

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Nanocompósitos magnéticos à base de zeólita obtida a partir da casca de arroz para adsorção de polifenóis da indústria do vinho”**

**Tainara Ramos Neves\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA

**Orientadora: Dra Elaine Cristina Paris**

**\* Bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2023**

# FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Tainara Ramos Neves, realizada em 22/12/2023.

### Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris (EMBRAPA)

Prof. Dr. Simone Quaranta (CNR)

Profa. Dra. Miryam Rincon Joya (UNAL)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais Sueli e Francisco, pelo amor e compreensão.  
Ao meu querido afilhado Samuel, pela sensibilidade e amor incondicional.  
Aos amigos de longa data, por todo apoio e solidariedade.

*“O que vale na vida não é o ponto de partida e sim a caminhada.*

*Caminhando e semeando, no fim, terás o que colher.”*

Cora Coralina

## AGRADECIMENTOS

À Dra. Elaine Cristina Paris, pela orientação dedicada, paciência, ensinamentos técnicos que impulsionaram meu crescimento profissional, além da amizade e confiança estabelecidas durante a execução deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ-UFSCar) e Embrapa Instrumentação, pela oportunidade e infraestrutura que possibilitou a realização desta pesquisa.

Aos colegas do grupo de pesquisa João, Thamara, Maria Luiza, Andressa, Letícia e Lilian, pelos momentos de descontração e compartilhamento de ideias.

Aos técnicos e funcionários da Embrapa que sempre se mostraram prestativos ao oferecer assistência e treinamentos nos equipamentos, viabilizando a realização deste projeto. Agradeço em especial as técnicas Adriana e Viviane, pela amizade e disponibilidade em auxiliar nas análises realizadas.

À colega de trabalho e amiga Letícia, pela riqueza dos momentos compartilhados, por todo carinho, companheirismo, otimismo e pelas inúmeras conversas que terminavam em café, bolo e risadas.

Às amigas queridas, Raquel e Thaís, que tive o prazer de conhecer durante a realização desta pesquisa, e com quem compartilhei experiências e momentos agradáveis.

À professora e amiga Sandra, por ter segurado minha mão do início ao fim dessa jornada, oferecendo apoio, conselhos e proporcionando momentos de reflexão e renovação das energias.

Aos meus pais, Sueli e Francisco, e aos meus irmãos Laissa e Vital, por todo amor, compreensão, paciência e apoio.

Ao meu afilhado Samuel por renovar as minhas energias e me ensinar diariamente sobre amor, dedicação e simplicidade.

Aos amigos de longa data, que apesar da distância, estiveram presentes durante essa caminhada, proporcionando boas risadas e apoio nos momentos mais desafiadores, em especial Barbara, Edson, Bruna, Daniel, Brenda, Isabelly, Malu, Juliana, Heliene, Marcella e Eduardo.

E a todos aqueles que não foram mencionados nominalmente, mas que de alguma forma contribuíram para que essa etapa fosse concluída.

A presente pesquisa foi realizada com apoio financeiro Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## LISTA DE ABREVIATURAS

ACG – Ácido clorogênico

APTES - 3-aminopropiltriétoxissilano

BET - Brunauer, Emmett e Teller

CONAMA- O Conselho Nacional do Meio Ambiente

DRX - Difração de Raios X

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

FAU - Faujasita

FTIR - Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

GIS – Gismondina

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

MEV-FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo

TCMS - Trimetil(cloro)silano

TG - Análise Termogravimétrica

UV-Vis - Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.1. Estruturas químicas do ácido clorogênico, ácido quínico e ácido cafeico. Fonte: Próprio autor. ....  | 2  |
| FIGURA 1.2. Esquema do processo de adsorção na superfície de um adsorvente. Fonte: Próprio autor. ....   | 4  |
| FIGURA 1.3. Representação tridimensional da estrutura da zeólita FAU. Fonte: Adaptada com permissão de <i>J. Phys. Chem. C</i> 2019, 123, 29665–29678 [32]. Direitos autorais 2019, American Chemical Society (Anexo I). ....    | 6  |
| FIGURA 1.4. Células unitárias da ferrita de espinélio normal e inversa. Fonte: Adaptado com permissão de <i>Inorg. Chem.</i> 2021, 60, 7, 4291-4305 [56]. Direitos autorais 2021, American Chemical Society (Anexo II). ....     | 9  |
| Figura 3.1. Fluxograma que representa a sequência metodológica adotada nesta pesquisa. ....  | 12 |
| Figura 3.2. Moléculas dos agentes silanos 3-aminopropiltrióxissilano (APTES) e trimetilclorossilano (TMCS) utilizados na funcionalização da zeólita FAU. Fonte: Próprio autor. ....  | 14 |
| FIGURA 3.3. Ilustração do ângulo de contato formado entre a gota de líquido e a superfície sólida. Fonte: Próprio autor. ....  | 20 |
| FIGURA 4.1. Difratoograma de raios X da zeólita FAU sintética hidrotermalizada por 2 h, na temperatura de 100°C. ....  | 21 |
| FIGURA 4.2. Imagens de MEV-FEG da zeólita FAU sintética. ....  | 22 |
| FIGURA 4.3. DRX zeólita FAU sintética modificada com agentes silanos APTES e TMCS. ....  | 23 |
| FIGURA 4.4. FTIR da zeólita FAU sintética modificada com agentes silanos APTES e TMCS. ....  | 24 |
| FIGURA 4.5. Ângulo de contato das amostras a) FAU, b) FAU:APTES, c) FAU:TMCS e d) FAU:TMCS:APTES. ....   | 25 |
| FIGURA 4.6. Espectros de UV-Vis de ACG 20 mg L <sup>-1</sup> na faixa de pH de 3,0 ao 12,0. ....   | 26 |
| FIGURA 4.7. Ilustração das soluções de ACG 20 mg L <sup>-1</sup> na faixa de pH de 3,0 ao 12,0. ....   | 27 |
| FIGURA 4.8. Espectros de absorção da solução após a adsorção de ACG 20 mg L <sup>-1</sup> com FAU e FAU:APTES 1 g L <sup>-1</sup> por 24 h: (a) sem ajuste de tampão pH 5,0 e (b) com ajuste de solução tampão pH 5,0. ....      | 28 |
| FIGURA 4.9. Espectros de absorção da solução após adsorção do ACG 20 mg L <sup>-1</sup> com FAU:TMCS 1 g L <sup>-1</sup> após 24 h: (a) sem ajuste de tampão pH 5,0 e (b) com ajuste de solução tampão pH 5,0. ....              | 29 |
| FIGURA 4.10. Espectros de absorção da solução após adsorção de ACG 20 mg L <sup>-1</sup> com FAU e FAU:TMCS:APTES 1 g L <sup>-1</sup> após 24 h: (a) sem ajuste de tampão pH 5,0 e (b) com ajuste de solução tampão pH 5,0. .... | 30 |
| FIGURA 4.11. Capacidade de adsorção das amostras de FAU, FAU:APTES e FAU:TMCS:APTES na adsorção de ACG 20 mg L <sup>-1</sup> no tempo de 24 h. ....  | 31 |
| FIGURA 4.12. Análise termogravimétrica da casca de arroz e da sílica após tratamento térmico em 600°C. ....  | 32 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 4.13. Casca de arroz (a) antes do tratamento térmico e (b) após tratamento térmico ( $\text{SiO}_2$ ).....  | 33 |
| FIGURA 4.14. Difratoograma obtido por DRX e espectro de FTIR da sílica obtida da casca de arroz tratada termicamente a $600^\circ\text{C}$ . ....  | 33 |
| FIGURA 4.15. MEV-FEG da amostra de $\text{SiO}_2$ extraída a partir do resíduo do agronegócio após lixiviação ácida.....   | 34 |
| FIGURA 4.16. Mapeamento e espectro de EDS da sílica obtida da casca de arroz após lixiviação ácida e tratamento térmico a $600^\circ\text{C}$ . ....                                     | 35 |
| FIGURA 4.17. Difratoogramas de raios X das zeólitas obtidas a partir da sílica da casca de arroz hidrotermalizadas a $100^\circ\text{C}$ durante 4, 6, 12, 18 e 24 h. ....               | 36 |
| FIGURA 4.18. Espectros de FTIR das zeólitas obtidas a partir da sílica da casca de arroz. ....   | 37 |
| FIGURA 4.19. MEV-FEG das zeólitas obtidas a partir da sílica da casca de arroz em diferentes tempos de hidrotermal (a) Z4 (b) Z6 (c) Z12 (d) Z18 e (e) Z24 em diferentes ampliações..... | 38 |
| FIGURA 4.20. Difratoograma de raios X da amostra Z18 M, funcionalizada com os agentes silanos APTES e TMCS na proporção 1:1 (V/V). ....  | 40 |
| FIGURA 4.21. Espectros de FTIR da amostra da zeólita Z18 M hidrotermalizada no tempo de 18 h, modificada com os agentes silanos APTES e TMCS. ....                                       | 41 |
| FIGURA 4.22. Ângulo de contato das amostras a) Z18, b) Z18 M. ....   | 42 |
| FIGURA 4.23. Curva de TG da amostra da zeólita obtida do resíduo do agronegócio sem (Z18) e com modificação de superfície com os silanos APTES e TMCS (Z18 M). ....                      | 43 |
| FIGURA 4.24. Curva de TG do precursor da ferrita de cobre. ....  | 44 |
| FIGURA 4.25. DRX da ferrita de cobre tratada termicamente a $500$ , $600$ , $700$ e $800^\circ\text{C}$ (F500, F600, F700 e F800).....   | 45 |
| FIGURA 4.26. Espectro de FTIR do precursor e das amostras de ferrita de cobre F500, F600, F70 e F800.....  | 46 |
| FIGURA 4.27. MEV-FEG da ferrita de cobre tratada termicamente a $500$ , $600$ , $700$ e $800^\circ\text{C}$ (F500, F600, F700 e F800).....   | 47 |
| FIGURA 4.28. Recuperação de massa das amostras de ferrita de cobre F500, F600, F700 e F800, com aproximação de um campo magnético externo.....   | 48 |
| FIGURA 4.29. Amostras de ferrita de cobre em meio aquoso: (a) sem campo magnético e (b) com aproximação de um campo magnético. ....  | 48 |
| FIGURA 4.30. Difratoogramas de raios X dos nanocompósitos magnéticos Z18:F500 e Z18 M:500. ....  | 50 |
| FIGURA 4.31. Mapeamento e espectro de EDS dos compósitos magnéticos: (a) Z18:F500 (b) Z18 M:F500, (c) Z18:F500 e (d) Z18 M:F500. ....  | 51 |
| FIGURA 4.32. Espectros de FTIR das amostras Z18:F500 e Z18M:F500. ....   | 52 |
| FIGURA 4.33. MEV-FEG dos nanocompósitos magnéticos constituído pela zeólita da casca de arroz com e sem modificação de TMCS e APTES (a) e (b) Z18:F00 e (c) e (d) Z18 M:F00.....         | 53 |
| Figura 4.34. Ilustração do nanocompósito magnético Z18 M:F500 com aproximação de um campo magnético externo. ....  | 55 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 4.35. Espectros de absorção para a adsorção de ACG 20 mg L <sup>-1</sup> com a amostra Z18 1 g L <sup>-1</sup> após 24 h: (a) sem ajuste de tampão pH 5,0 e (b) com ajuste de solução tampão pH 5,0. ....                  | 56 |
| FIGURA 4.36. Espectros de absorbância da adsorção de ACG 20 mg L <sup>-1</sup> com a zeólita obtida a partir da casca de arroz modificada Z18 M 1 g L <sup>-1</sup> , após o período de 24 h. ....                                | 57 |
| FIGURA 4.37. Espectros de absorbância para a adsorção de ACG 20 mg L <sup>-1</sup> com os compósitos Z18:F500 e Z18 M:F500 2 g L <sup>-1</sup> após 24 h: (a) sem ajuste de tampão pH 5,0 e (b) com ajuste de tampão pH 5,0. .... | 58 |
| FIGURA 4.38. Germinação de sementes de alface ( <i>Lactuca sativa</i> ) em água (a) Branco (b) Z18 M:F500 em 3 dias; (c) Branco e (d) Z18 M:F500 em 5 dias. ....  | 59 |
| FIGURA 4.39. Imagens de microscopia óptica de raízes de alface ( <i>Lactuca sativa</i> ) após um período de germinação de 5 dias de sementes expostas a (a) e (b) água (branco) e a amostra (c) e (d) Z18 M:F500. ....            | 60 |
| FIGURA 4.40. Recuperação em massa do nanocompósito Z18 M:F500 via separação magnética com imã de neodímio. ....   | 61 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1.1. Principais constituintes do resíduo da casca de arroz. ....  | 7  |
| TABELA 3.1. Reagentes utilizados. ....   | 12 |
| TABELA 4.1. Valores de área de superfície ( $A_{\text{BET}}$ ) e área de microporos ( $A_{\text{microporos}}$ ) obtidas por meio da adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ para as amostras de zeólitas. ....                | 39 |
| TABELA 4.2. Medidas de Potencial Zeta das amostras Z18 e Z18 M.....  | 42 |
| TABELA 4.3. Valores de Potencial Zeta das amostras de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . ....   | 49 |
| TABELA 4.4. Valores de área superfície ( $A_{\text{BET}}$ ) e área de microporos ( $A_{\text{microporos}}$ ) obtidas por meio da adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ , para as amostras Z18:F500, Z18 M:F500 e F500. .... | 54 |
| TABELA 4.5. Análises de Potencial Zeta dos nanocompósitos magnéticos Z18:F500 e Z18 M:F500. ....   | 54 |

## RESUMO

NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS À BASE DE ZEÓLITA OBTIDA A PARTIR DA CASCA DE ARROZ PARA ADSORÇÃO DE POLIFENÓIS DA INDÚSTRIA DO VINHO. Nos últimos anos, o setor vinícola experimentou um crescimento considerável, resultando em uma produção ampliada e, conseqüentemente, um aumento nos efluentes gerados durante a vinificação. Dentre os componentes presentes nesses efluentes, os polifenóis se destacam devido às suas propriedades analgésicas, antimicrobianas e antioxidantes, embora possam se tornar contaminantes em concentrações elevadas. Diante desse cenário, é necessário desenvolver métodos eficazes para a recuperação desses compostos e o reuso da água, com ênfase no processo de adsorção para o reaproveitamento desses resíduos. O presente projeto visa obter nanocompósitos magnéticos à base de zeólita, utilizando resíduos do agronegócio, como a casca de arroz, para a adsorção do ácido clorogênico (ACG). Inicialmente, foi conduzida a síntese e a modificação com agentes silanos da zeólita faujasita sintética (FAU) para otimizar as interações com o polifenol durante o processo de adsorção com o nanocompósito obtido da zeólita da casca de arroz. Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando as nanoestruturas de FAU silanizadas com (3-aminopropil) trietoxissilano (APTES), Trimetilclorosilano (TMCS) e uma combinação de ambos, sob agitação mecânica por 24 h. A FAU:APTES:TMCS destacou-se, apresentando um melhor desempenho na adsorção do ACG ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) em comparação com a FAU sem funcionalização, alcançando percentuais de remoção de 12,78% e 67,80% para FAU e FAU:APTES:TMCS, respectivamente. A otimização da zeólita, utilizando sílica extraída da casca de arroz de alta pureza, foi realizada, investigando o tempo de síntese hidrotérmica para obter a fase FAU. A fase FAU mais evidenciada foi no período de síntese de 18 horas (Z18), com uma área de superfície de  $217,69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e potencial zeta de  $-38,87 \text{ mV}$ , indicando estabilidade em solução aquosa. A zeólita Z18 foi modificada (Z18 M) com a mistura dos silanos APTES:TMCS e empregada na obtenção do nanocompósito magnético. Para imobilização das zeólitas obtidas da casca de arroz, utilizou-se a ferrita de cobre tratada termicamente a  $500^\circ\text{C}$  (F500) por apresentar propriedades magnéticas efetivas, menor índice de impureza e tamanhos de partículas, e boa estabilidade em solução aquosa. Neste sentido, os compósitos magnéticos Z18:F500 e Z18 M:F500 apresentaram propriedades magnéticas efetivas e distribuição dos elementos ao longo da superfície avaliada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), atingindo índices de adsorção de ACG de 31,96% e 79,53%, respectivamente. Dessa forma, conclui-se que o uso da sílica obtida da casca de arroz mostrou-se como uma excelente candidata na síntese sustentável de zeólita e que a modificação levou a uma maior eficiência de recuperação de ACG em meio aquoso. Por fim, o trabalho apresenta uma alternativa ao reaproveitamento de resíduos do agronegócio, além da recuperação de polifenóis de efluentes vinícolas, contribuindo para um sistema passível de remoção magnética de maneira que favoreça a economia circular.

## ABSTRACT

**ZEOLITE-BASED MAGNETIC NANOCOMPOSITES OBTAINED FROM RICE HUSKS FOR ADSORPTION OF POLYPHENOLS FROM THE WINE INDUSTRY.** In recent years, the wine sector has presented considerable growth, resulting in increased production and, consequently, an increase in the effluents generated during winemaking. Polyphenols stand out among the components present in these effluents due to their analgesic, antimicrobial, and antioxidant properties. However, they can become contaminants in high concentrations. Given this scenario, it is necessary to develop effective methods for recovering these substances and water reuse, emphasizing the adsorption process that permits the reuse of the adsorbed compounds. This project uses rice husks, an agribusiness waste, to obtain zeolite-based magnetic nanocomposites for chlorogenic acid (CGA) adsorption. The synthetic faujasite (FAU) zeolite was initially synthesized and modified with silane agents to optimize the interactions with the polyphenols during the adsorption process with the zeolite nanocomposites obtained from the rice husks. The adsorption tests were carried out using FAU nanostructures silanized with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES), trimethylchlorosilane (TMCS), and a combination of both under mechanical agitation for 24 h. FAU:APTES:TMCS stood out, showing better performance in the adsorption of ACG ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) compared to FAU without functionalization, achieving removal percentages of 12.78% and 67.80% for FAU and FAU:APTES:TMCS, respectively. The zeolite optimization, using high-purity silica extracted from rice husks, was carried out by investigating the hydrothermal synthesis time to obtain the FAU phase. The FAU phase most evident was in the 18-hour synthesis period (Z18), with a surface area of  $217.69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and a zeta potential of  $-38.87 \text{ mV}$ , indicating stability in aqueous solution. The Z18 zeolite was modified (Z18 M) with the APTES:TMCS silane mixture and used to obtain the magnetic nanocomposites. For immobilizing the zeolites obtained from rice husks, copper ferrite heat-treated at  $500^\circ\text{C}$  (F500) was used due to effective magnetic properties, a lower impurity index, smaller particle sizes, and good stability in aqueous solution. In this respect, the magnetic composites Z18:F500 and Z18 M:F500 showed effective magnetic properties and element distribution along the surface evaluated by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), achieving GCA adsorption rates of 31.96% and 79.53%, respectively. In this way, it is concluded that silica obtained from rice husks proved an excellent candidate for the sustainable synthesis of zeolites. The zeolite surface modification led to greater efficiency in the recovery of ACG in aqueous media. Finally, the present work presents an alternative for reusing agribusiness waste and recovering polyphenols from wine effluents, contributing to a system capable of magnetic removal in a way that favors the circular economy.

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 1  |
| 1.1. A indústria do vinho .....   | 1  |
| 1.2. Ácido clorogênico .....  | 2  |
| 1.3. Processos de adsorção .....  | 3  |
| 1.4. Obtenção sustentável de zeólitas .....   | 5  |
| 1.5. Nanocompósitos magnéticos constituídos por $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....                   | 9  |
| 2. OBJETIVOS.....   | 11 |
| 2.1. Objetivos Específicos.....   | 11 |
| 3. METODOLOGIA .....  | 12 |
| 3.1. Síntese e modificação da zeólita FAU .....   | 13 |
| 3.2. Extração da sílica da casca de arroz .....   | 14 |
| 3.3. Zeólita obtida a partir da sílica da casca de arroz.....                                     | 14 |
| 3.4. Obtenção da ferrita de cobre .....   | 15 |
| 3.5. Obtenção do nanocompósito magnético.....   | 15 |
| 3.6. Ensaio de adsorção .....   | 16 |
| 3.7. Caracterização dos materiais .....   | 17 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....   | 21 |
| 4.1. Síntese e modificação de superfície da Zeólita FAU .....                                     | 21 |
| 4.2. Ensaio de adsorção com a Zeólita FAU e Zeólitas FAU modificadas .....                        | 26 |
| 4.3. Obtenção da sílica a partir da casca de arroz.....   | 32 |
| 4.4. Zeólitas obtida a partir da sílica da casca de arroz.....                                    | 36 |
| 4.5. Modificação da zeólita a partir da sílica da casca de arroz.....                             | 40 |
| 4.6. Obtenção das ferritas de cobre.....  | 44 |
| 4.7. Obtenção do nanocompósitos magnéticos da zeólita obtida da casca de arroz<br>.....           | 50 |
| 4.8. Ensaio de adsorção da zeólita e do nanocompósito obtidos a partir da casca<br>de arroz ..... | 55 |
| 5. CONCLUSÕES.....  | 62 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....   | 64 |
| 7. ANEXOS .....   | 76 |

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. A indústria do vinho

Nos últimos anos, a indústria do vinho teve um considerável crescimento, o que levou a um aumento na produção e no consumo de vinhos, com destaque para os países da Europa que estão entre os maiores produtores mundiais de vinho. Em 2019, a produção mundial de vinho atingiu a marca de 260 milhões de hectolitros, o que representa cerca de 34,6 bilhões de garrafas [1]. Em consequência, o aumento da produção resulta em um maior volume de águas residuais geradas durante o processo de vinificação, calcula-se que 0,2 a 14 L de efluentes são gerados a cada litro de vinho produzido [2].

As águas residuais das vinícolas geralmente possuem um pH ácido e são geradas a partir dos processos de vinificação, como prensagem, fermentação, clarificação, fermentação, engarrafamento e limpeza [3,4]. São frequentemente reutilizadas na irrigação ou descartadas de forma inadequada em corpos d'água, porém devido a uma alta carga de poluentes orgânicos causam sérios impactos ambientais. Entre os contaminantes presentes nos efluentes vinícolas, estão os álcoois, açúcares, ácidos orgânicos, ésteres, taninos e polifenóis [3,5]. Conseqüentemente, o gerenciamento desses resíduos tornou-se um grande desafio para essas indústrias, uma vez que são prejudiciais ao meio ambiente, mas ricos em compostos bioativos, como os polifenóis, que por apresentarem atividades antimutagênicas, anticarcinogênicas e antioxidantes são de grande interesse para indústria farmacêutica, alimentícia e cosmética. Nos últimos anos, a recuperação de compostos fenólicos tem sido proposta como uma estratégia inteligente para a valorização destes subprodutos, numa perspectiva de economia circular. Dentre os principais compostos fenólicos identificados nos resíduos da produção de vinho, o ácido clorogênico se destaca por se apresentar uma concentração na faixa de 4,51–102 mg kg<sup>-1</sup> [6].

## 1.2. Ácido clorogênico

O ácido clorogênico, 5-O-cafeoilquínico, é um éster derivado da junção das moléculas do ácido cafeico e do ácido quínico (Figura 1.1), sendo um polifenol largamente encontrado e distribuído em alimentos de origem vegetal, como a uva, café e maçã [7]. É potencialmente útil em produtos farmacêuticos, alimentícios [8], aditivos alimentares e cosméticos devido à atividade biomédica descoberta para este composto [9,10]. Esta descoberta causou um novo interesse nas propriedades do ácido clorogênico e seus isômeros. [11].

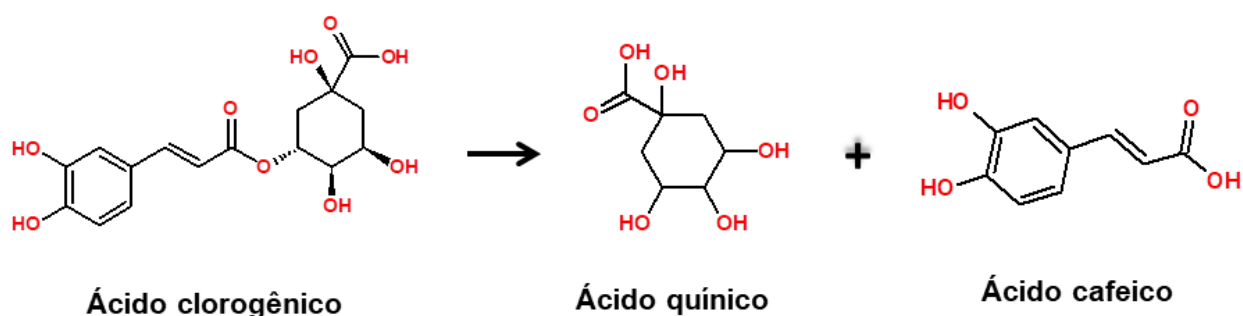


Figura 1.1. Estruturas químicas do ácido clorogênico, ácido quínico e ácido cafeico.  
Fonte: Próprio autor.

Estudos relatam que até quatorze compostos derivados do ácido clorogênico e seus produtos de reação com água podem ser formados com a influência da temperatura e variação de pH [11]. Tang et al. (2016) [12] desenvolveram um método aprimorado de cromatografia eletrocínética de microemulsão (MEEKC) para a determinação simultânea dos isômeros do ácido clorogênico em produtos relacionados à madressilva. A partir da metodologia foi possível quantificar com sucesso sete isômeros deste polifenol em 13 preparações farmacêuticas sólidas (comprimido, cápsula e grânulo) e líquidas (injeção e líquido oral) de madressilva.

Assim, como os demais polifenóis, o ácido clorogênico, apesar dos efeitos benéficos reportados, pode manifestar efeitos adversos e índices de toxicidade para outros organismos, quando presente em concentrações elevadas nas águas residuais do processamento de alimentos [13,14]. De acordo com a Resolução Nacional de Meio Ambiente nº 357, a emissão direta ou indireta de efluentes industriais em corpos hídricos somente é permitida se a concentração

máxima de fenol não ultrapassar  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  [15]. Exigindo, assim, a implementação de tratamentos adequados para remoção desses compostos.

Tratamento biológicos, como os processos aeróbicos e anaeróbicos, são comumente estudados e utilizados com o objetivo de biodegradar a matéria orgânica existente nos efluentes da indústria do vinho, para que o mesmo possa ser reutilizado ou descartado sem apresentar riscos ao meio ambiente. No entanto, poluentes recalcitrantes, como os polifenóis, dificilmente são removidos após esse tipo tratamento. Assim, se tornam necessárias aplicações de novas tecnologias que visam à remoção desses contaminantes do meio aquoso [16].

Para superar as limitações destacadas pelos tratamentos biológicos, a adsorção surge como uma das técnicas mais eficientes e econômicas que tem sido empregada nos setores industriais para remoção efetiva de contaminantes presentes em águas residuais. Elayadi et al. (2021) [17] investigaram a utilização de bagaço de cana-de-açúcar, como adsorvente de baixo custo, para remover compostos fenólicos de efluentes de lagar de azeitona. O estudo constatou que após 60 minutos de contato houve uma remoção de 60% dos polifenóis em pH 12, concentração de adsorvente de  $60 \text{ g L}^{-1}$  a  $60^\circ\text{C}$ .

Diante da problemática apresentada, o presente trabalho objetiva obter materiais adsorventes para remoção eficaz do polifenol ácido clorogênico, presente em águas residuais da indústria do vinho.

### **1.3. Processos de adsorção**

O processo de adsorção tem se destacado para a retirada de substâncias desejáveis ou nocivas de ambientes aquosos por ser uma metodologia simples e eficaz para a remoção de compostos inorgânicos e orgânicos [18,19]. A adsorção refere-se ao processo no qual uma espécie química livre (adsortivo) irá acumular-se em uma superfície ou interface (adsorvente). Após a adsorção, o material adsorvido é denominado como adsorbato, a Figura 1.2 ilustra esse processo.



FIGURA 1.2. Esquema do processo de adsorção na superfície de um adsorvente.  
Fonte: Próprio autor.

Em situações de tratamento de água, a adsorção ocorre em uma interface entre a água contaminada e um material sólido que irá adsorver os poluentes que estiverem presentes no meio. A vantagem deste processo é que o composto é removido do meio sem alteração em sua composição, podendo ser reaproveitado como matéria-prima para a geração de produtos comerciais de segunda geração com valor agregado de interesse no mercado [20]. A possibilidade de utilizar uma vasta gama de adsorventes de baixo custo, bem como a capacidade de adsorver até 99% dos contaminantes são fatores que, aliados à simplicidade de operação, tornam a adsorção uma técnica muito promissora. A adsorção também não produz substâncias tóxicas e pode remover espécies em baixas concentrações, sendo passível de reutilização do adsorvente em vários tratamentos e do reaproveitamento do produto adsorvido [21].

A adsorção de substâncias é controlada principalmente por interações físicas, o que torna este processo atraente para o tratamento de águas residuais, visto que tal característica confere ao material adsorvente a capacidade de ser reutilizado [20]. Dentre as forças físicas envolvidas no processo, destacam-se as forças de Van der Waals e ligações hidrogênio [21]. As características desejáveis nos adsorventes são elevada área de superfície específica, fácil regeneração e baixo custo [22].

A influência no processo de adsorção é significativamente determinada por diversos fatores, incluindo a área de superfície e distribuição do tamanho de poros do material adsorvente. Normalmente, a taxa de remoção da substância analisada é mais elevada com o aumento da área de superfície do adsorvente, porém outros parâmetros como a natureza do adsorvente e do adsorbato,

temperatura, velocidade e taxa de agitação, concentração das espécies e o pH, também desempenham papéis cruciais nesse contexto [23–25].

