

Obtenção de epóxidos do alfa-bisabolol: uma nova aplicação de catalisadores à base de molibdatos

Denner S. Carvalho^{1*}, Maíra S. Costa³, Felipe B. M. Reis¹, Anderson Dias¹, Leandro D. Almeida⁴, Patricia A. Robles-Azocar^{1,2}.

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

²Programa de pós-graduação em inovação tecnológica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³Departamento de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Santa Cruz, 45662-900, Ilhéus, BA, Brasil

⁴KAUST Catalysis Center (KCC), King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal 23955-6900, Saudi Arabia

*denner.silva59@gmail.com (Denner S. Carvalho)

Resumo/Abstract

Os terpenos são compostos naturais amplamente utilizados em diversos setores industriais. Entre eles, o α -bisabolol destaca-se por sua presença em formulações cosméticas, fragrâncias e produtos terapêuticos. Neste trabalho, investigou-se a epoxidação catalítica do α -bisabolol utilizando catalisadores à base de molibdatos de cobalto, manganês, níquel, cobre e zinco. Os catalisadores foram sintetizados por diferentes métodos e caracterizados por difração de raios X e espectroscopia Raman, confirmando as estruturas β -CoMoO₄, α -NiMoO₄, α -CuMoO₄, α -ZnMoO₄ e α -MnMoO₄. Nos testes catalíticos, os molibdatos de cobalto e manganês exibiram elevada eficiência na conversão do substrato em óxidos, sendo que o CoMoO₄ apresentou a maior atividade catalítica pela rápida transformação e alta seletividade para epóxidos. Em contraste, o MnMoO₄ apresentou uma taxa de conversão mais lenta na segunda etapa da oxidação. Já os catalisadores de níquel, cobre e zinco apresentaram atividade limitada na segunda etapa da oxidação. Os resultados mostram que o CoMoO₄ é um catalisador promissor para a conversão seletiva do α -bisabolol em epóxidos, abrindo possibilidades para aplicações industriais sustentáveis.

Palavras-chave: cobalto, molibdato, sesquiterpeno, epoxidação.

Terpenes are natural compounds widely used across various industrial sectors. Among them, α -bisabolol stands out for its presence in cosmetic formulations, fragrances, and therapeutic products. In this work, the catalytic epoxidation of α -bisabolol was investigated using cobalt, manganese, nickel, copper, and zinc molybdate-based catalysts. The catalysts were synthesized by different methods and characterized by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, confirming the structures of β -CoMoO₄, α -NiMoO₄, α -CuMoO₄, α -ZnMoO₄, and α -MnMoO₄. In the catalytic tests, cobalt and manganese molybdates exhibited high efficiency in converting the substrate into oxides, with CoMoO₄ showing the highest catalytic activity due to its rapid transformation and high selectivity towards epoxides. In contrast, MnMoO₄ presented a slower conversion rate in the second oxidation step. Meanwhile, the nickel, copper, and zinc-based catalysts showed limited activity in the second oxidation stage. The results demonstrate that CoMoO₄ is a promising catalyst for the selective conversion of α -bisabolol into epoxides, opening new possibilities for sustainable industrial applications.

Keywords: cobalt, molybdate, sesquiterpene, epoxidation.

Os terpenos constituem uma classe diversa de compostos naturais amplamente distribuídos na natureza, sendo os principais componentes dos óleos essenciais e resinas de diversas espécies vegetais, especialmente plantas aromáticas, coníferas e algumas frutas (1-2). Caracterizados por sua estrutura química complexa e elevada reatividade, esses compostos têm despertado grande interesse científico e industrial, em razão de seu amplo espectro de atividades biológicas e de suas propriedades organolépticas distintas (3-4). Além disso, os terpenos representam uma promissora fonte renovável para a síntese de produtos químicos de alto valor agregado, com aplicações consolidadas nos setores cosmético, alimentício, farmacêutico e de fragrâncias (5).

Nesse sentido, uma abordagem sustentável para a conversão de terpenos e terpenóides em produtos com elevado valor agregado e interesse industrial é a sua conversão em epóxidos (6-7). Esses epóxidos — compostos com uma estrutura de anel de três membros altamente reativa — podem servir como moléculas plataforma para a obtenção de uma variedade de produtos industriais, como fármacos e até polímeros (8-9).

