



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

**POTENCIAL DE CERÂMICA AVANÇADA NA REMOÇÃO DE CORANTE E**  
**FÁRMACO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**Doutorando(a): Valdivânia Albuquerque do Nascimento**

**Orientador: Prof. Dr. José Milton Elias de Matos**

**Coorientador(a): Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos**

**Teresina - Piauí**

**2022**

**VALDIVÂNIA ALBUQUERQUE DO NASCIMENTO**

**POTENCIAL DE CERÂMICA AVANÇADA NA REMOÇÃO DE CORANTE E  
FÁRMACO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

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

**ORIENTADOR: Prof. Dr. José Milton Elias de Matos**

**COORIENTADOR(A): Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos**

**Teresina-Piauí**

**2022**

FICHA CATALOGRÁFICA  
Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco  
Serviço de Processos Técnicos

N244p Nascimento, Valdivânia Albuquerque do.  
Potencial de cerâmica avançada na remoção de corante e fármaco em solução aquosa / Valdivânia Albuquerque do Nascimento. – 2022. 120 f.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Piauí, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Teresina, 2022.  
“Orientador: Prof. Dr. José Milton Elias de Matos.”  
“Coorientadora: Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos.”

1. BaWO4. 2. Remoção. 3. Rodamina B. 4. Diclofenaco.  
I. Matos, José Milton Elias de. II. Santos, Maria Rita de Moraes Chaves. III. Título.

CDD 620.112

**VALDIVÂNIA ALBUQUERQUE DO NASCIMENTO**

**POTENCIAL DE CERÂMICA AVANÇADA NA REMOÇÃO DE CORANTE E  
FÁRMACO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito parcial à obtenção do título de Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais.

**BANCA EXAMINADORA:**

**ASSINATURA**

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos – UFPI (Orientador-Presidente)	
Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos – UFPI (Coorientadora)	ACESSO REMOTO
Prof. Dr. Lívio César Cunha Nunes – UFPI (Examinador Interno ao Programa)	ACESSO REMOTO
Prof. Dr. Giancarlo da Silva Sousa – UNIFSA (Examinador Externo à Instituição)	ACESSO REMOTO
Prof. Dr. Gilvan Moreira da Paz – IFPI (Examinador Externo à Instituição)	ACESSO REMOTO
Prof. Dr. José Francisco dos Reis Sobrinho – IFPI (Examinador Externo à Instituição)	ACESSO REMOTO

## DEDICATÓRIA

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

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a DEUS, pela saúde e esforços para seguir cada vez mais em minha carreira profissional;
- Aos meus familiares, especialmente à minha eterna rainha (mãe) Silvânia de Lima Albuquerque do Nascimento, ao meu pai Valdimiro Alves do Nascimento e aos meus dois e inseparáveis irmãos Valdimiro Júnior e Lucas Albuquerque os quais não medem esforços para me incentivar.
- Ao meu orientador e pai científico, Prof. Dr. José Milton Elias de Matos pelas sugestões para o aprimoramento deste trabalho;
- À minha coorientadora e mãe científica, Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos, pela amizade e orientação;
- Ao Prof. Dr. Luiz Júnior pelas contribuições e conselhos em toda a minha formação acadêmica;
- Aos Profs. Dr. Rômulo Magalhães e Giancarlo Sousa pelas sugestões oriundas da qualificação;
- Aos demais professores do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFPI, Profa. Dra. Renata Barbosa, Profa. Dra. Tatianny Soares, Prof. Dr. Bartolomeu Viana, Profa. Dra. Fernanda Roberto Marciano, Profa. Dra. Marcília Pinheiro da Costa, Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima Furtini, Prof. Dr. Edson Cavalcanti pelas contribuições diretas e indiretas para minha formação;
- Aos meus alunos de Iniciação Científica, Bruna Iasmin, Samuel Monteiro, Francisco Victor, Millena de Cássia e Jonh Kennedy, pelo aprendizado diário e disposição incansável de desenvolver projetos de pesquisa no laboratório;
- Aos meus colegas e irmãos de graduação: Ana Carolina Lemos, Andreza Ravena, Caio Cesar, Carla Railla, Débora Aguiar, João Paulo, Layara Lorrana, Maria Clara, Matheus

Henryque e Moisés Santana, pela amizade, companheirismo, dedicação, paciência e carinho;

- Aos meus amigos do LIMAV, especialmente, Patrícia Alves, Marcel Leiner, Rejane Nascimento e Rogério Almiro;
- Aos funcionários e técnicos do LIMAV: Kelson e Josy, pela colaboração;
- A Capes pela bolsa do doutorado, que possibilitou dedicação exclusiva a pesquisa desenvolvida;
- A todos o meu muito obrigada!

## SUMÁRIO

<b>Apresentação</b>	<b>18</b>
<b>Capítulo I - : IMPORTÂNCIA DOS TUNGSTATOS E UTILIZAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS NA ADSORÇÃO DE POLUENTES – REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>19</b>
1. Introdução	23
2. Métodos de Sínteses	24
3.1 Método Czochralski (CZ)	24
3.2 Método de Polimerização de Complexos (MPC)	25
3.3 Método dos Precursores Poliméricos ou Método Pechini	26
3.4 Método de precipitação (CP)	26
3.5 Método Reação do Estado Sólido	26
3. Processo de Adsorção	27
4. Contaminação de efluentes por fármacos e remoção através do processo de Adsorção	29
5. Contaminação de efluentes por corantes e remoção através do processo de Adsorção	32
6. Considerações Finais	36
7. Referências	37
<b>CAPÍTULO II - POTENCIAL DE CERÂMICA AVANÇADA NA REMOÇÃO DE CORANTE E FÁRMACO EM SOLUÇÃO AQUOSA</b>	<b>53</b>
<b>Resumo</b>	<b>55</b>

<b>Abstract</b>	<b>57</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>59</b>
<b>2 Parte Experimental</b>	<b>62</b>
<b>2.1 Materiais</b>	<b>62</b>
<b>2.2 Métodos</b>	<b>63</b>
<b>2.2.1 Obtenção dos Pós de BaWO<sub>4</sub> por coprecipitação com Tratamento Hidrotérmico Convencional</b>	<b>63</b>
<b>2.3 Caracterização das Amostras Sintetizadas</b>	<b>64</b>
<b>2.3.1 Difração de Raios X (DRX)</b>	<b>64</b>
<b>2.3.2 Espectroscopia Raman</b>	<b>64</b>
<b>2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR</b>	<b>65</b>
<b>2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</b>	<b>65</b>
<b>2.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-Vis</b>	<b>65</b>
<b>2.4 Estudo de Adsorção</b>	<b>66</b>
<b>2.4.1 Dosagem do adsorvente</b>	<b>66</b>
<b>2.4.2 Estudo do pH</b>	<b>66</b>
<b>2.4.3 Estudo Cinético</b>	<b>67</b>
<b>2.4.4 Isotermas de Adsorção</b>	<b>67</b>
<b>3 Resultados e Discussão</b>	<b>69</b>
<b>3.1 Difração de raios X</b>	<b>69</b>
<b>3.2 Espectroscopia Raman</b>	<b>70</b>
<b>3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR</b>	<b>71</b>
<b>3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X</b>	<b>72</b>

3.7 Estudo de Adsorção	75
3.7.1 Dosagem do Tungstato de Bário	75
3.7.2 pH do corante e fármaco	76
3.7.3 Tempo de Equilíbrio	77
3.7.4 Isotermas de Remoção corante e fármaco	80
4 Conclusão	85
Referências	86
<b>CAPÍTULO III - AVALIAÇÃO DE TUNGSTATO DE BÁRIO (BaWO<sub>4</sub>)</b>	<b>102</b>
<b>EM ARTEMIA SALINA E VIABILIDADE CELULAR</b>	
<b>Resumo</b>	<b>104</b>
<b>Abstract</b>	<b>105</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>106</b>
<b>2 Materiais e Métodos</b>	<b>108</b>
2.1 Materiais	108
2.2 Métodos	108
<b>3 Resultados e Discussão</b>	<b>110</b>
3.1 Ensaio de Letalidade em <i>Artemia salina</i>	110
3.2 Viabilidade celular ( <i>MTT assey</i> )	111
<b>4 Conclusão</b>	<b>114</b>
Referências	115

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura do corante Rodamina B ( $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ).	<b>59</b>
<b>Figura 2:</b> Estrutura do fármaco Diclofenaco ( $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ ).	<b>60</b>
<b>Figura 3:</b> Síntese do $BaWO_4$ com tratamento hidrotérmico convencional.	<b>63</b>
<b>Figura 4:</b> Difratoograma do $BaWO_4$ com identificação dos planos (JCPDS n°43-0646).	<b>69</b>
<b>Figura 5:</b> Espectro do $BaWO_4$ obtido por Espectroscopia Raman.	<b>70</b>
<b>Figura 6:</b> Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier na faixa de 400 a $1200\text{ cm}^{-1}$ do tungstato de bário.	<b>72</b>
<b>Figura 7:</b> Micrografias do $BaWO_4$ em a) $5\text{ }\mu\text{m}$ , b) $2\text{ }\mu\text{m}$ e c) Espectro de Energia Dispersiva de raios X.	<b>73</b>
<b>Figura 8:</b> Determinação da ecotoxicidade em <i>Artemia Salina</i> para Tungstato de Bário após 24 e 48h.	<b>74</b>
<b>Figura 9:</b> Ensaio por MTT utilizando células troncos em contato com o Tungstato de Bário.	<b>76</b>
<b>Figura 10:</b> Determinação da massa do adsorvente $BaWO_4$ para adsorção do corante Rodamina B e fármaco Diclofenaco.	<b>76</b>
<b>Figura 11:</b> Avaliação da capacidade adsortiva para $BaWO_4$ em diferentes pHs de solução do corante rodamina B e fármaco diclofenaco.	<b>77</b>
<b>Figura 12:</b> Efeito do tempo de contato para $BaWO_4$ (adsorvente), com a) corante rodamina B e b) fármaco diclofenaco (adsorbato).	<b>78</b>
<b>Figura 13:</b> Curvas de Isotermas de Adsorção para corante Rodamina B e Fármaco Diclofenaco.	<b>81</b>

**Figura 14:** Determinação da ecotoxicidade em *Artemia Salina* para Tungstato de Bário após 24 e 48h. **111**

**Figura 15:** Ensaio por MTT utilizando células troncos em contato com o Tungstato de Bário. **112**

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Características da adsorção física e da adsorção química.	<b>28</b>
<b>Tabela 2.</b> Descrição dos reagentes utilizados.	<b>62</b>
<b>Tabela 3.</b> Modelos cinéticos.	<b>66</b>
<b>Tabela 4.</b> Modelos isotérmicos.	<b>67</b>
<b>Tabela 5.</b> Atribuições dos principais modos ativos Raman para cristais de BaWO <sub>4</sub> , obtidos neste trabalho.	<b>71</b>
<b>Tabela 6.</b> Resultados dos modelos matemáticos de Tempo de Contato.	<b>79</b>
<b>Tabela 7.</b> Resultados dos modelos matemáticos de Modelos Isotérmicos.	<b>82</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<b>BaWO<sub>4</sub></b>	Tungstato de Bário
<b>RhB</b>	Rodamina B
<b>q<sub>e</sub></b>	Quantidade de adsorvente
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentração de adsorvente
<b>C<sub>s</sub></b>	Concentração de adsorbato remanescente
<b>q<sub>máx</sub></b>	Quantidade máxima por grama do adsorvente
<b>C<sub>t</sub></b>	Concentração no tempo t em mg L <sup>-1</sup>
<b>q<sub>t</sub></b>	Quantidade adsorvida do corante e fármaco no equilíbrio em mg g <sup>-1</sup>
<b>V</b>	Volume da solução do corante e fármaco em L
<b>m</b>	Massa do adsorvente em g
<b>K<sub>1</sub></b>	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem
<b>K<sub>2</sub></b>	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>UV-Vis</b>	Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta/visível
<b>λ</b>	Comprimento de onda em nm
<b>EDS</b>	Espectroscopia por Dispersão de Energia

## RESUMO

O aumento da população mundial tem ocasionado demanda de bens de consumo tem impulsionado o setor industrial, o qual representa uma das principais parcelas da economia brasileira. O uso expressivo de corantes sintéticos e fármacos para os mais diversos fins, tem gerado grandes volumes de efluentes contaminados por esses compostos orgânicos. A problemática do despejo incorreto de efluentes carregados de corantes nos corpos d'água vai além do aspecto estético uma vez que também afeta o desenvolvimento da vida aquática. A presença de corantes nas águas acomete a penetração da luz solar, promovendo um retardamento no processo de fotossíntese. Além disso, certas classes de corantes e fármacos, juntamente com seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênico. Portanto, este trabalho tem como objetivo a formação e estudos de propriedades do tungstato de bário ( $BaWO_4$ ) e, determinar a capacidade de remoção do corante rodamina B e fármaco diclofenaco em meio aquoso. Foram realizadas análises de caracterizações de materiais na parte química e morfológica juntamente com Testes de remoções do corante rodamina B e fármaco diclofenaco. O difratograma de DRX e espectro Raman indicaram que este material apresenta estrutura cristalina tetragonal sem a presença de impurezas. Na Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier apresentou a presença de apenas dois modos ativos. Na análise de elementos químicos presentes no material observou-se a presença dos reagentes matéria prima, tais como, bário, tungstênio e oxigênio. Nas isotérmicas, observa-se que ocorre influencia pela temperatura, visto que em 298 K ocorre maior capacidade de adsorção se comparado com as demais temperaturas. Em cerca de 30 minutos ocorreu o equilíbrio máximo de capacidade adsorptiva juntamente no pH 2,0 para o corante Rodamina B. Já para o fármaco o pH 4.0 juntamente com massa de 10 mg ocorreu a melhor capacidade de sorção com equilíbrio dinâmico em 1 minuto. Ao analisar os modelos cinéticos observou-se que o melhor ajuste

ocorreu no modelo de Freundlich. Portanto, o tungstato de bário pode ser considerado para aplicação na remoção de poluentes em meio aquoso.

**Palavras-Chaves:** BaWO<sub>4</sub>, remoção, rodamina B, diclofenaco.

## ABSTRACT

The increase in the world population has caused demand for consumer goods has boosted the industrial sector, which represents one of the main parts of the Brazilian economy. The expressive use of synthetic dyes and drugs for the most diverse purposes has generated large volumes of effluents contaminated by these organic compounds. The problem of incorrectly dumping dye-laden effluents into water bodies goes beyond the aesthetic aspect as it also affects the development of aquatic life. The presence of dyes in water affects the penetration of sunlight, promoting a delay in the photosynthesis process. In addition, certain classes of dyes and drugs, along with their by-products, may be carcinogenic and/or mutagenic. Therefore, this work aims to the formation and studies of properties of the barium tungstate ( $\text{BaWO}_4$ ) and determine the ability to remove rhodamine B dye and diclofenac drug in aqueous medium. Material characterization analyzes were carried out in the chemical and morphological part together with Rhodamine B dye removal tests and diclofenac drug. The XRD diffractogram and Raman spectrum indicated that this material has a tetragonal crystalline structure without the presence of impurities. Fourier Transform Infrared Spectroscopy showed the presence of only two active modes. In the analysis of chemical elements present in the material, the presence of raw material reagents, such as barium, tungsten and oxygen, was observed. In isotherms, it is observed that the influence of temperature occurs, since at 298 K there is greater adsorption capacity compared to other temperatures. In about 30 minutes, the maximum equilibrium of adsorptive capacity occurred together with pH 2.0 for the Rhodamine B dye. For the drug pH 4.0 together with a mass of 10 mg, the best sorption capacity with dynamic equilibrium occurred in 1 minute. When analyzing the kinetic models, it was observed that the best fit occurred in the Freundlich model. Therefore, barium tungstate can be considered for application in the removal of pollutants in aqueous media.

**Key-words:** BaWO<sub>4</sub>, Removal, Rhodamine B, Diclofenac.

## 1 APRESENTAÇÃO

Esse trabalho está dividido em três capítulos, que compreendem a fundamentação teórica, síntese e aplicação do material em estudo.

Inicialmente, no primeiro capítulo, é abordado a importância dos tungstatos e utilização dos materiais cerâmicos na adsorção de poluentes na forma de revisão bibliográfica, demonstrando métodos de sínteses e avaliações sobre o processo de adsorção.

Em seguida, no capítulo dois, destaca-se a a formação, estudos de propriedades e aplicação do tungstato de bário. O terceiro capítulo, relata a avaliação do tungstato de bário em *Artemia Salina* e viabilidade celular.

Como conclusão, será abordado os resultados oriundos através dos objetivos definidos no projeto. Identifica-se que o material em questão pode ser utilizado como adsorvente de corante Rodamina B e Fármaco Diclofenaco.

---

**CAPÍTULO 1: IMPORTÂNCIA DOS TUNGSTATOS E UTILIZAÇÃO DOS  
MATERIAIS CERÂMICOS NA ADSORÇÃO DE POLUENTES – REVISÃO DA  
LITERATURA**

---

**IMPORTÂNCIA DOS TUNGSTATOS E UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS  
ADSORTIVOS DE CORANTES E FÁRMACOS – REVISÃO DA LITERATURA**

*Valdivânia Albuquerque do Nascimento<sup>1\*</sup>, Maria Rita de Moraes Chaves Santos<sup>2</sup>, José Milton  
Elias de Matos<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade  
Federal do Piauí*

*<sup>2</sup> Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV), Universidade Federal do  
Piauí*

*\*val.albuquerque@hotmail.com*

## RESUMO

Esse estudo apresenta revisão da literatura sobre a importância dos tungstatos, métodos de sínteses, aplicação em adsorção e processos adsorptivos de fármacos e corante, explanando os métodos de obtenção dos tungstatos, propriedades e utilização de materiais cerâmicos na remoção de poluentes. A interação entre óxidos de metais de transição é um parâmetro importante no processo de preparação do catalisador. A adsorção de equilíbrio fornece informações sobre a maneira pela qual o tungstato interage com o suporte. Infelizmente, a maioria dos estudos de adsorção são baseados em modelagem pura em vez de caracterização química ou espectroscópica. Porém, alguns estudos são realizados na tentativa de explicar a adsorção usando modelos químicos em combinação com caracterizações.

**Palavras-Chaves:** Tungstato. Ciência. Aplicação. Adsorção.

## **ABSTRACT**

This study presents a literature review on the importance of tungstates, synthesis methods, application in adsorption and adsorption processes of drugs and dye, explaining the methods of obtaining tungstates, properties and application of ceramic materials in the adsorption of pollutants. The interaction between transition metal oxides is an important parameter in the catalyst preparation process. Equilibrium adsorption provides information about the way in which the tungstate interacts with the support. Unfortunately, most adsorption studies are based on pure modeling rather than chemical or spectroscopic characterization. However, some studies are carried out in an attempt to explain adsorption using chemical models in combination with characterizations.

**Key-words:** Tungstate. Science. Application. Adsorption.

## 1. INTRODUÇÃO

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

No método hidrotérmico, utilizando elevação de pressão no processo (Nadimpalli, 2018), a formação estrutural tende a ocorrer em temperaturas em cerca de 100-200°C, podendo haver controle morfológico (Mehraz, et al. 2019), tem destaque devido a facilidade do controle total do processo que resulta em uma definida morfologia do material obtido em tamanho das partículas e elevado grau de pureza (Wang, et al. 2010). Neste sentido diferentes morfologias, já foram obtidos com este método para diversos óxidos, tais como, nanobastões, nanofitas, nanofibra e nanotubos (Ma, et al. 2014; Li, et al. 2017; Patel, *et al.* 2015; Varlec, et al. 2016) micro/nanoesferas de óxido de molibdênio (Wang, *et al.* 2010).

A adsorção pode ser definida como a deposição de espécies na superfície (Derylo-Marczewska, et al. 2019). As espécies moleculares que são adsorvidas na superfície são conhecidas como adsorbato e a superfície na qual ocorre a adsorção é conhecida como adsorvente. Exemplos comuns de adsorventes são argila, sílica gel, etc (Lima, et al. 2019). Esta técnica tem recebido grande atenção utilizando óxido de metais para remoção de poluentes

orgânicos, bem como tratamentos de águas residuais, além de utilização de luz solar como fonte de energia, devido ao seu custo baixo, alta fotoestabilidade e propriedades optoeletrônicas úteis (Leng, et al. 2015). Chithambararaj et al. (2013) relatam que este processo simples tem uma alta eficiência, além de baixo custo.

## **2 MÉTODOS DE SÍNTESES**

As metodologias de produção de novos materiais (cerâmicos, metais e polímeros) está frequentemente em modificação/aperfeiçoamento, onde o principal objetivo é agregar características estruturais, químicas, físicas e morfológicas para uma melhor aplicação industrial dos mesmos. Em relação a produção de materiais cerâmicos na forma de pós, necessita-se a minimização e tamanho dos defeitos estruturais, vez que a presença de porosidade muitas vezes acarreta no desempenho do pó cerâmico (Q. Zhou et al., 2020).

Métodos de sínteses como, síntese hidrotermal convencional, método Czochralski (CZ), método dos precursores poliméricos, método reação do estado sólido (mistura de óxidos), método Sol Gel e método de síntese Pechini convencional vem sendo utilizados para o processamento de materiais cerâmicos (Jun et al., 2020).

### **2.1 MÉTODO DE SÍNTESE HIDROTERMAL CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR MICROONDAS**

O método hidrotérmico refere-se ao uso de uma solução aquosa como um sistema de reação em um recipiente de reação fechado, com o objetivo de obter um ambiente de reação de aumento de temperatura e pressão, podendo assim aquecer o sistema de reação e pressurizando-o (ou a pressão de vapor gerado por ele mesmo) (Borgohain et al., 2020).

O processo dissolve e recristaliza uma substância que é pouco solúvel ou insolúvel em condições normais. Devido a ampla aplicação e crescente importância do método hidrotérmico, ele foi consideravelmente aprimorado durante o desenvolvimento contínuo. Por exemplo, o uso de microondas, mistura mecânica e campos elétricos podem ser usados para proporcionar uma melhor cinética de reação (Yang & Park, 2019).

## **2.2 MÉTODO CZOCHRALSKI (CZ)**

O processo Czochralski (CZ) é caracterizado por ser o método mais importante para a produção de substratos cristalinos comerciais usados na fabricação de circuitos eletrônicos e dispositivos optoeletrônicos. Os materiais predominantes produzidos pelo crescimento CZ são silício e germânio, e crescimento similar de sistemas são aplicados em materiais óxidos (Kharrazi et al., 2020).

Além disso, a variante conhecida como o método de Czochralski encapsulado líquido (LEC) é usado para crescer arseneto de gálio e outros compostos. Normalmente o material é inserido em um cadinho e cercado por um aquecedor de resistência de grafite ou uma bobina de indução com um susceptor de grafite que atua como fonte de calor (Derby et al., 1987; Karri et al., 2020).