Dentre os materiais adsorventes, as zeólitas despertam considerável interesse devido às altas áreas de superfície, regularidade nos diâmetros e distribuição de poros, capacidade de troca iônica e seletividade [26]. Hashemi e colaboradores [27] investigaram a capacidade de adsorção da zeólita sintetizada a partir da bentonita, seguida da modificação com o surfactante CTAB, para remoção de contaminantes de efluentes industriais. O estudo constatou que o adsorvente produzido forneceu um índice de 89% de remoção dos poluentes orgânicos, com capacidade de adsorção de  $30,87 \text{ mg g}^{-1}$  obtida pela isoterma de Langmuir, que melhor se ajustou aos dados experimentais. Dessa forma, investigar novos métodos empregando a obtenção das zeólitas a partir de resíduos é uma forma de contribuir com aplicação desses materiais no tratamento de efluentes industriais, contendo alta carga de poluentes orgânicos, de modo a favorecer a economia circular.

#### **1.4. Obtenção sustentável de zeólitas**

As zeólitas são aluminossilicatos que formam uma estrutura de arranjo tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  interligados entre si por átomos de oxigênio. Por apresentarem cavidades internas na forma de poros, esses materiais se caracterizam por possuir altos valores de áreas de superfície específica, internas e externas, da ordem de centenas de metros quadrados por grama de material [28,29]. Além disso, apresentam capacidade de troca iônica de cátions presentes na superfície para balanço de carga, possibilitando uma alta reatividade e fácil realização de modificações de superfície, de modo a promover o aumento da afinidade e seletividade por moléculas orgânicas [30].

Dentre as zeólitas, destacam-se as pertencentes à família faujasita (FAU), as quais apresentam um dos maiores diâmetros de poros, cerca de  $7,4 \text{ \AA}$  [30]. A estrutura da FAU é constituída por duas bases estruturais, onde gaiolas de sodalita estão conectadas por prismas hexagonais, conforme ilustrado pela Figura 1.3. Sousa et al. (2018) [31] avaliaram o uso da FAU como adsorvente para remoção de antibióticos de soluções aquosas. Para fins comparativos, este estudo investigou o desempenho de duas amostras de zeólita do tipo FAU, com diferentes razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , em ampla faixa de pH para remoção de três antibióticos (azitromicina, ofloxacina e sulfametoxazol). Os resultados obtidos pelos autores indicaram que as

amostras de zeólita do tipo FAU, com alta cristalinidade, se revelaram eficientes na remoção dos antibióticos com diferentes propriedades físico-químicas. O pH das soluções influenciou significativamente no processo de adsorção dos antibióticos azitromicina e ofloxacina, evidenciando um mecanismo de adsorção predominante das interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio. Em 30 minutos, foi atingido um índice de 80% de remoção dos compostos estudados, para todas as amostras de zeólita FAU investigadas.

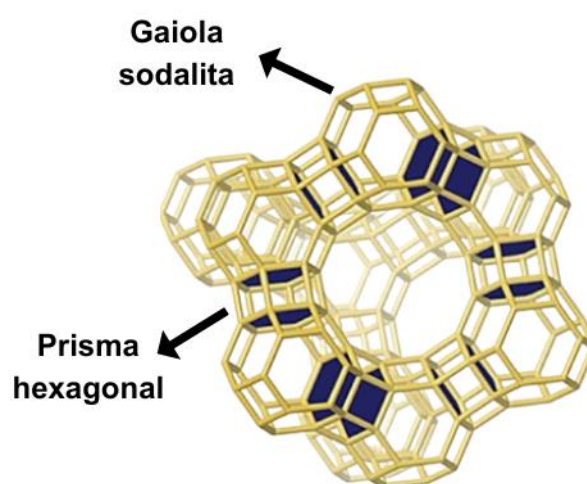


FIGURA 1.3. Representação tridimensional da estrutura da zeólita FAU. Fonte: Adaptada com permissão de *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 29665–29678 [32]. Direitos autorais 2019, American Chemical Society (Anexo I).

Outro tipo de zeólita que tem sido muito aplicada no tratamento de poluentes em meio aquoso é a gismondita (GIS), que se apresenta como uma fase concorrente da zeólita FAU. Dentre as zeólitas GIS estão a NaP, NaP1 e NaP2, sendo a NaP mais utilizada na remoção de contaminantes [33,34]. Zhang et al. (2021) [34] sintetizaram a zeólita NaP utilizando de cinzas volantes de carvão, como fonte de  $\text{NaAlO}_2$ , para adsorção do corante rodamina B. O material obtido, após atingir o equilíbrio em 60 minutos, apresentou uma taxa de adsorção do poluente de 98,26%. Além disso, a NaP apresentou capacidade de regeneração e processo de adsorção se deu principalmente pelo preenchimento dos poros, atrações eletrostáticas e ligações de hidrogênio.

Assim, a família das zeólitas tornam-se candidatas promissoras para aplicação na remediação de águas residuais de compostos fenólicos, presentes em destaque, na indústria do vinho [35].

Visando a sustentabilidade, reaproveitamento de resíduos e a produção de materiais adsorventes de baixo custo, a síntese verde de diversos tipos de zeólitas a partir de materiais que não possuem valor agregado vem sendo constantemente estudada [36,37]. O resíduo da casca de arroz, rico em  $\text{SiO}_2$ , é um grande aliado na produção de zeólitas, pois favorece a substituição efetiva da sílica comercial pela extraída do resíduo do agronegócio [38–40].

O arroz é o 3º produto mais produzido no Brasil dentro do grupo de cereais, leguminosas e oleaginosas, levando ao acúmulo de grande quantidade de resíduos sólidos gerados durante a etapa de beneficiamento desse cereal. Conforme dados do IBGE, a produção anual de arroz em casca alcançou 10,24 milhões de toneladas em 2023, com 22% desse montante correspondendo às próprias cascas [41]. O gerenciamento inadequado das cascas, como a deposição em aterros ou a queima a céu aberto, ocasiona sérios problemas ao meio ambiente. Neste sentido, muitos estudos têm sido realizados visando o reaproveitamento e aplicações tecnológicas da casca de arroz, tais como, adsorventes, geração de energia, produção de cimentos, entre outras [42].

Em relação à composição química da casca de arroz, os principais compostos presentes são a celulose, hemicelulose e lignina, conforme a Tabela 1. Os constituintes orgânicos correspondem a polímeros de fibras naturais e apresentam um percentual de 82% da casca, enquanto 15% são referentes às cinzas minerais com teor de  $\text{SiO}_2$  de 92% [43,44].

TABELA 1.1. Principais constituintes do resíduo da casca de arroz.

| <b>Constituintes</b> | <b>%</b> |
|----------------------|----------|
| Celulose             | 50       |
| Hemicelulose         | 10       |
| Lignina              | 22       |
| Cinzas               | 15       |
| Umidade              | 3        |

Azat et al. (2019) [45] realizaram a extração da sílica amorfa da casca de arroz por meio de tratamento ácido com  $\text{HCl}$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ , anterior à etapa de calcinação, com o objetivo de obter um material de alta pureza. Os resultados obtidos mostraram que o tratamento prévio com  $\text{HCl}$  diminuiu o teor de óxidos metálicos e outras impurezas presentes no resíduo, resultando em um material com 98% a 99% de pureza. Logo, a extração de sílica obtida de resíduos do agronegócio,

como as cascas de arroz, para produção de zeólita verde é um meio de reduzir os impactos ambientais causados pela alta produção desses resíduos, fornecendo um produto de valor agregado ao mercado industrial.

Vale ressaltar que a síntese sustentável de zeólita a partir de cinzas da casca de arroz é uma excelente candidata na remoção de contaminantes de águas residuais. A obtenção e aplicação de zeólitas a partir desse resíduo ainda é escasso na literatura, no entanto alguns tipos de zeólitas já foram sintetizadas via rota hidrotérmica utilizando como precursor a sílica proveniente do resíduo agroalimentar, a casca de arroz, tais como a zeólita X, Y, beta e NaA. Esses materiais apresentam fases cristalinas bem definidas, morfologia característica, alta área de superfície e uma elevada capacidade de adsorção. Na Chat et al. (2022) [46] sintetizaram a zeólita X a partir da sílica extraída da casca de arroz para adsorção de ácido propiônico. Neste estudo, os autores obtiveram um rendimento de sílica de 23,43% correspondendo a uma pureza de 81,36% (m/m). O material zeolítico apresentou uma área de superfície de  $543,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , levando a uma capacidade de adsorção de  $516 \text{ mg g}^{-1}$  do ácido propiônico na concentração inicial de  $222,26 \text{ g L}^{-1}$ , com o equilíbrio sendo alcançado após 30 minutos.

Adicionalmente, pode-se realizar a modificação da superfície nas nanopartículas de zeólita de forma a favorecer a interação por moléculas orgânicas. Sabe-se que a eficiência na remoção de poluentes orgânicos a partir de soluções aquosas pode ser aumentada modificando-se a superfície do adsorvente [47]. Os agentes organosilanos apresentam uma alta eficiência na funcionalização de zeólita, o que afeta positivamente o contato do material adsorvente com o poluente durante o processo de adsorção, conforme já relatado pela literatura [28,48,49].

No entanto, o grande desafio atual em processos adsortivos é a remoção dos adsorventes particulados do meio aquoso após a finalização do processo, o que pode inviabilizar a aplicação. Dessa forma, se faz necessária a imobilização adequada do adsorvente para que apresente remoção e reutilização eficiente. Para superar esta dificuldade, zeólitas magnéticas foram sintetizadas por vários pesquisadores visando à remoção do adsorvente via campo magnético. Nestes materiais, óxidos de ferro foram introduzidos na estrutura da zeólita e suas propriedades magnéticas e de adsorção frente a contaminantes foram avaliadas [19,50,51].

## 1.5. Nanocompósitos magnéticos constituídos por $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

As ferritas de espinélio são materiais magnéticos representados pela fórmula estrutural geral  $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$  (onde  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ , etc.) que apresentam características magnéticas, elevada área de superfície específica, alta estabilidade química, forma e tamanho ajustáveis, entre outros [52]. Dentre as ferritas do tipo espinélio, as ferritas de cobre em nanoescala recebem destaque devido a vasta aplicação em diversas áreas tecnológicas e suas excelentes propriedades magnéticas, térmicas e elétricas [53,54]. A depender do método de síntese, a  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  pode apresentar uma estrutura de espinélio normal, mista ou inversa. Para a estrutura de espinélio normal, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios octaédricos e os íons  $\text{Cu}^{2+}$  os sítios tetraédricos, na estrutura de espinélio inversa os íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão distribuídos no cristal nos sítios octaédricos e tetraédricos na proporção de 50%, enquanto os íons  $\text{Cu}^{2+}$  ocupam apenas os sítios octaédricos [55]. A célula unitária da ferrita de espinélio normal e inversa é ilustrada na Figura 1.4, onde as posições representadas em vermelho são atribuídas ao oxigênio, as esferas em azul os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e as esferas em dourado os íons  $\text{M}^{2+}$ .

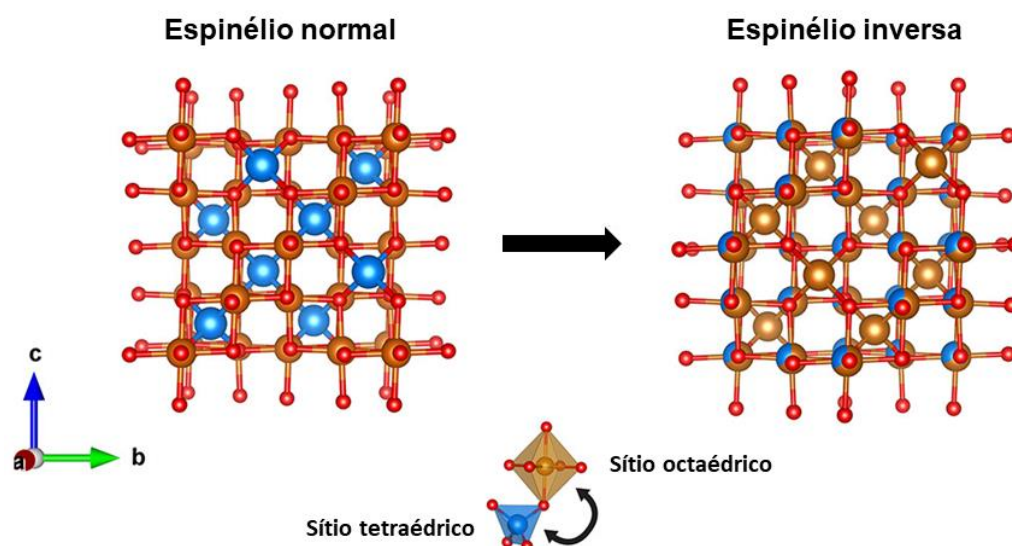


FIGURA 1.4. Células unitárias da ferrita de espinélio normal e inversa. Fonte: Adaptado com permissão de *Inorg. Chem.* 2021, 60, 7, 4291-4305 [56]. Direitos autorais 2021, American Chemical Society (Anexo II).

Vários estudos referentes à aplicação da ferrita de cobre são encontrados na literatura em diferentes campos, como em fotocatalise [57,58] para

remediação de águas residuais [55] e adsorção de contaminantes em meio aquoso [59,60].

O uso de nanocompósitos magnéticos constituídos por ferrita de cobre aplicados como adsorventes para o tratamento de águas residuais tem se revelado um mecanismo eficiente e promissor. Kharazi e colaboradores [60] realizaram a síntese de um nanocompósito magnético constituído por ferrita de cobre e polianilina para adsorção do corante alaranjado de metila. O compósito apresentou estrutura mesoporosa e uma área de superfície no valor de  $20,37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , capacidade de adsorção de  $345,9 \text{ mg g}^{-1}$ , além de excelentes propriedades magnéticas que possibilitaram a fácil separação por meio de um campo magnético externo.

Desse modo, a proposta deste projeto foi obter nanocompósitos magnéticos de zeólita: $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , a fim de serem eficientes no processo de adsorção, passíveis de remoção do meio de análise por campo magnético, permitindo a recuperação do adsorbato. Para estudo comparativo, a zeólita foi obtida a partir de reagentes analíticos e a partir de um resíduo do agronegócio, a casca de arroz. Uma vez encontrada as melhores condições de síntese para as partículas da zeólita, visou-se modificar a superfície das mesmas de modo a otimizar o processo de adsorção do ácido clorogênico presente em efluentes da indústria do vinho.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo obter nanocompósitos magnéticos à base de zeólita a partir do resíduo do agronegócio, casca de arroz, como fonte de sílica. Visou-se também, que os nanocompósitos apresentassem capacidade de adsorção eficiente frente à adsorção de polifenóis de efluentes da indústria do vinho, e que fossem passíveis de remoção magnética.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Síntese e modificação da zeólita Faujasita (FAU) sintética;
- Obtenção de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  a partir do reaproveitamento do resíduo da agroindústria (extração de cascas de arroz);
- Síntese e otimização da zeólita a partir da sílica das cascas de arroz;
- Síntese da ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ );
- Obtenção de nanocompósito magnético zeólita:ferrita;
- Avaliação da capacidade de adsorção dos materiais obtidos frente a adsorção do polifenol ácido clorogênio (ACG).

### 3. METODOLOGIA

Nesta seção serão abordados os procedimentos experimentais utilizados durante o trabalho, assim como as técnicas utilizadas para caracterização das amostras. Na Figura 3.1, é apresentado o fluxograma que descreve a sequência metodológica realizada neste estudo.

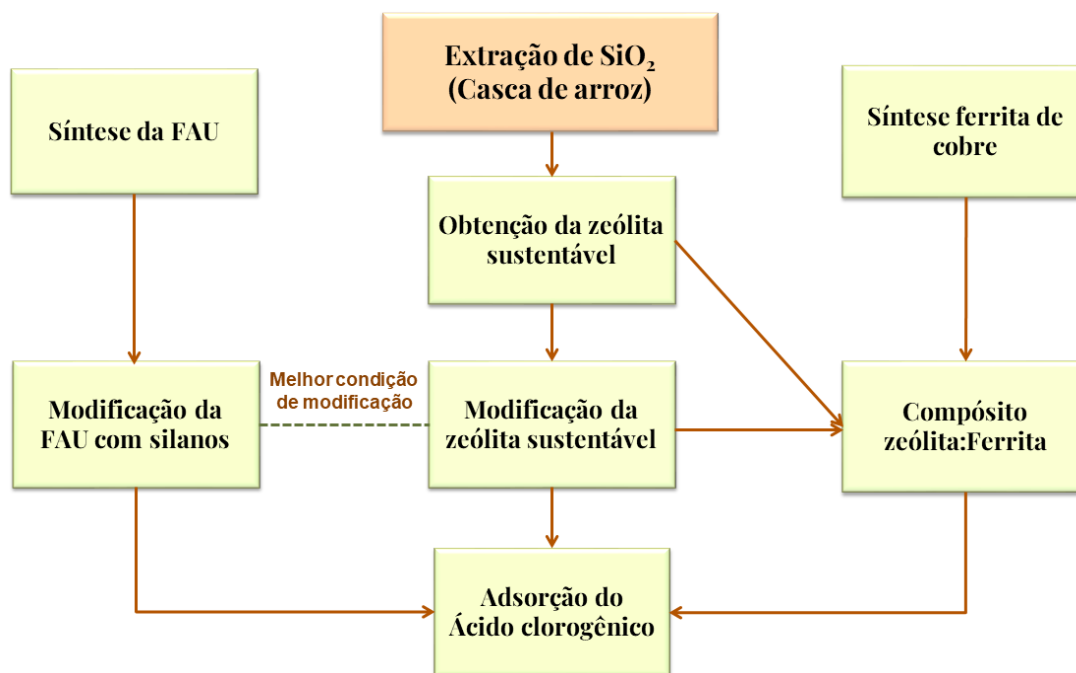


Figura 3.1. Fluxograma que representa a sequência metodológica adotada nesta pesquisa.

Os reagentes químicos necessários para a realização dos experimentos descritos na sequência metodológica são listados e detalhados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1. Reagentes utilizados.

| Reagente                        | Pureza (%) | Marca         |
|---------------------------------|------------|---------------|
| Aluminato de sódio              | 98         | Sigma Aldrich |
| Hidróxido de Sódio              | 97         | Synth         |
| Sílica Tixosil 333              | --         | Rhodia Solvay |
| Nitrato de ferro                | 98         | Synth         |
| Nitrato de cobre                | 98         | Sigma Aldrich |
| Trimetil(cloro)silano           | ≥99        | Sigma Aldrich |
| 3-aminopropiltrióxido de silano | ≥99        | Sigma Aldrich |
| Ácido clorogênico               | 99,8       | Sigma Aldrich |
| Ácido clorídrico                | 37         | Vetec         |
| Álcool Etílico                  | 99,5       | Vetec         |

### 3.1. Síntese e modificação da zeólita FAU

No presente trabalho, a FAU foi utilizada como a zeólita sintética modelo na etapa de modificação de superfície, com variação de agentes silanos. O material na forma de pós foi obtido baseado na metodologia de síntese desenvolvida pelo o grupo de pesquisa [61], seguindo a estequiometria  $9.5\text{Na}_2\text{O} : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 14.0\text{SiO}_2 : 288\text{H}_2\text{O}$ .

Inicialmente, o aluminato de sódio foi solubilizado em água deionizada, sob agitação magnética até se obter uma solução translúcida. Em seguida, adicionou-se ao meio  $2,7 \text{ mol L}^{-1}$  de solução aquosa de hidróxido de sódio. Após a completa homogeneização, a sílica foi incorporada sob agitação manual com o auxílio de um bastão de vidro, com o objetivo de ser obter um gel homogêneo. O material obtido foi submetido a um envelhecimento estático no período de 24 horas, seguido de tratamento hidrotérmico na temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , sob agitação magnética, por 2 horas. Após obtenção da zeólita, a mesma foi submetida a lavagens e ciclos de centrifugação, até  $\text{pH} \leq 8$ . Por fim, o sólido foi seco em estufa de circulação a  $60^\circ\text{C}$  por cerca de 24 horas, desaglomerado e caracterizado.

Para o processo de modificação, inicialmente, a FAU foi submetida a tratamentos na presença de compostos organosilanos (Figura 3.2) tais como, 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e trimetilclorossilano (TMCS), a fim de aumentar a interação com o contaminante nos ensaios de adsorção. Este processo foi realizado em 2 etapas, sendo estas a modificação individual com cada silano, e uma modificação com a combinação das duas moléculas orgânicas na proporção 1:1 (V/V). Assim, 0,5 g de zeólita FAU foi suspensa na presença de 0,5 mL do modificador, em 10 mL de solvente contendo etanol e água (3:1) em um balão de 250 mL. O sistema foi levado a refluxo, sob agitação magnética, na temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , por 24 h. O material obtido após modificação foi lavado, seco em estufa de circulação a  $60^\circ\text{C}$  e nomeado como FAU:APTES, FAU:TMCS e FAU:TMCS:APTES. Após a caracterização dos materiais, a melhor modificação foi empregada na etapa de funcionalização da zeólita obtida a partir do resíduo do agronegócio.

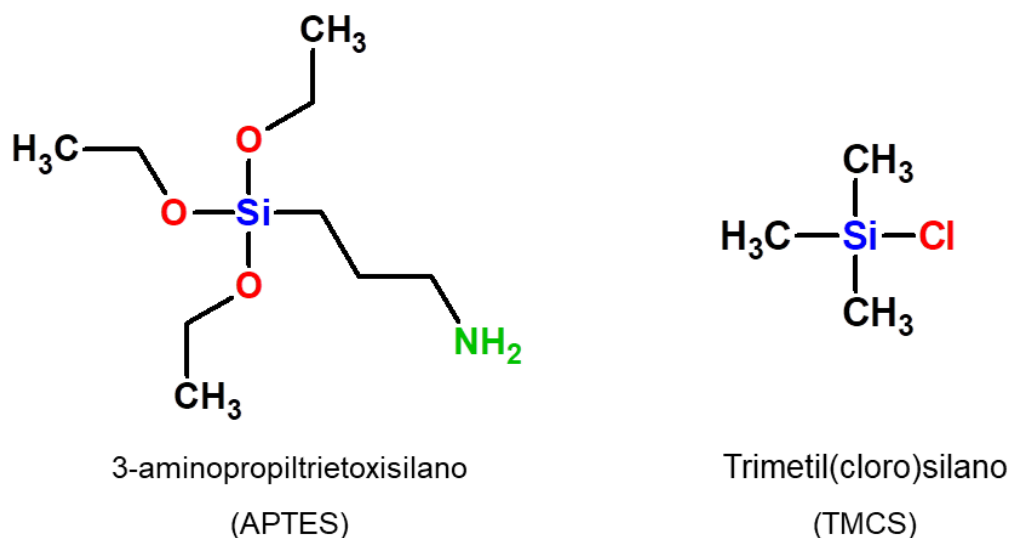


Figura 3.2. Moléculas dos agentes silanos 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e trimetilclorossilano (TMCS) utilizados na funcionalização da zeólita FAU. Fonte: Próprio autor.

### 3.2. Extração da sílica da casca de arroz

O resíduo do agronegócio trabalhado nesta seção, a casca de arroz, foi fornecido por uma fazenda localizada na cidade de Aparecida do Taboado – MS (Brasil), após beneficiamento dos grãos de arroz.

Para obtenção de uma sílica (SiO<sub>2</sub>) de alta pureza, a ser empregada na síntese sustentável da zeólita, a metodologia utilizada foi realizada com base em trabalhos publicados pelo grupo de pesquisa [43]. Com o intuito de eliminar as impurezas presentes no resíduo, 10 g de cascas de arroz foram imersas em 200 mL de solução aquosa de HCl (3 mol L<sup>-1</sup>) durante o período de 3 h, sob agitação magnética. A seguir, as cascas de arroz foram separadas da solução ácida e lavadas até atingir o pH próximo a 7,0. As amostras foram secas em estufa de circulação a 60°C por 24 h, e levadas a tratamento térmico consecutivo a 300°C (3 h) e 600°C (3 h), a fim de obter sílica com elevada pureza.

### 3.3. Síntese verde de zeólita a partir da sílica da casca de arroz

Para otimização da síntese da zeólita a partir do resíduo da casca de arroz, realizou-se a substituição da sílica comercial pela obtida a partir do resíduo do agronegócio, adotando o mesmo método de síntese da zeólita FAU (item 3.2). Com o objetivo de avaliar as possíveis fases cristalinas, utilizou-se 2,9 mol L<sup>-1</sup> de

mineralizador (NaOH) e o tratamento hidrotérmico foi realizado nos tempos de 4, 6, 12, 18 e 24 h. Os materiais obtidos nesta etapa foram caracterizados e nomeados como Z4, Z6, Z12, Z18 e Z24, conforme o tempo de tratamento hidrotermal.

A zeólita que se apresentou mais promissora foi modificada conforme o melhor resultado obtido na modificação da FAU com os agentes silanos (item 3.2). Em seguida, a zeólita sintetizada a partir da fonte sustentável foi empregada nos ensaios de adsorção do polifenol (ACG) e na obtenção do nanocompósito magnético constituído pela ferrita de cobre.

### **3.4. Obtenção da ferrita de cobre**

A ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) foi obtida pelo método de coprecipitação, metodologia baseada na proposta por Paris et al. (2020).

Os reagentes utilizados foram hidróxido de sódio, nitrato de ferro (III), como fonte de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e nitrato de cobre (II), como fonte de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Inicialmente, duas soluções aquosas de volumes iguais contendo sais de ferro (III) ( $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ ) e de cobre ( $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram preparadas e em seguida misturadas, sob agitação magnética por 15 minutos. A seguir, ainda sob agitação magnética, foi adicionada gota a gota uma solução aquosa de NaOH ( $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ ). Após completa adição do hidróxido, o material precursor da ferrita de cobre foi deixado sob agitação magnética por cerca de 30 minutos. Em seguida, o material foi lavado e submetido a ciclos de centrifugação, até atingir  $\text{pH} \leq 8$ . O sólido foi seco em estufa de circulação a  $60^\circ\text{C}$  por 24 h e submetido ao tratamento térmico consecutivo de  $300^\circ\text{C}/4$  horas e  $700^\circ\text{C}/3$  horas. Para fins comparativos, o segundo tratamento térmico foi realizado nas temperaturas de 600, 700 e  $800^\circ\text{C}$ . Em seguida as amostras foram desaglomeradas, caracterizadas e nomeadas como F500, F600, F700 e F800, conforme a temperatura da segunda etapa de calcinação.

### **3.5. Obtenção do nanocompósito magnético**

A metodologia de obtenção do nanocompósito magnético foi fundamentada no trabalho anterior do grupo [26], em que se obteve o sistema FAU: $\text{MgCu}_2\text{O}_4$ . Assim os nanocompósitos magnéticos deste trabalho foram obtidos a partir da zeólita casca de arroz, pura e modificada (item 3.4), e da ferrita de cobre na melhor temperatura de calcinação (item 3.5).

Inicialmente, 0,1 g de ferrita de cobre foi suspensa em 40 mL de água destilada, com auxílio de ultrassom (60% de amplitude) por 20 minutos em banho de gelo. Após completa dispersão da ferrita, 0,3 g de zeólita foi adicionada aos poucos à suspensão, até atingir a proporção de zeólita:CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3:1 (m/m). Para garantir a homogeneização do compósito, o processo foi concluído após 50 minutos de sonicação. Por fim, o material foi seco em estufa a 60°C por 24 h, caracterizado e aplicado nos ensaios de adsorção.

O nanocompósito que se apresentou mais promissor na fase de adsorção do polifenol foi submetido à análise de toxicidade por meio do ensaio descrito a seguir:

- **Ensaio de citotoxicidade**

O experimento consistiu na germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa*), sob as mesmas condições dos testes de adsorção. Para isso, foram colocadas 20 sementes em contato com o compósito magnético e um controle (sem partículas) em tubos tipo Falcon<sup>®</sup> contendo água destilada, durante 1 hora à temperatura ambiente. Após a exposição, as sementes foram separadas do meio aquoso e colocadas em placas de Petri com papel filtro, permitindo a germinação ao longo de 5 dias (com luz natural). Com o surgimento das raízes, foi realizada a análise microscópica para avaliar os efeitos no desenvolvimento das raízes.

### **3.6. Ensaios de adsorção**

Os ensaios de adsorção foram realizados com o polifenol encontrado em águas residuais da indústria do vinho, o ácido clorogênico, empregando-se as amostras de zeólitas (item 3.2 e 3.4) e os nanocompósitos magnéticos (item 3.6).

Como relatado pela literatura, o ácido clorogênico (ACG), sofre uma variação no espectro quando analisado pela técnica de UV-Vis em diferentes pHs. Dessa forma, antes do processo de adsorção foi realizado um estudo do comportamento do ACG na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup>, em uma escala de pH que variou de 3,0 ao 12,0. Utilizou-se nesta etapa soluções de NaOH e HNO<sub>3</sub> na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, para ajuste do pH.

