimiro Jr. e Lucas) pelo amor, carinho e incentivo durante a realização desta dissertação.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a DEUS, pela saúde e esforços para seguir cada vez mais em minha carreira profissional;
- Aos meus familiares, especialmente à minha eterna rainha (mãe) Silvânia de Lima Albuquerque do Nascimento, ao meu pai Valdimiro Alves do Nascimento e aos meus dois e inseparáveis irmãos Valdimiro Júnior e Lucas Albuquerque os quais não medem esforços para me incentivar.
- À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos, pela amizade e orientação;
- À minha coorientadora, Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima Furtini pelas sugestões para o aprimoramento deste trabalho;
- Ao prof. Dr. José Marcos Sasaki e a toda equipe do Laboratório de Raios X da UFC, pela contribuição com as análises de difração de raios X;
- Aos prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho e Dr. José Milton Elias de Matos pelas valiosas dicas durante a qualificação;
- Aos demais professores do LIMAV e do Programa, Profa. Dra. Renata Barbosa, Profa. Dra. Tatianny Soares, Prof. Dr. Luiz Júnior, Prof. Dr. Bartolomeu Viana, Profa. Dra. Carla Eiras, Profa. Dra. Valdeci Bosco, Profa. Dra. Aluska Simões, Profa. Dra. Rafaela Luiz; Profa. Dra. Alessandra Braga pelas contribuições diretas e indiretas para minha formação;
- Aos meus colegas e irmãos de graduação: Ana Carolina Lemos, Andreza Ravena, Caio Cesar, Carla Railla, Débora Aguiar, João Paulo, Layara Lorrana, Maria Clara, Matheus Henrique, Moisés Santana e Wanderson Bezerra, pela amizade, companheirismo, dedicação, paciência e carinho;
- Aos meus amigos do LIMAV, especialmente, Patrícia Alves, Marcel Leiner, Rejane Nascimento, Rogério Almiro, Igor;
- Aos funcionários e técnicos do LIMAV: Kelson, Márcio, Sr. Domingos pela colaboração;
- A Capes pela bolsa de mestrado, que possibilitou dedicação exclusiva a pesquisa desenvolvida;
- A todos o meu muito obrigada!

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS.....	03
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	03
REFERÊNCIAS	04
2 CAPÍTULO 1: CaMoO₄ OBTIDO PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO COM TRATAMENTO HIDROTÉRMICO CONVENCIONAL E CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO FÁRMACO DOXAZOSINA EM MEIO AQUOSO - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
RESUMO	08
ABSTRACT	09
1 INTRODUÇÃO.....	10
2 REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1 MOLIBDATOS	11
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESES	14
2.3 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E PROPRIEDADES DO CaMoO ₄	16
2.4 SURFACTANTES	18
2.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO	19
2.6 FÁRMACO DOXAZOSINA	21
3 CONCLUSÃO	26
REFERÊNCIAS	27
3 CAPÍTULO 2: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE CaMoO₄ E CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO FÁRMACO DOXAZOSINA EM MEIO AQUOSO	39
RESUMO	41

ABSTRACT	42
1 INTRODUÇÃO.....	43
2 PARTE EXPERIMENTAL	46
2.1 MATERIAIS	46
2.2 MÉTODOS.....	46
2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS	47
2.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX	47
2.3.2 MÉTODO DE REFINAMENTO DE ESTRUTURAS	47
2.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	48
2.3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR	48
2.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	48
2.3.6 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA UV-VIS.....	48
2.3.7 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pH _{PCZ})	48
2.4 ESTUDO DE REMOÇÃO DO FÁRMACO DOXASOZINA	49
2.4.1 Dose do Adsorvente	49
2.4.2 Estudo do pH	49
2.4.3 Estudo Cinético	50
2.4.4 Isotermas de Adsorção	50
2.5 ESTUDO DE REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE	51
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX	51
3.2. REFINAMENTO RIETVELD.....	52
3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	57

3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	
- FTIR.....	59
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	61
3.6 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)	62
3.7 PONTO DE CARGA ZERO	63
3.8 ESTUDO DE REMOÇÃO DO FÁRMACO DOXAZOSINA	64
3.8.1 Influência da Dosagem do Adsorvente	64
3.8.2 Influência do pH	66
3.8.3 Estudo Cinético remoção do fármaco doxazosina	69
3.8.4 Isotermas de remoção do fármaco doxazosina	73
3.8.5 ESTUDO DE REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE	77
4 CONCLUSÃO.....	80
REFERÊNCIAS	81

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1 - Ilustração de uma estrutura do tipo “scheelita” com fórmula geral ABO_4 (A=Ba, Ca, Sr e Pb; B = Mo, W) e para a estrutura do $CaMoO_4$ 12
- Figura 2 - Estrutura química do Fármaco Doxazosina21

CAPÍTULO 2

- Figura 3 – Síntese do $CaMoO_4$ com tratamento hidrotérmico convencional47
- Figura 4 - Difração de raios X do $CaMoO_4$ sintetizado pela técnica de precipitação seguido de tratamento hidrotermal convencional51
- Figura 5 - Refinamento de Rietveld do $CaMoO_4$ sintetizado pelo método de precipitação com tratamento hidrotérmico convencional53
- Figura 6 - Relação entre $\beta\cos\theta$ e $4\sin\theta$ (gráficos de Williamson-Hall) para $CaMoO_4$ sintetizado por precipitação e tratamento hidrotérmico convencional56
- Figura 7 - Espectro Raman de $CaMoO_4$ sintetizado por precipitação e tratamento hidrotérmico convencional58
- Figura 8 - Espectro de Infravermelho por Transmitância de $CaMoO_4$ sintetizado por precipitação e tratamento hidrotérmico convencional59
- Figura 9 - Microscopia Eletrônica de Varredura de $CaMoO_4$ sintetizado por precipitação e tratamento hidrotérmico convencional61
- Figura 10 – Mecanismo de síntese de $CaMoO_4$ durante o tratamento hidrotérmico62
- Figura 11 - Espectro de EDSX de $CaMoO_4$ sintetizado por precipitação e tratamento hidrotérmico convencional63
- Figura 12 – Ponto de Carga Zero de $CaMoO_4$ 64
- Figura 13 - Efeito da dosagem de $CaMoO_4$ na remoção de doxazosina em meio aquoso65

Figura 14 - Efeito do pH na remoção de doxazosina	66
Figura 15 - Microespécies da molécula do fármaco doxazosina em relação ao pH, faixa de pH 0 a 14, dados gerados por programa MarvinSketch (versão 16.10.24)	67
Figura 16 - Microespécies da molécula do fármaco doxazosina em relação ao pH, dados gerados por programa MarvinSketch (versão 16.10.24)	68
Figura 17 - Influência do tempo de contato na remoção do fármaco doxazosina	69
Figura 18 – Ajuste linear para o modelo de pseudo-primeira ordem para a remoção do doxazosina	71
Figura 19 – Ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem para a remoção do doxazosina	71
Figura 20 – Isotermas da amostra CaMoO_4 na adsorção do fármaco doxazosina	74
Figura 21 – Linearização dos dados de adsorção na remoção do fármaco doxazosina para o modelo de Langmuir	75
Figura 22 – Linearização dos dados de adsorção na remoção do fármaco doxazosina para o modelo de Freundlich	75
Figura 23 – Linearização dos dados de adsorção na remoção do fármaco doxazosina para o modelo de Temkin	76
Figura 24 – Estudo de melhor pH de reuso das microesferas de CaMoO_4 (Concentração inicial do fármaco de 120 mg L^{-1} , massa do adsorvente de 10 mg de microesferas de CaMoO_4) ...	78
Figura 25 - Ciclos de reuso das microesferas de CaMoO_4 (Concentração inicial do fármaco de 120 mg L^{-1} no pH 1.0, massa do adsorvente de 10 mg de microesferas de CaMoO_4 , regeneração do adsorvente com 20 mL de água deionizada em pH 12.0 por 24 horas)	79

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1. Características da adsorção física e da adsorção química 20

CAPÍTULO 2

Tabela 2. Descrição dos reagentes utilizados 47

Tabela 3. Parâmetros de célula unitária e ângulos de CaMoO_4 ; Tamanho médio do cristalito definido pelas equações de Scherrer e Willianson-Hall; Microdeformação (ϵ)55

Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir dos modelos cinéticos para adsorção de CaMoO_4 ..74

Tabela 5. Coeficientes de correlação linear para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para CaMoO_4 79

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CaMoO₄	Molibdato de Cálcio
DXZ	Doxazosina
q_e	Quantidade de adsorvente
C_e	Concentração de adsorvente
C_s	Concentração de adsorbato remanescente
q_{máx}	Quantidade máxima por grama do adsorvente
C_t	Concentração no tempo t em mg L ⁻¹
q_t	Quantidade adsorvida do fármaco no equilíbrio em mg g ⁻¹
V	Volume da solução do fármaco em L
m	Massa do adsorvente em g
K₁	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem em min ⁻¹
K₂	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem em g mg ⁻¹ min ⁻¹
DRX	Difração de raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV-Vis	Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta/visível
λ	Comprimento de onda em nm
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
ΔpH_{pzc}	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico
pH_i	pH inicial
pH_f	pH final

1 INTRODUÇÃO

A manipulação de materiais tecnologicamente importantes, com diferentes dimensões tanto micro ou nanométricas, continua sendo um grande desafio para a comunidade científica (Serafini, 2019).

Estudos e aplicações de novos materiais ou até mesmo materiais já utilizados pela indústria devem submeter-se a uma nova perspectiva de obtenção sempre que possível para melhorar suas propriedades, assim suprimindo a demanda atual de novas tecnologias ou a de aumentar a eficiência de dispositivos/equipamentos que venham atender as necessidades da sociedade moderna (José, 2018).

Os materiais que pertencem a família dos molibdatos têm uma longa história de aplicações práticas e têm sido objeto de extensas pesquisas ao longo do tempo. O grande interesse nestes compostos reside em suas excelentes propriedades ópticas, que formam a base de sua utilização como substâncias fosforescentes, materiais para lasers, e detectores de cintilação entre outros (Eduok, 2018).

Contudo, outras aplicações como cintilador, material hospedeiro de lasers, fotocatalise, material anódico para baterias de íon lítio e baterias de íon de sódio, ferromagnetismo à temperatura ambiente, uso na reação de oxidação de tolueno em fase gasosa, sistemas de entrega de medicamentos e possível adsorção também merecem ser destacados (Cavalcante *et al.* 2009; Keereeta, *et al.* 2012; Guo, *et al.* 2014; Almeida, *et al.* 2017; Ma, *et al.* 2017; Wang, *et al.* 2016).

A adsorção caracteriza-se por ser um fenômeno no qual uma substância é extraída de uma fase e concentrada na superfície de uma segunda fase, sendo apropriadamente denominada como um fenômeno de superfície, envolvendo a acumulação ou concentração de substâncias na superfície interfacial ou fronteira de fases. O processo pode ocorrer na

interface de duas fases, sejam elas líquido-líquido, gás-líquido ou líquido-sólido (Morais, 1996).

A poluição ambiental causada pelos mais diversos setores industriais é um problema que está se agravando a cada ano que passa. Em especial, as indústrias farmacológicas, têxtil, cosmética e alimentícia que utilizam materiais compostos por moléculas orgânicas que contaminam o ambiente, devido a elevada toxicidade e por não serem biodegradáveis, possuem características, como a baixa solubilidade em água, alta solubilidade lipídica, semi-volatilidade e massas moleculares elevadas (Saravanakumar, *et al.* 2016; Chithambararaj, *et al.* 2013). Entre os materiais liberados no meio ambiente, pode-se citar o fármaco doxazosina que é utilizada principalmente no tratamento dos sintomas clínicos da hiperplasia prostática benigna (HPB) (Bylund, *et al.* 2018; Attia, *et al.* 2017).

2 OBJETIVOS

Sintetizar molibdato de cálcio (CaMoO_4) e avaliar a capacidade de remoção do fármaco doxazosina em meio aquoso, promovendo uma nova aplicação aos molibdatos.

2.1 Objetivos Específicos

- Obter molibdato de cálcio (CaMoO_4) a partir do método hidrotérmico convencional;
- Caracterizar as partículas obtidas para comprovar a formação do material desejado, por Difração de Raios X, Refinamento Rietveld; Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS);
- Definir os parâmetros que configuram a melhor capacidade de remoção do fármaco doxazosina.

REFERÊNCIAS

- Almeida, C. R. R., Lovisa, L. X., Santiago, A. A. G., Li, M. S., Longo, E., Paskocimas, C. A., ... & Bomio, M. R. D. (2017). One-step synthesis of CaMoO_4 : Eu^{3+} nanospheres by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(22), 16867-16879.
- Attia, A. K., Abdel-Moety, M. M., & Abdel-Hamid, S. G. (2017). Thermal analysis study of antihypertensive drug doxazosin mesilate. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S334-S338.
- Bylund, D. B. (2018). *Doxazosin*. Elsevier.
- Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Tranquilin, R. L., Varela, J. A., Longo, E., & Orlandi, M. O. (2009). Growth mechanism of octahedron-like BaMoO_4 microcrystals processed in microwave-hydrothermal: Experimental observations and computational modeling. *Particuology*, 7(5), 353-362.
- Chithambararaj, A., Sanjini, NS., Velmathi, S., & Bose, AC. (2013) Preparation of $h\text{-MoO}_3$ and $\alpha\text{-MoO}_3$ nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation, 15, 14761-14769.
- Eduok, U. & Szpunar, J. (2018). Síntese assistida por ultra-som de nanocristais de molibdato de zinco e revestimentos de nanocompósitos de epóxi dopado com molibdato/PDMS para proteção de liga de Mg. *Ultrasonics sonochemistry*, 44, 288-298.
- Guo, D., Yang, Q., Hua, H., & Hu, C. (2014). Room Temperature Ferromagnetism in Shuttle-like BaMoO_4 Microcrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(25), 13826-13832.
- Jose, R., & Ramakrishna, S. (2018). Materials 4.0: Materials big data enabled materials discovery. *Applied Materials Today*, 10, 127-132.

Keereeta, Y., Thongtem, T., & Thongtem, S. (2012). Characterization of ZnMoO₄ nanofibers synthesized by electrospinning–calcination combinations. *Materials Letters*, 68, 265-268.

Ma, X., Zhao, W., Wu, J., & Jia, X. (2017). Preparation of flower-like BaMoO₄ and application in rechargeable lithium and sodium ion batteries. *Materials Letters*, 188, 248-251.

Morais, L. C. de P.; Tratamento de Efluentes Têxteis Simulados usando Técnicas de Adsorção. 1996. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Ambiente) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 1996.

Saravanakumar, K., Ramjan, M.M., Suresh, P., & Muthuraj, V. (2016) Fabrication of highly efficient visible light driven Ag/CeO₂ photocatalyst for degradation of organic pollutants, *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 149-160.

Serafini, I., & Ciccola, A. (2019). Nanotechnologies and Nanomaterials: An Overview for Cultural Heritage. In *Nanotechnologies and Nanomaterials for Diagnostic, Conservation and Restoration of Cultural Heritage* (pp. 325-380). Elsevier.

Wang, D., Chen, N., Yu, Y., Hu, W., & Feng, C. (2016). Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent. *Journal of colloid and Interface Science*, 464, 277-284.

**CAPÍTULO 1: CaMoO_4 OBTIDO PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO COM
TRATAMENTO HIDROTÉRMICO CONVENCIONAL E CAPACIDADE DE
REMOÇÃO DO FÁRMACO DOXAZOSINA EM MEIO AQUOSO - REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA**

**CaMoO₄ OBTIDO PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO COM TRATAMENTO
HIDROTÉRMICO CONVENCIONAL E CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO
FÁRMACO DOXAZOSINA EM MEIO AQUOSO - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

*Valdivânia Albuquerque do Nascimento¹, Josy Anteveli Osajima Furtini², Maria Rita de
Morais Chaves Santos³*

*¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Centro de
Tecnologia-CT, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI*

*^{2,3}Curso de Graduação em Engenharia de Materiais e Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia dos Materiais, Centro de Tecnologia-CT, Universidade Federal do
Piauí-UFPI, Teresina-PI*

RESUMO

Os materiais que pertencem a família dos molibdatos com estrutura cristalina tipo scheelita têm sido objeto de pesquisas ao longo do tempo. O amplo interesse nestes compostos, dentre eles, o molibdato de cálcio (CaMoO_4), reside em suas excelentes propriedades, que formam a base de sua utilização como substâncias fosforescentes, materiais para lasers, detectores de cintilação entre outros. A crescente poluição decorrente de águas residuais oriundas das indústrias, em especial, as indústrias farmacológicas, têm atraído atenção de pesquisadores com intuito de minimizar esse problema que acarreta no desequilíbrio ecológico, principalmente o aquífero. Muitos processos são descritos na literatura para tentar diminuir este problema que vem afetando diretamente a vida biológica do meio ambiente, como a filtração de membrana, coagulação e floculação, oxidação eletroquímica, adsorção e processos oxidativos avançados (POA) para purificação da água. A adsorção é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente), o grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície. Neste contexto, este primeiro capítulo propõe realizar uma busca na literatura de estudos relacionados ao molibdato de cálcio e sua aplicação na remoção de fármaco em meio aquoso. Foi realizada uma busca de artigos indexados nas bases Scopus, Web of Science e Scielo. Com as pesquisas realizadas foi possível identificar características, métodos de sínteses e diversas aplicações do molibdato de cálcio, mostrando ainda a inovação na aplicação de remoção de fármaco em meio aquoso.

Palavras-Chaves: molibdato de cálcio, adsorção, indústrias farmacológicas.

ABSTRACT

The materials that belong to the family of molybdates with crystalline structure scheelite type have been object of research over time. The wide interest in these compounds, among them, calcium molybdate (CaMoO_4), lies in their excellent properties, which form the basis of their use as phosphors, materials for lasers, scintillation detectors and possible adsorption. The growing pollution from industrial wastewater, especially the pharmacological industries, has attracted the attention of researchers in order to help minimize this problem that causes ecological imbalance, especially the aquifer. Many processes are described in the literature to try to reduce this problem that is directly affecting the biological life of the environment, such as membrane filtration, coagulation and flocculation, electrochemical oxidation, adsorption and advanced oxidative processes (POA) for water purification. Adsorption is the adhesion of molecules of a fluid (the adsorbed) to a solid surface (the adsorbent), the degree of adsorption depends on the temperature, pressure and surface area. In this context, this first chapter proposes a bibliographic review about what was described above. In this context, this first chapter proposes to carry out a search in the literature of studies related to calcium molybdate and its application in the removal of drug in aqueous medium. A search of articles indexed in the bases Scopus, Web of Science and Scielo. With the researchers, it was possible to identify characteristics, synthesis methods and several applications of calcium molybdate, also showing the innovation in the application of drug removal in aqueous medium.

Key-words: calcium molybdate, adsorption, pharmacological industries.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, pesquisadores vêm buscando obter o controle das estruturas morfológicas dos materiais cerâmicos para melhor utilizar suas propriedades. Estudos recentes têm mostrado a utilização de surfactantes em suas rotas sintéticas, são aditivos orgânicos que atuam como modificadores estruturais e superficiais, influenciando na nucleação e crescimento das partículas, tornando-se assim, um procedimento importante, porque a forma e a textura destes materiais podem determinar ou modificar algumas de suas propriedades químicas (Shahri, *et al.* 2013; Yin, *et al.* 2013; Xie, *et al.* 2017).

Dentre os materiais cerâmicos, os molibdatos têm atraído em muito a comunidade científica, de modo que suas propriedades vêm sendo bastante exploradas (Longo, *et al.* 2011; Gurgel, *et al.* 2017). Estes materiais em temperatura ambiente apresentam estrutura tetragonal do tipo scheelita, com fórmula geral $AMoO_4$ (A= Ca, Sr, Ba e Pb), e grupo espacial $I41/a$. Os molibdatos do tipo scheelita, apresentam ótimas propriedades fotoluminescentes, sendo esta uma das propriedades mais exploradas (Bomio, *et al.* 2013; Araújo, *et al.* 2014; Zhang, *et al.* 2006).

Os molibdatos, o de cálcio ($CaMoO_4$) apresenta uma alta concentração de trabalhos publicados explorando sua propriedade luminescente. Apresentando também, várias rotas de síntese para obtê-lo, além de mostrar que suas propriedades químicas e físicas podem ser aperfeiçoadas dependendo da morfologia que ele apresenta (Shahri, *et al.* 2013; Ghaed-Amini, *et al.* 2015; Li, *et al.* 2015).

Nos processos de síntese, pode-se encontrar a reação do estado sólido; método eletroquímico; síntese de combustão; polimerização de complexos; síntese solvotérmica, precipitação e hidrotérmica assistido por microondas, sendo a síntese hidrotérmica convencional e assistida por microondas o método que têm apresentado melhores resultados, em relação a morfologia bem definida, isso porque é possível obter o $CaMoO_4$ em baixas

temperaturas, menores tempos e principalmente pós com cristalinidade elevada (Cavalcante, *et al.* 2009; Bhattacharya; Basak, 2016).

Diante do exposto será apresentado neste capítulo uma revisão bibliográfica sobre o molibdato de cálcio (CaMoO_4), métodos de sínteses além de um breve resumo do processo de adsorção e o fármaco doxazosina, por ser o fármaco escolhido para o estudo de remoção em meio aquoso.

A busca na literatura de estudos relacionados ao molibdato de cálcio e sua aplicação na remoção de fármaco em meio aquoso, foi realizada nas bases Scopus, Web of Science e Scielo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 MOLIBDATOS

Os molibdatos apresentam em sua composição química o metal molibdênio (principal formador da rede), sendo este um metal de transição. O metal puro é de coloração branco prateado e muito duro, além disso, tem um dos pontos de fusão mais altos entre todos os elementos puros (Kim, *et al.* 2019; Tranquilin, 2013).

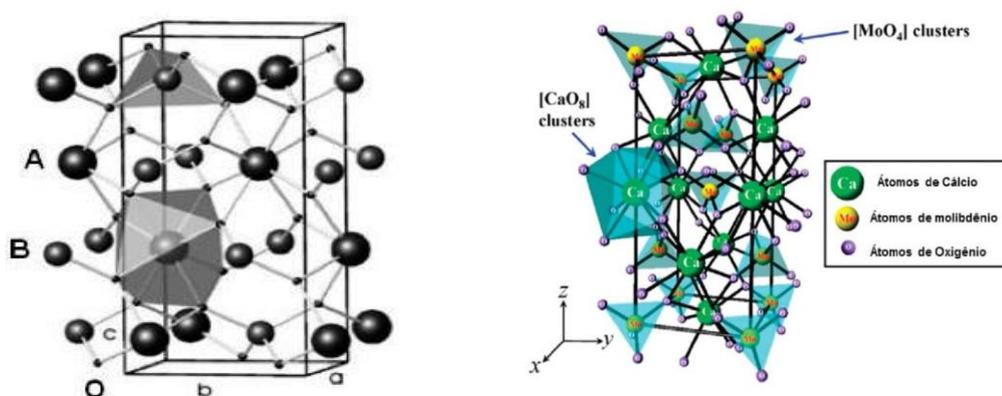
Os molibdatos apresentam fórmula geral ABO_4 e se distribuem em duas classes: a *Scheelita* e a *Wolframita*. Molibdatos com cátions bivalentes iônicos (A = Ca, Ba, Pb e Sr) tendem a ter estrutura tetragonal do tipo *Scheelita*, enquanto aqueles com cátions de metais de transição (B= Zn, Fe, Mn, Co e Ni) geralmente tem estrutura monoclínica do tipo *Wolframita*, em que o Mo (molibdênio) é o cátion formador de rede cristalina e o B é o cátion modificador de rede (Botelho, 2006; Choi, 2007; Lim, 2012; Verbruggen, *et al.* 2019).