## **2.3 MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO DE COMPLEXOS (MPC)**

O Método de Polimerização Complexa (CPM) é baseado no método Pechini e oferece a possibilidade de preparar complexos de boa homogeneidade em escala molecular e controle estequiométrico (dos Reis et al., 2020).

As temperaturas requeridas para o CPM são inferiores às dos métodos convencionais, como nas reações entre materiais no estado sólido ou decomposições (Gomes et al., 2015; Bensalah et al., 2020).

## **2.4 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS OU MÉTODO PECHINI**

O Método Pechini é conhecido e usado para a síntese de materiais homogêneos de óxidos metálicos multicomponentes. Este método inclui um processo combinado de formação de complexo metálico e polimerização in situ de orgânicos. A imobilização de complexos metálicos em tais redes rígidas de polímero orgânico reduz a segregação de íons metálicos particulares, garantindo homogeneidade composicional (Lin et al., 2007; H. Chen et al., 2020).

## **2.5 MÉTODO SOL GEL**

O processo sol-gel envolve basicamente a síntese de uma rede inorgânica e/ou orgânica por uma reação química em solução a baixas temperaturas (geralmente ambiente) seguida pela transição da solução para o sol coloidal e para a forma de gel multifásico (Lin et al., 2007. Wang et al., 2019).

## **2.6 MÉTODO REAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO**

Para que a reação no estado sólido ocorra, os reagentes devem ser vigorosamente misturados pela aplicação de energia mecânica externa. Portanto, a reação no estado sólido pode ser chamada de mecanoquímica (Pan et al., 2020).

Esse método tem sido usado principalmente para sólidos inorgânicos (por exemplo, para ligas, interações de metais macios com cerâmica, ativação de minerais para catálise, etc.). as reações no estado sólido são atrativas não só pela simplicidade do procedimento, mas também sobretudo do ponto de vista da proteção do ambiente, porque não há necessidade da utilização de solventes orgânicos nocivos (Komatsu et al., 2005; F. Chen et al., 2019).

### **3 PROCESSO DE ADSORÇÃO**

A conservação do meio ambiente é um tema preocupante e que tem aumentado na atualidade, além da fiscalização e rigorosidade das legislações que regem a eliminação de materiais poluentes e metais pesados em meio aquoso, com isso a ciência tem valorizado a busca por novos métodos e tecnologias para a remoção de poluentes em líquidos oriundos das indústrias e que proporcione a lipidez do mesmo. Os compostos poluentes podem ser encontrados em diversas indústrias, como por exemplo, têxtil, farmacêutica, galvanoplastia, papel, produtos eletrônicos e principalmente em indústrias que contêm processos químicos no seu setor produtivo (Yuan et al., 2022).

Diversos são os tipos de tratamentos destes líquidos contaminados, tais como, filtração através de membranas/osmose, troca iônica, precipitação, oxidação/redução, fotocatalise, adsorção, etc. Possuindo assim, desvantagens e vantagens em cada método escolhido de acordo com a necessidade e recursos financeiros. Porém, a literatura demonstra que o método de adsorção oferece mecanismos eficazes para o tratamento deste líquido contaminado, demonstrando resultados dentro de limites estabelecidos pela resolução nº 357 do CONAMA para a concentração do efluente poluído eliminado em meio aquoso (Kumari et al., 2021).

Desta maneira, adsorção pode ser uma das técnicas efetivas na limpeza de águas residuais, podendo ser utilizada já em meio industrial para diminuir o quantitativo de elementos químicos prejudiciais ao ambiente tanto no efluente quanto para os seres vivos (Kinoshita et al., 2021). Contudo, observa-se a utilização do processo de adsorção na purificação de gases e metodologia de identificação de fluidos que possuem dificuldade em separação através de outras técnicas.

Então, o mecanismo utilizado na técnica de adsorção é superficial, onde o poluente na forma de soluto é removido desta fase e aderido a superfície do material. O material que será adsorvido é identificado como adsorbato, já o material que irá proporcionar a remoção é

identificado como adsorvente (Kuzniarska-Biernacka et al., 2021). O processo é regido através de forças envolvidas no sistema, podendo ser chamada de adsorção física e adsorção química. Normalmente, no processo adsorativo do tipo físico, os elementos poluentes são aderidos na superfície do material adsorvente através de forças de Van der Waals, forças caracterizadas por serem fracas, podendo assim, possuir a formação de multicamadas (Tsai & Horng, 2021).

Em relação ao processo adsorativo do tipo químico, ocorre a formação de apenas uma camada de elementos poluentes na superfície do material adsorvente, normalmente essa interação tende a ocorrer por ligações químicas (El-Sayed et al., 2020). A Tabela 1 ilustra as principais diferenças de cada tipo de adsorção.

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

Adsorção Física	Adsorção Química
Temperatura baixa	Temperatura elevada
Aderencia de uma ou várias camadas na superfície do material	Aderência de uma camada na superfície do material
Alta velocidade e pode ser reversível	Baixa velocidade e não pode ser reversível

Fonte: Adaptado de Ziyaadini & Ghashang (2020).

O material adsorvente utilizado com frequência é o carvão ativado, principalmente devido sua elevada área superficial (Farias et al., 2020). Pode ser utilizado no processo adsorativo de elementos químicos orgânicos e inorgânicos que possui elevado peso molecular. A eficiência de remoção de um elemento poluente por material adsorvente pode ser melhorada a partir de:

- a) Peso molecular alto;
- b) Presença de grupos funcionais, contendo duplas ligações, por exemplo;
- c) Molécula com polaridade elevada.

O método para escolher qual material adsorvente utilizar no processo deve incluir características da área superficial, além do adsorvente e adsorvato que serão utilizados no processo, além das possíveis interações químicas que poderá ocorrer entre o material sólido e poluente na forma líquida (Suh et al., 2019).

Os materiais porosos com elevada area superficial costumam terem melhores resultados em nível de aplicação em adsorção e conseqüentemente são optados para serem utilizados no meio industrial. Carvão ativado, alumina ativada, zeólitas, sílica entre outros são materiais adsorventes com aplicações são encontradas na literatura. (Munasir et al., 2020).

#### **4 CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES POR FÁRMACOS E REMOÇÃO ATRAVÉS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO**

Materiais na forma de substâncias químicas, sendo inorgânica ou orgânica, os fármacos normalmente são fabricados com o objetivo de realizar eficácia biológica específica (Alengebawy et al., 2021). Por serem considerados compostos ativos biologicamente, eles entram em contato com o organismo vivo de maneira intravenosa ou oral, o método utilizado dependerá do composto e da necessidade do paciente (Ren et al., 2021).

Normalmente, os fármacos são decompostos pelos rins ou fígado através de reações químicas do elemento, tais como, educação, hidroxilação, epoxidação e hidrólise, ocorrendo transformação nos grupos funcionais presente. Após esta etapa, ocorre a formação de agregados através da união de molécula endógenas polares ao fármaco ou surgimento de metabolitos oriundos da etapa inicial de metabolização. Parte da droga não utilizada e seus subprodutos são em seguida eliminados pela transpiração, urina ou fezes. Em seguida, os produtos finais chegam ao sistema de esgoto e possivelmente nas estações de tratamento de efluentes (Catauro et al., 2020).

Nas estações de tratamento de efluentes (ETEs) ocorre a eliminação dos materiais sólidos suspensos, a baixa utilização biológica de elementos como o oxigênio e de microorganismos patogênicos que possam estar presentes. O processo que visa atender às leis ambientais vigentes em cada país costuma ocorrer através de processos primários, secundários e terciários (Lin et al., 2021).

Porém, devido ao acréscimo de indústrias e população, no meio ambiente ocorre a presença de diversas substâncias químicas nocivas e prejudiciais aos seres vivos, devido principalmente ao fato de os métodos de tratamentos utilizados nas ETESs não serem capazes de remover integralmente esses poluentes, seja na forma de fármaco, corante, agrotóxico e outros microcontaminantes de seus efluentes (He et al., 2019) e, observa-se que com o advento da tecnologia de identificação, esses elementos estão cada vez mais sendo encontrados nos meios aquosos de ETEs e fluviais, em percentual de concentrações na faixa de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$  (K. Singh et al., 2019).

Apesar de todas as vias de eliminação de drogas ao ambiente não serem integralmente conhecidas, Bhattacharya et al. (2020), descrevem que nas ETEs são parcialmente encontrados esses materiais, sendo responsável por parte da eliminação ineficiente nos efluentes. Essa característica também é descrita por Carrillo-Abad et al. (2020) que pesquisaram diferentes caminhos de entrada de fármacos no meio aquoso na Inglaterra, identificando que, a maioria dos produtos tendem a acessar o sistema de esgoto através da remoção via vaso sanitário ou ou pias.

O nível de advertência dos fármacos estão atrelados a sua longa permanência no ambiente, devido a fortes ligações químicas e dificuldade de degradação, através da falta de controle político relacionado aos índices toxicológicos e ambientais, observa-se que o surgimento das substâncias emergentes é elevado, estando presente produtos químicos processados e elementos orgânicos endógenos e exógenos (Fan et al., 2020).

Os fármacos que estão presentes nessa descrição e encontram-se eliminados no ambiente, normalmente causam elevação na toxicidade do meio aquoso, genotoxicidade e variação endócrina em animais selvagens que podem utilizar como fonte de hidratação ou alimentação esse sistema, também costumam propiciar a formação de bactérias patogênicas resistentes (Khataee et al., 2020). Nos seres vivos, os efeitos adversos não são completamente identificados, apesar de diversos estudos demonstrarem uma interação nociva entre hormônios presentes no meio ambiente com variações no sistema endócrino, além de cânceres distintos (Viegas et al., 2020).

Devido essa preocupação, a identificação e busca rigorosa pelo material com propriedade adsorvente é a primeira etapa necessária a ser realizada quando necessita-se de método adsorvente eficiente (H. Wu et al., 2019). Características presentes no material devem ser avaliadas, tais como, seletividade, propriedade mecânica, elevada área superficial (somatório da parte externa com área de porosidade), possuir capacidade de regeneração, tempo de vida útil funcional e custo baixo (Pellegrino et al., 2019). Com isso, materiais naturais, resíduos de processamento ou novos materiais fabricados poder ser usados para esta aplicação e já encontram-se disponíveis em diferentes tipos e geometrias. Entretanto, os materiais mais aplicados são na forma de grãos ou pós, com diâmetro em cerca de 50  $\mu\text{m}$  a 12 mm (Sisco et al., 2019).

Na maioria dos materiais utilizados como adsorventes é possível observar uma estrutura porosa complexa, com poros de tamanho e forma variados. Com isso, materiais que apresentam grandes áreas superficiais apresentarão melhores resultados. Observa-se, porém, que, quando o material apresenta grande área superficial distribuída em um volume limitado, os resultados podem ser afetados devido à presença de poros pequenos (Ganiyu et al., 2019).

O primeiro material utilizado como material adsorvente é o carvão ativado, oriundo de carbonáceos que passaram por decomposição térmica e posterior ativação com dióxido de

carbono ou vapor. O fato da sua morfologia estrutural e natureza química poderem serem alteradas por processamentos incluindo a presença de aditivos acaba resultando na presença de um sistema poroso com tamanho baixo, além de proporcionar uma melhor seletividade para o material em questão (Lai et al., 2019). Normalmente são organofílicos e hidrofóbicos, costumam serem encontrados comercialmente em formas granulares ou em pó (Eyni et al., 2019).

Através da desidratação parcial de um composto coloidal poliméricos surge a sílica em gel, o processo ocorre através de reação de materiais ácidos com soluções de silicato de sódio. Portanto, origina um material na forma granular, com elevada dureza e morfologia com elevada porosidade (Costa et al., 2020). No meio comercial, a sílica em gel está presente com diversas porosidades, podendo haver processo de regeneração, através do aumento de temperatura em um ambiente com vácuo (Hosseini et al., 2020; Mushtaq et al., 2019).

Já os materiais adsorventes na forma de argila são provenientes da natureza, possuem aspecto terroso e granulometria fina (Labiadh & Kamali, 2019). As argilas podem ser definidas como compostos de aluminossilicatos, apresentando-se em formas lamelares e heterogênea com camadas tetraédricas e octaédricas de sílica e alumínio, respectivamente. Uma característica viável para a utilização destes materiais na aplicação de adsorção é o baixo custo, proporcionando elevadas capacidades de remoção de contaminantes no meio (Dutta & Rana, 2019).

## **5 CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES POR CORANTES E REMOÇÃO ATRAVÉS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO**

A utilização de materiais contendo cores, como pigmentos e corantes é frequente no processamento industrial com o objetivo de proporcionar coloração ao produto que será comercializado, porém muitos usuários/consumidores não conhecem a composição química

que esses materiais possuem. Presentes principalmente nas indústrias automotivas, construção civil, processamento polimérico, os pigmentos na forma de aditivos são usados para promover cor de tintas, vernizes e plásticos largamente comercializados. Portanto, em relação a elementos químicos possuem substâncias inorgânicas e orgânicas, mas tendem a serem diferentes dos materiais do tipo corante, pois normalmente são insolúveis em água (Feng et al., 2021).

Em diversos setores na indústria, os corantes são usados, na parte alimentícia com a intenção de proporcionar coloração em molhos, biscoitos, sorvetes, alimentos em geral; na indústria de produção têxtil, para tingir fibras e tecidos; na indústria farmacêutica, podendo promover variação de cor em produtos de higiene pessoal, perfumes e cosméticos (Yasui et al., 2019).

Contudo, observa-se que o seguimento industrial na produção têxtil gera elevadas proporções de meio aquoso gerando contaminação, devido a características toxicológicas que esse material possui em contato com o sistema. Os processos que mais possuem produção de contaminantes na forma de corante têxtil são tinturaria e lavagem, pois tendem a produzir cerca de 45 a 65 litros de solução por quilograma de têxtil fabricado (Teimouri et al., 2019).

Na indústria têxtil, durante o processo de tingimento, aproximadamente 20% do corante utilizado não é aderido à fibra, portanto, o meio aquoso no seguimento industrial apresentam uma coloração elevada advinda desta etapa (Nikjoo et al., 2019). Normalmente os corantes são visíveis a olho nu em proporções baixas, cerca de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ . O meio aquoso têxtil da indústria costuma possuir concentrações que variam de 10 a  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ , podendo sofrer alterações a partir de qual corante e fibra está sendo usado (Rajendaran et al., 2019). Na água a presença de corantes acaba reduzindo a entrada de luz, alterando o processo de fotossíntese da flora presente no sistema, podendo também causar modificações visuais e organoléptico (Nolasco et al., 2019).

Reações adversas ocasionadas pela interação dos corantes com os seres humanos podem ser descritas como irritação no tecido epitelial, vias aéreas e, se em contato com fluidos através da ingestão podem acarretar na formação de substâncias com características tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas. Pesquisas já relatam incidência de casos de câncer presentes em colaboradores de indústrias de corantes, presente nos rins, fígado e bexiga (Sun et al., 2020).

Por possuírem moléculas estruturais aromáticas e complexas, os corantes podem ser classificados como elementos orgânicos estáveis termicamente e quimicamente, o que gera dificuldade na degradação por materiais químicos oxidantes, radiação eletromagnética, térmica e quebra de estrutura por ação de microrganismos (C. Xu et al., 2020). Caso seja usados essas técnicas para propor a remoção de corantes, pode ocorrer a geração de espécies químicas incolores, porém possuem grau de toxicidade elevado se comparado com o inicial, além de ser necessário tratamento posterior para remover o precursor (Tshikovhi et al., 2020).

Com isso, observa-se que técnicas eficientes para propor a remoção de poluentes em meio aquoso contaminados são: adsorção (Awad et al., 2019), fotocatalise (Zdarta et al., 2019), coagulação e floculação (Garba et al., 2020), ozonização (Khanzada et al., 2020), decomposição por oxidação pelo processo Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ ) (H. Liu et al., 2019).

Os elementos presentes nos corantes possuem capacidade de agregarem em meio aquoso (Yang & Wang, 2019). Os corantes começam a criação de dímeros já em concentrações baixas (Buruga et al., 2019).

Após a inicialização, decorre o agregamento dos elementos, principalmente pela presença de ligações de hidrogênio que se encontram entre as moléculas e causa inversão, presente no corante quando ainda estão apenas como monômeros (Awad et al., 2019).

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Os tungstos através dos diversos métodos de sínteses podem ser considerados materiais cerâmicos avançados com múltiplas aplicações. Entre os materiais adsorventes mais utilizados comercialmente, destacam-se o carvão ativado, as zeólitas, sílica-gel, alumina e argilominerais.

## REFERÊNCIAS

Abdelaal, H. M., Tawfik, A., & Shaikjee, A. (2020). A simple approach to synthesis uniform 3D hollow yttrium oxide spheres using a hydrothermal scheme. *Materials Chemistry and Physics*, 242(December 2019), 122530. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122530>

Alengebawy, A., Jin, K., Ran, Y., Peng, J., Zhang, X., & Ai, P. (2021). Advanced pre-treatment of stripped biogas slurry by polyaluminum chloride coagulation and biochar adsorption coupled with ceramic membrane filtration. *Chemosphere*, 267(1), 129197. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129197>

Anjum, H., Johari, K., Gnanasundaram, N., Ganesapillai, M., Arunagiri, A., Regupathi, I., & Thanabalan, M. (2019). A review on adsorptive removal of oil pollutants (BTEX) from wastewater using carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 1005–1025. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.105>

Awad, A. M., Jalab, R., Benamor, A., Nasser, M. S., Ba-Abbad, M. M., El-Naas, M., & Mohammad, A. W. (2020). Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview. *Journal of Molecular Liquids*, 301, 112335. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112335>

Bensalah, H., Younssi, S. A., Ouammou, M., Gurlo, A., & Bekheet, M. F. (2020). Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103807. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103807>

Bhattacharya, P., Mukherjee, D., Deb, N., Swarnakar, S., & Banerjee, S. (2020). Application of green synthesized ZnO nanoparticle coated ceramic ultrafiltration membrane for remediation

of pharmaceutical components from synthetic water: Reusability assay of treated water on seed germination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103803. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103803>

Bodziony, T., & Kaczmarek, S. M. (2020). Structural analysis of the bawo4 crystal doped with ce and codoped with na ions based on g-shift parameters. *Crystals*, 10(9), 1–10. <https://doi.org/10.3390/cryst10090789>

Borgohain, X., Boruah, A., Sarma, G. K., & Rashid, M. H. (2020). Rapid and extremely high adsorption performance of porous MgO nanostructures for fluoride removal from water. *Journal of Molecular Liquids*, 305, 112799. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112799>

Buruga, K., Song, H., Shang, J., Bolan, N., Jagannathan, T. K., & Kim, K. H. (2019). A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water. *Journal of Hazardous Materials*, 379(March). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.067>

Carrillo-Abad, J., Mora-Gómez, J., García-Gabaldón, M., Ortega, E., Mestre, S., & Pérez-Herranz, V. (2020). Effect of the CuO addition on a Sb-doped SnO<sub>2</sub> ceramic electrode applied to the removal of Norfloxacin in chloride media by electro-oxidation. *Chemosphere*, 249. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126178>

Catauro, M., Barrino, F., Dal Poggetto, G., Milazzo, M., Blanco, I., & Vecchio Cipriotti, S. (2020). Structure, drug absorption, bioactive and antibacterial properties of sol-gel SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> materials. *Ceramics International*, 46(18), 29459–29465. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.167>

Chandra Joshi, N., & Singh, A. (2020). Adsorptive performances and characterisations of biologically synthesised zinc oxide based nanosorbent (ZOBN). *Groundwater for Sustainable Development*, 10, 100325. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100325>

Chauhan, P. K., Sujith, R., Parameshwaran, R., & Prasad, A. V. S. S. (2019). Role of polysiloxanes in the synthesis of aligned porous silicon oxycarbide ceramics. *Ceramics International*, 45(7), 8150–8156. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.116>

Chen, F., Shahabadi, S. I. S., Zhou, D., Liu, W., Kong, J., Xu, J., & Lu, X. (2019). Facile preparation of cross-linked lignin for efficient adsorption of dyes and heavy metal ions. *Reactive and Functional Polymers*, 143(October 2018), 104336. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104336>

Chen, H., Motuzas, J., Martens, W., & Diniz da Costa, J. C. (2020). Improved dark ambient degradation of organic pollutants by cerium strontium cobalt perovskite. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 90(December), 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.11.013>

Chen, Y., Zhang, P., Zhou, Y., & Yan, F. (2020). The role of WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> on surface passivation for Q235 carbon steel in tungstate solution. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 67(5), 483–489. <https://doi.org/10.1108/ACMM-01-2020-2254>

Chernysheva, M. G., Popov, A. G., Tashlitsky, V. N., & Badun, G. A. (2019). Cationic surfactant coating nanodiamonds: Adsorption and peculiarities. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 565(November 2018), 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.057>

Costa, J. A. S., de Jesus, R. A., Santos, D. O., Mano, J. F., Romão, L. P. C., & Paranhos, C. M. (2020). Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 291(September 2019), 109698. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109698>

De Araujo Scharnberg, A. R., Loreto, A. C. De, Wermuth, T. B., Alves, A. K., Arcaro, S., Santos, P. A. M. Dos, & Rodriguez, A. D. A. L. (2020). Porous ceramic supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity for Rhodamine B degradation. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 59(6), 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.12.001>

Derby, J. J., Atherton, L. J., Thomas, P. D., & Brown, R. A. (1987). Finite-element methods for analysis of the dynamics and control of Czochralski crystal growth. *Journal of Scientific Computing*, 2(4), 297-343.

dos Reis, G. S., Thue, P. S., Cazacliu, B. G., Lima, E. C., Sampaio, C. H., Quattrone, M., Ovsyannikova, E., Kruse, A., & Dotto, G. L. (2020). Effect of concrete carbonation on phosphate removal through adsorption process and its potential application as fertilizer. *Journal of Cleaner Production*, 256, 120416. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120416>

Dutta, K., & Rana, D. (2019). Polythiophenes: An emerging class of promising water purifying materials. *European Polymer Journal*, 116(December 2018), 370–385. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.033>

El-Sayed, E. M., Hamad, H. A., & Ali, R. M. (2020). Journey from ceramic waste to highly efficient toxic dye adsorption from aqueous solutions via one-pot synthesis of CaSO<sub>4</sub> rod-shape with silica. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 16051–16063. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.11.037>

Eyni, H., Tahermansouri, H., Kiani, F., & Jahangiri, M. (2019). Kinetics, equilibrium and isotherms of Pb<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions on carbon nanotubes functionalized with 3-amino-5a,10a-dihydroxybenzo[b] indeno [2,1-d]furan-10-one. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, 34(6), 512–523. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(19\)60027-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60027-2)

Fan, Y., Zhou, Y., Feng, Y., Wang, P., Li, X., & Shih, K. (2020). Fabrication of reactive flat-sheet ceramic membranes for oxidative degradation of ofloxacin by peroxymonosulfate. *Journal of Membrane Science*, 611(June), 118302. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118302>

Farias, R. M. D. C., Mota, M. F., Severo, L. L., Medeiros, E. S. De, Klamczynski, A. P., Avena-Bustillos, R. D. J., Santana, L. N. D. L., Neves, G. D. A., Glenn, G. M., & Menezes, R. R. (2020). Green synthesis of porous N-Carbon/Silica nanofibers by solution blow spinning and evaluation of their efficiency in dye adsorption. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 3038–3046. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.034>

Feng, Y., Zhuang, Z., Zeng, Q., & Liu, D. (2021). Porous Ceramic-Based Metal-Organic Framework DBPC@ZIF-67 for the Efficient Removal of Congo Red from an Aqueous Solution. *Crystal Growth and Design*, 21(9), 5172–5182. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00529>

Ganiyu, S. O., Oturan, N., Raffy, S., Cretin, M., Causserand, C., & Oturan, M. A. (2019). Efficiency of plasma elaborated sub-stoichiometric titanium oxide (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) ceramic electrode for advanced electrochemical degradation of paracetamol in different electrolyte media. *Separation and Purification Technology*, 208(April 2018), 142–152. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.076>

Garba, Z. N., Zhou, W., Zhang, M., & Yuan, Z. (2020). A review on the preparation, characterization and potential application of perovskites as adsorbents for wastewater treatment. *Chemosphere*, *244*, 125474. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125474>

Gomes, Y. F., Medeiros, P. N., Bomio, M. R. D., Santos, I. M. G. D., Paskocimas, C. A., Nascimento, R. M. D., & Motta, F. V. D. (2015). Optimizing the synthesis of cobalt aluminate pigment using fractional factorial design. *Ceramics International*, *41*(1), 699-706.