A seguir, a adsorção de ACG foi realizada sob as seguintes condições experimentais: 10 mL de solução aquosa de ACG foram adicionados a tubos tipo Falcon<sup>®</sup> contendo 1 g L<sup>-1</sup> de zeólita e 2 g L<sup>-1</sup> de nanocompósitos magnéticos. Os

experimentos foram conduzidos sob agitação mecânica (150 rpm) pelo período de 24 h, todos ensaios foram realizados em triplicata. Após separação dos adsorventes, as alíquotas foram analisadas empregando-se espectrofotometria de UV-Vis, na região de 200 a 450 nm. O percentual de remoção de ACG (%) e a capacidade de adsorção ( $Q_t$ ) foram calculadas de acordo com as equações:

$$\% = \frac{(C_t - C_i)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$Q_t = \frac{(C_t - C_i)V}{M} \quad (2)$$

Onde  $C_i$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração inicial do polifenol,  $C_t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) a concentração no tempo  $t$  (min),  $Q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de ACG adsorvida no tempo  $t$  (min),  $V$  (L) o volume da solução do contaminante e  $M$  (g) a massa de adsorvente utilizada no processo.

### 3.7. Caracterização dos materiais

- **Difração de Raios X (DRX)**

A difração de raios X (DRX) é uma técnica comumente empregada na caracterização de materiais, fornecendo dados sobre a estrutura cristalina e a possível presença de impurezas. Os padrões de difração gerados permitem a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras, pois cada material possui um padrão único. Neste estudo, as análises de DRX dos materiais obtidos foram conduzidas utilizando um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $2\theta$  variando de 5 a  $80^\circ$ , com uma taxa de varredura de  $1^\circ\text{min}^{-1}$ .

- **Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG)**

Essa técnica viabiliza a geração de imagens com elevada resolução e magnificação. No decorrer da análise, um feixe de elétrons é direcionado para varrer toda a superfície do material, enquanto os elétrons retroespalhados são capturados pelo detector para formar a imagem. Para as imagens de microscopia, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo, MEV-FEG (Scanning Electron Microscopy - Field Emission Gun), modelo JSM-6701F da Jeol.

- **Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)**

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é uma técnica utilizada para determinar a composição química de uma região específica da amostra em análise. Durante o processo, um feixe de elétrons de alta energia incide sobre o material, o que resulta na geração de fótons de raios X com comprimentos de onda característicos para cada elemento presente na amostra. No contexto deste estudo, a técnica de EDS, com um detector acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JSM 6510, foi empregada para obter informações sobre a composição da sílica extraída da casca de arroz, assim como do nanocompósito magnético constituído pela zeólita da casca de arroz e ferrita de cobre.

- **Análise de Adsorção e dessorção de Nitrogênio (N<sub>2</sub>)**

Com o objetivo de adquirir informações sobre as características de superfície dos materiais adsorventes em estudo, foram realizadas análises de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> utilizando o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET). A partir dos valores obtidos das isotermas de adsorção, é possível obter dados relativos à área superfície e área de microporosidade do material. As análises de BET foram conduzidas com o auxílio de um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2000. Para este procedimento, cerca de 100 mg do material foram desaglomerados utilizando um almofariz e, em seguida, submetidos a uma estufa a 80°C para remover gases e/ou água adsorvida na superfície da amostra.

- **Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR)**

A técnica de espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é um método empregado para obter espectros na faixa do infravermelho, analisando a absorção de radiação infravermelha por uma amostra. Os picos identificados no espectro FTIR correspondem às vibrações moleculares dos átomos presentes em uma molécula. Este método permite verificar a presença de espécies adsorvidas na superfície dos materiais sob análise. Na presente pesquisa, zeólitas e nanocompósitos modificados com TMCS e APTES foram analisados por esta técnica para confirmar a presença dos agentes silanos em suas superfícies. As análises foram realizadas utilizando um equipamento da marca Bruker, modelo Vertex 70, na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com 32 scans e uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

- **Análise termogravimétrica (TG)**

A Análise Termogravimétrica (TG) é uma técnica que monitora a variação de massa de uma amostra conforme o aumento da temperatura. As análises de TGA foram empregadas para acompanhar a remoção do material orgânico da sílica extraída da casca de arroz, bem como analisar a transição de fases do precursor da ferrita de cobre e para quantificar a porcentagem de agentes silanos incorporados à superfície da zeólita. Os testes termogravimétricos foram realizados utilizando um equipamento da marca TA Instruments, modelo Q500, em cadinho de platina. A faixa de temperatura variou de 30° a 900°C, em fluxo de Ar sintético, a uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, empregando aproximadamente 5 mg de amostra.

- **Potencial Zeta**

Através da análise de potencial zeta, é possível investigar a carga da superfície que materiais particulados adquirem ao entrar em contato com um solvente, seja positiva ou negativa, resultando em forças eletrostáticas de atração ou repulsão. Para determinar essa propriedade e a estabilidade das amostras em meio aquoso, realizaram-se medidas de potencial Zeta nas nanopartículas de zeólita, ferrita de cobre e nanocompósitos magnéticos, utilizando o equipamento Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano ZS90, empregando aproximadamente 4 mg de amostra suspensa em 20 mL de água.

- **Medidas de ângulo de contato**

As medidas de ângulo de contato permitiu analisar a molhabilidade da superfície das zeólitas modificadas com os agentes silanos, onde materiais considerados hidrofílicos apresentam molhamento do sólido, com rápida dispersão do líquido, enquanto em materiais hidrofóbicos a água é repelida e não ocorre o molhamento. Seguindo a definição padrão, um material é classificado como hidrofílico quando o ângulo de contato é inferior a 90° e como hidrofóbico quando é superior a 90°. A Figura 3.3 ilustra o ângulo formado entre a gota e a superfície do material analisado.

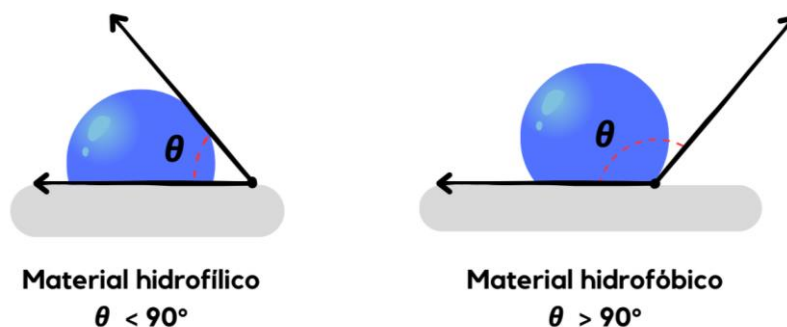


FIGURA 3.3. Ilustração do ângulo de contato formado entre a gota de líquido e a superfície sólida. Fonte: Próprio autor.

Para realização das medidas, as amostras foram compactadas para formar pastilhas, empregando uma pressão de 6 toneladas. Posteriormente, uma gota de água foi cuidadosamente depositada sobre a superfície das amostras, e as imagens correspondentes foram capturadas utilizando um sistema óptico de alta resolução. Esse procedimento foi conduzido por meio do equipamento Theta Lite para determinar o valor do ângulo de contato.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Síntese e modificação de superfície da Zeólita FAU

A Figura 4.1 mostra o difratograma de raios X para a zeólita sintética obtida por tratamento hidrotermal, a 100°C por 2 h, empregando-se o tempo de envelhecimento de 24 h. O material apresentou picos de difração nas posições de  $2\theta = 6,21^\circ, 10,10^\circ, 11,92^\circ, 15,62^\circ, 18,62^\circ, 20,32^\circ, 21,26^\circ, 22,77^\circ, 23,64^\circ, 24,95^\circ, 25,68^\circ, 26,99^\circ, 27,72^\circ, 29,56^\circ, 30,68^\circ, 31,27^\circ, 32,33^\circ, 32,99^\circ, 33,95^\circ, 34,54^\circ, 35,53^\circ$  e  $37,73^\circ$ , de acordo com a ficha cristalográfica nº 38-238, que correspondem à fase Faujasita monofásica da zeólita [28].

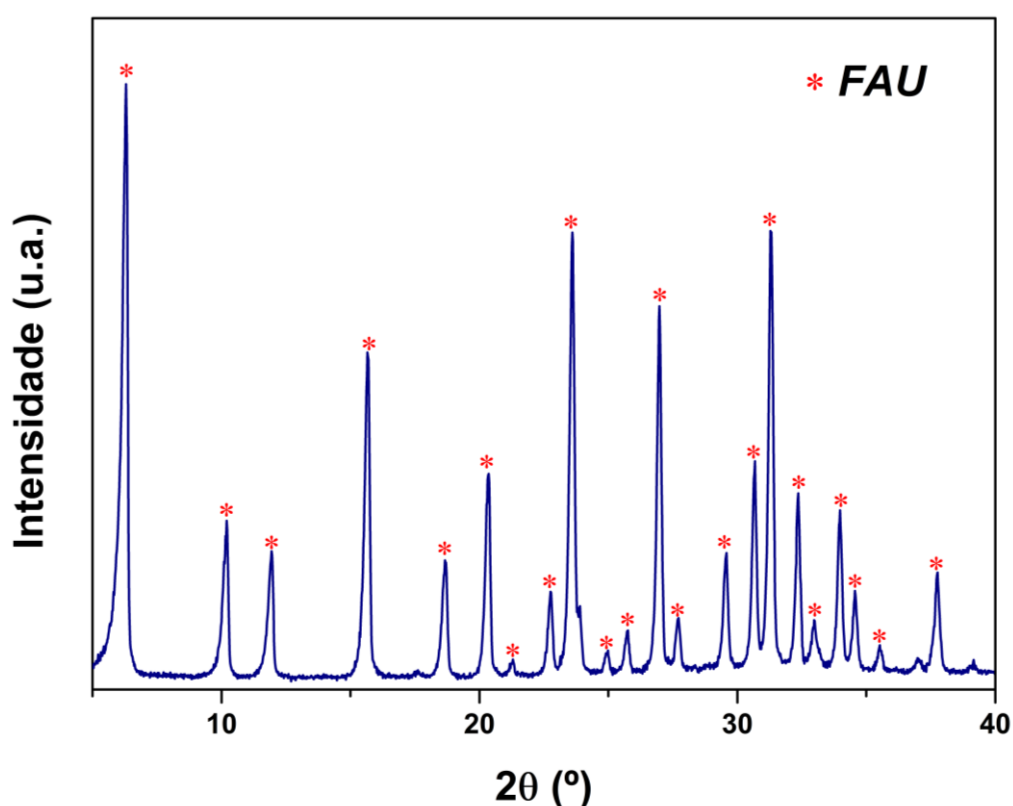


FIGURA 4.1. Difratograma de raios X da zeólita FAU sintética hidrotermalizada por 2 h, na temperatura de 100°C.

Após a caracterização por DRX, foi realizada a análise morfológica por MEV-FEG. A partir do resultado da análise (Figura 4.2) é possível verificar que as partículas de FAU obtidas apresentaram diâmetro na faixa de 0,5 a 1  $\mu\text{m}$ , com característica de forma facetada de octaédrico, forma similar a relatada na literatura [31,62]. A amostra apresentou uma área de superfície de 668  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e área de microporos de 631  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , que foram determinados pelo método BET

(Brunauer, Emmett e Teller). Os dados corroboram a literatura [19], considerando que a FAU exibe uma alta estabilidade e labilidade na troca catiônica, somada à elevada área de superfície.

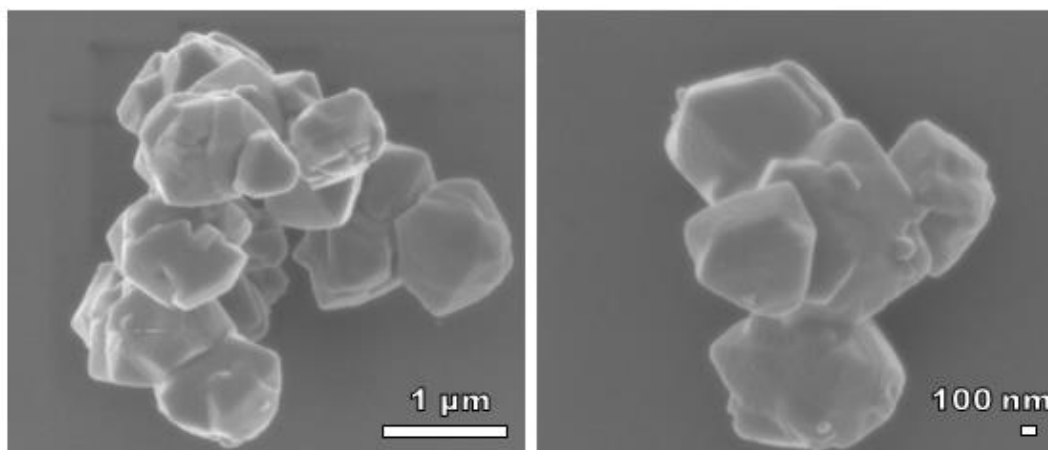


FIGURA 4.2. Imagens de MEV-FEG da zeólita FAU sintética.

Para uma melhor eficiência de adsorção de contaminantes orgânicos foi necessário realizar a modificação na superfície das nanopartículas de zeólita, realizada a partir da introdução de grupos organosilanos [63,64]. Com o intuito de modificar a superfície da zeólita proveniente da sílica obtida da casca de arroz, empregou-se a zeólita FAU sintética como amostra para avaliar a influência dos agentes silanos no processo de adsorção.

A caracterização estrutural referente à modificação da superfície da zeólita FAU sintética com os agentes silanos APTES e TMCS encontra-se na Figura 4.3. Os difratogramas de raios X obtidos, mostram que a modificação com APTES não influencia na estrutura cristalina da zeólita. Em contrapartida, a modificação com TMCS levou a formação de uma fase de baixa ordenação devido a possível desestruturação do material, observada pela perda de definição dos picos de difração quando comparada a zeólita FAU sintética (Figura 4.1), que pode ser atribuída ao excesso de silano no material [65,66]. O difratograma de raios X do material modificado com uma mistura (1:1) V/V de APTES e TMCS apresenta picos cristalinos definidos, apesar de ser possível notar uma desestruturação parcial minoritária do material, indicada pelo aumento da intensidade da linha de base em relação à amostra sem TMCS. Assim, a presença exclusiva do silano TMCS afetou a estrutura da FAU, possivelmente devido à existência dos íons  $\text{Cl}^-$  na molécula do mesmo. Esse fato pode ter proporcionado um aumento na acidez do meio, durante o processo de refluxo realizado no período de 24 h a  $100^\circ\text{C}$ , resultando na

desestruturação parcial da fase FAU e na geração de material amorfo como consequência desse processo.

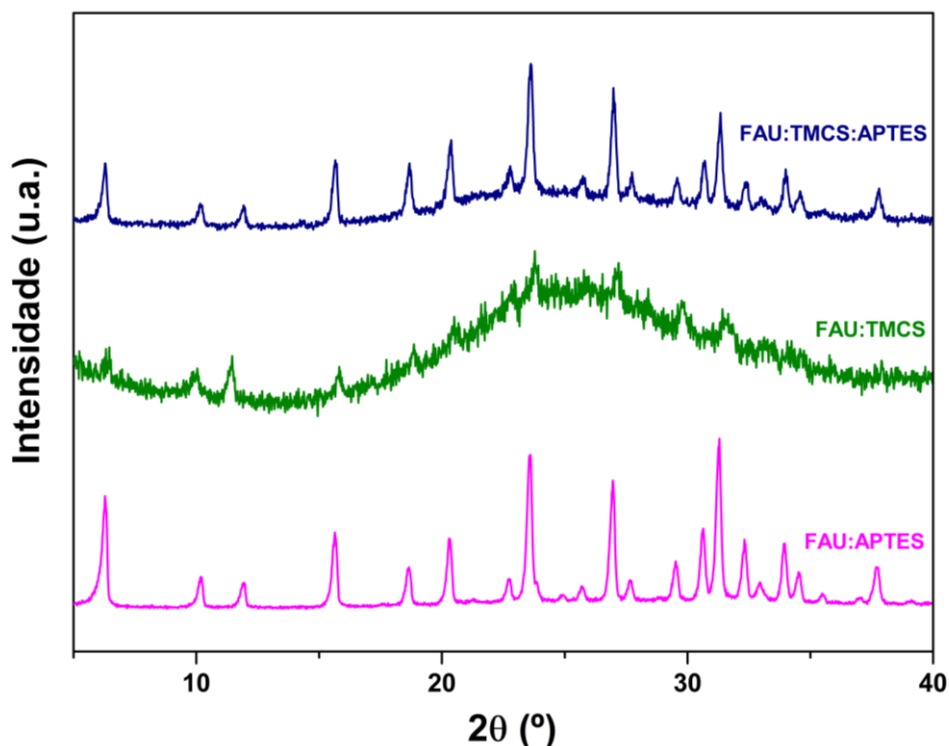


FIGURA 4.3. DRX zeólita FAU sintética modificada com agentes silanos APTES e TMCS.

Realizou-se análises de FTIR na região de  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$  para as amostras da FAU sintética com e sem as modificações com os agentes silanos (Figura 4.4). A análise espectroscópica apresenta bandas de absorção características de materiais zeolíticos. A banda observada em  $3324$  e  $1640 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à presença de moléculas de água de hidratação adsorvidas na estrutura da zeólita. Na faixa de  $980 \text{ cm}^{-1}$ , identifica-se a vibração de alongamento assimétrico das unidades tetraédricas ( $\text{TO}_4$ ) e as bandas localizadas na faixa de  $750$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração simétrica de alongamento dos grupos Si-O e O-Al na estrutura da zeólita [48]. A banda observada em  $560 \text{ cm}^{-1}$  sugere a existência de anéis duplos estruturais (D6R) característicos de zeólitas [67,68]. Identificam-se as vibrações típicas dos compostos silanos em  $2980 \text{ cm}^{-1}$  e  $2887 \text{ cm}^{-1}$ , correspondentes a ligações do tipo C-H e na faixa de  $1380$  a  $1510 \text{ cm}^{-1}$ , características da ligação N-H, sugerindo a modificação com os agentes APTES e TMCS [63,69]. Zhou et al. (2015) [63] sintetizaram nanopartículas magnéticas de zeólita com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  modificadas com APTES para adsorção de antioxidantes

fenólicos. O material obtido apresentou bandas no FTIR na região de 1569, 1465, 1378  $\text{cm}^{-1}$  atribuídos à vibração de alongamento assimétrica e simétrica de N-H, indicando a introdução dos grupos amino do APTES na superfície da zeólita magnética.

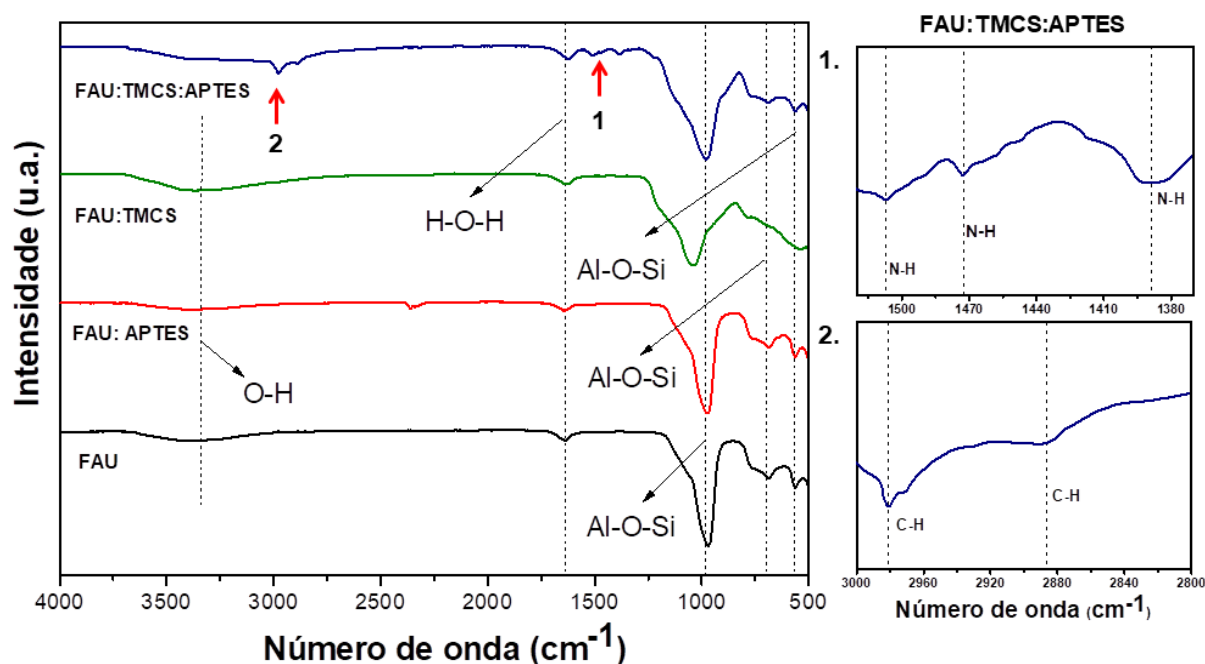


FIGURA 4.4. FTIR da zeólita FAU sintética modificada com agentes silanos APTES e TMCS.

A Figura 4.5 apresenta os resultados dos ângulos de contato obtidos para as amostras de zeólita FAU pura e após o processo de funcionalização com os silanos APTES e TMCS. Os resultados evidenciam um comportamento hidrofílico exibido pela zeólita, possivelmente atribuído à presença de interações por ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos hidroxila na superfície das mesmas [48]. Além disso, observou-se um aumento notável nos ângulos de contato nas amostras submetidas à funcionalização, indicando uma diminuição no caráter hidrofílico da zeólita. A amostra inicial de FAU, com um ângulo de contato de  $10,02^\circ$ , demonstrou variações para as amostras FAU:APTES, FAU:TMCS:APTES e FAU:TMCS, atingindo valores de  $22,95^\circ$ ,  $31,43^\circ$  e  $34,40^\circ$ , respectivamente. Esse aumento no ângulo de contato das zeólitas funcionalizadas pode ser atribuída à influência dos grupos hidrofóbicos presentes na estrutura dos organosilanos utilizados.

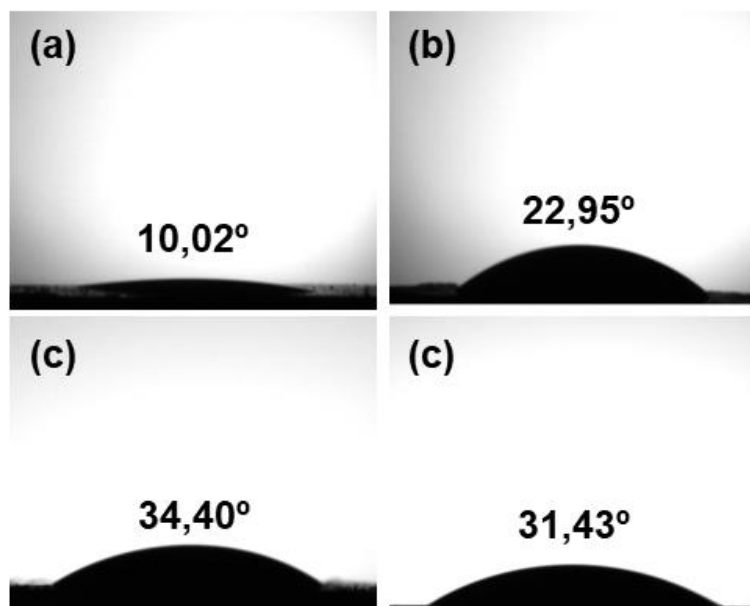


FIGURA 4.5. Ângulo de contato das amostras a) FAU, b) FAU:APTES, c) FAU:TMCS e d) FAU:TMCS:APTES.

Li et al. (2021) [70] avaliaram a modificação da superfície do carvão ativo com TEOS e TMCS para adsorção de compostos orgânicos voláteis em alta umidade. Neste estudo, foi constatado que o TEOS construiu uma estrutura de Si-O-Si e introduziu o grupo Si-OH para reação com TMCS. Assim, a funcionalização com TMCS a 30% pelo período de 24 h foi a melhor condição experimental encontrada, aumentando o ângulo de contato com água de 111,6° para 143,6°. Esse resultado levou a uma maior eficiência nos processos de adsorção empregando tolueno. Este resultado está em concordância com o presente trabalho, indicando que o tempo ideal para a funcionalização da superfície do material é de 24 h.

## 4.2. Ensaios de adsorção com a Zeólita FAU e Zeólitas FAU modificadas

A zeólita FAU e os materiais modificados com os agentes silanos foram aplicados nos ensaios de adsorção da molécula de ácido clorogênico em meio aquoso com finalidade de avaliar a influência da modificação na eficiência de remoção deste contaminante.

A Figura 4.6 apresenta os espectros de UV-Vis do ACG na concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , em diferentes pHs. Por meio da análise realizada, foi possível observar uma mudança de comportamento do espectro de ACG em pH acima de 7,0, evidenciando uma instabilidade maior em soluções alcalinas.

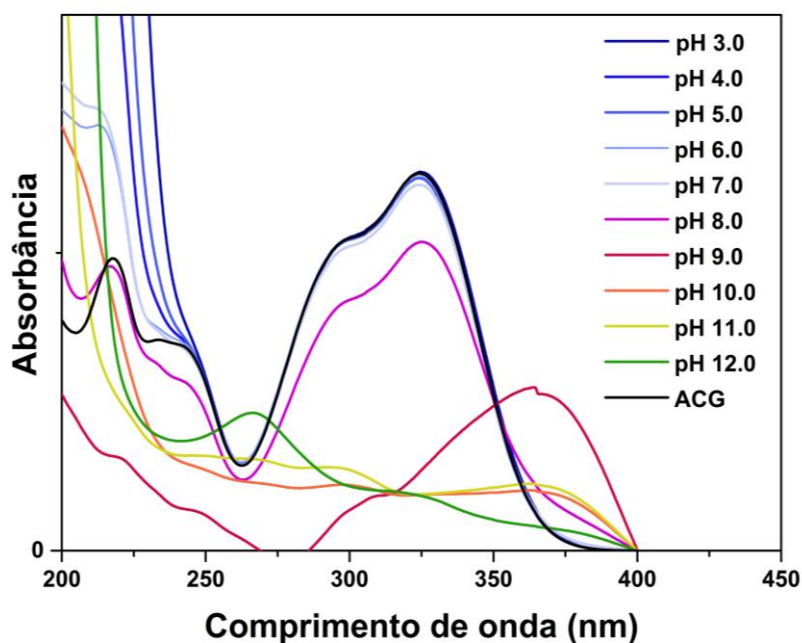


FIGURA 4.6. Espectros de UV-Vis de ACG  $20 \text{ mg L}^{-1}$  na faixa de pH de 3,0 ao 12,0.

A mudança no perfil do espectro pode estar correlacionada ao equilíbrio de protonação e desprotonação do ácido clorogênico em meio aquoso e formação dos seus possíveis isômeros [11]. Além disso, foi identificada nas soluções de pH 9,0, 10,0, 11,0 e 12,0 uma mudança de coloração, que foi intensificada com o aumento do pH, conforme ilustrado na Figura 4.7.

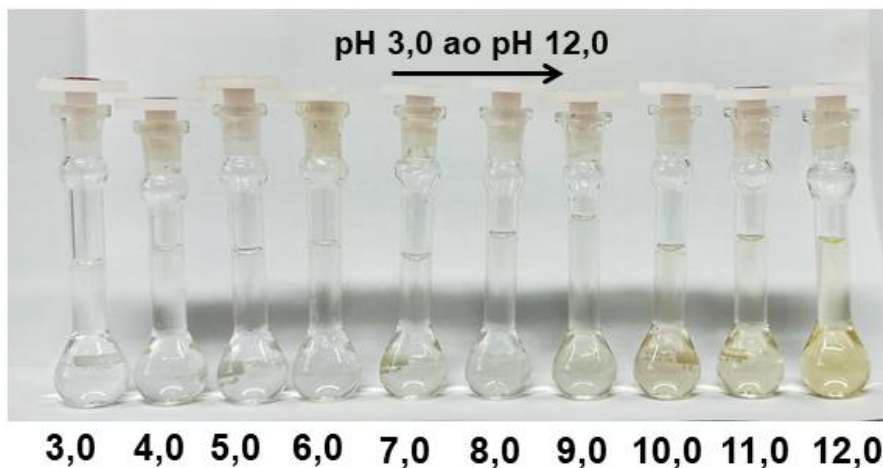


FIGURA 4.7. Ilustração das soluções de ACG  $20 \text{ mg L}^{-1}$  na faixa de pH de 3,0 ao 12,0.

Trabalhos anteriores relataram a influência do pH no comportamento do ACG por diferentes técnicas, tais como, a cromatografia e UV-Vis, evidenciando o deslocamento dos espectros de absorção [12,71]. Dessa forma, para garantir a confiabilidade dos resultados, após adsorção as alíquotas foram corrigidas com solução tampão fosfato pH 5,0 na proporção 3:1 (amostra:tampão) e analisadas por UV-Vis na região de 200 a 425 nm.

A Figura 4.8 mostra os espectros do ACG após adsorção com a FAU e FAU:APTES, com e sem ajuste usando solução tampão. Para os espectros analisados sem a correção de tampão (Figura 4.8a) observou-se um decaimento no pico de maior intensidade do ACG (322 nm), e o surgimento de um pico na região próxima a 400 nm. Esse resultado pode ter sido influenciado pela mudança de pH durante o processo de adsorção, que passou de pH 5,0 (inicial) para próximo de pH 8,0 (final). Após as alíquotas serem corrigidas com o tampão (Figura 4.8b) o espectro de ACG retornou ao seu perfil original, podendo assim ser calculado o percentual de remoção do contaminante. Logo, as amostras de FAU e FAU:APTES atingiram percentuais de adsorção de  $10,41 \pm 2,28\%$  e  $27,12 \pm 2,67\%$ , respectivamente. Esses valores indicam uma eficiência no processo de modificação da superfície da FAU com o silano APTES por apresentar maior interação do contaminante com o grupo amino na superfície do material, comparado com a FAU sem funcionalização.

