



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

**Molibdato e Tungstato de Sódio Lantânio: Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica**

**Joyce Araujo Borges**  
**Orientador: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima**

**Teresina-PI**  
**2016**

**JOYCE ARAUJO BORGES**

**Molibdato e Tungstato de Sódio Lantânio: Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica**

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

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima**

**Teresina-PI**

**2016**

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

B732m Borges, Joyce Araújo.

Molibdato e Tungstato de Sódio Lantânio: síntese,  
caracterização e atividade fotocatalítica / Joyce Araújo  
Borges. – 2016.

89 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) –  
Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2016.

“Orientação: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima.”

1. Processos Oxidativos Avançados. 2. Semicondutores.  
3. Molibdato. 4. Tungstato. 5. Atividade fotocatalítica.  
I. Título.

CDD 628.501 54

**MOLIBDATO E TUNGSTATO DE SÓDIO LANTÂNIO: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

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


Aprovada em **22/07/2016**.

**Banca Examinadora:**



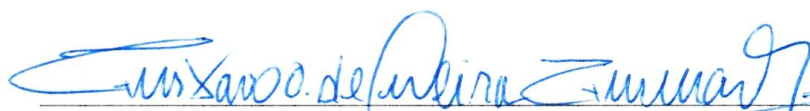
---

**Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima**  
Universidade Federal do Piauí  
Orientador



---

**Prof. Dr. José Milton Elias de Matos**  
Universidade Federal do Piauí  
Examinador Interno



---

**Prof. Dr. Gustavo Oliveira de Meira Gusmão**  
Universidade Estadual do Piauí  
Examinador Externo

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha mãe, Maria das Dores, pelo amor incondicional, carinho e dedicação, e ao meu namorado, Lourival, por todo o companheirismo, respeito e exemplo de perseverança.*

## AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus, pelo dom da vida, e por sempre me dar forças para seguir minha jornada de cabeça erguida;
- ✓ À minha mãe, Maria das Dores, por todo o amor, carinho, dedicação e exemplo que me fizeram querer ir além. Essa é mais uma conquista nossa. Amo você;
- ✓ À minha irmã, Michelle, pelos momentos de descontração e alegria;
- ✓ Às minhas tias Lúcia, Maria Helena e Sônia, pelo apoio e palavras de encorajamento;
- ✓ Ao meu namorado, Lourival, pelo amor, respeito, paciência, e por estar comigo sempre, dividindo as angústias e alegrias que a vida nos proporciona. Obrigada por acreditar em mim;
- ✓ Ao melhor orientador que alguém poderia ter, Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima que me acompanha há 4 anos. Ao senhor, devo muito do meu crescimento intelectual e pessoal. Obrigada por seu exemplo de humildade, sabedoria e simplicidade. Sou grata por ter caminhado ao meu lado, acreditando em mim, concedendo-me os suportes essenciais à realização deste trabalho. O senhor tem e sempre terá todo o meu respeito e carinho;
- ✓ Aos Prof. Dr. Milton Elias de Matos e Prof. Dr. Gustavo Oliveira de Meira Gusmão, por aceitarem participar da banca que avaliou este trabalho;
- ✓ À minha querida Dra. Ana Lúcia Camargo, por me ajudar a enfrentar meus medos e encará-los com sabedoria e serenidade, mostrando-me sempre o caminho a seguir. Obrigada hoje e sempre, Dra. Ana Lúcia. Prometo desacelerar;
- ✓ Aos amigos queridos da turma 2014.2, em especial, Ariane, Fernando, Josany, Suziete e Thátilla, por todos os momentos vividos e por terem tornado esta caminhada mais leve e feliz. Vocês são incríveis e mais que especiais;
- ✓ Ao meu amigo-irmão, Lailson, por ser presença constante em minha vida mesmo estando longe, pelos conselhos e apoio, por acreditar e confiar em mim. Te amo!
- ✓ Às minhas amadas Ludyane e Maria Aparecida, pelo abraço, sorrisos e palavras calorosas. Juntas, seguiremos adiante. Amo vocês demais, “*debaixo de sete chaves*”;

- ✓ Às minhas amigas Amanda, Carinne, Érica, Larissa, Letícia, Priscilene e Thainara, pela irmandade que nos une e por todo o amor que torna a minha vida mais colorida. Amo vocês;
- ✓ À Amanda Luna, Anupama, Carlane, Edynara (melhor aluna de IC!), Elisete, Girlene, João Victor, Layane, Tayna, Thalles, pelos conselhos, ajuda e discussões que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho;
- ✓ À UFPI, pelo suporte concedido durante a graduação e pós-graduação;
- ✓ Ao PPGCM, por viabilizar a realização deste trabalho;
- ✓ Ao LIMAV, em especial ao Kelson, por estar sempre disposto a ajudar;
- ✓ Ao FISMAT, onde todo o trabalho foi desenvolvido;
- ✓ Ao CETENE pelas análises de BET;
- ✓ A CAPES pela bolsa concedida.

***“Foi o tempo que dedicaste à tua rosa que a fez tão importante”.***

**(Saint-Exupéry)**

***“Ando devagar porque já tive pressa  
E levo esse sorriso porque já chorei demais  
Hoje me sinto mais forte, mais feliz, quem sabe?  
Só levo a certeza de que muito pouco sei  
Nada sei”.***

**(Almir Sater)**



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	iv
LISTA DE TABELAS .....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT .....	vii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REFERÊNCIAS.....	4
CAPÍTULO 1: USO DOS MOLIBDATOS E TUNGSTATOS PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE: UMA REVISÃO .....	5
RESUMO.....	7
ABSTRACT .....	8
1 REVISÃO .....	9
1.1 Azul de Coomassie Brilhante G-250.....	10
1.2 Métodos para o tratamento de efluentes têxteis.....	11
1.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	13
1.2.2 Fotocatálise Heterogênea .....	15
1.3 Catalisadores.....	18
2 Molibdatos e Tungstatos .....	20
2.1 Terras Raras .....	21
2.1.1 Molibdatos e Tungstatos de Terras Raras.....	24
2.1.2 Molibdatos e Tungstatos Duplos: $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ e $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ .....	255
3 Métodos de Síntese: Coprecipitação.....	277
4 CONCLUSÃO.....	29
5 REFERÊNCIAS.....	300

CAPÍTULO 2: MOLIBDATO E TUNGSTATO DE SÓDIO LANTÂNIO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA .....	366
RESUMO.....	388
ABSTRACT .....	39
1 INTRODUÇÃO .....	400
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	423
2.1 Materiais e Reagentes.....	433
2.2 Sínteses do Molibdato e Tungstato de Sódio Lantânio .....	433
2.3 Fotodegradação do corante Azul de Coomassie Brilhante G-250.....	455
2.4 Caracterização dos materiais .....	466
3 RESULTADOS .....	49
3.1 Difração de Raios-X (DRX) .....	49
3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	52
3.3 Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio .....	53
3.4 Raman.....	55
3.5 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	58
3.6 Atividade Fotocatalítica .....	60
3.6 Estudo Cinético .....	64
4 CONCLUSÃO.....	688
5 REFERÊNCIAS.....	70
CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	74

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 1

- Figura 1.** Estrutura molecular do Azul de Coomassie Brilhante G-250..... 11
- Figura 2.** Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador ..... 16
- Figura 3.** Representação da estrutura tetragonal para o  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  e  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , respectivamente .....26

### Capítulo 2

- Figura 1.** Ilustração do esquema utilizado para a síntese dos  $\text{NaLa}(\text{MO}_4)_2$ , M = Mo ou W..... 44
- Figura 2.** Sistema fotocatalítico utilizado na degradação do Azul de Coomassie Brilhante ..... 45
- Figura 3.** Difratoograma para o  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ . ..... 49
- Figura 4.** Representação da célula unitária para o  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ ..... 50
- Figura 5.** Difratoograma para o  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ..... 51
- Figura 6.** Imagens de MEV para  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  e  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , respectivamente..... 52
- Figura 7.** Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do tipo II e IV para as amostras de  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  e  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , respectivamente ..... 54
- Figura 8.** Espectro Raman para  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  ..... 56
- Figura 9.** Espectro Raman para o  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ..... 57
- Figura 10.** Espectro FTIR para o  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  ..... 58
- Figura 11.** Espectro FTIR para o  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ..... 59
- Figura 12.** Espectro de absorção do ACB G-250 ( $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$ ) ..... 61
- Figura 13.** Espectro UV-Vis referentes à fotólise e à fotodegradação do ACB G-250 pelos precursores  $\text{Na}_2\text{MO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , no qual M = Mo ou W ..... 62

**Figura 14.** Espectros de bandas para a degradação do ACB G-250 pelos (a)  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  e (b)  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  e (c) porcentagem de degradação do corante quando submetido à fotólise e pelos catalisadores  $\text{NaLa}(\text{MO}_4)_2$ , M = Mo ou W .....63