Gulen, B., Bugdayci, M., Turan, A., & Demircivi, P. (2020). Determination of adsorption characteristics of monolayer titanium carbide with fluoroquinolone pollutants in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, *304*, 112643. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112643>

He, X., Liu, Y., Tan, Y., Grover, L. M., Song, J., Duan, S., Zhao, D., & Tan, X. (2019). Rubidium-containing mesoporous bioactive glass scaffolds support angiogenesis, osteogenesis and antibacterial activity. *Materials Science and Engineering C*, *105*(September), 110155. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110155>

Hosseini, S., Moghaddas, H., Masoudi Soltani, S., & Kheawhom, S. (2020). Technological Applications of Honeycomb Monoliths in Environmental Processes: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, *133*, 286–300. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.11.020>

Hou, D., Zhang, Q., Wang, M., Zhang, J., Wang, P., & Ge, Y. (2019). Molecular dynamics study on water and ions on the surface of graphene oxide sheet: Effects of functional groups. *Computational Materials Science*, *167*(April), 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.05.038>

Huang, Z., Kuang, J., Zhu, L., Yuan, W., & Zou, Z. (2021). Effect of ultrasonication on the separation kinetics of scheelite and calcite. *Minerals Engineering*, 163(December 2020), 106762. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106762>

Jing, W., Zhou, Y., Wang, J., Zhu, Y., Lv, Y., Bi, W., & Chen, D. D. Y. (2020). Sorbent and solvent co-enhanced direct analysis in real time-mass spectrometry for high-throughput determination of trace pollutants in water. *Talanta*, 208(September 2019), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120378>

Jun, B. M., Park, C. M., Heo, J., & Yoon, Y. (2020). Adsorption of Ba<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene in model fracking wastewater. *Journal of Environmental Management*, 256(September 2019), 109940. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109940>

Karri, R. R., Sahu, J. N., & Meikap, B. C. (2020). Improving efficacy of Cr (VI) adsorption process on sustainable adsorbent derived from waste biomass (sugarcane bagasse) with help of ant colony optimization. *Industrial Crops and Products*, 143(June 2019), 111927. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111927>

Khazada, N. K., Farid, M. U., Kharraz, J. A., Choi, J., Tang, C. Y., Nghiem, L. D., Jang, A., & An, A. K. (2020). Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: A review. *Journal of Membrane Science*, 598, 117672. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117672>

Kharrazi, S. M., Mirghaffari, N., Dastgerdi, M. M., & Soleimani, M. (2020). A novel post-modification of powdered activated carbon prepared from lignocellulosic waste through thermal tension treatment to enhance the porosity and heavy metals adsorption. *Powder Technology*, 366, 358–368. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.01.065>

Khataee, A., Farshchi, M. E., Fathinia, M., & Aghdasinia, H. (2020). Photocatalytic ozonation process for degradation of an anthelmintic drug using ceramic coated TiO<sub>2</sub> NPs: CFD simulation coupling with kinetic mechanisms. *Process Safety and Environmental Protection*, *141*, 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.012>

Kinoshita, H., Sasaki, K., Yasui, K., Miyakawa, Y., Yuji, T., Misawa, N., & Mungkung, N. (2021). Dye adsorption mechanism of glass fiber-reinforced plastic/clay ceramics and influencing factors. *Polymers*, *13*(18). <https://doi.org/10.3390/polym13183172>

Komatsu, K. (2005). The mechanochemical solid-state reaction of fullerenes. *Organic Solid State Reactions*, 185-206

König, R., Spaggiari, M., Santoliquido, O., Principi, P., Bianchi, G., & Ortona, A. (2020). Micropollutant adsorption from water with engineered porous ceramic architectures produced by additive manufacturing and coated with natural zeolite. *Journal of Cleaner Production*, *258*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120500>

Kulal, P., & Badalamoole, V. (2020). Magnetite nanoparticle embedded Pectin-graft-poly(N-hydroxyethylacrylamide) hydrogel: Evaluation as adsorbent for dyes and heavy metal ions from waste water. *International Journal of Biological Macromolecules*, *156*, 1408–1417. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.181>

Kumari, N., Chhabra, T., Kumar, A., & Krishnan, V. (2021). Bioderived carbon supported bismuth molybdate nanocomposites as bifunctional catalysts for removal of organic pollutants: Adsorption and photocatalytic studies. *Materials Letters*, *302*(June), 130455. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130455>

Kuźniarska-Biernacka, I., Garbarz-Głos, B., Skiba, E., Maniukiewicz, W., Bak, W., Antonova, M., Rebelo, S. L. H., & Freire, C. (2021). Evaluation of rhodamine b photocatalytic degradation over batio<sub>3</sub>-mno<sub>2</sub> ceramic materials. *Materials*, *14*(12). <https://doi.org/10.3390/ma14123152>

Labiadh, L., & Kamali, A. R. (2019). 3D graphene nanoedges as efficient dye adsorbents with ultra-high thermal regeneration performance. *Applied Surface Science*, *490*(March), 383–394. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.081>

Lai, K. C., Lee, L. Y., Hiew, B. Y. Z., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Gan, S. (2019). Environmental application of three-dimensional graphene materials as adsorbents for dyes and heavy metals: Review on ice-templating method and adsorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences (China)*, *79*, 174–199. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.11.023>

Li, J., Wang, R., Zhang, D., Su, Z., Li, H., & Yan, Y. (2019). Copper Iodide (CuI) coating as a self-cleaning adsorbent for highly efficient dye removal. *Journal of Alloys and Compounds*, *774*, 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.373>

Li, P., Li, Y. X., Wu, Y. Z., Xu, Z. L., Zhang, H. Z., Gao, P., & Xu, S. J. (2021). Thin-film nanocomposite NF membrane with GO on macroporous hollow fiber ceramic substrate for efficient heavy metals removal. *Environmental Research*, *197*(November 2020), 111040. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111040>

Li, R., Tang, Y., Li, X., Tang, C., Zhu, Y., Wang, S., & Lin, C. (2019). Adsorption behavior of tungstate on montmorillonite as a function of pH, ionic strength and competitive anion. *Desalination and Water Treatment*, *150*, 274–281. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23728>

Lin, J. Y., Li, D., Kim, M., Lee, I., Kim, H., & Huang, C. P. (2021). Process optimization for the synthesis of ceramsites in terms of mechanical strength and phosphate adsorption capacity. *Chemosphere*, 278, 130239. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130239>

Lin, J., Yu, M., Lin, C., & Liu, X. (2007). Multifunctional oxide optical materials via the versatile Pechini-type sol–gel process: Synthesis and characteristics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(16), 5835–5845

Liu, B., Kim, K. H., Kumar, V., & Kim, S. (2020). A review of functional sorbents for adsorptive removal of arsenic ions in aqueous systems. *Journal of Hazardous Materials*, 388, 121815. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121815>

Liu, H., Chen, Y., Zhang, K., Wang, C., Hu, X., Cheng, B., & Zhang, Y. (2019). Poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membrane for high-efficiency separation of dyes-salts. *Journal of Membrane Science*, 578(January), 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.029>

Liu, X., Wang, T., Liu, J., Jiang, F., Tang, H., Feng, G., & Jiang, W. (2020). Preparation, characterization and growth mechanism of ZrO<sub>2</sub> nanosheets. *Ceramics International*, 46(4), 4864–4869. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.222>

Magdalane, C. M., Kaviyarasu, K., Priyadharsini, G. M. A., Bashir, A. K. H., Mayedwa, N., Matinise, N., Isaev, A. B., Abdullah Al-Dhabi, N., Arasu, M. V., Arokiyaraj, S., Kennedy, J., & Maaza, M. (2019). Improved photocatalytic decomposition of aqueous Rhodamine-B by solar light illuminated hierarchical yttria nanosphere decorated ceria nanorods. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(3), 2898–2909. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.11.019>

- Moon, S., Jang, S. W., Kim, Y., Gil, M., & Lee, K. J. (2020). Prussian blue decorated hydrogel particles for effective removal of cesium ion from aqueous media. *Polymer*, 186(September), 122029. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122029>
- Munasir, M., Hidayat, N., Kusumawati, D. H., & Primary, N. (2020). *treatment materials Amorphous-SiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Water Treatment Materials*. 040030(August).
- Mushtaq, F., Zahid, M., Bhatti, I. A., Nasir, S., & Hussain, T. (2019). Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 240(October 2018), 27–46. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.054>
- Nasrullah, A., Saad, B., Bhat, A. H., Khan, A. S., Danish, M., Isa, M. H., & Naeem, A. (2019). Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal. *Journal of Cleaner Production*, 211, 1190–1200. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.094>
- Ndagijimana, P., Liu, X., Li, Z., Yu, G., & Wang, Y. (2019). Optimized synthesis of a core-shell structure activated carbon and its adsorption performance for Bisphenol A. *Science of the Total Environment*, 689, 457–468. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.235>
- Nikjoo, D., Perrot, V., & Akhtar, F. (2019). Laminated porous diatomite monoliths for adsorption of dyes from water. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 38(s1), S377–S385. <https://doi.org/10.1002/ep.13064>
- Nolasco, J. E. T., Cañeba, E. N. O., Edquila, K. M. V., Espita, J. I. C., & Perez, J. V. D. (2019). Kinetics and isotherm studies of methyl orange adsorption using polyethyleneimine-graphene oxide polymer nanocomposite beads. *Key Engineering Materials*, 801 KEM, 304–310. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.801.304>

- Oladipo, A. A., & Ifebajo, A. O. (2018). Highly efficient magnetic chicken bone biochar for removal of tetracycline and fluorescent dye from wastewater: Two-stage adsorber analysis. *Journal of Environmental Management*, 209, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.030>
- Pan, J., Shen, W., Zhao, Y., Sun, H., Guo, T., Cheng, Y., Zhao, N., Tang, H., & Yan, X. (2020). Difunctional hierarchical porous SiOC composites from silicone resin and rice husk for efficient adsorption and as a catalyst support. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 584(301), 124041. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124041>
- Paunovic, O., Pap, S., Maletic, S., Taggart, M. A., Boskovic, N., & Turk Sekulic, M. (2019). Ionisable emerging pharmaceutical adsorption onto microwave functionalised biochar derived from novel lignocellulosic waste biomass. *Journal of Colloid and Interface Science*, 547, 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.011>
- Pellegrino, F., de Bellis, N., Ferraris, F., Prozzi, M., Zangirolami, M., Petriglieri, J. R., Schiavi, I., Bianco-Prevot, A., & Maurino, V. (2019). Evaluation of the photocatalytic activity of a cordierite-honeycomb-supported TiO<sub>2</sub> film with a liquid–solid photoreactor. *Molecules*, 24(24), 12–15. <https://doi.org/10.3390/molecules24244499>
- Quintelas, C., Mesquita, D. P., Torres, A. M., Costa, I., & Ferreira, E. C. (2020). Degradation of widespread pharmaceuticals by activated sludge: Kinetic study, toxicity assessment, and comparison with adsorption processes. *Journal of Water Process Engineering*, 33(September 2019), 101061. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101061>
- Rajendaran, E., Zaini, M. A. A., Arsad, A., & Nasri, N. S. (2019). Carbon-based adsorbents from used rubber slipper for dye removal. *Materials Science Forum*, 951 MSF, 83–88. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.951.83>

Ren, X., Lv, X., Chen, Z., Zhang, P., Snr, X. H., & Mei, X. (2021). Preparation of ag nanoclusters-modified non-sintered silica ceramic-like nanosheet for removing dyes and bacteria from water. *International Journal of Nanomedicine*, *16*, 895–904. <https://doi.org/10.2147/IJN.S286406>

Sahmi, A., Omeiri, S., Bensadok, K., & Trari, M. (2019). Electrochemical properties of the scheelite BaWO<sub>4</sub> prepared by co-precipitation: Application to electro-photocatalysis of ibuprofen degradation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *91*(June 2018), 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.11.017>

Singh, G., Sharma, M., & Vaish, R. (2019). Tunable surface adsorption and wettability of candle soot coated on ferroelectric ceramics. *Journal of Advanced Research*, *16*, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2018.12.005>

Singh, K., Kumar, A., Awasthi, S., Pandey, S. K., & Mishra, P. (2019). Adsorption mechanism of carboxymethyl cellulose onto mesoporous mustard carbon: Experimental and theoretical aspects. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *581*(August), 123786. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123786>

Singh, V. P., Sharma, M., & Vaish, R. (2019). Enhanced dye adsorption and rapid photo catalysis in candle soot coated Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>ceramics. *Engineering Research Express*, *1*(2), 0–13. <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ab5e93>

Sisco, E., Najarro, M., & Burns, A. (2019). Quantifying the effectiveness of cleaning agents at removing drugs from laboratory benches and floor tiles. *Forensic Chemistry*, *12*(November 2018), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2018.11.002>

Sousa P. A. A. Tese de Doutorado Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. Rede Nordeste de Biotecnologia (2019) 1-165

Suh, M. J., Shen, Y., Chan, C. K., & Kim, J. H. (2019). Titanium Dioxide-Layered Double Hydroxide Composite Material for Adsorption-Photocatalysis of Water Pollutants. *Langmuir*, 35(26), 8699–8708. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00539>

Sun, L., Wang, Z., & Gao, B. (2020). Ceramic membranes originated from cost-effective and abundant natural minerals and industrial wastes for broad applications – a review. *Desalination and Water Treatment*, 201, 121–138. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25910>

Teimouri, Z., Salem, A., & Salem, S. (2019). Regeneration of wastewater contaminated by cationic dye by nanoporous activated carbon produced from agriculture waste shells. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(8), 7718–7729. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04094-x>

Tsai, C. K., & Horng, J. J. (2021). Transformation of glass fiber waste into mesoporous zeolite-like nanomaterials with efficient adsorption of methylene blue. *Sustainability (Switzerland)*, 13(11). <https://doi.org/10.3390/su13116207>

Tshikovhi, A., Mishra, S. B., & Mishra, A. K. (2020). Nanocellulose-based composites for the removal of contaminants from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 152, 616–632. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.221>

Verma, M. K., Kumar, A., Singh, L., Sonwani, R. K., Das, T., Singh, S., Kumar, V., Singh, N. B., & Mandal, K. (2020). Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> polycrystalline ceramic as highly efficient photocatalyst synthesised via economical chemical route. *Materials Technology*, 35(8), 483–493. <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1701239>

Viegas, R. M. C., Mesquita, E., Campinas, M., & Rosa, M. J. (2020). Pilot studies and cost analysis of hybrid powdered activated carbon/ceramic microfiltration for controlling pharmaceutical compounds and organic matter in water reclamation. *Water (Switzerland)*, *12*(1). <https://doi.org/10.3390/w12010033>

Wadhawan, S., Jain, A., Nayyar, J., & Mehta, S. K. (2020). Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review. *Journal of Water Process Engineering*, *33*(October 2019), 101038. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101038>

Wang, Cheng, Fu, M., Cao, J., Wu, X., Hu, X., & Dong, F. (2020). BaWO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructure with excellent bifunctional photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, *385*, 123833. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123833>

Wang, Cong, Ren, S., Sun, W., Wu, S., Tao, L., Duan, Y., Wang, J., & Gao, Z. (2021). Selective flotation of scheelite from calcite using a novel self-assembled collector. *Minerals Engineering*, *171*(August), 107120. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107120>

Wang, L., Tang, P., Liu, J., Geng, A., Song, C., Zhong, Q., Xu, L., & Gan, L. (2019). Multifunctional ZnO-porous carbon composites derived from MOF-74(Zn) with ultrafast pollutant adsorption capacity and supercapacitance properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, *554*, 260–268. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.015>

Wang, S., Tian, J., Wang, Q., Zhao, Z., Cui, F., & Li, G. (2019). Low-temperature sintered high-strength CuO doped ceramic hollow fiber membrane: Preparation, characterization and catalytic activity. *Journal of Membrane Science*, *570–571*(October 2018), 333–342. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.078>

- Wu, Q., Zhu, Y., Sun, W., Xie, R., Li, Y., & Han, Y. (2021). Adsorption mechanism of efficient flotation separation of scheelite from calcite by a novel mixed collector. *Journal of Molecular Liquids*, *xxxx*, 116994. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116994>
- Xu, C., Shi, S., Dong, Q., Zhu, S., Wang, Y., Zhou, H., Wang, X., Zhu, L., Zhang, G., & Xu, D. (2020). Citric-acid-assisted sol-gel synthesis of mesoporous silicon-magnesium oxide ceramic fibers and their adsorption characteristics. *Ceramics International*, *46*(8), 10105–10114. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.279>
- Xu, H., Fan, E., Liu, J., Sun, S., Shao, G., Wang, H., Lu, H., & Liu, Q. (2019). Thermal stability and E. coli adsorption of kaolinite nanotubes. *Applied Clay Science*, *181*(100), 105241. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105241>
- Xu, X., Chen, X., Yang, L., Zhao, Y., Zhang, X., Shen, R., Sun, D., & Qian, J. (2020). Film-like bacterial cellulose based molecularly imprinted materials for highly efficient recognition and adsorption of cresol isomers. *Chemical Engineering Journal*, *382*, 123007. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123007>
- Yang, G., & Park, S. J. (2019). Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. *Materials*, *12*(7), 1177.
- Yang, J., & Wang, F. (2019). Influence of assumed absorption capacity of superabsorbent polymers on the microstructure and performance of cement mortars. *Construction and Building Materials*, *204*, 468–478. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.225>
- Yasui, K., Sasaki, K., Ikeda, N., & Kinoshita, H. (2019). Dye adsorbent materials based on porous ceramics from glass fiber-reinforced plastic and clay. *Applied Sciences (Switzerland)*, *9*(8). <https://doi.org/10.3390/app9081574>

Yuan, N., Zhao, A., Hu, Z., Tan, K., & Zhang, J. (2022). Preparation and application of porous materials from coal gasification slag for wastewater treatment: A review. *Chemosphere*, 287(P2), 132227. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132227>

Zdarta, J., Meyer, A. S., Jesionowski, T., & Pinelo, M. (2019). Multi-faceted strategy based on enzyme immobilization with reactant adsorption and membrane technology for biocatalytic removal of pollutants: A critical review. *Biotechnology Advances*, 37(7), 107401. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.05.007>

Zhou, L., Zhou, H., Hu, Y., Yan, S., & Yang, J. (2019). Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions using ceramic adsorbents prepared from industrial waste coal gangue. *Journal of Environmental Management*, 234(January), 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.009>

Zhou, Q., Long, T., He, J., Guo, J., & Gao, J. (2020). Cadmium removal from water by enhanced adsorption on iron-embedded granular acicular mullite ceramic network. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 106(XXXX), 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.10.003>

Zhu, H., Gao, W., Yan, S., Niu, M., Liu, G., & Hao, H. (2019). Electrospun poly(vinyl alcohol) sub-micron fibers containing superfine diatomite for dye adsorption. *Materials Chemistry and Physics*, 234(June 2018), 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.044>

Ziyaadini, M., & Ghashang, M. (2020). Removal of rhodamine B from aqueous solution using SrCoxBi4Ti4-xO15 aurivillius phase ceramics. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 51(10), 1337–1346. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1835973>

---

**CAPÍTULO 2: POTENCIAL DE CERÂMICA AVANÇADA NA REMOÇÃO DE  
CORANTE E FÁRMACO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

---

**POTENCIAL DE CERÂMICA AVANÇADA NA REMOÇÃO DE CORANTE E  
FÁRMACO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

*Valdivânia Albuquerque do Nascimento<sup>1\*</sup>, Maria Rita de Moraes Chaves Santos<sup>2</sup>, José Milton  
Elias de Matos<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade  
Federal do Piauí*

*<sup>2</sup> Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV), Universidade Federal do  
Piauí*

*\*val.albuquerque@hotmail.com*

## RESUMO

A intensificação das atividades industriais aumenta significativamente a distribuição de substâncias tóxicas e outros poluentes não biodegradáveis de águas residuais industriais para o ambiente. Entre esses contaminantes, os Poluentes Orgânicos Persistentes são considerados prejudiciais aos seres humanos, à vida selvagem e às plantas. As técnicas de separação, isto é, processo de adsorção, coagulação e eletrocoagulação, provaram ser mais eficazes na remoção de poluentes alvo. Neste trabalho objetiva-se a sintetizar e caracterizar tungstato de bário ( $BaWO_4$ ) e, determinar a capacidade de eliminação do corante rodamina B e fármaco diclofenaco em meio aquoso. Foram realizadas análises químicas, físicas, morfológicas e Testes de remoções do corante rodamina B e fármaco diclofenaco. O padrão de DRX e espectro Raman indicaram que o material possui estrutura cristalina tetragonal. O mapeamento de componentes por EDS permitiu a verificação da presença de bário, tungstênio e oxigênio no material sintetizado. Com base na quantidade de náuplios vivos em testes de ecotoxicidade, o tungstato de bário não demonstrara toxicidade. As capacidades de adsorção do corante rodamina B e fármaco diclofenaco foram encontradas através de testes. A temperatura influencia na capacidade de adsorção do material. O equilíbrio de adsorção do corante Rodamina B ocorreu em 30 minutos e pH 2. Já para o fármaco o pH 4.0 juntamente com massa de 10 mg ocorreu a melhor capacidade de sorção com equilíbrio dinâmico em 1 minuto. Na isoterma o modelo de Freundlich teve  $R^2 > 0,99$ . Portanto, o tungstato de bário podem ser consideradas promissor na remoção do corante Rodamina B e fármaco diclofenaco.

