



**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA**

**MARIANE APARECIDA PEREIRA**

**AVALIAÇÃO DE ESTRUTURAS DERIVADAS DA  
CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTES DE  
CORANTES CATIÔNICO E ANIÔNICO**

**LAVRAS- MG**

**2022**

**MARIANE APARECIDA PEREIRA**

**AVALIAÇÃO DE ESTRUTURAS DERIVADAS DA CASCA DE ARROZ  
COMO ADSORVENTES DE CORANTES CATIÔNICO E ANIÔNICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração em Materiais e Meio Ambiente, para a obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Camila Soares Fonseca  
Orientadora

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira  
Co-orientador

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva  
Co-orientador

**LAVRAS- MG  
2022**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Pereira, Mariane Aparecida.

Avaliação de estruturas derivadas da casca de arroz como  
adsorventes de corantes catiônicos e aniônicos / Mariane Aparecida  
Pereira. - 2022.

51 p. : il.

Orientador(a): Camila Soares Fonseca.

Coorientador(a): Guilherme Max Dias Ferreira, Paulo Renato  
Perdigão de Paiva.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Resíduo agroindustrial. 2. Cinza da casca de arroz. 3.  
Biocarvão. I. Fonseca, Camila Soares. II. Ferreira, Guilherme Max  
Dias. III. de Paiva, Paulo Renato Perdigão. IV. Título.

**MARIANE APARECIDA PEREIRA**

**AVALIAÇÃO DE ESTRUTURAS DERIVADAS DA CASCA DE ARROZ  
COMO ADSORVENTES DE CORANTES CATIÔNICO E ANIÔNICO  
EVALUATION OF STRUCTURES DERIVED FROM RICE HUSK AS  
ADSORBENTS OF CATION AND ANIONIC DYES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração em Materiais e Meio Ambiente, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 30 de novembro de 2022.

Dra. Camila Soares Fonseca, UFLA.

Dr. Guilherme Max Dias Ferreira, UFLA.

Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva, CEFET/ MG.

Dra. Jéssica de Oliveira Notório Ribeiro, UFLA.

Dr. José Benedito Guimarães Júnior, UFLA.

Dra. Fernanda Guerra Lima Medeiros Borsagli, UFVJM.



Profa. Dra. Camila Soares Fonseca

Orientadora

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira

Co-orientador

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva

Co-orientador

**LAVRAS- MG**

**2022**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me guiado até aqui.

Aos meus pais, por dedicarem sua vida a realização dos meus sonhos.

Agradeço imensamente meus professores, especialmente, aos meus orientadores, por todo o conhecimento compartilhado, apoio e motivação.

Agradeço ao meu noivo, Kevin, por muitas vezes acreditar mais em mim do que eu mesma.

Agradeço aos amigos da minha cidade natal, Campo Belo, que mesmo com a distância e a correria do dia-a-dia nunca deixaram de se fazer presença, de compartilhar momentos e de me motivar nessa caminhada.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro e à UFLA pela disponibilidade de recursos e eficiência de ensino.

*“Existe uma coisa que uma longa  
existência me ensinou: toda a nossa  
ciência, comparada à realidade, é primitiva  
e inocente; e, portanto, é o que temos de  
mais valioso.” (Albert Einstein)*

## RESUMO

A presença de corantes em meio aquoso gera impactos danosos ao ambiente e à saúde humana. Eles podem ser removidos desses sistemas por adsorção e uma alternativa para reduzir os custos desse método é a utilização de resíduos agroindustriais, como a casca de arroz, como matéria prima no desenvolvimento de novos adsorventes. Seu tratamento térmico por diferentes rotas pode gerar cinzas (CCA) ou biocarvão (BC), a depender das condições da atmosfera de aquecimento, determinando diferentes características para estes materiais, modificando sua adsorção. Assim, o objetivo desse trabalho é produzir CCA e BC a partir da casca de arroz e avaliá-los como adsorventes na remoção de corante catiônico (azul de metileno) e aniônico (alaranjado de metila) de meio aquoso, avaliando a relação entre a capacidade de adsorção e as propriedades de cada material. A casca de arroz foi tratada quimicamente com ácido acético  $1,7 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo posteriormente calcinada a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , em atmosfera não controlada, para obtenção da CCA, e em atmosfera com limitação de oxigênio, para obtenção do BC. As amostras foram caracterizadas química e estruturalmente por FRX, DRX e FTIR-ATR; determinação de área superficial foi feita por análise BET e avaliação microestrutural por MEV-EDS. O ponto de carga-zero (PCZ) foi determinado para cada material e estudos de adsorção foram feitos em batelada avaliando-se a influência do pH, do tempo de contato e da concentração inicial da solução corante. A CCA e o BC apresentaram estruturas amorfas ricas em sílica, com morfologia acicular e alta rugosidade. Elevadas áreas superficiais ( $157,2$  e  $219,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  respectivamente) e PCZ próximos à neutralidade ( $6,73$  e  $6,58$ , respectivamente) para CCA e BC foram encontrados. O corante aniônico, alaranjado de metila, foi adsorvido apenas pelo BC, com maior eficiência de remoção em pH  $2,00$  e  $4,00$  e curvas cinéticas melhores ajustadas pelo modelo de pseudoprimeira ordem. Esse valor de pH contribuiu para a interação por empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre ligações C=C do adsorvente e os anéis benzênicos do corante. Já o corante catiônico, azul de metileno, foi melhor adsorvido em pH  $10,00$  e com melhor ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem. Sua adsorção se deu principalmente por interação eletrostática entre grupos siloxano e silanol dos adsorventes, negativamente carregados, com a carga positiva do corante. Todas as isotermas de adsorção, obtidas nas condições de melhor adsorção, ajustaram melhor ao modelo de SIPS, sugerindo uma adsorção em sítios homogêneos e heterogêneos, com  $q_{\text{máx}}$  calculado de  $53,19$ ,  $45,03$  e  $602,60 \text{ mg g}^{-1}$  para o alaranjado de metila em BC e azul de metileno em BC e em CCA, respectivamente. Os resultados observados sugerem boas capacidades adsorptivas, sendo que as interações entre os grupos superficiais são o mecanismo mais importante na adsorção de corantes de diferentes naturezas iônicas em superfícies derivadas da casca de arroz.