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

<b>Tabela 1.</b> Vantagens e desvantagens dos métodos atuais de remoção de corantes de efluentes têxteis .....	12
<b>Tabela 2.</b> Diferentes fases e estruturas de $\text{TiO}_2$ aplicadas na fotodegradação de corantes .....	19
<b>Tabela 3.</b> Propriedades físicas e químicas do Lantânio.....	22
<b>Tabela 4.</b> Aplicações do Lantânio e seus principais compostos .....	23

### CAPÍTULO 2

<b>Tabela 1.</b> Especificações dos reagentes utilizados na síntese dos pós de $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ e $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ .....	433
<b>Tabela 2.</b> Propriedades texturais dos $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ e $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . .....	555
<b>Tabela 3.</b> Constantes de velocidade (k) no tempo de 120 minutos, para as reações fotolítica e fotocatalítica para os materiais precursores e sintetizados.....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**DRX** – Difração de Raios X

**BET** – Método Brunauer-Emmett-Teller

**BJH** – Método de Barret-Joyner- Halenda

**S<sub>BET</sub>** – Área Superficial

**D<sub>p</sub>** – Diâmetro de Poro

**MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura

**FTIR** - Infravermelho por Transformada de Fourier

**UV** – Ultravioleta

**Vis** - Visível

**BC** - Banda de condução

**BV** - Banda de valência

**E<sub>g</sub>** - Energia gap

**hν** - Energia do fóton

**Ln** - lantanídeos

**POA's** - Processos Oxidativos Avançados

**e<sup>-</sup>** - Elétron

**h<sup>+</sup>** - Buraco

**e<sub>bc</sub><sup>-</sup>/h<sub>bv</sub><sup>+</sup>** - Par elétron-buraco

**k** – Constante de Velocidade

**ACB G 250** - Azul de Coomassie Brilhante G-250

**NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** – Molibdato de Sódio Lantânio

**NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** – Tungstato de Sódio Lantânio

## RESUMO

A utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POA's) configuram como tecnologia promissora para a degradação/descontaminação de poluentes orgânicos presentes em águas residuais, oriundas, principalmente, das indústrias têxteis. Os POA's podem promover a degradação de compostos orgânicos tóxicos por meio da fotoativação de semicondutores, que são utilizados como catalisadores no processo reacional. Dentre os semicondutores que podem ser utilizados nesse processo, destacam-se os Molibdatos e Tungstatos duplos de Terras Raras, que possuem inúmeras aplicações tecnológicas. Nesse contexto, buscou-se fazer uma investigação acerca da atividade fotocatalítica dos Molibdato e Tungstato duplo de Sódio Lantânio, obtidos por coprecipitação, na degradação do corante aniônico Azul de Coomassie Brilhante G-250. No Capítulo 1, uma breve revisão sobre os Processos Oxidativos Avançados e o uso de semicondutores baseados em compostos das famílias dos Molibdatos e Tungstatos será apresentada. No Capítulo 2 serão apresentados os resultados e discussões da aplicação do Molibdato e Tungstato de Sódio Lantânio onde os mesmos apresentaram-se como materiais promissores na fotodegradação do corante ACB G-250 quando ativados por irradiação na região do visível.

**Palavras-chave:** Processos Oxidativos Avançados. Semicondutores. Molibdato e Tungstato.

## ABSTRACT

The use of Advanced Oxidation Process (AOP's) constitute a promising technology for degradation/decontamination of organic pollutants in waste water, coming mainly from textile industries. The AOP's may promote degradation of toxic organic compounds by photoactivation by semiconductors, which are used as catalysts in the reaction process. Among the semiconductors that can be used in this process, the double Molybdates and Tungstates of Rare Earths are highlighted, which have numerous technological applications. In this context, we tried to investigate of the photocatalytic activity of the Molybdate and Tungstate of Sodium Lanthanum obtained by coprecipitation and thereby the degradation of the anionic dye Coomassie Brilliant Blue G-250. In Chapter 1, a brief review of the Advanced Oxidation Processes and the use of semiconductor-based compounds of the families of Molybdates and Tungstates has been presented. In Chapter 2, the results and discussion of the application of Molybdate an Tungstate of Sodium Lanthanum are presented, where they seemed to be promising materials in the CBA G-250 dye photobleaching when activated by radiation in the visible region.

**Keywords:** Advanced Oxidation Processes. Semiconductor. Molybdate and Tungstate



## 1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo e produção oriundos do crescimento populacional, nas últimas décadas, tem causado uma maior preocupação com as questões ambientais, bem como a busca por meios que atenuem nesta problemática, visto que há o descarte de resíduos em elevadas quantidades sem nenhum tipo de tratamento prévio, sendo, principalmente, as reservas de água as mais atingidas. Nesse sentido, as indústrias têxteis configuram como uma das que mais contribuem para a poluição aquífera, pois geram grandes volumes de efluentes que são descartados nos corpos d'água sem nenhum tipo de tratamento (Kunz & Peralta-Zamora, 2002; Teixeira & Jardim, 2004).

Os corantes, presentes em efluentes têxteis, como o Azul de Coomassie Brilhante G-250, são coloridos e solúveis no meio sob o qual são depositados. São compostos com alto poder carcinogênico e, quando em ambientes aquáticos, impedem a penetração de luz solar, retardando a fotossíntese e impedindo a penetração de gases (Kunz & Peralta-Zamora, 2002).

Com o intuito de preservar não somente a biota aquática, mas também a saúde humana, muitas são as tecnologias empregadas para o tratamento de águas residuais, nos quais destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), que podem ser utilizados na destruição de compostos orgânicos, tanto em fase aquosa, gasosa ou adsorvidas em matriz sólida e que se baseiam na formação de espécies oxidantes altamente reativas, como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), para a degradação de poluentes. Estes radicais podem ser formados por reações que envolvem oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ozônio ( $\text{O}_3$ ), semicondutores e irradiação ultravioleta (Rauf, & Ashraf, 2012; Teixeira, & Jardim, 2004).

Dentre os materiais que podem ser utilizados como semicondutores em processos fotocatalíticos, destacam-se os Molibdatos e Tungstatos e os demais compostos pertencentes a esta classe de materiais, em especial os molibdatos e tungstatos de terras raras. Os elementos lantanídeos, conhecidos como terras raras, destacam-se por suas propriedades luminescentes e catalíticas, as quais são oriundas de suas configurações eletrônicas com orbitais 4f semipreenchidos (Dias, 2013).

Os Molibdatos ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) e Tungstatos ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) são compostos inorgânicos que possuem aplicações tecnológicas no desenvolvimento de dispositivos que produzem luz artificial, em eletrônica quântica, em fósforos de elevada eficiência, entre outros (Vieira, *et. al.* 2013; Bu, *et. al.* 2007).

Neste trabalho, utilizou-se os Molibdato e Tungstato duplo de Sódio Lantânio na fotodegradação do corante aniônico Azul de Coomassie Brilhante G-250. A escolha destes compostos para verificarmos a eficiência na degradação do corante citado acima, decorre do fato de não haver estudos na literatura que reportem a utilização destes materiais em processos fotocatalíticos.

Os Molibdato e Tungstato de Sódio Lantânio,  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , respectivamente, possuem estrutura tetraédrica, em que os cátions de molibdênio e tungstênio estão cercados por quatro átomos de oxigênio, formando os clusters de  $[\text{MoO}_4]$  e  $[\text{WO}_4]$  com configuração tetraédrica, ao mesmo tempo que os íons  $\text{Na}^+\text{La}^{3+}$  coordenam-se a oito átomos de oxigênio (Benoît, *et. al.* 2011; Yang, *et. al.* 2015). De acordo com a literatura, de maneira geral, os compostos de molibdatos e tungstatos podem ser obtidos por diversos métodos de síntese: hidrotermal, sol gel, reações de estado sólido e coprecipitação. Dentre estas técnicas, a coprecipitação possui a vantagem de poder ser realizada utilizando-se baixas temperaturas em curtos

períodos de tempo, possibilitando a obtenção de materiais em grande quantidade (Dias, 2013).

Nesse contexto, uma breve revisão sobre os Processos Oxidativos Avançados e o uso de semicondutores baseados em compostos das famílias dos Molibdatos e Tungstatos será apresentada no primeiro capítulo. No segundo capítulo, reportamos a síntese por coprecipitação, caracterização por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, Espectroscopia Raman, Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e aplicação dos Molibdato e Tungstato de Sódio Lantânio na fotodegradação do corante aniônico Azul de Coomassie Brilhante G-250.