**Palavras-chave:**  $BaWO_4$ , remoção, rodamina B, diclofenaco.

## ABSTRACT

The intensification of industrial activities significantly increases the distribution of toxic substances and other non-biodegradable pollutants from industrial wastewater to the environment. Among these contaminants, Persistent Organic Pollutants are considered harmful to humans, wildlife and plants. Separation techniques, that is, adsorption, coagulation and electrocoagulation process, proved to be more effective in removing target pollutants. The objective of this work is to synthesize and characterize barium tungstate ( $\text{BaWO}_4$ ) and to determine the elimination capacity of rhodamine B dye and diclofenac drug in aqueous medium. Chemical, physical, morphological analyzes and removal tests of the rhodamine B dye and the drug diclofenac were performed. The XRD pattern and Raman spectrum indicated that the material has a tetragonal crystalline structure. The mapping of components by EDS allowed the verification of the presence of barium, tungsten and oxygen in the synthesized material. Based on the amount of live nauplii in ecotoxicity tests, barium tungstate showed no toxicity. The adsorption capacities of rhodamine B dye and drug diclofenac were found by testing. Temperature influences the adsorption capacity of the material. The adsorption equilibrium of Rhodamine B dye occurred in 30 minutes and pH 2. For the drug pH 4.0 together with a mass of 10 mg, the best sorption capacity with dynamic equilibrium occurred in 1 minute. In the isotherm, the Freundlich model had  $R^2 > 0.99$ . Therefore, barium tungstate can be considered promising in removing Rhodamine B dye and drug diclofenac.

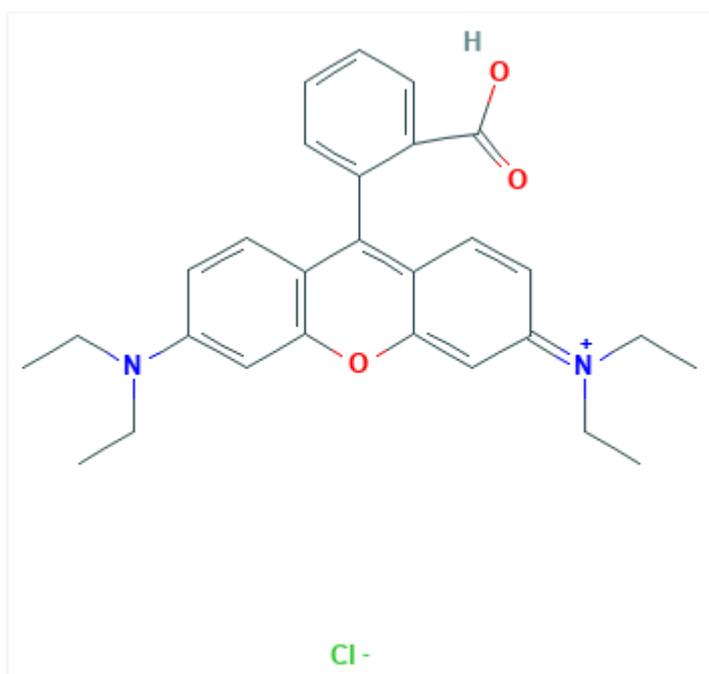
**Keywords:**  $\text{BaWO}_4$ , removal, rhodamine B, diclofenac.

## 1. INTRODUÇÃO

Extensamente usado nas indústrias têxteis, couro, processamento de papel, o corante Rodamina B, com fórmula molecular  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , é considerado material sintético, ou seja, produzido em nível laboratorial, catiônico, devido presença de carga positiva e hidrofílico. Pode ser aplicado como sonda molecular devido características fluorescente (Quintelas et al., 2020; Ranganathan, 2003), além de utilização como sensor eletroquímico (Mushtaq et al., 2019; Melone et al., 2013). Esse corante ainda é aplicado como identificador patológico em experimentos químicos (Song et al., 2019). Ainda como vantagem de uso, pode-se observar a alta eficiência e custo baixo desse material, o que faz com que seja bastante utilizado (Tahmasebi e Zadehdabagh, 2020).

A literatura demonstra através de estudos que o corante Rodamina B está ligado a toxicidade e características cancerígena para seres vivos (Wallace et al., 2018). Portanto, necessita-se que seja removido do meio aquoso em efluente industrial, antes de entrar em contato com o meio ambiente afim de evitar problemas de saúde nos seres vivos. A Figura 1 ilustra a estrutura química do corante Rodamina B.

**Figura 1:** Estrutura Química do corante Rodamina B ( $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ).

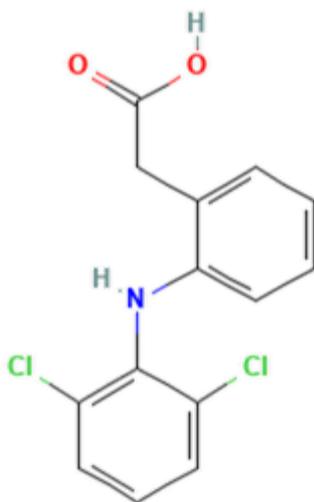


**Fonte:** *Software MarvinSketch.*

O fármaco Diclofenaco é comercializado em grande parte em formato de sal, sendo sódico ou potássico. É classificado como anti-inflamatório e extensamente utilizado pela população quando possuem distensões e lesões musculares, portanto com a elevação do índice populacional observa-se consequência direta no consumo desta droga (Yu et al., 2019; Wang et al., 2019).

O Diclofenaco foi processado e comercializado a partir do ano de 1960, porém somente em 1988 que houve a aprovação do seu uso pelo Food and Drug Administration (FDA), órgão americano que regulamente a utilização de fármacos em seres humanos. Atualmente é utilizado através de vários nomes comerciais registrados, tais como, Cataflam®, Torsilax®, etc (Huang et al., 2021; Dhawle et al., 2021). A Figura 2 demonstra a estrutura química do fármaco Diclofenaco.

**Figura 2:** Estrutura Química do fármaco Diclofenaco (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>).



**Fonte:** *Software MarvinSketch.*

Indicado para o tratamento de diversas causas de saúde e por possuir baixo custo, o fármaco Diclofenaco tem se tornado a opção viável do ser humano em diversos países, fazendo com que a taxa de comercialização aumente, porém a forma de eliminação deste composto químico acaba trazendo toxicidade para o meio (Privan et al., 2021). Portanto, a união destas propriedades trouxe preocupação ambiental e alerta para mais estudos sobre a remoção inadequada do Diclofenaco (Bi et al., 2021), sendo observado como poluentes em meio aquoso em diversos continentes do mundo (Smaali et al., 2021; Zur et al., 2021; Yaah et al., 2021).

Logo, este trabalho constitui-se na utilização de microesferas  $BaWO_4$  como matriz adsorvente para sorção do corante catiônico rodamina B e fármaco diclofenaco, além do estudo de Letalidade *Artemia Salina* e Viabilidade Celular.

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 MATERIAIS

Foi utilizado como fonte para os cristais de BaWO<sub>4</sub> os seguintes reagentes listados na Tabela 2, com suas respectivas fórmulas químicas e pureza.

**Tabela 2.** Descrição dos reagentes utilizados.

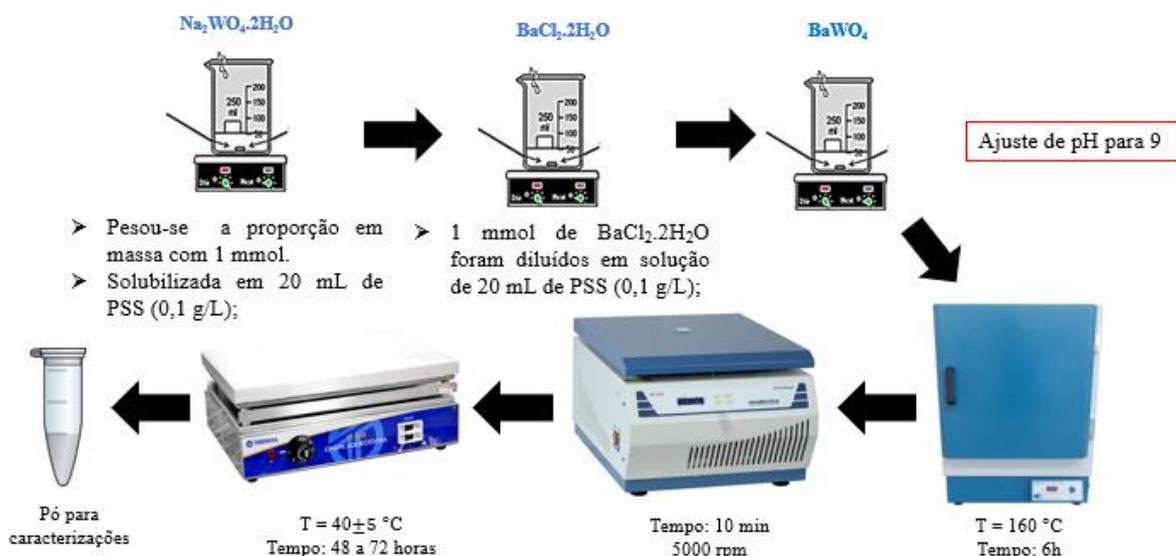
REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	PROCEDÊNCIA E GRAU DE PUREZA
Tungstato de Sódio Dihidratato	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	<i>SIGMA-ALDRICH</i> (99%)
Nitrato de Bário	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DINÂMICA (99%)
Poliestireno Sulfonado de Sódio	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S	<i>SIGMA-ALDRICH</i> (99%)
Hidróxido de Amônio	NH <sub>4</sub> OH	DINÂMICA (29%)

### 2.2 MÉTODOS

#### 2.2.1 Obtenção dos Pós de BaWO<sub>4</sub> com Tratamento Hidrotérmico Convencional

Para a síntese dos pós de BaWO<sub>4</sub> puro, as fontes de íons foram Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e poliestireno sulfonado de sódio (PSS) em proporções estequiométricas 1:1:1, com os precursores submetidos a agitação mecânica por 20 minutos, posteriormente a solução de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> foi adicionado lentamente em Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. Por fim, a solução foi ajustada para pH 9 com solução de NH<sub>4</sub>OH. Logo o pó obtido foi transferido para um reator de teflon e submetido ao método hidrotérmico convencional com elevação de temperatura até 160 °C, após estabilização o tratamento é decorrido durante seis horas (Sousa et al., 2015; Sousa et al., 2019). Posteriormente ocorre a lavagem com proporções água deionizada/acetona e seco a temperatura de 40,0 ± 5,0 °C, como ilustrado na Figura 4.

**Figura 4:** Síntese do BaWO<sub>4</sub> com tratamento hidrotérmico convencional.



Fonte: Autoria Própria (2021).

## 2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS

### 2.3.1 Difração de Raios X – DRX

O pó de tungstato de bário formado foi caracterizado por Difração de Raios X com radiação CoK $\alpha$  do cobalto e varredura 2 $\theta$  de 5 a 100°, em equipamento *Panalytical*, modelo X’Pert Pro MPD®, sob operação de 40 kV e 40 mA. A velocidade de varredura foi de 1° min<sup>-1</sup>. A análise foi realizada no Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará.

### 2.3.2 Espectroscopia Raman

Foi utilizado o equipamento espectrômetro Raman confocal, da marca Bruker Senterra, a objetiva utilizada foi de 50x e laser operando em 785 nm como fonte de radiação. A resolução espectral foi de 3 cm<sup>-1</sup>, para não ocasionar aquecimento no pó de tungstato de bário utilizou-se

uma densidade de potência baixa. Uso do equipamento aconteceu no Laboratório de Física dos Materiais – FISMAT da Universidade Federal do Piauí.

### **2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR**

O pó de tungstato de bário foi investigado através de um Espectrômetro FTIR, marca Perkin Elmer spectrum 100, houve análise na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras. Uso do equipamento aconteceu no Laboratório de Física dos Materiais – FISMAT da Universidade Federal do Piauí.

### **2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV**

As características morfológicas foram observadas através do Microscópio Eletrônico de Varredura, marca Jeol, modelo JSM – 6610, o equipamento é acoplado com EDS, da marca Thermo scientific NSS Spectral Imaging. Uso do equipamento aconteceu no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da UFPI.

### **2.3.6 Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )**

Através da metodologia descrita por Wang *et al.*, 2008, houve a determinação do ponto de carga zero do pó de tungstato de bário. Usando 20 mL de  $\text{KNO}_3$  em solução 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  em frascos volumétricos, ocorreu o ajuste do valor de  $\text{pH}_0$  das soluções variando entre 2 a 12, através de soluções extras de NaOH e HCl 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ . Posteriormente ocorreu a inserção de 10 mg de tungstato de bário em cada frasco, ocorrendo em triplicata, os sistemas foram agitados durante 24h no equipamento mesa agitadora do tipo orbital. Passado este período, cada amostra

foi filtrada e verificada o  $pH_f$ . na faixa onde a variação entre o  $pH_f - pH_0$  seja igual a zero (nula) é considerado o ponto de carga zero do material. O resultado de toda a análise será descrito através do gráfico ilustrativo de  $\Delta pH$ , sendo que o  $pH_{PCZ}$  corresponderá à região em que o pH final se mantiver igual, onde, a superfície do tungstato de bário se apresenta como um tampão.

### **2.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-Vis**

As concentrações do fármaco e corante foram encontradas em um espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV/Vis), modelo Cary 60, Agilent UV-VIS, comprimento de onda 276 nm e 553 nm, respectivamente. Uso do equipamento aconteceu no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da UFPI.

## **2.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO**

### **2.4.1 Dosagem do adsorvente**

Para verificar as características que determinam a eficácia do método adsorvente utilizado para remoção do corante e fármaco foram desenvolvidos testes de massa/dosagem, variação de pH, tempo de contato, concentração do poluente e temperatura do sistema, todos os estudos foram realizados em triplicata e utilizou-se o equipamento tipo incubadora, modelo TE-420, da marca Tecnal, o processo de agitação foi cerca de 180 rpm.

A característica da massa do tungstato de bário na remoção do corante rodamina B e do fármaco diclofenaco em meio aquoso foi realizado utilizando o pó  $BaWO_4$ , com varredura da massa de 10 a 50 mg e foi utilizado solução de 20 mL do corante ou fármaco (pH natural, 100,0 mg  $L^{-1}$ , 298 K e 24h). Posterior ao processo de contato de adsorvente e adsorvato durante 24h, foram feitas centrifugações no equipamento modelo NOVA Instruments, durante 10 minutos e cerca de 5000 rpm. Após esta etapa, foi retirado cerca de 5mL de líquido sobrenadante e as

concentrações presentes do corante e fármaco foram contabilizadas usando o equipamento de medida Cary 60, marca Agilent.

A capacidade de adsorção do tungstato de bário em remover o corante e fármaco adsorvido ( $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )) e a percentual de remoção (%) do corante e fármaco são calculados usando as Equações (01) e (02):

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (01)$$

$$\% = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \quad (02)$$

sendo  $C_i$  a concentração inicial do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  a concentração final do corante e fármaco ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  o volume da solução do corante (L) e  $m$  a massa do adsorvente (g).

#### 2.4.2 Estudo do pH

A investigação de variação de pH, inicialmente foi produzido uma solução padrão de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de corante ou fármaco com pH entre faixa de 1 a 14 para corante e pH entre faixa de 4 a 12 para o fármaco, a massa do tungstato de bário será utilizada conforme determinação no teste anterior de estudo de variação de massa, o tempo de contato utilizado foi 24h em agitação. Para atingir cada pH desejado houve ajustes com  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido clorídrico (Dinâmica Química Contemporânea Ltda., 37%) e/ou  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de sódio (Vetec Quimica Fina, 99%). Posteriormente o contato durante 24h, o material foi centrifugado e a taxa de concentração de 5mL de sobrenadante de corante e fármaco foram investigados em cada pH, usando a Equação (01).

#### 2.4.3 Estudo Cinético

Devido os estudos anteriores, a massa e pH com maior capacidade de adsorção foram definidos e utilizados nos testes posteriores. Da solução padrão  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de corante e

fármaco, foi retirado 20 mL e posto em contato com 10 mg do tungstato de bário. As soluções foram agitadas em 180 rpm e 298K em tempos distintos, variou-se 0 a 10 minutos para o fármaco diclofenaco e 0 a 480 minutos para o corante Rodamina B. Passado cada variação de tempo, a taxa de concentração do sobrenadante de fármaco e corante foram investigados como descrito anteriormente e a quantidade de corante e fármaco retido, ( $q$  (mg g<sup>-1</sup>)), em tempo distinto, no tungstato de bário foi obtido usando a Equação (01).

Cálculos através de equações do tipo Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem e Difusão Intra Partícula foram realizados para caracterizar a cinética que ocorre no processo de adsorção, cada equação utilizada é identificada na Tabela 3.

**Tabela 3.** Modelos cinéticos utilizados.

Modelo	Forma Linear	Gráfico	Referência
Pseudo primeira ordem	$\ln (q_{eexp} - q_e) = \ln q_{ecal} - k_1 t$	$\ln (q_{eexp} - qt)$ vs $t$	(Lu et al., 2019)
Pseudo segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{ecal}^2} + \frac{1}{q_{ecal}} t$ $h = k_2 q_{ecal}^2$	$t/qt$ vs $t$	(Ni et al., 2019)
Difusão Intra-Partícula	$q_t = k_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C$	$qt$ vs $t^{1/2}$	(Cheung et al., 2007)

#### 2.4.4 Isotermas de Adsorção

Para verificar a característica da variação de concentração do adsorvato corante e fármaco perante a capacidade adsortiva, utilizou-se 10 mg do tungstato de bário e 20 mL da solução de corante e fármaco, porém variando concentração de 25 a 450 mg L<sup>-1</sup>, no melhor resultado de pH e tempo da adsorção relacionando a capacidade adsortiva.

As soluções foram agitadas a 180 rpm e temperaturas diversas (298, 308 e 318 K), passado o tempo de estabilização da adsorção, a taxa de concentração do sobrenadante de

corante e fármaco forma determinadas através da Equação (01). Realizou-se estudos matemáticos através das isotermas de modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, demonstrada na Tabela 4.

**Tabela 4.** Modelos isotérmicos.

Modelo	Forma Linear	Gráfico	Referência
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{máxK_L}} + \frac{C_e}{q_{máx}}$	Ce/q <sub>e</sub> vs C <sub>e</sub>	(Sabarinathan et al., 2019)
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e$	ln q <sub>e</sub> vs ln C <sub>e</sub>	(Freundlich, 1906)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	q <sub>e</sub> vs ln C <sub>e</sub>	(A.O, 2012)

Posteriormente, as características termodinâmicas de adsorção como, entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), foram investigados através das Equações (03) e (04), sendo entalpia e entropia encontradas através da equação de Vant't Hoff (Silva et al., 2018).

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R.T} \quad (03)$$

$$\Delta G = \Delta H - T. \Delta S \quad (04)$$

o R é 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, pois é constante dos gases, a temperatura (T) é em Kelvin e K<sub>e</sub> é a constante de equilíbrio à temperatura T, obtida através de:

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (05)$$

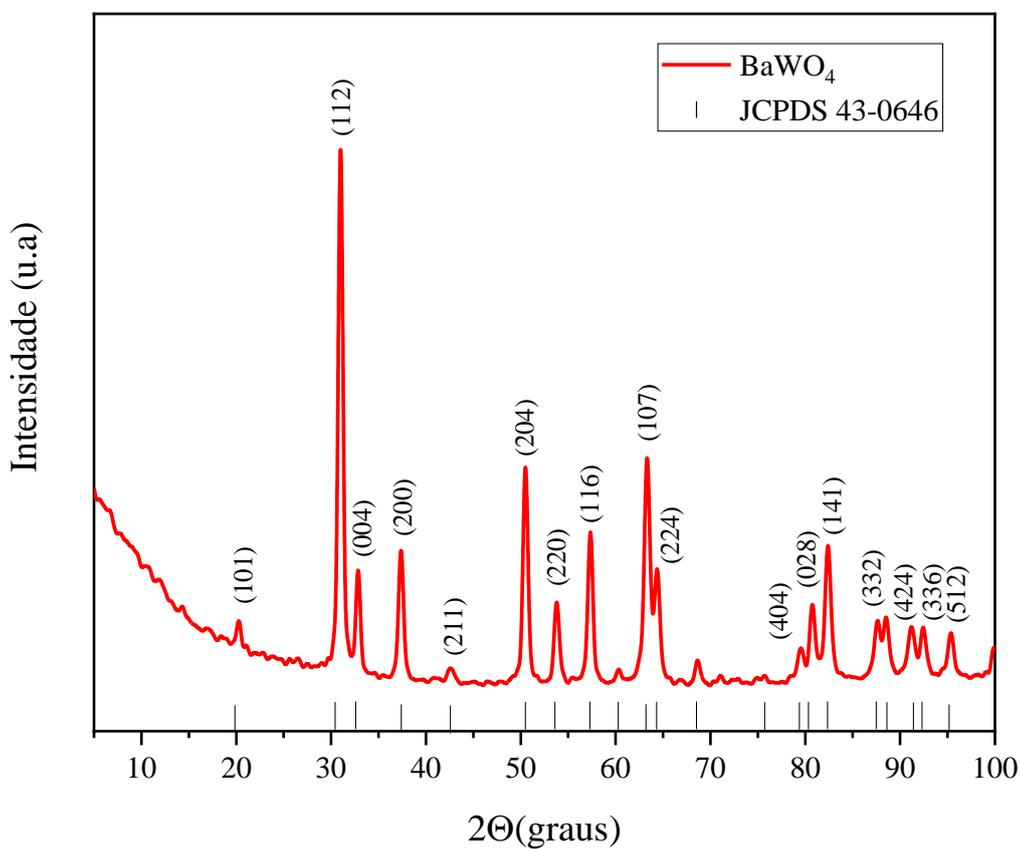
sendo q<sub>e</sub> é a capacidade adsortiva (mg.g<sup>-1</sup>) e C<sub>e</sub> é a concentração do adsorvente já em estado de equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Difração de raios X (DRX)

Na análise de Difração de raios X observou-se características químicas, tais como, presença de fase, estrutura cristalina, orientação de planos referente ao pó de tungstato de Bário ( $\text{BaWO}_4$ ). A Figura 5 ilustra o difratograma oriundo da análise, verificando a compatibilidade de picos com características do material, sem a presença de elementos considerados impurezas.