Os molibdatos são materiais com propriedades químicas bastante atraentes, principalmente para as tecnologias atuais (Bardelli, *et al.* 2008; Cavalcante, *et al.* 2009). Apresentam um alto poder em aplicações na indústria eletro-óptica, tais como: fibra ótica, detector de cintilação, catalisadores e dispositivos fotoluminescentes, pois têm boa eficiência com absorção óptica, sendo esta uma das principais propriedades exploradas destes materiais (Marques, *et al.* 2011; Wu, *et al.* 2014; Ray, *et al.* 2017; Liu, *et al.* 2019). Entretanto, algumas pesquisas também mostraram que a versatilidade química dos compostos de molibdatos possibilitou ações na área biológica, atuando como agentes antivirais e antibacterianos (Ray, *et al.* 2017). São também materiais semicondutores, considerados como catalisadores e fotocatalisadores, no seu estado puro ou dopado (Wu, *et al.* 2014; Yousefipour, *et al.* 2019). São certificados pela química com a composição de cátions metálicos ligados a ânions de molibdatos (MoO_4^{2-}), em que os ânions de molibdatos apresentam geometria tetraédrica pertencendo ao grupo de simetria pontual T_d , com quatro átomos de oxigênios nos vértices do

tetraedro coordenando o molibdênio que encontra-se no seu centro, com molibdênio apresentando número de oxidação (nox) igual a 6.

Materiais da família dos molibdatos (ABO_4) em temperatura ambiente apresentam estrutura tetragonal do tipo scheelita e grupo espacial $I41/a$, organizada de modo que os íons maiores que são considerados como modificadores da rede estão coordenados por oito átomos de oxigênio, formando um cluster com disposição dodecaédrica. Os íons menores, considerados formadores da rede, apresentam-se coordenados por quatro átomos de oxigênio, formando um cluster de disposição tetraédrica, que ao final toda estrutura se organiza como uma rede de poliedros ligados pelos oxigênios dos vértices formando uma ligação $M - O - M$ (metal – oxigênio – metal) como pode ser observado na Figura 1 (Botelho, *et al.* 2016).

Figura 1 - Ilustração de uma estrutura do tipo “scheelita” com fórmula geral ABO_4 ($A=Ca, Sr, Pb$; $B=Mo, W$) e para a estrutura do $CaMoO_4$ (Marques, *et al.* 2010).



Como um dos membros da família ABO_4 e estrutura scheelita, o molibdato de cálcio ($CaMoO_4$) vem se destacando em recentes pesquisas ao longo dos últimos anos por suas propriedades luminescentes, sendo possível observar diversos estudos para sua obtenção (*rotas de síntese*), propriedades e aplicações (Botelho, *et al.* 2016; Ray, *et al.* 2017; Raun, *et al.* 2018). A estrutura do $CaMoO_4$ apresenta os dois sítios modificador e formador, organizado da seguinte forma: o modificador é constituído pelo cátion metálico, cálcio, ligado a oito átomos de oxigênios com interações interatômicas do tipo iônica e o formador é constituído pelo átomo

de molibdênio, ligado a quatro oxigênios por interações preferencialmente covalentes. No sítio do cálcio, cada oxigênio compartilha seus vértices com oito clusters de molibdênio, e cada clusters de molibdênio, a oito sítios de cálcio (Sczancoski, *et al.* 2010; Wang, *et al.* 2019). A literatura apresenta trabalhos com o CaMoO_4 no seu estado puro ou dopado em que são estudados os métodos de obtenção, estrutura cristalina e morfologia, bem como suas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas, mostrando sua versatilidade química e físicas. Entretanto, pesquisas atuais têm sido desenvolvidas a fim de explorar a relação morfológica adquirida com suas propriedades (Botelho, *et al.* 2016; Ray; Dhakal, *et al.* 2017; Ferreira, *et al.* 2019).

Os métodos de síntese aplicados para o CaMoO_4 têm apresentado morfologias variadas para estes materiais, e conseqüentemente melhorias de suas propriedades e aplicações. Esse conhecimento das morfologias de cristais de CaMoO_4 tem sido o alvo nos estudos pois, ao serem analisadas geram impactos nas suas propriedades intrínsecas. Por exemplo, Lei e Li verificaram que compostos orgânicos controlam eficientemente a morfologia de cristais de CaMoO_4 restringindo o crescimento nas direções orientadas e constatou mudanças nas emissões fotoluminescentes do material (Lei, *et al.* 2015; Li, *et al.* 2015; Kong, *et al.* 2019; Qiu, *et al.* 2019; Muzaffar, *et al.* 2019).

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESES

O aperfeiçoamento nos métodos de síntese para obtenção de pós cerâmicos tem por objetivo a produção de pós com características específicas, minimizando a quantidade e o tamanho dos defeitos no material final além de condicionar e melhorar determinadas propriedades. As características ideais de um pó cerâmico incluem tamanho nanométrico das partículas, distribuição uniforme de tamanho de partícula, morfologia bem definida das partículas, reduzido grau de aglomeração, elevado grau de pureza, homogeneidade química e

de fases controladas, baixa volatilidade e química superficial controlada (Lovisa apud Riman, 1994).

Diferentes métodos de obtenção, ao longo de anos foram aplicados para o desenvolvimento de materiais com estrutura scheelita. Dentre muitos métodos/técnicas de sínteses pode-se destacar os seguintes: o método de síntese hidrotermal convencional e assistido por microondas, o método Czochralski (CZ), (Basiev, *et al.* 2000; Cheng, *et al.* 2019), método de polimerização de complexos (MPC), método dos precursores poliméricos, método de precipitação (CP), método reação do estado sólido (mistura de óxidos) (Campos, 2007) e a técnica de spray pirólise ultrassônico.

2.2.1 MÉTODO DE SÍNTESE HIDROTERMAL CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR MICROONDAS

A síntese hidrotermal pode ser definida como um método de formação e crescimento de cristais por intermédio de reações químicas e alterações de solubilidade das substâncias em uma solução aquosa aquecida acima da temperatura e pressão ambiente em um sistema fechado (Shi, *et al.* 2013).

Em particular os molibdatos são geralmente sintetizados pelo método convencional de reações do estado sólido (mistura de óxidos).

2.2.2 MÉTODO CZOCHRALSKI (CZ)

É caracterizado pelo crescimento de monocristais, semicondutores ou metálicos, em formatos de lingotes, a partir de um campo elétrico aplicado ao cristal durante o processo de crescimento (Octaviano, 1991).

Apresenta como desvantagens o uso de substâncias com pontos de fusão muito próximos, problemas com contaminação, formação de monocristais não homogêneos e uma

grande densidade de defeitos, alto custo envolvido, elevadas temperaturas e longos períodos de tratamento térmico (Weber, 1969).

2.2.3 MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO DE COMPLEXOS (MPC)

Consiste na síntese de um poliéster partindo de uma reação de condensação de polihidroxi-álcool, comumente usados o etilenoglicol (EG) com um ácido carboxílico, a exemplo o ácido cítrico (AC). É possível formar uma solução contendo AC e o EG e uma quantidade estequiométrica do metal ou metais desejados (Motta, 2008).

Apresenta um conjunto de vantagens, dentre as quais ressalta o controle direto e preciso na estequiometria dos reagentes e a baixa temperatura de síntese (Casqueira, *et al.* 2008).

2.2.4 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS OU MÉTODO PECHINI

Este método consiste primeiramente na formação de um complexo entre um ácido hidroxipolicarboxílico, usualmente o ácido cítrico, e cátions dissolvidos como sais em uma solução aquosa. O complexo formado é misturado a um poliálcool que atua como agente polimerizante, mediante aquecimento entre 80 e 110°C. Um novo aquecimento (150-250°C) provoca a reação de condensação com formação de moléculas de água. Mantendo com aquecimento, ocorre a poliesterificação e o excesso de água é retirado produzindo uma resina polimérica (Pechini, 1967)

2.2.5 MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO (CP)

Este método é utilizado para a preparação de óxidos simples ou mistos. O método envolve a preparação de soluções de íons que interagem, com subsequente precipitação estequiométrica do sistema sob a forma de oxalatos, hidróxidos, óxidos dentre outros. Possui

duas variantes: (1) sem controle de pH e (2) pH constante. Por intermédio da segunda variante é possível obter materiais com maior cristalinidade e área superficial, além de partículas menores (Sousa, 2014 apud Crepaldi, *et al.* 2000).

2.2.6 MÉTODO REAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO

Consiste na mistura dos óxidos dos reagentes de interesse, seguido de processo de maceração e tratamento a elevadas temperaturas a fim de obter a formação do material com organização cristalina (Nassar, *et al.* 1998).

Apesar de apresentarem suas vantagens específicas de cada um dos métodos acima o grande inconveniente é que de um modo geral apresentam altas temperaturas de tratamentos, tempo longo de processamento, os precursores são caros e algumas vezes de difícil aquisição, difíceis condições de reação e por fim dispense alto consumo de energia (Rodrigues, *et al.* 2019).

2.3 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E PROPRIEDADES DO CaMoO_4

O cristal de molibdato de cálcio (CaMoO_4) foi reportado pela primeira vez por Sleight (Sleight, 1972) como sendo pertencente ao grupo das scheelitas, cujas características são grupo espacial $I41/a$ (n° 88), simetria tetragonal C_{4h}^6 (4/m). Possuem fórmula molecular ABO_4 (A=cálcio (Ca), estrôncio (Sr), bário (Ba) e chumbo (Pb); B=molibdênio (Mo)) em que os cátions A, têm número de coordenação 8 em uma distribuição octaédrica, e os cátions B, coordenação 4 em uma distribuição tetraédrica em relação aos oxigênios (Spassky, *et al.* 2019)

A estrutura scheelita pode ser visualizada em que os átomos modificadores da rede (cálcio) estão coordenados a oito átomos de oxigênio formando um cluster com configuração dodecaedro $[\text{CaO}_8]$, com cátions formadores da rede (molibdênio) coordenados a quatro átomos

de oxigênio formando um cluster de $[\text{MoO}_4]$ com configuração tetraédrica (Marques, *et al.* 2010).

As propriedades luminescentes e estruturais são as principais propriedades exploradas dos CaMoO_4 devido as emissões no azul, verde e laranja que tem atraído a atenção de pesquisadores e da indústria, sobre tudo, a indústria eletro-óptica com aplicações potenciais em lasers, fibras ópticas e dispositivos fotoluminescentes, deste e outros materiais constituídos por íons de metais de transição (W, Mo, Ti) e que apresentam sensibilidade na absorção óptica (Marques, *et al.* 2011). Estudos também revelaram que essas propriedades luminescentes estão atribuídas a distorções e transferências de cargas nos clusters $[\text{MoO}_4]^{2-}$ (Sczancoski, *et al.* 2010). Distorções que são naturais destes tetraedros $[\text{MoO}_4]^{2-}$ que assim apresentam fotoluminescência na temperatura ambiente no seu estado cristalino.

Em grande parte dos sólidos inorgânicos, a fotoluminescência se relaciona com impurezas ou desordem estruturais, que resultam em variações eletrônicas nos subníveis gerados ou nas vacâncias estruturais dos sólidos. A intensidade da emissão fotoluminescente também é influenciada por fatores como: temperatura de processamento, grau de agregação e orientação entre as partículas, variações na distribuição de tamanho de partícula e morfologia das partículas.

Por tratarem-se de materiais cerâmicos sensíveis a luz ultravioleta, são também utilizados como fotocatalisadores em catálise heterogênea (Fernandes, *et al.* 2019). A utilização de fotocatalisadores na captura de moléculas orgânicas poluentes de águas residuais é considerada como uma das técnicas de remoção deste material das águas (Bazarganipour, 2016). A eficácia na absorção óptica de óxidos de molibdatos faz com que esses compostos tenham excelentes propriedades fotocatalíticas (Yang, *et al.* 2017).

2.4 SURFACTANTES

Surfactantes ou tensoativos são compostos químicos bastante utilizados em diversos setores da indústria, vem da terminação “*agente ativo de superfície*” e são derivados de petróleo e caracterizam-se pela disposição a absorção em superfícies e interfaces (Holmberg, *et al.* 2002).

São compostos moleculares formados por uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica. A sua porção hidrofóbica é composta por cadeias de hidrocarbonetos, já a sua porção hidrofílica pode ser iônica (catiônica ou aniônica), não-iônica ou anfótera. Surfactantes aniônicos abrangem ésteres sulfatados ou sulfatos de ácidos graxos e sais de amônio quaternário, os catiônicos. Tais características estruturais e de composição conferem aos surfactantes ampla aplicação industrial, principalmente na indústria de limpeza. São também muito utilizado na indústria de cosméticos e na indústria petrolífera (Nitschke, *et al.* 2002).

Os surfactantes são classificados de acordo com a carga do grupo polar da extremidade e são divididos em aniônicos, catiônicos, não aniônicos, e zwitteriônicos (anfótero). Os anfóteros são aqueles que apresentam tanto cargas positivas quanto negativas em sua estrutura, e dependendo do pH podem ser catiônicos ou aniônicos (Holmberg, *et al.* 2002).

Por se caracterizarem por afetar as interações físicas dos compostos quando adsorvidos na superfície, eles são muito utilizados em sínteses de catalizadores cerâmicos porosos como responsáveis por replicar formas e organizar a estrutura dos materiais sintetizados (Marcelino, *et al.* 2015). Por este motivo, em recentes pesquisas, alguns métodos de síntese têm introduzido esses direcionadores estruturais para obter formas e tamanhos de materiais bem controlados (Yin, *et al.* 2013; Ghaed-Amini, *et al.* 2015).

2.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Atualmente o aumento da preocupação com as questões ambientais, bem como o maior rigor da legislação no despejo de metais pesados em corpos receptores tem incentivado a busca

por novas tecnologias para o tratamento de efluentes industriais que venham capturar tais poluentes. Os íons de metais pesados podem ser provenientes de várias indústrias tais como galvanoplastia, polpa e papel, curtume, produção de produtos eletrônicos e a maioria das indústrias de processos químicos (Zhao, *et al.* 2017).

Os principais processos de tratamento destes efluentes incluem precipitação, oxidação/redução, filtração por membranas/osmose, troca iônica e adsorção. Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens, porém os métodos de adsorção/troca iônica oferecem o método mais efetivo para o tratamento de águas, além disso, os outros processos geralmente não conseguem alcançar o limite estabelecido pela resolução n° 357 do CONAMA para a concentração do efluente descartado nos corpos d'água (Cui, *et al.* 2017).

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e águas residuais e é empregado nas indústrias para reduzir os níveis de compostos nocivos ao ambiente dos efluentes das mesmas (Ahmaruzzaman e Sharma, 2005). O processo de adsorção também é usado na purificação de gases e como meios de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios de separação.

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. Neste processo o material inicialmente adsorvido é o adsorbato, e o material onde se faz a remoção é chamado de adsorvente (Kouyoumdjiev, 1992, Chen, *et al.* 2019). Existem dois processos de adsorção que podem ser distinguidos de acordo com as forças envolvidas: a adsorção física e adsorção química. Na adsorção física as moléculas adsorvidas são retidas na superfície do adsorvente por forças fracas de Van der Waals e a formação da multicamada é possível (Calgon Carbon, 2002).

Na adsorção química, uma única camada de moléculas, átomos ou íons é unida, na superfície do adsorvente, por ligações químicas (Kouyoumdjiev, 1992; Tian, *et al.* 2019). As principais diferenças entre a adsorção física e química são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Características da adsorção física e da adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização).	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização).
Formação de monocamada ou multicamada. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Somente significativa a baixas temperaturas.	Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas. Possível em uma larga escala de temperatura.
Rápida, reversível. Não há transferência de elétron embora possa haver polarização do adsorvato.	Pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.

Fonte: Adaptado de Ruthven (1984).

O carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado na atualidade (Kouyoumdjiev, 1992; Poursaeidesfahani, *et al.* 2019; Li, *et al.* 2019). Ele é utilizado para adsorção de compostos orgânicos e algumas moléculas inorgânicas de alto peso molecular, principalmente as que contém iodo e mercúrio. A capacidade de adsorção de um composto é incrementada com:

- a) Aumento do peso molecular;
- b) Alto número de grupos funcionais, tais como compostos com duplas ligações ou compostos halogênicos;
- c) Aumento da polaridade da molécula.

A seleção de um adsorvente inclui considerações da área superficial bem como o tipo de soluto e solvente envolvido no processo de adsorção, desde relatos dos tipos de ligações que são formados entre o sólido e o fluido (Hines e Maddox, 1985; Bakhshian, *et al.* 2019).

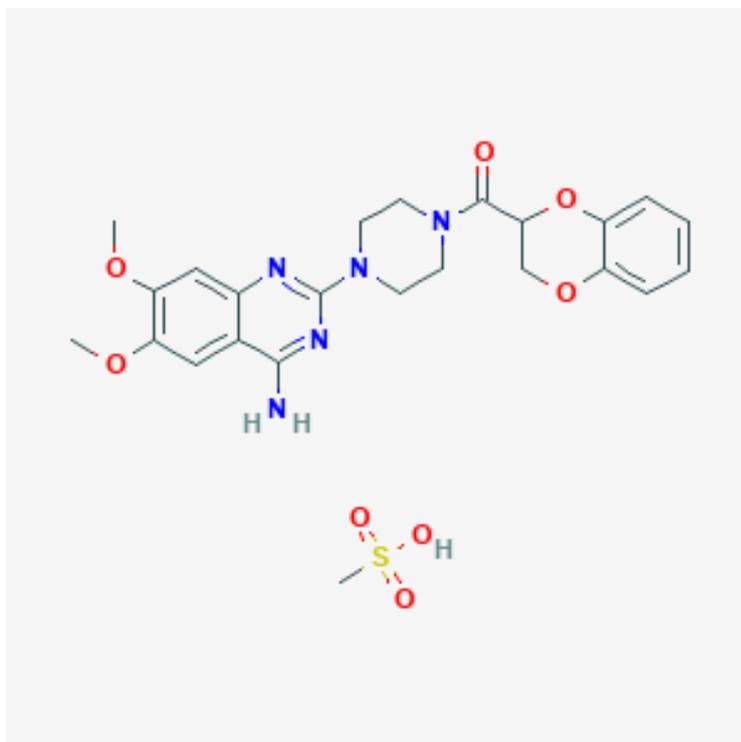
A quantidade de adsorvato que pode ser coletado em uma unidade de área superficial é pequena. Assim, os adsorventes porosos com grande superfície interfacial são selecionados para aplicações industriais. Exemplos de adsorventes que seguem este critério são: carvão ativo,

sílica gel, alumina ativada, biomassa de alga marinha, zeólitas entre outros (Hines e Maddox, 1985; Dong, *et al.* 2019).

2.6 FÁRMACO DOXAZOSINA

O mesilato de doxazosina é um composto de fórmula molecular $C_{24}H_{29}N_5O_8S$ com peso molecular de $547,58 \text{ g mol}^{-1}$ e IUPAC [4- (4-amino-6,7-dimetoxiquinazolin-2-il) piperazin-1-il] - (2, 3-di-hidro-1, 4-benzodioxin-3-il) metanona; ácido metanossulfônico (Pubchem, 2019). Livremente solúvel em dimetilsulfóxido, solúvel em dimetilformamida, levemente solúvel em metanol, etanol e água (0,8% a 25°C), e muito pouco solúvel em acetona e cloreto de metileno (Murray, 2001). A Figura 2 revela a estrutura química do fármaco, de cinco anéis, com grupamentos aminas e carbonila.

Figura 2 - Estrutura química do Fármaco Doxazosina na forma de mesilato.



Fonte: Adaptado de Pubchem, 2019; Rouf, *et al.* 2012.

A primeira vez que o fármaco foi reportado em periódicos (estudo do fármaco) foi no ano de 1982 na revista “Drugs of the future”, no qual, os autores Castaner & Weetman publicaram seu trabalho intitulado “Doxazosin”, ao longo dos anos com o avanço científico, pesquisas sobre o fármaco possibilitaram conhecer suas propriedades e aplicações para o tratamento de diversas doenças. A escolha do fármaco doxazosina para o estudo da capacidade de adsorção da palygorskita natural e sob efeito do tratamento de plasma se deve ao fármaco apresentar propriedades físico-químicas interessantes, como, relativa solubilidade em água, pequena faixa de pH (1 a 3) e ser estável termicamente até 50°C, além de ser amplamente investigado na literatura e apresentar aplicações no controle de doenças associadas ao coração (incluindo a hipertensão), cura da hiperplasia prostática (fármaco de primeira escolha) e auxiliar no tratamento de Transtorno de Estresse Pós-Traumático. Logo, pesquisas sobre o fármaco são incentivadas a fim de compreender as mais diversas aplicações, abaixo segue algumas aplicações reportadas na literatura com estudos realizados em humanos e animais.

2.6.1 APLICAÇÃO DO FÁRMACO DOXAZOSINA

A associação do fármaco com a alimentação resulta num aumento significativo da concentração sérica máxima e promove maiores possibilidades de liberação prolongada, ao ser administrado o composto associado a alimentação, pode melhorar a tolerância do organismo ao fármaco (Pasko, *et al.* 2016). O fármaco é amplamente estudado, uma de suas principais aplicações consiste no tratamento de Hiperplasia Prostática Benigna (HPB) (Liu, *et al.* 2016; Kenna, *et al.* 2015). Estudos realizados por Lee, *et al.* (2013) relatam que a doxazosina aumenta as taxas de fluxo urinário e melhora outras medidas objetivas e sintomáticas, proporcionando alívio prolongado e significativo dos sintomas de HPB durante o período de teste (um ano) sem diminuir a eficácia.

A Hiperplasia Prostática Benigna (HPB) é o crescimento benigno da próstata caracterizada por proliferação de células musculares lisas e epiteliais da zona de transição e é observada em aproximadamente 70% dos homens com idade acima de 60 anos. Atualmente, os agentes alfa-bloqueadores, como a doxazosina são oferecidos como a terapia médica de primeira linha em casos de moderado a grave crescimento (Keten, *et al.* 2015; Kaplan, 2015). Versmissen, *et al.* (2016) descrevem que a doxazosina apresenta pequeno tamanho molecular, mas alto nível de ligação às proteínas (98%), sendo a doxazosina um bloqueador de receptor α -adrenérgico seguro para uso em mulheres grávidas que apresentam sintomas de hipertensão, tumores raros que surgem em glândulas adrenais, glândulas acima dos rins e posteriores ao abdômen.

O estudo realizado em pacientes grávidas propõe que apesar do fármaco ser absorvido pela placenta, a concentração de fármaco fetal permaneceu inferior à concentração materna, considerando a dose relativamente baixa de 8 mg. Os autores não recomendam que as pacientes utilizem o fármaco durante a amamentação, no entanto, sugerem ser seguro que as pacientes sejam medicadas com o fármaco e que após o período de 24 horas possam amamentar novamente. Estudo realizado com asiáticos hipertensos (faixa de 11-15 pessoas) propõem que uma dose baixa de doxazosina no período de 12 meses pode melhorar a rigidez da aorta proximal (Jekell, *et al.* 2016; Komai, *et al.* 2002), onde os resultados sugerem redução na velocidade do pulso arterial propagado pelo sistema circulatório semelhante ao diurético tiazida (hidroclorotiazida) (Mahmud; Feely, 2006).