Palavras-chave: Resíduo Agroindustrial. Cinza da casca de arroz. Biocarvão.

## ABSTRACT

The presence of dyes in aqueous media generates environmental and human health impacts. They can be removed of these systems by adsorption and an alternative to reduce costs of this method is the use of agro-industrial residues as adsorbents, such as rice husk, as raw material in the development of new adsorbents. Its thermal treatment by different routes can generate ash (RHA) or biochar (BC), depending on the conditions of the heating atmosphere, determining different adsorbent characteristics for these materials. Thus, the objective of this work is to produce RHA and BC from rice husk and evaluate them as adsorbents in the removal of cationic (methylene blue) and anionic (methyl orange) dyes from aqueous media by the relationship between the removal capacity and the properties of each material. The rice husk was chemically treated with acetic acid 1,7 M, and then calcined at 600 °C, in an uncontrolled atmosphere, to obtain the RHA, and in an oxygen-limited atmosphere, to obtain the BC. The samples were chemically and structurally characterized by XRF, XRD and FTIR-ATR. Surface area determination was done by BET analysis and microstructural evaluation by SEM-EDS. The zero-charge point (ZPC) was determined for each material and adsorption studies were carried out in batches, evaluating the influence of pH, contact time and initial concentration of the dye solution. RHA and BC showed amorphous structures rich in silica, with acicular morphology and high roughness. High surface areas (157.2 and 215.5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectively) and ZPC close to neutrality (6.73 and 6.58, respectively) for RHA and BC were found. The anionic dye, methyl orange, was adsorbed only by BC, with greater removal efficiency at pH 2 and 4 and kinetic curves better fitted by the pseudo-first order model. This pH value contributed to the  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction between C=C bonds of the adsorbent and the benzene rings of the dye. The cationic dye, methylene blue, was better adsorbed at pH 10 and with a better fit to the pseudo-second order model. Its adsorption occurred mainly by electrostatic interaction between the siloxane and silanol groups of the adsorbents, negatively charged, with the positive charge of the dye. All adsorption isotherms, obtained under the best adsorption conditions, adjusted better to the SIPS model, suggesting adsorption in homogeneous and heterogeneous sites, with calculated  $q_{\text{máx}}$  of 53.19, 45.03 and 602.60 mg g<sup>-1</sup> for methyl orange in BC and methylene blue in BC and RHA, respectively. The observed results suggest good adsorption capacities, and the interactions between surface groups are the most important mechanism in the adsorption of dyes of different ionic natures on surfaces derived from rice husk.

Keywords: Agroindustrial waste. Rice husk ash. Biochar.

## **LISTA DE SIGLAS**

ABC	Biocarvão da casca de arroz em azul de metileno
ACCA	Cinza da casca de arroz em azul de metileno
BC	Biocarvão da casca de arroz
CA	Casca de arroz
CCA	Cinzas da Casca de Arroz
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR- ATR	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada
LBC	Biocarvão da casca de arroz em alaranjado de metila
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV-VIS	Espectroscopia UV-Visível