O α -bisabolol, um álcool sesquiterpênico, é encontrado em altas concentrações nos óleos essenciais de camomila, candeia e sálvia, constituindo até 50%, 85% e 90%, respectivamente do óleo total (10). Trata-se de um componente presente em mais de 1.000 formulações

cosméticas, de fragrâncias e terapêuticas (11). Apesar de suas amplas aplicações diretas, a epoxidação catalítica do α -bisabolol, que apresenta duas ligações olefinicas, representa novas possibilidades para a ampliação de seu uso. Estudos indicam que tanto o α -bisabolol natural quanto seus derivados sintéticos possuem significativo potencial terapêutico, incluindo propriedades anti-inflamatórias e antitumorais (12).

Metais de transição como titânio, molibdênio e vanádio têm sido utilizados para catalisar a epoxidação de terpenos (13-14). Em especial, os molibdatos que pertencem à classe inorgânica das electrocerâmicas avançadas têm ganhado atenção devido às suas propriedades termodinâmicas e elétricas, tornando o preparo desses materiais e o estudo de seu comportamento em diferentes temperaturas e pressões o foco de diversos estudos (15).

Desse modo, molibdatos de cobalto e níquel são utilizados em muitos processos petroquímicos tais como: craqueamento, desidrogenação e hidrotratamento (16). A exemplo, molibdatos de ferro podem ser empregados como catalisadores para a oxidação seletiva do metanol a formaldeído (17), e a amoxidação do propeno pode utilizar molibdato de bismuto como catalisador (18). Recentemente, Liu et al. demonstraram o papel das diferentes estruturas cristalinas na detecção eletroquímica de Pb(II) utilizando molibdatos de cobalto (19). Em particular, o CoMoO_4 tem sido estudado devido às suas propriedades vibracionais e sua aplicação em electrocatálise, confirmando o grande potencial de uso desses materiais como catalisadores (20).

Com isso, neste trabalho realizou-se a epoxidação do álcool alílico natural α -bisabolol, composto amplamente utilizado em formulações cosméticas, de fragrâncias e terapêuticas. Para isso foram testados catalisadores de molibdatos de diferentes metais – cobalto, manganês, cobre, níquel e zinco –, na presença oxigênio molecular (1 atm) como oxidante final e isobutiraldeído (IBA) como co-redutor sacrifical.

Experimental

Preparo dos catalisadores.

ZnMoO_4 foi sintetizado utilizando o método de coprecipitação. Quantidades estequiométricas de nitrato de zinco hexahidratado (Sigma-Aldrich, >99,8%) e molibdato de sódio dihidratado (Sigma-Aldrich, >99,8%) foram pesadas e dissolvidas separadamente em água deionizada. O pH da solução de nitrato de zinco foi ajustado para 9 utilizando hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich, 99%). A solução resultante foi aquecida a 60°C com agitação contínua, por 1 hora. Na etapa seguinte, a solução de molibdato de sódio dihidratado foi adicionada, causando a formação de um precipitado branco. Esse precipitado foi transferido para um balão de fundo redondo, onde a solução foi continuamente agitada e aquecida a 80°C por 3 horas. O

precipitado foi então coletado, lavado com água deionizada e seco para obtenção de um pó fino. Por fim, o pó foi calcinado a 900°C em atmosfera de ar, por 2 horas.

CuMoO_4 foi sintetizado utilizando o método hidrotérmico. Cloreto de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e heptamolibdato de amônio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, 99%) foram utilizados como reagentes de partida. As soluções aquosas foram preparadas dissolvendo as respectivas quantidades estequiométricas desses reagentes em água deionizada. A solução de heptamolibdato de sódio foi então tratada com hidróxido de sódio (NaOH) para ajustar o pH para 9. Em seguida, a solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi gradualmente adicionada à solução de CuCl_2 . A mistura resultante foi agitada por 30 minutos a 60°C antes de ser transferida para um reator Parr de aço inoxidável, modelo 4913. A temperatura foi aumentada a uma taxa de 10°C por minuto até atingir 180°C, sendo mantida por 10 horas. Após a reação hidrotérmica, os pós sintetizados foram lavados com água deionizada e subsequentemente calcinados em ar a 500°C por 2 horas.