Pesquisa realizada com pacientes que apresentam hipercolesterolemia (colesterol alto) foi observado que após tratados com a doxazosina, o fármaco poderia prevenir o desenvolvimento de disfunção endotelial através da ação inibitória de seus metabólitos sobre a oxidação de lipoproteínas. O endotélio controla os tónus da musculatura lisa vascular pela

produção de mediadores que podem produzir vasodilatação ou vasoconstrição (Komai, et al. 2002).

Pesquisa realizada por Smith & Koola (2016) descrevem as evidências de que a doxazosina é eficaz no tratamento do Transtorno de Estresse Pós-Traumático (TEPT), ao comparare os fármacos prazosina e doxazosina (ambos utilizados para hipertensão) relatam que a prazosina apresenta desvantagens, como a meia-vida de apenas 2-3 horas e duração de efeito de 6 a 10 horas sendo necessário múltiplas doses durante o dia, o que pode levar a pesadelos na última metade do sono regular, além de letargia (inconsciência) e outros efeitos adversos. Prazosina requer diariamente 2 a 4 doses, em contraste a doxazosina que possui meia-vida de 16-30 horas, podendo ser tomado única vez por dia, sem necessidade de dose extra noturna, devido melhor perfil de absorção o que minimiza o risco de hipotensão (pressão inferior à normal).

A doxazosina administrada através de um sistema gastrointestinal permite uma dose diária inicial mais elevada (4 mg dia), evitando simultaneamente os efeitos secundários significativos da dose inicial, o fármaco administrado uma vez ao dia tem vantagens significativa sobre a prazosina (Smith; Koola, 2016).

Estudo realizado por Sem, *et al.* (2016) descrevem que ao utilizarem a doxazosina para tratamento em cálculo uretral (localizados no ureter distal – próximo a bexiga) observaram que as doses de 4 mg ou 8 mg podem ser suficientes para provocar dilatação no vaso e promover a passagem espontânea desses cálculos. Estes autores concluíram que os efeitos secundários específicos do fármaco doxazosina estão dentro dos limites aceitáveis, podendo ser utilizado pela Terapia Médica Expulsiva ao provocar a expulsão espontânea de cálculos, minimizando os episódios de dor e conseqüentemente diminuindo o uso de analgésicos. Nota-se que o fármaco tem propriedades e aplicações únicas, tendo potencial para outras áreas, como a biomedicina, a medicina, a biotecnologia, a química e a ciência e engenharia de materiais.

Logo, é importante realizar estudos de adsorção deste fármaco, buscando assim, propor sistemas de transporte e liberação controlada, com o uso de matriz inorgânica estável, com propriedades adsorventes, de baixo custo e que possua menores efeitos colaterais. A literatura não reporta nenhuma pesquisa que utilize a CaMoO_4 como matriz adsorvente para o fármaco doxazosina, sendo esta pesquisa inovadora e promissora, visto que este material apresenta alta área superficial e estabilidade térmica.

3 CONCLUSÃO

O levantamento bibliográfico sobre molibdato de cálcio (CaMoO_4) possibilitou compreender o estado da técnica, enfatizando assim, a necessidade de investigar mais amplamente as propriedades e aplicações destes em sistemas reais. Observou-se que não há trabalhos que evidenciem a atividade adsorptiva de molibdatos de cálcio. Quanto a morfologia de molibdatos, são recentes as publicações que possuem o intuito de obter estruturas com controle morfológico, desta forma, apresenta a necessidade de propor novas aplicações para o uso do molibdato de cálcio.

REFERÊNCIAS

- Ahmaruzzaman, M., & Sharma, D. K. (2005). Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(1), 14-24.
- Araújo, V. D., Tranquilin, R. L., Motta, F. V., Paskocimas, C. A., Bernardi, M. I. B., Cavalcante, L. S., ... & Bomio, M. R. D. (2014). Effect of polyvinyl alcohol on the shape, photoluminescence and photocatalytic properties of PbMoO₄ microcrystals. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26, 425-430.
- Bakhshian, S., & Hosseini, S. A. (2019). Prediction of CO₂ adsorption-induced deformation in shale nanopores. *Fuel*, 241, 767-776.
- Bardelli, L., Bini, M., Bizzeti, P. G., Danevich, F. A., Fazzini, T. F., Krutyak, N., ... & Pashkovskii, M. (2008). Pulse-shape discrimination with PbWO₄ crystal scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 584(1), 129-134.
- Basiev, T. T., Sobol, A. A., Voronko, Y. K., & Zverev, P. G. (2000). Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. *Optical Materials*, 15(3), 205-216.
- Bazarganipour, M. (2016). Synthesis and characterization of BaMoO₄ nanostructures prepared via a simple sonochemical method and their degradation ability of methylene blue. *Ceramics International*, 42(11), 12617-12622.
- Bhattacharya, M., & Basak, T. (2016). A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. *Energy*, 97, 306-338.

Bomio, M. R. D., Cavalcante, L. S., Almeida, M. A. P., Tranquilin, R. L., Batista, N. C., Pizani, P. S., ... & Longo, E. (2013). Structural refinement, growth mechanism, infrared/Raman spectroscopies and photoluminescence properties of PbMoO_4 crystals. *Polyhedron*, 50(1), 532-545.

Botelho, G. L. (2006), Efeito de diferentes solventes nas propriedades fotoluminescentes do CaMoO_4 . Dissertação de Mestrado Programa de Pós-Graduação em Química – UFScar. São Carlos.

Botelho, G., Nogueira, I. C., Moraes, E., & Longo, E. (2016). Study of structural and optical properties of CaMoO_4 nanoparticles synthesized by the microwave-assisted solvothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 183, 110-120.

Campos, A. B., Simoes, A. Z., Longo, E., Varela, J. A., Longo, V. M., De Figueiredo, A. T., ... & Hernandez, A. C. (2007). Mechanisms behind blue, green, and red photoluminescence emissions in CaWO_4 and CaMoO_4 powders. *Applied physics letters*, 91(5), 051923.

Casqueira, R. D. G., & Santos, S. F. (2008). *Pigmentos Inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações*. Cetem.

Castaner, J.; Weetman, D. F. (1982). *Doxazosin*. *Drugs of the future*, v. 7, n. 12, p. 877.

Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Tranquilin, R. L., Varela, J. A., Longo, E., & Orlandi, M. O. (2009). Growth mechanism of octahedron-like BaMoO_4 microcrystals processed in microwave-hydrothermal: Experimental observations and computational modeling. *Particuology*, 7(5), 353-362.

Cheng, L., Liu, L., Wang, D., Yang, F., & Ye, J. (2019). Synthesis of bismuth molybdate photocatalysts for CO_2 photo-reduction. *Journal of CO_2 Utilization*, 29, 196-204.

- Chen, L., Zuo, L., Jiang, Z., Jiang, S., Liu, K., Tan, J., & Zhang, L. (2019). Mechanisms of shale gas adsorption: Evidence from thermodynamics and kinetics study of methane adsorption on shale. *Chemical Engineering Journal*, 361, 559-570.
- Choi, G. K., Kim, J. R., Yoon, S. H., & Hong, K. S. (2007). Microwave dielectric properties of scheelite (A= Ca, Sr, Ba) and wolframite (A= Mg, Zn, Mn) $AMoO_4$ compounds. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(8-9), 3063-3067.
- Cui, M., & Johannesson, K. H. (2017). Comparison of tungstate and tetrathiotungstate adsorption onto pyrite. *Chemical Geology*, 464, 57-68.
- Dong, L., Jiao, F., Qin, W., Zhu, H., & Jia, W. (2019). New insights into the carboxymethyl cellulose adsorption on scheelite and calcite: adsorption mechanism, AFM imaging and adsorption model. *Applied Surface Science*, 463, 105-114.
- Ferreira, E. A. C., Neto, N. A., Bomio, M. R. D., & Motta, F. V. (2019). Influence of solution pH on forming silver molybdates obtained by sonochemical method and its application for methylene blue degradation. *Ceramics International*.
- Ghaed-Amini, M., Bazarganipour, M., Salavati-Niasari, M., & Saberyan, K. (2015). Morphology and photoluminescence of $BaMoO_4$ micro-and nano-crystals synthesized by coprecipitation method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(12), 3967-3973.
- Gurgel, G. M., Lovisa, L. X., Pereira, L. M., Motta, F. V., Li, M. S., Longo, E., ... & Bomio, M. R. D. (2017). Photoluminescence properties of (Eu, Tb, Tm) co-doped $PbMoO_4$ obtained by sonochemical synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 700, 130-137.

Hines, A. L., & Maddox, R. N. (1985). *Mass transfer: fundamentals and applications* (Vol. 434). Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Jekell, Andreas; Kalani, Majid; Kahan, Thomas. (2016). The effects of alpha 1- adrenoceptor blockade and angiotensin converting enzyme inhibition on central and brachial blood pressure and vascular reactivity: the doxazosin–ramipril study. *Heart Vessels*, p. 1-11.

Kenna, G. A.; Haass-Koffler, C.; Zywiak, W. H.; Edwards, S. M.; Brickley, M. B.; Swift, R. M.; Leggio, L. (2016). Role of the α 1 blocker doxazosin in alcoholism: a proof-of-concept randomized controlled trial. *Addiction Biology*, v. 21, n. 4, p. 904-914.

Keten, T.; Aslan, Y.; Balci, M.; Tuncel, A. Bilgin, O.; Dilmen, C.; Ozdemir, U.; Yahsi, S.t; Guzel, O.; Atan, A. (2015). Determination of the Efficiency of 8 mg Doxazosin XL Treatment in Patients With na Inadequate Response to 4 mg Doxazosin XL Treatment for Benign Prostatic Hyperplasia. *Urology*, v. 85, n. 1, p. 189-194.

Kim, B. C., Manikandan, R., Yu, K. H., Park, M. S., Kim, D. W., Park, S. Y., & Raj, C. J. (2019). Efficient supercapattery behavior of mesoporous hydrous and anhydrous cobalt molybdate nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*.

Komai, Norio; Ohishi, Mitsuru, Moriguchi, Atsushi, Yanagitani, Yoshihiro, Jinno, Toyohisa; Matsumoto, Keiko; Katsuya, Tomohiro; Rakugi, Hiromi; Higaki, Jitsuo; Ogihara, Toshio. (2002). Low-dose doxazosin improved aortic stiffness and endothelial dysfunction as measured by noninvasive evaluation norio. *Hypertension Research*, v. 25, n. 1, p. 5-10.

Kong, L. T., Zhang, M., Liu, X., Ma, F. Y., Wei, B., Wumaier, K., ... & Gao, F. X. (2019). Green and rapid synthesis of iron molybdate catalyst by mechanochemistry and their catalytic performance for the oxidation of methanol to formaldehyde. *Chemical Engineering Journal*.

Kouyoumdjiev, M. S. (1992). *Kinetics of adsorption from liquid phase on activated carbon*. Delft University.

Kronberg, B., & Lindman, B. (2003). *Surfactants and polymers in aqueous solution*. John Wiley & Sons Ltd. Chichester.

Lee, H. N.; Lee, K.-S.; Lee, S. Y.; Shim, B. S.; Lee, Y.-S.; Hong, J. H.; Lim, B. H.; Lee, H. M. (2013). Effects of Doxazosin on Alpha 1-Adrenergic Receptors in Prostates with Benign Prostatic Hyperplasia. *Lower Urinary Tract Symptoms*, n. 5, p. 82-89.

Lei, M., Ye, C. X., Ding, S. S., Bi, K., Xiao, H., Sun, Z. B., ... & Wang, Y. G. (2015). Controllable route to barium molybdate crystal and their photoluminescence. *Journal of Alloys and Compounds*, 639, 102-105.

Li, G., Lu, Y., Lu, C., Zhu, M., Zhai, C., Du, Y., & Yang, P. (2015). Efficient catalytic ozonation of bisphenol-A over reduced graphene oxide modified sea urchin-like α -MnO₂ architectures. *Journal of hazardous materials*, 294, 201-208.

Li, Z., Meng, X., & Zhang, Z. (2019). Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of Rhodamine B on MoS₂. *Materials Research Bulletin*, 111, 238-244.

Lim, C. S. (2012). Microwave-assisted synthesis and photoluminescence of MMoO₄ (M= Ca, Ba) particles via a metathetic reaction. *Journal of Luminescence*, 132(7), 1774-1780.

Liu, Q.; Zhu, Y.; Liu, J.; Qi, J.; Kang, J. (2016). Ultrasound image features of intravesical prostatic protrusion indicated failure of medication therapy of finasteride and doxazosin in patients with benign prostatic hyperplasia (LUTS/BPH). *International Urology and Nephrology*, p. 1-6.

- Liu, Y., Zou, X., Duan, D., Luo, L., Chen, S., & Zhong, L. (2019). Nucleation and morphology of sodium molybdate dihydrate from NaOH solution. *Journal of Crystal Growth*, 506, 102-107.
- Longo, V. M., Cavalcante, L. S., Paris, E. C., Sczancoski, J. C., Pizani, P. S., Li, M. S., ... & Varela, J. A. (2011). Hierarchical assembly of CaMoO₄ nano-octahedrons and their photoluminescence properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13), 5207-5219.
- Lovisa, L. X. (2013). Propriedade fotoluminescente da ZrO₂: Tb³⁺, Eu³⁺, Tm³⁺ obtida pelo método de polimerização de complexos. Dissertação de Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal.
- Mahmud, A.; Feely, J. (2006) Doxazosin reduces augmentation index but not pulse wave velocity in essential hypertension. *British Journal of Clinical Pharmacology*, v. 61, p. 628.
- Marcelino, M. (2015) *Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas tipo MCM-41 a partir de diferentes direcionadores estruturais*. Blucher Chemistry Proceedings. [s.d.].
- Marques, A. P. A., Motta, F. V., Cruz, M. A., Varela, J. A., Longo, E., & Rosa, I. L. (2011). BaMoO₄: Tb³⁺ phosphor properties: Synthesis, characterization and photophysical studies. *Solid State Ionics*, 202(1), 54-59.
- Marques, V. S., Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Alcântara, A. F. P., Orlandi, M. O., Moraes, E., ... & Santos, M. R. M. C. (2010). Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of CaMoO₄ crystals and their optical properties. *Crystal Growth & Design*, 10(11), 4752-4768.

Motta, F. V. D. (2008). Estrutura e propriedade fotoluminescente do titanato de bário e cálcio obtido pelo método de polimerização de complexos (MPC).

Murray L, ed; Physicians' Desk Reference. 55th ed. Montvale, NJ: Medical Economics Co.p. 2473 (2001).

Muzaffar, A., & Ahamed, M. B. (2019). Iron molybdate and manganese dioxide microrods as a hybrid structure for high-performance supercapacitor applications. *Ceramics International*, 45(3), 4009-4015.

Nassar, E. J., Serra, O. A., & Aguiar, E. F. S. (1998). Troca iônica no estado sólido de Eu^{3+} em zeólita y: influência do tempo de reação. *Química Nova*, 2, 121.

Nitschke, M., & Pastore, G. M. (2002). Biossurfactantes: propriedades e aplicações. *Química nova*.

Octaviano, E. S. (1991). Influência de campo elétrico na segregação de dopantes durante o processo de crescimento de cristais pelo método Czochralski. (Dissertação de Doutorado, Universidade de São Paulo).

Pasko, P.; Rodacki, T.; Domagata-Rodacka, R.; Owczarek, D. (2016). Interactions between medications employed in treating benign prostatic hyperplasia and food – A short review. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, v. 83, p. 1141-1145.

Pechini, MP (1967). Patente dos EUA nº 3.330. 697. *US Patent*, 3, 697.

Poursaeidesfahani, A., Andres-Garcia, E., de Lange, M., Torres-Knoop, A., Rigutto, M., Nair, N., ... & Vlugt, T. J. (2019). Prediction of adsorption isotherms from breakthrough curves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 277, 237-244.

Pubchem. Estrutura molecular do fármaco doxazosina, disponível: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3157>>, acessado em 04/01/2019.

Qiu, B., & Duan, F. (2019). Synthesis of industrial solid wastes/biochar composites and their use for adsorption of phosphate: from surface properties to sorption mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.

Raun, K. V., Johannessen, J., McCormack, K., Appel, C. C., Baier, S., Thorhauge, M., ... & Jensen, A. D. (2018). Modeling of the molybdenum loss in iron molybdate catalyst pellets for selective oxidation of methanol to formaldehyde. *Chemical Engineering Journal*.

Ray, S. K., Dhakal, D., Pandey, R. P., & Lee, S. W. (2017). Ag-BaMoO₄: Er³⁺/Yb³⁺ photocatalyst for antibacterial application. *Materials Science and Engineering: C*, 78, 1164-1171.

Rodrigues, L. R., Rodrigues, E. R., Albani, C. B., dos Reis, A. S., Louzada, D. M., & Della Sagrillo, V. P. (2019). Kraft process waste (dregs) as alternative raw material for red ceramic. *Cerâmica*, 65(373), 162-169.

Rouf, A.; Gupta, P.; Aga, M. A. A.; Kumar, B.; Chaubey, A.; Parshad, R.; Taneja, S. C. (2012). Chemoenzymatic synthesis of piperoxan, prosympal, dibozane, and doxazosina. *Tetrahedron: Asymmetry*, v. 23, n. 22, p. 1615-1623.

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons.

Sczancoski, J. C., Cavalcante, L. S., Marana, N. L., da Silva, R. O., Tranquilin, R. L., Joya, M. R., ... & Longo, E. (2010). Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders. *Current Applied Physics*, 10(2), 614-624.

Sczancoski, J. C. (2011), Estudo das Propriedades Ópticas e Morfológicas de Pós de SrMoO₄ Processados em Sistemas Hidrotérmicos. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em química – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP.

Sen, Haluc; Erturhan, Sakip; Sadioglu, Erkan; Bayrak, Omer; Seckiner, I'lker (2016). A comparison of efficacy of doxazosin 4 and 8 mg in medical expulsive therapy of distal ureteral stones: a prospective randomized clinical trial. *Urolithiasis*, p. 1-4.

Shahri, Z., Bazarganipour, M., & Salavati-Niasari, M. (2013). Controllable synthesis of novel zinc molybdate rod-like nanostructures via simple surfactant-free precipitation route. *Superlattices and Microstructures*, 63, 258-266.

Shi, W., Song, S., & Zhang, H. (2013). Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. *Chemical Society Reviews*, 42(13), 5714-5743.

Sleight, A. W. (1972). Accurate cell dimensions for ABO₄ molybdates and tungstates. *Acta Crystallographica Section B*, 28(10), 2899-2902.

Smith, Cherish Md.; Kola, Maju Mathew. (2016). Evidence for Using Doxazosin in the Treatment of Posttraumatic Stress Disorder. *Psychiatric Annals*, v. 46, n. 9, p. 553- 555.

Sousa, P. A. A., (2014) Caracterização Estrutural e Propriedade Fotoluminescente de CaMoO₄ Dopado com Praseodímio Obtido por coprecipitação. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. UFPI, Teresina - Piauí.

Spassky, D., Vasil'ev, A., Belsky, A., Fedorov, N., Martin, P., Markov, S., ... & Shlegel, V. (2019). Excitation density effects in luminescence properties of CaMoO₄ and ZnMoO₄. *Optical Materials*, 90, 7-13.

Tian, W., Deng, Z., Wang, H., Liu, H., Li, G., Liu, X., ... & Li, Y. (2019). Negative adsorption in the isotherm adsorption experiments of low-adsorption coal and shale. *Natural Gas Industry B*.

Tranquilin, R.L. (2013), Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do PbMoO_4 por intermédio do método hidrotermal. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Ciência e tecnologia de Materiais, UNESP, Júlio Mesquita Filho, Araraquara-SP.

Verbruggen, H., Baert, K., Terryn, H., & De Graeve, I. (2019). Molybdate-phosphate conversion coatings to protect steel in a simulated concrete pore solution. *Surface and Coatings Technology*, 361, 280-291.

Versmissen, Jorie; Koch, Birgit C. P.; Roofhooft, Daniella W. E.; Bosch-Dijksman, Willemijn Tem; Meiracker, Antos H. Van den; Hanff, Lidwien M.; Visser, Willy. (2016). Doxazosin treatment of pheochromocytoma during pregnancy: placental transfer and disposition in breast milk. *British Journal of Clinical Pharmacology*, v. 82, p. 568-569.

Wang, D., Chen, N., Yu, Y., Hu, W., & Feng, C. (2016). Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent. *Journal of colloid and Interface Science*, 464, 277-284.

Wang, P., Li, H., Sheng, Y., & Chen, F. (2019). Inhibited photocorrosion and improved photocatalytic H_2 -evolution activity of CdS photocatalyst by molybdate ions. *Applied Surface Science*, 463, 27-33.

Weber, MJ, Bass, M., Andringa, K., Monchamp, RR, & Comperchio, E. (1969). Crescimento de Czochralski e propriedades de cristais de laser YAlO_3 . *Applied Physics Letters*, 15 (10), 342-345.

- Wu, B., Yang, W., Liu, H., Huang, L., Zhao, B., Wang, C., ... & Lin, Y. (2014). Fluorescence spectra and crystal field analysis of BaMoO₄: Eu³⁺ phosphors for white light-emitting diodes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123, 12-17.
- Xie, X., Chen, J., Song, Y., Zhou, X., Zheng, K., Zhang, X., ... & Sheng, Y. (2017). Zn₂SiO₄:Eu³⁺ micro-structures: Controlled morphologies and luminescence properties. *Journal of Luminescence*, 187, 564-572.
- Yang, J., Hu, J., Zheng, Y., Gao, J., Wu, C., Yan, S., ... & Wang, Q. (2017). Effective fabrication of lanthanide activated phosphors and photoluminescence studies. *Journal of Alloys and Compounds*, 697, 25-30.
- Yin, Y., Li, Y., Zhang, H., Ren, F., Zhang, D., Feng, W., ... & Li, M. (2013). One-step fabrication of BaMoO₄ microstructures with controlled morphologies via a simple EDTA-mediated route. *Superlattices and Microstructures*, 55, 109-117.
- Yousefipour, K., Sarraf-Mamoory, R., & Yourdkhani, A. (2019). Iron-doping as an effective strategy to enhance supercapacitive properties of nickel molybdate. *Electrochimica Acta*, 296, 608-616.
- Zhang, C., Shen, E., Wang, E., Kang, Z., Gao, L., Hu, C., & Xu, L. (2006). One-step solvothermal synthesis of high ordered BaWO₄ and BaMoO₄ nanostructures. *Materials chemistry and physics*, 96(2-3), 240-243.
- Zhao, L. I., Yongfeng, W. A. N. G., Jing, C., JIANG, Y., Xicheng, Z. H. A. O., & Zhixin, M. E. N. G. (2016). Hydrothermal synthesis and luminescent properties of BaMoO₄:Sm³⁺ red phosphor. *Journal of Rare Earths*, 34(2), 143-147.

Zhao, Y., Liu, F., & Qin, X. (2017). Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH. *Chemosphere*, 180, 373-378.