## 2 REFERÊNCIAS

- Benoît, G., Véronique, J., Arnaud, A., Alain, G. (2011). Luminescence properties of tungstates and molybdates phosphors: Illustration on  $ALn(MO_4)_2$  compounds (A = alkaline cation, Ln = lanthanides, M = W, Mo). *Solid State Sciences*, 13, 460-467;
- Bu, W., Xu, Y., Zhang, Na., Cheng, H., Hua, Z., Shi, J. (2007). Controlled construction of uniform pompon-shaped microarchitectures self-assembled from single-crystalline lanthanum molybdate nanoflakes. *Langmuir*, 23, 9002-9007;
- Dias, C. L. (2013). Preparação e caracterização de nanopartículas de molibdatos de terras raras para detecção do antígeno específico da próstata (PSA). Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo;
- Kunz, A., & Peralta-Zamora, P. (2002). Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 1, 78-82;
- Rauf, M. A., & Ashraf, S. S. (2012). Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 209, 520-530;
- Teixeira, C. P. A. B., & Jardim, W. F. (2004). Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. *Caderno temático*, 3, 1-83;
- 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*, 53, 417-425;
- Yang, M., Liang, Y., Gui, Q., Zhao, B., Jin, D., Lin, M., Yan, Lu., You, H., Daí, L., Liu, Y. (2015). Multifunctional luminescent nanomaterials from  $NaLa(MoO_4)_2:Eu^{3+}/Tb^{3+}$  with tunable decay lifetimes, emission colors, and enhanced cell viability. *Scientific Reports*, 1-12;

**CAPÍTULO 1: USO DOS MOLIBDATOS E TUNGSTATOS PARA APLICAÇÃO EM  
FOTOCATÁLISE: UMA REVISÃO**

**USO DOS MOLIBDATOS E TUNGSTATOS PARA APLICAÇÃO EM  
FOTOCATÁLISE: UMA REVISÃO**

*Joyce Araujo Borges<sup>1</sup>, Cleânio da Luz Lima<sup>1</sup>, Programa de Pós-Graduação em  
Ciência dos Materiais, Laboratório de Física dos Materiais - FISMAT, Centro de  
Ciências da Natureza-CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI,  
CEP 64049-550*

## RESUMO

Neste capítulo, apresentamos uma revisão da literatura acerca dos Processos Oxidativos Avançados (POA's), tecnologia que tem se mostrado como alternativa para o tratamento de águas residuais, possuindo alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, e dos Molibdatos e Tungstatos de Terras Raras, materiais inorgânicos, que possuem estrutura tetragonal e diversas aplicações tecnológicas, sendo empregados, por exemplo, como catalisadores na degradação de poluentes orgânicos.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados. Molibdatos e Tungstatos. Terras Raras.

## **ABSTRACT**

In this chapter, we present a review of literature on the Advanced Oxidation Process (AOP's) technology, which has been shown as an alternative to the treatment of waste water with high efficiency in the degradation of many organic compounds. Also, the Molybdates and Tungstates of Rare Earths has been discussed which are inorganic materials with tetragonal structure and has various technological applications, for example, as catalysts for the degradation of organic pollutants.

**Keywords:** Advanced Oxidation Processes. Molybdate and Tungstate. Rare Earth.



## 1 REVISÃO

A indústria têxtil pode ser considerada uma das principais causadoras de problemas ambientais, pois gera grande quantidade de resíduos poluentes que contêm elevada carga orgânica e compostos químicos tóxicos que são prejudiciais ao meio ambiente e ao homem (Guaratini & Zanoni, 1999).

Os efluentes têxteis líquidos gerados nos processos industriais caracterizam-se por serem extremamente coloridos devido à presença de corantes que não foram fixados à fibra ou ao tecido durante o processo de tingimento, sendo lançados nos corpos d'água sem nenhum tipo de tratamento prévio. A contaminação aquífera causada por estes compostos, além da poluição visual, provoca alterações nos ciclos biológicos, o que afeta o processo de fotossíntese e inibe o crescimento da biota aquática (Grčić, *et. al.* 2014; Guaratini & Zanoni, 1999; Kunz & Peralta-Zamora, 2002).

Corantes, de um modo geral, podem ser definidos como compostos orgânicos recalcitrantes empregados para a coloração de diversos tipos de substratos, tais como cosméticos, alimentos, plásticos e têxteis. Sua estrutura possui três componentes principais: grupos cromóforos que são responsáveis pela cor do composto, geralmente sequestradores de elétrons; grupos auxocromos, que intensificam a cor e proporcionam qualidades tintoriais e grupos solubilizantes (Kunz & Peralta-Zamora. 2002; Grčić, *et. al.* 2014; Gupta & Suhas, 2009).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química em azo, antraquinona, nitro, trifenilmetano, entre outros, e pelo modo como são fixados à fibra têxtil em reativos, ácido, diretos, azoicos, à cuba, etc. A forma de fixação da molécula do corante às fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver

basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (Guaratini & Zanoni, 1999; Kunz & Peralta-Zamora, 2002).

Corantes pertencentes à classe *trifenilmetano* são aromáticos e utilizados extensivamente nas indústrias de papel, têxteis, couro, farmacêutica, etc. Além disso, são recalcitrante devido sua natureza sintética e estrutura complexa, prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, pois apresentam caráter tóxico, mutagênico e carcinogênico (Chen & Ting, 2015; Przystás, *et. al.* 2012).

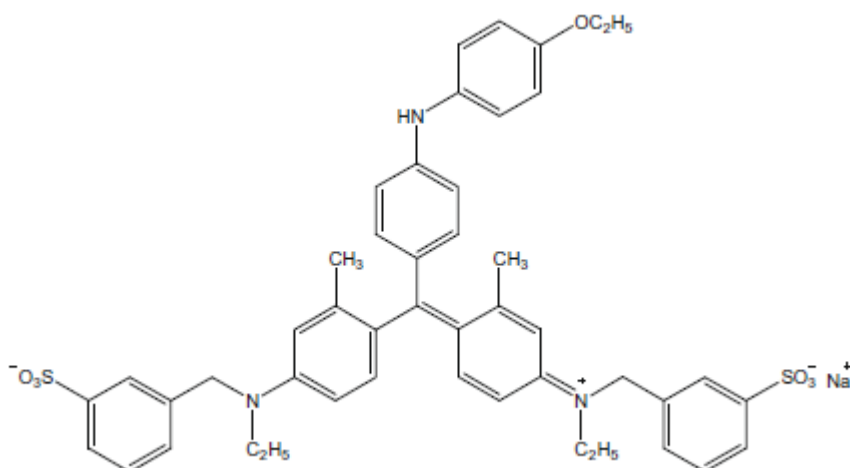
### **1.1 Azul de Coomassie Brilhante G-250**

O Azul de Coomassie Brilhante G-250 (CBB, do inglês “*Coomassie Brilliant Blue*”) pertence à classe *trifenilmetano* e possui aplicações biológicas, frequentemente utilizado em ensaios bioquímicos para identificação de proteínas no processo de eletroforese, sendo um dos reagentes do método de Bradford, além de possuir aplicação em processos fotocatalíticos (Li, *et. al.* 2010; Rayaroth, Aravind, & Aravindakumar, 2015; Mekaoui, *et. al.* 2012).

Possui peso molecular igual a  $854,04 \text{ g.mol}^{-1}$ , fórmula molecular  $\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2\text{Na}^+$  e absorvância máxima em 585 nm. Pode ser classificado como um corante ácido ou aniônico, pois apresenta em sua estrutura grupos sulfônicos, sendo estes os responsáveis por sua solubilidade em água, além de três grupos fenilo que circundam um átomo de carbono central (Guaratini & Zanoni, 2000; Li, *et. al.* 2010). Existem dois tipos para este corante: o CBB G-250, no qual G está relacionado com o tom esverdeado do corante quando em solução, e CBB R-250, no qual R refere-se ao seu tom avermelhado em solução. Com relação à estrutura de ambos, o CBB G-250 possui dois grupos metil a mais que o R-250 (Chen & Ting,

2015; Mekaoui, *et. al.* 2012). A Figura 1 ilustra a estrutura química do corante Azul de Coomassie Brilhante G-250.

**Figura 1.** Estrutura molecular do Azul de Coomassie Brilhante G-250.



**Fonte:** Adaptado de Li, *et. al.* 2010.

## 1.2 Métodos para o tratamento de efluentes têxteis

Diversos são os tipos de tratamento empregados para a descontaminação de efluentes contendo corantes têxteis em sua composição, os quais podemos citar: adsorção em carvão ativado, floculação, filtração, sedimentação, osmose reversa, entre outros. No entanto, apesar desses métodos serem bastante utilizados nas indústrias, acabam por gerar resíduos secundários mais tóxicos que o composto inicial a ser degradado (Kunz & Peralta-Zamora, 2002; Rauf & Ashraf, 2012; Robert & Malato, 2002; Teixeira & Jardim, 2004). Segundo Robinson *et. al.* (2001), atualmente, os principais métodos para o tratamento de efluentes têxteis ocorrem por meio de processos físico-químicos. A Tabela 1 apresenta os principais métodos de descontaminação citados pelo autor acima, apontando as vantagens e desvantagens de cada um.