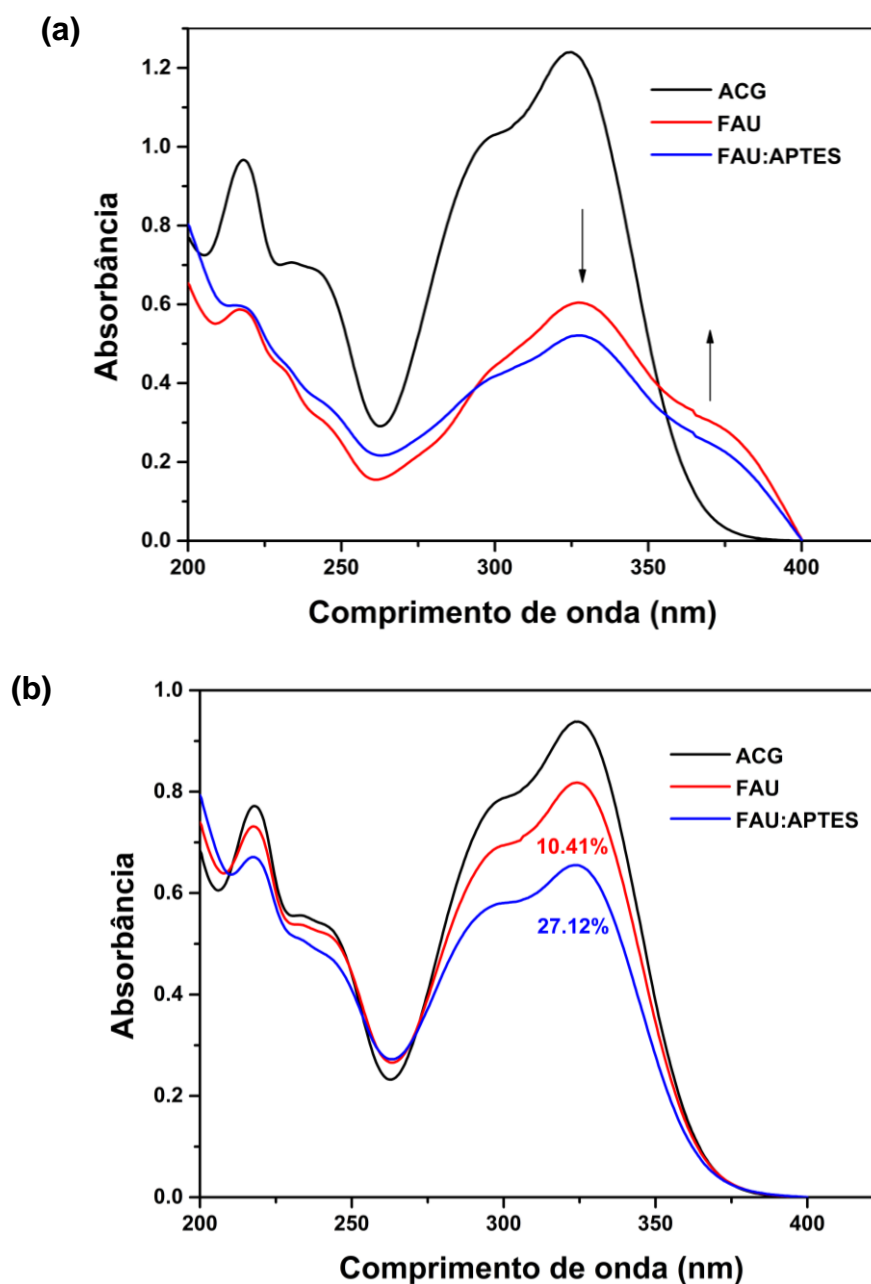


FIGURA 4.8. Espectros de absorção da solução após a adsorção de ACG  $20 \text{ mg L}^{-1}$  com FAU e FAU:APTES  $1 \text{ g L}^{-1}$  por 24 h: (a) sem ajuste de tampão pH 5,0 e (b) com ajuste de solução tampão pH 5,0.

Os espectros de absorção de ACG após adsorção com a amostra FAU:TMCS são apresentados pela Figura 4.9. Pode-se notar uma mudança de cor na amostra após o período de 24 h de contato do adsorvente com o adsorbato (Figura 4.9a), passando de branco para amarelo, e o aparecimento de uma nova banda de absorção na região de 250 a 300 nm. A mudança na coloração do adsorvente após o processo de adsorção indica uma interação do ACG com amostra

modificada pelo silano TMCS, que pode ser explicada devido à presença dos grupos funcionais na superfície da amostra, após o processo de funcionalização da FAU. Adicionalmente, ao final do processo, o pH da solução se manteve ácido, próximo de pH 4,0. Contudo, quando a alíquota foi corrigida com solução tampão pH 5,0 (Figura 4.9b), o espectro do ACG não retornou ao perfil original. Neste caso, não foi possível calcular o percentual de remoção do ACG a partir da banda de absorção máxima.

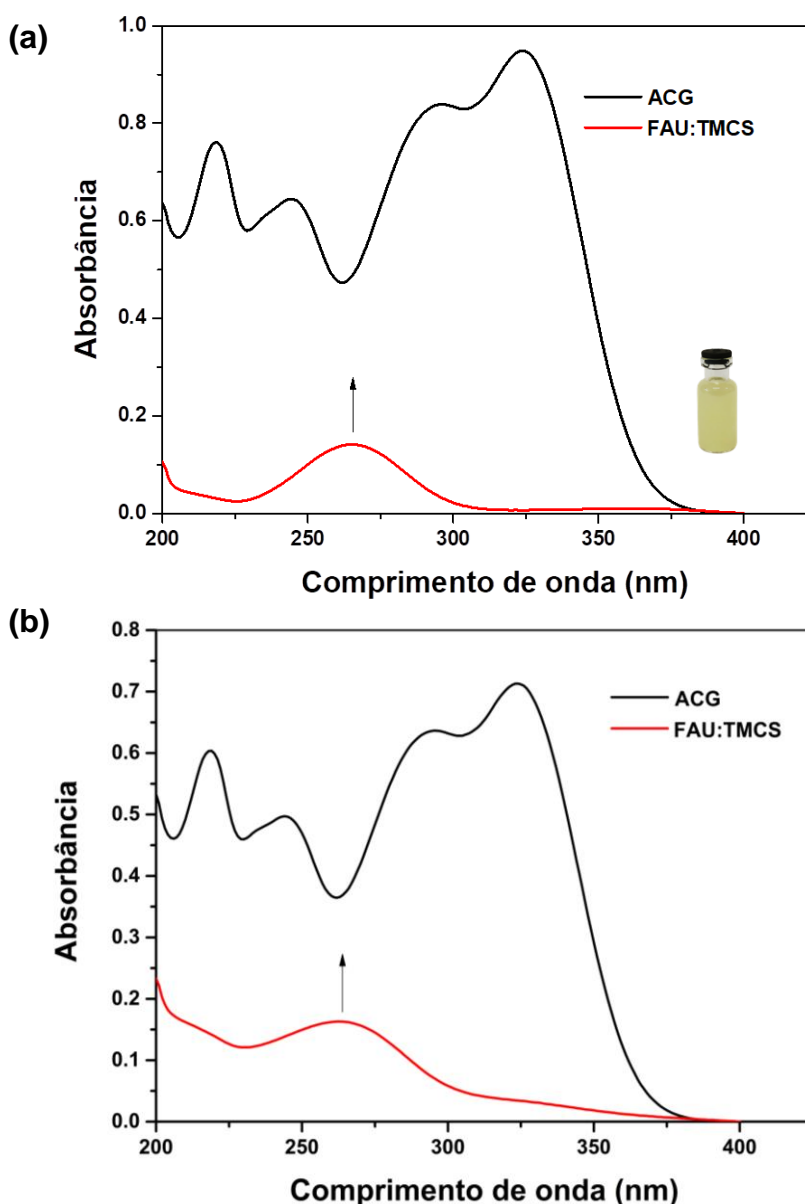


FIGURA 4.9. Espectros de absorção da solução após adsorção do ACG  $20 \text{ mg L}^{-1}$  com FAU:TMCS  $1 \text{ g L}^{-1}$  após 24 h: (a) sem ajuste de tampão pH 5,0 e (b) com ajuste de solução tampão pH 5,0.

Em contrapartida, a FAU modificada com os dois silanos em conjunto (FAU:TMCS:APTES) apresentou resultados satisfatórios quando comparada a FAU funcionalizada apenas com APTES, em que os espectros de absorção do ACG são mostrados a seguir (Figura 4.10).

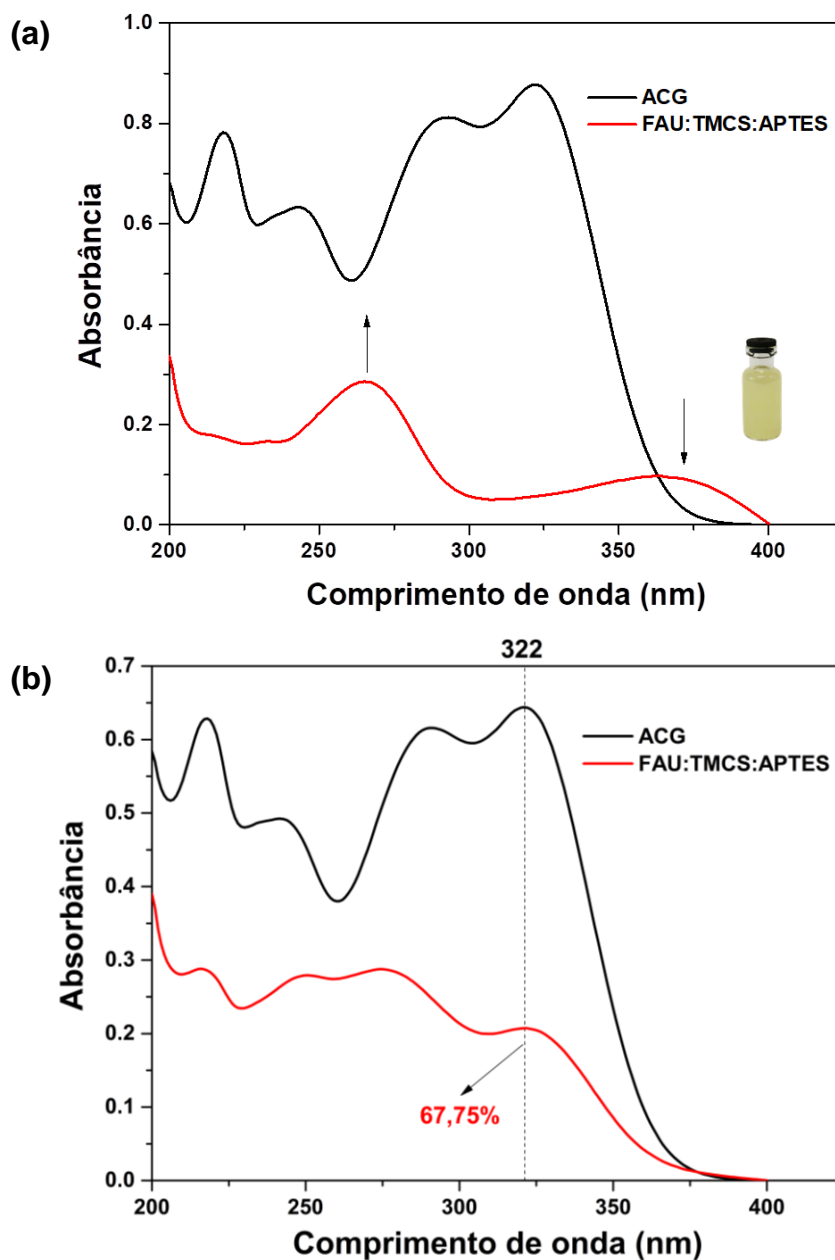


FIGURA 4.10. Espectros de absorção da solução após adsorção de ACG  $20 \text{ mg L}^{-1}$  com FAU e FAU:TMCS:APTES  $1 \text{ g L}^{-1}$  após 24 h: (a) sem ajuste de tampão pH 5,0 e (b) com ajuste de solução tampão pH 5,0.

É possível observar uma mudança no perfil de absorção do ACG após adsorção com o adsorvente FAU:TMCS:APTES semelhante aos espectros da Figura

4.9, em que novas bandas surgiram na região de 250-300 nm e 350-400 nm. Houve também a alteração na cor do adsorvente durante o processo de remoção do contaminante do meio aquoso (Figura 4.10a), e o pH final da solução foi medido próximo a 4,0. Para determinação espectrofotométrica foi necessário ajustar o pH com o tampão fosfato para manutenção do espectro original do ACG (Figura 4.10b). O percentual de remoção foi de  $67,75 \pm 0,98\%$  para a zeólita FAU:TMCS:APTES, superior a FAU e FAU:APTES.

Os resultados apontam que a interação dos silanos TMCS e APTES com o contaminante favoreceu o processo de adsorção, uma vez que foi identificada bandas características das ligações C-H e N-H na amostra FAU:TMCS :APTES, além da diminuição do caráter hidrofílico da zeólita FAU após a modificação com os silanos indicando a modificação da zeólita FAU sintética.

A capacidade de adsorção ( $Q_t$ ) das amostras foi calculada conforme a Equação 2 no tempo de 24 h, que expressa a quantidade em miligrama do ACG adsorvido por grama de adsorvente. A Figura 4.11 expressa os valores de  $Q_t$  para as zeólitas analisadas, na qual a FAU:TMCS:APTES atingiu uma capacidade de adsorção de  $13,35 \text{ mg g}^{-1}$ , o que representa um valor superior ao dobro do observado para a FAU modificada unicamente com as moléculas de APTES.

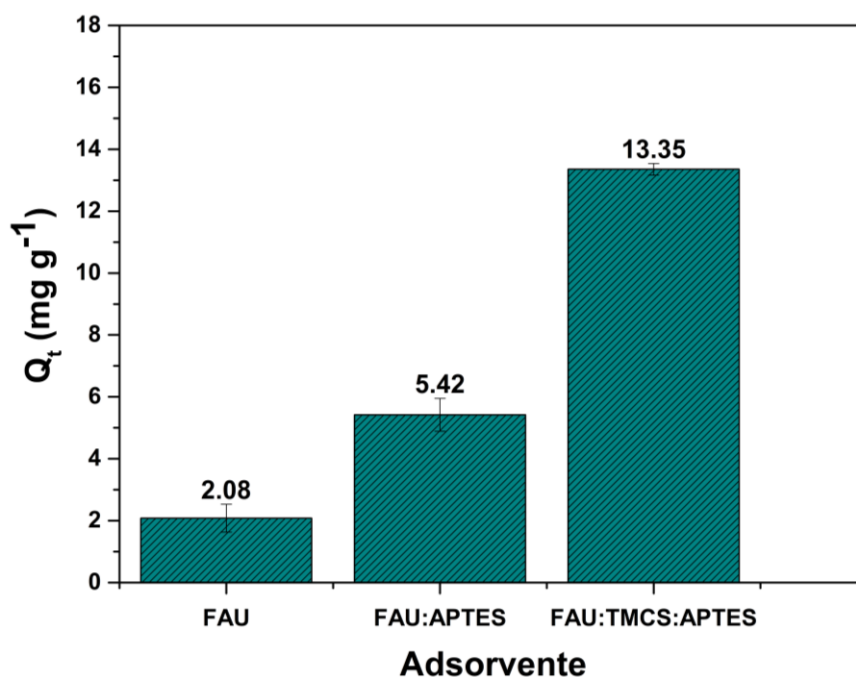


FIGURA 4.11. Capacidade de adsorção das amostras de FAU, FAU:APTES e FAU:TMCS:APTES na adsorção de ACG  $20 \text{ mg L}^{-1}$  no tempo de 24 h.

Com base nas análises de caracterização e dos resultados de adsorção apresentados, a modificação da superfície com os silanos em conjunto APTES e TMCS foi escolhida para etapa de funcionalização da zeólita obtida a partir do resíduo do agronegócio (casca de arroz).

### 4.3. Obtenção da sílica a partir da casca de arroz

A Figura 4.12 apresenta a análise termogravimétrica (TG) da casca de arroz e da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) derivada da casca de arroz. Observou-se na amostra de casca de arroz uma redução na massa antes de atingir os  $100^\circ\text{C}$ , indicando a liberação de água adsorvida e em torno de  $330^\circ\text{C}$  uma considerável perda de massa, associada à rápida degradação da celulose, hemicelulose e lignina, os principais componentes orgânicos da casca de arroz [43]. Além disso, a casca de arroz apresentou perda adicional após atingir os  $400^\circ\text{C}$ , possivelmente devido à eliminação dos resíduos de carbono formados durante a degradação da celulose, hemicelulose e lignina [72], totalizando 81,97% de perda de massa, enquanto a sílica apresentou uma perda de 3,67% de água adsorvida na superfície. A Figura 4.13 ilustra o aspecto físico da casca de arroz e da sílica obtida após tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$ .

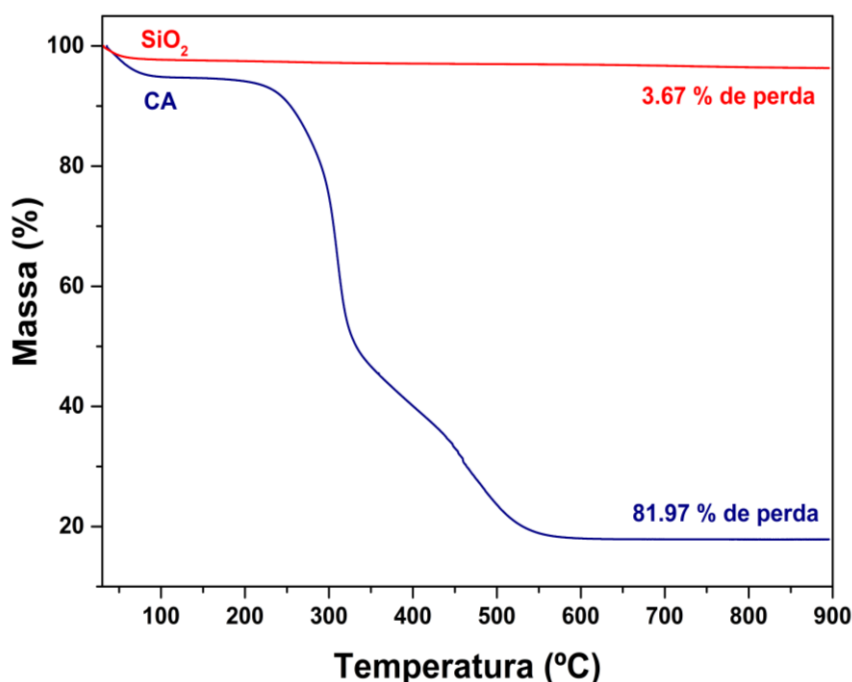


FIGURA 4.12. Análise termogravimétrica da casca de arroz e da sílica após tratamento térmico em  $600^\circ\text{C}$ .



FIGURA 4.13. Casca de arroz (a) antes do tratamento térmico e (b) após tratamento térmico ( $\text{SiO}_2$ ).

O difratograma de raios X e o espectro de FTIR da amostra de  $\text{SiO}_2$  extraída das cascas de arroz são apresentados nas Figuras 4.14 a e b, respectivamente. A análise por difração de raios X (Figura 4.14a) revela que a amostra exibe um padrão característico de material amorfo, que é típico para sílica não cristalina, evidenciado por um pico largo na posição  $2\theta$  igual a  $22,2^\circ$  [72,73]. Quanto aos espectros de infravermelho (Figura 4.14b), a amostra exibe bandas características da sílica, em conformidade com a literatura [45]. As bandas identificadas em  $445$ ,  $800$  e  $1063 \text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações Si-O.

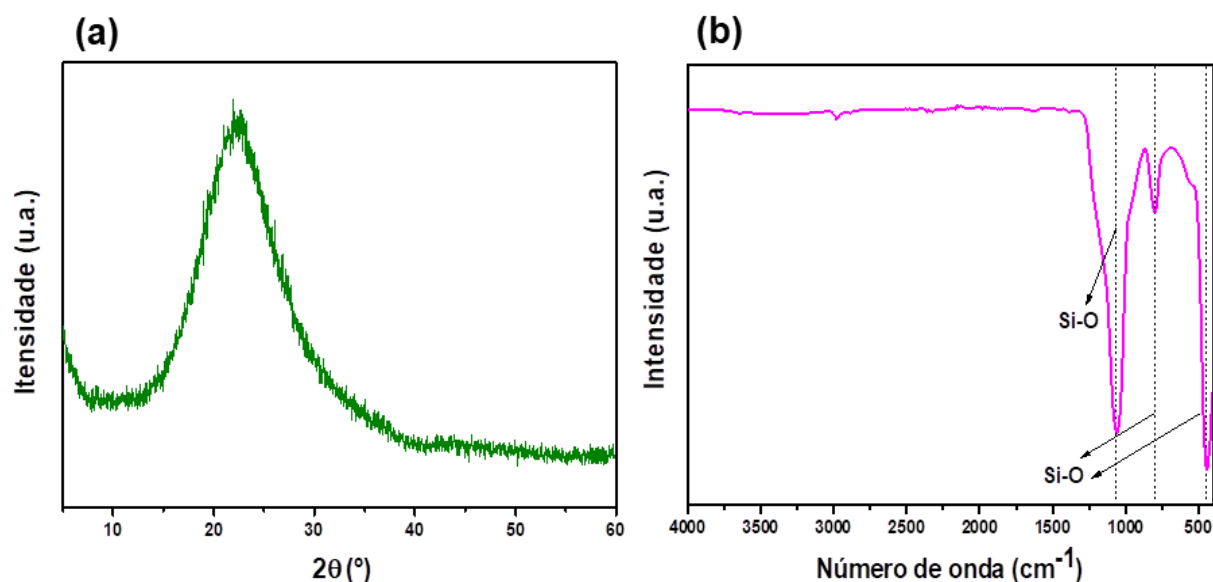


FIGURA 4.14. Difratograma obtido por DRX e espectro de FTIR da sílica obtida da casca de arroz tratada termicamente a  $600^\circ\text{C}$ .

As imagens de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) da amostra de  $\text{SiO}_2$  estão apresentadas na Figura 4.15. Ambas as imagens revelam a presença de aglomerados de partículas com

formas indefinidas e diâmetros médios variando na ordem de 50 a 100 nm. Este resultado evidencia que, por meio da utilização de um resíduo agroindustrial, foi viável a obtenção de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .

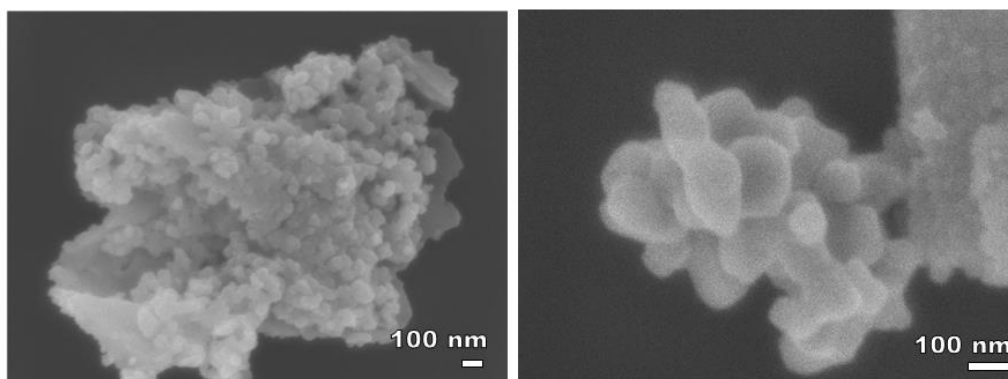


FIGURA 4.15. MEV-FEG da amostra de  $\text{SiO}_2$  extraída a partir do resíduo do agronegócio após lixiviação ácida.

No trabalho de Malafatti et al. (2023) [43], foram produzidas nanopartículas de sílica utilizando resíduos da casca de arroz, visando a aplicação como adsorvente na eliminação de corantes. Neste estudo, a sílica derivada do resíduo agroindustrial foi modificada com TMCS e incorporada em membranas de ácido polilático (PLA), sendo posteriormente empregada no processo de remoção de rodamina B. As membranas compósitas exibiram uma taxa de adsorção do corante na faixa de 85 a 95%, mantendo a eficiência após três ciclos consecutivos de reutilização.

A análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) realizada na amostra de  $\text{SiO}_2$  obtida a partir da casca de arroz revelou um espectro caracterizado pela identificação de sinais distintos de silício (Si), oxigênio (O) e carbono (C), conforme ilustrado pela Figura 4.16. A presença de picos referentes a esses elementos no espectro sugere a composição química da amostra, confirmando a presença predominante de silício e oxigênio, elementos constituintes da sílica, juntamente com uma pequena quantidade de carbono, atribuído ao revestimento deste elemento, aplicado durante o processo de preparação da amostra para análise.

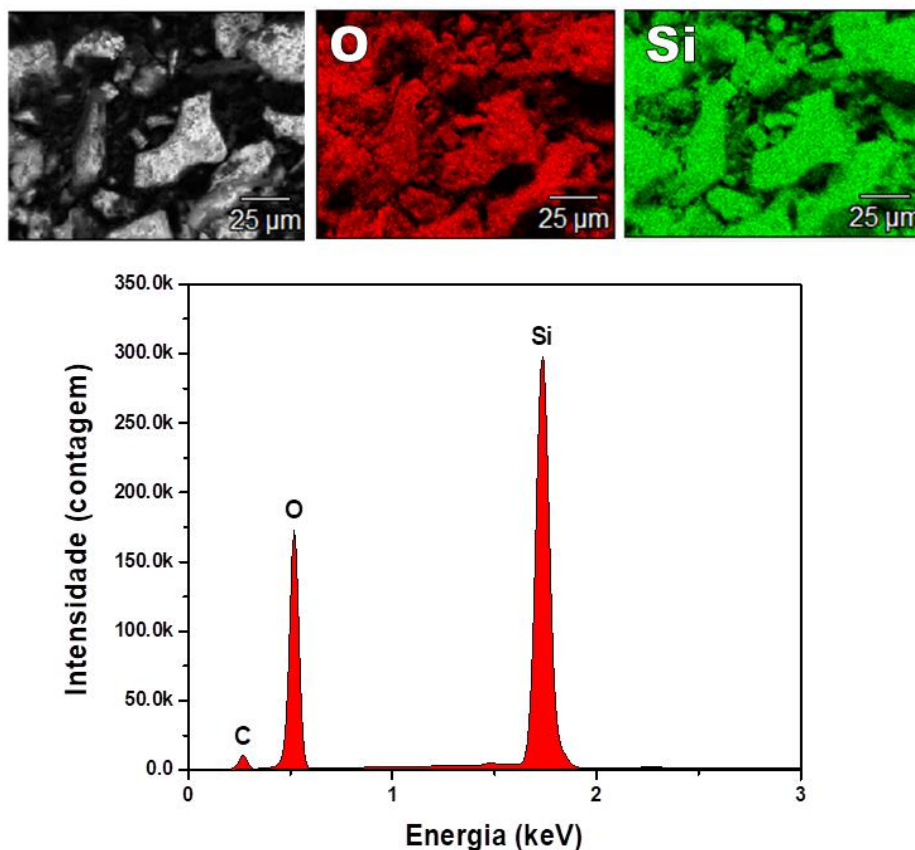


FIGURA 4.16. Mapeamento e espectro de EDS da sílica obtida da casca de arroz após lixiviação ácida e tratamento térmico a 600°C.

A ausência de impurezas detectáveis por EDS indica que o material obtido a partir da casca de arroz possui uma composição química pura, característica importante para diversas aplicações industriais e tecnológicas que exigem materiais de alta qualidade e pureza [42]. Adicionalmente, os resultados de caracterização apontam uma eficiência no processo de lixiviação ácida da casca de arroz na eliminação de impurezas presentes no material, como óxidos metálicos [38].

Neste contexto, sílica de elevada pureza, derivada de resíduo do agronegócio, foi utilizada como precursora na síntese sustentável de zeólitas. Essa abordagem substitui a sílica comercial, resultando na redução dos custos do processo e dos impactos ambientais associados à gestão inadequada desses resíduos.

#### 4.4. Zéolitas obtida a partir da sílica da casca de arroz

A influência do tempo de hidrotérmico na estrutura cristalina da zeólita foi investigada por difratometria de raios X. Mantendo-se fixado o tempo de envelhecimento em 24 h e a temperatura de síntese em 100°C, verificou-se a influência do tempo ( $t$ ) = 4, 6, 12, 18 e 24 h no processo de síntese das zeólitas obtidas a partir da sílica da casca de arroz, denominadas como Z4, Z6, Z12, Z18 e Z24 conforme o tempo de tratamento hidrotérmico.

A caracterização das amostras por DRX (Figura 4.17) indica que o tempo de reação de 4 h (Z4) promove a formação da fase GIS, com predominância de NaP2 segregada com analcita, segundo as fichas cristalográficas nº 80-700 e 83-1731, respectivamente. Após 6 horas, evidencia-se o surgimento da fase FAU (PDF nº 38-238) na amostra Z6, com baixa intensidade, intensificando-se durante o tratamento hidrotérmico até 18 horas (Z18). Com um tempo de reação de 24 horas, ocorre a transformação da fase FAU para a zeólita NaP pura (Z24), conforme PDF nº 89-6322.