**CAPÍTULO 2: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE CaMoO_4 E CAPACIDADE DE
REMOÇÃO DO FÁRMACO DOXAZOSINA EM MEIO AQUOSO**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE CaMoO_4 E CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO
FÁRMACO DOXAZOSINA EM MEIO AQUOSO**

*Valdivânia Albuquerque do Nascimento¹, Josy Antevéli Osajima Furtini², Maria Rita de
Morais Chaves Santos^{3*}*

*¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Centro de
Tecnologia-CT, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI*

*^{2,3}Curso de Graduação em Engenharia de Materiais e Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia dos Materiais, Centro de Tecnologia-CT, Universidade Federal do
Piauí-UFPI, Teresina-PI*

**mrita@ufpi.edu.br*

RESUMO

O problema de poluição provocada por produtos farmacêuticos, de limpeza e de cuidados pessoais (PPCPs) tem crescido, tornando-se cada vez mais grave, portanto, o interesse em investigar um método simples, rápido e efetivo para purificar águas contaminadas. A técnica de adsorção em fase sólida está chamando a atenção para a remoção de PPCPs de águas residuais. Neste trabalho objetiva-se a sintetizar, caracterizar molibdato de cálcio (CaMoO_4) e determinar a capacidade de remoção do fármaco doxazosina em meio aquoso. Foram realizadas análises de Difração de Raios X (DRX), Refinamento Rietveld, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) e Teste de remoção do fármaco doxazosina. O resultado de DRX confirmou a estrutura tetragonal do pó obtido. No resultado obtido por FTIR foi possível observar as bandas das ligações das estruturas formadoras de CaMoO_4 , localizadas em 3380, 1635, 780 e 428 cm^{-1} . Pelo Raman, verificou-se a presença de modos vibracionais referente a estrutura tetragonal de CaMoO_4 . A morfologia visualizada no MEV foi esférica. O estudo da capacidade de remoção do fármaco doxazosina foi preliminarmente feito usando uma estrutura de CaMoO_4 e investigando fatores que influenciam a remoção do fármaco, como concentração, pH, tempo de contato, temperatura e dosagens. Os resultados mostram que a capacidade de remoção do fármaco foi de 154 mg g^{-1} em meio aquoso. A isoterma de adsorção e a cinética de adsorção indicaram que a remoção do fármaco doxazosina segue o modelo de Tenkim e cinética de pseudo-segunda ordem e a capacidade de remoção do fármaco inicia o equilíbrio entre 4-5 minutos. O estudo de regeneração do adsorvente mostrou a capacidade de utilizar o material em cerca de três ciclos de adsorção/dessorção, capacidade de remoção igual a 154 mg g^{-1} (1º ciclo), 45,8 mg g^{-1} (2º ciclo) e 15,2 mg g^{-1} (3º ciclo). Investigações indicam que CaMoO_4 é um material potencial para adsorvente, tendo capacidade de remover o fármaco doxazosina em meio aquoso.

Palavras-Chaves: CaMoO_4 , adsorção, fármaco.

ABSTRACT

The problem of pollution caused by pharmaceuticals, cleaning and personal care products (PPCPs) has grown, and it has become increasingly serious to investigate a simple, quick and effective method for purifying contaminated water. The solid phase adsorption technique is drawing attention to the removal of PPCPs from wastewater. This work aims to synthesize, characterize calcium molybdate (CaMoO_4) and determine the ability to remove the drug doxazosin in aqueous medium. The X-Ray Diffraction (XRD), Rietveld Refinement, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (EDS) and Test of drug withdrawal doxazosin. The XRD result confirmed the tetragonal structure of the obtained powder. In the result obtained by FTIR it was possible to observe the bands of the CaMoO_4 forming structures, located at 3380, 1635, 780 and 428 cm^{-1} . For the Raman, the presence of vibrational modes regarding the tetragonal structure of CaMoO_4 was verified. The morphology visualized in SEM was spherical. The study of doxazosin drug withdrawal capacity was preliminarily done using a CaMoO_4 structure and investigating factors influencing drug withdrawal, such as concentration, pH, contact time, temperature and dosages. The results show that the drug removal capacity was 154 mg g^{-1} in aqueous medium. The adsorption isotherm and the adsorption kinetics indicated that removal of the drug doxazosin follows the Tenkim model and pseudo second order kinetics and the drug withdrawal capacity initiates the balance between 4-5 minutes. The adsorbent regeneration study showed the ability to use the material in about three cycles of adsorption / desorption, with equal to 157 mg g^{-1} (1st cycle), 45,8 mg g^{-1} (2nd cycle) and 15,2 mg g^{-1} (3rd cycle). Investigations indicate that CaMoO_4 is a potential material for adsorbent, having the ability to remove the drug doxazosin in aqueous medium.

Key-words: CaMoO_4 , adsorption, drug.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente os avanços tecnológicos têm provocado o interesse dos pesquisadores para o desenvolvimento de materiais inovadores com propriedades diferenciadas. Empresas multinacionais e inovadoras têm influenciado as pesquisas científicas para o desenvolvimento desses novos materiais que venham oferecer propriedades diferenciadas como: propriedades magnéticas, dielétricas, ferroelétricas, catalíticas, sensores ópticos, semicondutores, sensores de gás, entre outras. A importância de melhorar essas propriedades é uma estratégia para o aumento e desenvolvimento de setores industriais, com produtos de alto valor tecnológico agregado que atenda às necessidades da sociedade moderna, já designada de Era da Indústria 4.0 (Manivel, *et al.* 2015; Zheng, *et al.* 2010).

Nas últimas décadas os estudos sobre nanomateriais de óxido de metal têm recebido grande atenção e isso se deve as propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e de transportador de íons (Song, *et al.* 2017; San, *et al.* 2015; Yang, *et al.* 2013). Entre vários óxidos metálicos encontrados na literatura, os materiais com estrutura tetragonal do tipo scheelita (tungstato e molibdatos) derivados de incorporações de elementos (Ca, Sr, Ba e Pb) têm sido amplamente estudados e isso deve ao fato de que já são utilizados em diversas finalidades, como em lasers do estado sólido, células solares, sensores de gás e umidade, supercapacitores, fotocatalisadores, baterias de lítio-íon, dentre outras como materiais fotocromáticos, moduladores óptico-acústicos e possível capacidade de remoção de substâncias (Sarfraz, *et al.* 2015; Liu, *et al.* 2015; Bai, *et al.* 2014; Bi, *et al.* 2009; Song, *et al.* 2017).

Os molibdatos que apresentam fórmula geral ABO_4 se distribuem em duas classes: a scheelita e a wolframita. Molibdatos com cátions bivalentes iônicos (A= Ca, Ba, Pb e Sr) tendem a ter estrutura tetragonal do tipo scheelita, enquanto aqueles com cátions (B= Zn, Fe, Mn, Co e Ni) geralmente tem estrutura monoclinica do tipo wolframita, com o Mo (molibdênio) sendo o

cátion formador de rede cristalina e o M o cátion modificador de rede (Botelho, 2013; Eduok, 2018; Sofich, *et al.* 2018; Lim, 2012).

O molibdato de cálcio já bem definido, pode ser sintetizado por vários métodos de síntese físicos e químicos (Chiang, 2013), síntese hidrotérmica (Gong, Zeng & Zhang, 2015), pulverização (Ferreira, *et al.* 2000), síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (Wang, *et al.* 2016), sol-gel (Arasu & Williams, 2015), método sonoquímico (Bai, *et al.* 2012), método de deposição química de vapor (Wang, *et al.* 2016).

No método hidrotérmico, procedimento de síntese em que trabalha-se com pressões elevadas (Nadimpalli, 2018), a cristalização ocorre normalmente em temperaturas menores do que as típicas temperaturas de cristalização por calcinação e permite melhor controle do processo de formação das partículas (Mehraz, *et al.* 2019), tem destaque devido a facilidade do controle total do processo que resulta em uma definida morfologia do material obtido em tamanho das partículas e elevado grau de pureza (Wang, *et al.* 2010). Neste sentido diferentes morfologias, já foram obtidos com este método para diversos óxidos, tais como, nanobastões, nanofitas, nanofibra e nanotubos. (Ma, *et al.* 2014; Li, *et al.* 2017; Patel, *et al.* 2015; Varlec, *et al.* 2016) micro/nanoesferas de óxido de molibdênio (Wang, *et al.* 2010).

A adsorção pode ser definida como a deposição de espécies na superfície (Derylo-Marczewska, *et al.* 2019). As espécies moleculares que são adsorvidas na superfície são conhecidas como adsorbato e a superfície na qual ocorre a adsorção é conhecida como adsorvente. Exemplos comuns de adsorventes são argila, sílica gel, etc (Lima, *et al.* 2019). Esta técnica tem recebido grande atenção utilizando óxido de metais para remoção de poluentes orgânicos, bem como tratamentos de águas residuais, além de utilização de luz solar como fonte de energia, devido ao seu custo baixo, alta fotoestabilidade e propriedades optoeletrônicas úteis (Leng, *et al.* 2015). Chithambararaj *et al.* (2013) relatam que este processo simples tem uma alta eficiência, além de baixo custo.

Diante disso será apresentado o processo de síntese do molibdato de cálcio (CaMoO_4), caracterizações do material formado e estudo da capacidade de remoção do fármaco doxazosina em meio aquoso.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS

Foi utilizado como fonte para os cristais de CaMoO_4 os seguintes reagentes listados na Tabela 2, com suas respectivas fórmulas químicas e pureza.

Tabela 2. Descrição dos reagentes utilizados.

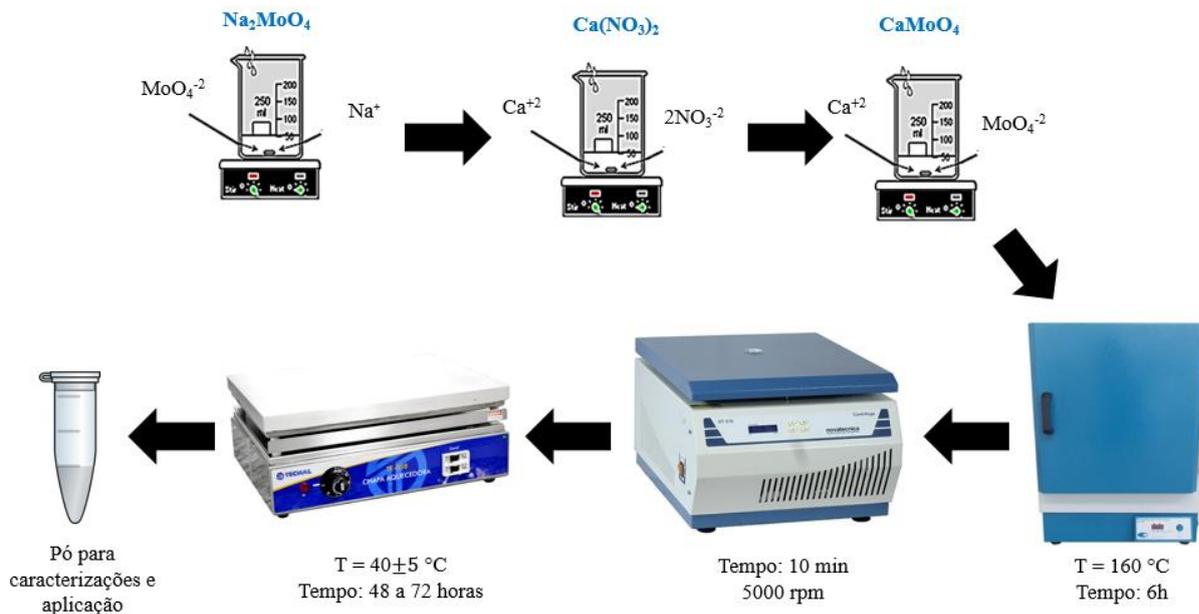
REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	PROCEDÊNCIA E GRAU DE PUREZA
Molibdato de Sódio Dihidratado	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>SIGMA-ALDRICH</i> (99%)
Nitrato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	DINÂMICA (99%)
Poliestireno Sulfonado de Sódio	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$	<i>SIGMA-ALDRICH</i> (99%)
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	DINÂMICA (29%)

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Obtenção dos Pós de CaMoO_4 com Tratamento Hidrotérmico Convencional

Para a síntese dos pós de CaMoO_4 puro, as fontes de íons foram $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e PSS (poliestireno sulfonado de sódio) em proporções estequiométricas 1:1:1, com os precursores submetidos a agitação mecânica por 20 minutos, posteriormente a solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ foi adicionado lentamente em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por fim, a solução foi ajustada para pH 9 com solução de NH_4OH . Logo os pós obtidos foram armazenados em reatores de teflon e submetidos ao método hidrotérmico convencional com temperatura de 160 °C por seis horas, em seguida lavados com proporções de água deionizada/acetona e secos a temperatura de $40 \pm 5^\circ\text{C}$, como ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Síntese do CaMoO_4 com tratamento hidrotérmico convencional.



Fonte: Autoria Própria (2019).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS

2.3.1 Difração de Raios X – DRX

As amostras foram caracterizadas por DRX com radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre e varredura 2θ de 10 a 75° , em equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, operando a 40 kV e 30 mA . A velocidade foi de 1° min^{-1} com comprimento de onda de $154,06\text{ pm}$. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da Universidade Federal do Piauí.

2.3.2 Método de Refinamento de Estruturas

O refinamento da estrutura cristalina e o cálculo de parâmetros de rede foram feitos a partir dos dados adquiridos dos difratogramas e calculados através do método de Rietveld (RIETVELD, 1969), utilizando o *software* GSAS (LARSON, & VON DREELE, 2004) e a interface do EXPGUI (TOBY, 2001). A determinação da contribuição instrumental na largura dos picos de difração e os parâmetros instrumentais foram determinados pelo

refinamento da amostra padrão de LaB₆ que é um padrão NIST (*National Institute of Standards and Technology*). O tamanho do cristalito foi calculado através da equação de Scherrer (CULLITY, 1956). Os picos de difração foram modelados usando uma função Pseudo-Voigt de Thomas-Cox-Hasting (TCHZ) modificada.

2.3.3 Espectroscopia Raman

As Espectroscopias Raman foram realizadas em um espectrômetro Raman confocal, Bruker Senterra, com um objetivo de 50x e laser de 785 nm como fonte de excitação. A baixa densidade de potência do laser foi utilizada para evitar o superaquecimento da amostra. Foi utilizada uma resolução espectral de 3 cm⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Física dos Materiais – FISMAT da Universidade Federal do Piauí.

2.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

As análises foram realizadas no Espectrômetro FT-IR Perkin Elmer spectrum 100 com varredura de 400 a 4000 cm⁻¹, realizando 32 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Física dos Materiais – FISMAT da Universidade Federal do Piauí.

2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Universidade Federal do Goiás.

2.3.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-Vis

A concentração do fármaco foi determinada em um espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV/Vis), modelo Cary 60 UV-VIS, $\lambda = 329$ nm.

2.3.7 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero do CaMoO_4 foi determinado pelo método descrito por Wang, *et al.* 2008, por adição 20 mL de solução de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em frascos de polietileno, e ajuste do valor de pH_0 da solução entre 2 e 12 por uso de soluções de NaOH e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionaram-se 10 mg de molibdato de cálcio puro em cada frasco, em número de 3 sistemas foram mantidos em agitação por 24 h em uma mesa agitadora orbital. Ao final desse período as amostras foram filtradas e medido o valor de pH_f de cada filtrado. O valor do pH_{PCZ} corresponde à faixa onde a variação do pH da solução se mantém nula, ou seja, $\text{pH}_f - \text{pH}_0$ seja igual a zero. Os resultados são expressos por meio do gráfico de ΔpH , sendo que o pH_{PCZ} corresponderá à faixa em que o pH final se mantiver constante (independentemente do pH inicial), ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

2.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO DO FÁRMACO DOXAZOSINA

2.4.1 Dosagem do adsorvente

Solução de 120 mg L^{-1} do fármaco doxazosina foi utilizada com o objetivo de realizar o estudo da influência da massa do adsorvente (molibdato de cálcio puro) na adsorção. Utilizou-se massas de 10, 20, 30, 40 e 50 mg do CaMoO_4 . Posteriormente foram colocadas imersas em 20 mL de soluções do fármaco e mantidas em agitação por 24 horas. Após este procedimento o material foi centrifugado e a concentração final do sobrenadante foi determinada por Espectrometria na Região do Ultravioleta-Visível.

2.4.2 Estudo do pH

Foram realizados estudos de pH utilizando soluções de 120 mg L^{-1} de doxazosina nos pH 1, 2 e 3 em contato com 10 mg do adsorvente por 24 horas. Não foram realizados estudos com valores de pH maiores, em virtude que as soluções se precipitam, impossibilitando sua leitura.

2.4.3 Estudo Cinético

Os estudos cinéticos da adsorção foram realizados utilizando uma massa de 10 mg de CaMoO_4 que foi disperso em 20 mL de solução de doxazosina e mantida sob agitação por diferentes tempos de contato (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 240, 360, 480 e 720 minutos). As concentrações finais e iniciais do fármaco no sobrenadante foram determinadas por Espectrometria na Região do Ultravioleta-Visível. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas. A capacidade de adsorção do CaMoO_4 foi calculada pela seguinte equação:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (1)$$

onde q_t é a quantidade de doxazosina adsorvida no tempo t (mg L^{-1}); V o volume da solução do fármaco (L), C_0 e C_t são a concentração inicial e a concentração no tempo t da DOXA, respectivamente (mg L^{-1}) e m é a massa de adsorvente (g).

2.4.4 Isotermas de Adsorção

Estabelecido a massa do adsorvente a ser utilizada, pH da solução e cinética de adsorção, utilizou-se para elaboração das isotermas de adsorção, soluções com 20 mL e concentrações iniciais de doxazosina de 10 a 150 mg L^{-1} , onde foram dispersas em 10 mg de CaMoO_4 . As dispersões foram agitadas a temperaturas de 298K, 308K e 318K, por um período 360 minutos. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), em mg g^{-1} , foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (2)$$

em que C_0 e C_e (mg L^{-1}) corresponde a concentração inicial e a concentração no equilíbrio de doxazosina, respectivamente; V (L) o volume da solução, e m (g) é a massa do CaMoO_4 .

2.5 ESTUDO DE REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

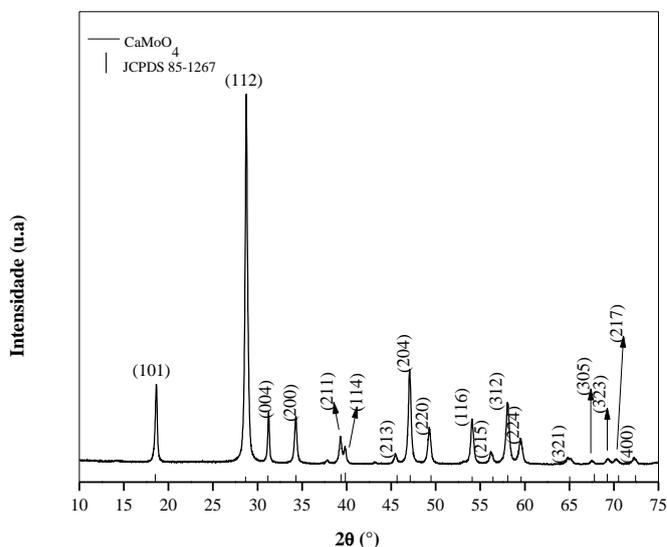
Após os testes de adsorção nas melhores condições (massa, pH, tempo e temperatura), comprovada a adsorção/remoção do corante por leituras em Espectrofotômetro no comprimento de onda do fármaco. Os adsorventes foram recuperados utilizando água com pH controlado de 2.0 a 12.0, em seguida, secos a temperatura de 45° C (± 5 °C) por 24 horas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de raios X

Inicialmente, para uma melhor compreensão de como as partículas são formadas pela técnica de precipitação, foi realizada análise de Difração de raios X. Na Figura 4, pode-se observar o difratograma de CaMoO_4 puro obtido após o tratamento hidrotérmal convencional.

Figura 4 - Difração de raios X do CaMoO_4 sintetizado pela técnica de precipitação seguido de tratamento hidrotérmal convencional.



Fonte: Autoria Própria (2019).

O padrão de Difração de Raios X demonstra que a estrutura do CaMoO_4 obtido pode ser indexada como a estrutura tetragonal, tipo *Scheelita*, sem presença de fases secundárias, conforme sua respectiva ficha cristalográfica JCPDS n^o 85-1267. Os resultados obtidos desta análise revelaram que a fase cristalográfica obtida pertence ao grupo espacial $I4_1/a$ (Marques, *et al.* 2008). Os parâmetros de célula unitária são correspondentes ao de uma célula tetragonal com valores de $a = b = 5,226 \text{ \AA}$ e $c = 11,43 \text{ \AA}$ (Xie, *et al.* 2018). Deste modo, os fortes e intensos

picos de difração indicam que o CaMoO_4 é cristalino e estruturalmente ordenado a longa distância. O resultado obtido por intermédio do sistema de precipitação e tratamento hidrotérmico evidencia que o mesmo promove tanto a formação dos pós cristalinos.

Os fortes e intensos picos de difração indicam o CaMoO_4 cristalino e estruturalmente ordenado a longa distância. O pico de maior intensidade, localizado entre 25 e 30° corresponde ao plano cristalográfico (112) (Sailer, & McCarthy, 1992). Este resultado mostra que o sistema hidrotérmico convencional promove a formação de pós de CaMoO_4 cristalinos usando um baixo tratamento térmico e reduzido tempo de processamento comparado aos métodos convencionais (Basiev, *et al.* 2000; Xie, *et al.* 2018).

3.2 Refinamento Rietveld

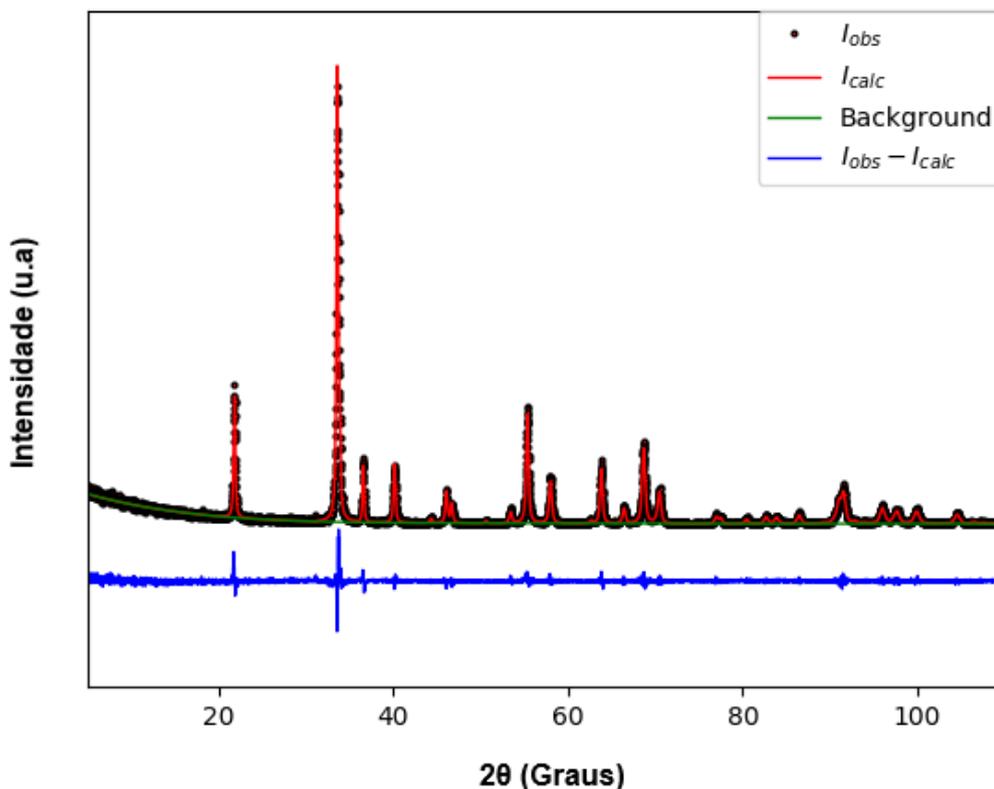
Os parâmetros de rede, bem como a quantificação das fases cristalinas presentes no material foram determinadas por meio de refinamento estrutural pelo método de Rietveld (Young, 1993). O refinamento Rietveld da medida de Difração de Raios X foi feito no programa General Structure Analysis System (GSAS).