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	3
2.1 Objetivo Geral .....	3
2.2 Objetivos Específicos .....	3
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	4
3.1 Contaminação de meios aquosos por corantes .....	4
3.2 Casca de arroz .....	5
3.2.1 <i>Cinzas da casca de arroz como adsorvente</i> .....	7
3.2.2 <i>Biocarvão da casca de arroz como adsorvente</i> .....	8
3.3 Adsorção .....	10
3.2.1 <i>Isotermas de adsorção</i> .....	12
3.2.2 <i>Cinética de adsorção</i> .....	13
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	16
4.1 Análise química da casca de arroz .....	16
4.2 Obtenção das Cinzas e do biocarvão da casca de arroz .....	17
4.3 Caracterização das amostras adsorventes .....	17
4.3.1 <i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i> .....	17
4.3.2 <i>Determinação de área superficial e volume de poros</i> .....	18
4.3.3 <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier com reflexão atenuada (FTIR-ATR)</i> .....	18
4.3.4 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	18
4.3.5 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS)</i> .....	18
4.3.6 <i>Ponto de Carga Zero (PCZ)</i> .....	18
4.4 Estudo da adsorção de corantes .....	19
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	21
5.1 Caracterização dos adsorventes .....	21
5.1.1 <i>Análise química da casca de arroz</i> .....	21
5.1.2 <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)</i> .....	22
5.1.3 <i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i> .....	23

5.1.4 Área superficial e volume de poros.....	24
5.1.5 Difração de Raios-X (DRX) .....	26
5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura com Energia Dispersiva (MEV-EDS) .....	27
5.1.7 Ponto de Carga Zero (PCZ).....	28
5.1.8 Estrutura dos adsorventes e potencial capacidade adsortiva.....	30
5.2 Estudo da adsorção de corantes.....	31
5.2.1 Efeito do pH .....	31
5.2.2 Cinética de adsorção.....	34
5.2.3 Isotermas de adsorção .....	39
5.3 Avaliação da importância da química de superfície do BC sobre a adsorção.....	43
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>46</b>
<b>REFERÊNCIA .....</b>	<b>47</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os efluentes gerados pelas atividades humanas e industriais podem ser fontes contaminantes de ecossistemas hídricos. Dentre os poluentes destacam-se os metais pesados, corantes, compostos orgânicos e inorgânicos que comprometem a manutenção da vida aquática e trazem riscos à saúde humana (AHMARUZZAMAN; GUPTA, 2011). A contaminação por corantes, por exemplo, resulta em riscos de carcinogenicidade, toxicidade e mutagenicidade, além de impedir a atividade fotossintética das algas e causar o esgotamento do oxigênio dissolvido (LOC et al., 2022).

Esse cenário impulsionou o desenvolvimento de diversos métodos para remoção dessas substâncias de meio aquoso, como filtração de membrana e coagulação (PAIXÃO et al., 2021), adsorção (TAVAKOLIAN et al., 2020), oxidação (TONY, 2020) e precipitação (ZHU et al., 2007). Entre esses, a adsorção é o mais comum, porém, tem um elevado custo associado por utilizar, geralmente, carvão ativado. Por isso, diversas literaturas têm proposto a utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes, reduzindo custos e impactos ambientais, especialmente devido a sua biodegradabilidade e elevada disponibilidade (AHMARUZZAMAN; GUPTA, 2011; GANVIR; DAS, 2011; IMYIM; PRAPALIMRUNGSI, 2010; MOR; CHHODEN; RAVINDRA, 2016; TAVLIEVA et al., 2013).

Um desses resíduos é a casca de arroz, obtida a partir do grão que é consumido em grande escala mundialmente. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a produção brasileira de arroz 2022/23 está projetada para 11,2 milhões de toneladas (CONAB, 2022). Sua casca é gerada como resíduo e seu descarte direto no solo pode levar à acumulação devido à dificuldade de biodecomposição (SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018). A queima da casca de arroz pode reduzir esse acúmulo, porém, se realizada a céu aberto, pode gerar particulados e gases carcinogênicos, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (STEVEN; RESTIAWATY; BINDAR, 2021). No entanto, ela pode ser realizada de forma controlada para redução dessas emissões e obtenção de materiais com aplicações potenciais, como as cinzas ou o biocarvão da casca de arroz, dependendo das condições de queima. Enquanto que para a obtenção das cinzas ela é realizada em condições normais de atmosfera, para os biocarvões, limita-se o oxigênio. Uma forma de melhorar a adsorção desses materiais é o pré-tratamento químico da casca, pois, além de remover lignina, celulose e hemicelulose, aumenta a porosidade e a área superficial (AHMARUZZAMAN; GUPTA, 2011).

Há estudos para a investigação do uso das cinzas ou do biocarvão da casca de arroz como adsorventes de corantes, obtendo-se boas eficiências (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006; SHARMA et al., 2010; YAN et al., 2021). Porém, mesmo sendo materiais obtidos do mesmo resíduo, apresentam diferenças físico-químicas na sua estrutura que podem gerar diferentes mecanismos de adsorção, mas que não são avaliados de forma sistemática e comparativa na literatura. Nesse contexto, este trabalho pretende avaliar o uso de cinzas e de biocarvão produzidos a partir da casca de arroz na remoção de corantes catiônicos e aniônicos de meio aquoso a partir da relação com a estrutura e as propriedades de cada material.