MnMoO_4 foi sintetizado utilizando $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_2MoO_4 e NaOH (>99%) como materiais de partida. Inicialmente, H_2MoO_4 e NaOH foram dissolvidos em água deionizada e reagiram em temperatura ambiente para formar Na_2MoO_4 . A solução resultante foi então misturada com cloreto de manganês sob agitação vigorosa. Para a síntese hidrotérmica convencional, foi utilizado uma autoclave Parr modelo 4913, de aço inoxidável equipado com agitadores tipo turbina. A solução hidrotérmica preencheu aproximadamente metade do volume total e foi aquecida a uma taxa de 10°C por minuto até a temperatura de 250°C, sendo mantida por 24 horas sob agitação contínua. Após a síntese, os pós foram lavados com água deionizada para remover subprodutos e, em seguida, secos a 70°C.

CoMoO_4 foi sintetizado utilizando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como materiais de partida. Utilizou-se NaOH para ajustar o valor de pH para 9. Os precursores foram dissolvidos individualmente em água destilada e, em seguida, misturados sob agitação vigorosa em temperatura ambiente. A mistura resultante foi filtrada, lavada com água destilada para remover impurezas e calcinada a 340°C por 2 horas.

NiMoO_4 foi sintetizado utilizando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como materiais de partida. Os precursores foram dissolvidos separadamente em água destilada e, em seguida, misturados sob agitação vigorosa a 40°C. O pH da solução foi ajustado para 9 utilizando hidróxido de sódio. A mistura resultante foi filtrada, lavada

com água destilada para remover impurezas e calcinada a 900°C por 2 horas.

Caracterização dos catalisadores

As estruturas cristalinas dos pós foram analisadas por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro PANalytical-EMPYREAN, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm), operando a 45 kV e 40 mA. Os dados foram coletados em uma faixa angular de 10–60° (2θ), com passo de 0,026° (2θ) e tempo de coleta de 1 segundo por passo. Os parâmetros de rede cristalina foram determinados com o auxílio do software MDI Jade 9.0.

As propriedades ópticas e vibracionais foram investigadas por espalhamento micro-Raman, realizado em configuração de retroespalhamento. Os espectros dos pós foram obtidos com um espectrômetro Horiba LabRAM-HR, acoplado a um microscópio confocal Olympus (objetiva de 100×) e detector CCD resfriado por Peltier. Um laser de hélio-neônio ($\lambda = 632,8$ nm) com potência de 6 mW na superfície da amostra foi utilizado como fonte de excitação. Os experimentos foram conduzidos com redes de difração de 600 linhas/mm, coletando 20 acumulações de 20 segundos cada, proporcionando uma resolução espectral de 1 cm^{-1} . Após a aquisição dos dados brutos, todos os espectros foram corrigidos quanto ao fator térmico de Bose-Einstein e à linha de base antes da análise final.

Condições de testes catalíticos efetuadas

As reações foram realizadas em um balão de fundo redondo de 10 mL acoplado a um balão contendo oxigênio (1 atm), à temperatura ambiente, com agitação magnética constante. Em um experimento típico, o α -bisabolol (0,64 mmol), o isobutiraldeído (2,5 mmol) e o catalisador (10 %m/m) foram adicionados ao solvente acetato de etila (2 mL). As análises de conversão e seletividade foram realizadas por um cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (GC-FID). Os produtos (óxidos e epóxidos) foram analisados como uma mistura de isômeros. Para o teste de reuso, o catalisador utilizado foi filtrado da mistura reacional, lavado duas vezes com 20 mL de acetato de etila e seco à temperatura ambiente. O catalisador foi reutilizado sem tratamento térmico.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

A análise de difração de raios X (DRX) foi empregada para investigar as fases cristalinas dos molibdatos sintetizados (MMoO_4 , $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Os padrões de difração, apresentados na Figura 1, revelam diferenças na cristalinidade e na composição