A amostra apresenta uma única fase de CaMoO_4 e foi refinada utilizando o seguinte arquivo cristalográfico: COD n. 85-1267 que possui estrutura tetragonal com grupo espacial $I4_1/a$. Os parâmetros refinados nas amostras foram: Fator de escala, background, parâmetro de rede, constante de deslocamento da rede, parâmetro de deslocamento isotrópico, fator anisotrópico de deformação, posição atômica e ocupação. Foi utilizada a função polinomial de Chebyshev de 8 termos para a correção do background. Foi utilizada uma função de harmônicos esféricos a fim de se corrigir os efeitos de orientação preferencial.

A função que ajustou o perfil do pico de difração foi a Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt, função esta que corrige assimetrias no perfil do pico, problema este causado pela

divergência axial. A Figura 5 e Tabela 3 apresentam dados do refinamento de Rietveld da estrutura de CaMoO_4 cristalino.

Figura 5 - Refinamento de Rietveld do CaMoO_4 sintetizado pelo método de precipitação com tratamento hidrotérmico convencional.



Fonte: Aatoria Própria (2019).

Tabela 3. Parâmetros de célula unitária e ângulos $\alpha = \beta = \gamma$ de CaMoO_4 ; Tamanho médio do cristalito definido pelas equações de Scherrer e Willianson-Hall; Microdeformação (ϵ).

Parâmetros de célula unitária e ângulos				
Amostra	a	b	c	$\alpha = \beta = \gamma$
CaMoO_4	5,226	5,226	11,44	90,0
Oliveira, <i>et al.</i> 2018	5,235	5,235	11,45	90,0
Botelho, <i>et al.</i> 2016	5,228	5,228	11,44	90,0
Dutta, <i>et al.</i> 2017	5,227	5,227	11,44	90,0

Pandey, <i>et al.</i> 2017	5,223	5,223	11,44	90,0
Xiong, <i>et al.</i> 2016	5,226	5,226	11,45	90,0
COD. 851267	5,226	5,226	11,43	90,0

Tamanho médio do cristalito			
Amostra	D-Scherrer (nm)	D-W H (nm)	ε
CaMoO ₄	43,91	88,36	0,001
Oliveira, <i>et al.</i> 2018	46,53	85,23	0,001
Botelho, <i>et al.</i> 2016	42,95	86,24	0,001
Dutta, <i>et al.</i> 2017	43,25	87,92	0,001
Pandey, <i>et al.</i> 2017	45,63	85,26	0,001
Xiong, <i>et al.</i> 2016	44,75	87,36	0,001

Analisando o gráfico de refinamento de Rietveld com a plataforma GSAS, verifica-se que há uma boa correlação entre os padrões de difração observados e calculados, assim como, entre as intensidades e as posições de cada um dos picos de Bragg. Este resultado corrobora com o resultado discutido anteriormente pela técnica de DRX, ou seja, a amostra formou fase pura de CaMoO₄.

Considerando as informações contidas na Tabela 2, constata-se que não existem grandes variações entre os parâmetros de rede do CaMoO₄ deste trabalho com o reportado na ficha COD n. 85-1267.

O tamanho de cristalito foi obtido através da equação de Scherrer, a qual relaciona o tamanho de cristalito (TC) à largura à meia altura dos picos de difração (β), a posição angular do pico (θ_B), um fator de forma k que depende da geometria do cristalito ($k = 0,9$ para cristalitos esféricos) e o comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda = 1.78887 \text{ \AA}$), conforme mostra a Eq. 3 (Cullity, 1956).

$$TC = \frac{\lambda.k}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

O valor de β obtido segundo a Eq. 4, em que β_{inst} é o alargamento instrumental, obtido através do refinamento de LaB₆, e β_{exp} é a largura à meia altura dos picos de difração, obtidos no refinamento de Rietveld.

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (4)$$

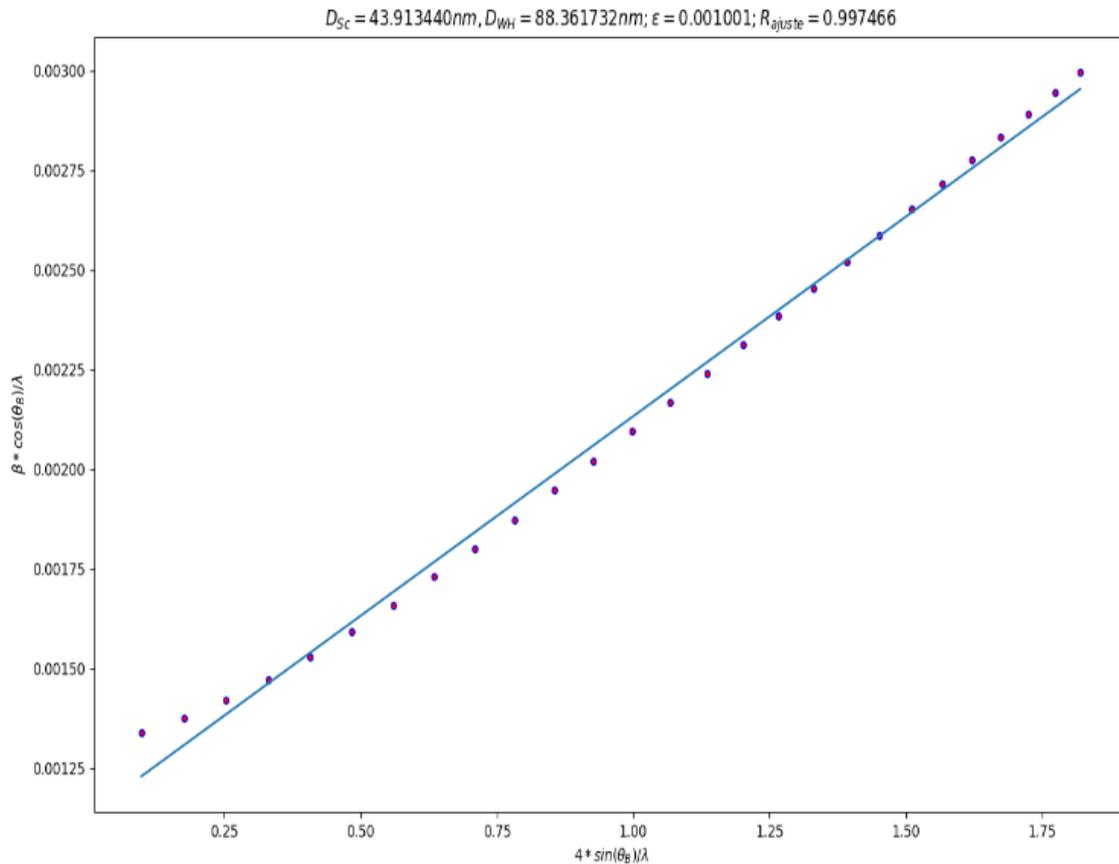
O tamanho de cristalito também foi estimado usando o método interno ao GSAS, o qual considera o alargamento lorentziano do pico de difração e a microdeformação do cristalito.

Na Tabela 2 é apresentado o tamanho médio de cristalito calculado através do método de Scherrer e pelo método disponível no GSAS. A estimativa de tamanho de cristalito indica que, foi obtido material com cristalitos nanométricos e que a temperatura favorece a formação de materiais com cristalitos maiores e mais cristalinos.

No entanto, houve uma diferença entre os valores estimados usando a equação de Scherrer e os obtidos através do refinamento de Rietveld, usando a equação do GSAS que considera o alargamento Lorentziano dos picos de difração e a microdeformação dos cristalitos. Ademais, ambos os modelos se tratam de estimativas, as quais resultaram em discrepâncias numéricas, mas uma concordância quanto à ordem de grandeza nanométrica dos cristalitos (Gonçalves et al., 2012; Mote, Purushotham, & Dole, 2012).

O coeficiente angular e o coeficiente linear do gráfico $\beta \cos \theta / \lambda$ em função do $\sin \theta$, foi aproximado por uma reta (regressão linear: $y = b + a \cdot x$), como visto na Figura 6, fornecendo o valor aproximado para a microdeformação e para o tamanho de cristalito, respectivamente. O coeficiente linear b é igual a $1/D$ onde D é o diâmetro médio do tamanho de cristalito e o coeficiente angular é igual a $4\varepsilon/\lambda$ onde ε é a microdeformação e λ é o comprimento de onda dos raios X, igual a 1,78887 Å.

Figura 6 - Relação entre $\beta \cos\theta$ e $4\sin\theta$ (gráficos de Williamson-Hall) para CaMoO_4 sintetizado por precipitação e tratamento hidrotérmico convencional.



Fonte: Autoria Própria (2019).

O valor calculado através da regressão linear utiliza ferramentas do programa Origin e a microdeformação dos cristalitos é observada a partir do gráfico Williamson-Hall para a amostra de CaMoO_4 . Pode-se observar que a amostra de CaMoO_4 , apresenta boa linearidade, indicando assim, que o tamanho dos cristalitos é uniforme para todos os planos (Silva, *et al.* 2011).

3.3 Espectroscopia Raman

Os modos ativos do espectro Raman podem ser empregados para estimar a ordem e desordem estrutural a curta distância de um material. Cálculos teóricos relacionados à teoria de

grupos indicam a existência de 26 diferentes oscilações vibracionais para o CaMoO_4 , onde os modos vibracionais são calculados levando em consideração a seguinte equação (Vieira, *et al.* 2013; Botelho, 2013; Marques, *et al.* 2010; Said, 2018; Becerro, *et al.* 2018):

$$\Gamma (\text{Infravermelho e Raman}) = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u \quad (5)$$

Determinando que A_g , B_g e E_g são modos vibracionais ativos no Raman, no qual, A_g e B_g não são modos degenerados (não apresentam a mesma energia) e E_g é duplamente degenerado, as unidades subscritas (g e u) representam a polaridade sob inversão centrossimétrica do CaMoO_4 , sendo os modos com subscritos (u) apenas observados no infravermelho (Brinkman, *et al.* 2013; Longo, *et al.* 2011; Tranquilin, 2009; Marques, *et al.* 2008; Oliveira, *et al.* 2018). Neste sentido, existem 13 modos vibracionais do CaMoO_4 observados na Espectroscopia Raman, em acordo com a equação:

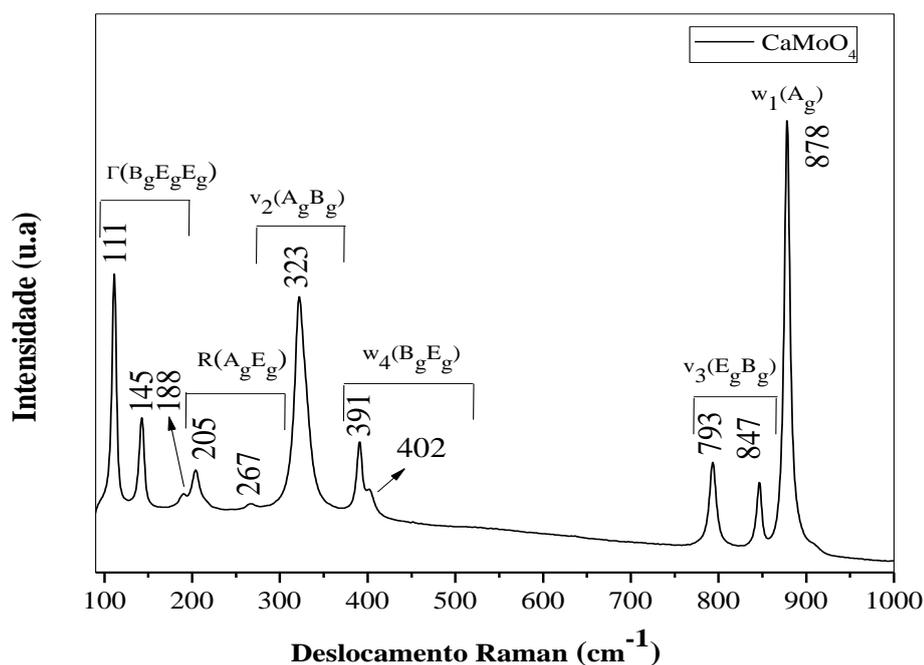
$$\Gamma(\text{Raman}) = 3A_g + 5B_g + 5E_g \quad (6)$$

Estes modos são divididos em sete modos internos e seis modos externos que correspondem a quatro translações e duas rotações correlacionados a interação dos íons de cálcio e os grupos $[\text{MoO}_4^{2-}]$ como unidades rígidas (Kozhevnikova, *et al.* 2018; Marques, *et al.* 2010).

Na Figura 7 é possível identificar a existência de 11 modos ativos no Raman. A estrutura formadora do CaMoO_4 é caracterizada por grupos moleculares iônicos $[\text{MoO}_4^{2-}]$ e cátions de Ca^{2+} . Devido a fraca interação entre os átomos de cálcio e o grupo $[\text{MoO}_4^{2-}]$, os modos vibracionais do CaMoO_4 podem ser divididos em externos e internos, com as oscilações externas relacionadas a movimentação dos cátions de cálcio (Ca^{2+}) e a rígida unidade molecular. As vibrações internas correspondem as oscilações no interior do grupo iônico $[\text{MoO}_4^{2-}]$ com

centro de massa imóvel. Em espaço livre, o grupo $[\text{MoO}_4^{2-}]$ tetraédrico apresenta um ponto de simetria cúbica T_d e sua vibração é composta por quatro modos internos conhecidos por $[v_1(A_1), v_2(E_1), v_3(F_2)$ e $v_4(F_2)]$, mais um modo de rotação livre $v_f.r (F_1)$ e um modo de translação (F_2).

Figura 7 - Espectro Raman de CaMoO_4 sintetizado por precipitação e tratamento hidrotérmico convencional.



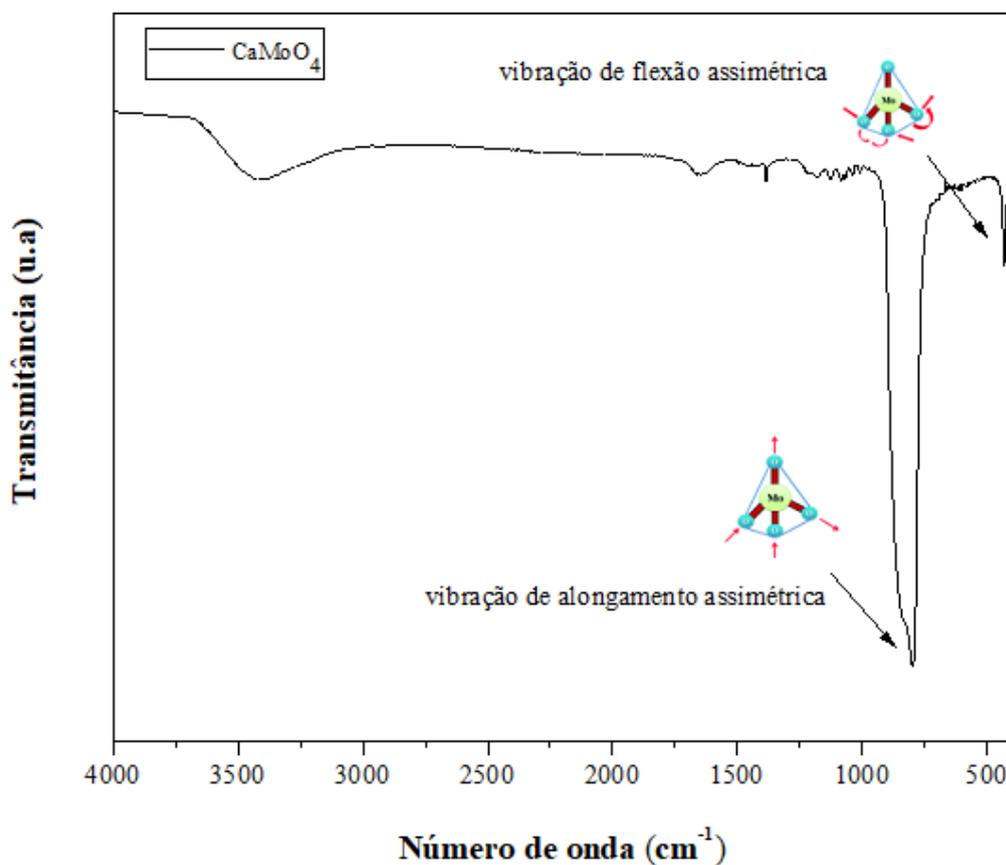
Fonte: Autoria Própria (2019).

O CaMoO_4 apresenta também um modo de vibração externa associado a MoO_4^{2-} , por outro lado, quando um $[\text{MoO}_4^{2-}]$ tetraédrico está localizado na estrutura de Scheelita, o seu ponto de simetria do cristal é reduzido a S_4 relacionado a rotação dos íons de Ca^{2+} coordenado a oito átomos de oxigênio, a simetria apresenta rotação de 90° (Botelho, 2013; Vieira, *et al.* 2013; Longo, *et al.* 2011; Marques, *et al.* 2010; Bouzidi, *et al.* 2016; Botelho, *et al.* 2016; Moura, *et al.* 2019).

3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Para determinar os modos vibracionais presentes no molibdato de cálcio foi realizado a Técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier. A Figura 8 expõem o espectro obtido da análise referente ao CaMoO_4 sintetizado pelo método de precipitação com tratamento hidrotérmico convencional.

Figura 8 - Espectro de Infravermelho por Transmitância de CaMoO_4 sintetizado por precipitação e tratamento hidrotérmico convencional.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Considerando descrições anteriores do trabalho, os molibdatos pertencentes ao grupo scheelita apresentam 26 modos vibracionais, dos quais, treze são descritos por Espectroscopia Raman, no espectro vibracional na região do infravermelho, dois modos acústicos ($1A_u$ e $1E_u$) são inativos enquanto que os modos ópticos B_u são proibidos, neste sentido, apenas oito modos

podem ser encontrados. Logo, a partir da equação (5), se obtém a equação (7) dos modos ativos no Infravermelho (Xiao, *et al.* 2018; Vieira, *et al.* 2013; Botelho, 2013; Marques, *et al.* 2010; Cavalcante, *et al.* 2008; Marques, *et al.* 2008).

$$\Gamma (\text{Infravermelho}) = 4A_u + 4E_u \quad (7)$$

A Figura 8 mostra alguns modos ativos de infravermelhos, nos espectros, onde é possível verificar bandas proeminentes por volta de 3380, 1635, 780 e 428 cm^{-1} . As bandas a 3380 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} são atribuídos a vibração de alongamento de O-H e vibração de flexão de H-O-H (Said, *et al.* 2014; Ali, *et al.* 2017), respectivamente. O grupo O-H presente na amostra pode corresponder à água absorvida da atmosfera. A forte banda de absorção situada a 780 cm^{-1} está relacionada com as vibrações de alongamento assimétrica na unidade MoO_4^{2-} , que corresponde aos modos ativos $\nu_3 E_u$ de FTIR (Li, *et al.* 2007). A banda de absorção fraca localizada em 428 cm^{-1} é devido ao modo de vibrações de flexão assimétrica envolvidos nas ligações Mo-O (Sharma, *et al.* 2014). Essas vibrações podem ser descritas como a característica “impressão digital” infravermelho do CaMoO_4 , que está de acordo com o relatado anteriormente (Li, *et al.* 2007; Thongtem, *et al.* 2010).

Outros cinco modos vibracionais encontram-se na região do infravermelho distante (100 a 400 cm^{-1}) por isso não puderam ser detectados no espectro de Infravermelho (Botelho, *et al.* 2013; Gracia, *et al.* 2011; Marques, *et al.* 2010; Cavalcante, *et al.* 2008; Marques, *et al.* 2008).

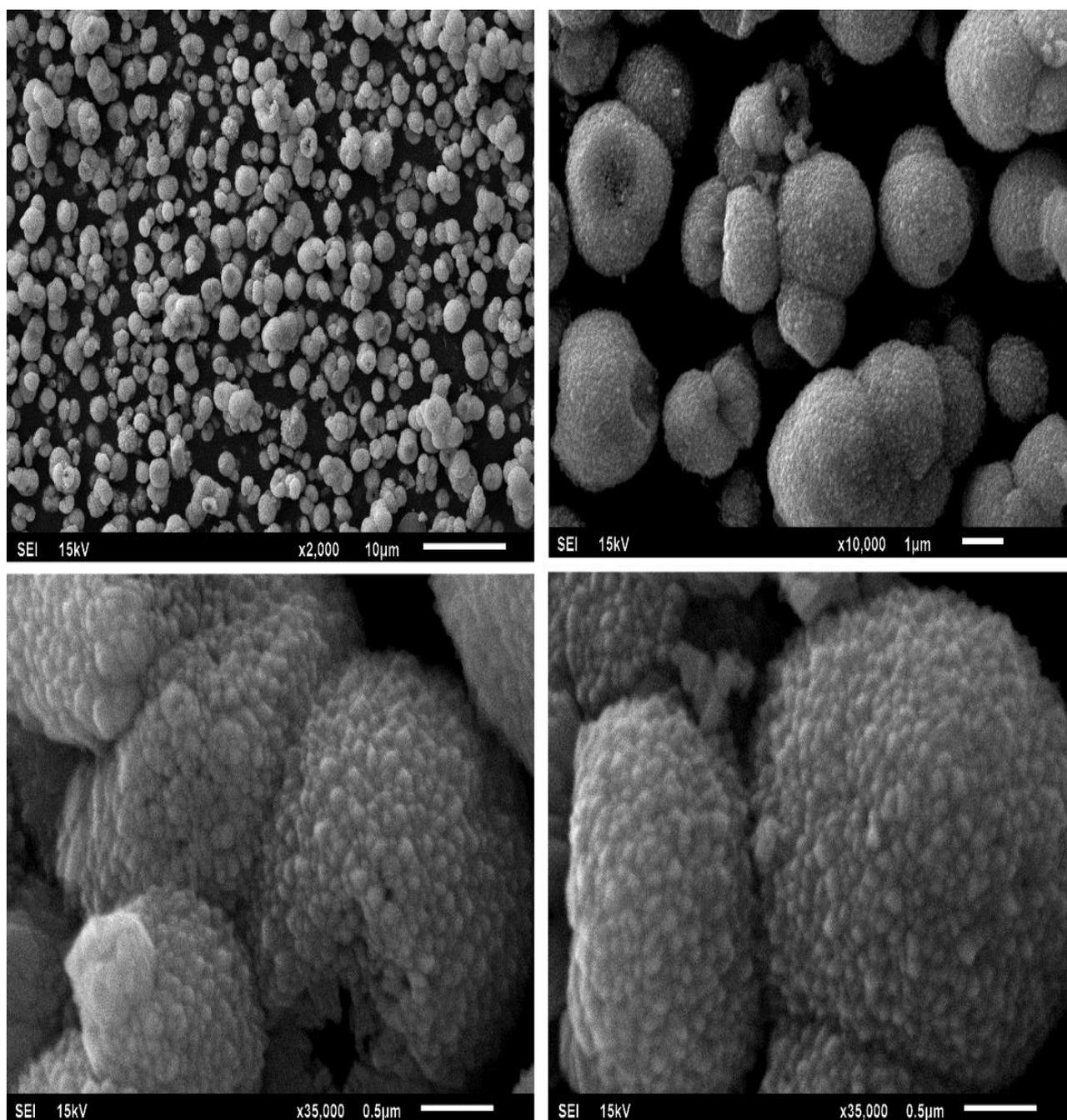
Uma banda em aproximadamente 1620 cm^{-1} é relacionada à torção vibracional da ligação O-H proveniente da água, provavelmente oriundo do material de formação da pastilha para caracterização o KBr ou residual da síntese.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das microesferas avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou a formação de microesferas compactas com superfície rugosa, conforme

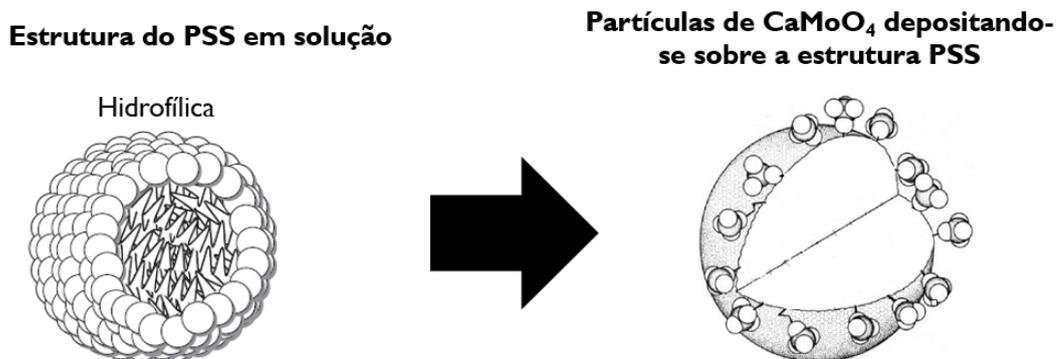
representado nas micrografias da Figura 9. É possível perceber que a morfologia se dá através da montagem de numerosos minúsculos grãos que foram formados.