**Tabela 1.** Vantagens e desvantagens dos métodos atuais de remoção de corantes de efluentes têxteis.

<b>Tratamentos Físico-Químico</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Reagente de Fenton</b>	Descoloramento efetivo de corantes solúveis e insolúveis	Geração de lodo
<b>Ozonização</b>	Aplicado em fase gasosa: sem alteração de volume	Tempo de meia-vida curto (20 min)
<b>Fotoquímica</b>	<i>Sem produção de lodo</i>	<i>Formação de subprodutos</i>
<b>Curcubitúril</b>	Boa capacidade de sorção para vários corantes	Elevado custo
<b>Destruição eletroquímica</b>	Compostos degradados não são perigosos	Elevado custo de energia elétrica
<b>NaOCl</b>	Inicia e acelera o rompimento de ligações azo	Liberação de aminas aromáticas
<b>Carvão ativado</b>	Boa remoção de grande variedade de corantes	Custo elevado
<b>Filtração por membranas</b>	Remove todos os tipos de corante	Produção de lodo concentrado
<b>Troca iônica</b>	Regenerável	Não efetiva para todos os corantes
<b>Radiação</b>	Oxidação efetiva em escala laboratorial	Requer elevadas concentrações de O <sub>2</sub> dissolvidos
<b>Coagulação eletrocinética</b>	Economicamente viável	Geração de lodo

**Fonte:** Adaptado de Robinson, *et. al.* 2001.

Tendo-se em vista a limitação destes métodos, tem se dado preferência pela utilização de processos que realmente possam degradar as espécies de interesse.

Dentre as novas tecnologias adotadas para tal fim, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), que são usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos em matriz sólida (Rauf, *et. al.* 2012). Os processos fotoquímicos destacados na Tabela 1 fazem parte dos POA's, que serão discutidos a seguir.

### **1.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POA's)**

A aplicação de agentes oxidantes fortes para a desinfecção e tratamento de águas é antiga, sendo o primeiro trabalho realizado por De Meritens em 1886, o qual utilizou ozônio como desinfetante. Em 1972, Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de  $\text{TiO}_2$  produzindo hidrogênio e oxigênio. No entanto, a nomenclatura *Tecnologias de Oxidação Avançada* foi utilizada apenas em 1973 durante o Primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para o Tratamento de Águas e efluentes, no qual, neste trabalho, fez-se a combinação entre radiação ultravioleta e ozônio para oxidar complexos de cianeto. Somente em 1976 foi publicado, por Carey, o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes tanto em fase aquosa quanto gasosa (Galvéz, *et. al.* 2001; Teixeira & Jardim, 2004).

Os POA's baseiam-se na formação, principalmente, de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), espécies reativas, não-seletivas e altamente oxidantes que possuem a capacidade de degradar a matéria orgânica a  $\text{CO}_2$  e ânions inorgânicos (Malato, 2009; Teixeira & Jardim, 2004; Teran, 2014). Os radicais hidroxila podem ser gerados a partir de reações que envolvem oxidantes fortes como o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ , podendo sua eficiência ser aumentada pela combinação destes com irradiação ultravioleta (UV) e na presença de semicondutores, como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,

CdS, entre outros (Teixeira & Jardim, 2004; Teran, 2014). Os POA's podem ser classificados em sistemas heterogêneos e homogêneos, podendo ser submetidos ou não à irradiação ultravioleta.

Nos sistemas heterogêneos há a presença de catalisadores (material semiconductor). A reação ocorre na presença destes e são denominadas de reações catalíticas. Nos sistemas homogêneos, os catalisadores encontram-se na mesma fase que o efluente a ser degradado e a degradação do poluente orgânico pode ocorrer por meio de dois mecanismos distintos: 1) fotólise direta com ultravioleta, sendo a luz a única fonte responsável pela destruição do poluente; 2) geração de radicais utilizando o sistema  $O_3/H_2O_2$ , responsáveis pela oxidação do poluente (Teixeira & Jardim, 2004).

Os POA's apresentam inúmeras vantagens, os quais podemos citar:

- mineralizam o poluente, não apenas o transferindo de fase;
- transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada, entre

outros (Teixeira & Jardim, 2004).

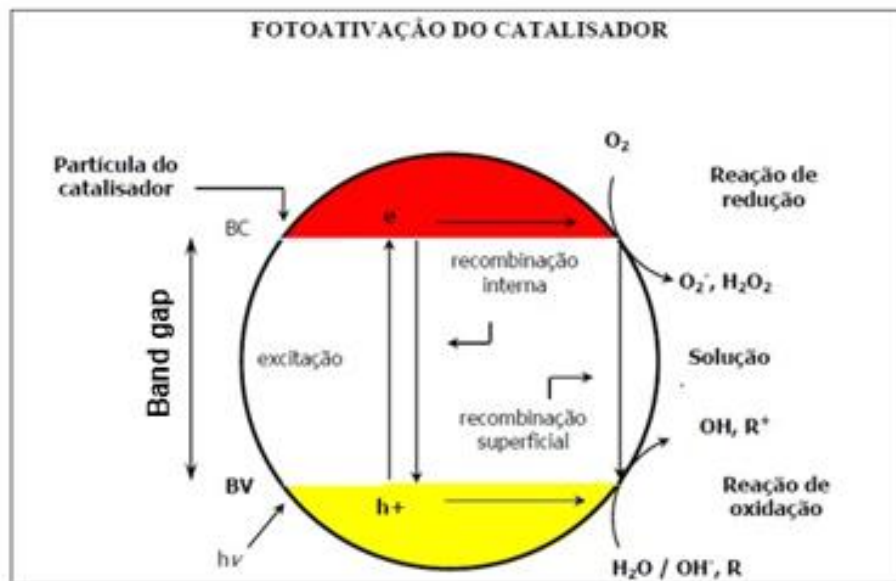
Dentre os POA's, a fotocatalise heterogênea (sistema heterogêneo) tem sido amplamente estudada e pode ser definida como uma reação química acelerada por catalisadores na presença de uma fonte luminosa. Neste processo, o catalisador atua como um acelerador da reação não sendo consumido ao final desta.

### 1.2.2 Fotocatálise Heterogênea

De modo geral, a fotocatálise heterogênea pode ser descrita como a aceleração de uma fotorreação na presença de um semicondutor (composto inorgânico) ativado por meio de luz solar ou artificial (Ajmal, *et. al.* 2014; Ibhaddon & Fitzpatrick, 2013; Melo, *et. al.* 2009). Um semicondutor é caracterizado por possuir duas regiões energéticas descontínuas: uma de menor energia, denominada de banda de valência (BV), e uma de maior energia, denominada de banda de condução (BC) e a diferença entre elas é chamada de *band-gap* (energia mínima necessária para promover a excitação eletrônica) (Teixeira & Jardim, 2004).

Quando o semicondutor é irradiado com fótons ( $h\nu$ ) de energia igual ou superior ao *band-gap*, ocorre a transferência do elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando o que se denomina de par “elétron/buraco” ( $e_{bc}^-/h_{bv}^+$ ). Este par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador, onde poderá sofrer recombinação externa, participando de reações de oxirredução, adsorvendo espécies como  $H_2O_2$ ,  $OH^-$ ,  $O_2$  e compostos orgânicos (Al-Ekabi & Serponi, 1988; Robert & Malato, 2002; Teixeira & Jardim, 2004). A Figura 2 ilustra de forma simplificada a fotoativação do catalisador:

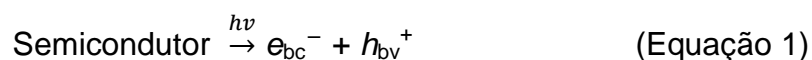
**Figura 2.** Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador.



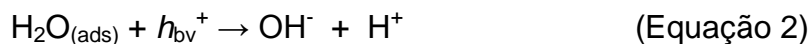
**Fonte:** Adaptado de Teixeira & Jardim, 2004.

As principais reações que ocorrem quando uma partícula semicondutora é irradiada, estão descritas nas Equações de 1 a 11 (Ajmal, *et. al.* 2014; Daniel, *et. al.* 2001; Robert & Malato, 2002; Teixeira & Jardim, 2004):

*Fotoativação da partícula do semicondutor*



*Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida*



*Reação entre a lacuna fotogerada e os grupos OH na superfície da partícula do semicondutor*



*Formação de íon radical superóxido*



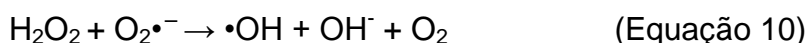
*Formação de peróxido de hidrogênio*







*Geração de radicais hidroxila pela quebra do peróxido de hidrogênio*



*Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação como fonte de produção de radicais hidroxila (fotólise)*



Segundo Chen *et. al.* (1999), o mecanismo de oxidação fotocatalítica para compostos orgânicos poderá ocorrer *via* radicais em solução ou *via* direta sobre a superfície do catalisador, dependendo das condições reacionais e do substrato utilizado. Ainda, de acordo com os autores, na maioria dos casos, pode haver associação entre os dois mecanismos com a prevalência de um sobre o outro.