das fases, dependendo do cátion metálico divalente utilizado. Todas as amostras exibem padrões de difração bem definidos, confirmando a formação de fases de molibdato cristalino. A amostra CoMoO_4 exibe reflexões proeminentes características da fase monoclinica β - CoMoO_4 (JCPDS No. 21-0868) grupo espacial monoclinico C2/m , indicando alta pureza de fase. As reflexões localizadas próximo de $2\theta = 18,8, 23,3, 26,0, 27,3$ e $30,1^\circ$ são consistentes com o polimorfo β (21), que é conhecido por se formar em temperaturas mais altas e exibe uma estrutura distorcida semelhante à volframita. O material NiMoO_4 apresenta reflexões nítidas correspondentes à fase monoclinica α - NiMoO_4 (JCPDS nº 45-0142) no grupo espacial P2/c , com reflexões intensas em torno de $2\theta = 17,9, 26,6, 29,5$ e $36,8^\circ$. Os padrões de difração estreitos observados indicam alta cristalinidade. Essa fase é estável em temperaturas mais baixas e também está estruturalmente relacionada a estruturas do tipo volframita. Similarmente, o padrão de difração do MnMoO_4 alinha-se com a fase monoclinica α - MnMoO_4 (JCPDS No. 72-0285), confirmada por padrões intensos em torno de $2\theta = 18,9, 24,0$ e $27,1^\circ$. Diferentemente, os molibdatos de zinco e cobre revelaram padrões de DRX mais complexos. As fases observadas correspondem às estruturas triclinicas do tipo volframita α - CuMoO_4 (JCPDS No. 25-0286) (22) e α - ZnMoO_4 (JCPDS No. 07-0384) (23). O alargamento dos padrões de reflexão sugere menor cristalinidade ou a presença de domínios em nanoescala.

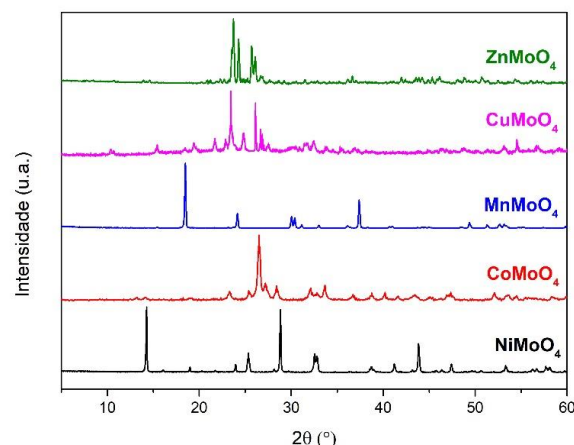


Figura 1. Difratogramas de raios X dos molibdatos de Zn, Cu, Mn, Co e Ni.

A análise de espectroscopia Raman, Figura 2, indica que as bandas observadas em 940 e 880 cm^{-1} , assim como a banda larga centrada em torno de 350 cm^{-1} , podem ser atribuídas às vibrações de estiramento Mo-O-Co nos molibdatos de cobalto. O modo Raman em 940 cm^{-1} está

associado ao modo de estiramento simétrico do Mo–O. As bandas localizadas em 880 e 820 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento assimétrico do oxigênio na ligação O–Mo–O. As bandas observadas na faixa de 280–390 cm^{-1} estão relacionadas aos modos de flexão simétricos e assimétricos do O–Mo–O. Ademais, a fraca intensidade das bandas em torno de 110 cm^{-1} a 242 cm^{-1} e 487,4 cm^{-1} indicam a estrutura $\beta\text{-CoMoO}_4$. Para o material de cobre ($\alpha\text{-CuMoO}_4$) foi observada uma estrutura de bandas complexa, dominada por uma série de modos nas regiões de número de onda entre 300–400 cm^{-1} e 800–1000 cm^{-1} (24). Os resultados estão em boa concordância com os padrões de DRX. De mesmo modo, para o catalisador MnMoO_4 foi observada uma estrutura de bandas complexa, nas regiões de número de onda entre 300–400 cm^{-1} e 800–1000 cm^{-1} . Os espectros de Raman estão em concordância com os resultados de DRX, para a estrutura $\alpha\text{-MnMoO}_4$. Para o material NiMoO_4 as bandas encontradas de 600 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} são referentes à estrutura $\alpha\text{-NiMoO}_4$, correspondendo ao observado na DRX. O mesmo é observado para os materiais $\alpha\text{-CuMoO}_4$ e $\alpha\text{-ZnMoO}_4$, em que o conjunto de bandas característico para a fase triclinica desses molibdatos é observado.