## **2. OBJETIVOS**

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar o uso de cinzas e de biocarvão produzidos a partir da casca de arroz na remoção de corantes catiônicos e aniônicos de meio aquoso a partir da relação com a estrutura e as propriedades de cada material.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar cinzas e biocarvões da casca de arroz.
- Estudar a capacidade de adsorção dos adsorventes preparados para remoção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila.
- Relacionar a estrutura química e morfológica dos adsorventes produzidos com sua capacidade de adsorção.
- Analisar o equilíbrio e a cinética de adsorção dos corantes sobre os materiais produzidos.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Contaminação de meios aquosos por corantes

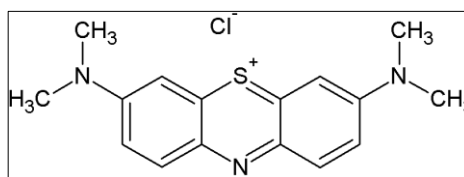
Os corantes possuem grupos cromóforos na sua estrutura, que absorvem a luz na região do visível e transmitem colorações. Mais de 10.000 toneladas de corantes são consumidas anualmente na indústria têxtil em todo o mundo, gerando aproximadamente 100 toneladas/ano de águas residuais (SARKER et al., 2019). O uso de corantes sintéticos, especialmente, gera impactos negativos com o seu descarte em efluentes, sendo prejudiciais ao meio aquático por levarem à deterioração de suas propriedades físico-químicas e, ao ser humano, pela possibilidade de respostas alérgicas e cancerígenas.

Eles possuem estruturas aromáticas complexas que dificultam sua biodegradação e fotodegradação. Portanto, o tratamento convencional de águas residuais que depende da degradação aeróbica é menos eficaz na remoção desses compostos (NGUYEN et al., 2019). Assim, torna-se necessário um tratamento primário de efluentes contendo corantes para sua remoção antes do descarte. A adsorção é um desses métodos, sendo bastante estudado devido ao seu baixo custo e possibilidade de utilização de sorventes derivados de resíduos agrícolas, com menor impacto ambiental (SIRAJUDHEEN et al., 2021).

Os corantes podem conter grupos funcionais, que podem atuar como cátions ou ânions a depender do pH do meio, o que interfere na capacidade de adsorção através das interações eletrostáticas com o adsorvente utilizado. Azul de metileno e Alaranjado de metila são exemplos de modelos de corantes catiônico e aniônico, respectivamente.

O azul de metileno (Figura 1) é um corante orgânico utilizado para coloração de papel, cabelo, algodão, madeira e seda. Ele possui uma carga catiônica na sua estrutura, em pHs superiores ao seu  $pK_a$ , que permite sua ligação à superfícies aniônicas através de interações eletrostáticas (BALOO et al., 2021). Autores observaram aumento na capacidade de adsorção com o pH devido ao favorecimento da interação eletrostática com a superfície mais negativa do adsorvente (SHARMA et al., 2010; TABASSAM et al., 2022).

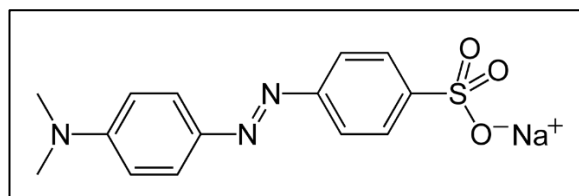
Figura 1. Estrutura química do corante Azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$ ).



Fonte: Autor (2022).

O corante alaranjado de metila (Figura 2) é um corante aniônico, em pH superior ao seu  $pK_a$ , contendo um grupo sulfonato ( $SO_3^-$ ). Alguns autores observaram maior eficiência de remoção desse composto em valores de pH ácido, inferiores ao pH de ponto zero devido à protonação do adsorvente (MOBARAK et al., 2019; MOHAMMADI et al., 2011).

Figura 2. Estrutura química do corante alaranjado de metila ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ).



Fonte: Autor (2022).

A estrutura química do corante vai interferir na capacidade de adsorção do adsorvente utilizado, mas efluentes industriais geralmente contém uma mistura de corantes catiônicos e aniônicos, misturando proporções e níveis de concentração a depender das aplicações da indústria (SIRAJUDHEEN et al., 2021). Assim, é interessante investigar o comportamento do adsorvente na remoção das duas classes relacionando-se às condições físico-químicas do meio.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para remoção de contaminantes de meio aquoso, porém, apresenta alto custo. Por isso, vêm crescendo o interesse pelo uso de materiais naturais como adsorventes, especialmente resíduos de atividades agroindustriais, para redução de custos e impactos ambientais, já que eles possuem biodegradabilidade. Um desses biomateriais é a casca de arroz, que pode ser precursora de cinzas e biocarvões com composição química e propriedades que lhe garantem características adsorventes.