A fotocatalise heterogênea apresenta inúmeras vantagens quando comparada aos métodos tradicionais para descontaminação de efluentes e também em relação aos demais métodos empregados nos POA's, dentre os quais podemos citar:

- ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados;
  - pode ser realizada sob condições ambiente, no qual o oxigênio atmosférico é utilizado como oxidante;
  - reutilização do catalisador;
  - utilização de radiação solar como fonte de luz para ativação do catalisador,
- entre outros (Daniel, *et. al.* 2001; Konstantinou & Albanis, 2004; Malato, *et. al.* 2009).

No entanto, este método apresenta limitações que dificultam sua consolidação como alternativa de tratamento em larga escala. Dentre estas

limitações, podemos destacar: a necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez que grande parte dos catalisadores utilizados nesse processo apresentam *band gap* correspondentes à região do ultravioleta, dificuldades na penetração de radiação no meio reacional e na separação/recuperação dos fotocatalisadores, uma vez que são utilizados na forma de finas suspensões, etc (Kunz & Peralta-Zamora, 2002; Ziolli & Jardim, 1998).

A dopagem como método para melhorar e aumentar a eficiência dos fotocatalisadores, bem como a implementação de sistemas que operem com estes imobilizados, configuram como algumas alternativas para contornar as limitações citadas (Kunz & Peralta-Zamora, 2002).

### **1.3 Catalisadores**

A fotocatalise heterogênea, como citado anteriormente, faz uso de partículas semicondutoras que aceleram o processo de destruição do poluente orgânico ao ser ativado por meio de radiação. Para que estes possam ser empregados em tais processos, devem apresentar as seguintes características:

- baixo custo;
- atóxicos;
- reutilizáveis, sem perda significativa de sua atividade fotocatalítica, etc

(Chithambaraj, *et. al.* 2013).

Nesse sentido, a literatura menciona uma diversidade de catalisadores que podem ser utilizados nestes processos, tais como: CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ce<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnS, CuO, entre outros (Chithambaraj, *et. al.* 2013; Mourão, *et. al.* 2009; Teixeira & Jardim, 2004). Dentre estes, o TiO<sub>2</sub> é o que mais tem sido empregado na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes têxteis, isto porque

apresenta baixo custo, é atóxico, estável em uma ampla faixa de pH, além de poder ser ativado por meio de luz solar (Chithambararaj, *et. al.* 2013; Teixeira & Jardim, 2004). A Tabela 3 apresenta alguns trabalhos reportados na literatura que mostram o desempenho de TiO<sub>2</sub> na fotodegradação de diversos tipos de corantes.

**Tabela 2.** Diferentes fases e estruturas de TiO<sub>2</sub> aplicadas na fotodegradação de corantes.

<b>Estrutura</b>	<b>Rota de síntese</b>	<b>Corante degradado</b>	<b>Tempo de degradação</b>	<b>% de degradação</b>	<b>Referência</b>
<b>Anatase</b>	-	Vermelho Direto 23	6 h	98%	Clausen & Takashima, 2007;
		Azul de Metileno	1 h	90%	Dariani, <i>et. al.</i> 2016
		Azul de Coomassie Brilhante G-250	30 min	51%	Bukallah, <i>et.al.</i> 2007
<b>Nanotubos</b>	Hidrotermal	Rodamina B Alaranjado de Metila	1 h	98,9% 88,3%	Guo, <i>et. al.</i> 2011

Apesar do TiO<sub>2</sub> e suas nanoestruturas possuírem uma vasta aplicação em fotocatalise e apresentarem bons resultados, nanoestruturas de compostos da família dos molibdatos e tungstatos, os quais podemos incluir os molibdatos e tungstatos de terras raras, também podem ser aplicadas na fotodegradação de poluentes orgânicos. Abaixo, serão feitas algumas considerações acerca dessa

classe de materiais que tem atraído o interesse dos pesquisadores por possuírem propriedades de importância tecnológica.

## 2 Molibdatos e Tungstatos

Os Molibdatos e Tungstatos compõem uma classe de compostos inorgânicos que têm atraído o interesse dos pesquisadores por possuírem propriedades físicas e químicas que os tornam aplicáveis no campo da catálise, eletrônica quântica, fibras ópticas, produção de diodos emissores de luz, inibidores de corrosão para aço-carbono, entre outros (Bu, *et. al.* 2007; Ding, Li, & Guo, 2010; Lima, *et. al.* 2013).

Os molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) e tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) são oxianions dos elementos Molibdênio (Mo) e Tungstênio (W), respectivamente. O Molibdênio é um elemento de transição com orbitais semipreenchidos, apresenta configuração eletrônica  $[\text{Kr}]4d^55s^1$  e possui vários estados de oxidação, no qual (+6) é o mais estável, além de formar uma grande variedade de óxidos com diferentes estequiometrias, sendo o  $\text{MoO}_2$  e  $\text{MoO}_3$  os mais estudados em processos catalíticos (Lee, 2003).

Os Tungstatos que, por sua vez, apresentam fórmula geral  $\text{M}_2\text{WO}_4$ , possuem íons tetraédricos do tipo  $\text{WO}_4^{2-}$ , no qual o Tungstênio é o composto formador de rede. Assim como o Molibdênio, o Tungstênio também é um elemento de transição, possuindo orbitais “d” semipreenchidos, sendo esta característica responsável por suas propriedades magnéticas, eletrônicas e catalíticas. Possuem vários estados de oxidação, o que leva à formação de óxidos com estequiometrias distintas, de (-2) a (+6), sendo este último o mais estável e o mais encontrado nos compostos (Lee, 2003). O principal óxido para o estado de oxidação (+6) para o molibdênio é o  $\text{MoO}_3$  e, para o tungstênio, é o  $\text{WO}_3$ , sendo estes óxidos fortemente ácidos e, quando

dissolvidos em NaOH aquoso, tendem a formar tetraedros discretos dos íons molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) e tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) (Lee, 2003).

De maneira geral, estes materiais possuem geometria tetraédrica, onde os quatro átomos de oxigênio encontram-se nos vértices dos tetraedros e o molibdênio (para  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) e tungstênio (para  $\text{WO}_4^{2-}$ ) nos seus centros.

## 2.1 Terras Raras

Os lantanídeos ou elementos terras raras (Ln), como são comumente conhecidos, correspondem aos elementos químicos dispostos na Tabela Periódica que vão do Lantânio (La) ao Lutécio (Lu). A denominação “terras raras” refere-se ao fato desses elementos terem sido conhecidos na forma de seus óxidos, que são semelhantes aos materiais conhecidos como terras. Atualmente, sabe-se que esta denominação já está ultrapassada, pois os lantanídeos são mais abundantes (exceto o Promécio, que não ocorre na natureza) do que outros elementos na natureza (Dias, 2013; Lee, 2003; Martins & Isolani, 2005).

O primeiro elemento da série dos lantanídeos a ser descoberto foi o Cério, em 1751, sendo os demais descobertos ao longo dos anos através da obtenção de seus óxidos. A primeira aplicação destes elementos data do ano de 1883, com o desenvolvimento da iluminação a gás, utilizando-se os seus óxidos e de zircônio na camisa de lâmpões. Com o desenvolvimento tecnológico, os lantanídeos ganharam inúmeras aplicações, sendo utilizadas como catalisadores no tratamento de emissões automotivas e na degradação de poluentes orgânicos, no craqueamento do petróleo, na fabricação de dispositivos que emitem luz, etiquetas antifalsificação, entre outros (Abrão, 1994; Dias, 2013; Loureiro, 1994; Martins & Isolani, 2005).

Os lantanídeos são elementos de transição interna e seus íons podem apresentar três estados de oxidação diferentes: divalente, trivalente e tetravalente, sendo o trivalente o mais comum. São compostos tipicamente iônicos e, no estado de oxidação (+3), são moles e apresentam coloração branca prateada; são eletropositivos e muito reativos; luminescentes, etc.

Dentre os elementos lantanídicos, o Cério (Ce) juntamente com seus óxidos, são bastante estudados e aplicados em processos fotocatalíticos com a finalidade de degradar poluentes orgânicos. Porém, outro elemento da série lantanídica que merece destaque por possuir inúmeras aplicações, dentre elas, a catálise, é o Lantânio e os compostos formados por ele.