Figura 9 - Microscopia Eletrônica de Varredura de CaMoO_4 sintetizada por precipitação e tratamento hidrotérmico convencional.



Um mecanismo de síntese de CaMoO_4 proposto pelo Ostwald durante o tratamento hidrotérmico é apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Mecanismo de síntese de CaMoO_4 durante o tratamento hidrotérmico.



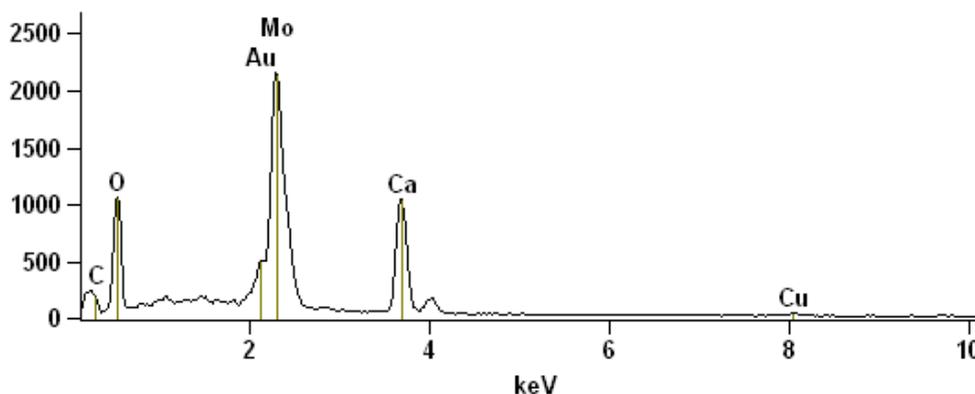
Fonte: Adaptado de Wang, *et al.* 2013.

No sistema, as grandes micelas complexas em solução aquosa são montadas e produzem diversos íons com forte capacidade de interagir com sítios ativos eletropositivos em água. Quando $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ é introduzido no sistema, os íons Ca^{2+} reagem com os grupos funcionalizados na superfície das micelas de PSS. Mais ânions são introduzidos na solução de MoO_4^{2-} . Os íons de MoO_4^{2-} reage com os íons Ca^{2+} próximos da superfície de micelas complexas. Um grande número de pequenas partículas primárias de CaMoO_4 são formadas a uma velocidade de explosão. Com mais reação, as esferas de CaMoO_4 estruturadas de forma oca são formadas. O PSS demonstra um efeito de molde e polieletrólitos que fornecem carga e estabilização aos cristais podem ser facilmente removidos por lavagem com água. Esta organização de blocos de construção cristalinos baseados em Ostwald, ocorre através do crescimento espontâneo de partículas na arquitetura ordenada, e sua subsequente reestruturação interna produz uma estrutura graficamente oca (Wang, *et al.* 2013).

3.6 Energia Dispersiva de raios X (EDS)

A medição da análise EDS foi utilizada para avaliar a composição química e a pureza da estrutura do tipo esférica CaMoO_4 , identificado na Figura 11.

Figura 11 - Espectro de EDSX de CaMoO_4 sintetizado por precipitação e tratamento hidrotérmico convencional

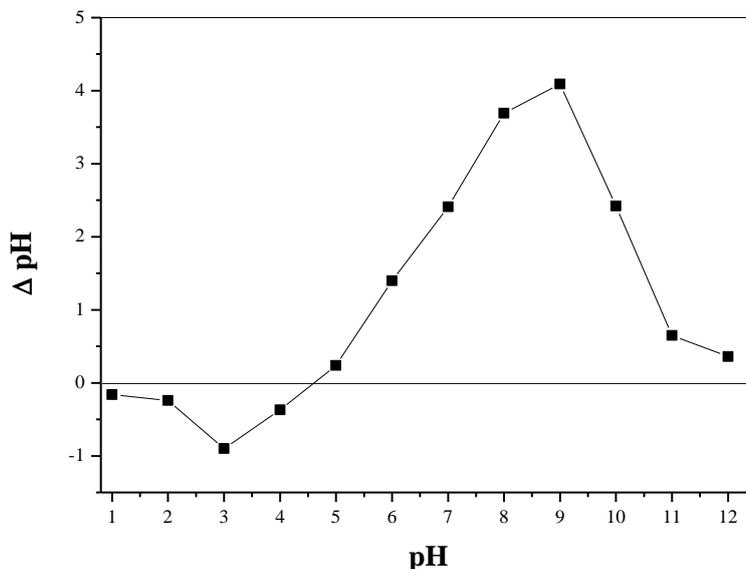


A análise de Energia Dispersiva de raios X (EDS) foi realizada em microesferas preparadas para identificar elementos presentes e medir sua composição. A Figura 11 mostra o espectro de EDS de microesferas de molibdato de cálcio. O resultado da EDS confirma a presença de Ca, O, Mo nas amostras. A análise quantitativa mostra que a relação de átomos de Ca: Mo: O é de cerca de 1: 1: 4, originando uma composição estequiométrica de CaMoO_4 .

3.7 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Para se entender o processo de interação das partículas no processo de adsorção é necessário determinar o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente, a adsorção de se faz quando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida a um $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$. A Figura 12 mostra o resultado obtidos de CaMoO_4 puro na concentração de KNO_3 estudada.

Figura 12 – Ponto de Carga Zero de CaMoO_4 .



A Figura 12 mostra que para a concentração de KNO_3 estudada, o ponto de carga zero é atingido a um pH entre 4 e 5. Em soluções com pH abaixo do PCZ, o molibdato de cálcio puro apresentará predominância de carga superficial positiva, atraindo partículas negativas para adsorver e em pH acima do PCZ, a carga superficial será negativa.

3.8 Estudo de remoção do fármaco doxazosina

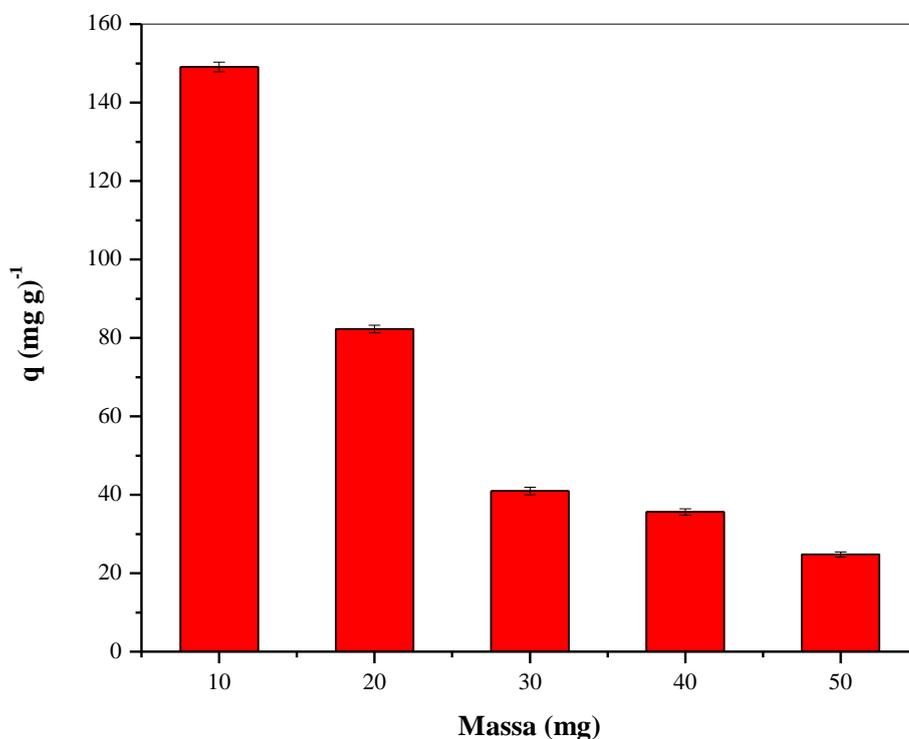
No estudo de adsorção é importante determinar os melhores parâmetros que favoreçam a remoção do fármaco doxazosina, neste trabalho, as condições avaliadas foram: massa do adsorvente (dosagem), pH, tempo, concentração do adsorvato e temperatura.

3.8.1 Influência da dosagem do adsorvente

Uma avaliação sobre a influência da massa do CaMoO_4 no processo de adsorção do fármaco doxazosina foi realizado usando quantidades de 10, 20, 30, 40 e 50 mg de massa do composto para fim de descreve a capacidade de adsorção do molibdato de cálcio (puro) considerando a relação entre a dosagem do adsorvente e a eficiência de adsorção, como demonstrado na Figura 13.

Analisando a Figura 13 é possível compreender que os resultados para a remoção do fármaco doxazosina pela amostra de molibdato de cálcio, com massa de 10 mg, apresenta capacidade de remoção em torno de 149 mg g^{-1} . Observou-se uma diminuição desse valor para aproximadamente 82, 40, 35 e 24 mg g^{-1} quando a massa é alterada para 20, 30, 40 e 50 mg, respectivamente. Sugere-se que este resultado seja devido ao fato de que o aumento de massa aliado a agitação (processo necessário no estudo de adsorção) proporcionará maiores choques entre as esferas, onde conseqüentemente poderão entrar em processo de coalescência e assim, diminuir a área superficial. Desse modo reduzirá a capacidade de remoção do material. Porém, percebe-se que apesar de ocorrer a redução, ainda assim possui potencial significativo para o processo de remoção.

Figura 13 - Efeito da dosagem de CaMoO_4 na remoção de doxazosina em meio aquoso.

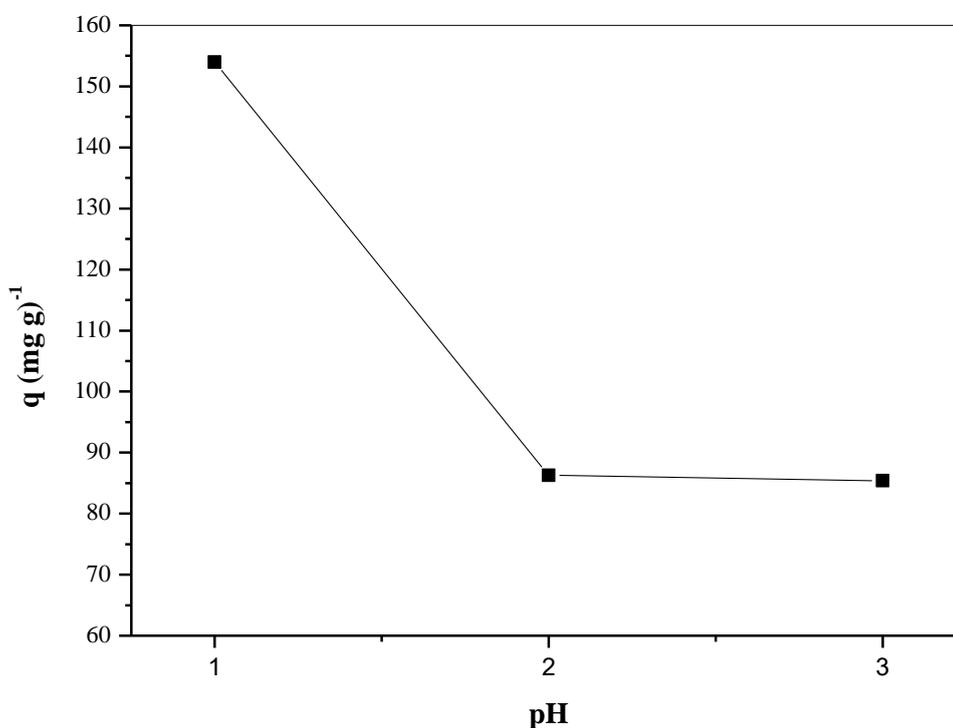


Através deste estudo foi determinado a utilização da massa de 10 mg de todas as amostras para ser utilizado nos demais parâmetros a serem estudados.

3.8.2 Influência do pH

O estudo do pH foi realizado utilizando massas de 10 mg, para molibdato de cálcio puro, foram colocadas em contato com soluções de dosazosina de concentrações de 120 mg L^{-1} nos pH do intervalo de 1 a 3. Pois, em pH maiores que 3 foi observado precipitação do fármaco inviabilizando a utilização destas soluções os resultados obtidos estão expostos na Figura 14.

Figura 14 - Efeito do pH na remoção de doxazosina.



Ao se verificar os resultados obtidos no estudo de pH observou-se que a variação da capacidade de remoção nos valores estudados, revelaram uma alteração significativa do pH 1 em relação aos demais, onde a capacidade de remoção para o pH 1 foi aproximadamente 154 mg g^{-1} , já para o pH 2 e 3 foi aproximadamente 86 mg g^{-1} e 85 mg g^{-1} , respectivamente.

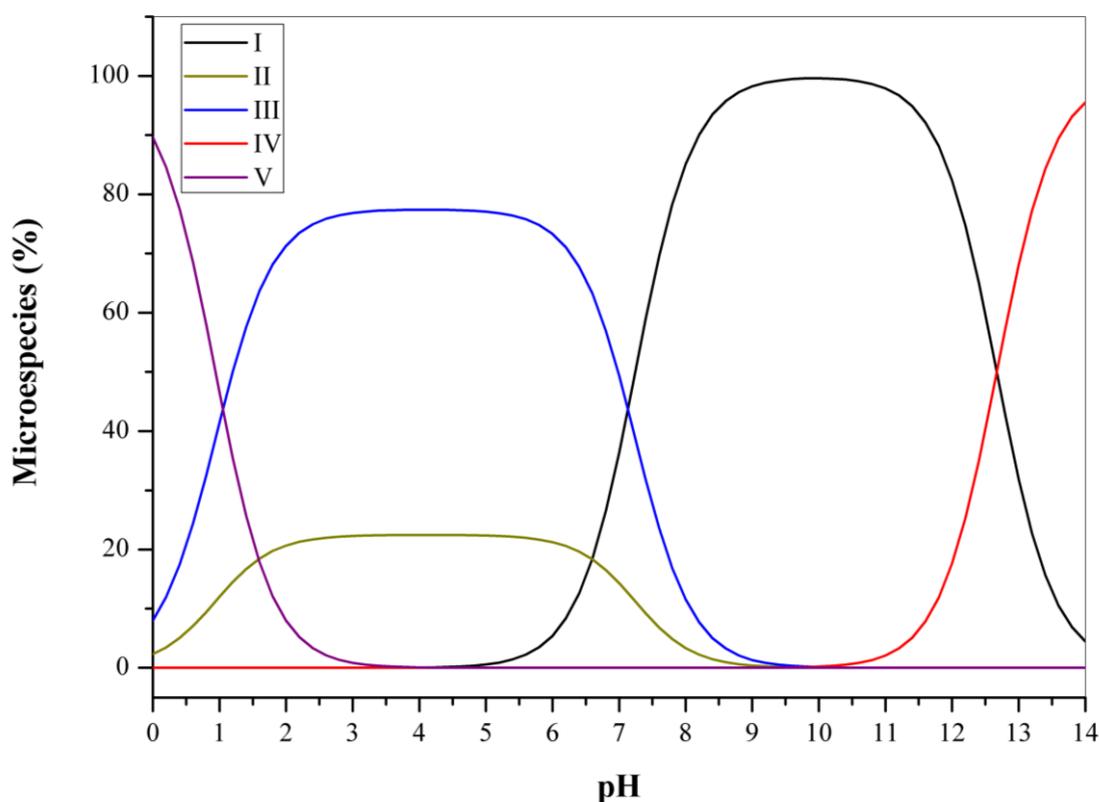
Para os demais estudos de adsorção foi utilizado o pH 1, para o molibdato de cálcio, pois neste valor de pH a amostra obteve o melhor resultado de capacidade de remoção para o fármaco doxazosina.

A Figura 15 mostra as microespécies predominantes do fármaco doxazosina no processo de adsorção influenciado pelo pH.

Figura 15 - Microespécies da molécula do fármaco doxazosina em relação ao pH, faixa de pH 0 a 14, dados gerados por programa MarvinSketch (versão 16.10.24).

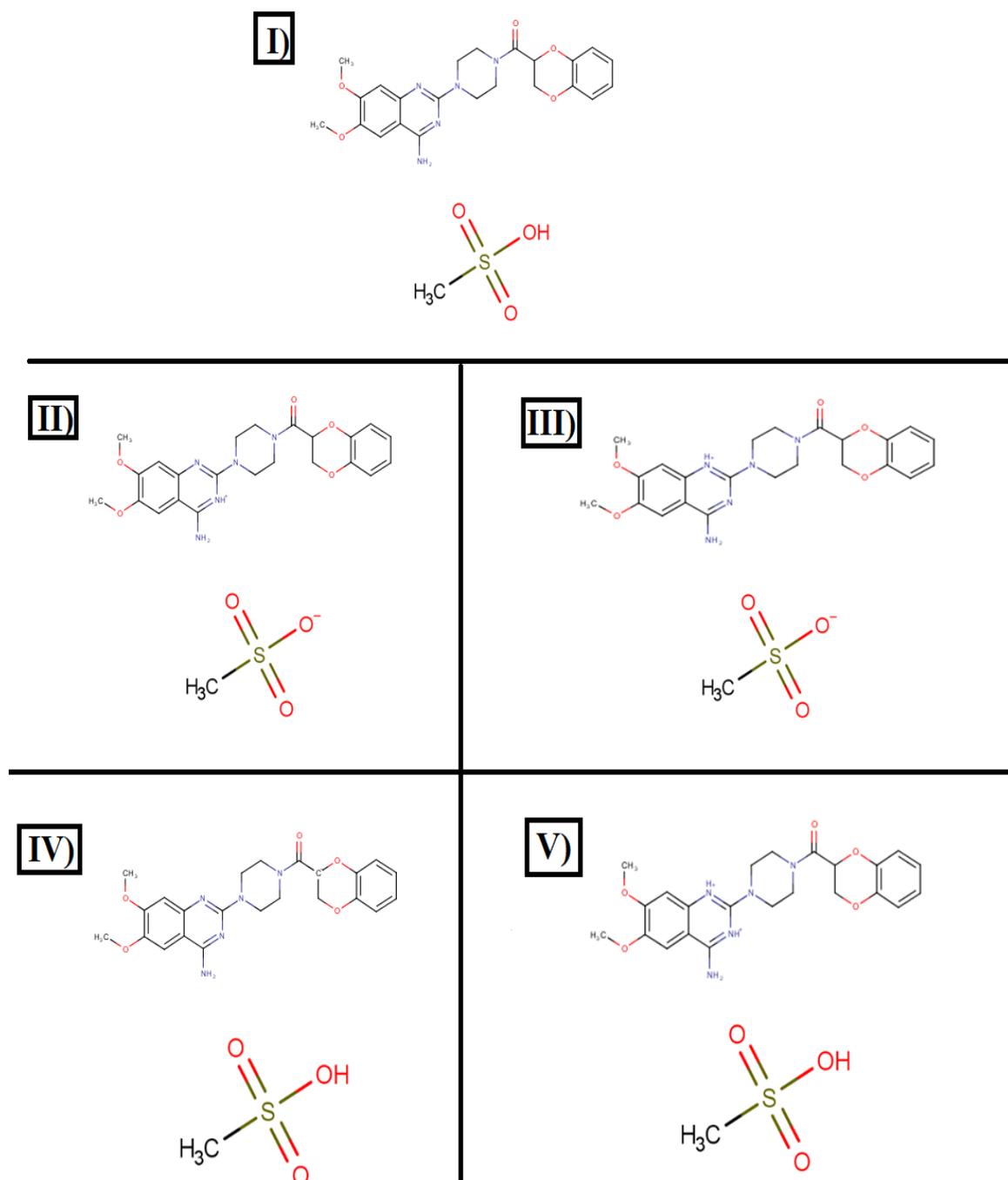
Fonte: Software MarvinSketch (versão 16.10.24).

De acordo com a Figura 15 e 16, observa-se que no pH 1 existem quatro microespécies



que interagem com a estrutura do CaMoO_4 . As microespécies III e V possuem uma intercessão clara e bem dividida em cerca de 45% de contribuição, as mesmas apresentam um e dois sítios ativos, respectivamente. A microespécie II possui contribuição em cerca de 14%. Correlacionando à Figura 14 que mostra o efeito do pH na adsorção, observa-se que no pH 1 a capacidade de remoção do fármaco doxazosina foi cerca de 154 mg g^{-1} .

Figura 16 - Microespécies da molécula do fármaco doxazosina em relação ao pH, dados gerados por programa MarvinSketch (versão 16.10.24).



Nota-se que do pH = 1.0 ao pH = 7.0, aproximadamente, a espécie química do fármaco doxazosina que predomina em maior percentual apresenta sítios catiônicos nos grupos existentes no material com a presença de ânion referente a parte do ácido

metasulfórico, e a partir do pH = 7.0 a molécula apresenta em maior predominância espécies com um sítio catiônico. Deste modo, pode ser compreendido que a remoção do fármaco doxazosina pode ser favorecida por interação eletrostáticas.