**Figura 5:** Difratograma do  $\text{BaWO}_4$  com identificação dos planos (JCPDS n°43-0646).

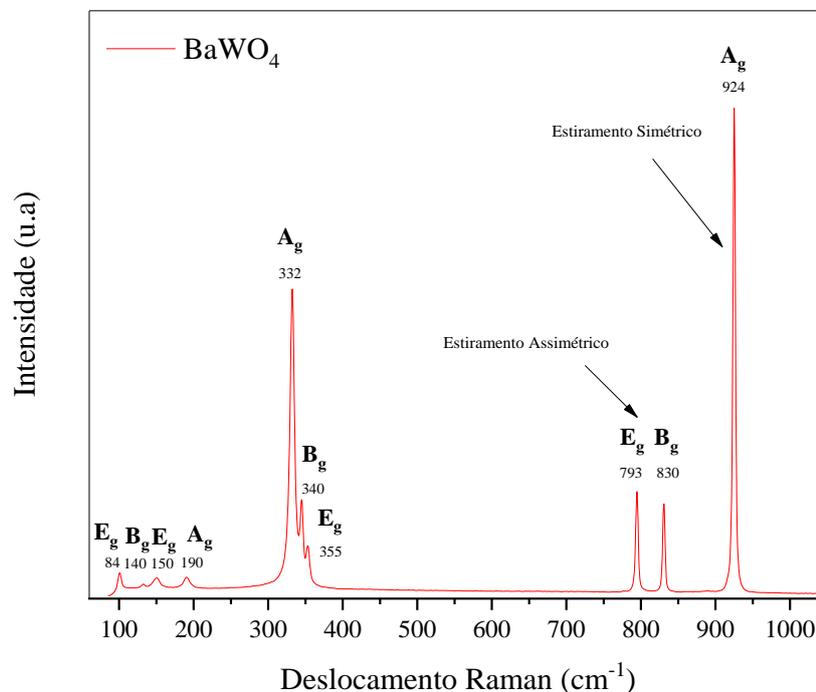


A identificação da plano presente por pico no difratograma foi realizada no softwares X'Pert HighScore Plus, tendo como base cartões presente na literatura de caracterização dos materiais. Portanto, observa-se que os picos estão de acordo com o cartão JCPDS nº 43-0646, demonstrando características como grupo espacial sendo  $I_{41/a}$ . O plano cristalino (112) presente entre 30 e 35° possui a maior intensidade de pico.

### 3.2 Espectroscopia Raman

A Figura 6 abroda o espectro oriundo da técnica Espectroscopia Raman com faixa de deslocamento de 85 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  do tungstato de bário obtido através da metodologia proposta no trabalho.

**Figura 6:** Espectro do  $\text{BaWO}_4$  obtido por Espectroscopia Raman.



Na análise observa a presença de dez modos ativos no tungstato de bário. A definição, intensidade e estreitamento dos picos podem está relacionados ao tungstato de bário sinterizado

não possuir a presença de impureza e ordenamento significativo (Bodziony e Kaczmarek, 2021).

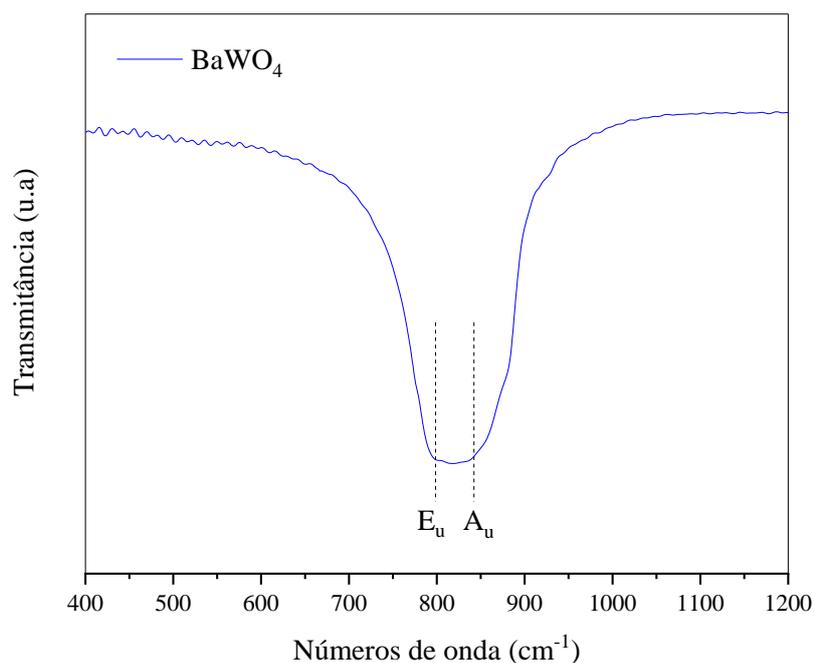
Alguns modos ativos descrito na literatura, tais como 1Bg e 1Eg, não está presente no resultado devido o seu deslocamento acontecer normalmente na região menor que  $85\text{ cm}^{-1}$ , região essa que o equipamento não consegue medir (Stephen et al., 2021).

As atribuições dos principais modos ativos Raman para os pós de  $\text{BaWO}_4$  são  $100,51\text{ (E}_g\text{)}$ ;  $132,25\text{ (B}_g\text{)}$ ;  $149,49\text{ (E}_g\text{)}$ ;  $190,17\text{ (A}_g\text{)}$ ;  $331,88\text{ (A}_g\text{)}$ ;  $344,60\text{ (B}_g\text{)}$ ;  $352,66\text{ (E}_g\text{)}$ ;  $794,15\text{ (E}_g\text{)}$ ;  $830,36\text{ (B}_g\text{)}$  e  $924,65\text{ (A}_g\text{)}$ , correspondendo aos modos livres de vibração para o  $\text{WO}_4$ ; modo translacional da rede; modo de torção Ba-O; modos de torção assimétrico O-W-O; modos de torção simétrico O-W-O; estiramento assimétrico O-W-O e estiramento simétrico O-W-O, respectivamente (Sousa et al., 2015; Ashraf et al., 2021).

### **3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR**

Na literatura observa-se a presença de 8 modos para o tungstato de bário quando caracterizado pela técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, porém como a análise realizada foi oriunda da região de  $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$ , obteve-se como resultado apenas dois modos ativos, demonstrados na Figura 7.

**Figura 7:** Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier do tungstato de bário.

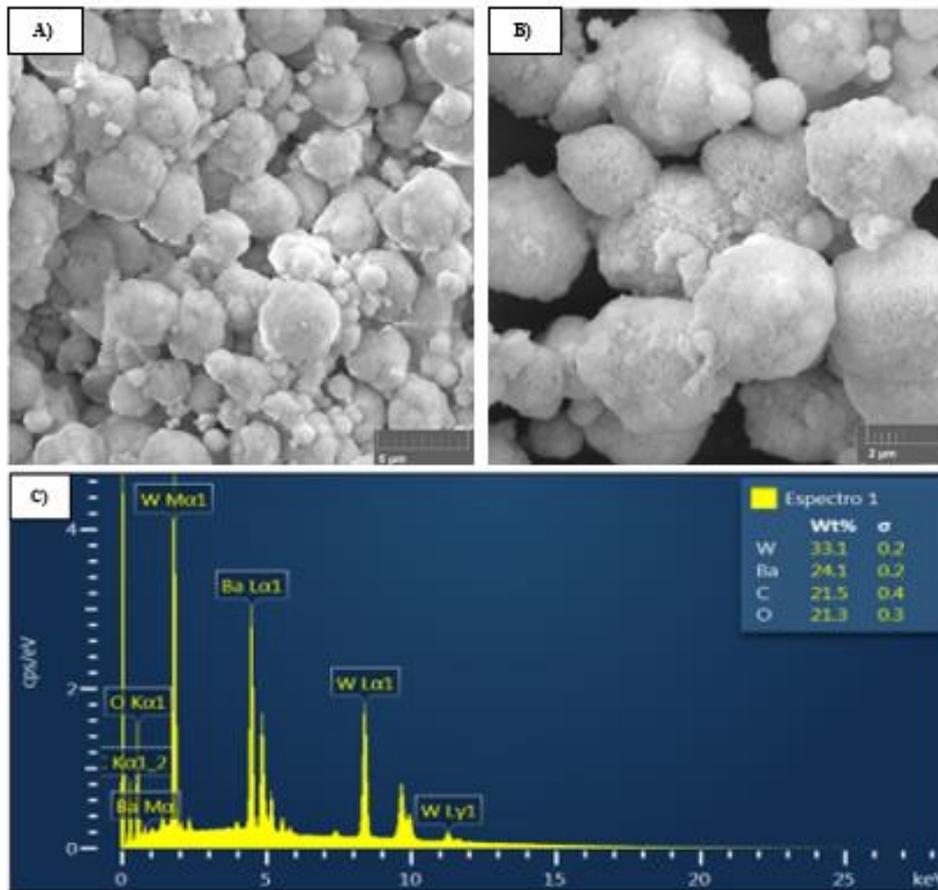


Os modos identificados como  $E_u$  e  $A_u$ , são característicos da absorção interna presente nos clusters de  $WO_4$ , sendo assimétrico e ligações entre W e O. Os outros modos estão presente na faixa de menos  $400\text{ cm}^{-1}$ , portanto, não sendo detectado na análise (Stephen et al., 2021; Sousa et al., 2015).

### 3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A morfologia do tungstato de bário foi caracterizada através do Microscópio Eletrônico de Varredura e análise de elementos químicos presente na amostra descrito através da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS). A Figura 8 mostra as micrografias obtidas juntamente com o Espectro de Energia Dispersiva de raios X.

**Figura 8:** Micrografias do  $BaWO_4$  em a)  $5\ \mu\text{m}$ , b)  $2\ \mu\text{m}$  e c) Espectro de Energia Dispersiva de raios X.



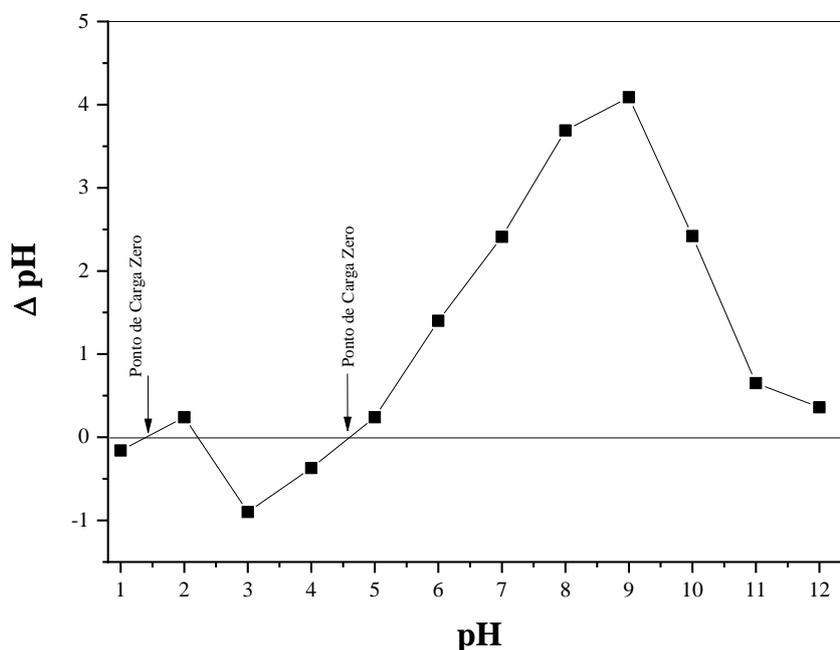
Observa-se que a utilização do PSS como emulsificante, proporcionou a formação de microesferas de  $\text{BaWO}_4$  (Cho et al., 2021).

Na Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X, demonstra a presença dos elementos químicos formados do tungstato de bário utilizado na síntese, tais como tungstênio (33,1%), bário (24,1%) e oxigênio (21,3%). A presença do carbono está relacionada a utilização de fita para impregnação do pó para a análise (Chun et al., 2017).

### 3.6 Determinação do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

Investigou-se o potencial de carga zero para  $\text{BaWO}_4$  com a mudança do pH da solução, para compreender o comportamento superficial em soluções aquosas. O valor encontrado dos pontos estimados de cargas zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) foram aproximadamente 1,5 e 4,5, conforme apresentado na Figura 9.

**Figura 9:** Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do  $\text{BaWO}_4$ .



A literatura reporta que para  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$  a superfície do material encontra-se com uma maior densidade de cargas negativas, enquanto que  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$  predominam as cargas superficiais positivas, e para  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$  a superfície torna-se neutra (Sharma et al., 2021; Abdel et al., 2021; Hang et al., 2021).

Portanto, acima do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  em aproximadamente 1,5 a predominância na adsorção de corantes catiônicos poderá ser observada, resultado da atração eletrostática da superfície carregada negativamente do adsorvente com os íons carregados positivamente do corante rodamina B. Por outro lado, valores abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , em aproximadamente 4,5, haverá uma tendência pela adsorção do fármaco diclofenaco, pois o mesmo apresenta carga negativa aniônica acima de seu  $\text{pK}_a$  (4,15), devido à dissociação das moléculas em ânions carboxilados. Assim, para o pH 4, a adsorção do diclofenaco em  $\text{BaWO}_4$  ocorreria por atração eletrostática, tendo em vista a superfície positiva do adsorvente ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}} = 4,5$ ) e a forma aniônica do diclofenaco ( $\text{pH} > \text{pK}_a = 4$ ) (Rigueto et al., 2021; Yoo et al., 2021).

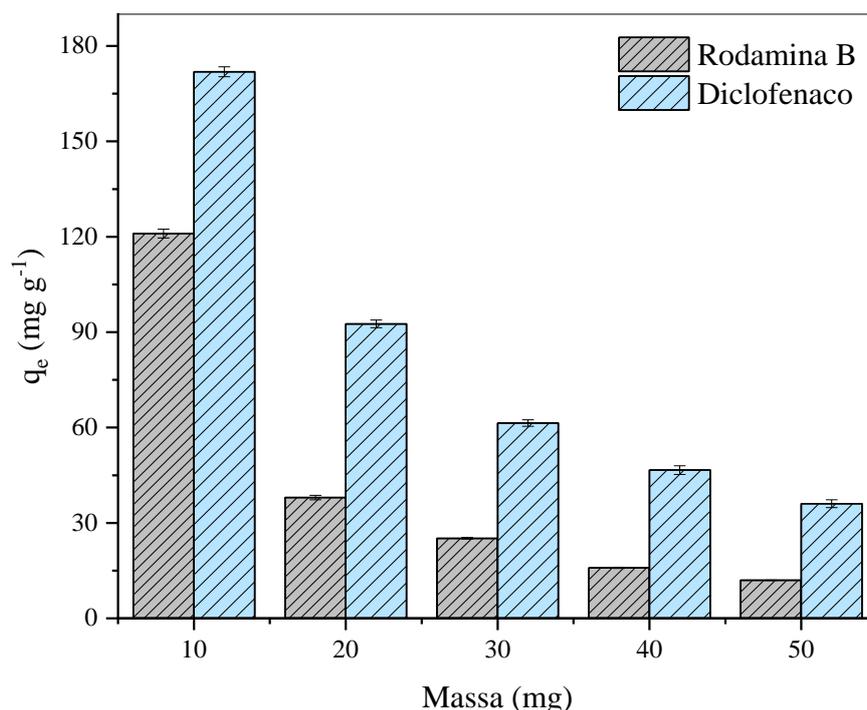
A presença de diferentes  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do  $\text{BaWO}_4$  pode estar relacionada aos clusters na estrutura cristalina do material, onde em temperatura ambiente, o tungstato de bário ( $\text{BaWO}_4$ ) pode forma-se sendo estrutura cristalina do tipo tetragonal e presença de cátions  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{W}^{6+}$  formando ligações de  $[\text{WO}_4]$ , possuindo assim cargas positivas do elemento bário e negativa nos grupos  $\text{WO}_4^{2-}$  (Sousa et al., 2015; Hao et al., 2018; Gui et al., 2022).

### 3.7 Estudo de Adsorção

#### 3.7.1 Dosagem do Tungstato de Bário

A Figura 11 representa o efeito da dosagem para sorção do corante Rodamina B e fármaco Diclofenaco.

**Figura 11:** Determinação da massa do adsorvente  $\text{BaWO}_4$  para adsorção do corante Rodamina B e fármaco Diclofenaco.



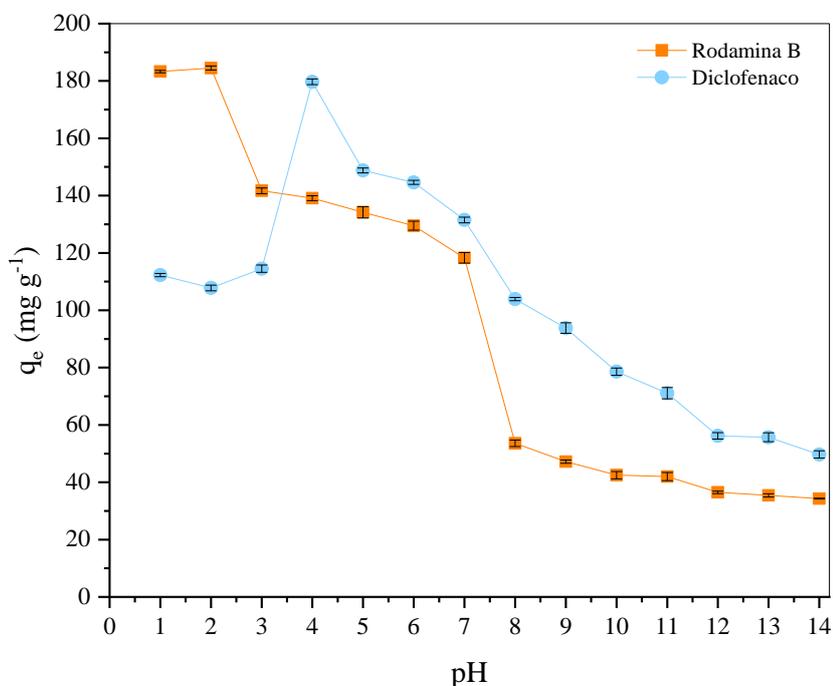
Observa-se que para o corante Rodamina B e fármaco diclofenaco a massa com maior capacidade de adsorção é 10 mg, com  $q_e$   $121 \text{ mg g}^{-1}$  e  $171,9 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Ocorre decréscimo na adsorção significativo com o aumento da massa em cerca de 20 a 50 mg.

Nos estudos posteriores foram utilizados apenas a massa de 10 mg do tungstato de bário no processo de remoção do corante Rodamina B e fármaco Diclofenaco.

### 3.7.2 Efeito do pH na remoção de poluente

A Figura 12 demonstra os resultados laboratoriais da capacidade adsortiva de  $BaWO_4$  em função do pH da solução do corante rodamina B e fármaco diclofenaco.

**Figura 12:** Avaliação da capacidade adsortiva para  $BaWO_4$  em diferentes pHs de solução do corante rodamina B e fármaco diclofenaco.



Ao se verificar as respostas do teste no estudo de pH percebe-se que a variação da capacidade de remoção nos valores estudados, revelaram uma alteração significativa do pH 2 para o corante Rodamina B em relação aos demais, onde a capacidade de remoção para o pH foi aproximadamente  $182\ mg\ g^{-1}$ , já para o pH 3 foi aproximadamente  $140\ mg\ g^{-1}$ .

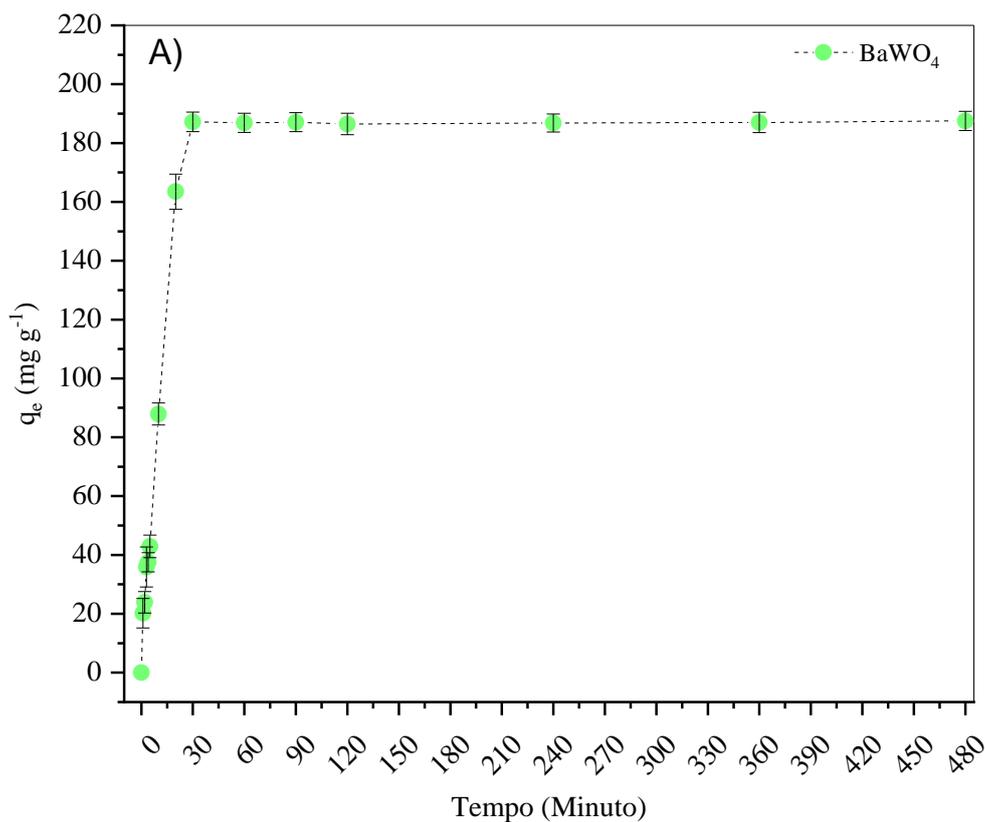
Nos posteriores estudos de remoção do corante e fármaco foi utilizado o pH 2, para o corante rodamina B, pois neste valor de pH a amostra obteve a maior capacidade de eliminação

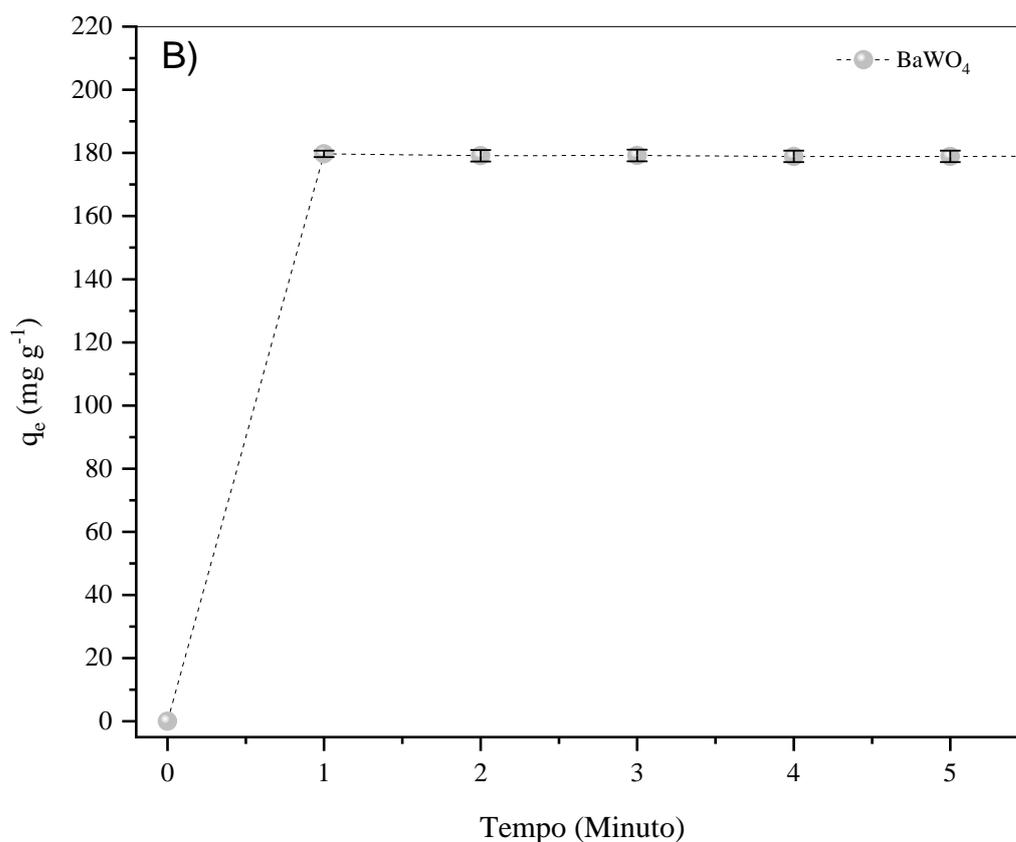
do corante e fármaco. No fármaco diclofenaco, observa-se que o pH 4 houve maior taxa de eliminação, cerca de  $179 \text{ mg g}^{-1}$ . Portanto, os demais estudos foram realizados nessa faixa de pH.