O elemento químico Lantânio (La) possui número atômico 57 e, na Tabela Periódica encontra-se localizado no 3º grupo, 6º período e é o primeiro elemento constituinte da série que leva seu nome. Na Tabela 4 são apresentadas algumas propriedades físicas e químicas desse elemento:

**Tabela 3.** Propriedades físicas e químicas do Lantânio.

Símbolo	La
Número atômico	57
Estado de oxidação	+3
Configuração Eletrônica	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Ponto de Fusão	1191 K
Ponto de Ebulição	3737 K
Densidade	6,15 g.cm <sup>-3</sup>
Estado Físico	Sólido

**Fonte:** Lee, 2003.

O Lantânio foi descoberto em 1839 pelo químico sueco Carl Gustaf Mosander a partir do aquecimento de uma amostra de nitrato de cério impuro tratado com ácido nítrico diluído. Possui coloração cinza prateado ou branco prateado, maleável, dúctil, macio, entra em combustão espontânea quando exposto ao ar, bom condutor de calor e eletricidade, um dos metais mais reativos e abundantes dos lantanídeos, sendo seus principais minerais a Monasita (28%), Alanita e Bastnasita (38%). Na forma de óxido, o lantânio pode ser aplicado na fabricação de vidros especiais, pois suas propriedades os tornam mais resistentes a absorção de radiação ultravioleta e em lentes ópticas de câmeras fotográficas e telescópios, além de serem utilizados em processos catalíticos (Fernandes, 2010; Lee, 2003).

Na Tabela 4 estão listados alguns dos compostos formados pelo lantânio, com suas respectivas fórmulas químicas e aplicações:

**Tabela 4.** Aplicações do lantânio e seus principais compostos.

COMPOSTO	FÓRMULA	APLICAÇÕES
Acetato de Lantânio	$\text{La}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Catalisadores, eletrônicos, fósforos, cristais
Cloreto de Lantânio	$\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Catalisadores, vidros e tratamento de águas
Fluoreto de Lantânio	$\text{LaF}_3$	Catalisadores, eletrônicos, cristais
Nitrato de Lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Catalisadores, eletrônicos, cristais, fósforos
Óxidos de Lantânio	$\text{La}_2\text{O}_3$	Catalisadores, eletrônicos, cerâmicas, vidro óptico, cristais
Lantânio metálico	La	Material de armazenamento de hidrogênio, ligas especiais

Fonte: <http://www.metall.com.cn/la.htm>

### 2.1.1 Molibdatos e Tungstatos de Terras Raras

Nos últimos anos, o estudo acerca dos compostos de molibdatos e tungstatos, especialmente os óxidos de lantanídeos, tornou-se crescente, isto porque estes materiais apresentam propriedades de grande interesse tecnológico. Por serem materiais luminescentes, podem ser aplicados em quase todos os dispositivos que produzem luz artificial, além de serem utilizados na produção de fósforos de alta qualidade, produção de lasers de estado sólido, na fabricação de dispositivos de alta conversão e em processos fotocatalíticos para a degradação de corantes (Bu, *et. al.* 2007; Ding, Li, & Guo, 2010; Vieira, *et. al.* 2013).

De maneira geral, os cátions trivalentes, em especial os íons lantanídeos, estão aptos a formar molibdatos e tungstatos da família  $A_2(MO_4)_2$ , em que  $M = Mo$  ou  $W$  e  $A = La^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ , entre outros. Dentre as propriedades destes compostos que mais despertam interesse dos pesquisadores, podemos destacar a fotoluminescência e fotocatalise. Logo, estudos que investigam a resposta óptica na região do visível, ultravioleta próximo e infravermelho têm sido realizados (Vieira, *et. al.* 2013).

Os molibdatos e tungstatos do elemento terra rara Cério, são os mais utilizados em processos fotocatalíticos com a finalidade de degradar diversos tipos de corantes têxteis. Sobhani-Nasab *et. al.* (2016), por exemplo, sintetizaram nanoestruturas de Molibdato de Cério,  $Ce_2(MoO_4)_3$ , através do método de ultrassom nos quais estas foram aplicadas na fotodegradação do corante Alaranjado de Metila. Eles observaram que a porcentagem máxima de corante degradado sob irradiação UV no tempo de 5 h foi de aproximadamente 89%. Estudos feitos por Gupta *et. al.* (2014), na adsorção do Azul de Metileno (MB) na presença do nanocompósito



Tungstato da goma de Gum-Cério (GG/CTNC) sintetizados pelo método sol-gel, mostram a eficiência do nanocompósito na remoção do corante, com adsorção em torno de 0,4g/50 mL com tempo de contato de 120 minutos. Dong *et. al.* (2011) sintetizaram diferentes nanoestruturas de  $Ce_2(MoO_4)_3$  e as aplicaram na fotodegradação e adsorção de corantes como Vermelho Congo, Vermelho X-GTL, Azul de Metileno, Alaranjado de Metila e Azul Ácido 80 e observaram que muitas das nanoestruturas sintetizadas conseguiam degradar e adsorver boa parte dos corantes, com eficiência em torno de 85% e 89%, respectivamente.

### **2.1.2 Molibdatos e Tungstatos Duplos: $NaLa(MoO_4)_2$ e $NaLa(WO_4)_2$**

Os molibdatos e tungstatos duplos tem atraído atenção devido suas potenciais aplicações tecnológicas, podendo ser aplicados, por exemplo, em lâmpadas fluorescentes, displays coloridos, etiquetas médicas e biológicas, etc (Li, *et. al.* 2013; Yang, *et. al.* 2011; Wang, *et. al.* 2005).

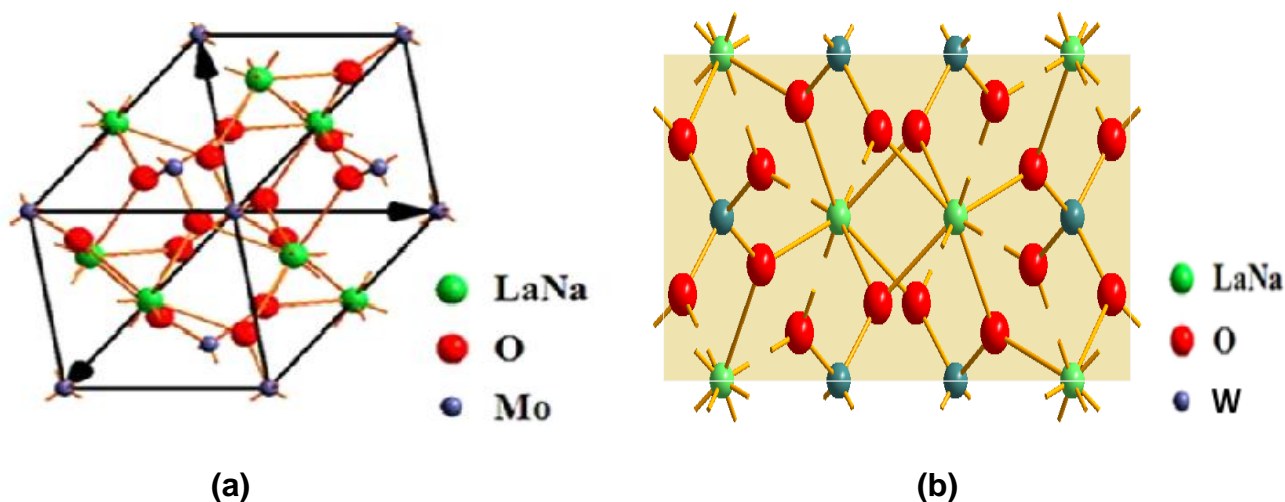
Materiais que possuem fórmula  $ALn(MO_4)_2$  em que A refere-se a um cátion alcalino monovalente (Li-Cs), Ln refere-se aos cátions trivalentes dos lantanídeos e M pode ser Molibdénio (Mo) ou Tungsténio (W), formando assim, uma gama de compostos inorgânicos com diferentes estruturas cristalográficas e casos de polimorfismo. Para a maioria dos compostos do tipo  $ALn(MO_4)_2$ , a estrutura cristalina de partida é a tetragonal, derivada da scheelita  $CaWO_4$ , no qual o íon  $Ca^{2+}$  é substituído pelo par  $A^+Ln^{3+}$ . Podem ser caracterizados, ainda, pela desordem estrutural que envolve a aleatoriedade dos íons  $Ln^{3+}$  e  $A^+$  (Klevtsov, & Klevtsova, 1977; Li, *et. al.* 2013; Maier, Provotorov, & Balashov, 1973; Wang, *et. al.* 2005). Além disso, estes compostos referem-se a um grupo de complexos em que o cátion alcalino e os íons trivalentes dos lantanídeos estão ligados através do mesmo ânion:

$\text{MoO}_4^{2-}$ , para os molibdatos e  $\text{WO}_4^{2-}$ , para os tungstatos (Gu, *et. al.* 2010; Yang, *et. al.* 2016; Wang, *et. al.* 2005).