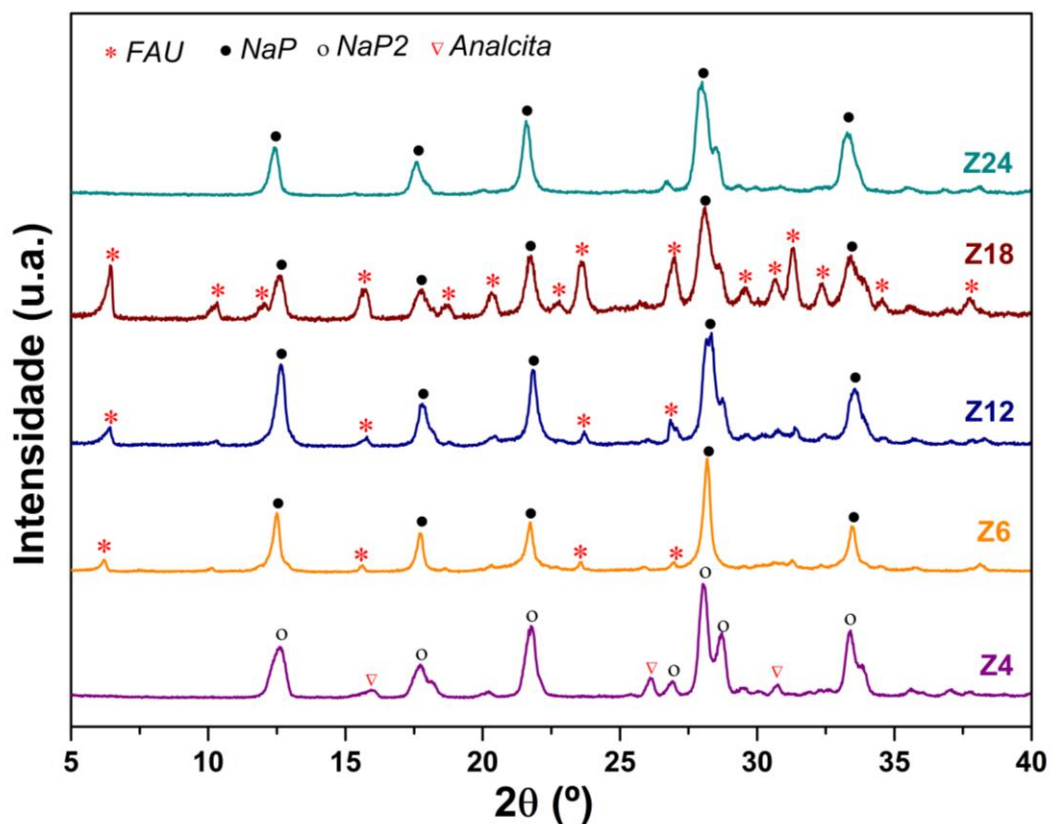


FIGURA 4.17. Difratogramas de raios X das zeólitas obtidas a partir da sílica da casca de arroz hidrotérmalizadas a 100°C durante 4, 6, 12, 18 e 24 h.

A análise sugere que o aumento no tempo de síntese hidrotermal favorece a formação da fase FAU, destacada pelos surgimento de novos picos na amostra Z18. Considerando que as fases da zeólita GIS competem com a FAU, os resultados obtidos corroboram com os da literatura [34,74]. Maatoug e colaboradores [33] obtiveram materiais zeolíticos a partir de resíduos de porcelana vítrea, empregando rotas hidrotérmicas convencionais e fusão alcalina como etapa preliminar à síntese via hidrotermal. Os resultados apontaram a formação das fases FAU, NaP e SOD, no qual o tempo de cristalização exerceu uma influência significativa na natureza da zeólita formada.

Na Figura 4.18 são mostrados os espectros de infravermelho na região de 4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$ , para as zeólitas obtidas da casca de arroz. Na região de 3385 e 1648  $\text{cm}^{-1}$  tem-se a banda relativa à molécula de água de hidratação presente na estrutura das zeólita. Enquanto que na região de 987  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de alongamento assimétrico das unidades tetraédricas ( $\text{TO}_4$ ) da zeólita. Na região de 750-500  $\text{cm}^{-1}$ , as bandas referem-se à vibração simétrica de alongamento dos grupos Si-O-Al, característicos dos espectros de FTIR das zeólitas [33,46]

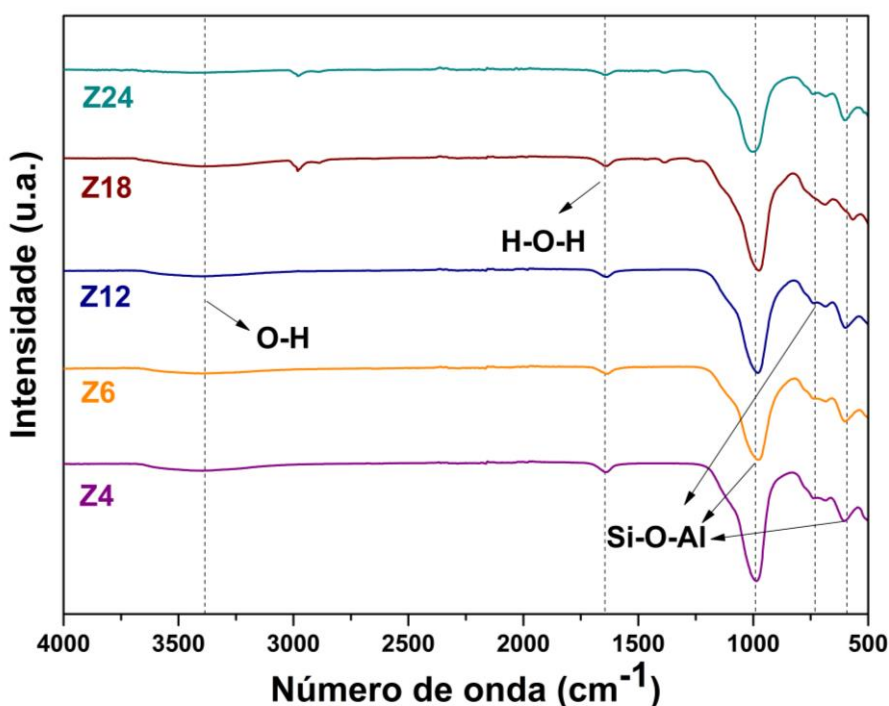


FIGURA 4.18. Espectros de FTIR das zeólitas obtidas a partir da sílica da casca de arroz.

As imagens de microscopia para as amostras obtidas a diferentes tempos de hidrottermalização são apresentadas pela Figura 4.19.

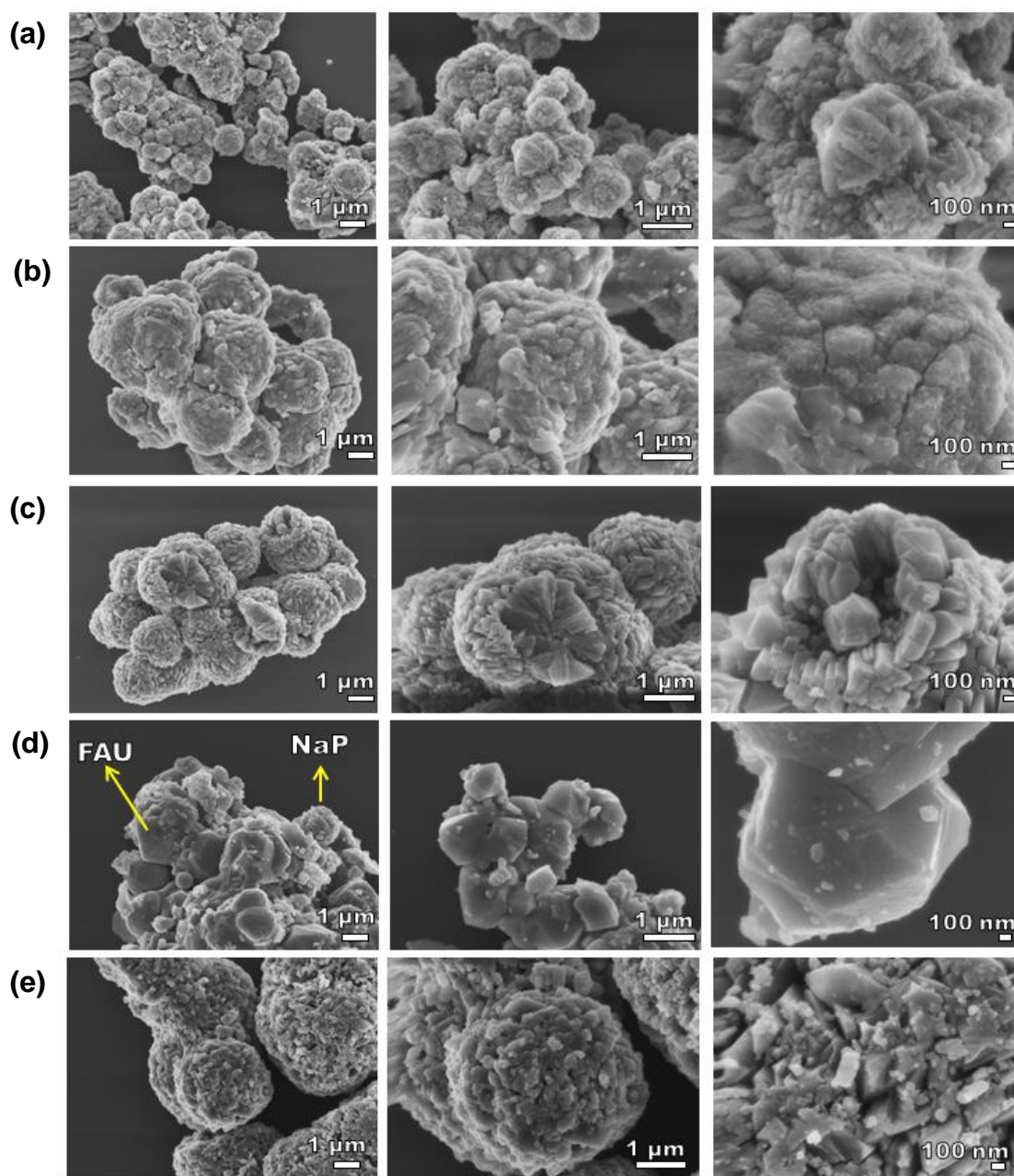


FIGURA 4.19. MEV-FEG das zeólitas obtidas a partir da sílica da casca de arroz em diferentes tempos de hidrottermal (a) Z4 (b) Z6 (c) Z12 (d) Z18 e (e) Z24 em diferentes magnificações.

Pode-se verificar que com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico há uma mudança significativa quanto à forma das partículas. Observa-se que não há homogeneidade de partículas para os materiais formados. As morfologias obtidas para o tempo de 4, 6, 12 e 24 h (Z4, Z6, e Z12) são

características para a zeólita GIS que apresenta morfologia do tipo novelo de lã e diamante [33,34]. A morfologia da zeólita obtida em 18 h apresenta característica tanto da zeólita NaP como da FAU, de acordo com o trabalho de Belviso et al. (2018) [74]. Os resultados coincidem com o observado no presente trabalho por DRX para esta síntese, indicando a formação predominante da fase FAU no período de 18 horas.

Dado que a área de superfície é um dos fatores que impactam diretamente nos processos de adsorção, os valores da área de superfície específica (AS), calculados por meio do método BET, estão apresentados na Tabela 4.1. Os resultados de AS obtidos concordam com os dados mostrados no DRX, visto que, para tempos superiores a 6 h de tratamento hidrotérmico ocorre o decréscimo das intensidades relativas dos picos pertencentes à zeólita do tipo GIS e o conseqüente favorecimento das difrações referentes à fase FAU.

As estruturas do tipo FAU possuem volume de poros superiores ao apresentado pela estrutura da GIS, sendo assim é esperado um aumento na AS para a amostra Z18, devido a maior intensidade da fase FAU identificada no DRX, apresentando uma área de  $218 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [74]. Em relação à fase GIS (Z4, Z6, Z12 e Z24), ocorre uma diminuição da AS devido ao aumento do tamanho de partículas, influenciado pelo aumento do tempo de síntese [34].

TABELA 4.1. Valores de área de superfície ( $AS_{\text{BET}}$ ) e área de microporos ( $A_{\text{microporos}}$ ) obtidas por meio da adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  para as amostras de zeólitas.

| <b>Amostra</b> | <b><math>AS_{\text{BET}}</math><br/>(<math>\text{m}^2 \text{ g}^{-1}</math>)</b> | <b><math>A_{\text{microporos}}</math><br/>(<math>\text{m}^2 \text{ g}^{-1}</math>)</b> |
|----------------|--|--|
| Z4             | 146  | 129  |
| Z6             | 110  | 98   |
| Z12            | 70   | 57   |
| Z18            | 218  | 208  |
| Z24            | 35   | 21   |

A zeólita derivada do resíduo da casca de arroz, submetida a hidrotermalização por 18 horas (amostra Z18), foi selecionada devido às suas propriedades promissoras. Essa escolha visa a realização do estudo de modificação de superfície, de obtenção do nanocompósito magnético e da subsequente aplicação nos ensaios de adsorção do polifenol ácido clorogênico.

#### 4.5. Modificação da zeólita a partir da sílica da casca de arroz

A superfície de materiais zeolíticos são carregadas por grupos silanóis (Si-O-OH) que possuem afinidade com moléculas de água, conferindo a esses tipos de materiais caráter hidrofílico. Após a etapa de modificação, a interação da zeólita modificada com as moléculas de água depende das propriedades dos agentes silanos na superfície do material, favorecendo a adsorção [48].

De acordo com os resultados de silanização de superfície obtidos com a zeólita FAU sintética (Item 4.1), utilizou-se os silanos APTES e TMCS para modificar as zeólitas da casca de arroz obtidas no tempo de 18 h (Z18). A Figura 4.20 apresenta o difratograma de raios X da Z18 modificada, nomeada como Z18 M. O resultado da caracterização estrutural demonstra que o processo com os modificadores não alterou a fase zeólita, visto que, o material modificado apresenta todos os picos de difração referentes a fases FAU e NaP, estando de acordo com o difratograma da Z18 (não modificada) na Figura 4.17.

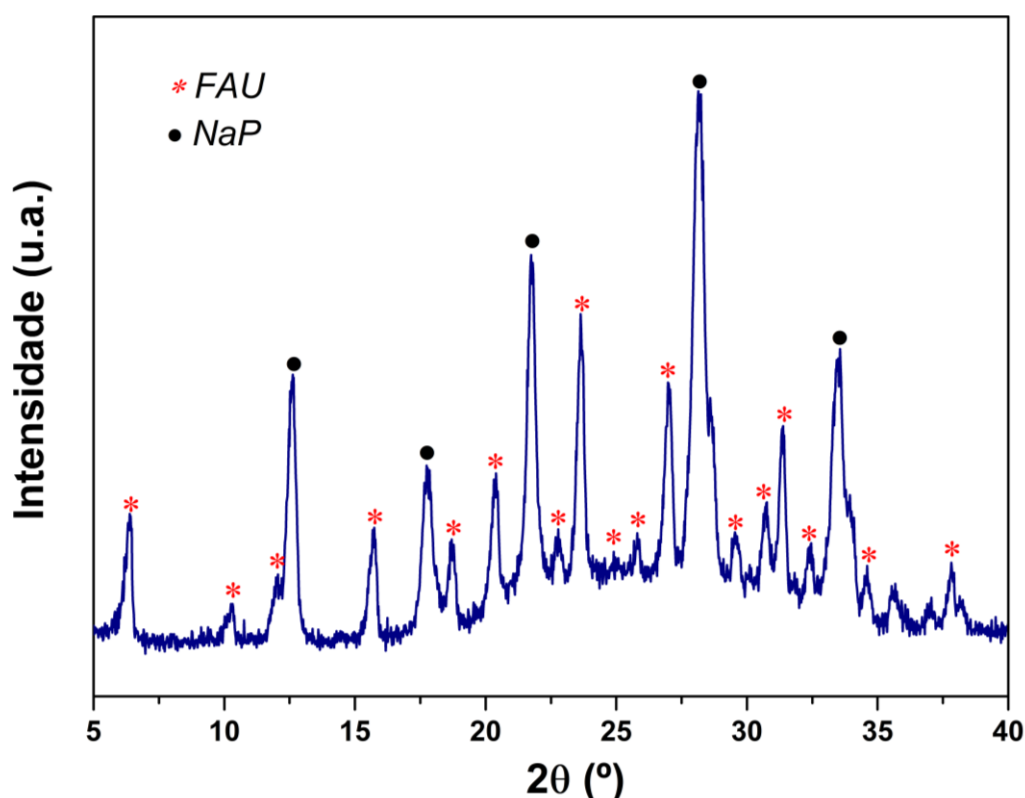


FIGURA 4.20. Difratograma de raios X da amostra Z18 M, funcionalizada com os agentes silanos APTES e TMCS na proporção 1:1 (V/V).

A partir dos espectros de FTIR (Figura 4.21), foi possível verificar que a amostra apresenta bandas em 575, 690, 994  $\text{cm}^{-1}$  das ligações O-Si e O-Al características da zeólita, de acordo com a literatura [69].

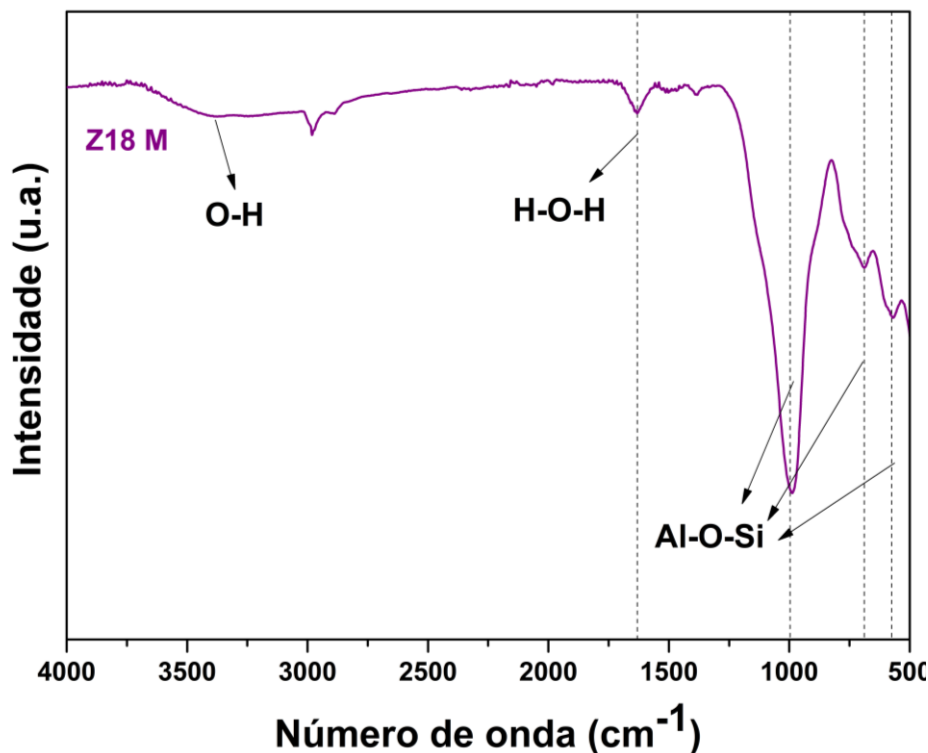


FIGURA 4.21. Espectros de FTIR da amostra da zeólita Z18 M hidrotermalizada no tempo de 18 h, modificada com os agentes silanos APTES e TMCS.

Para avaliar a alteração na molhabilidade da superfície da zeólita obtida a partir da casca de arroz, foram feitas medidas de ângulo de contato das amostras antes e após a modificação, conforme mostrado na Figura 4.22. Em relação aos valores de ângulos de contato com a FAU sintética (Figura 4.5), é observado que a amostra Z18 possui caráter mais hidrofílico apresentando ângulo de contato de  $4,75^\circ$ . Após a modificação com os agentes APTES e TMCS, observa-se um aumento no ângulo de contato, atingindo  $19,50^\circ$ . Esse aumento indica que a introdução dos grupos silanos na superfície do material contribui para a redução do caráter hidrofílico. Os resultados sugerem que os grupos orgânicos dos silanos estão presentes na superfície da zeólita [75,76].

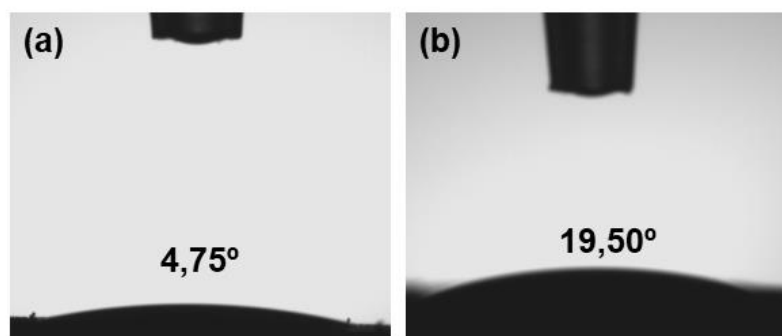


FIGURA 4.22. Ângulo de contato das amostras a) Z18, b) Z18 M.

A estabilidade e dispersão em solução aquosa das amostras Z18 e Z18M foram avaliadas por meio das medidas do potencial zeta. Os resultados revelaram um valor negativo de -38,9 mV para Z18 e um valor positivo de 43,2 mV para Z18 M, conforme apresentado na TABELA 4.1.

TABELA 4.2. Medidas de Potencial Zeta das amostras Z18 e Z18 M.

| Amostra | pH  | Potencial Zeta (mV) |
|---------|-----|---------------------|
| Z18     | 7,8 | -38,9               |
| Z18 M   | 6,3 | 43,2                |

O resultado negativo observado na amostra Z18 (sem modificação) indica uma superfície carregada negativamente em seu pH natural, sendo esse resultado consistente com os dados da literatura para zeólitas analisadas acima de pH 7,0 [77,78]. Após a modificação com os agentes silanos (Z18 M), é perceptível um aumento e uma alteração no valor do potencial zeta para 43,2 mV positivo, evidenciando a modificação na carga de superfície do material. A presença dos íons  $\text{NH}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  na superfície da zeólita, provenientes da aplicação dos agentes silanos (APTES e TMCS), juntamente com a redução do pH para 6,3, pode ter exercido influência nesse resultado, considerando que o pH realiza um impacto significativo na análise de potencial zeta [79]. Portanto, as partículas de ambas as amostras revelaram estabilidade em meio aquoso, dado que os valores obtidos foram superiores a  $\pm 30$  [80].

A modificação superficial da amostra Z18 foi estudada ainda por análise térmica. A Figura 4.23 apresenta o TG do material antes e após a modificação.

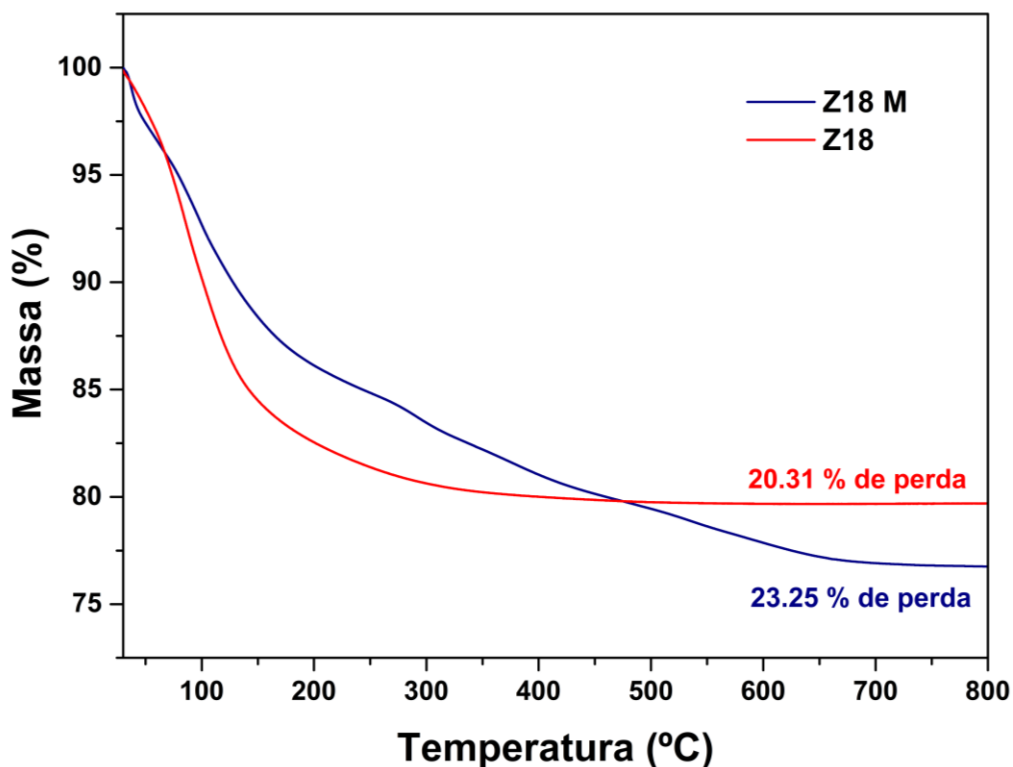


FIGURA 4.23. Curva de TG da amostra da zeólita obtida do resíduo do agronegócio sem (Z18) e com modificação de superfície com os silanos APTES e TMCS (Z18 M).

Em ambas amostras ocorre uma perda de massa inicial, aproximadamente a 100°C, referente a perda de moléculas de água adsorvida na superfície do material e águas presentes na estrutura cristalina. Para a amostra Z18 (sem modificação) tem-se uma estabilização em 300°C, indicando que não há perda de massa adicional. Para o material modificado é observado uma segunda perda de massa, entre 300°C a 600°C referente à matéria orgânica dos agentes silanos, totalizando uma perda total de 23,25%, evidenciando um percentual de modificação de 2,94%.

#### 4.6. Obtenção da ferrita de cobre

Com objetivo de separação da zeólita após o processo de remoção de ACG do meio aquoso, foi realizada a síntese das amostras de ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) para aplicação como suporte magnético no processo de separação. A análise termogravimétrica dos pós precursores de hidróxido misto de ferro e cobre para investigar o processo de transformação do hidróxido em ferrita de cobre é apresentada na Figura 4.24.

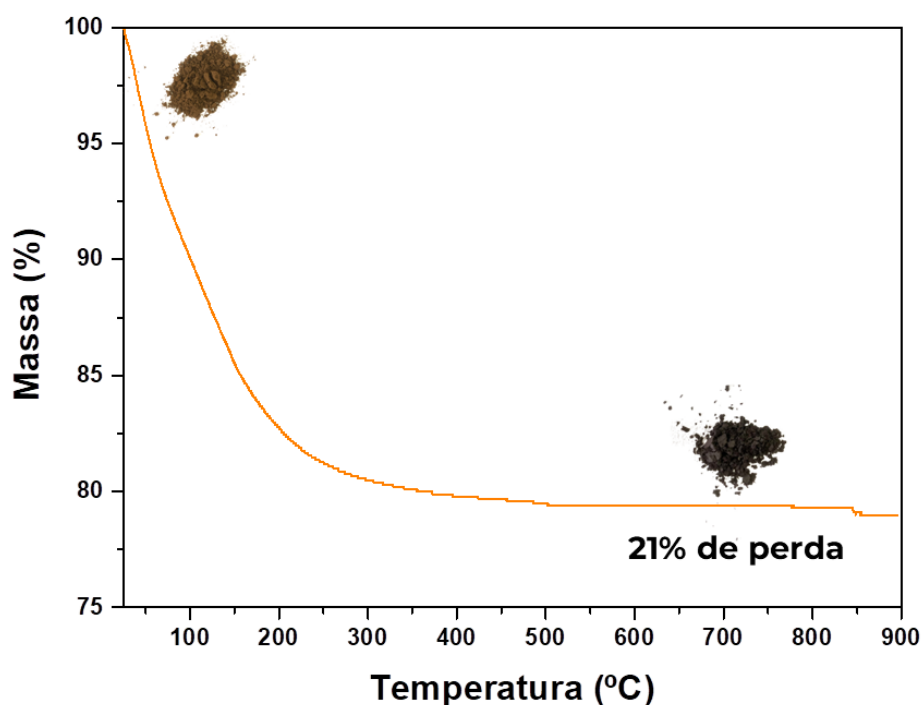


FIGURA 4.24. Curva de TG do precursor da ferrita de cobre.

Os resultados indicam uma perda de massa de 10% até 100°C, que corresponde a liberação de água adsorvida na superfície na amostra. Após essa temperatura há uma perda de massa de 11% atribuída às hidroxilas do material precursor, levando a formação da fase espinélio da ferrita de cobre após 500°C [81,82]. A partir dos resultados obtidos pela curva de TG, as temperaturas escolhidas para calcinação e obtenção da ferrita foram de 500, 600, 700 e 800°C (F500, F600, F700 e F800).

A análise por DRX das ferritas calcinadas em diferentes temperaturas foi utilizada para identificar as fases componentes das amostras (Figura 4.25).