### 3.7.3 Estudo do Tempo

A Figura 13 revela a investigação cinética da remoção do corante e fármaco para  $\text{BaWO}_4$  como matriz adsorvente.

**Figura 13:** Efeito do tempo de contato para  $\text{BaWO}_4$  (adsorvente), com a) corante rodamina B e b) fármaco diclofenaco (adsorbato).





É possível observar nas condições experimentais adotadas, que o tempo para estabelecer o equilíbrio dinâmico o tungstato de bário na remoção do corante Rodamina B foi atingido após cerca de 30 minutos de contato do adsorvente com o adsorvato. Em relação ao fármaco diclofenaco o equilíbrio foi obtivo em cerca de aproximadamente 1 minuto.

A Tabela 6 demonstra os resultados dos modelos matemáticos de Tempo de Contato para o material adsorvido.

**Tabela 6.** Resultados dos modelos matemáticos de Tempo de Contato.

<b>Rodamina B</b>		
<b>Pseudo-primeira ordem</b>		
$K_1$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$
0,1825	5,22	0,8214

<b>Pseudo-segunda ordem</b>		
$K_2$ (g(mg h) <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
4,9621 x 10 <sup>-3</sup>	186,15	0,9998
<b>Difusão intra-partícula</b>		
$K_{di}$ (g(mg.h <sup>1/2</sup> ))	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
7,1485	48,56	0,4707
<b>Diclofenaco</b>		
<b>Pseudo-primeira ordem</b>		
$K_1$ (h <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
0,02841	103,57	0,9646
<b>Pseudo-segunda ordem</b>		
$K_2$ (g(mg h) <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
1,412x10 <sup>-4</sup>	177,14	0,9998
<b>Difusão intra-partícula</b>		
$K_{id}$ (g(mg.h <sup>1/2</sup> ))	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
4,2314	33,678	0,9217

Os dados estudados no pH 2 usando o poluente têxtil, revelam que o coeficiente linear foi  $R^2 = 0,82$  para o tungstato de bário utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem. Para o cálculo de ajuste no pseudo-segunda ordem o coeficiente de correlação linear apresentou valores de  $R^2 = 0,99$ . Para o fármaco diclofenaco observa-se que o o modelo cinético de pseudo-segunda ordem o coeficiente de correlação linear apresentou valores de  $R^2 = 0,99$  (Ouali, *et al.* 2015).

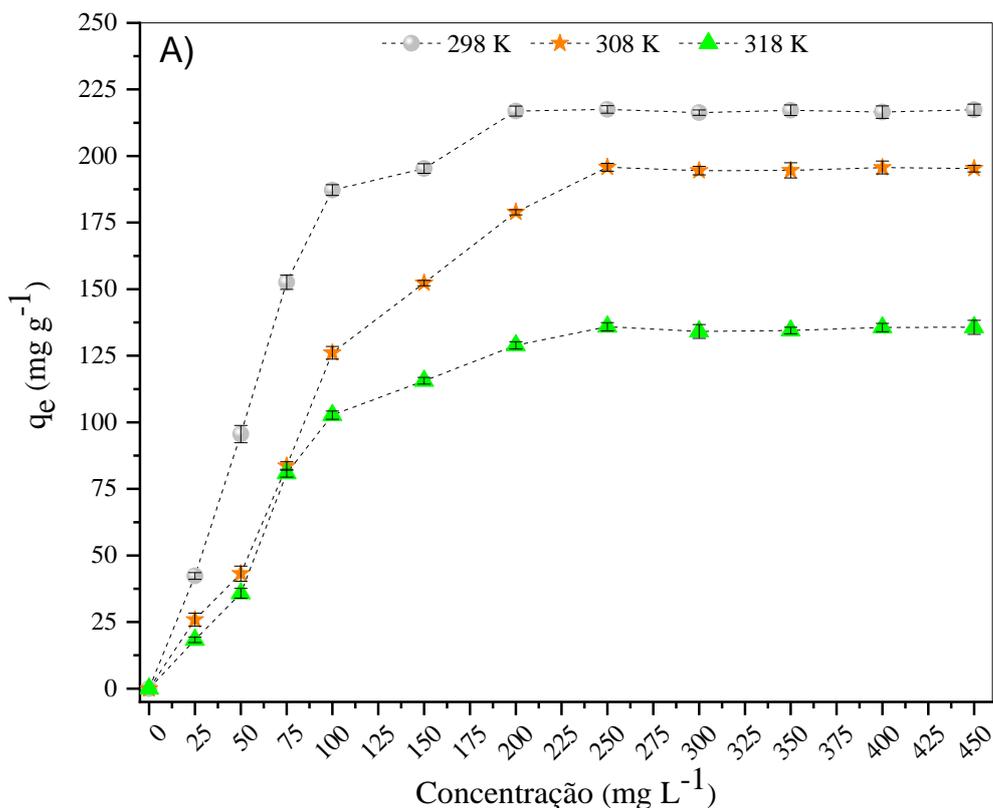
Portanto, o ajuste matemático em pseudo-segunda ordem é o mais adequado para descrever a característica de eliminação do corante Rodamina B e fármaco Diclofenaco em relação ao tempo de contato com o tungstato de bário.

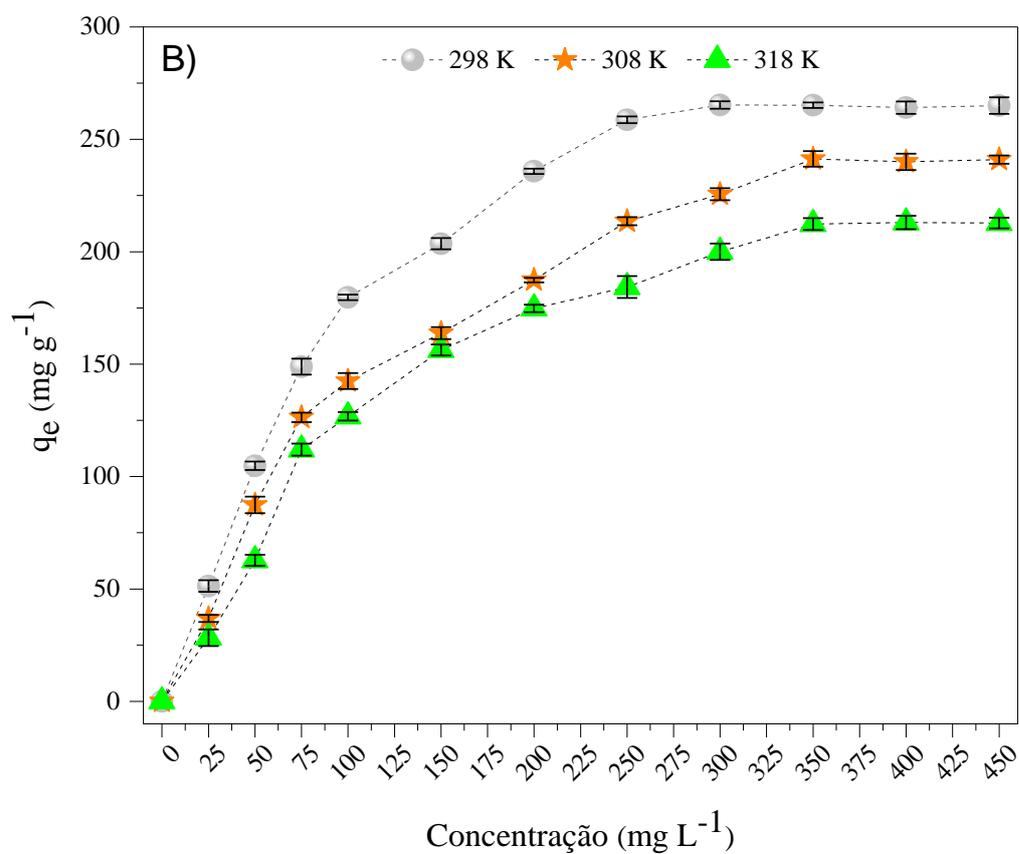
### 3.7.4 Isotérmicas de Adsorção: Estudo da concentração e temperatura

Para as isotermas utilizou-se as temperaturas de 298 K, 308 K e 318 K, variando a concentração do corante Rodamina B e fármaco diclofenaco em 10 a 450 mg L<sup>-1</sup>. Os dados laboratoriais foram relacionados aos modelos matemáticos (Langmuir, 1916; Freundlich, 1906; Temkin & Pyzhev, 1940) descritas na metodologia.

A Figura 14 revela as curvas experimentais de isotermas de adsorção.

**Figura 14:** Curvas de Isotermas de Remoção para corante Rodamina B e Fármaco Diclofenaco.





A Tabela 7 demonstra os resultados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

**Tabela 7.** Resultados dos modelos matemáticos de Modelos Isotérmicos.

<b>Rodamina B</b>				
	<b>Isotérmicas</b>	<b>298 K</b>	<b>308 K</b>	<b>318 K</b>
Langmuir	R <sup>2</sup>	0,3357	0,3897	0,1674
	Q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	-11,4521	-12,7486	-3,0741
	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	-0,0534	-0,0147	-7,84x10 <sup>-4</sup>
	<b>Isotérmicas</b>	<b>298 K</b>	<b>308 K</b>	<b>318 K</b>

Freundlich	$R^2$	0,9914	0,9923	0,9808
	$K_F (\text{mg}^{1-(1/n)}\text{g})$	1,4198	1,7361	1,3715
	$1/n$	1,8019	1,0047	1,3148
<b>Isotérmicas</b>		<b>298 K</b>	<b>308 K</b>	<b>318 K</b>
Temkin	$R^2$	0,8598	0,7914	0,8102
	$A_T (\text{L g}^{-1})$	804,5214	504,6237	746,1784
	$B_T (\text{KJ mol}^{-1})$	247,0254	163,5492	205,6108
<b>Diclofenaco</b>				
<b>Isotérmicas</b>		<b>298 K</b>	<b>308 K</b>	<b>318 K</b>
Langmuir	$R^2$	0,3715	0,2014	0,1479
	$Q_m (\text{mg g}^{-1})$	$-6,14 \times 10^{-3}$	$-4,38 \times 10^{-3}$	-435,55
	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	-154,38	-357,16	$-1,08 \times 10^{-3}$
<b>Isotérmicas</b>		<b>298 K</b>	<b>308 K</b>	<b>318 K</b>
Freundlich	$R^2$	0,9972	0,9941	0,9939
	$K_F (\text{mg}^{1-(1/n)}\text{g})$	0,8437	0,7514	0,6379
	$1/n$	1,9801	1,5394	1,2160
<b>Isotérmicas</b>		<b>298 K</b>	<b>308 K</b>	<b>318 K</b>
Temkin	$R^2$	0,8451	0,8163	0,7613
	$A_T (\text{L g}^{-1})$	274,0896	263,8693	237,0940

$B_T$  (KJ mol<sup>-1</sup>)            85,6741            79,0254            41,3764

---

Ao comparar os valores teóricos e experimentais da eliminação do corante Rodamina B e fármaco Diclofenaco, os resultados sugerem que o modelo de Freundlich fornece parâmetros mais próximos do que os dados calculados pelo modelo de Langmuir e Temkin.

As características termodinâmicas para remoção do Rodamina B e Diclofenaco em BaWO<sub>4</sub> são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Características termodinâmicas para remoção do Rodamina B e Diclofenaco por BaWO<sub>4</sub>.

Adsorvato	Temperatura (K)	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>Rodamina B</b>	298	- 4,05		
	308	- 3,01	32,57	98,74
	318	- 1,97		
<b>Diclofenaco</b>	298	- 7,43		
	308	- 3,37	41,75	107,26
	318	- 2,65		

---

Observa-se que esses resultados demonstram natureza endotérmica no processo de remoção dos poluentes, vez que os dados encontrados para entalpia e entropia possuem caráter positivo, podendo propiciar aumento no grau de desordendo do sistema quando o mesmo é aplicado na eliminação do corante Rodamina B e fármaco Diclofenaco. Em relação ao cálculo da energia livre de Gibbs proporcionou característica do processo de remoção ser espontâneo e favorável de acontecer (de Sá et al., 2020).

#### 4. CONCLUSÃO

Pós de tungstato de bário processados por coprecipitação com tratamento hidrotermal, a estrutura tetragonal foi observada na técnica de Difração de raios X. A investigação de elementos químicos por EDS definiu Ba, W e O presentes nas amostras. O uso do emulsificante PSS auxiliou na morfologia do tungstato de bário.

As capacidades de adsorção do corante rodamina B e fármaco diclofenaco foram encontradas através de estudos adsortivos. O processo de adsorção é influenciado pela temperatura, visto que em 298 K obteve maior capacidade adsortiva que as demais temperaturas estudadas. O equilíbrio de adsorção foi atingido em 30 minutos com pH 2. Já para o fármaco o pH 4 juntamente com massa de 10mg ocorreu a melhor capacidade de sorção com equilíbrio dinâmico em 1 minuto. O modelo de Freundlich ocorreu melhor ajuste isotérmico para o corante Rodamina B e fármaco Diclofenaco. Desta forma, as microesferas de  $BaWO_4$  podem ser consideradas um material promissor na remoção de corante Rodamina B e fármaco diclofenaco em meio aquoso.

## 5. REFERÊNCIAS

- A. O. D. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of  $Zn^{2+}$  Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012.
- Abdelaal, H. M., Tawfik, A., & Shaikjee, A. (2020). A simple approach to synthesis uniform 3D hollow yttrium oxide spheres using a hydrothermal scheme. *Materials Chemistry and Physics*, 242, 122530.
- Adhikari, S., Mandal, S., Sarkar, D., Kim, D. H., & Madras, G. (2017). Kinetics and mechanism of dye adsorption on  $WO_3$  nanoparticles. *Applied Surface Science*, 420, 472-482.
- Álvarez-Torrellas, S., Muñoz, M., Zazo, J. A., Casas, J. A., & García, J. (2016). Synthesis of high surface area carbon adsorbents prepared from pine sawdust-Onopordum acanthium L. for nonsteroidal anti-inflammatory drugs adsorption. *Journal of environmental management*, 183, 294-305.
- Ansari, M., Alam, A., Bera, R., Hassan, A., Goswami, S., & Das, N. (2019). Synthesis, characterization and adsorption studies of a novel triptycene based hydroxyl azo-nanoporous polymer for environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103558.
- Ashraf, R., Shehzadi, Z., Mahmood, T., Naeem, S., Shehzadi, N., & Parveen, Z. (2021). DFT based investigations of  $BAWO_4$ : Electronic and optical properties. *Physica B: Condensed Matter*, 621, 413309.

- Awad, A. M., Jalab, R., Benamor, A., Naser, M. S., Ba-Abbad, M. M., El-Naas, M., & Mohammad, A. W. (2020). Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview. *Journal of Molecular Liquids*, 112335.
- Bensalah, H., Bekheet, M. F., Younssi, S. A., Ouammou, M., & Gurlo, A. (2017). Removal of cationic and anionic textile dyes with Moroccan natural phosphate. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(3), 2189-2199.
- Bensalah, H., Younssi, S. A., Ouammou, M., Gurlo, A., & Bekheet, M. F. (2020). Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103807.
- Bodziony, T., & Kaczmarek, S. M. (2021). Theoretical Investigation of the EPR G-Factor for the Axial Symmetry  $Ce^{3+}$  Center in the  $BaWO_4$  Single Crystal. *Crystals*, 11(7), 804.
- Borgohain, X., Boruah, A., Sarma, G. K., & Rashid, M. H. (2020). Rapid and extremely high adsorption performance of porous MgO nanostructures for fluoride removal from water. *Journal of Molecular Liquids*, 112799.
- Borzenko, M. I., Tsirlina, G. A., & Petrij, O. A. (2000). Adsorption of tungstate, isopoly tungstate, and heteropoly tungstate anions at the solution/mercury interface. *Ehlektrokhimiya*, 36(4), 509-512.
- Chaukura, N., Chiworeso, R., Gwenzi, W., Motsa, M. M., Munzeiwa, W., Moyo, W., ... & Nkambule, T. T. (2020). A new generation low-cost biochar-clay composite 'biscuit' ceramic filter for point-of-use water treatment. *Applied Clay Science*, 185, 105409.

Chen, F., Shahabadi, S. I. S., Zhou, D., Liu, W., Kong, J., Xu, J., & Lu, X. (2019). Facile preparation of cross-linked lignin for efficient adsorption of dyes and heavy metal ions. *Reactive and Functional Polymers*, 143, 104336.

Chen, H., Motuzas, J., Martens, W., & da Costa, J. C. D. (2020). Improved dark ambient degradation of organic pollutants by cerium strontium cobalt perovskite. *Journal of Environmental Sciences*, 90, 110-118.

Cho, S. (2021). Luminescent Properties and Energy Transfer Efficiency of BaWO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> White Light-Emitting Phosphors. *Journal of the Korean institute of surface engineering*, 54(3), 112-118.

Costa, J. A. S., de Jesus, R. A., Santos, D. O., Mano, J. F., Romao, L. P., & Paranhos, C. M. (2020). Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 291, 109698.

Cui, M., & Johannesson, K. H. (2017). Comparison of tungstate and tetrathiotungstate adsorption onto pyrite. *Chemical Geology*, 464, 57-68.

de Araujo Scharnberg, A. R., de Loreto, A. C., Wermuth, T. B., Alves, A. K., Arcaro, S., dos Santos, P. A. M., & Rodriguez, A. D. A. L. (2020). Porous ceramic supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity for Rhodamine B degradation. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*.

Dhawle, R., Mantzavinos, D., & Lianos, P. (2021). UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradation of diclofenac in a photocatalytic fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, 120706.

Dhmees, A. S., Rashad, A. M., Eliwa, A. A., & Zawrah, M. F. (2019). Preparation and characterization of nano SiO<sub>2</sub>@ CeO<sub>2</sub> extracted from blast furnace slag and uranium extraction waste for wastewater treatment. *Ceramics International*, 45(6), 7309-7317.

dos Reis, G. S., Thue, P. S., Cazacliu, B. G., Lima, E. C., Sampaio, C. H., Quattrone, M., ... & Dotto, G. L. (2020). Effect of concrete carbonation on phosphate removal through adsorption process and its potential application as fertilizer. *Journal of Cleaner Production*, 256, 120416.

Dutta, K., & Rana, D. (2019). Polythiophenes: An emerging class of promising water purifying materials. *European Polymer Journal*, 116, 370-385.

Eghbali-Arani, M., Pourmasoud, S., Ahmadi, F., Rahimi-Nasrabadi, M., Ameri, V., & Sobhani-Nasab, A. (2018). Optimization and detailed stability study on coupling of CdMoO<sub>4</sub> into BaWO<sub>4</sub> for enhanced photodegradation and removal of organic contaminant. *Arabian Journal of Chemistry*.

Eyni, H., Tahermansouri, H., Kiani, F., & Jahangiri, M. (2019). Kinetics, equilibrium and isotherms of Pb<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions on carbon nanotubes functionalized with 3-amino-5a, 10a-dihydroxybenzo [b] indeno [2, 1d] furan-10-one. *New Carbon Materials*, 34(6), 512-523.

Fang, H., Pan, Y., Yin, M., Xu, L., Zhu, Y., & Pan, C. (2019). Facile synthesis of ternary Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-OH/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CdS composite with efficient adsorption and photocatalytic performance towards organic dyes. *Journal of Solid-State Chemistry*, 280, 120981.

Fattahimoghaddam, H., Mahvelati-Shamsabadi, T., & Lee, B. K. (2021). Efficient photodegradation of rhodamine B and tetracycline over robust and green g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanostructures: supramolecular design. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123703.

Garba, Z. N., Zhou, W., Zhang, M., & Yuan, Z. (2019). A review on the preparation, characterization and potential application of perovskites as adsorbents for wastewater treatment. *Chemosphere*, 125474.

Gui, L., Yang, H., Zhao, Q., & Li, E. (2021). Synthesis of low-temperature-fired scheelite-type BaWO<sub>4</sub> microwave dielectric ceramics with high performance. *Ceramics International*.

Gulen, B., Bugdayci, M., Turan, A., & Demircivi, P. (2020). Determination of adsorption characteristics of monolayer titanium carbide with fluoroquinolone pollutants in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 304, 112643.

Gustafsson, J. P. (2003). Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. *Chemical geology*, 200(1-2), 105-115.

Hiew, B. Y. Z., Lee, L. Y., Lee, X. J., Thangalazhy-Gopakumar, S., Gan, S., Lim, S. S., ... & Khiew, P. S. (2018). Review on synthesis of 3D graphene-based configurations and their adsorption performance for hazardous water pollutants. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 262-286.

Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K., Kabayama, M., Tamura, T., & Tanada, S. (2002). Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment. *Journal of colloid and interface science*, 254(1), 17-22.

Hosseini, S., Moghaddas, H., Soltani, S. M., & Kheawhom, S. (2020). Technological Applications of Honeycomb Monoliths in Environmental Processes: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 133, 286-300.

Hu, Z., Cai, X., Wang, Z., Li, S., Wang, Z., & Xie, X. (2019). Construction of carbon-doped supramolecule-based g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites for removal of diclofenac and carbamazepine:

A comparative study of operating parameters, mechanisms, degradation pathways. *Journal of hazardous materials*, 380, 120812.