Dentre os compostos pertencentes à família dos molibdatos e tungstatos duplos, destacam-se os Molibdato e Tungstato de Sódio Lantânio, obtidos principalmente na forma de pequenos cristais, o que propicia o estudo de suas propriedades ópticas, estruturais, magnéticas, entre outras (Maier, Provotorov, & Balashov, 1973).

Os molibdato e tungstato de sódio lantânio possuem estrutura tetragonal. (Bonelli, *et. al.* 2013; Yang, *et. al.* 2016; Wu, *et. al.* 2014). Nestes compostos, os cátions formadores de rede,  $\text{Mo}^{6+}$  e  $\text{W}^{6+}$ , possuem uma forte natureza covalente e estão cercados por quatro átomos de oxigênio, formando os clusters de  $[\text{MoO}_4]$  e  $[\text{WO}_4]$  com configuração tetraédrica, ao mesmo tempo que  $\text{Na}^+\text{La}^{3+}$  por meio de ligações iônicas, coordenam-se a oito átomos de oxigênio, como observado nas Figuras 3a e 3b (Benoît, *et. al.* 2011; Tian, *et. al.* 2013; Yang, *et. al.* 2016):

**Figura 3.** Representação da estrutura tetragonal para (a)  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  e (b)  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , respectivamente.



**Fonte:** (a) Yang, *et. al.* 2015; (b) Li, *et. al.* 1990.

Diversas são as rotas de síntese reportadas na literatura para a obtenção destes compostos, as quais podem citar a hidrotermal/solvotermal, reação de estado-sólido, método de Czochralski, entre outros (Maier, Provotorov, & Balashov, 1973; Wu, *et. al.* 2014). Byrappa & Jain (1996) reportaram a preparação de cristais simples de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  por meio de uma rota hidrotermal complicada com um longo tempo de reação. Wang *et. al.* (2005) por sua vez, sintetizaram pós de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  através de uma rota hidrotermal simples para estudar o comportamento luminescente do composto. Voron'ko *et. al.* (2008) obtiveram cristais de  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  pelo método de Czochralski para estudar as propriedades luminescentes do cristal obtido. Li *et. al.* (2012) sintetizaram fósforos de  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  por meio de reação de estado sólido a elevadas temperaturas para estudar o mecanismo de transferência de energia do  $\text{Ce}^{3+}$  para  $\text{Tb}^{3+}$  no  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ .

Os Molibdato e Tungstato de Sódio Lantânio deste trabalho foram sintetizados via coprecipitação (CP), que será discutido logo abaixo.

### **3 Métodos de Síntese: Coprecipitação**

De modo geral, várias são as metodologias empregadas para a obtenção dos molibdatos e tungstatos. Segundo Dias (2013), esses compostos podem ser obtidos por meio de reações hidrotermais, reações assistidas termicamente por micro-ondas síntese por sais fundidos, sol-gel, microemulsão, reações de estado sólido e coprecipitação. Dentre estes, a síntese por coprecipitação recebe atenção especial por apresentar vantagens como:

- homogeneidade química;

- baixas temperaturas de síntese;
- obtenção de pós finos, entre outros.

A coprecipitação consiste na preparação de soluções homogêneas por meio da mistura entre sais inorgânicos em solução aquosa, ocorrendo a precipitação do composto formado. Tem sido bastante empregada, por exemplo, na obtenção de precursores de óxidos metálicos simples ou mistos, principalmente aqueles produzidos com o intuito de serem empregados em processos catalíticos (Dias, 2013; Rao & Gopalakrishnan, 1987).

O processo de precipitação ocorre de forma simultânea para que não haja a separação dos constituintes nos precipitados gerados, o que, por sua vez, resulta na formação de sólidos cristalinos ou amorfos, dependendo das condições de síntese. Este método baseia-se nas etapas de nucleação e crescimento das partículas. A razão entre esses processos determina as características das partículas obtidas. Se ocorre a prevalência do processo de nucleação, um grande número de partículas pequenas são obtidas, no entanto, se há a predominância do processo de crescimento, o resultado será um pequeno número de partículas maiores formadas (Dias, 2013).

O tamanho da partícula é definido na etapa de coprecipitação, logo, o controle de parâmetros como pH da solução, temperatura, velocidade de agitação, concentração e natureza dos reagentes, tempo de síntese, são de extrema importância para que precipitados de boa qualidade sejam obtidos. Além disso, a purificação destes por solventes orgânicos contribui para diminuir a formação de aglomerados, visto que reduzem o efeito das forças capilares durante o processo de secagem (Dias, 2013; Liu, *et. al.* 2002; Vieira, *et. al.* 2013).

## 4 CONCLUSÃO

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são processos de oxidação que geram radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), espécies altamente oxidantes, que tem a capacidade de degradar uma grande quantidade de compostos orgânicos, presentes em efluentes industriais. Estes processos podem ser classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos, de acordo com a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida. Dentre os POA's, a fotocatalise heterogênea é uma das mais utilizadas e faz uso de catalisadores semicondutores.

Diversos são os catalisadores empregados em fotocatalise heterogênea, sendo o  $\text{TiO}_2$  o mais utilizado e estudado. No entanto, os compostos pertencentes à família dos Molibdato e Tungstato de Terras Raras, podem ser utilizados nesses processos, visto que seus óxidos apresentam inúmeras aplicações, sendo a catálise, uma delas. Dentre os elementos lantanídicos, os óxidos de Cério são bastante utilizados em fotocatalise obtendo bons resultados. Outro elemento lantanídico que também possui propriedades catalíticas é o Lantânio e os demais compostos formados por ele, porém, pouco estudado em processos fotocatalíticos, por isso a escolha deste para os testes de degradação realizados nesse trabalho.

Dentre os compostos formados pelos Molibdatos e Tungstatos de Terras Raras, destacam-se os Molibdatos e Tungstatos duplos, como  $\text{NaLa}(\text{MO}_4)_2$ , em que  $\text{M} = \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ . São materiais que apresentam estrutura tetragonal e inúmeras aplicações tecnológicas, podendo ser obtidos por diversas rotas de síntese, sendo a coprecipitação, uma delas. Como na literatura não existem estudos que os apliquem como catalisadores em processos fotocatalíticos, estes foram escolhidos para que pudessemos avaliar os seus desempenhos na degradação de um corante aniônico.

## 5 REFERÊNCIAS

- Abrão, A. (1994). Química e Tecnologia das Terras Raras. Rio de Janeiro: CETEM, (Chapter 1);
- Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. F., Idriss, H., Nadeem, M. A. (2014). Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO<sub>2</sub> based photocatalysts: a comparative overview. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4, 37003-37026;
- Al-Ekabi, H., & Serpone, N. (1988). Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of Chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO<sub>2</sub> supported on a glass matrix. *The Journal of Physical Chemistry*, 20, 5726-5731;
- Benoît, G., Véronique, J., Arnaud, A., Alain, G. (2011). Luminescence properties of tungstates and molybdates phosphors: Illustration on ALn(MO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> compounds (A = alkaline cation, Ln = lanthanides, M = W, Mo). *Solid State Sciences*, 13, 460-467;
- Bonelli, L., Cornacchia, F., Tonelli, M., Lis, D. A., Subbotin, K. A., Smirnov, V. A., Zharikov, E. V. (2013). Spectroscopic properties of Er:NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals and effect of Ce codoping onto the excited state energy transformation in this crystal. *Journal of Luminescence*, 135, 178-186;
- Bu, W., Xu, Y., Zhang, Na., Cheng, H., Hua, Z., Shi, J. (2007). Controlled construction of uniform pompon-shaped microarchitectures self-assembled from single-crystalline lanthanum molybdate nanoflakes. *Langmuir*, 23, 9002-9007;
- Bukallah, S. B., Rauf, M. A., & Ashraf, S. S. (2007). Photocatalytic decoloration of Coomassie Brilliant Blue with titanium oxide. *Dyes and Pigments*, 72, 353-356;
- Byrappa, K., & Jain, A. (1996). Hydrothermal growth and characterization of NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals. *Journal of Materials Research*, 11, 2869-2875;
- Chen, J., Ollis, D. F., Rulkens, W. H., Bruning, H. (1999). Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO<sub>2</sub> and metallized TiO<sub>2</sub> suspensions. Part (II): Photocatalytic mechanisms. *Water Research*, 33, 669-676;
- Chen, S. H., & Ting, A. S. Y. (2015). Biodecolorization and biodegradation potential of recalcitrant triphenylmethane dyes by *Coriopsis* sp. isolated from compost. *Journal of Environmental Management*, 150, 274-280;
- Chithambararaj, A., Sanjini, N. S., Bose, A. C., Velmathi, S. (2013). Flower-like hierarchical h-MoO<sub>3</sub>: new findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation. *Catalysis Science & Technology*, 3, 1405-1414;