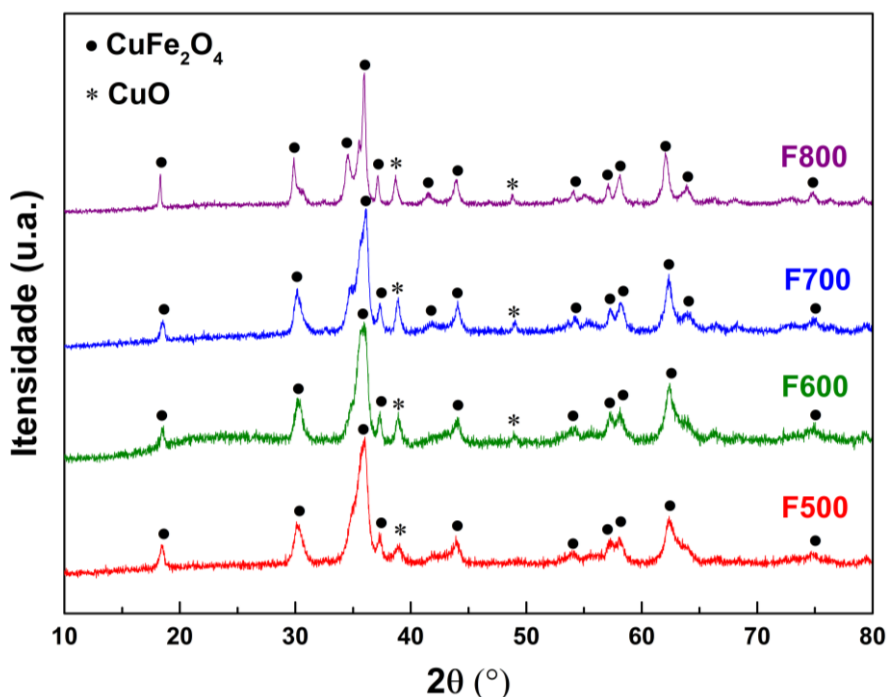


FIGURA 4.25. DRX da ferrita de cobre tratada termicamente a 500, 600, 700 e 800°C (F500, F600, F700 e F800).

Os padrões de DRX das amostras revelam a formação de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  como fase cristalina principal, em posições de  $2\theta$  de  $19^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $56^\circ$ ,  $57^\circ$ ,  $62^\circ$ ,  $65^\circ$  e  $75^\circ$ , além da presença de picos característicos do  $\text{CuO}$  ( $2\theta = 39^\circ$  e  $49^\circ$ ), conforme os cartões de difração nº 77-10 (ferrita de cobre) e nº 45-937 (óxido de cobre). Observou-se que o aumento da temperatura influenciou significativamente na formação da fase secundária de óxido de cobre após 500 °C (F500), na cristalinidade das ferritas, e no aparecimento de novos picos referentes à fase de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  identificados nas amostras tratadas termicamente a 700 °C e 800 °C (F700 e F800). Esses resultados estão em conformidade com os reportados anteriormente pela literatura, uma vez que a temperatura é um dos parâmetros determinantes no processo de obtenção das ferritas de estrutura espinélio [57,82,83].

Na Figura 4.26 são exibidos os espectros de FTIR das amostras F500, F600, F700 e F800, analisadas na região de  $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . O espectro dos pós precursores da ferrita (linha em roxo) apresentou bandas características do

estiramento das ligações de O-H e H-O-H nas regiões de  $3250$  e  $1649$   $\text{cm}^{-1}$ , provenientes da água adsorvida na superfície da amostra e do hidróxido utilizado na etapa de síntese. As bandas em  $1360$  e  $1470$   $\text{cm}^{-1}$  não foram identificadas, porém podem ser atribuídas aos resíduos dos reagentes utilizados no processo de síntese, que não foram eliminados na etapa de lavagem. A banda que surgiu na região de  $534$   $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a interação do átomo oxigênio com os metais (O-Cu e O-Fe), que ocupam os sítios tetraédricos das ferritas de cobre [55,84,85].

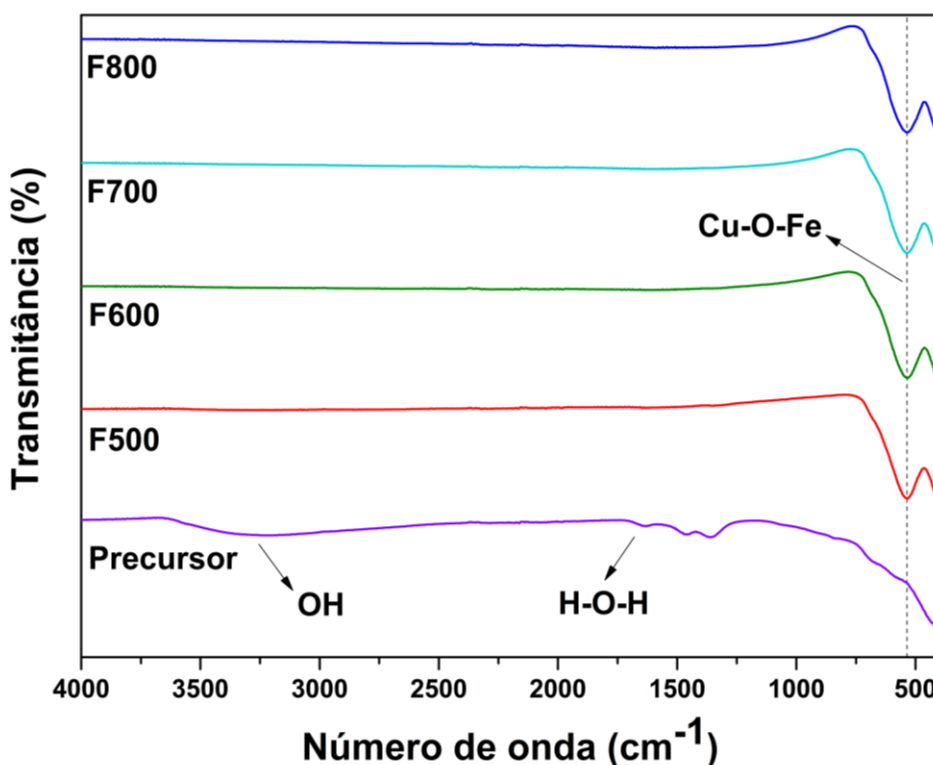


FIGURA 4.26. Espectro de FTIR do precursor e das amostras de ferrita de cobre F500, F600, F70 e F800.

As imagens obtidas por MEV das amostras F500, F600, F700 e F800 são apresentadas na Figura 4.27. Observa-se pequenos aglomerados na superfície de partículas maiores. A interações intermoleculares e magnéticas entre as partículas causou aglomeração das amostras preparadas, o que já é esperado para ferritas de estrutura espinélio [58]. Adicionalmente, o aumento da temperatura promoveu o crescimento das partículas, conforme relatado pela literatura [82]. Assim, a ferrita de cobre tratada termicamente a  $500^{\circ}\text{C}$  (F500) apresentou tamanho de partículas menores em relação as demais amostras.

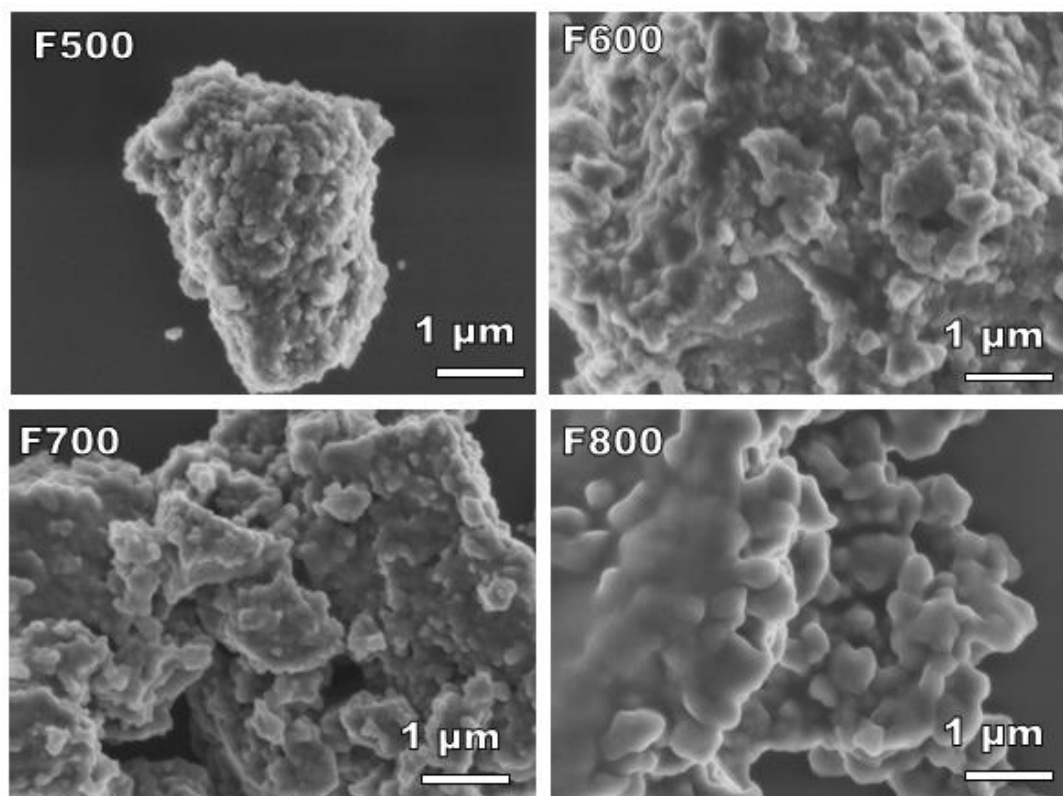


FIGURA 4.27. MEV-FEG da ferrita de cobre tratada termicamente a 500, 600, 700 e 800°C (F500, F600, F700 e F800).

A fim de avaliar a recuperação de massa da ferrita de cobre calcinada em diferentes temperaturas, foram executados ensaios de separação magnética em três ciclos consecutivos, utilizando um ímã de neodímio. (Figura 4.28). No último ciclo, a amostra F800 apresentou um percentual de recuperação em massa de 96,78%, F700 95,22%, F600 92,64% e F500 85,63%. Os resultados indicam que o acréscimo na temperatura amplifica a cristalinidade da ferrita de cobre, refletindo no aumento de seu tamanho e nas propriedades magnéticas, conforme representado na Figura 4.29. Dessa forma, a partir dos testes de recuperação, tem-se que todos materiais apresentam elevado percentual de recuperação (superior a 85%).

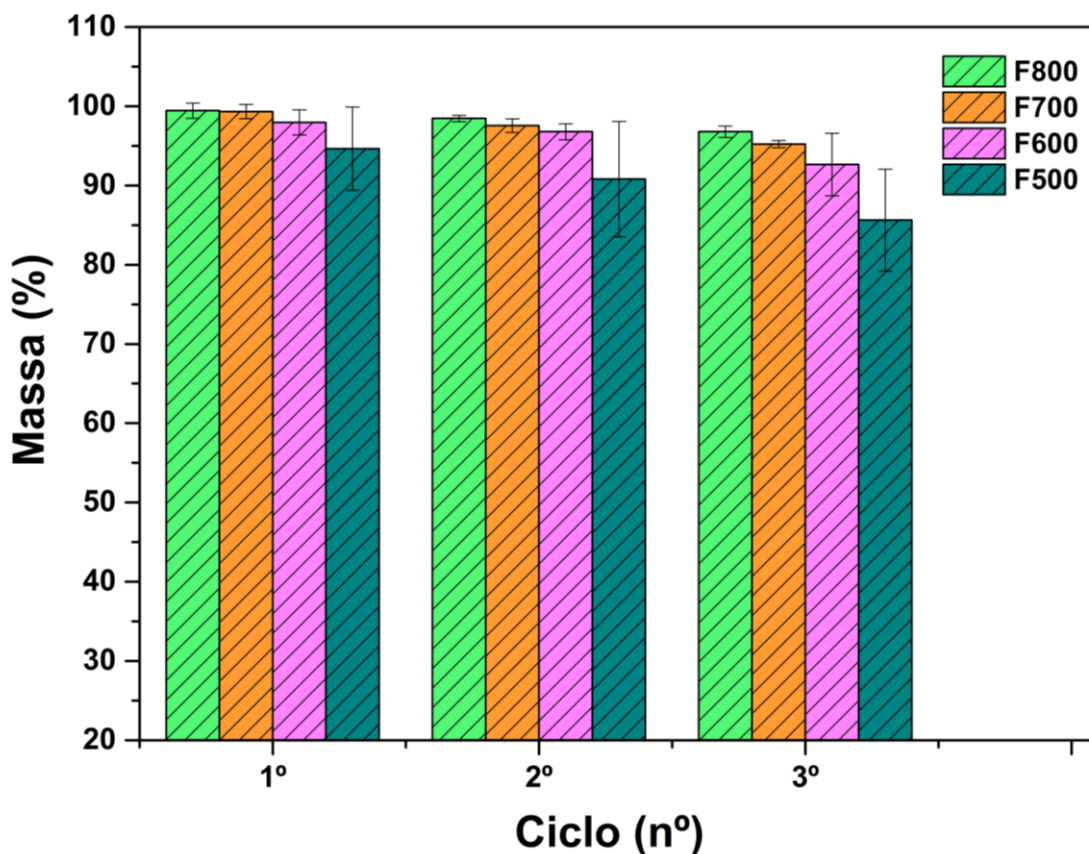


FIGURA 4.28. Recuperação de massa das amostras de ferrita de cobre F500, F600, F700 e F800, com aproximação de um campo magnético externo.



FIGURA 4.29. Amostras de ferrita de cobre em meio aquoso: (a) sem campo magnético e (b) com aproximação de um campo magnético.

Na Tabela 4.3 estão descritos os resultados de potencial zeta para as amostras de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  obtidas pela síntese via coprecipitação.

TABELA 4.3. Valores de Potencial Zeta das amostras de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

| <b>Amostra</b> | <b>pH</b> | <b>Potencial Zeta (mV)</b> |
|----------------|-----------|----------------------------|
| F500           | 5,4       | -22,2                      |
| F600           | 5,3       | -20,8                      |
| F700           | 5,2       | -21,6                      |
| F800           | 5,2       | -21,8                      |

A análise foi realizada para avaliar a estabilidade e a carga superficial das nanopartículas de ferrita sintetizadas, não revelando diferenças significativas nos valores apresentados. Os valores negativos indicam uma boa estabilidade eletrostática, destacando que todas as amostras possuem cargas negativas em suas superfícies, uma característica típica da ferrita de cobre [80,86].

Considerando as análises de DRX e MEV-FEG, a ferrita tratada termicamente a  $500^\circ\text{C}$  (F500) foi selecionada para a preparação do nanocompósito. Essa escolha baseou-se no menor tamanho de partículas e custo energético associado ao processo de obtenção do material, o qual envolve uma temperatura inferior em comparação às demais. Como ilustrado na Figura 4.29a, nota-se que a amostra F500 permanece em suspensão em meio aquoso por um período mais prolongado, condição ideal para a preparação do nanocompósito. Além disso, ela proporcionou uma recuperação da ordem de 85% em massa na presença do campo magnético externo.

#### 4.7. Obtenção do nanocompósitos magnéticos da zeólita obtida da casca de arroz

A análise estrutural dos nanocompósitos obtidos a partir da zeólita modificada (Z18 M) e não modificada (Z18), em combinação com a ferrita de cobre tratada termicamente a 500°C (F500), é apresentada na Figura 4.30. Os difratogramas de raios X evidenciam as fases de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e das zeólitas NaP e FAU, conforme análises prévias das amostras Z18, Z18 M e F500 (Figuras 4.17, 4.20 e 4.25). A avaliação destaca a eficácia na manutenção estrutural do método de obtenção do nanocompósito magnético, identificando as fases dos compostos desejados, com os picos relacionados às zeólitas predominantes, indicando sua maior presença no material.

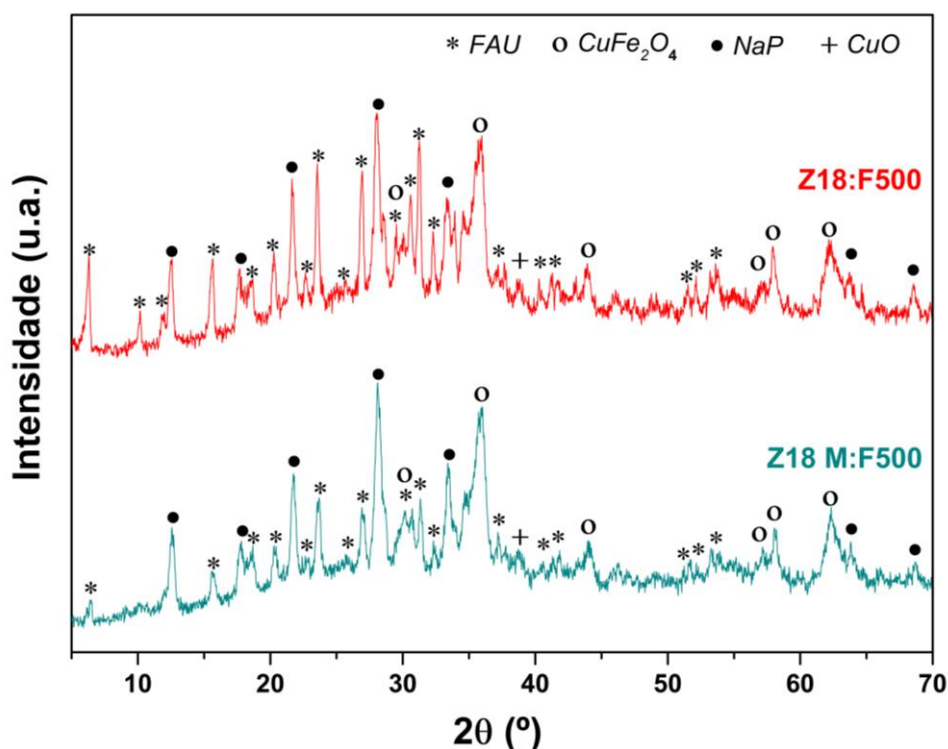


FIGURA 4.30. Difratogramas de raios X dos nanocompósitos magnéticos Z18:F500 e Z18 M:500.

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das amostras, evidenciada nas Figuras 4.31a e b, revela uma incorporação significativa da ferrita de cobre na matriz das zeólitas, indicando uma homogeneização eficiente dos elementos. Os espectros correspondentes (Figura 4.31c e d) indicam a presença dos elementos majoritários O (oxigênio), Si (silício), Al (alumínio) e Na (sódio) presentes na zeólita, assim como os elementos Fe (ferro) e Cu (cobre) da

ferrita. Isso demonstra a eficácia do processo de incorporação dos constituintes da ferrita de cobre na estrutura da zeólita numa proporção de 3:1 (zeólita:ferrita). Esses resultados sugerem uma interação e integração bem-sucedidas da amostra F500 com as zeólitas obtidas da casca de arroz (sem e com modificação), o que é fundamental para recuperação magnética do adsorvente.

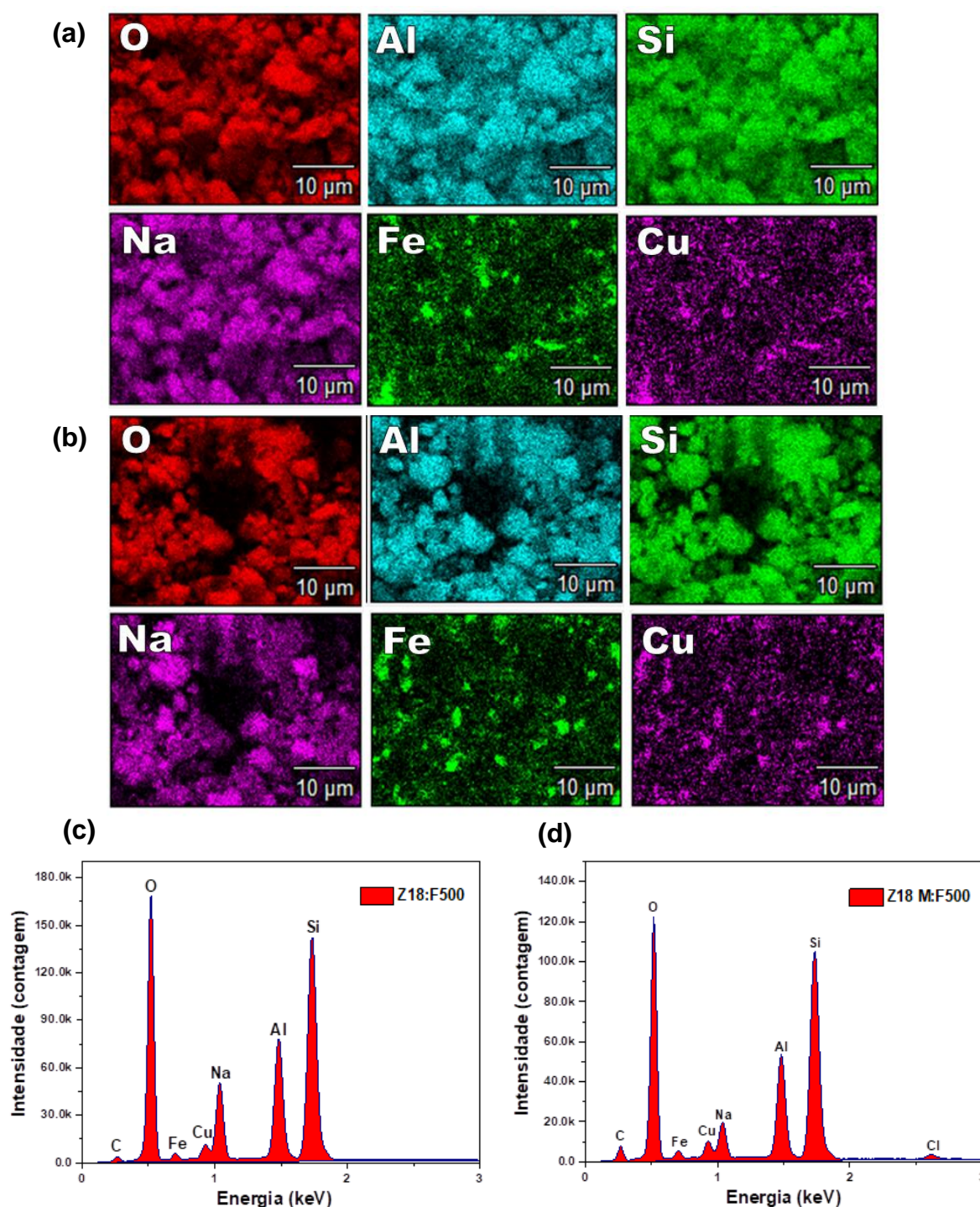


FIGURA 4.31. Mapeamento e espectro de EDS dos compostos magnéticos: (a) Z18:F500 (b) Z18 M:F500, (c) Z18:F500 e (d) Z18 M:F500.

Os espectros de FTIR, apresentados na FIGURA 4.32, revelam a identificação das bandas relacionadas às zeólitas no nanocompósito magnético. O estiramento das ligações O-Al e O-Si ocorre na mesma região da banda associada ao estiramento da ligação Cu-O-Fe presente na ferrita de cobre. Conseqüentemente, a análise de infravermelho não permitiu observar a presença das ligações da amostra F500, uma vez que essas foram mascaradas pelas bandas atribuídas às amostras de Z18 e Z18 M. Estes resultados assemelham-se aos obtidos por Cheng et al. (2021) [37], os quais sintetizaram um compósito magnético constituído pela zeólita NaP1, proveniente do rejeito de mineração de alumínio, juntamente com partículas magnéticas de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  para adsorção do corante azul de metileno.

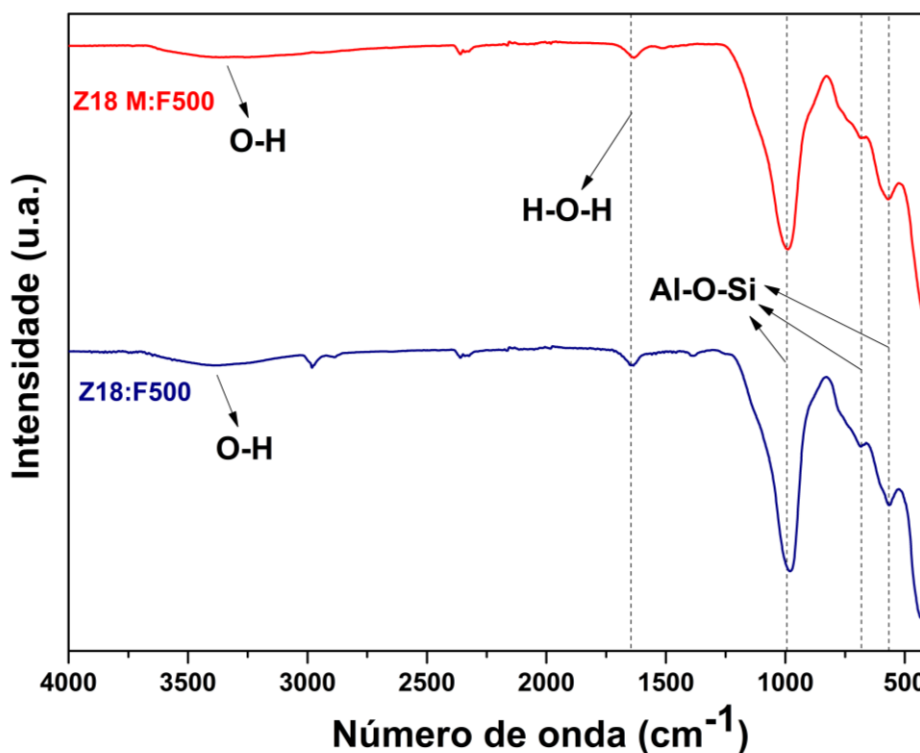


FIGURA 4.32. Espectros de FTIR das amostras Z18:F500 e Z18M:F500.

A análise de MEV-FEG, conforme representada na Figura 4.33, revela que a ferrita de cobre exibe partículas com dimensões menores, na ordem de 40 a 80 nm, demonstrando certa aglomeração, e encontra-se distribuída de forma homogênea na superfície das amostras Z18 e Z18 M.

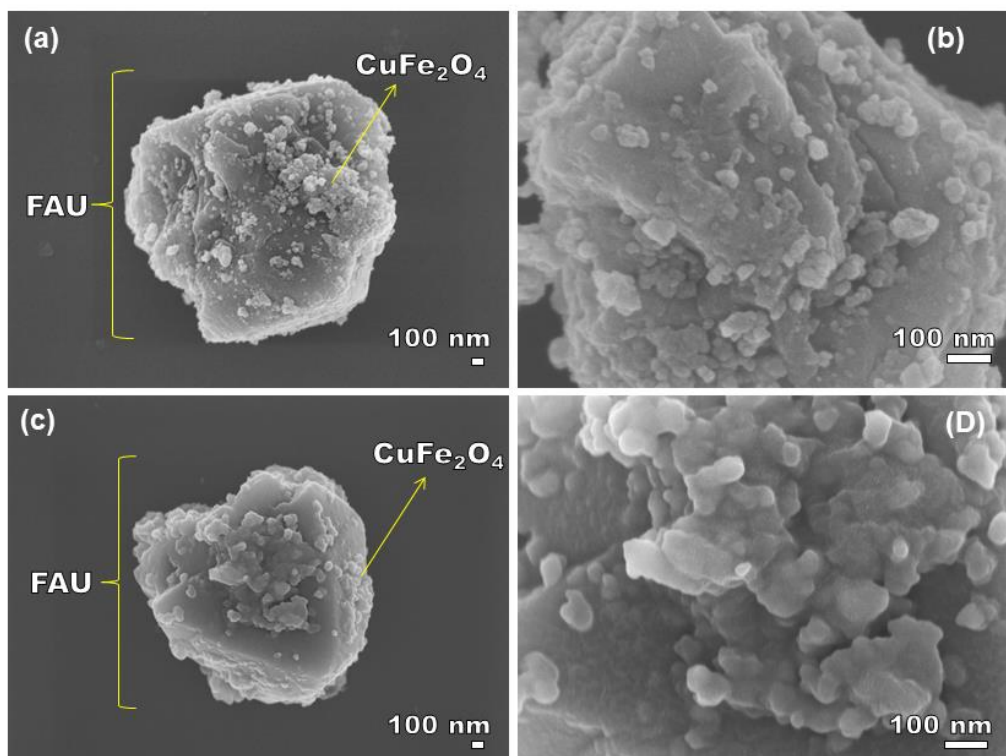


FIGURA 4.33. MEV-FEG dos nanocompósitos magnéticos constituído pela zeólita da casca de arroz com e sem modificação de TMCS e APTES (a) e (b) Z18:F00 e (c) e (d) Z18 M:F00.

As imagens de microscopia evidenciam a morfologia bem definida da zeólita FAU, tanto para a amostra Z18 quanto para a Z18 M, obtidas a partir da sílica da casca de arroz, como anteriormente apresentada para a FAU sintética (Figura 4.2). Além disso, a análise destaca que a modificação com os agentes silanos não afeta a morfologia e, conseqüentemente, na incorporação da ferrita na superfície da zeólita. No trabalho de Meirelles et al. [26], foi produzido um nanocompósito de FAU:MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (3:1) utilizando o método de sonicação. Neste estudo, os pesquisadores observaram partículas menores e aglomeradas na superfície da FAU, atribuído à presença das nanopartículas da ferrita de magnésio devido às suas interações dipolares entre as fases magnéticas.

Os valores das áreas de superfície e áreas de microporos para as amostras Z18:F500, Z18 M:F500 e F500 estão apresentados na Tabela 4.4. É observada uma redução na área de superfície de 162 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> na amostra Z18:F500 para 39 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> no nanocompósito modificado Z18 M:F500. Essa diminuição está associada à presença de grupos silanos na superfície da amostra modificada, resultando no fechamento parcial dos poros do material. Adicionalmente, a amostra Z18:F500 apresentou uma área inferior à da Z18 (218 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), o que é atribuída à

presença da ferrita de cobre, que exibiu com um valor de  $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Esses resultados corroboram com os encontrados na literatura, dado que materiais magnéticos apresentam áreas de superfície específica inferiores [60,87].