### 3.2 Casca de arroz

A produção brasileira de arroz 2022/23 está projetada para 11,2 milhões de toneladas, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2022). A casca de arroz representa cerca de 23% da massa da planta do arroz e é constituída basicamente por carbono

e sílica. O carbono está presente na sua estrutura lignocelulósica na forma de lignina, celulose e hemicelulose, já sílica (em alto teor) encontra-se nas cinzas do material. Enquanto o carbono é captado da atmosfera pela biomassa através da fotossíntese, o silício entra nas plantas de arroz através da sua raiz em forma solúvel, provavelmente como um silicato ou ácido monossilícico, que sofre biomineralização para formar uma rede conectada de lignocelulose e sílica (PODE, 2016). A reutilização da casca para a geração de novos produtos com valor agregado, como biocarvões, carbono ativado e materiais à base de sílica traz vantagens econômicas. Além desta, há vantagens ambientais pela redução do acúmulo desse resíduo, já que ela não é facilmente decomposta por bactérias devido à sua superfície dura e alto teor de silício e lignina (SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018).

A casca de arroz também possui elevado poder calorífico, sendo utilizada para a geração de energia. Porém, a sua queima a céu aberto pode gerar particulados e gases carcinogênicos, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (STEVEN; RESTIAWATY; BINDAR, 2021). Uma forma de reduzir essas emissões é realizar a queima em menor escala e de forma controlada, visando a reutilizando dos subprodutos a base de sílica e carbono com propriedades adaptáveis a diversas aplicações, incluindo o uso como adsorventes.

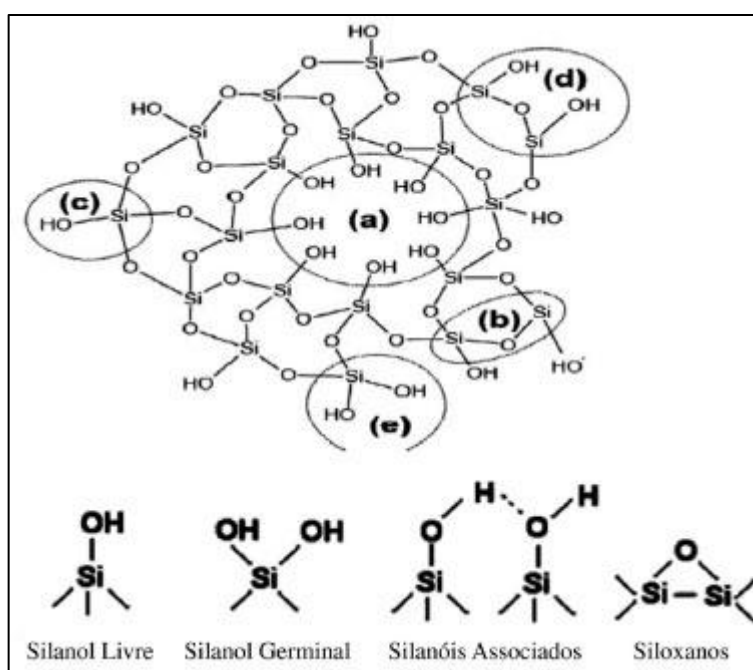
Além da composição básica de carbono e sílica, esse resíduo pode conter impurezas metálicas, como ferro (Fe), manganês (Mn), cálcio (Ca), sódio (Na), potássio (K) e magnésio (Mg) que podem ser eliminadas por pré-tratamentos ácidos antes da combustão (BAKAR; YAHYA; GAN, 2016; CHUN et al., 2020; SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018). Adicionalmente, esse pré-tratamento também pode melhorar sua capacidade de adsorção, pois, remove lignina, celulose e hemicelulose, aumentando a porosidade e a área superficial (STEVEN; RESTIAWATY; BINDAR, 2021).

Bakar, Yahya e Gan (2016), obtiveram sílica amorfa com 99% de pureza e área superficial entre 209 e 218 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para o tratamento químico da casca de arroz com ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Fernandes, Sabino e Rossetto (2014), também conseguiram teor de sílica superior a 99% para o pré-tratamento com os ácidos acético, cítrico e oxálico, sendo que a maior área superficial de 271 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> foi obtida a partir do ácido acético. Binnal et al. (2022) produziram biocarvão da casca de arroz a partir do pré-tratamento da casca com ácido fosfórico observando redução no teor de hemicelulose, lignina e cinzas e aumento no teor de carbono fixo. Além disso, o pré-tratamento também promoveu aumento da área superficial e porosidade (BINNAL et al., 2022).

A porosidade e a área superficial contribuem para as propriedades adsorptivas desses materiais. Além delas, os grupos funcionais também tem fundamental importância para controle da adsorção devido ao estabelecimento das interações químicas para remoção dos contaminantes. Nas cinzas e nos biocarvões estão presentes grupos funcionais, como ligações siloxano (Si-O-Si) e silanol (Si-OH), além de Si-H, -NH, C-H, C=O, C-O -OH e C-OH (AHMARUZZAMAN; GUPTA, 2011; LAKSHMI et al., 2009; MOBARAK et al., 2019; SHARMA et al., 2010; TABASSAM et al., 2022). Por exemplo, locais deficientes de elétrons podem promover fracas interações eletrostáticas com moléculas de corantes (LAKSHMI et al., 2009).