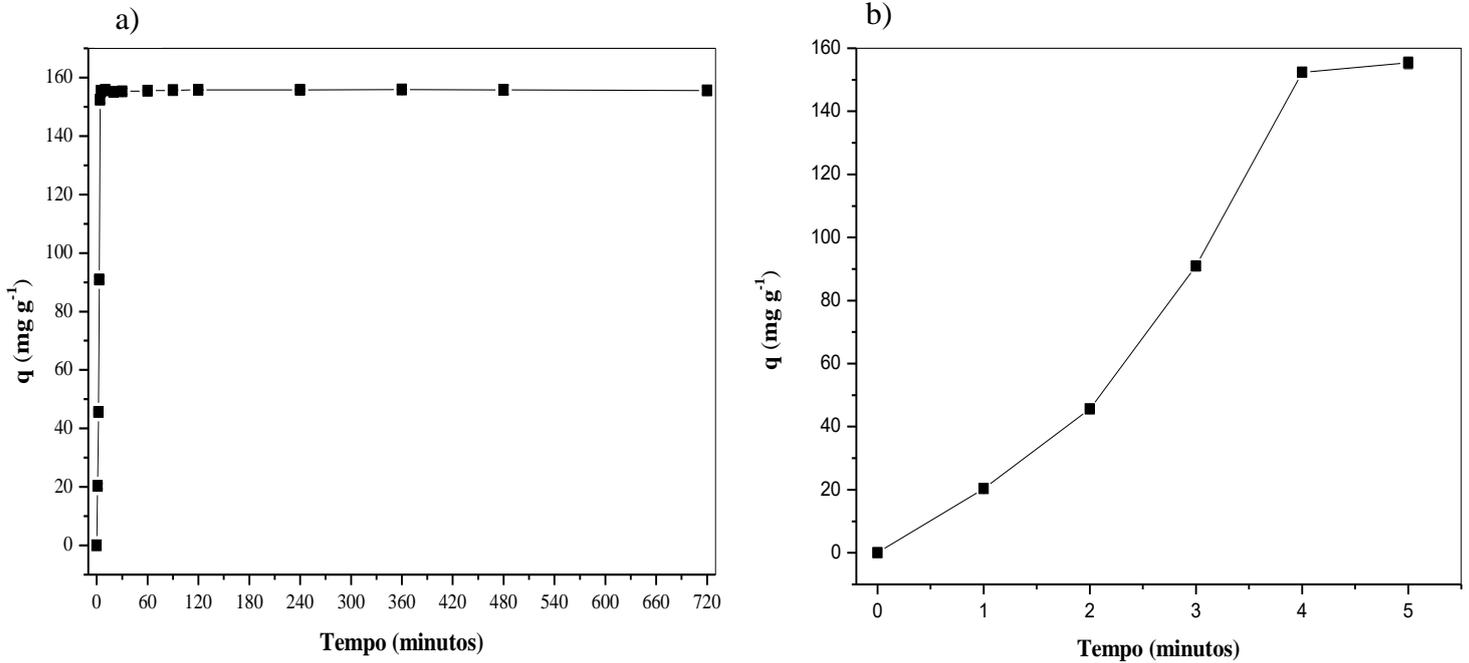
3.8.3 Estudo cinético na remoção do fármaco doxazosina

O estudo de adsorção para avaliar a influência do tempo de contato na remoção do fármaco doxazosina foi realizado utilizando 20 mL da solução de concentração inicial de 70 mg L⁻¹ e massa de CaMoO₄ de 10 mg, para os intervalos de tempo 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 240, 360 e 720 minutos, os resultados obtidos estão expostos na Figura 17.

A Figura 17 descreve o comportamento de adsorção do fármaco à matriz em relação ao tempo à temperatura ambiente e com o pH controlado a 1, este no qual, se obteve maior capacidade remoção do fármaco.

É possível observar nas condições experimentais adotadas, que o tempo para estabelecer o equilíbrio dinâmico o molibdato de cálcio foi atingido após cerca de somente 4-5 minutos de contato do adsorvente com o adsorvato.

Figura 17 – Influência do tempo de contato na adsorção de doxazosina no CaMoO₄ – a) 1-720 min e b) 1-5 min.



Para compreender o mecanismo que controla o processo de adsorção (CaMoO₄ - fármaco), os estudos experimentais de adsorção molibdato de cálcio puro foram submetidos ao tratamento matemático com equações cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A equação de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898) é apresentada pela equação 8.

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Em que k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e q_e é a quantidade de Doxazosina adsorvida (mg g⁻¹) no equilíbrio. Integrando a equação 8 e aplicando as condições de $q_t = 0$ a $t = 0$ e $q_t = q_t$ a $t = t$, obtém-se a equação 9.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (9)$$

A constante k_1 é calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t . O modelo de pseudo-segunda ordem é expressa pela equação 10:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Onde k_2 é a constante de velocidade de segunda ordem e é calculada a partir da inclinação da reta do gráfico de t/q versus t (Benhouria, *et al.* 2015). Integrando a equação 10 e aplicando as condições iniciais, tem-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (11)$$

Que é equivalente a:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

As aplicações dos modelos cinéticos para a remoção do fármaco são descritos nas Figuras 18 e 19.

Figura 18 – Ajuste linear para o modelo de pseudo-primeira ordem para remoção do fármaco doxazosina.

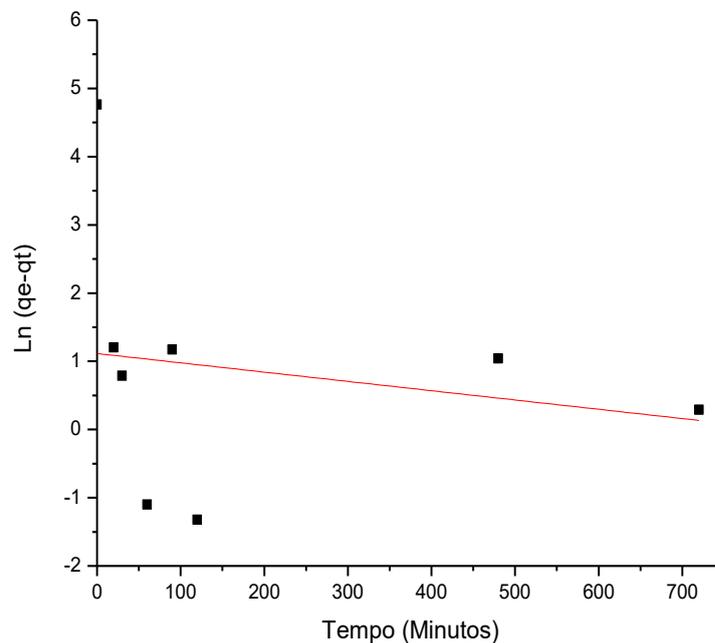
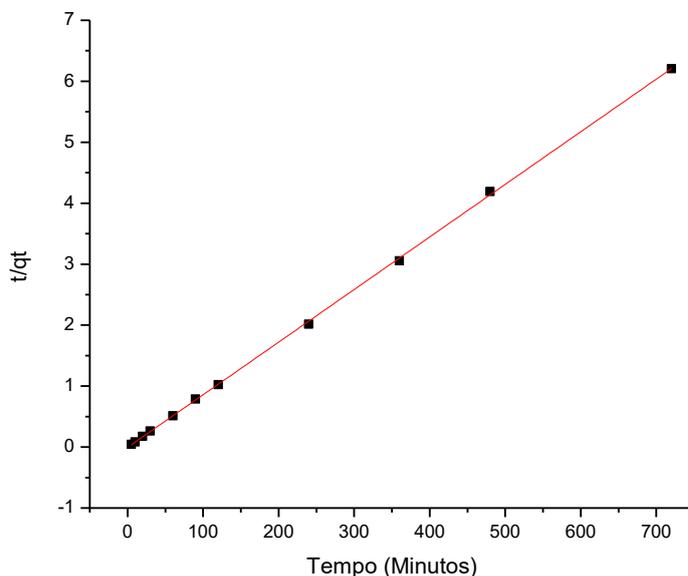


Figura 19 – Ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem para a remoção do fármaco doxazosina.



A Tabela 4 revela os parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo de Lagergren (pseudo-primeira ordem) e pseudo-segunda ordem para os sistemas em meio aquoso. As constantes k_1 e k_2 foram calculadas, respectivamente, a partir da inclinação da reta obtida por $\ln(q_e - q_t)$ versus t para o modelo de pseudo-primeira ordem e a intercepção da reta t/q_t no modelo de pseudo-segunda ordem (Pan, *et al.* 2017).

Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir dos modelos cinéticos para remoção do fármaco doxazosina.

CaMoO₄		
$K_1(h^{-1})$ 0,00236	PSEUDO PRIMEIRA ORDEM $q_e (mg g^{-1})$ 6,012	R^2 0,3284
$K_2(g(mg h)^{-1})$ 15,3698	PSEUDO SEGUNDA ORDEM $q_e (mg g^{-1})$ 154,8	R^2 0,9999

Os dados estudados no pH 1, revelam que os coeficientes de correlação foram $R^2 = 0,32$ para as matrizes utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem. Para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem o coeficiente de correlação linear apresentou valores de $R^2 = 0,99$.

O modelo de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898) pode ser compreendido para a adsorção em fase líquida e é aplicável somente durante os primeiros minutos do fenômeno de adsorção (Ouali, *et al.* 2015).

A quantidade de fármaco adsorvido por grama de adsorvente q_{exp} (dados obtidos experimentalmente), em comparação com os valores calculados q_e (Tabela 4) utilizando as equações pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, indicam que existe apenas uma pequena diferença entre os dados experimentais e os valores calculados. Assim, o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado para descrever o comportamento cinético da remoção do fármaco doxazosina.

3.8.4 Isotermas para a remoção do fármaco doxazosina

O modelo de isoterma de Langmuir baseia-se no processo de adsorção em uma superfície homogênea em que as moléculas do adsorbato formam uma monocamada superficial no adsorvente (Langmuir, 1916).

A equação de Langmuir foi utilizada na sua forma linear mais adequada para a determinação dos parâmetros de adsorção que é representada pela equação 13:

$$\frac{c_e}{q} = \frac{1}{k_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \quad (13)$$

Onde k_L é a constante de Langmuir e q_{max} é a capacidade máxima de adsorção.

Já o modelo de Freundlich, considera que a superfície de adsorção se torna heterogênea durante o processo de adsorção (Freundlich, 1906), não prever qualquer saturação da superfície do adsorvente, assim, uma cobertura de superfície infinita está prevista, indicando fisissorção na superfície, enquanto que, o modelo de Langmuir representa quimissorção (Kyzas e Deliyanni, 2015).

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (14)$$

Onde q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção; C_e (mg L^{-1}) é a concentração no equilíbrio; K_F e n_F representam a capacidade máxima de adsorção e a afinidade de adsorção do adsorvente para o adsorvato.

As Figuras 20 a 23 representam, as isotermas de adsorção para o fármaco doxazosina, a linearização dos dados de adsorção para o modelo de Langmuir, linearização dos dados de adsorção para o modelo de Freundlich e linearização dos dados de adsorção para o modelo de Temkin, respectivamente.

Figura 20 – Isotermas da amostra CaMoO_4 na remoção do fármaco doxazosina.

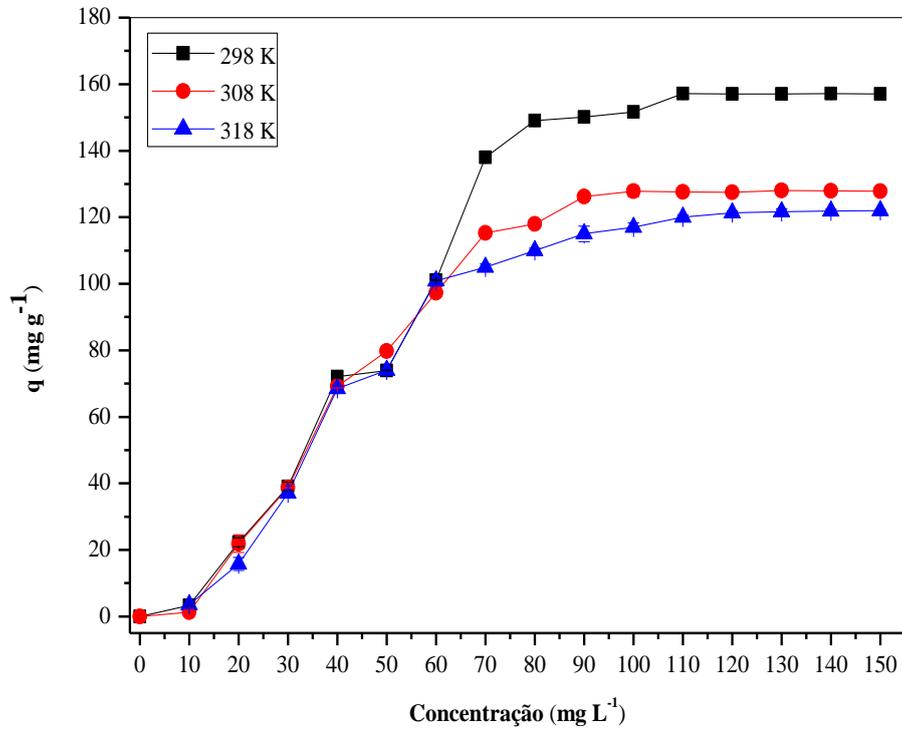


Figura 21 – Linearização dos dados de adsorção na remoção do fármaco doxazosina para o modelo de Langmuir.

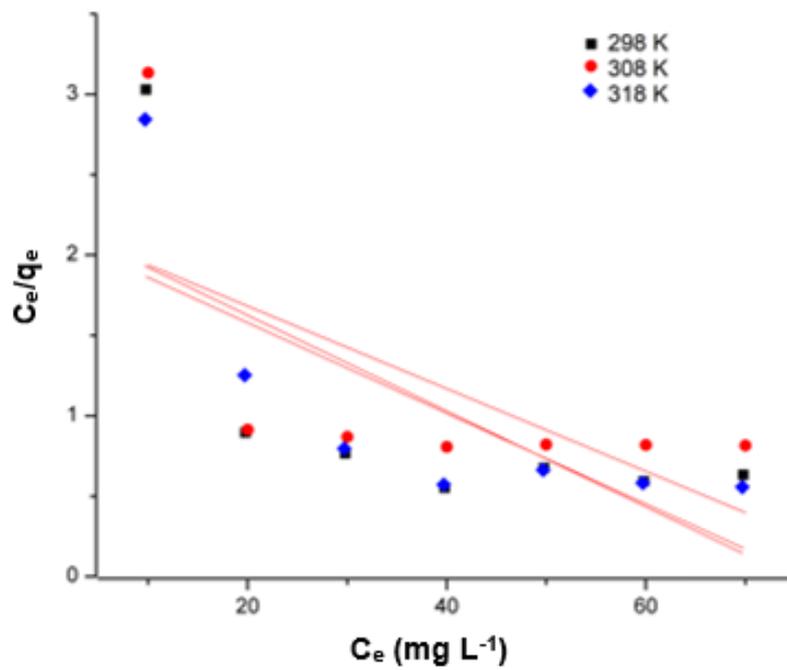


Figura 22 – Linearização dos dados de adsorção na remoção do fármaco doxazosina para o modelo de Freundlich.

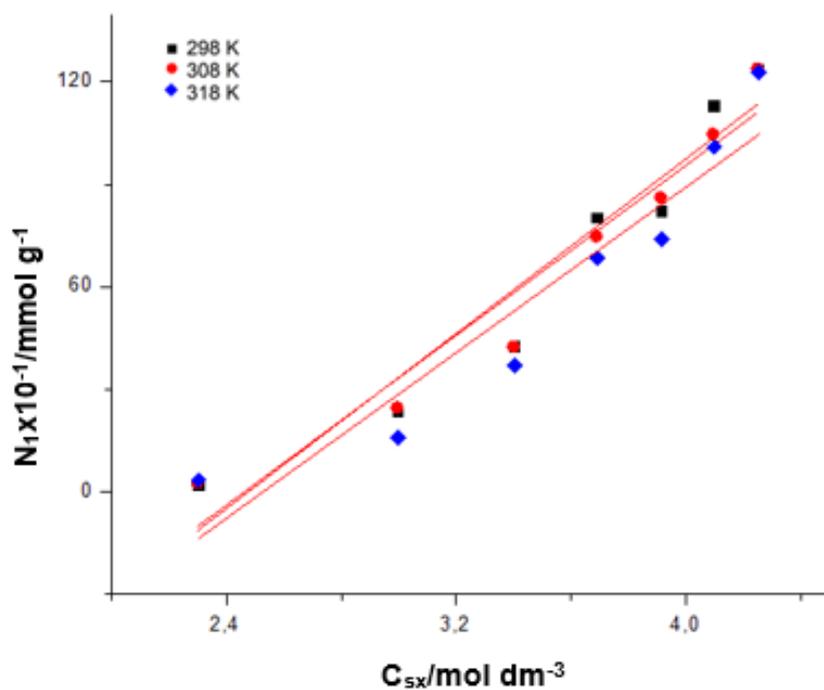
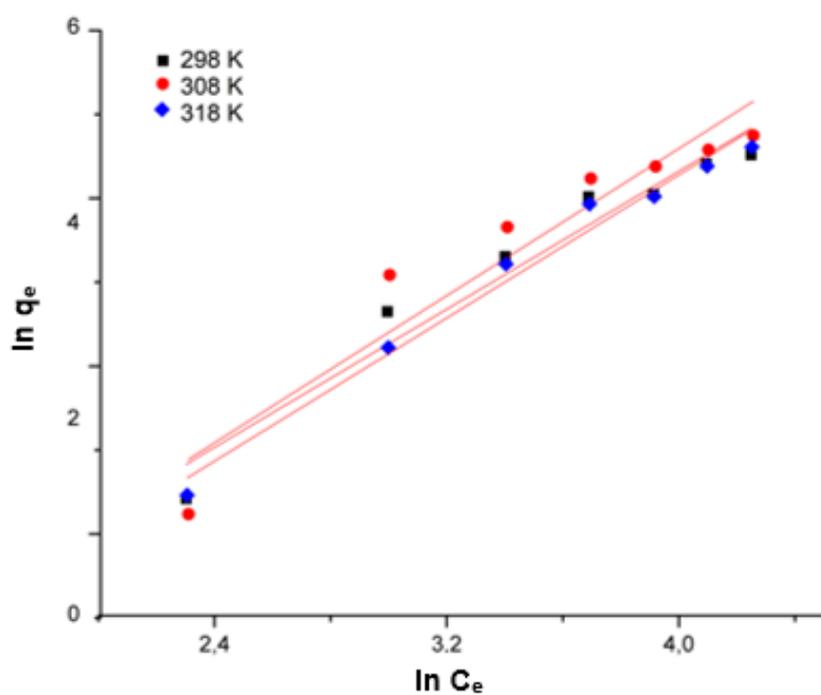


Figura 23 – Linearização dos dados de adsorção na remoção do fármaco doxazosina para o modelo de Temkin.



A Tabela 5 revela os coeficientes de correlação obtidos a partir da aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Tabela 5. Coeficientes de correlação linear para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para remoção do fármaco doxazosina.

CaMoO₄			
Modelo de Langmuir			
Isotermas	298 K	308 K	318 K
R ²	0,6798	0,4814	0,2277
q _m (mg g ⁻¹)	118,5647	65,9630	33,5908
B _L (L mg ⁻¹)	3,7849	6,0625	2,2598
Modelo de Freundlich			
R ²	0,87719	0,7791	0,85318
K _F (L g ⁻¹)	0,38739	0,20764	0,48344
N _F	0,77433	0,71601	0,83776
Modelo de Temkin			
R ²	0,99975	0,94648	0,94545
B _T (J mol ⁻¹)	35,956	47,1609	51,7666
A _T (L mg ⁻¹)	0,07956	0,09057	0,09111

Os dados de equilíbrio de adsorção foram analisados pelas equações isotérmicas mencionadas, e os parâmetros correspondentes calculados foram tabulados na Tabela 5. Considerando os dados obtidos, foi possível perceber que os valores de R² obtidos a partir da equação isotérmica de Freundlich foram superiores aos das equações de isotérmicas de Langmuir.

Ao comparar os valores teóricos e experimentais da capacidade de remoção do fármaco doxazosina, os resultados sugerem que o modelo de Tenkim fornece parâmetros mais próximos do que os dados calculados pelo modelo de Langmuir e Freundlich.

3.8.5 Estudo de regeneração do adsorvente

Neste sentido, após os testes de adsorção nas melhores condições (massa, pH, tempo e temperatura), comprovada a adsorção/remoção do corante por leituras em Espectrofotômetro no comprimento de onda do fármaco. Os adsorventes foram recuperados utilizando água com pH controlado de 2.0 a 12.0, em seguida, secos a temperatura de 45° C (± 5 °C) por 24 horas. A Figura 24 mostra o estudo de melhor pH de reuso das microesferas de CaMoO_4 (Concentração inicial do fármaco de 120 mg L⁻¹ no pH 1.0, massa do adsorvente de 10 mg de microesferas de CaMoO_4).

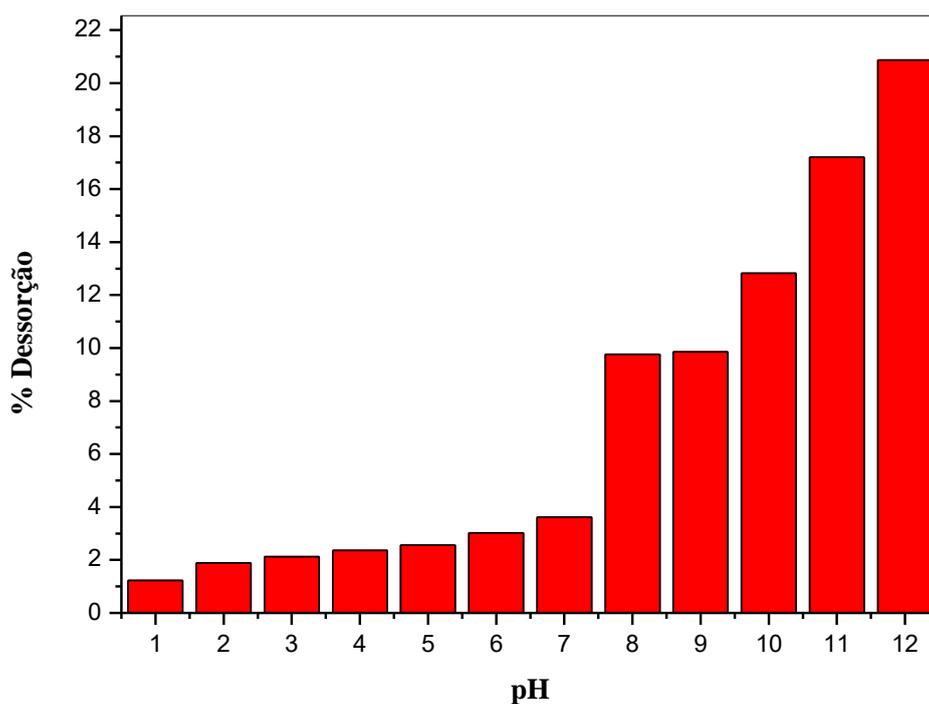
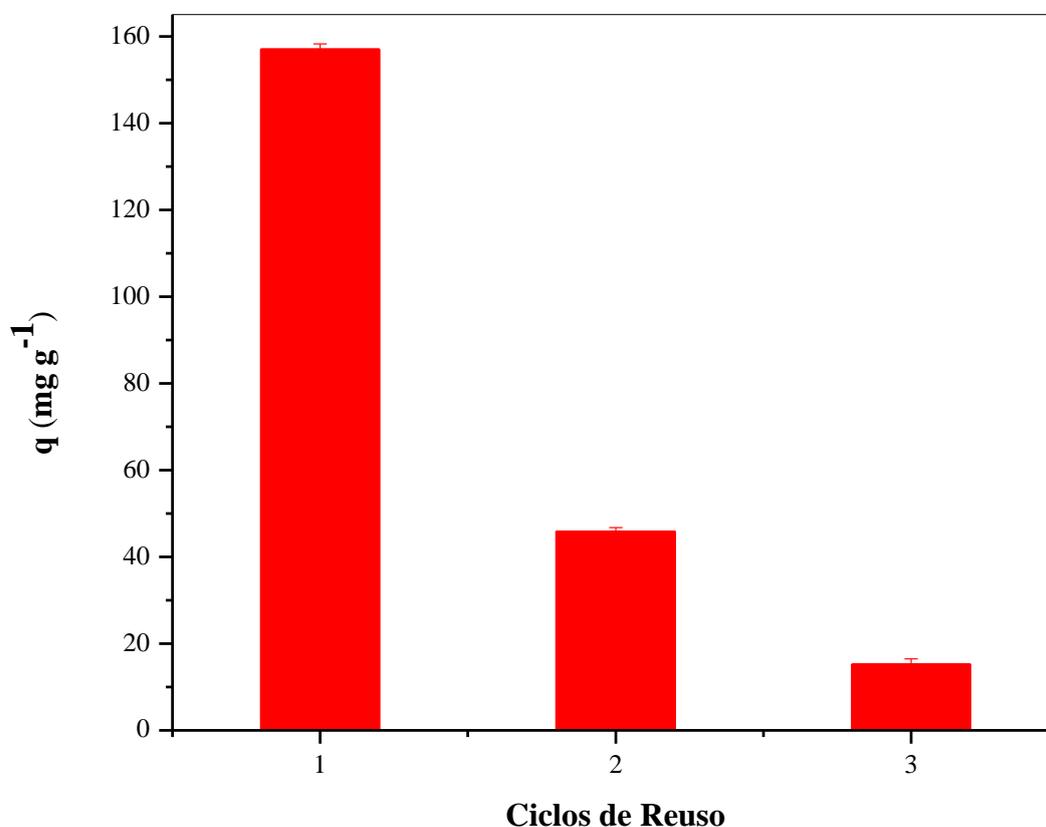


Figura 24 – Estudo de melhor pH de reuso das microesferas de CaMoO_4 (Concentração inicial do fármaco de 120 mg L⁻¹, massa do adsorvente de 10 mg de microesferas de CaMoO_4).