TABELA 4.4. Valores de área superfície ( $AS_{\text{BET}}$ ) e área de microporos ( $A_{\text{microporos}}$ ) obtidas por meio da adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , para as amostras Z18:F500, Z18 M:F500 e F500.

| <b>Amostra</b> | <b><math>AS_{\text{BET}}</math><br/>(<math>\text{m}^2 \text{ g}^{-1}</math>)</b> | <b><math>A_{\text{microporos}}</math><br/>(<math>\text{m}^2 \text{ g}^{-1}</math>)</b> |
|----------------|--|--|
| Z18:F500       | 162  | 144  |
| Z18 M:F500     | 39   | 22   |
| F500           | 28   | 4  |

Na Tabela 4.5 estão descritos os resultados de potencial zeta e para as amostras Z18 M:F500 e Z18:F500 obtidas pelo método de sonicação.

TABELA 4.5. Análises de Potencial Zeta dos nanocompósitos magnéticos Z18:F500 e Z18 M:F500.

| <b>Amostra</b> | <b>pH</b> | <b>Potencial Zeta (mV)</b> |
|----------------|-----------|----------------------------|
| Z18 M:F500     | 6,68      | 19,7                       |
| Z18:F500       | 7,90      | -50,9                      |

Os valores de potencial zeta obtidos para a amostra Z18:500 indicam uma superfície carregada negativamente e uma alta estabilidade em solução aquosa. Esse resultado está de acordo com os valores obtidos para as amostras Z18 e F500 (Tabelas 4.2 e 4.3), embora o nanocompósito tenha apresentado um valor superior, igual a -50,9. Essa diferença pode ser atribuída ao aumento da área do compósito durante o período em que esteve submetido à sonicação. No entanto, essa variação não foi observada na amostra Z18 M:F500, modificada com os silanos, a qual apresentou uma superfície carregada positivamente e um potencial zeta de 19,7 mV, valor próximo ao da amostra F500.

É importante evidenciar que a diminuição da área de superfície e do valor de potencial zeta do nanocompósito modificado com os dois silanos em conjunto (TMCS:APTES), não compromete as propriedades magnéticas do material, conforme ilustrado na Figura 4.34. Esses resultados eram previstos devido à incorporação da ferrita na estrutura da zeólita.



Figura 4.34. Ilustração do nanocompósito magnético Z18 M:F500 com aproximação de um campo magnético externo.

Os nanocompósitos magnéticos, formados pela ferrita de cobre calcinada a 500°C e a zeólita proveniente da casca de arroz, tanto funcionalizada quanto não funcionalizada com os agentes silanos, foram sintetizados com sucesso por meio de sonicação. Com base nos resultados obtidos, esses materiais exibem propriedades promissoras para serem empregados no processo de adsorção do ácido clorogênico.

#### **4.8. Ensaio de adsorção da zeólita e do nanocompósito obtidos a partir da casca de arroz**

De acordo com os resultados das etapas preliminares, item 4.1, o ácido clorogênico apresenta espectros de absorção distintos em função do pH do meio devido ao mecanismo de protonação e desprotonação da molécula, sendo necessário a realização das medidas em meio tamponado. A Figura 4.35 mostra os espectros de ACG após adsorção com a zeólita obtida a partir do resíduo do agronegócio (Z18). A Figura 4.35a apresenta o espectro do ACG sem correção do pH em que é possível observar o surgimento de uma banda de absorção na região de 400 nm. Devido a influência da segunda banda na análise de UV-Vis, o espectro do ACG foi medido em meio tamponado, pH igual a 5,0 (Figura 4.35b). Observa-se que em meio tamponado obtém-se espectro característico do ACG. A partir da banda de intensidade máxima foi determinada eficiência de remoção do contaminante, obtendo o percentual de  $31,83 \pm 3,43\%$ , após 24 h de adsorção.

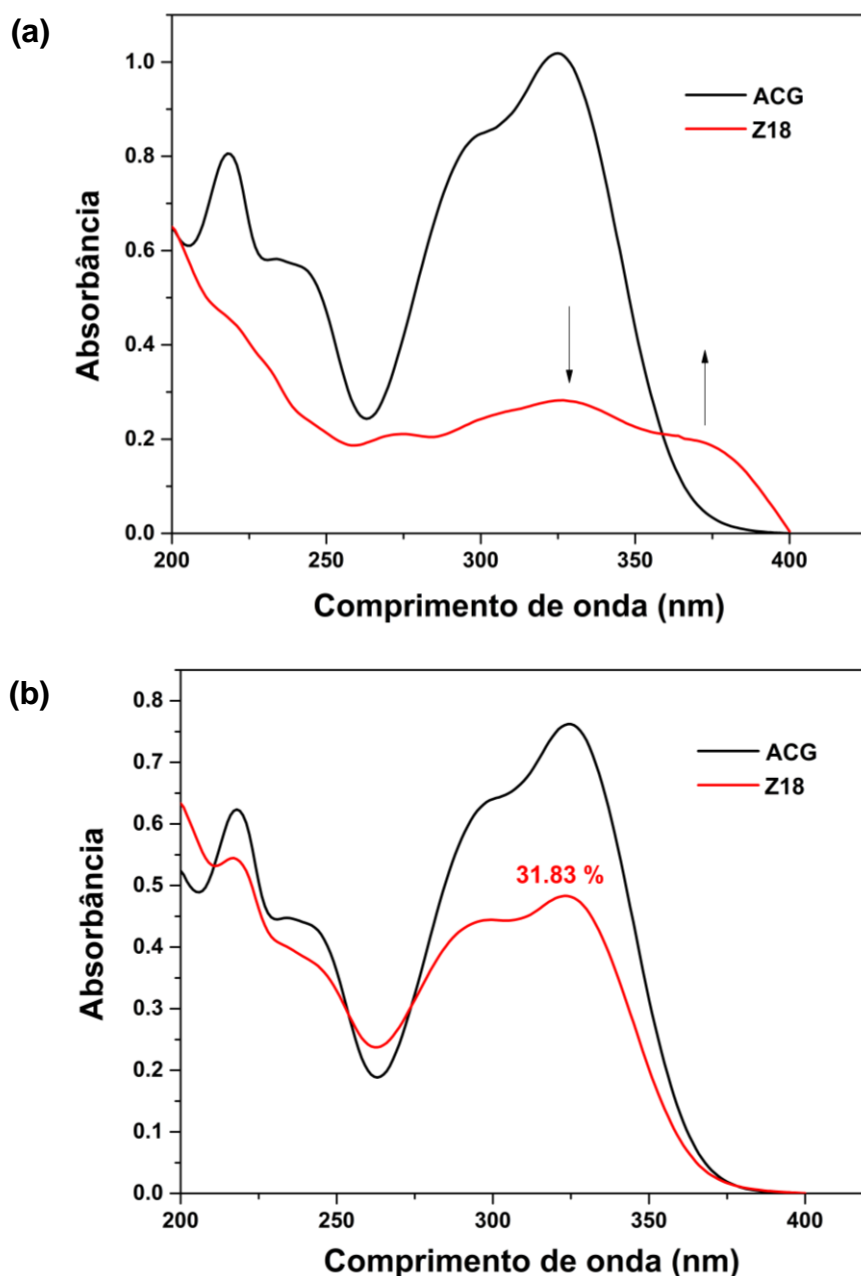


FIGURA 4.35. Espectros de absorção para a adsorção de ACG  $20 \text{ mg L}^{-1}$  com a amostra Z18  $1 \text{ g L}^{-1}$  após 24 h: (a) sem ajuste de tampão pH 5,0 e (b) com ajuste de solução tampão pH 5,0.

Em contrapartida, a amostra Z18 modificada (Z18 M) com os silanos APTES e TMCS em conjunto, apresentou resultados superiores de adsorção quando comparada a zeólita sintetizada a partir da  $\text{SiO}_2$  da casca de arroz sem modificação (Z18), sem a necessidade de ajuste do pH da alíquota com a solução tampão (Figura 4.36).

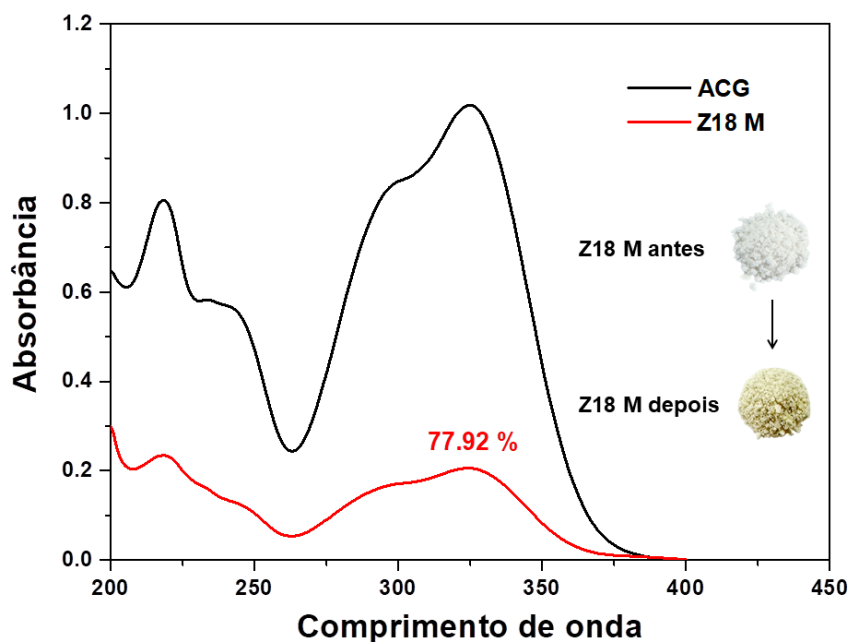


FIGURA 4.36. Espectros de absorvância da adsorção de ACG  $20 \text{ mg L}^{-1}$  com a zeólita obtida a partir da casca de arroz modificada Z18 M  $1 \text{ g L}^{-1}$ , após o período de 24 h.

Pode-se notar uma mudança de cor na amostra após o período de 24 h de contato do adsorvente com o adsorbato, passando de branco para amarelo. A mudança na coloração do adsorvente após o processo de adsorção indica uma interação de ACG com amostra modificada com os silanos TMCS e APTES, que pode ser explicada pela presença dos grupos funcionais na superfície da amostra após o processo de funcionalização da Z18 e pela elevada eficiência de adsorção, da ordem de  $77,92 \pm 1,85\%$ . Barola et al. (2019) [79] modificaram a superfície de zeólitas naturais com o intuito de adsorver soluções provenientes de indústrias extrativas de ouro contendo cianeto de ouro. A funcionalização foi efetuada utilizando o composto orgânico CTAB, resultando em um aumento significativo no percentual de adsorção do contaminante, passando de 22% para 45% com a zeólita modificada.

Na sequência, foram conduzidos os ensaios de adsorção utilizando os nanocompósitos magnéticos sem modificação (Z18:F500) e com modificação de silanos (Z18 M:F500). Uma vez que o compósito é constituído por zeólita:ferrita (3:1), aumentou-se a concentração do adsorvente de  $1 \text{ g L}^{-1}$  para  $2 \text{ g L}^{-1}$ , a fim de manter a taxa de remoção do ácido clorogênico com as amostras dos

nanocompósitos. Assim, os resultados das análises, com e sem meio tamponado, estão apresentados na Figura 4.37.

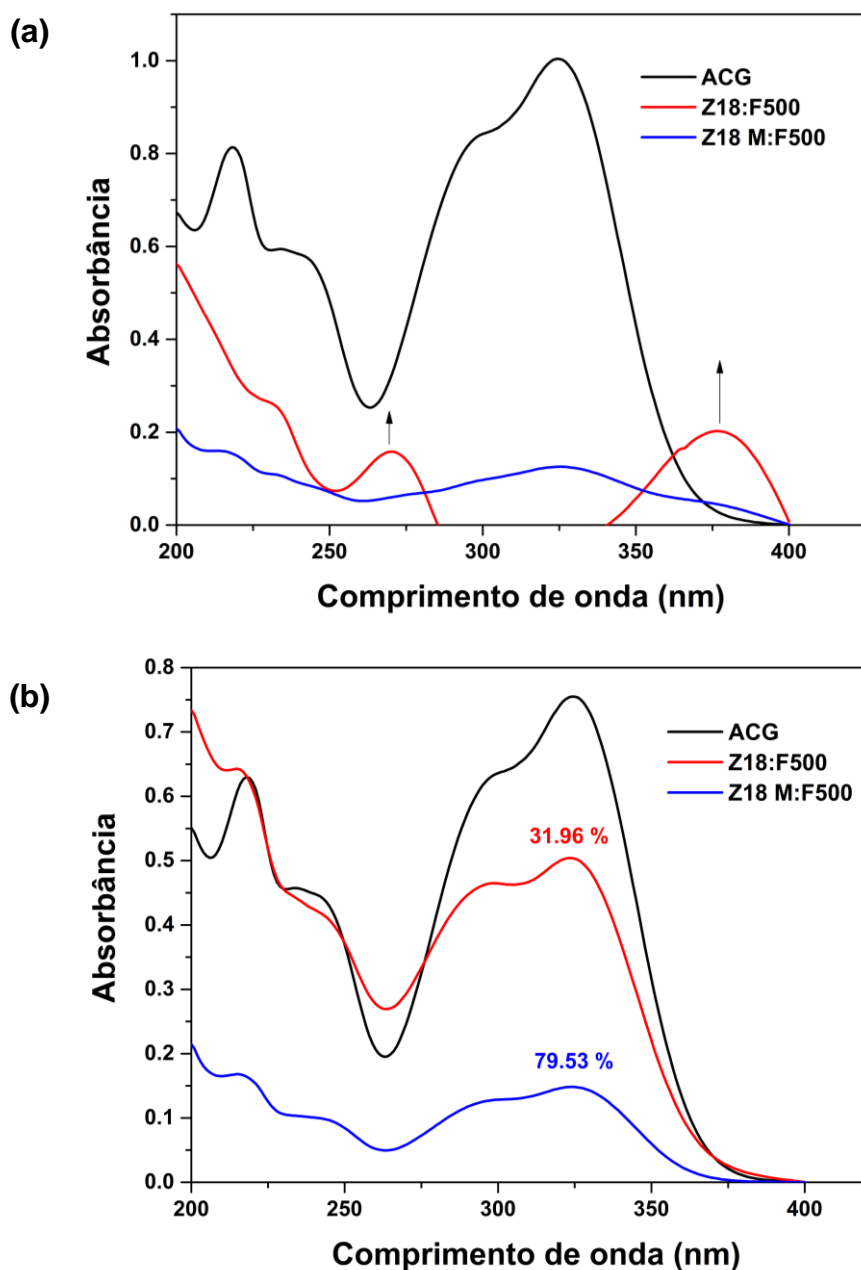


FIGURA 4.37. Espectros de absorvância para a adsorção de ACG 20 mg L<sup>-1</sup> com os compósitos Z18:F500 e Z18 M:F500 2 g L<sup>-1</sup> após 24 h: (a) sem ajuste de tampão pH 5,0 e (b) com ajuste de tampão pH 5,0.

No meio sem correção de pH, é evidente o surgimento de bandas na faixa de 250 a 300 nm e em 400 nm, o que inviabiliza a determinação do percentual de remoção do ACG por meio da espectrofotometria de UV-Vis. Após ajuste da alíquota com a solução tampão, a partir da intensidade máxima, foi possível calcular

uma taxa de adsorção de  $31,96 \pm 1,14\%$  para a amostra sem modificação (Z18:F500) e  $79,53 \pm 0,86\%$  ao empregar o nanocompósito Z18 M:F500 modificado. Isso confirma que a modificação com os agentes silanos APTES e TMCS resulta em uma maior interação do adsorbato com o adsorvente. Além disso, o aumento da concentração do nanocompósito nos ensaios de adsorção proporcionou resultados de adsorção semelhantes à amostra Z18 M, sem o suporte magnético da ferrita (Figura 4.36).

Para avaliar o nível de toxicidade do nanocompósito magnético Z18 M:F500 foi realizado um ensaio de citotoxicidade empregando sementes de alface (*Lactuca sativa*), com o objetivo de investigar o desenvolvimento das raízes após a exposição com as partículas. A Figura 4.38 apresenta a comparação da germinação em água (branco) e na presença das partículas de Z18M:F500. É possível verificar que em três dias ocorreu a germinação das sementes e em cinco dias o surgimento da espécie, não apresentando inibição da germinação na presença do nanocompósito.

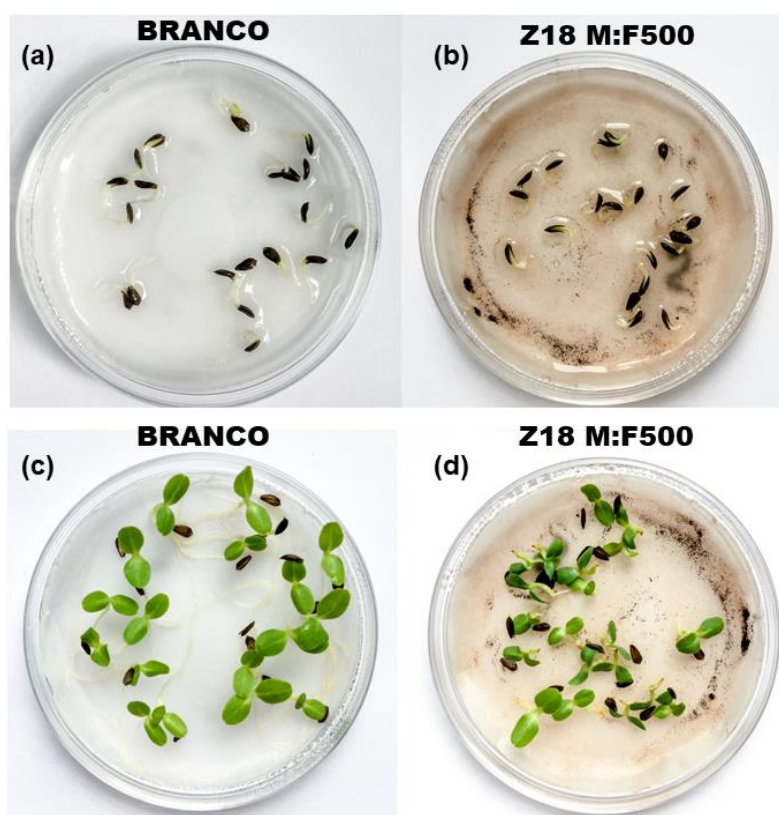


FIGURA 4.38. Germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa*) em água (a) Branco (b) Z18 M:F500 em 3 dias; (c) Branco e (d) Z18 M:F500 em 5 dias.

Na Figura 4.39, nota-se que após 5 dias de germinação, as raízes radiculares já estão visíveis, sendo evidentes tanto nas sementes de controle quanto nas que estiveram em contato com o nanocompósito modificado (Z18 M:F500). Esse surgimento das raízes radiculares indica um desenvolvimento saudável na presença do material particulado, mostrando que o mesmo não exerce nenhum efeito tóxico durante a germinação das sementes. Através das imagens microscópicas, é perceptível a diferença de espessura das raízes superior e inferior, conforme o padrão esperado para o estágio ideal de crescimento da planta.

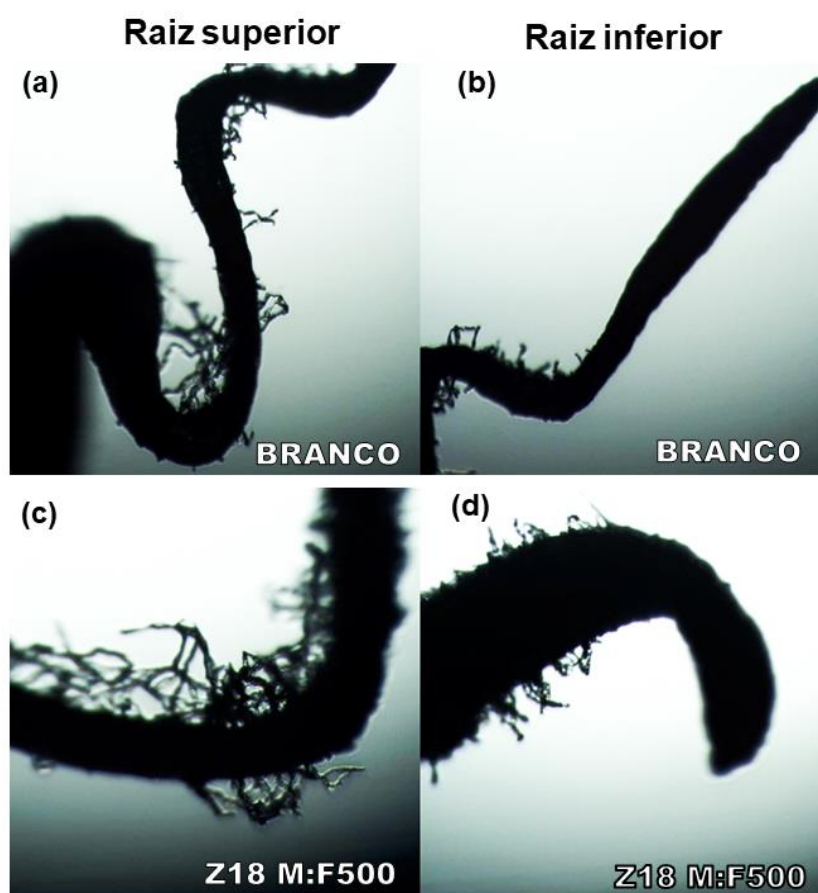


FIGURA 4.39. Imagens de microscopia óptica de raízes de alface (*Lactuca sativa*) após um período de germinação de 5 dias de sementes expostas a (a) e (b) água (branco) e a amostra (c) e (d) Z18 M:F500.

Com o objetivo de separar o adsorvente do meio aquoso após o processo de adsorção do ácido clorogênico, foi realizado o ensaio de recuperação de massa do nanocompósito magnético constituído pela zeólita obtida da sílica extraída da casca de arroz e a ferrita de cobre, os resultados são apresentados na Figura 4.40.

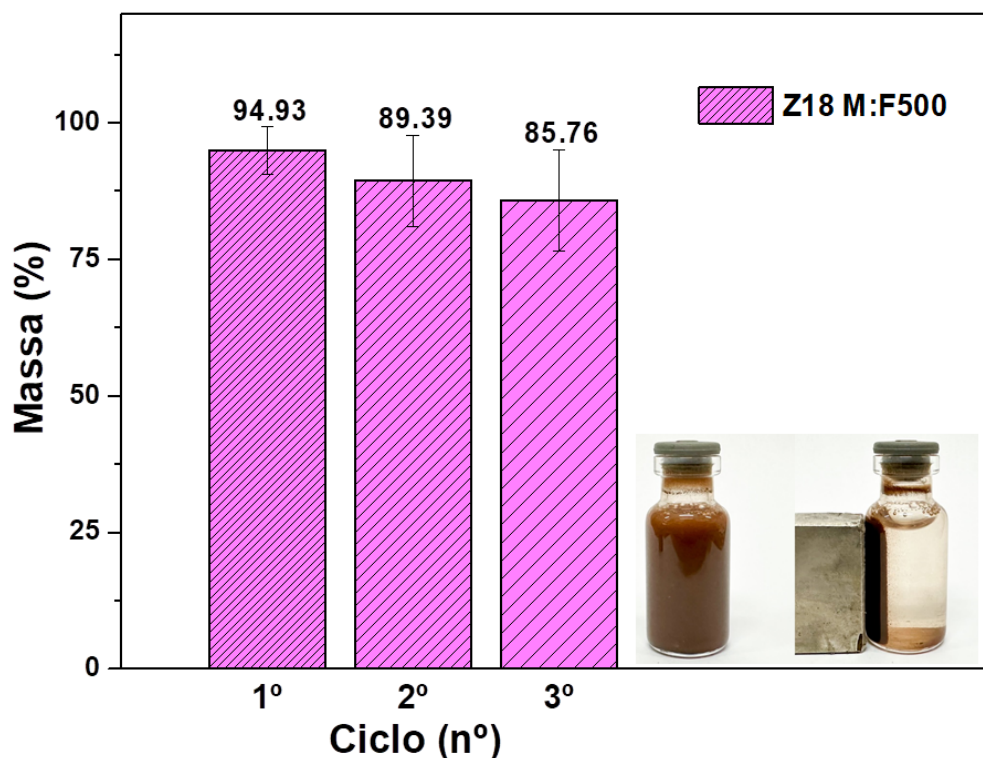


FIGURA 4.40. Recuperação em massa do nanocompósito Z18 M:F500 via separação magnética com imã de neodímio.

A análise revela uma recuperação em porcentagem de massa significativa do nanocompósito, dado que um dos componentes, utilizado em maior concentração (zeólita), não possui propriedades magnéticas. A amostra Z18 M:F00 exibiu uma recuperação em massa de 94,93%, 89,93% e 85,76% no 1º, 2º e 3º ciclo, respectivamente. O estudo evidencia uma perda inferior a 20% após a separação magnética do nanocompósito formado pela zeólita da casca de arroz e a ferrita de cobre na proporção 3:1, confirmando as excelentes propriedades magnéticas da ferrita.

O nanocompósito magnético derivado do resíduo da casca de arroz (Z18 M:F500) é uma opção promissora para a remoção do polifenol ácido clorogênico. O material resultante não demonstrou toxicidade, é suscetível à remoção magnética e exibe uma elevada eficiência na adsorção de ACG. Essas características contribuem para a implementação de um sistema de tratamento de águas residuais sustentável e com potencial para produção em larga escala. Nesse contexto, a presente pesquisa propõe uma alternativa para o tratamento de efluentes vinícolas e a reutilização da água, além de contribuir para a disposição ambientalmente adequada dos resíduos da agroindústria.

## 5. CONCLUSÕES

A FAU sintética foi empregada para investigar a modificação da superfície das partículas através da utilização dos agentes silanos APTES e TMCS, visando avaliar a eficácia do processo de adsorção do polifenol (ACG). A funcionalização da FAU resultou na diminuição da hidrofiliabilidade da superfície, evidenciada pelos ângulos de contato de 10,02° (FAU), 22,95° (FAU:APTES), 34,40° (FAU:TMCS) e 31,43° (FAU:APTES:TMCS). A FAU:APTES:TMCS apresentou um desempenho superior na recuperação de ACG a 20 mg L<sup>-1</sup>, em comparação com a FAU não funcionalizada, registrando percentuais de remoção de 12,78% e 67,80%, respectivamente.

A partir da casca de arroz obteve-se a sílica pura confirmada pelas análises de EDS e DRX. Assim, após a síntese das zeólitas obtidas a partir do resíduo do agronegócio, a Z18 com tempo de hidrotermal de 18 h, foi a que apresentou melhor área de superfície com o valor de 217,69 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e potencial zeta de -38.87 mV, sendo a zeólita que se mostrou mais promissora para recuperação de ACG, uma vez que a fase FAU foi melhor evidenciada. O uso da sílica obtida da casca de arroz mostrou-se uma excelente alternativa na síntese sustentável de zeólita, apresentando maior eficiência de remoção de ACG em meio aquoso, quando modificada com a misturas dos dois silanos TMCS:APTES obteve-se um percentual de adsorção de 77,92% do contaminante.

A ferrita de cobre sintetizada tratada termicamente a 500, 600, 700 e 800°C (F500, F600, F700 e F800) apresentou elevados percentuais de recuperação mássica nos 3 ciclos sucessivos mediante aplicação de campo magnético. No 1º ciclo os valores foram acima de 94%, no 2º acima de 90% e no 3º acima de 85%. A ferrita F500 foi escolhida para a formação do compósito magnético com a zeólita obtida da casca de arroz, com e sem modificação (Z18 e Z18 M), por apresentar propriedades magnéticas efetivas, tamanho de partículas menores, e boa estabilidade em solução aquosa.

Os nanocompósitos utilizando zeólita obtida da casca de arroz sem modificação (Z18:F500) e com a funcionalização dos agentes silanos (Z18M F500) apresentaram área de superfície de 162 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 39 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores não devem ser considerados como únicos parâmetros no processo de adsorção pois de acordo com taxa de remoção de ACG verifica-se que outros fatores influenciaram neste processo, como a mudança de carga da superfície, uma

vez que Z18:F500 apresentou 31,96% de adsorção enquanto Z18 M:F500 apresentou 79,53% de remoção de ACG. Adicionalmente, o compósito magnético modificado Z18 M:F500 não apresentou toxicidade e teve uma recuperação em massa superior a 85% na presença de um campo magnético externo.