Huang, Y., Lin, J., Zou, J., Xu, J., Wang, M., Cai, H., ... & Ma, J. (2021). ABTS as an electron shuttle to accelerate the degradation of diclofenac with horseradish peroxidase-catalyzed hydrogen peroxide oxidation. *Science of The Total Environment*, 798, 149276.

Jana, P., Bruzzoniti, M. C., Appendini, M., Rivoira, L., Del Bubba, M., Rossini, D., ... & Sorarù, G. D. (2016). Processing of polymer-derived silicon carbide foams and their adsorption capacity for non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Ceramics International*, 42(16), 18937-18943.

Jaria, G., Lourenço, M. A., Silva, C. P., Ferreira, P., Otero, M., Calisto, V., & Esteves, V. I. (2020). Effect of the surface functionalization of a waste-derived activated carbon on pharmaceuticals' adsorption from water. *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112098.

Jeppu, G. P., & Clement, T. P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of contaminant hydrology*, 129, 46-53.

Jordan, T., Yu, Z. L., Yu, S. H., Antonietti, M., & Fechler, N. (2018). Porous nitrogen-doped carbon monoliths derived from biopolymer-structured liquid precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 255, 53-60.

Jun, B. M., Park, C. M., Heo, J., & Yoon, Y. (2020). Adsorption of Ba<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx MXene in model fracking wastewater. *Journal of Environmental Management*, 256, 109940.

Kamal, R., & Saif, M. (2020). Barium tungstate doped with terbium ion green nanophosphor: Low temperature preparation, characterization and potential applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, 117928.

Karakonstantis, L., Kordulis, C., & Lycourghiotis, A. (1992). Mechanism of adsorption of tungstates on the interface of  $\gamma$ -alumina/electrolyte solutions. *Langmuir*, 8(5), 1318-1324.

Karri, R. R., Sahu, J. N., & Meikap, B. C. (2020). Improving efficacy of Cr (VI) adsorption process on sustainable adsorbent derived from waste biomass (sugarcane bagasse) with help of ant colony optimization. *Industrial Crops and Products*, 143, 111927.

Karuppusamy, N., Mariyappan, V., Chen, T. W., Chen, S. M., Sundaresan, R., Rwei, S. P., ... & Yu, J. (2021). Scheelite type Barium Tungstate Nanoparticles Decorated on Graphitic Carbon Nitride Nanocomposite for the Detection of Diphenylamine in Apple juice. *International Journal Of Electrochemical Science*, 16(8).

Khan, M. Y. A., Zahoor, M., Shaheen, A., Jamil, N., Arshad, M. I., Bajwa, S. Z., ... & Wu, A. (2018). Visible light photocatalytic degradation of crystal violet dye and electrochemical detection of ascorbic acid & glucose using BaWO<sub>4</sub> nanorods. *Materials Research Bulletin*, 104, 38-43.

Khanzada, N. K., Farid, M. U., Kharraz, J. A., Choi, J., Tang, C. Y., Nghiem, L. D., ... & An, A. K. (2019). Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: A review. *Journal of Membrane Science*, 117672.

Kharrazi, S. M., Mirghaffari, N., Dastgerdi, M. M., & Soleimani, M. (2020). A novel post-modification of powdered activated carbon prepared from lignocellulosic waste through thermal tension treatment to enhance the porosity and heavy metals adsorption. *Powder Technology*, 366, 358-368.

König, R., Spaggiari, M., Santoliquido, O., Principi, P., Bianchi, G., & Ortona, A. (2020). Micropollutant adsorption from water with engineered porous ceramic architectures produced by additive manufacturing and coated with natural zeolite. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120500.

Kulal, P., & Badalamoole, V. (2019). Magnetite nanoparticle embedded Pectin-graft-poly (N-hydroxyethylacrylamide) hydrogel: Evaluation as adsorbent for dyes and heavy metal ions from waste water. *International journal of biological macromolecules*.

Labiadh, L., & Kamali, A. R. (2019). 3D graphene nanoedges as efficient dye adsorbents with ultra-high thermal regeneration performance. *Applied Surface Science*, 490, 383-394.

Lai, K. C., Lee, L. Y., Hiew, B. Y. Z., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Gan, S. (2019). Environmental application of three-dimensional graphene materials as adsorbents for dyes and heavy metals: Review on ice-templating method and adsorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, 79, 174-199.

Li, H., Zheng, F., Wang, J., Zhou, J., Huang, X., Chen, L., ... & Liu, J. L. (2020). Facile preparation of zeolite-activated carbon composite from coal gangue with enhanced adsorption performance. *Chemical Engineering Journal*, 390, 124513.

Li, J., Wang, R., Zhang, D., Su, Z., Li, H., & Yan, Y. (2019). Copper Iodide (CuI) coating as a self-cleaning adsorbent for highly efficient dye removal. *Journal of Alloys and Compounds*, 774, 191-200.

Li, Z., Zhang, Q., Wang, L., Yang, J., Wu, Y., & He, Y. (2021). Novel application of Ag/PbBiO<sub>2</sub>I nanocomposite in piezocatalytic degradation of rhodamine B via harvesting ultrasonic vibration energy. *Ultrasonics Sonochemistry*, 78, 105729.

Liu, H., Chen, Y., Zhang, K., Wang, C., Hu, X., Cheng, B., & Zhang, Y. (2019). Poly (vinylidene fluoride) hollow fiber membrane for high-efficiency separation of dyes-salts. *Journal of membrane science*, 578, 43-52.

Liu, X., Wang, T., Liu, J., Jiang, F., Tang, H., Feng, G., & Jiang, W. (2020). Preparation, characterization and growth mechanism of ZrO<sub>2</sub> nanosheets. *Ceramics International*, 46(4), 4864-4869.

Lu, K.; Wang, T.; Zhai, L.; Wu, W.; Dong, S.; Gao, S.; Mao, L. (2019). Adsorption behavior and mechanism of Fe-Mn binary oxide nanoparticles: Adsorption of methylene blue. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 539, p. 553–562.

Marczewski, A. W. (2010). Analysis of kinetic Langmuir model. Part I: integrated kinetic Langmuir equation (IKL): a new complete analytical solution of the Langmuir rate equation. *Langmuir*, 26(19), 15229-15238.

Melone, L., Altomare, L., Alfieri, I., Lorenzi, A., De Nardo, L., & Punta, C. (2013). Ceramic aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibre templates: synthesis, characterization, and photocatalytic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 261, 53-60.

Mincea, M.; Patrilea, V.; Negrulescu, A.; Szabo, R.; Ostafe, V.; Al, E. T. (2013). Adsorption of Three Commercial Dyes onto Chitosan Beads Using Spectrophotometric Determination and a Multivariate Calibration Method. v. 2013, n. April, p. 446–457.

Mohebbifar, M. R. (2021). Investigation of thermal lens performance of rhodamine 6G and rhodamine B at different concentration using pump/probe laser thermal lens spectroscopy. *Optik*, 242, 166902.

- Mushtaq, F., Zahid, M., Bhatti, I. A., Nasir, S., & Hussain, T. (2019). Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment. *Journal of environmental management*, 240, 27-46.
- Muthukutty, B., Vivekanandan, A. K., Chen, S. M., Sivakumar, M., & Chen, S. H. (2021). Designing hybrid barium tungstate on functionalized carbon black as electrode modifier for low potential detection of antihistamine drug promethazine hydrochloride. *Composites Part B: Engineering*, 215, 108789.
- Ndagijimana, P., Liu, X., Li, Z., Yu, G., & Wang, Y. (2019). Optimized synthesis of a core-shell structure activated carbon and its adsorption performance for Bisphenol A. *Science of the total environment*, 689, 457-468.
- Ni, R.; Wang, Y.; Wei, X.; Chen, J.; Xu, P.; Xu, W.; Meng, J.; Zhou, Y. Ionic liquid modified molybdenum disulfide and reduced graphene oxide magnetic nanocomposite for the magnetic separation of dye from aqueous solution. *Analytica Chimica Acta*, v. 1054, p. 47– 58, 2019.
- Oladipo, A. A., & Ifebajo, A. O. (2018). Highly efficient magnetic chicken bone biochar for removal of tetracycline and fluorescent dye from wastewater: two-stage adsorber analysis. *Journal of environmental management*, 209, 9-16.
- Pamphile, N., Xuejiao, L., Guangwei, Y., & Yin, W. (2019). Synthesis of a novel core-shell-structure activated carbon material and its application in sulfamethoxazole adsorption. *Journal of hazardous materials*, 368, 602-612.
- Pan, J., Shen, W., Zhao, Y., Sun, H., Guo, T., Cheng, Y., ... & Yan, X. (2020). Difunctional hierarchical porous SiOC composites from silicone resin and rice husk for efficient adsorption and as a catalyst support. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 584, 124041.

- Paunovic, O., Pap, S., Maletic, S., Taggart, M. A., Boskovic, N., & Sekulic, M. T. (2019). Ionisable emerging pharmaceutical adsorption onto microwave functionalised biochar derived from novel lignocellulosic waste biomass. *Journal of colloid and interface science*, 547, 350-360.
- Pereira, P. F. S., Moura, A. P., Nogueira, I. C., Lima, M. V. S., Longo, E., Sousa Filho, P. C., Serra, O. A., Nassar, E. J., & Rosa, I. L. V. (2012). Study of the annealing temperature effect on the structural and luminescent properties of SrWO<sub>4</sub>: Eu phosphors prepared by a non-hydrolytic sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, 526, 11-21.
- Priyan, V. V., Shahnaz, T., Suganya, E., Sivaprakasam, S., & Narayanasamy, S. (2021). Ecotoxicological assessment of micropollutant Diclofenac biosorption on magnetic sawdust: Phyto, Microbial and Fish toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123532.
- Pursell, C. J., Hartshorn, H., Ward, T., Chandler, B. D., & Boccuzzi, F. (2011). Application of the Temkin Model to the Adsorption of CO on Gold. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(48), 23880-23892.
- Quintelas, C., Mesquita, D. P., Torres, A. M., Costa, I., & Ferreira, E. C. (2020). Degradation of widespread pharmaceuticals by activated sludge: Kinetic study, toxicity assessment, and comparison with adsorption processes. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101061.
- Ranganathan, K. (2003). Adsorption of Hg (II) ions from aqueous chloride solutions using powdered activated carbons. *Carbon*, 41(5), 1087-1092.
- Ruiping, L., Chunye, L., & Xitao, L. (2016). Adsorption of tungstate on kaolinite: adsorption models and kinetics. *RSC advances*, 6(24), 19872-19877.

Sabarinathan, C.; Karuppasamy, P.; Vijayakumar, C. T.; Arumuganathan, T. (2019). Development of methylene blue removal methodology by adsorption using molecular polyoxometalate: Kinetics, Thermodynamics and Mechanistic Study. *Microchemical Journal*, v. 146, n. October 2018, p. 315–326.

Silva, L. S.; Carvalho, J. O.; Bezerra, R. D. S.; Silva, M. S.; Ferreira, F. J. L.; Osajima, J. A.; Silva Filho, E. C. (2018). Potential of cellulose functionalized with carboxylic acid as biosorbent for the removal of cationic dyes in aqueous solution. *Molecules*, v. 23, n. 4, p.1-14.

Silvestri, S., Burgo, T. A., Dias-Ferreira, C., Labrincha, J. A., & Tobaldi, D. M. (2020). Polypyrrole-TiO<sub>2</sub> composite for removal of 4-chlorophenol and diclofenac. *Reactive and Functional Polymers*, 146, 104401.

Singh, G., Sharma, M., & Vaish, R. (2019). Tunable surface adsorption and wettability of candle soot coated on ferroelectric ceramics. *Journal of advanced research*, 16, 35-42.

Smaali, A., Berkani, M., Merouane, F., Vasseghian, Y., Rahim, N., & Kouachi, M. (2021). Photocatalytic-persulfate-oxidation for diclofenac removal from aqueous solutions: Modeling, optimization and biotoxicity test assessment. *Chemosphere*, 266, 129158.

Song, Q., Fang, Y., Wang, J., Liang, J., Hu, Q., Liu, Z., ... & Tang, C. (2019). Enhanced adsorption of fluoride on Al-modified boron nitride nanosheets from aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 793, 512-518.

Sousa, R. B., Nascimento, V. A., Matos, J. M. E., Lima, C. L., Santos, C. M., & Santos, M. R. M. C. (2015). Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio. *Cerâmica*, 61, 224-235.

Sousa P. A. A. Tese de Doutorado Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. Rede Nordeste de Biotecnologia (2019) 1-165.

Stephen, S. K., Ganesh, S., & Varghese, T. (2021). Modifications of structural and optical properties of nanophase BaWO<sub>4</sub> phosphors: Dose dependent effect of high energy electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 180, 109317.

Stephen, S. K., Ganesh, S., & Varghese, T. (2021). Modifications of structural and optical properties of nanophase BaWO<sub>4</sub> phosphors: Dose dependent effect of high energy electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 180, 109317.

Sundaresan, P., Lee, C. H., Fu, C. C., Liu, S. H., & Juang, R. S. (2021). Ultrasound-assisted synthesis of barium tungstate encapsulated carbon nanofiber composite for real-time sensing of p-cresol in human urine samples. *Microchemical Journal*, 166, 106239.

Tahmasebi, N., & Zadehdabagh, Z. (2020). Simple synthesis and characterization of Cs<sub>0.3</sub>WO<sub>3.15</sub>/Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> composite for fast adsorption of cationic dyes from water. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56(1), 49-57.

Tajuddin, M. F., Al-Gheethi, A., Mohamed, R., Noman, E., Talip, B. A., & Bakar, A. (2020). Optimizing of heavy metals removal from car wash wastewater by chitosan-ceramic beads using response surface methodology. *Materials Today: Proceedings*.

Xu, N., Christodoulatos, C., & Braidia, W. (2006). Modeling the competitive effect of phosphate, sulfate, silicate, and tungstate anions on the adsorption of molybdate onto goethite. *Chemosphere*, 64(8), 1325-1333.

Wallace, G., Downey, J., Chorney, J., Schumacher, K., Bayless, T., Mallard, A., ... & Raiha, E. (2018). Synthesis of Carbide Ceramics from Activated Carbon Precursors Loaded with

Tungstate, Molybdate, and Silicate Anions. *Advances in Ceramics for Environmental, Functional, Structural, and Energy Applications: Ceramic Transactions*, 265, 137-149.

Wang, C., Fu, M., Cao, J., Wu, X., Hu, X., & Dong, F. (2020). BaWO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructure with excellent bifunctional photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123833.

Wang, L., Tang, P., Liu, J., Geng, A., Song, C., Zhong, Q., ... & Gan, L. (2019). Multifunctional ZnO-porous carbon composites derived from MOF-74 (Zn) with ultrafast pollutant adsorption capacity and supercapacitance properties. *Journal of colloid and interface science*, 554, 260-268.

Wang, S., Tian, J., Wang, Q., Zhao, Z., Cui, F., & Li, G. (2019). Low-temperature sintered high-strength CuO doped ceramic hollow fiber membrane: Preparation, characterization and catalytic activity. *Journal of membrane science*, 570, 333-342.

Yaah, V. B. K., Zbair, M., de Oliveira, S. B., & Ojala, S. (2021). Hydrochar-derived adsorbent for the removal of diclofenac from aqueous solution. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6(1), 1-12.

Yang, L., Peng, Y., Qian, C., Xing, G., He, J., Zhao, C., & Lai, B. (2021). Enhanced adsorption/photocatalytic removal of Cu (II) from wastewater by a novel magnetic chitosan@ bismuth tungstate coated by silver (MCTS-Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>) composite. *Chemosphere*, 263, 128120.

Yu, Y., Qiao, N., Wang, D., Zhu, Q., Fu, F., Cao, R., ... & Xu, B. (2019). Fluffy honeycomb-like activated carbon from popcorn with high surface area and well-developed porosity for ultra-high efficiency adsorption of organic dyes. *Bioresource technology*, 285, 121340.

Yu, Z., Feng, Y., Li, S., & Pei, Y. (2016). Influence of the polymer–polymer miscibility on the formation of mesoporous SiC (O) ceramics for highly efficient adsorption of organic dyes. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(15), 3627-3635.

Zhou, Q., Long, T., He, J., Guo, J., & Gao, J. (2020). Cadmium removal from water by enhanced adsorption on iron-embedded granular acicular mullite ceramic network. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 106, 92-98.

Zhu, H., Gao, W., Yan, S., Niu, M., Liu, G., & Hao, H. (2019). Electrospun poly (vinyl alcohol) sub-micron fibers containing superfine diatomite for dye adsorption. *Materials Chemistry and Physics*, 234, 354-360.

Żur, J., Marchlewicz, A., Piński, A., Guzik, U., & Wojcieszynska, D. (2021). Degradation of diclofenac by new bacterial strains and its influence on the physiological status of cells. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 124000.

---

**CAPÍTULO 3: AVALIAÇÃO DE TUNGSTATO DE BÁRIO ( $\text{BaWO}_4$ ) EM *ARTEMIA*  
*SALINA* E VIABILIDADE CELULAR**

---

**AVALIAÇÃO DE TUNGSTATO DE BÁRIO (BaWO<sub>4</sub>) EM ARTEMIA SALINA E  
VIABILIDADE CELULAR**

*Valdivânia Albuquerque do Nascimento<sup>1\*</sup>, Maria Rita de Moraes Chaves Santos<sup>2</sup>, José Milton  
Elias de Matos<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade  
Federal do Piauí*

*<sup>2</sup> Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV), Universidade Federal do  
Piauí*

*\*val.albuquerque@hotmail.com*

## RESUMO

Os tungstatos são materiais cerâmicos formado por um átomo de tungstênio coordenado a quatro átomos de oxigênio, onde a presença do metal de transição, tungstênio, nesse material lhe confere características que o tornam cada vez importante para processamento de materiais com uso tecnológico. Portanto, este trabalho objetiva-se na formação de tungstato de bário, juntamente com caracterizações do material formado, para verificar composição química, medida do potencial tóxico do material, além do estudo de degradação do mesmo, relacionando a possível aplicação na preservação do meio ambiente. Para a síntese dos pós de  $BaWO_4$  puro, as fontes de íons foram  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Ba(NO_3)_2$  em proporções estequiométricas 1:1. Foram realizados Ensaio de Letalidade em *Artemia salina* e Viabilidade celular (*MTT assay*). Com base na quantidade de náuplios vivos em testes de ecotoxicidade, o tungstato de bário não demonstrara toxicidade. No Ensaio de Viabilidade Celular com o tempo decorrido do tratamento, a formação de formazan ficava em nível mais baixo.

**Palavras-chave:** Tungstato. Bário. Coprecipitação. Ecotoxicidade.

## ABSTRACT

Tungstates are ceramic materials formed by a tungsten atom coordinated to four oxygen atoms, where the presence of the transition metal, tungsten, in this material gives it characteristics that make it increasingly important for processing materials with technological use. Therefore, this work aims at the formation of barium tungstate, together with characterizations of the material formed, to verify chemical composition, measure the toxic potential of the material, in addition to the study of its degradation, relating the possible application in the preservation of the environment . For the synthesis of pure BaWO<sub>4</sub> powders, the ion sources were Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 1:1 stoichiometric proportions. Artemia salina lethality and cell viability assay (MTT assay) were performed. Based on the amount of live nauplii in ecotoxicity tests, barium tungstate showed no toxicity. In the Cell Viability Assay, with time elapsed from treatment, formazan formation was at a lower level.

**Palavras-chave:** Tungstate. Barium. Coprecipitation. Ecotoxicity.

## 1. INTRODUÇÃO

---

Os tungstatos são materiais cerâmicos formado por um átomo de tungstênio coordenado a quatro átomos de oxigênio, onde a presença do metal de transição, tungstênio, nesse material lhe confere características que o tornam cada vez mais indispensável para processamento de materiais com uso tecnológico. Dentre as características do tungstênio, destaca-se o seu alto ponto de fusão (maior que todos os metais da tabela periódica), seu baixo coeficiente de dilatação térmica, resistência a ácido, entre outras (Abdelaal et al., 2020).

O  $\text{BaWO}_4$ , assim como os outros materiais pertencentes às “*scheelitas*”, exibe uma estrutura cristalina tetragonal que se mostram na forma genérica  $\text{MWO}_4$  (no qual o M pode ser os metais: Sr, Ca, Ba, Pb) sendo que os cátions M apresentam-se ligados a oito íons de oxigênio ( $\text{MO}_8$ ) e o W apresenta coordenados a quatro íons de oxigênio formando os íons tungstatos ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) (Álvarez-Torrellas et al., 2016). Tungstatos ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) bem como também os molibdatos ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) podem mostrar-se sob a forma estrutural do tipo scheelita ou wolframita, a variação ocorre a partir da medida do raio iônico (Awad et al., 2020) do modificador de rede, que são aqueles que interrompem a rede cristalina. O raio catiônico dos elementos químicos com estrutura tetragonal é maior que 0,99 Å para íons. Portanto, os elementos presentes assumem uma organização estrutural com estrutura cristalina do tipo tetragonal. Quando a medida do raio iônico é menor que 0,77 Å para íons, adotam uma coordenação octaédrica os elementos presentes, formando uma estrutura do tipo wolframita (Bensalah et al., 2020).

De acordo com (Borghain et al., 2020) essas as estruturas, scheelita e wolframita, podem se passar de uma para a outra, variando a temperatura e/ou alterando-se o tamanho do cátion envolvido, isto é, o raio iônico do cátion varia causando a mudança da estrutura consequentemente ocorre modificação na estrutura do material.

A expressão “scheelita” é utilizada para a descrição da estrutura cristalina desses materiais cerâmicos avançados (Campos et al., 2016; Chaukura et al., 2020).

A Estrutura das *scheelitas* é representada uma célula primitiva composta pelos grupos iônicos  $A^{2+}$  e  $BO_4^{2-}$ . Os cátions modificadores da rede (representado por A) ficam ligados ao  $AO_8$ , gerando poliedro. No entanto os átomos que contribuem para a formação de uma rede tridimensional, chamados formadores de rede (representado por W) ficam ligados a quatro oxigênios  $[WO_4]$ , formando então uma estrutura tetraédrica (dos Reis et al., 2020).

Na ciência dos materiais, nanomateriais inorgânicos do tipo scheelita, especialmente  $BaWO_4$  (Eghbali-Arani et al., 2018) são compostos muito importantes e vêm sendo foco da pesquisa científica por apresentar ótimas propriedades ópticas para a utilização em fibras ópticas, cintiladores para aplicações médicas (Gulen et al., 2020; Jana et al., 2016), detectores de radiação, como elemento fotoluminescente, dispositivos optoeletrônicos (Hiew et al., 2018; Hirata et al., 2002; Hu et al., 2019; Jaria et al., 2020).