A sílica é o principal componente dos materiais derivados da queima da casca de arroz. Ela possui estrutura tetraédrica, onde grupos -OH da superfície podem se dividir de diferentes formas. Conforme a Figura 3, eles podem estar na sua forma livre, formando poros na partícula de sílica (a), em grupos siloxano  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$  (b), grupo silanol livre  $\equiv \text{SiOH}$  (c), silanóis associados  $= \text{Si}(\text{OH})_2$  (d) e silanóis vicinais ou germinal por meio de ligação de hidrogênio (e) (CARVALHO; LIMA; SOARES, 2014).

Figura 3. Estrutura da sílica e grupamentos presentes.



Fonte: (CARVALHO; LIMA; SOARES, 2014).

### 3.2.1 Cinzas da casca de arroz como adsorvente

A casca de arroz possui em sua composição 15% em massa de cinzas que resultam da

queima da casca em condições normais. Elas possuem alto teor de sílica (85 a 95%), elevada área superficial (70 a 100 m<sup>2</sup>/g), alta porosidade na escala de mesoporos e densidade entre 0,25 a 0,3 g/cm<sup>3</sup> (GANVIR; DAS, 2011; LAKSHMI et al., 2009). Assim, das 2,5 milhões de toneladas de casca geradas anualmente no país poderiam ser extraídas 379.000 toneladas de sílica para o mercado através do tratamento adequado (FERNANDES; SABINO; ROSSETTO, 2014; STOCHERO et al., 2017).

Como adsorventes, as cinzas da casca de arroz apresentaram eficiência na remoção de flúor, metais pesados, corantes, ácidos húricos, fenóis, amônia, surfactantes, pesticidas e fosfatos de meios aquosos (AHMARUZZAMAN; GUPTA, 2011; BAI et al., 2021; GANVIR; DAS, 2011; IMYIM; PRAPALIMRUNGSI, 2010; MOR; CHHODEN; RAVINDRA, 2016; NGUYEN et al., 2019; TAVLIEVA et al., 2013). Para a adsorção de corantes, muitos autores utilizam a casca de arroz como fonte de carbono ativado (CHEN et al., 2019; DING et al., 2014; NWORIE et al., 2019). Porém, as cinzas ricas em sílica também são empregados com eficiência (ADAM et al., 2013; MOBARAK et al., 2019; SHABAN et al., 2017; SHARMA et al., 2010).

Sharma et al. (2010) utilizaram a casca de arroz e suas cinzas para remoção de azul de metileno de meio aquoso obtendo maior eficiência de remoção com a utilização das cinzas em um processo espontâneo e endotérmico. O melhor ajuste aos dados de equilíbrio aconteceu com a isoterma de Langmuir, indicando uma adsorção em sítios homogêneos com formação de monocamada. Chandrasekhar e Pramada (2006) investigaram o efeito da temperatura de queima da casca sobre a capacidade de adsorção de azul de metileno e observaram melhor eficiência adsorptiva nas amostras produzidas em menores temperaturas, que geraram sílica amorfa e com maior área superficial. O melhor ajuste de isoterma de adsorção também aconteceu para Langmuir, sendo o modelo cinético que melhor descreveu o processo o de pseudo-segunda ordem, com a taxa de difusão intrapartícula como uma etapa determinante do processo (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006).

Apesar do número de trabalhos encontrados, nota-se em muitos uma relação superficial da propriedade adsorptiva com a estrutura dos adsorventes obtidos, focando-se mais nas análises de estudos de adsorção. Porém, esta relação estrutura-propriedade é importante para entender como o processo de adsorção ocorre.

### 3.2.2 *Biocarvão da casca de arroz como adsorvente*

Os biocarvões são produtos sólidos e ricos em carbono, produzidos pelo aquecimento da

biomassa, geralmente resíduos agrícolas e industriais, sob condições de ar limitado em um processo chamado pirólise.(HUANG et al., 2018; SHI et al., 2019). A evaporação da água e a liberação de componentes voláteis causam um aumento no teor de carbono fixo do produto (WEBER; QUICKER, 2018). Os constituintes lignocelulósicos da biomassa, hemicelulose, celulose e lignina sofrem decomposição entre 200 e 500 °C. A hemicelulose, com estrutura polimérica ramificada com cadeias laterais curtas, sofre pirólise entre 200 e 350°C; a celulose é termicamente estável devido a presença de cadeias semi-cristalinas e se decompõe entre 305 e 375°C, enquanto a lignina possui grupos fenólicos que se decompõem entre 250 e 500°C (S; P, 2019).