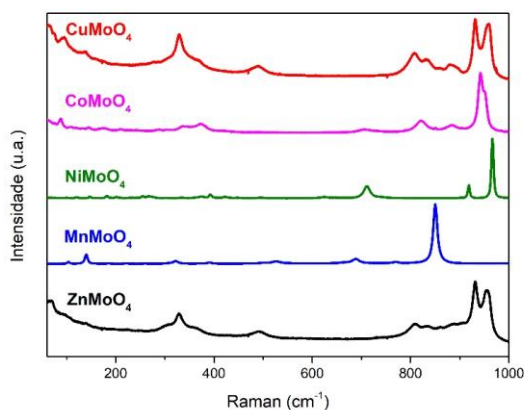
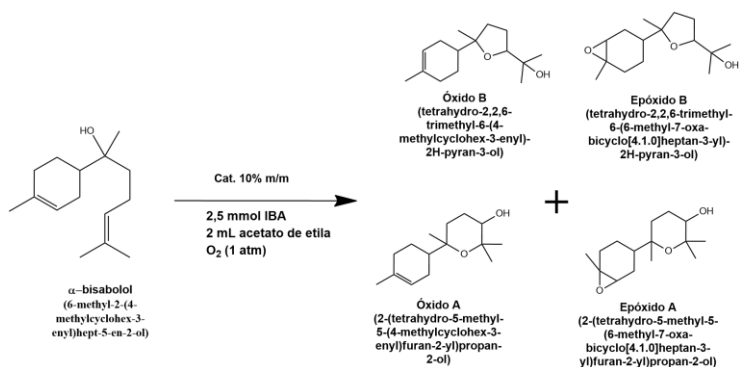


Figura 2. Espectros Raman para os molibdatos de Ni, Co, Mn, Cu e Zn.

Resultados catalíticos



Esquema 1. Substrato e produtos da reação de oxidação do α -bisabolol.

Inicialmente, foram avaliados catalisadores à base de molibdatos de cobalto, manganês, níquel, cobre e zinco na reação de oxidação do α -bisabolol. Os principais produtos identificados foram os óxidos do α -bisabolol (Óxido A e B) (Esquema 1) e seus correspondentes epóxidos (Epóxidos A e B).

A partir da análise das curvas cinéticas (Figura 3), observou-se que os catalisadores de Ni, Cu e Zn não foram capazes de promover a oxidação dos óxidos para a formação dos epóxidos no intervalo de 8 horas de reação. Nesses casos, a reação limitou-se à conversão do substrato em seu óxido, sem avanço significativo para a etapa subsequente de oxidação.

O catalisador de zinco apresentou desempenho limitado, com conversão máxima de apenas 48% do α -bisabolol após 8 horas de reação, indicando baixa atividade catalítica já na primeira etapa da transformação. Comportamento semelhante foi observado para o catalisador de níquel, que também se mostrou pouco eficiente nas condições reacionais aplicadas.

O catalisador de cobre, por outro lado, alcançou conversão mais elevada do substrato ao final das 8 horas de reação, com seletividade de 90% para os óxidos. No entanto, assim como os demais, não demonstrou atividade significativa na conversão dos óxidos em epóxidos, limitando sua eficiência global no processo de oxidação em duas etapas.

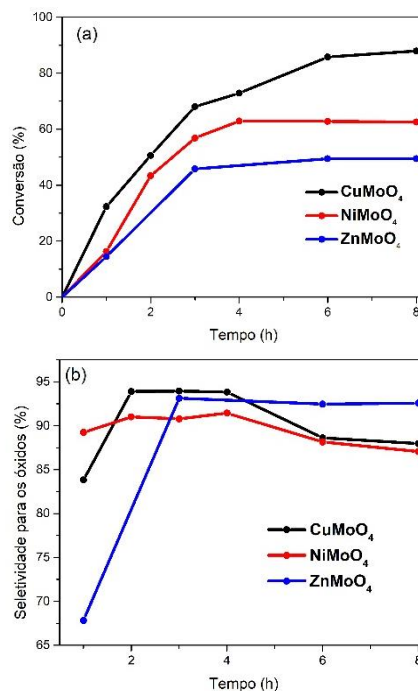


Figura 3. Curvas cinéticas de Conversão (a) e seletividade (b) para os catalisadores CuMoO_4 , NiMoO_4 e ZnMoO_4 .