A capacidade de regeneração do adsorvente é associada fortemente ao potencial hidrogeniônico, assim, os pHs 11.0 e 12.0 da água apresentam maior capacidade de remover moléculas do fármaco adsorvidas nas microesferas de CaMoO_4 (Ayari, *et al.* 2018). Com o

material após o primeiro ciclo de adsorção seguido de dessorção, as microesferas foram novamente submetidas ao processo de sorção considerando os mais adequados parâmetros (massa, pH, tempo e temperatura) para constatar a capacidade de reuso do material, demonstrado na Figura 25.

Figura 25- Ciclos de reuso das microesferas de CaMoO_4 (Concentração inicial do fármaco de 120 mg L^{-1} no pH 1.0, massa do adsorvente de 10 mg de microesferas de CaMoO_4 , regeneração do adsorvente com 20 mL de água deionizada em pH 12.0 por 24 horas).



A Figura 25 demonstra os quatro ciclos de reuso das microesferas de CaMoO_4 , o material apresentou regeneração de 21% de massa adsorvida do fármaco, no segundo ciclo de adsorção a capacidade adsorptiva foi de 45 mg g^{-1} , indicando que, apesar da massa adsorvida do fármaco na matriz, o segundo ciclo utilizando as microesferas possibilita a remoção de $\pm 1/3$ de moléculas do fármaco doxazosina em meio aquoso (Díez, *et al.* 2018). O terceiro ciclo

apresenta capacidade adsortiva semelhante ao segundo ciclo, porém ao realizar o quarto ciclo de reuso a capacidade adsortiva do material tem uma queda significativa em relação aos ciclos anteriores.

4. CONCLUSÃO

O método de precipitação com tratamento hidrotermal convencional foi eficaz para obtenção do molibdato de cálcio. Na curva de DRX para a amostra sintetizada foi observado picos característicos da estrutura de CaMoO_4 com tempo de síntese determinante para obtenção da estrutura tetragonal. Com o Refinamento Rietveld foi possível mensurar os parâmetros de célula unitária, bem como o tamanho da partícula do material formado. Através do resultado obtido por FTIR, observou-se modos vibracionais das ligações do CaMoO_4 . Por meio do Raman, foi encontrado modos ativos semelhante aos descritos na literatura, confirmando a estrutura obtida. A microscopia eletrônica de varredura revelou morfologia esférica para CaMoO_4 e no EDS foi possível perceber a presença dos principais elementos precursores do material formado. Através dos testes de adsorção para o CaMoO_4 , confirmou um excelente comportamento de remoção do fármaco doxazosina, podendo observar que os dados experimentais se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e que os resultados se adequaram ao modelo de adsorção de Tenkim. Sugerindo que CaMoO_4 pode se tornar um material em potencial para remover o fármaco doxazosina em meio aquoso.

REFERÊNCIAS

- Ali, T. T., Basahel, S. N., Mahmoud, H. A., Khalil, K. M., & Narasimhar, K. (2017). Influence of preparation conditions on the catalytic activity of high surface area silica in partial methanol oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 330, 852-862.
- Ansari, A. A., & Alam, M. (2015). Optical and structural studies of CaMoO₄:Sm, CaMoO₄ and CaMoO₄:SiO₂ core-shell nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 157, 257-263.
- Ayari, F., Manai, G., Khelifi, S., & Trabelsi-Ayadi, M. (2018). Treatment of anionic dye aqueous solution using Ti, HDTMA and Al/Fe pillared bentonite. Essay to regenerate the adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society*.
- Bai, S., Chen, S., Chen, L., Zhang, K., Luo, R., Li, D., & Liu, C. C. (2014). Ultrasonic synthesis of MoO₃ nanorods and their gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 174, 51-58.
- Basiev, T. T., Sobol, A. A., Voronko, Y. K., & Zverev, P. G. (2000). Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. *Optical Materials*, 15(3), 205-216.
- Becerro, A. I., Allix, M., Laguna, M., González-Mancebo, D., Genevois, C., Caballero, A., ... & Ocaña, M. (2018). Revealing the substitution mechanism in Eu³⁺:CaMoO₄ and Eu³⁺, Na⁺:CaMoO₄ phosphors. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(47), 12830-12840.
- Benhouria, A., Islam, M. A., Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., & Hameed, B. H. (2015). Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chemical engineering journal*, 270, 621-630.

Botelho, G. L. G. T. (2013). Efeitos de diferentes solventes nas propriedades fotoluminescentes do CaMoO₄. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal de São Carlos.

Botelho, G., Nogueira, I. C., Moraes, E., & Longo, E. (2016). Study of structural and optical properties of CaMoO₄ nanoparticles synthesized by the microwave-assisted solvothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 183, 110-120.

Bouzidi, C., Horchani-Naifer, K., Khadraoui, Z., Elhouichet, H., & Ferid, M. (2016). Synthesis, characterization and DFT calculations of electronic and optical properties of CaMoO₄. *Physica B: Condensed Matter*, 497, 34-38.

Brinkman, K., Fox, K., Marra, J., Reppert, J., Crum, J., & Tang, M. (2013). Single phase melt processed powellite (Ba, Ca) MoO₄ for the immobilization of Mo-rich nuclear waste. *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 136-142.

Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Tranquilin, R. L., Joya, M. R., Pizani, P. S., Varela, J. A., & Longo, E. (2008). BaMoO₄ powders processed in domestic microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(11), 2674-2680.

Chithambararaj, A., Sanjini, N. S., Bose, A. C., & Velmathi, S. (2013). Flower-like hierarchical h-MoO₃: new findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation. *Catalysis Science & Technology*, 3(5), 1405-1414.

Chiang, T. H., & Yeh, H. C. (2013). The synthesis of α -MoO₃ by ethylene glycol. *Materials*, 6(10), 4609-4625.

- Choi, G. K., Kim, J. R., Yoon, S. H., & Hong, K. S. (2007). Microwave dielectric properties of scheelite (A= Ca, Sr, Ba) and wolframite (A= Mg, Zn, Mn) AMoO_4 compounds. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(8-9), 3063-3067.
- Chun, F., Li, W., Zhang, B., Deng, W., Chu, X., Su, H., ... & Yang, W. (2018). Visible and near-infrared luminescent properties of Pr^{3+} doped strontium molybdate thin films by a facile polymer-assisted deposition process. *Journal of colloid and interface science*, 531, 181-188.
- Chung, J. H., Ryu, J. H., Lee, S. Y., Lee, J. H., Choi, B. G., & Shim, K. B. (2012). Yellow lighting upconversion from $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped CaMoO_4 . *Materials Research Bulletin*, 47(8), 1991-1995.
- Cullity, B.D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*, Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- de Azevedo Marques, A. P., Longo, V. M., de Melo, D. M., Pizani, P. S., Leite, E. R., Varela, J. A., & Longo, E. (2008). Shape controlled synthesis of CaMoO_4 thin films and their photoluminescence property. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(5), 1249-1257.
- de Azevedo Marques, A. P., Künzel, R., Umisedo, N. K., Latini, R. M., Yoshimura, E. M., & Okuno, E. (2018). Tm^{3+} doped barium molybdate: A potential long-lasting blue phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 707-717.
- de Betoño, S. F., Moreda, J. M., Arranz, A., & Arranz, J. F. (1996). Study of the adsorptive stripping voltammetric behaviour of the antihypertensive drug Doxazosin. *Analytica chimica acta*, 329(1-2), 25-31.

- Derylo-Marczewska, A., Blachnio, M., Marczewski, A. W., Seczkowska, M., & Tarasiuk, B. (2019). Phenoxyacid pesticide adsorption on activated carbon—Equilibrium and kinetics. *Chemosphere*, *214*, 349-360.
- Dey, R., Rai, V. K., & Kumar, K. (2016). Er³⁺-Tm³⁺-Yb³⁺ tri-doped CaMoO₄ upconverting phosphors in optical devices applications. *Solid State Sciences*, *61*, 185-194.
- Díez, A. M., Sanromán, M. A., & Pazos, M. (2018). Fenton-based processes for the regeneration of catalytic adsorbents. *Catalysis Today*, *313*, 122-127.
- Dutta, S., Som, S., Kunti, A. K., Kumar, V., Sharma, S. K., Swart, H. C., & Visser, H. G. (2017). Structural and luminescence responses of CaMoO₄ nano phosphors synthesized by hydrothermal route to swift heavy ion irradiation: Elemental and spectral stability. *Acta Materialia*, *124*, 109-119.
- Eduok, U., & Szpunar, J. (2018). Ultrasound-assisted synthesis of zinc molybdate nanocrystals and molybdate-doped epoxy/PDMS nanocomposite coatings for Mg alloy protection. *Ultrasonics sonochemistry*, *44*, 288-298.
- Ferreira, F. F., Cruz, T. G. S., Fantini, M. C. A., Tabacniks, M. H., de Castro, S. C., Morais, J., ... & Gorenstein, A. (2000). Lithium insertion and electrochromism in polycrystalline molybdenum oxide films. *Solid State Ionics*, *136*, 357-363.
- Freundlich H. M. F. (1906), Uber die adsorption in lösungen, *Z. Phys. Chem.* *57A*, 385- 470.
- Gonçalves, N. S., Carvalho, J. A., Lima, Z. M., & Sasaki, J. M. (2012). Size–strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. *Materials letters*, *72*, 36-38.

Gomar, M., & Yeganegi, S. (2017). Adsorption of 5-fluorouracil, hydroxyurea and mercaptopurine drugs on zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8 and ZIF-9). *Microporous and Mesoporous Materials*, 252, 167-172.

Gracia, L., Longo, V. M., Cavalcante, L. S., Beltrán, A., Avansi, W., Li, M. S., ... & Andrés, J. (2011). Presence of excited electronic state in CaWO_4 crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation. *Journal of Applied Physics*, 110(4), 043501.

Hesabi, M., & Behjatmanesh-Ardakani, R. (2018). Investigation of carboxylation of carbon nanotube in the adsorption of anti-cancer drug: A theoretical approach. *Applied Surface Science*, 427, 112-125.

Jinping, L. I., ZHANG, T., Gangqiang, Z. H. U., & Hairong, Z. H. E. N. G. (2017). Up-conversion photoluminescence emissions of $\text{CaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ powder. *Journal of Rare Earths*, 35(7), 645-651.

Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, v. 24, p. 1-39.

Langmuir I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* , 38, 2221-2295.

Li, G., Wang, Z., Quan, Z., Li, C., & Lin, J. (2007). Growth of Highly Crystalline $\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ Phosphor Layers on Spherical SiO_2 Particles via Sol–Gel Process: Structural Characterization and Luminescent Properties. *Crystal Growth & Design*, 7(9), 1797-1802.

Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C., & Anastopoulos, I. (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria.

Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425-434.

Leng, Q., Yang, D., Yang, Q., Hu, C., Kang, Y., Wang, M., & Hashim, M. (2015). Building novel Ag/CeO₂ heterostructure for enhancing photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 65, 266-272.

Lim, C. S. (2012). Microwave-assisted synthesis and photoluminescence of MMoO₄ (M= Ca, Ba) particles via a metathetic reaction. *Journal of Luminescence*, 132(7), 1774-1780.

Liu, X., Li, L., Noh, H. M., Jeong, J. H., Jang, K., & Shin, D. S. (2015). Controllable synthesis of uniform CaMoO₄:Eu³⁺,M⁺(M= Li, Na, K) microspheres and optimum luminescence properties. *Rsc Advances*, 5(13), 9441-9454.

Longo, V. M., Cavalcante, L. S., Paris, E. C., Sczancoski, J. C., Pizani, P. S., Li, M. S., ... & Varela, J. A. (2011). Hierarchical assembly of CaMoO₄ nano-octahedrons and their photoluminescence properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13), 5207-5219.

Kim, M. J., & Huh, Y. D. (2012). Synthesis and optical properties of CaMoO₄: Eu³⁺, Na⁺ nanophosphors and a transparent CaMoO₄: Eu³⁺, Na⁺ suspension. *Optical Materials*, 35(2), 263-267.

Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., & Matis, K. A. (2014). Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(2), 196-205.

Kozlova, N. S., Buzanov, O. A., Bykova, M. B., Zabelina, E. V., Kornoukhov, V. N., Kozlova, A. P., & Chernykh, A. G. (2016). Investigation of CaMoO₄ single crystals with low residual absorption. *Modern Electronic Materials*, 2(2), 41-44.

- Kozhevnikova, N. M. (2018). Scheelite-Related Triple Molybdates $\text{KCaLn}(\text{MoO}_4)_3$ in $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-CaMoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Ln= Nd, Sm, Eu, Gd) Systems: Synthesis and Characterization. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 63(2), 157-161.
- Manivel, A., Lee, G. J., Chen, C. Y., Chen, J. H., Ma, S. H., Horng, T. L., & Wu, J. J. (2015). Synthesis of MoO_3 nanoparticles for azo dye degradation by catalytic ozonation. *Materials Research Bulletin*, 62, 184-191.
- Marques, A. P. A., Motta, F. V., Leite, E. R., Pizani, P. S., Varela, J. A., Longo, E., & De Melo, D. M. A. (2008). Evolution of photoluminescence as a function of the structural order or disorder in CaMoO_4 nanopowders. *Journal of Applied Physics*, 104(4), 043505.
- Marques, V. S., Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Alcântara, A. F. P., Orlandi, M. O., Moraes, E., ... & Santos, M. R. M. C. (2010). Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of CaMoO_4 crystals and their optical properties. *Crystal Growth & Design*, 10(11), 4752-4768.
- Martín, A., Morales, V., Ortiz-Bustos, J., Pérez-Garnes, M., Bautista, L. F., García-Muñoz, R. A., & Sanz, R. (2018). Modelling the adsorption and controlled release of drugs from the pure and amino surface-functionalized mesoporous silica hosts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 262, 23-34.
- Mehraz, S., Kongsong, P., Taleb, A., Dokhane, N., & Sikong, L. (2019). Large scale and facile synthesis of Sn doped TiO_2 aggregates using hydrothermal synthesis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 189, 254-262.

- Mondal, K., & Manam, J. (2018). Investigation of photoluminescence properties, thermal stability, energy transfer mechanisms and quantum efficiency of $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$: Dy^{3+} , Eu^{3+} phosphors. *Journal of Luminescence*, 195, 259-270.
- Mote, V. D., Purushotham, Y., & Dole, B. N. (2012). Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6(1), 6.
- Moura, J. V. B., Luz-Lima, C., Pinheiro, G. S., & Freire, P. T. C. (2019). Temperature-induced isostructural phase transition on $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ system: A Raman scattering study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 208, 229-235.
- Nadimpalli, N. K. V., Bandyopadhyaya, R., & Runkana, V. (2018). Thermodynamic analysis of hydrothermal synthesis of nanoparticles. *Fluid Phase Equilibria*, 456, 33-45.
- Oliveira, F. K. F., Oliveira, M. C., Gracia, L., Tranquilin, R. L., Paskocimas, C. A., Motta, F. V., ... & Bomio, M. R. D. (2018). Experimental and theoretical study to explain the morphology of CaMoO_4 crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 114, 141-152.
- Pandey, A., Kumar, V., Som, S., Yousif, A., Kroon, R. E., Coetsee, E., & Swart, H. C. (2017). Photon and electron beam pumped luminescence of Ho^{3+} activated CaMoO_4 phosphor. *Applied Surface Science*, 423, 1169-1175.
- Qin, T., Wang, Q., Yue, D., Shen, W., Yan, Y., Han, Y., ... & Gao, C. (2018). High-pressure dielectric behavior of polycrystalline CaMoO_4 : The role of grain boundaries. *Journal of Alloys and Compounds*, 730, 1-6.

- Said, A. E. A. A., El-Wahab, M. M. A., Soliman, S. A., & Goda, M. N. (2014). Synthesis and characterization of nano CuO-NiO mixed oxides. *Nanoscience and Nanoengineering*, 2(1), 17-28.
- Said, A. E. A. A., & Goda, M. N. (2018). Superior catalytic performance of CaMoO₄ catalyst in direct dehydrogenation of methanol into anhydrous formaldehyde. *Chemical Physics Letters*, 703, 44-51.
- Sailer, R., & Mccarthy, G. (1992). North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid.
- Santos, R. L. P., Ribeiro, P. C., Vieira, D. A., Santos, P. T. A., Sasaki, J. M., & Costa, A. C. F. M. (2011). Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas Mn_{0.65}Zn_{0.35}Fe₂O₄ sintetizada por reação de combustão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6(3), 145-150.
- Sarfraz, M., Aboud, M. F., & Shakir, I. (2015). Molybdenum oxide nanowires based supercapacitors with enhanced capacitance and energy density in ethylammonium nitrate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 123-126.
- Sha, J., Yang, X., Sun, L., Zhang, X., Li, S., Li, J., & Sheng, N. (2017). Unprecedented α -cyclodextrin metal-organic frameworks with chirality: Structure and drug adsorptions. *Polyhedron*, 127, 396-402.
- Sharma, K. G., Singh, T. P., & Singh, N. R. (2014). Low temperature synthesis, characterization and tunable optical properties of Eu³⁺, Tb³⁺ doped CaMoO₄ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 602, 275-280.

Sofich, D., Tushinova, Y. L., Shendrik, R., Bazarov, B. G., Dorzhieva, S. G., Chimitova, O. D., & Bazarova, J. G. (2018). Optical spectroscopy of molybdates with composition $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (Ln: Eu, Tb). *Optical Materials*, 81, 71-77.

Song, Y., Zhao, Y., Huang, Z., & Zhao, J. (2017). Aqueous synthesis of molybdenum trioxide (h-MoO₃, α-MoO₃·H₂O and h-/α-MoO₃ composites) and their photochromic properties study. *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 1290-1296.

Soni, A. K., Joshi, R., Jangid, K., Tewari, R., & Ningthoujam, R. S. (2018). Low temperature synthesized SrMoO₄:Eu³⁺ nanophosphors functionalized with ethylene glycol: A comparative study of synthesise route, morphology, luminescence and annealing. *Materials Research Bulletin*, 103, 1-12.

Thongtem, T., Kungwankunakorn, S., Kuntalue, B., Phuruangrat, A., & Thongtem, S. (2010). Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO₄, SrMoO₄, CaWO₄ and SrWO₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 506(1), 475-481.

Tian, G., Wang, W., Zong, L., Kang, Y., & Wang, A. (2016). A functionalized hybrid silicate adsorbent derived from naturally abundant low-grade palygorskite clay for highly efficient removal of hazardous antibiotics. *Chemical Engineering Journal*, 293, 376-385.

Tranquilin, R. L. (2009). Estudo das propriedades micro estruturais e ópticas do BaMoO₄ processado em hidrotermal assistido por micro-ondas. Dissertação de mestrado em Materiais Nanoestruturados. Universidade Estadual Paulista.

- Vieira, E. G., Sousa, P. A. A., Matos, J. M. E., & Santos, M. R. M. C. (2013). Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. *Cerâmica*, 59(351), 417-425.
- Yang, X., Ding, H., Zhang, D., Yan, X., Lu, C., Qin, J., ... & Song, H. (2011). Hydrothermal synthesis of MoO₃ nanobelt-graphene composites. *Crystal Research and Technology*, 46(11), 1195-1201.
- Young, R. A. (1993). *The Rietveld Method*. Oxford, Oxford University Press. p.1-13.
- Wang, L., Zhang, J., & Wang, A. (2008). Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322(1-3), 47-53.
- Wang, Z., Wang, H., Yang, C., & Wu, J. (2010). Synthesis of molybdenum oxide hollow microspheres by ethanol and PEG assisting hydrothermal process. *Materials Letters*, 64(20), 2170-2172.
- Wang, Y., Yang, P., Qu, F., Gai, S., Niu, N., He, F., & Lin, J. (2013). Hollow structured SrMoO₄:Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln= Tm, Ho, Tm/Ho) microspheres: tunable up-conversion emissions and application as drug carriers. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(15), 2056-2065.
- Xiao, E. C., Li, J., Wang, J., Xing, C., Guo, M., Qiao, H., ... & Shi, F. (2018). Phonon characteristics and dielectric properties of BaMoO₄ ceramic. *Journal of Materiomics*, 4(4), 383-389.
- Xie, A., Yu, Z., Zhang, H., & Guo, R. (2017). Luminescent enhancement mechanism of Bi³⁺-Co-doped CaMoO₄:Eu³⁺ investigated by TEM. *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 476-483.

- Xie, Y., Ma, S., Wang, Y., Xu, M., Lu, C., Xiao, L., & Deng, S. (2018). Controlled synthesis and luminescence properties of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ microcrystals. *Optical Materials*, 77, 13-18.
- Xiong, J., Qingyu, M., & Wenjun, S. U. N. (2016). Luminescent properties and energy transfer mechanism from Tb^{3+} to Eu^{3+} in $\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors. *Journal of Rare Earths*, 34(3), 251-258.
- Zhai, Y., Zhao, X., Liu, C., Song, P., Jing, X., Han, Y., & Wang, J. (2018). $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors: microwave synthesis, characterization, tunable luminescence properties and energy transfer mechanism. *Optik*, 164, 433-442.
- Zhang, Y., Wang, L., Chu, D., Wang, L., Wang, Z., & Wang, Z. (2016). Controllable synthesis and luminescent properties of hierarchical flowerlike CaMoO_4 microspheres. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 6, 46-51.
- Zheng, J. C., Frenkel, A. I., Wu, L., Hanson, J., Ku, W., Božin, E. S., ... & Zhu, Y. (2010). Nanoscale disorder and local electronic properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An integrated study of electron, neutron, and x-ray diffraction, x-ray absorption fine structure, and first-principles calculations. *Physical review B*, 81(14), 144203.
- Zheng, X., Feng, S., Wang, X., Shi, Z., Mao, Y., Zhao, Q., & Wang, S. (2018). MSNCs and MgO-MSNCs as drug delivery systems to control the adsorption kinetics and release rate of indometacin. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*.