O biocarvão pode possuir grupos funcionais de superfície contendo oxigênio, que pode estar relacionado aos seguintes grupos químicos: carbonil ( $-C=O$ ), hidroxila ( $-OH$ ) e carboxilato ( $-COO^-$ ), além de grupos aromáticos e ligações de sílica, como é o caso da casca de arroz utilizada como biomassa (CHEN et al., 2019; TABASSAM et al., 2022; TAN et al., 2016). Além dos grupos funcionais, a sua alta área superficial também contribui para que esses materiais apresentem potencial para serem usados como sorventes renováveis e sustentáveis para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos da água (CHEN et al., 2019; RAMOLA et al., 2021; TAN et al., 2016).

Biocarvões obtidos a partir da casca de arroz foram estudados com eficiência para a adsorção de metais pesados, como cádmio, ferro e chumbo; amônia e corantes (HUANG et al., 2020; SEVERO et al., 2020; SHI et al., 2019; SOHAIMI et al., 2021; TABASSAM et al., 2022). Yan et al. (2021) investigaram a adsorção de azul de metileno e alaranjado de metila usando biocarvões obtidos a partir de diferentes resíduos (casca de arroz, serragem, bambu, palma e carvão ativado) obtendo os melhores resultados com a casca de arroz, que se ajustou melhor ao modelo pseudo-segunda ordem e às isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin (YAN et al., 2021). Severo et al. (2020), compararam a cinza e o biocarvão da casca de arroz para a remoção de ferro do solo, obtendo eficiências de remoção semelhantes para os dois, apesar das diferenças químicas e físicas dos materiais.

Conforme apresentado, há um número considerável de trabalhos e investigações recentes que demonstram o potencial tanto das cinzas como do biocarvão da casca de arroz como adsorventes. Nota-se que os mecanismos de adsorção desses dois materiais em diferentes meios podem ser diferentes devido às particularidades físico-químicas e estruturais de cada um. Porém, os estudos trazem esses materiais de forma individual e focam no estudo da aplicação

adsortiva, não sendo feitas investigações sistemáticas e comparativas dessa relação estrutura-propriedade.

### 3.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de interface, região formada no contato de fases de sistemas heterogêneos em que a energia livre de Gibbs de excesso é positiva. Processos favorecidos termodinamicamente e que são conseqüentemente espontâneos, são caracterizados por variações de energia livre de Gibbs negativa. Assim, como a interface tem um valor de energia em excesso comparado às fases que formam a interface, o processo de adsorção acontece nessa região para que o sistema consiga reduzir essa energia adicional devido à formação da interface.

As fases formando a interface podem estar nos diferentes estados da matéria (sólido, líquido ou gasoso), sendo que o contato entre cada um desses tipos resultará em diferentes comportamentos de interação físico-química (sólido-líquido, sólido-vapor ou vapor-líquido). Para o tratamento de efluentes por adsorção, por exemplo, há o contato entre uma fase líquida (contaminante + solvente) e outra fase sólida (adsorvente). A fase adsorvida é chamada de adsorvato, sendo o contaminante, nesse caso. O adsorvente é caracterizado pela presença de sítios de adsorção em sua superfície, com o qual o contaminante interage. Assim, ele funciona como um imobilizador do contaminante, permitindo que ele seja removido com maior facilidade do meio aquoso.

A interação entre o sítio e o contaminante pode ocorrer através da combinação de interações atrativas e repulsivas mediadas pela relação entre a distância intermolecular e a energia potencial. Espécies químicas separadas por grandes distâncias não interagem, tendo energia potencial de interação nula. À medida que elas se aproximam, os prótons de uma atraem os elétrons da outra e vice-versa, reduzindo a energia potencial e aumentando a estabilidade entálpica do par de espécies interagentes. Quando a distância de equilíbrio é atingida, há um valor mínimo de energia correspondente à energia de interação potencial entre as espécies químicas. A partir desse ponto, a redução da distância resultará em um aumento de energia potencial devido ao predomínio das repulsões eletrostáticas sobre as interações atrativas. Quanto maior for a energia potencial de interação, em módulo, maior será a intensidade de interação entre as espécies, necessitando maior energia para a separação delas. Esse valor pode ser utilizado para diferenciar ligações químicas de interações intermoleculares, sendo que as primeiras possuem maior energia associada. Geralmente, associa-se energias entre 200 e 900  $\text{kJ mol}^{-1}$  à primeira e valores inferiores a 40  $\text{kJ mol}^{-1}$ , à segunda.