Clausen, D. N., & Takashima, K. (2007). Efeito dos parâmetros operacionais na fotodegração do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. *Química Nova*, 30, 1896-1899;

Daniel, L. A. (2001). Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. Rio de Janeiro: RiMa, ABES;

Dariani, R.S., Esmaili, A., Mortezaali, A., Dehghanpour, S. (2016). Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO<sub>2</sub> nano-sized particles. *Optik*, 127, 7143-7154;

Dias, C. L. (2013). Preparação e caracterização de nanopartículas de molibdatos de terras raras para detecção do antígeno específico da próstata (PSA). Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo;

Ding, Y., Li, C., & Guo, R. (2010). Facile fabrication of pomponlike microarchitectures of lanthanum molybdate via an ultrasound route. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 46-54;

Dong, M., Lin, Q., Sun, H., Chen, D., Zhang, T., Wu, Q., Li, S. (2011). Synthesis of Cerium Molybdate Hierarchical Architectures and Their Novel Photocatalytic and Adsorption Performances. *Cryst. Growth Des*, 11, 5002-5009;

Fernandes, M. V. da S. (2010). Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção do dióxido de carbono. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal do Ceará;

Galvéz, J. B., Rodríguez, S. M., Gasca, C. A. E., Bandala, E. R., Gelover, S., Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. In: *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Mar del Plata: Red Cytel VIII-G, (Chapter 3);

Grcic, I., Papic, S., Mesec, D., Koprivanac, N., Vujevic, D. (2014). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 273, 49-58;

Guaratini, C. C. I., & Zanoni, M. V. B. (1999). Corantes Têxteis. *Química Nova*, 23, 71-78;

Gu, J., Zhu, Y., Li, H., Zhang, X., Qian, Y. (2010). Uniform Ln<sup>3+</sup> (Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) doped NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nanocrystals: Synthesis, characterization and optical properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 497-503;

Guo, C., Xu, J., He, Y., Zhang, Y., Wang, Y. (2011). Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over one-dimensional TiO<sub>2</sub> catalysts under simulated solar irradiation. *Applied Surface Science*, 257, 3798-3803;

Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313-2342;

Gupta, V. K., Pathania, D., Singh, P., Kumar, A., Rathore, B. S. (2014). Adsorptional removal of methylene blue by guar gum–cerium (IV) tungstate hybrid cationic exchanger. *Carbohydrate Polymers*, 101, 684-691;

Hossainian, H., Salavati-Niasari, M., & Bazarganipour, M. (2016). Photodegradation of organic dye using strontium tungstate spherical like nanostructures; synthesis and characterization. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 747-754;

Huang, S., Wang, D., Li, C., Wang, L., Zhang, X., Wan, Y., Yang, P. (2012). Controllable synthesis, morphology evolution and luminescence properties of NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> microcrystals. *CrystEngComm*, 14, 2235-2244;

Ibhadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysis*, 3, 189-218;

Klevtsov, P. V., & Klevtsova, R. F. (1977). Polymorphism of the double molybdates and tungstates of mono- and trivalent metals with the composition M<sup>+</sup>R<sup>3+</sup>(EO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Academy of Sciences of the USSR*, 18, 419-439;

Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004) TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1-14;

Kunz, A., & Peralta-Zamora, P. (2002). Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 1, 78-82;

Lee, J. D. (2003). Química Inorgânica não tão concisa. (5 ed.). São Paulo: Blucher, (Chapter 29);

Li, Y. S., Ge, Y. S., Zhan, Y., Zhang, A. Q., Sun, S. F., Jiang, F. L., Liu, Y. (2010). Interaction of coomassie brilliant blue G250 with human serum albumin: Probing of the binding mechanism and binding site by spectroscopic and molecular modeling methods. *Journal of Molecular Structure*, 968, 24-31;

Li, G., Li, L., Li, M., Bao, W., Song, Y., Gan, S., Zou, H., Xu, X. (2013). Hydrothermal synthesis and luminescent properties of NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 550, 1-8;



- Li, H., Hong, G., & Yue, S. (1990). Crystal study of  $\text{NaLn}(\text{WO}_4)_2$  (Ln = La, Pr, Nd). *J Chin Rare Earth Soc*, 8, 37-41;
- Lima, C. L., Batista, J. C., Freire, P. T. C., Sousa, G. P. de. Santos, F. E. P. dos., Filho, J. M., Viana, B. C., Saraiva, G. D. (2013). Temperature-dependent Raman spectroscopy studies of phase transformations in the  $\text{K}_2\text{WO}_4$  and the  $\text{MgMoO}_4$  crystals. *Vibrational Spectroscopy*, 65, 58-65;
- Maier, A. A., Provotorov, M. V., Balashov, V. A. (1973). Double Molybdates and Tungstates of the Rare Earth and Alkali Metals. *Russian Chemical Reviews*, 42, 822-833;
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59;
- Martins, T. S., & Isolani, P. C. (2005). Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, 28, 111-117;
- Mekouli, N., Chamieh, J., Dugas, V., Demesmay, C., Berthod, A. (2012). Purification of Coomassie Brilliant Blue G-250 by multiple dual mode countercurrent chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1232, 134-141;
- Metall The Rare Earth Company. Disponível em: <<http://www.metall.com.cn/la.htm>>  
Data de acesso: 16 de Junho de 2016;
- Mourão, H. A. J. L., & Mendonça, V. R. de. (2009). Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. *Química Nova*, 32, 2181-2190;
- Przystás, W., Zabłocka-Godlewska, E., & Grabińska-Sota, E. (2012). Biological Removal of Azo and Triphenylmethane dyes and toxicity of process by-products. *Water Air Soil Pollut*, 223, 1581-1592;
- Ramakrishnan, V., & Aruldas, G. (1985). Raman and infrared studies of  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ . *Spectrochimica Acta*, 41, 1301-1303;
- Rao, C. N. R., & Gopalakrishnan. (1987). Synthesis of complex metal oxides by novel routes. *American Chemical Society*, 20, 228-235;
- Rauf, M. A., & Ashraf, S. S. (2012). Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 209, 520-530;
- Rayaroth, M. P., Aravind, U. K., & Aravindakumar, C. T. (2015). Sonochemical degradation of Coomassie Brilliant Blue: Effect of frequency, power density, pH and various additives. *Chemosphere*, 119, 848-855;

Robert, D., & Malato, S. (2002). Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *The Science of the Total Environment*, 291, 85-97;

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile current: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255;

Sobhani-Nasab, A., Maddahfar, M., & Hosseinpour-Mashkani, S. M. (2016). Ce(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nanostructures: Synthesis, characterization, and its photocatalyst application through the ultrasonic method. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 1-5;

Teixeira, C. P. de A. B., & Jardim, W. de F. (2004). Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. *Caderno temático*, v. 3. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química - IQ, Laboratório de Química Ambiental - LQA. Campinas;

Teran, F. (2014). Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para remoção de cor em efluentes provenientes de indústrias de processamento de couro. *Remoa*, 14, 3316-3325;

Tian, Y., Chen, B., Tian, B., Yu, N., Su, J., Li, X., Zhang, J., Cheng, L., Zhong, H., Meng, Q., Hua, R. (2013). Hydrothermal synthesis and tunable luminescence of persimmon-like sodium lanthanum tungstate: Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> hierarchical microarchitectures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 393, 44-52;

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*, 53, 417-425;

Voron'ko, Y. K., Zharikov, E. V., Lis, D. A., Popov, A. V., Simrnov, V. A., Subbotin, K. A., Khromov, M. N., Voronov, V. V. (2008). Growth and spectroscopic studies of NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Tm<sup>3+</sup> crystals: a new promising laser material. *Growth and Spectroscopic Studies*, 105, 538-546;

Ziulli, R. L., & Jardim, W. F. (1998). Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. *Química Nova*, 21, 319-325;

Wang, F., Fan, X., Pi, D., Wang, Z., Wang, M. (2005). Hydrothermal synthesis and luminescence behavior of rare-earth-doped NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> powders. *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 825-830;

Wu, H., Chen, H., Liu, Y., Lu, Y., Zhang, D. (2014). Highly uniform NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> microspheres: microwave assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and enhanced luminescent properties. *J Mater Sci: Mater Electron*, 25, 3109-3115;

Yang, M., Liang, Y., Gui, Q., Zhao, B., Jin, D., Lin, M., Yan, Lu., You, H., Daí, L., Liu, Y. (2015). Multifunctional luminescent nanomaterials from  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ :  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  with tunable decay lifetimes, emission colors, and enhanced cell viability. *Scientific Reports*, 1-12;

Yang, M., You, H., Jia, H., Qiao, H., Guo, N., Song, Y. (2011). Synthesis and luminescent properties of  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ :  $\text{Eu}^{3+}$  shuttle-like nanorods composed of nanoparticles. *CrystEngComm*, 13, 4046-4052;