Os tungstatos dos metais de transição também possuem uma grande relevância no comércio por conta suas propriedades magnéticas e condutividade elétrica. Além disso os tungstatos, como o tungstato de bário apresentam a capacidade de emitir luminescência e por isso tem gerado muitas pesquisas nessa área de estudo (Jordan et al., 2018).

Portanto, este trabalho objetiva-se na produção de tungstato de bário, juntamente com medida do potencial tóxico do material, além do estudo de degradação do mesmo.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

Foi utilizado como fonte para os cristais de  $BaWO_4$  os seguintes reagentes listados na Tabela 9, com suas respectivas fórmulas químicas e pureza.

**Tabela 9.** Descrição dos reagentes utilizados.

<b>REAGENTES</b>	<b>FÓRMULA QUÍMICA</b>	<b>PROCEDÊNCIA E GRAU DE PUREZA</b>
Tungstato de Sódio Dihidratato	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	<i>SIGMA-ALDRICH</i> (99%)
Nitrato de Bário	$Ba(NO_3)_2$	DINÂMICA (99%)
Poliestireno Sulfonado de Sódio	$C_8H_8O_3S$	<i>SIGMA-ALDRICH</i> (99%)
Hidróxido de Amônio	$NH_4OH$	DINÂMICA (29%)

### 2.2 MÉTODOS

#### 2.2.1 Obtenção dos Pós de $BaWO_4$ com Tratamento Hidrotérmico Convencional

Para a síntese dos pós de  $BaWO_4$  puro, as fontes de íons foram  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Ba(NO_3)_2$  e poliestireno sulfonado de sódio (PSS) em proporções estequiométricas 1:1:1, com os precursores submetidos a agitação mecânica por 20 minutos, posteriormente a solução de  $Ba(NO_3)_2$  foi adicionado lentamente em  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ . Por fim, a solução foi ajustada para pH 9 com solução de  $NH_4OH$ . Logo o pó obtido foi transferido para um reator de teflon e submetido ao método hidrotérmico convencional com elevação de temperatura até 160 °C, após estabilização o tratamento é decorrido durante seis horas (Sousa et al., 2015). Posteriormente ocorre a lavagem com proporções água deionizada/acetona e seco a temperatura de  $40,0 \pm 5,0$  °C.

### **2.3.1 Ensaio de Letalidade em *Artemia salina***

O ensaio de letalidade em *Artemia salina* foi desenvolvido de acordo com a descrição realizada por Jun et al. (2020), com algumas modificações.

Inicialmente a *Artemia salina* comercial na forma de cistos inativos foram eclodidos em meio solúvel contendo água e sal marinho com concentração de 40 g/L. Utilizou-se 1L de solução salina, filtrada e na faixa de pH 8-9 para eclosão dos ovos pesados em cerca de 100mg. Parte da solução salina preparada foi reservada para realizar diluições nas amostras que foram medidas. Visando eclosão total dos cistos inativos esse processo ocorreu durante 48h em temperatura ambiente controlada e radiação de 100W. Para controle negativo utilizou-se solução salina e a presença dos náuplios eclodidos. Todo o teste foi desenvolvido em triplicata.

Triplicatas das soluções nas concentrações 0,1; 0,5; 1 e 5 mg mL<sup>-1</sup> foram preparadas e inseridas através da micropipeta 10 náuplios em cada. Os tubos em análise foram alocados em temperatura ambiente durante 24 e 48 horas, após o decorrido período, houve o registro da taxa de larvas vivas.

### **2.3.2 Viabilidade celular (*MTT assey*)**

Células tronco foram coletadas através de ratos e centrifugadas com tungstato de bário, utilizou-se períodos de 2 e 7 dias para o processo de incubação e posteriormente foram levadas para serem incubadas com solução de MTT. Utilizou-se de acordo com instruções presente no rótulo o reagente invitrogen®, além da concentração de 10 mg/mL. Durante o processo de incubação houve as seguintes variáveis, duração de 2 horas, temperatura de aproximadamente 37°C e ambiente atmosférico com 5% a 10% de CO<sub>2</sub>. Em seguida, cada amostra foi inserida em uma placa de 96 poços e analisadas em absorbância com comprimento de onda entre 595 e 600 nm. O quantitativo dos cristais presente é proporcional diretamente a células vivas. Para o

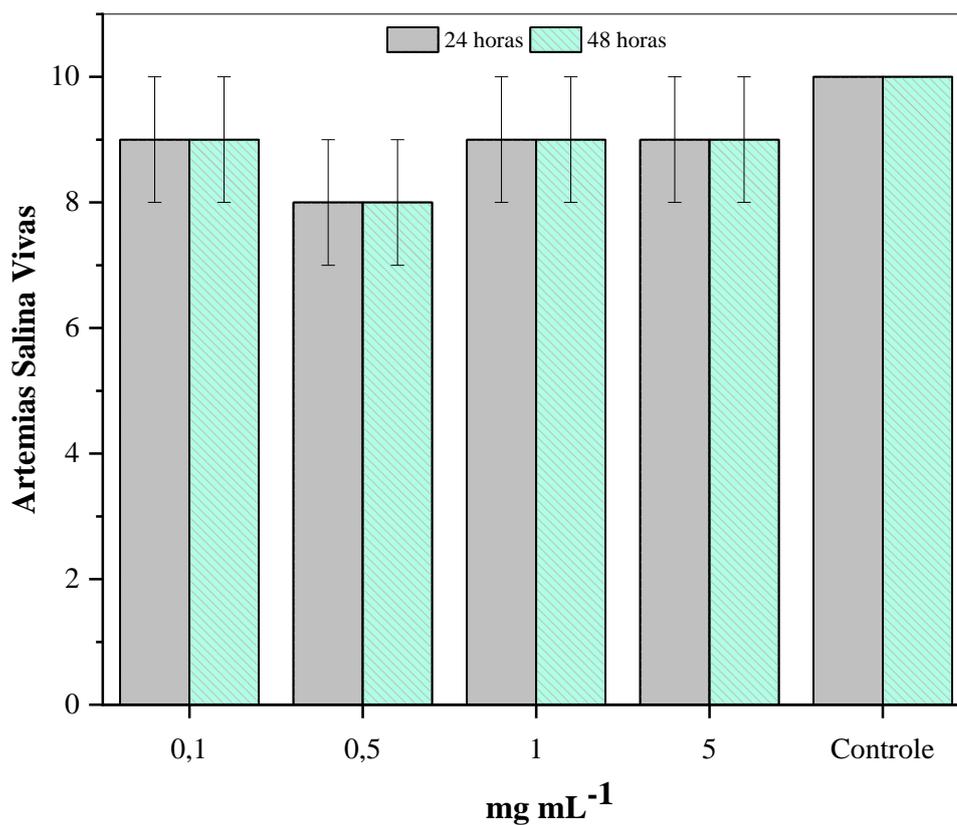
teste utilizou-se a estrutura do Núcleo Integrado de Morfologia e Pesquisas com Células-Tronco (NUPCELT) localizado na Universidade Federal do Piauí (UFPI) .

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 Ensaio de Letalidade em *Artemia salina***

Com base na quantidade de náuplios vivos em testes de ecotoxicidade, o tungstato de bário não demonstrara toxicidade. Após 24h, a quantidade de náuplios vivos foi superior a 80,0% em todas as concentrações estudadas. Esses resultados são semelhantes aos observados para o grupo controle, onde os náuplios foram cultivados em meio adequado, ou seja, em solução salina, conforme ilustrado na Figura 15.

Após 48h, a quantidade de náuplios vivos permaneceu acima de 50,0%, confirmando a não toxicidade da amostra. Conforme descrito pela literatura, o tungstato de bário não apresenta toxicidade significativa (Melone et al., 2013; Ndagijimana et al., 2019). Conforme evidenciado no resultado da Figura 15, foi observada uma taxa de sobrevivência dos náuplios acima de 80,0%, mesmo após 48h de contato com os extratos da amostra tungstato de bário.

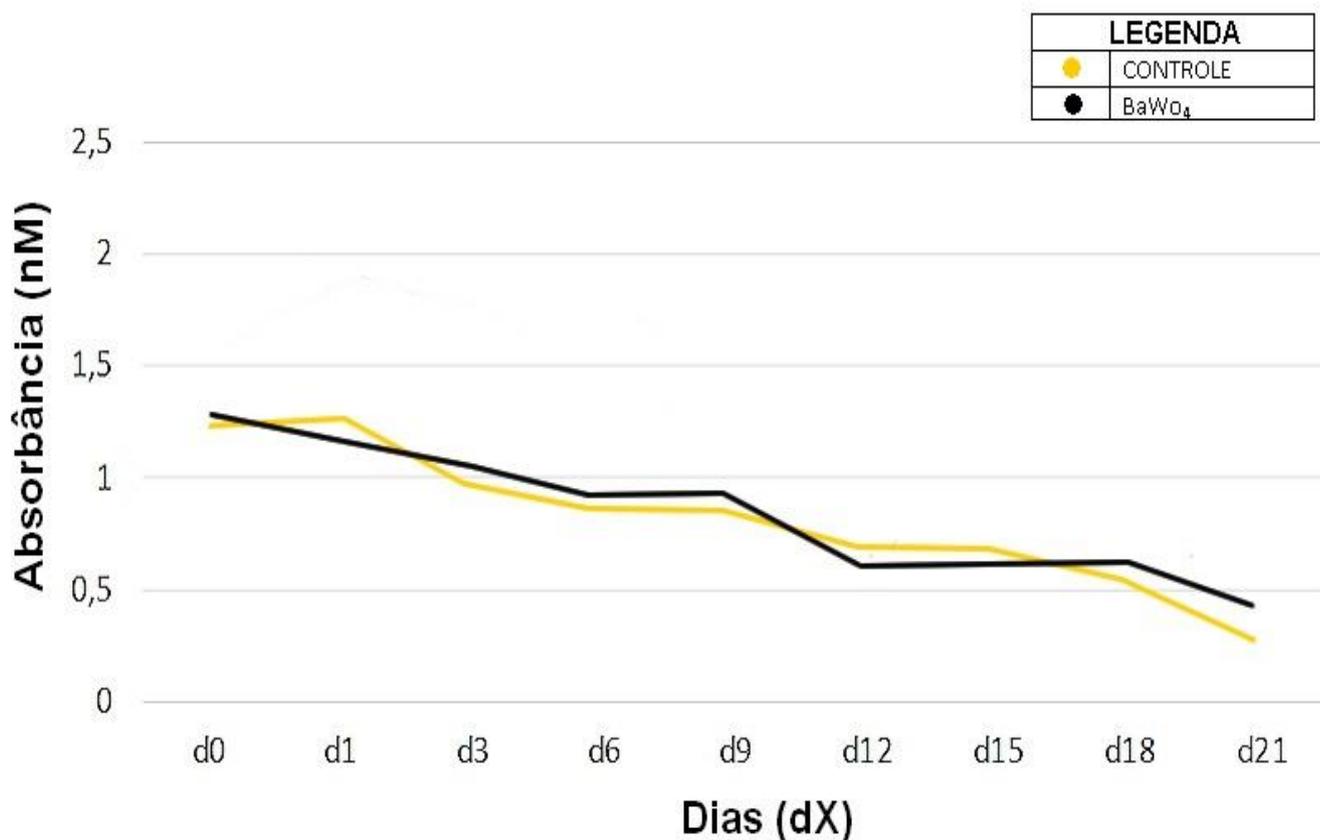


**Figura 15:** Determinação da ecotoxicidade em *Artemia Salina* para Tungstato de Bário após 24 e 48h.

### 3.2 Viabilidade celular (*MTT assey*)

Ensaio de Viabilidade Celular, mediu a função mitocondrial da célula, ou seja, avaliou o nível de funcionalidade da célula e não de sua estrutura, conforme ilustrado na Figura 16.

**Figura 16:** Ensaio por MTT utilizando células troncos em contato com o Tungstato de Bário.



Observa-se que os comprimentos de onda de 595 e 600 nm possuem equivalência estatística na taxa de variação da medida. Com o tempo decorrido do tratamento, a formação de formazan ficava em nível mais baixo.

A viabilidade celular foi superior a 90% em um estudo realizado por Paunovic et al. 2019, onde verificaram essa característica no CaS na forma nanométrica e aderidas a trietanolamina. As concentrações utilizadas nos testes foram de 6,25 a 100  $\mu\text{g/mL}$ . Já a absorção média descrita ocorreu de 1,2667 a 1,1820 nM.

A viabilidade celular é uma análise confiável para verificar características tóxicas em um material. Quintelas et al. 2020, utilizou a técnica para avaliar o número de células vivas in vitro,

evitando o uso in vivo, além de ser designada como teste rápido, de pequeno custo e que pode ser utilizado em larga escala. Portanto, sugere que o BaWO<sub>4</sub> pode ser considerado cerâmica avançada viável em nível celular, ou seja, não apresenta risco para aplicação no meio ambiente (Silvestri et al., 2020; Singh et al., 2019; Song et al., 2019; Tajuddin et al., 2020; Yu et al., 2016; Wang et al., 2020; Zhou et al., 2020).

#### **4 CONCLUSÃO**

Obtenção de pós de tungstato de bário com estrutura cristalina tetragonal. Com base na quantidade de náuplios vivos em testes de ecotoxicidade, o tungstato de bário não demonstrara toxicidade. No Ensaio de Viabilidade Celular com o tempo decorrido do tratamento, a formação de formazan ficava em nível mais baixo. Portanto, sugere que o  $BaWO_4$  pode ser considerado cerâmica avançada viável em nível celular, ou seja, não apresenta risco para aplicação no meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

Abdelaal, H. M., Tawfik, A., & Shaikjee, A. (2020). A simple approach to synthesis uniform 3D hollow yttrium oxide spheres using a hydrothermal scheme. *Materials Chemistry and Physics*, 242, 122530.

Álvarez-Torrellas, S., Muñoz, M., Zazo, J. A., Casas, J. A., & García, J. (2016). Synthesis of high surface area carbon adsorbents prepared from pine sawdust-*Onopordum acanthium* L. for nonsteroidal anti-inflammatory drugs adsorption. *Journal of environmental management*, 183, 294-305.

Awad, A. M., Jalab, R., Benamor, A., Naser, M. S., Ba-Abbad, M. M., El-Naas, M., & Mohammad, A. W. (2020). Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview. *Journal of Molecular Liquids*, 112335.

Bensalah, H., Younssi, S. A., Ouammou, M., Gurlo, A., & Bekheet, M. F. (2020). Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103807.

Borgohain, X., Boruah, A., Sarma, G. K., & Rashid, M. H. (2020). Rapid and extremely high adsorption performance of porous MgO nanostructures for fluoride removal from water. *Journal of Molecular Liquids*, 112799.

Bahuguna, A., Khan, I., Bajpai, V. K., & Kang, S. C. (2017). MTT assay to evaluate the cytotoxic potential of a drug. *Bangladesh Journal of Pharmacology*, 12(2), 115-118.

Chaukura, N., Chiworeso, R., Gwenzi, W., Motsa, M. M., Munzeiwa, W., Moyo, W., ... & Nkambule, T. T. (2020). A new generation low-cost biochar-clay composite 'biscuit' ceramic filter for point-of-use water treatment. *Applied Clay Science*, 185, 105409.

dos Reis, G. S., Thue, P. S., Cazacliu, B. G., Lima, E. C., Sampaio, C. H., Quattrone, M., ... & Dotto, G. L. (2020). Effect of concrete carbonation on phosphate removal through adsorption process and its potential application as fertilizer. *Journal of Cleaner Production*, 256, 120416.

Dumitrascu, M. (2011). Artemia salina. *Balneo-Research Journal*, 2(4), 119-122.

Eghbali-Arani, M., Pourmasoud, S., Ahmadi, F., Rahimi-Nasrabadi, M., Ameri, V., & Sobhani-Nasab, A. (2018). Optimization and detailed stability study on coupling of CdMoO<sub>4</sub> into BaWO<sub>4</sub> for enhanced photodegradation and removal of organic contaminant. *Arabian Journal of Chemistry*.

Gulen, B., Bugdayci, M., Turan, A., & Demircivi, P. (2020). Determination of adsorption characteristics of monolayer titanium carbide with fluoroquinolone pollutants in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 304, 112643.

Hiew, B. Y. Z., Lee, L. Y., Lee, X. J., Thangalazhy-Gopakumar, S., Gan, S., Lim, S. S., ... & Khiew, P. S. (2018). Review on synthesis of 3D graphene-based configurations and their

adsorption performance for hazardous water pollutants. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 262-286.

Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K., Kabayama, M., Tamura, T., & Tanada, S. (2002). Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment. *Journal of colloid and interface science*, 254(1), 17-22.

Hu, Z., Cai, X., Wang, Z., Li, S., Wang, Z., & Xie, X. (2019). Construction of carbon-doped supramolecule-based g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites for removal of diclofenac and carbamazepine: A comparative study of operating parameters, mechanisms, degradation pathways. *Journal of hazardous materials*, 380, 120812.

Jana, P., Bruzzoniti, M. C., Appendini, M., Rivoira, L., Del Bubba, M., Rossini, D., ... & Sorarù, G. D. (2016). Processing of polymer-derived silicon carbide foams and their adsorption capacity for non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Ceramics International*, 42(16), 18937-18943.

Jaria, G., Lourenço, M. A., Silva, C. P., Ferreira, P., Otero, M., Calisto, V., & Esteves, V. I. (2020). Effect of the surface functionalization of a waste-derived activated carbon on pharmaceuticals' adsorption from water. *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112098.

Jordan, T., Yu, Z. L., Yu, S. H., Antonietti, M., & Fechler, N. (2018). Porous nitrogen-doped carbon monoliths derived from biopolymer-structured liquid precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 255, 53-60.

Jun, B. M., Park, C. M., Heo, J., & Yoon, Y. (2020). Adsorption of Ba<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene in model fracking wastewater. *Journal of Environmental Management*, 256, 109940.

Kamal, R., & Saif, M. (2020). Barium tungstate doped with terbium ion green nanophosphor: Low temperature preparation, characterization and potential applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, 117928.

Karri, R. R., Sahu, J. N., & Meikap, B. C. (2020). Improving efficacy of Cr (VI) adsorption process on sustainable adsorbent derived from waste biomass (sugarcane bagasse) with help of ant colony optimization. *Industrial Crops and Products*, 143, 111927.

Khan, M. Y. A., Zahoor, M., Shaheen, A., Jamil, N., Arshad, M. I., Bajwa, S. Z., ... & Wu, A. (2018). Visible light photocatalytic degradation of crystal violet dye and electrochemical detection of ascorbic acid & glucose using BaWO<sub>4</sub> nanorods. *Materials Research Bulletin*, 104, 38-43.

Kharrazi, S. M., Mirghaffari, N., Dastgerdi, M. M., & Soleimani, M. (2020). A novel post-modification of powdered activated carbon prepared from lignocellulosic waste through

thermal tension treatment to enhance the porosity and heavy metals adsorption. *Powder Technology*, 366, 358-368.

König, R., Spaggiari, M., Santoliquido, O., Principi, P., Bianchi, G., & Ortona, A. (2020). Micropollutant adsorption from water with engineered porous ceramic architectures produced by additive manufacturing and coated with natural zeolite. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120500.

Kulal, P., & Badalamoole, V. (2019). Magnetite nanoparticle embedded Pectin-graft-poly (N-hydroxyethylacrylamide) hydrogel: Evaluation as adsorbent for dyes and heavy metal ions from waste water. *International journal of biological macromolecules*.

Kumar, P., Nagarajan, A., & Uchil, P. D. (2018). Analysis of cell viability by the MTT assay. *Cold spring harbor protocols*, 2018(6), pdb-prot095505.

Liu, X., Wang, T., Liu, J., Jiang, F., Tang, H., Feng, G., & Jiang, W. (2020). Preparation, characterization and growth mechanism of ZrO<sub>2</sub> nanosheets. *Ceramics International*, 46(4), 4864-4869.

Michael, A. S., Thompson, C. G., & Abramovitz, M. (1956). *Artemia salina* as a test organism for bioassay. *Science*, 123(3194), 464-464.

Melone, L., Altomare, L., Alfieri, I., Lorenzi, A., De Nardo, L., & Punta, C. (2013). Ceramic aerogels from oxidized cellulose nanofibre templates: synthesis, characterization, and

photocatalytic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 261, 53-60.

Ndagijimana, P., Liu, X., Li, Z., Yu, G., & Wang, Y. (2019). Optimized synthesis of a core-shell structure activated carbon and its adsorption performance for Bisphenol A. *Science of the total environment*, 689, 457-468.

Pamphile, N., Xuejiao, L., Guangwei, Y., & Yin, W. (2019). Synthesis of a novel core-shell-structure activated carbon material and its application in sulfamethoxazole adsorption. *Journal of hazardous materials*, 368, 602-612.

Paunovic, O., Pap, S., Maletic, S., Taggart, M. A., Boskovic, N., & Sekulic, M. T. (2019). Ionisable emerging pharmaceutical adsorption onto microwave functionalised biochar derived from novel lignocellulosic waste biomass. *Journal of colloid and interface science*, 547, 350-360.

Quintelas, C., Mesquita, D. P., Torres, A. M., Costa, I., & Ferreira, E. C. (2020). Degradation of widespread pharmaceuticals by activated sludge: Kinetic study, toxicity assessment, and comparison with adsorption processes. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101061.

Silvestri, S., Burgo, T. A., Dias-Ferreira, C., Labrincha, J. A., & Tobaldi, D. M. (2020). Polypyrrole-TiO<sub>2</sub> composite for removal of 4-chlorophenol and diclofenac. *Reactive and Functional Polymers*, 146, 104401.

Singh, G., Sharma, M., & Vaish, R. (2019). Tunable surface adsorption and wettability of candle soot coated on ferroelectric ceramics. *Journal of advanced research*, 16, 35-42.

Song, Q., Fang, Y., Wang, J., Liang, J., Hu, Q., Liu, Z., ... & Tang, C. (2019). Enhanced adsorption of fluoride on Al-modified boron nitride nanosheets from aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 793, 512-518.

Tajuddin, M. F., Al-Gheethi, A., Mohamed, R., Noman, E., Talip, B. A., & Bakar, A. (2020). Optimizing of heavy metals removal from car wash wastewater by chitosan-ceramic beads using response surface methodology. *Materials Today: Proceedings*.

Van Meerloo, J., Kaspers, G. J., & Cloos, J. (2011). Cell sensitivity assays: the MTT assay. In *Cancer cell culture* (pp. 237-245). Humana Press.

Wang, C., Fu, M., Cao, J., Wu, X., Hu, X., & Dong, F. (2020). BaWO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructure with excellent bifunctional photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123833.

Yu, Z., Feng, Y., Li, S., & Pei, Y. (2016). Influence of the polymer–polymer miscibility on the formation of mesoporous SiC (O) ceramics for highly efficient adsorption of organic dyes. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(15), 3627-3635.

Zhou, Q., Long, T., He, J., Guo, J., & Gao, J. (2020). Cadmium removal from water by enhanced adsorption on iron-embedded granular acicular mullite ceramic network. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 106, 92-98.