Os catalisadores contendo cobalto e manganês (Figura 4) demonstraram elevada eficiência na reação de oxidação do α -bisabolol, atingindo conversão total (99%) em 2h de reação. Ambos os materiais foram capazes de promover a formação dos dois produtos de oxidação identificados, denominados óxidos A e B e epóxidos A e B. Dentre os catalisadores avaliados, o CoMoO_4 destacou-se por apresentar a maior atividade catalítica, com seletividade de 80% para os epóxidos ao final do período reacional. A análise da curva cinética revela que a alta atividade oxidativa do CoMoO_4 favoreceu não apenas a conversão inicial do α -bisabolol em óxidos, mas também a subsequente oxidação deste intermediário, resultando na formação predominante dos epóxidos. Esses resultados sugerem que o CoMoO_4 atua de forma eficiente tanto na etapa primária quanto na etapa secundária da oxidação, destacando-se como um material catalítico promissor para reações de oxidação do α -bisabolol.

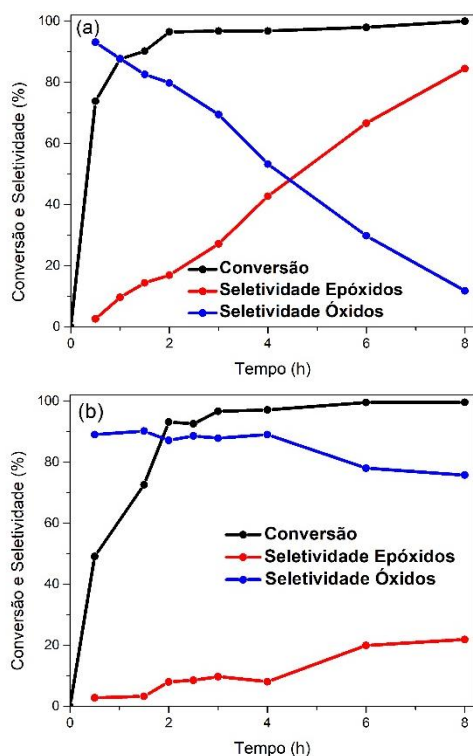


Figura 4. Curvas cinéticas de Conversão e seletividade para os catalisadores CoMoO_4 (a) e MnMoO_4 (b).

Foram feitos testes de reuso utilizando o catalisador CoMoO_4 , o qual foi reusado por mais de 6 vezes sem perda de atividade catalítica, mantendo a alta conversão do alfa-bisabolol e seletividade para os epóxidos.

Conclusões

Dentre os catalisadores avaliados, CoMoO_4 e MnMoO_4 destacaram-se por promover conversão total do α -bisabolol, com CoMoO_4 apresentando a maior seletividade para os

produtos desejados, os epóxidos. O catalisador CoMoO_4 manteve alta conversão e seletividade para epóxidos mesmo após seis reusos. Assim, foi possível desenvolver um sistema catalítico eficaz para a conversão do α -bisabolol em produtos de maior valor agregado.

Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP-FAPESP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP no 50/2015. À Fapemig, CNPq, Capes, Laremar – UFMG, Centro de Microscopia da UFMG, Programa de pós-graduação em inovação tecnológica da UFMG (PPGIT-UFMG) e ao Núcleo de Extensão do DQ-UFMG.

Referências

- Huang, X., & Zhang, T. Recent advancements in catalytic processes for the transformation of biomass-derived terpenes into high-value chemicals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2016**, 4(4), 2250–2260.
- Tesser, R., et al. Valorization of renewable terpenes as feedstocks for the chemical industry: A sustainable approach. *Green Chemistry*, **2021**, 23, 4671–4684.
- E. Breitmaier, *Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**.
- Armanino, N. et al. What's hot, what's not: the trends of the past 20 years in the chemistry of odorants, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 16310–16344.
- Fan, M. et al. Application of terpenoid compounds in food and pharmaceutical products. *Fermentation*, **2023**, 9(2), 119.
- Resul, M. et al. Recent advances in catalytic and non-catalytic epoxidation of terpenes: a pathway to bio-based polymers from waste biomass. *RSC Adv.* **2023**, 13, 32940-32971.
- Mahamat Ahmat, Y., Madadi, S., Charbonneau, L., & Kaliaguine, S. (2021). Epoxidation of Terpenes. *Catalysts*, 11(7), 847.
- Thirumalaikumar, M. (2021). Ring Opening Reactions of Epoxides. A Review. *Organic Preparations and Procedures International*, 54(1), 1–39.
- Moschona, F., Savvopoulou, I., Tsitopoulou, M., Tataraki, D., & Rassias, G. (2020). Epoxide Syntheses and Ring-Opening Reactions in Drug Development. *Catalysts*, 10(10), 1117.
- S. Moradkhani, S. Abdoli, E.T. Ghane, E. Jenabi, Comparative Study on the Effects of Myrtle and Chamomile Essential Oils on Pain and Episiotomy Wound Healing in Primiparous Women: A