A utilização de resíduos do agronegócio na produção de nanocompósitos magnéticos, compostos pela zeólita obtida da casca de arroz para a adsorção de polifenóis em efluentes vinícolas, representa uma valiosa contribuição para a economia circular. Este processo não só possibilita a remoção do adsorvente por meio de atração magnética após o processo de adsorção, mas também promove a redução dos resíduos provenientes da agroindústria.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OIV International Organisation of Vine and Wine - Estatísticas Mundiais Available online: <https://www.oiv.int/what-we-do/global-report?oiv=> (accessed on 20 November 2023).
2. Holtman, G.A.; Haldenwang, R.; Welz, P.J. Biological Sand Filter System Treating Winery Effluent for Effective Reduction in Organic Load and PH Neutralisation. *J. Water Process Eng.* **2018**, *25*, 118–127. doi:10.1016/j.jwpe.2018.07.008.
3. Mader, A.E.; Holtman, G.A.; Welz, P.J. Treatment Wetlands and Phyto-Technologies for Remediation of Winery Effluent: Challenges and Opportunities. *Sci. Total Environ.* **2022**, *807*, 150544. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.150544.
4. Pascual, A.; Pena, R.; Gómez-Cuervo, S.; de la Varga, D.; Alvarez, J.A.; Soto, M.; Arias, C.A. Nature Based Solutions for Winery Wastewater Valorisation. *Ecol. Eng.* **2021**, *169* doi:10.1016/j.ecoleng.2021.106311.
5. Skornia, K.; Safferman, S.I.; Rodriguez-Gonzalez, L.; Ergas, S.J. Treatment of Winery Wastewater Using Bench-Scale Columns Simulating Vertical Flow Constructed Wetlands with Adsorption Media. *Appl. Sci.* **2020**, *10* doi:10.3390/app10031063.
6. Tapia-Quirós, P.; Montenegro-Landívar, M.F.; Reig, M.; Vecino, X.; Cortina, J.L.; Saurina, J.; Granados, M. Recovery of Polyphenols from Agri-Food By-Products: The Olive Oil and Winery Industries Cases. *Foods* **2022**, *11*, 1–26. doi:10.3390/foods11030362.
7. Ramos, L.F.; Pluschke, J.; Bernardes, A.M.; Geißen, S.-U. Polyphenols in Food Processing Wastewaters: A Review on Their Identification and Recovery. *Clean. Circ. Bioeconomy* **2023**, *5*, 100048. doi:10.1016/j.clcb.2023.100048.
8. Wang, L.; Pan, X.; Jiang, L.; Chu, Y.; Gao, S.; Jiang, X.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Luo, S.; Peng, C. The Biological Activity Mechanism of Chlorogenic Acid and Its Applications in Food Industry: A Review. *Front. Nutr.* **2022**, *9*, 1–22. doi:10.3389/fnut.2022.943911.

9. Zhang, J.; Zhang, S.; Wu, J.; Li, N.; Wang, J. Separation and Purification of Chlorogenic Acid from *Lonicera Japonica* Thunb. Leaves Extract with Macroporous Resins. *J. Med. Plants Res.* **2013**, *7*, 1784–1792. doi:10.5897/JMPR11.630.
10. Shen, Z.; Ji, X.; Yao, S.; Zhang, H.; Xiong, L.; Li, H.; Chen, X.; Chen, X. Study on the Adsorption Behavior of Chlorogenic Acid from *Eucommia Ulmoides* Oliver Leaf Extract by a Self-Synthesized Resin. *Ind. Crops Prod.* **2023**, *197*, 116585. doi:10.1016/j.indcrop.2023.116585.
11. Dawidowicz, A.L.; Typek, R. The Influence of PH on the Thermal Stability of 5-O-Caffeoylquinic Acids in Aqueous Solutions. *Eur. Food Res. Technol.* **2011**, *233*, 223–232. doi:10.1007/s00217-011-1513-x.
12. Tang, B.; Guo, D.; Li, Y.; Yang, H.; Huang, Y.; Li, H. Separation and Quantitation of Isomeric Caffeoylquinic Acids in Honeysuckle Products by Low-PH Microemulsion Electrokinetic Chromatography Using Tartrate as a Chiral Selector. *Anal. Methods* **2016**, *8*, 189–196. doi:10.1039/c5ay02313k.
13. Ofosu, F.K.; Daliri, E.B.M.; Elahi, F.; Chelliah, R.; Lee, B.H.; Oh, D.H. New Insights on the Use of Polyphenols as Natural Preservatives and Their Emerging Safety Concerns. *Front. Sustain. Food Syst.* **2020**, *4* doi:10.3389/fsufs.2020.525810.
14. Torres, J.A.; Chagas, P.M.B.; Silva, M.C.; Dos Santos, C.D.; Corrêa, A.D. Evaluation of the Protective Effect of Chemical Additives in the Oxidation of Phenolic Compounds Catalysed by Peroxidase. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **2016**, *37*, 1288–1295. doi:10.1080/09593330.2015.1112433.
15. CONAMA Resolução CONAMA N° 357, de 15 de Junho de 2005. Dispõe Sobre a Classificação Dos Corpos de Água e Diretrizes Ambientais Para o Seu Enquadramento, Bem Como Estabelece as Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes, e Dá Outras Providências Available online: <http://conama.mma.gov.br/o-que-e-o-conama>.
16. Davididou, K.; Frontistis, Z. Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Winery Wastewater: A Review and Future Perspectives. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2021**, *96*, 2436–2450. doi:10.1002/jctb.6772.

17. Elayadi, F.; Boumya, W.; Achak, M.; Chhiti, Y.; Alaoui, F.E.M. hamd.; Barka, N.; Adlouni, C. El Experimental and Modeling Studies of the Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater by Adsorption on Sugarcane Bagasse. *Environ. Challenges* **2021**, *4*, 100184. doi:10.1016/j.envc.2021.100184.
18. Ijanu, E.M.; Kamaruddin, M.A.; Norashiddin, F.A. Coffee Processing Wastewater Treatment: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Appl. Water Sci.* **2020**, *10*, 1–11. doi:10.1007/s13201-019-1091-9.
19. Paris, E.C.; Malafatti, J.O.D.; Musetti, H.C.; Manzoli, A.; Zenatti, A.; Escote, M.T. Faujasite Zeolite Decorated with Cobalt Ferrite Nanoparticles for Improving Removal and Reuse in Pb<sup>2+</sup> Ions Adsorption. *Chinese J. Chem. Eng.* **2020**, *28*, 1884–1890. doi:10.1016/j.cjche.2020.04.019.
20. Cifuentes-Cabezas, M.; María Sanchez-Arévalo, C.; Antonio Mendoza-Roca, J.; Cinta Vincent-Vela, M.; Álvarez-Blanco, S. Recovery of Phenolic Compounds from Olive Oil Washing Wastewater by Adsorption/Desorption Process. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *298* doi:10.1016/j.seppur.2022.121562.
21. Jlassi, K.; Eid, K.; Sliem, M.H.; Abdullah, A.M.; Chehimi, M.M. Calix[4]Arene-Clicked Clay through Thiol-Yne Addition for the Molecular Recognition and Removal of Cd(II) from Wastewater. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *251*, 117383. doi:10.1016/j.seppur.2020.117383.
22. Du, Y.; Chen, H.; Xu, X.; Wang, C.; Zhou, F.; Zeng, Z.; Zhang, W.; Li, L. Surface Modification of Biomass Derived Toluene Adsorbent: Hierarchically Porous Characterization and Heteroatom Doped Effect. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *293*, 109831. doi:10.1016/j.micromeso.2019.109831.
23. Zhang, B.B.; Xu, J.C.; Xin, P.H.; Han, Y.B.; Hong, B.; Jin, H.X.; Jin, D.F.; Peng, X.L.; Li, J.; Gong, J.; et al. Magnetic Properties and Adsorptive Performance of Manganese-Zinc Ferrites/Activated Carbon Nanocomposites. *J. Solid State Chem.* **2015**, *221*, 302–305. doi:10.1016/j.jssc.2014.10.020.
24. Nascimento, R.S.; Corrêa, J.A.M.; Figueira, B.A.M.; Pinheiro, P.A.; Silva, J.H.; Freire, P.T.C.; Quaranta, S. From Mining Waste to Environmental Remediation:

- A Nanoadsorbent from Amazon Bauxite Tailings for the Removal of Erythrosine B Dye. *Appl. Clay Sci.* **2022**, 222 doi:10.1016/j.clay.2022.106482.
25. Tsai, C.H.; Chang, W.C.; Saikia, D.; Wu, C.E.; Kao, H.M. Functionalization of Cubic Mesoporous Silica SBA-16 with Carboxylic Acid via One-Pot Synthesis Route for Effective Removal of Cationic Dyes. *J. Hazard. Mater.* **2016**, 309, 236–248. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.08.051.
  26. Meirelles, M.R.; Malafatti, J.O.D.; Escote, M.T.; Pinto, A.H.; Paris, E.C. Magnetic Adsorbent Based on Faujasite Zeolite Decorated with Magnesium Ferrite Nanoparticles for Metal Ion Removal. *Magnetochemistry* **2023**, 9 doi:10.3390/magnetochemistry9050136.
  27. Hashemi, M.S.H.; Eslami, F.; Karimzadeh, R. Organic Contaminants Removal from Industrial Wastewater by CTAB Treated Synthetic Zeolite Y. *J. Environ. Manage.* **2019**, 233, 785–792. doi:10.1016/j.jenvman.2018.10.003.
  28. Mascarenhas, B.C.; Tavares, F.A.; Paris, E.C. Functionalized Faujasite Zeolite Immobilized on Poly(Lactic Acid) Composite Fibers to Remove Dyes from Aqueous Media. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 137, 1–12. doi:10.1002/app.48561.
  29. Kaminishikawahara, K.K.; Pereira, L.J.; Souza, É.C.F. de; Arrúa, M.E.P.; Antunes, S.R.M.; Andrade, A.V.C. de; Alves, H.J.; Antunes, A.C. Transição de Fases de Zeólita Do Tipo Faujasita Para Sodalita via Tratamento Térmico. *Semin. Ciências Exatas e Tecnológicas* **2015**, 36, 71. doi:10.5433/1679-0375.2015v36n2p71.
  30. Malamis, S.; Katsou, E. A Review on Zinc and Nickel Adsorption on Natural and Modified Zeolite, Bentonite and Vermiculite: Examination of Process Parameters, Kinetics and Isotherms. *J. Hazard. Mater.* **2013**, 252–253, 428–461. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.03.024.
  31. Sousa, D.N.R.; Insa, S.; Mozeto, A.A.; Petrovic, M.; Chaves, T.F.; Fadini, P.S. Equilibrium and Kinetic Studies of the Adsorption of Antibiotics from Aqueous Solutions onto Powdered Zeolites. *Chemosphere* **2018**, 205, 137–146. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.04.085.
  32. Sławek, A.; Vicent-Luna, J.M.; Ogorzały, K.; Valencia, S.; Rey, F.; Makowski,

- W.; Calero, S. Adsorption of Alkanes in Zeolites LTA and FAU: Quasi-Equilibrated Thermodesorption Supported by Molecular Simulations. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 29665–29678. doi:10.1021/acs.jpcc.9b07907.
33. Maatoug, N.; Delahay, G.; Tounsi, H. Valorization of Vitreous China Waste to EMT/FAU, FAU and Na-P Zeotype Materials. *Waste Manag.* **2018**, *74*, 267–278. doi:10.1016/j.wasman.2017.12.014.
34. Zhang, Y.; Han, H.; Wang, X.; Zhang, M.; Chen, Y.; Zhai, C.; Song, H.; Deng, J.; Sun, J.; Zhang, C. Utilization of NaP Zeolite Synthesized with Different Silicon Species and NaAlO<sub>2</sub> from Coal Fly Ash for the Adsorption of Rhodamine B. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *415*, 125627. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125627.
35. Petkovic, S.; Adnadjevic, B.; Jovanovic, J. Novel Kinetics Model for Adsorption of Pollutant from Wastewaters onto Zeolites. Kinetics of Phenol Adsorption on Zeolite-Type Silicalite. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2019**, *37*, 349–364. doi:10.1177/0263617419833201.
36. Lee, J. Bin; Ahmed, I.; Lee, G.; Kim, T.W.; Kim, C.U.; Jhung, S.H. Synthesis of SSZ-13 Zeolites Using Calcined Rice Husk as Silica Source for Propylene Production from Ethylene and Carbon Dioxide Adsorption. *J. Ind. Eng. Chem.* **2023**, *128*, 443–449. doi:10.1016/j.jiec.2023.08.008.
37. Cheng, Y.; Xu, L.; Jiang, Z.; Liu, C.; Zhang, Q.; Zou, Y.; Chen, Y.; Li, J.; Liu, X. Feasible Low-Cost Conversion of Red Mud into Magnetically Separated and Recycled Hybrid SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>@NaP1 Zeolite as a Novel Wastewater Adsorbent. *Chem. Eng. J.* **2021**, *417*, 128090. doi:10.1016/j.cej.2020.128090.
38. Joshi, U.; Roy, R.; Bhosale, P.; Nikam, S.; Kamble, T.; Satsangi, P.G. Sustainable Economic Production of Silica Nanoparticles from Rice Husks for Adsorptive Removal of Anionic and Cationic Dyes. *Bioresour. Technol. Reports* **2023**, *24*, 101685. doi:10.1016/j.biteb.2023.101685.
39. Chanda, R.; Islam, M.S.; Biswas, B.K. N and P Removal from Wastewater Using Rice Husk Ash-Derived Silica-Based Fe-ZSM-5 Zeolite. *Clean. Eng. Technol.* **2023**, *16*, 100675. doi:10.1016/j.clet.2023.100675.

40. Hamidi, R.; Tai, L.; Paglia, L.; Scarsella, M.; Damizia, M.; De Filippis, P.; Musivand, S.; de Caprariis, B. Hydrotreating of Oak Wood Bio-Crude Using Heterogeneous Hydrogen Producer over Y Zeolite Catalyst Synthesized from Rice Husk. *Energy Convers. Manag.* **2022**, *255*, 115348. doi:10.1016/j.enconman.2022.115348.
41. IBGE *Indicadores IBGE - Levantamento Sistemático Da Produção Agrícola, Estatística Da Produção Agrícola*; 2023;
42. Nzereogu, P.U.; Omah, A.D.; Ezema, F.I.; Iwuoha, E.I.; Nwanya, A.C. Silica Extraction from Rice Husk: Comprehensive Review and Applications. *Hybrid Adv.* **2023**, *4*, 100111. doi:10.1016/j.hybadv.2023.100111.
43. Malafatti, J.O.D.; Tavares, F.A.; Neves, T.R.; Mascarenhas, B.C.; Quaranta, S.; Paris, E.C. Modified Silica Nanoparticles from Rice Husk Supported on Polylactic Acid as Adsorptive Membranes for Dye Removal. *Materials (Basel)*. **2023**, *16* doi:10.3390/ma16062429.
44. Ponce, J.; Andrade, J.G. da S.; dos Santos, L.N.; Bulla, M.K.; Barros, B.C.B.; Favaro, S.L.; Hioka, N.; Caetano, W.; Batistela, V.R. Alkali Pretreated Sugarcane Bagasse, Rice Husk and Corn Husk Wastes as Lignocellulosic Biosorbents for Dyes. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* **2021**, *2*, 100061. doi:10.1016/j.carpta.2021.100061.
45. Azat, S.; Sartova, Z.; Bekseitova, K.; Askaruly, K. Extraction of High-Purity Silica from Rice Husk via Hydrochloric Acid Leaching Treatment. *Turkish J. Chem.* **2019**, *43*, 1258–1269. doi:10.3906/kim-1903-53.
46. Na chat, N.; Sangsuradet, S.; Tobameekul, P.; Worathanakul, P. Modified Hierarchical Zeolite X Derived from Riceberry Rice Husk for Propionic Acid Adsorption. *Mater. Chem. Phys.* **2022**, *282*, 125933. doi:10.1016/j.matchemphys.2022.125933.
47. Qin, Z.; Yuan, P.; Yang, S.; Liu, D.; He, H.; Zhu, J. Silylation of Al<sup>3+</sup>-Intercalated Montmorillonite with Trimethylchlorosilane and Their Adsorption for Orange II. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *99*, 229–236. doi:10.1016/j.clay.2014.06.038.
48. Bonaccorsi, L.; Bruzzaniti, P.; Calabrese, L.; Proverbio, E. Organosilanes

- Functionalization of Alumino-Silica Zeolites for Water Adsorption Applications. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *234*, 113–119. doi:10.1016/j.micromeso.2016.07.019.
49. Kadja, G.T.M.; Dwihermiati, E.; Sagita, F.; Mukhoibibah, K.; Umam, K.; Ledyastuti, M.; Radiman, C.L. Mercapto Functionalized–Natural Zeolites/PVDF Mixed Matrix Membrane for Enhanced Removal of Methylene Blue. *Inorg. Chem. Commun.* **2023**, *157*, 111263. doi:10.1016/j.inoche.2023.111263.
50. Gutiérrez, M.; Escudey, M.; Escrig, J.; Denardin, J.C.; Altbir, D.; Fabris, J.D.; Cavalcante, L.C.D.; García-González, M.T. Preparation and Characterization of Magnetic Composites Based on a Natural Zeolite. *Clays Clay Miner.* **2010**, *58*, 589–595. doi:10.1346/CCMN.2010.0580501.
51. Fungaro, D.A.; Yamaura, M.; Graciano, J.E.A. Remoção de Íons Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> de Soluções Aquosas Usando Compósito Magnético de Zeólita de Cinzas de Carvão. *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1275–1278. doi:10.1590/S0100-40422010000600011.
52. Reddy, D.H.K.; Yun, Y.S. Spinel Ferrite Magnetic Adsorbents: Alternative Future Materials for Water Purification? *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *315*, 90–111. doi:10.1016/j.ccr.2016.01.012.
53. Masunga, N.; Mmesesi, O.K.; Kefeni, K.K.; Mamba, B.B. Recent Advances in Copper Ferrite Nanoparticles and Nanocomposites Synthesis, Magnetic Properties and Application in Water Treatment: Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 103179. doi:10.1016/j.jece.2019.103179.
54. Rather, S.; Bamufleh, H.S.; Alhumade, H.; Taimoor, A.A.; Saeed, U.; Al-Zahrani, A.A.; Lemine, O.M. Morphological, Structural, Surface, Thermal, Chemical, and Magnetic Properties of Al-Doped Nanostructured Copper Ferrites. *Ceram. Int.* **2023**, *49*, 20261–20272. doi:10.1016/j.ceramint.2023.03.149.
55. Pang, C.K.; Joseph, C.G.; Farm, Y.Y. Magnetically Recoverable Copper Ferrite for Catalytic Ozonation of Surfactant-Containing Simulated Laundry Wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 111203. doi:10.1016/j.jece.2023.111203.

56. Sanchez-Lievanos, K.R.; Stair, J.L.; Knowles, K.E. Cation Distribution in Spinel Ferrite Nanocrystals: Characterization, Impact on Their Physical Properties, and Opportunities for Synthetic Control. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 4291–4305. doi:10.1021/acs.inorgchem.1c00040.
57. Karakaş, Z.K. A Comprehensive Study on the Production and Photocatalytic Activity of Copper Ferrite Nanoparticles Synthesized by Microwave-Assisted Combustion Method as an Effective Photocatalyst. *J. Phys. Chem. Solids* **2022**, *170* doi:10.1016/j.jpics.2022.110927.
58. Alsafari, I.A.; Munir, S.; Zulfiqar, S.; Saif, M.S.; Warsi, M.F.; Shahid, M. Synthesis, Characterization, Photocatalytic and Antibacterial Properties of Copper Ferrite/MXene (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) Nanohybrids. *Ceram. Int.* **2021**, *47*, 28874–28883. doi:10.1016/j.ceramint.2021.07.048.
59. Zou, L.; Wang, Q.; Shen, X.; Wang, Z.; Jing, M.; Luo, Z. Fabrication and Dye Removal Performance of Magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CeO<sub>2</sub> Nanofibers. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *332*, 674–681. doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.176.
60. Kharazi, P.; Rahimi, R.; Rabbani, M. Copper Ferrite-Polyaniline Nanocomposite: Structural, Thermal, Magnetic and Dye Adsorption Properties. *Solid State Sci.* **2019**, *93*, 95–100. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2019.05.007.
61. Malafatti, J.O.D. Obtenção de Sachês Biodegradáveis de Amido Reforçados Com Nanopartículas de CuO Para Liberação de Nutrientes Minerais, Universidade Federal de São Carlos, 2020.
62. Joseph, I. V.; Tosheva, L.; Doyle, A.M. Simultaneous Removal of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions via Adsorption on FAU-Type Zeolites Prepared from Coal Fly Ash. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 103895. doi:10.1016/j.jece.2020.103895.
63. Zhou, S.; Li, Z.; Lv, X.; Hu, B.; Jia, Q. Preconcentration of Synthetic Phenolic Antioxidants by Using Magnetic Zeolites Derived with Carboxylatocalix[4]Arenes Combined with High Performance Liquid Chromatography. *Analyst* **2015**, *140*, 5944–5952. doi:10.1039/c5an00779h.

64. Wang, C.; Wang, L.; Du, F.; Yu, Q.; Liang, X. A Two-Step Organic Modification Strategy for Improving Surface Hydrophobicity of Zeolites. *Adv. Powder Technol.* **2023**, *34*, 104228. doi:10.1016/j.appt.2023.104228.
65. Lin, Y.F.; Fang, Y.X.; Xu, Z.L.; Ren, T.X.; Xu, S.J.; Pandaya, D. Modified SUZ-4 Zeolite with Hierarchical Stacked Structures Used as Interlayer Improving Thin-Film Composite Membrane Performance for the IPA Pervaporation Dehydration. *Sep. Purif. Technol.* **2024**, *329*, 125176. doi:10.1016/j.seppur.2023.125176.
66. Carvalho, K.T.G.; Urquieta-Gonzalez, E.A. Microporous-Mesoporous ZSM-12 Zeolites: Synthesis by Using a Soft Template and Textural, Acid and Catalytic Properties. *Catal. Today* **2015**, *243*, 92–102. doi:10.1016/j.cattod.2014.09.025.
67. Xie, W.; Zhou, F.; Liu, J.; Bi, X.; Huang, Z.; Li, Y.; Chen, D.; Zou, H.; Sun, S. Synergistic Reutilization of Red Mud and Spent Pot Lining for Recovering Valuable Components and Stabilizing Harmful Element. *J. Clean. Prod.* **2020**, *243*, 118624. doi:10.1016/j.jclepro.2019.118624.
68. Cheng, Y.; Xu, L.; Liu, C. NaP1 Zeolite Synthesized via Effective Extraction of Si and Al from Red Mud for Methylene Blue Adsorption. *Adv. Powder Technol.* **2021**, *32*, 3904–3914. doi:10.1016/j.appt.2021.08.036.
69. Nah, H.Y.; Kim, Y.; Kim, T.; Lee, K.Y.; Parale, V.G.; Lim, C.H.; Seo, J.Y.; Park, H.H. Comparational Studies of Surface Modification Reaction Using Various Silylating Agents for Silica Aerogel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2020**, *96*, 346–359. doi:10.1007/s10971-020-05399-5.
70. Li, Z.; Jin, Y.; Chen, T.; Tang, F.; Cai, J.; Ma, J. Trimethylchlorosilane Modified Activated Carbon for the Adsorption of VOCs at High Humidity. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *272*, 118659. doi:10.1016/j.seppur.2021.118659.
71. Zhang, L.; Guan, Q.; Tang, L.; Jiang, J.; Sun, K.; Manirafasha, E.; Zhang, M. Effect of Cu<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> on the Interaction of Chlorogenic Acid and Caffeic Acid with Serum Albumin. *Food Chem.* **2023**, *410*, 135406. doi:10.1016/j.foodchem.2023.135406.
72. Dominic C D, M.; K V, N.; Begum, P.M.S.; Joseph, R.; Rosa, D. dos S.; Duan,

- Y.; Balan, A.; Ajithkumar, T.G.; Soumya, M.; Shelke, A.; et al. Nanosilica from Avertrhoa Bilimbi Juice Pre-Treated Rice Husk: Preparation and Characterization. *J. Clean. Prod.* **2023**, *413*, 137476. doi:10.1016/j.jclepro.2023.137476.
73. Santana Costa, J.A.; Paranhos, C.M. Systematic Evaluation of Amorphous Silica Production from Rice Husk Ashes. *J. Clean. Prod.* **2018**, *192*, 688–697. doi:10.1016/j.jclepro.2018.05.028.
74. Belviso, C.; Kharchenko, A.; Agostinelli, E.; Cavalcante, F.; Peddis, D.; Varvaro, G.; Yaacoub, N.; Mintova, S. Red Mud as Aluminium Source for the Synthesis of Magnetic Zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *270*, 24–29. doi:10.1016/j.micromeso.2018.04.038.
75. Puente-Urbina, A.; Hollenbach, J.; Céspedes-Camacho, I.F.; Matysik, J.; Valle-Bourrouet, G. Effect of Pretreatment Temperature on the Surface Modification of Diatomite with Trimethylchlorosilane. *J. Porous Mater.* **2016**, *23*, 1439–1449. doi:10.1007/s10934-016-0204-1.
76. Nah, H.Y.; Parale, V.G.; Lee, K.Y.; Choi, H.; Kim, T.; Lim, C.H.; Seo, J.Y.; Ku, Y.S.; Park, J.W.; Park, H.H. Silylation of Sodium Silicate-Based Silica Aerogel Using Trimethylethoxysilane as Alternative Surface Modification Agent. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2018**, *87*, 319–330. doi:10.1007/s10971-018-4729-4.
77. Azadi, F.; Pourahmad, A.; Sohrabnezhad, S.; Nikpassand, M. Synthesis of Zeolite Y @ Metal–Organic Framework Core@shell. *J. Coord. Chem.* **2020**, *73*, 3412–3419. doi:10.1080/00958972.2020.1858481.
78. Bohács, K.; Faitli, J.; Bokányi, L.; Mucsi, G. Control of Natural Zeolite Properties by Mechanical Activation in Stirred Media Mill. *Arch. Metall. Mater.* **2017**, *62*, 1399–1406. doi:10.1515/amm-2017-0216.
79. Barola, C.E.C.; Dusaban, I.F.C.; Olegario-Sanchez, E.M.; Mendoza, H.D. The Effect on the Zeta Potential of Surface Modified Philippine Natural Zeolites (SM-PNZ) for the Adsorption of Anionic Solutions. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *478* doi:10.1088/1757-899X/478/1/012039.
80. Mohana, S.; Sumathi, S. Agaricus Bisporus Mediated Synthesis of Cobalt

- Ferrite, Copper Ferrite and Zinc Ferrite Nanoparticles for Hyperthermia Treatment and Drug Delivery. *J. Clust. Sci.* **2023** doi:10.1007/s10876-023-02471-2.
81. Yi, X.; Cui, M.; Peng, Y.; Xia, C.; Yao, Z.; Li, Q. Influence of Calcination Temperature on Microstructure and Properties of (NiCuZn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrite Prepared via Ultrasonic-Assisted Co-Precipitation. *J. Supercond. Nov. Magn.* **2021**, *34*, 1245–1252. doi:10.1007/s10948-021-05835-9.
82. Anbumani, K.; Jayasurya, M.; Prasath, M.H.; Priyadharsini, R.; Dey, B.; Manoharan, C. Influence of PH on Hydrothermal Synthesis and Properties of Copper Ferrite Nanoparticles. *J. Supercond. Nov. Magn.* **2023** doi:10.1007/s10948-023-06632-2.
83. Yadav, R.S.; Havlica, J.; Masilko, J.; Kalina, L.; Wasserbauer, J.; Hajdúchová, M.; Enev, V.; Kuřitka, I.; Kožáková, Z. Cation Migration-Induced Crystal Phase Transformation in Copper Ferrite Nanoparticles and Their Magnetic Property. *J. Supercond. Nov. Magn.* **2016**, *29*, 759–769. doi:10.1007/s10948-015-3339-4.
84. Alshammari, A.H.; Alshammari, K.; Alhassan, S.; Alshammari, M.; Alotaibi, T.; Alanzy, A.O.; Taha, T.A.M. Low Temperature Sol-Gel Synthesis of Copper Zinc Ferrite for Hydrogen Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride. *Mater. Chem. Phys.* **2023**, *308*, 128287. doi:10.1016/j.matchemphys.2023.128287.
85. Camacho-González, M.A.; Quezada-Cruz, M.; Cerón-Montes, G.I.; Ramírez-Ayala, M.F.; Hernández-Cruz, L.E.; Garrido-Hernández, A. Synthesis and Characterization of Magnetic Zinc-Copper Ferrites: Antibacterial Activity, Photodegradation Study and Heavy Metals Removal Evaluation. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *236* doi:10.1016/j.matchemphys.2019.121808.
86. Patil, D.J.; Behera, S.N. Synthesizing Nanoparticles of Zinc and Copper Ferrites and Examining Their Potential to Remove Various Organic Dyes through Comparative Studies of Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics. *Environ. Monit. Assess.* **2023**, *195* doi:10.1007/s10661-023-11177-x.
87. Khakzad Siuki, M.M.; Bakavoli, M.; Eshghi, H. Eco-Friendly Magnetic Clinoptilolite Containing Cu(0) Nanoparticles (CuNPs/MZN): As a New Efficient Catalyst for the Synthesis of Propargylamines via A3 and KA2 Coupling

Reactions. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, 32, 1–12. doi:10.1002/aoc.4290.

## 7. ANEXOS

### 7.1. Anexo I

10/03/2024, 18:40

Rightslink® by Copyright Clearance Center


[Sign in/Register](#)


#### Adsorption of Alkanes in Zeolites LTA and FAU: Quasi-Equilibrated Thermodesorption Supported by Molecular Simulations



Author: Andrzej Sławek, José Manuel Vicent-Luna, Karolina Ogorzały, et al

Publication: The Journal of Physical Chemistry C

Publisher: American Chemical Society

Date: Dec 1, 2019

Copyright © 2019, American Chemical Society

#### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)
[CLOSE WINDOW](#)

## 7.2. Anexo II

10/03/2024, 17:04

Rightslink® by Copyright Clearance Center



RightsLink

[Sign in/Register](#)

### Cation Distribution in Spinel Ferrite Nanocrystals: Characterization, Impact on their Physical Properties, and Opportunities for Synthetic Control

ACS Publications  
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Author: Karla R. Sanchez-Lievanos, James L. Stair, Kathryn E. Knowles

Publication: Inorganic Chemistry

Publisher: American Chemical Society

Date: Apr 1, 2021

Copyright © 2021, American Chemical Society

#### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)[CLOSE WINDOW](#)