- Randomised Controlled Clinical, *Journal of Herbal Medicine*, Volume 46, **2024**, 100913.
11. Kamatou, G.P.P., & Viljoen, A.M. (2010). *A Review of the Application and Pharmacological Properties of α -Bisabolol and α -Bisabolol-Rich Oils*. *J Am Oil Chem Soc*, 87: 1-7.
 12. Park, J., Han, F., & Lee, I.-S. (2022). Biotransformation of (-)- α -Bisabolol by *Absidia coerulea*. *Molecules*, 27(3), 881.
 13. Denicourt-Nowicki, A., Rauchdi, M., Ait Ali, M., & Roucoux, A. (2019). Catalytic Oxidation Processes for the Upgrading of Terpenes: State-of-the-Art and Future Trends. *Catalysts*, 9(11), 893.
 14. Karl Anker Joergensen, Transition-metal-catalyzed epoxidations, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 3, 431–458.
 15. Ikuo Yanase, Tetsunari Mizuno, Hidehiko Kobayashi, Structural phase transition and thermochromic behavior of synthesized W-substituted CuMoO_4 , *Ceramics International*, Volume 39, Issue 2, **2013**, 2059-2064.
 16. D. Zagorac, J. C. Schön, M. Rosić, J. Zagorac, D. Jordanov, J. Luković, B. Matović, *Crystal Research and Technology* **2017**, 52, 1700069.
 17. The Nature of the Molybdenum Surface in Iron Molybdate. The Active Phase in Selective Methanol Oxidation, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 45, 26155–26161.
 18. Rachel B. Licht, Diana Vogt, Alexis T. Bell, The mechanism and kinetics of propene ammoxidation over α -bismuth molybdate, *Journal of Catalysis*, Volume 339, **2016**.
 19. Yang-Zhi Liu, Xin Cai, Cong-Cong Huang, Zi-Hao Liu, Yuan-Fan Yang, Yong-Yu Li, Meng Yang, Shi-Hua Chen, Xing-Jiu Huang, Transforming crystal structures of cobalt molybdate to generate electron-rich sites for electrochemical detection of Pb(II), *Analytica Chimica Acta*, Volume 1314, **2024**, 342801.
 20. Haoqi, R. et al. Synthesis, Functional Modifications, and Diversified Applications of Molybdenum Oxides Micro-/Nanocrystals: A Review. *Cryst. Growth Des.* **2018**, 18, 10, 6326–6369.
 21. K. Seevakan, A. Manikandan, P. Devendran, A. Baykal, T. Alagesan, Electrochemical and magneto-optical properties of cobalt molybdate nano-catalyst as high-performance supercapacitor, *Ceramics International*, Volume 44, Issue 15, **2018**, Pages 17735-17742.
 22. Hicham Oudghiri Hassani, Mohamed Akouibaa, Souad Rakass, Mostafa Abboudi, Brahim El Bali, Mohammed Lachkar, Fahd Al Wadaani, A simple and cost-effective new synthesis method of copper molybdate CuMoO_4 nanoparticles and their catalytic performance, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, Volume 6, Issue 3, **2021**, Pages 501-507.
 23. Jie Fei, Qianqian Sun, Jiayin Li, Yali Cui, Jianfeng Huang, Wenle Hui, Hailing Hu, Synthesis and electrochemical performance of α - ZnMoO_4 nanoparticles as anode material for lithium ion batteries, *Materials Letters*, Volume 198, **2017**, Pages 4-7.
 24. Tiwari, S.K., Singh, A., Yadav, P. et al. Structural and dielectric properties of Cu-doped α - ZnMoO_4 ceramic system for enhanced green light emission and potential microwave applications. *J Mater Sci: Mater Electron* **32**, 12881–12889 (2021).