As ligações químicas podem ser iônicas, moleculares ou covalentes, enquanto as interações intermoleculares são dependentes da polaridade e da presença de cargas nas espécies, sendo subdivididas em:

- Interações eletrostáticas: acontecem entre espécies iônicas, podendo ser de longo alcance, pois a energia potencial varia com o inverso do raio. Podem ser de repulsão ou atração.
- Dipolo permanente-dipolo permanente: acontece entre espécies neutras polares, que possuem momento de dipolo intrínseco à sua estrutura química.
- Ligação de hidrogênio: é um tipo específico de interação dipolo permanente-dipolo permanente em que há uma espécie contendo um átomo muito eletronegativo (flúor, oxigênio ou nitrogênio) ligado ao hidrogênio. Recebem o pré-fixo de ligação devido à sua alta energia de interação decorrente da elevada diferença de eletronegatividade.
- Dipolo induzido-dipolo induzido: acontece entre espécies apolares com distribuição simétrica da nuvem eletrônica. Quando elas são submetidas a um campo elétrico externo, acontece uma flutuação da carga elétrica, induzindo a formação de um dipolo. Essa indução pode acontecer por uma molécula que interage por dipolo-permanente, já que existe um campo elétrico estabelecido na mesma. Moléculas maiores possuem maior polarizabilidade devido a maior quantidade de elétrons que pode ser deformada.
- Empilhamento  $\pi$ - $\pi$ : envolve espécies aromáticas ricas em elétrons do tipo  $\pi$  decorrentes do emparelhamento de orbitais que podem estabelecer uma carga parcial na molécula. Os elétrons  $\pi$  são atraídos pela carga parcial positiva que se forma nas ligações  $\sigma$ . Elas podem ser até mais fortes que a ligação de hidrogênio.
- Interações hidrofóbicas: acontecem entre duas espécies químicas de polaridade distinta em relação a polaridade do meio solvente. Por exemplo, moléculas aromáticas em água tem interações  $\pi$ - $\pi$  favorecidas devido à desfavorável ligação com o solvente e para a redução da energia livre do sistema.

Além da adsorção ser favorecida pela formação de interações químicas favoráveis, que resulta em uma redução da energia livre de Gibbs do sistema, o aumento da área superficial específica e da porosidade podem se somar para melhorar a eficiência do adsorvente. Assim, há a possibilidade de utilização de uma menor massa de material adsorvente para materiais com

maiores áreas superficiais específicas.

A relação entre a quantidade de contaminante adsorvida e a massa de adsorvente utilizada pode ser calculada pela equação 1 (PHAN et al., 2022):

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

em que  $C_0$  e  $C_e$  são a concentração inicial e de equilíbrio do adsorvato na solução contaminante, respectivamente,  $m$  é a massa do adsorvente e  $V$  o volume da solução.

A transferência de fase do contaminante entre a fase fluida e a interface acontece até que os potenciais químicos (ou eletroquímicos) do componente na interface (solução/adsorvente) e na fase fluida se igualem. Nessa situação, atinge-se o estado de equilíbrio da adsorção.

### 3.2.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção permitem a correlação de dados de equilíbrio do sistema com equações teóricas e empíricas que, aliadas à física e à estatística, permitem dar sentido físico aos parâmetros de diferentes modelos e estabelecer expressões analíticas que caracterizam o processo de adsorção (YAHIA et al., 2017). Elas são obtidas a partir da variação das concentrações iniciais da solução de contaminante em contato com uma quantidade fixa de adsorvente que culminarão em diferentes concentrações de equilíbrio, sob temperatura e tempo constantes.

A capacidade de adsorção em cada condição inicial pode ser plotada em função da concentração de equilíbrio, originando diversas formas de curva que dependerão do grau e do mecanismo de adsorção, dos tipos de interações envolvidas nos sistemas e da natureza do adsorvente. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram inicialmente desenvolvidos para aplicação em sistemas sólido-gás, mas podem ser estendidos para interações sólido-líquido e são utilizados como base de desenvolvimento para outros modelos, como o de SIPS.

O modelo de Langmuir considera que o adsorvente possui sítios homogêneos, ou seja, com a mesma variação de entalpia de adsorção e há a formação de uma monocamada adsorvida nessa superfície até sua saturação (DE CASTRO et al., 2022). A formação de uma monocamada acontece devido às interações adsorvato-adsorvato pouco intensas, enquanto as interações adsorvente-adsorvato são mais favorecidas. A equação representativa desse sistema é expressa

como (LOC et al., 2022):

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (2)$$

onde  $q_e$  é a quantidade de contaminante adsorvido por unidade de adsorvente (mg/g),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>) e  $K_L$  e  $q_{m\acute{a}x}$  são os coeficientes de Langmuir, que indicam o equilíbrio adsorvato-adsorvente e capacidade de adsorção da monocamada, respectivamente.

A equação empírica de Freundlich se aplica a materiais com sítios de adsorção heterogêneos e com formação de multicamadas pela interação adsorbato-adsorbato em moléculas já adsorvidas na superfície do adsorvente (DE CASTRO et al., 2022). A energia de ocupação dos sítios diminui exponencialmente com sua fração ocupada de forma que os sítios com maior energia são ocupados primeiramente. Ela é expressa como (LOC et al., 2022):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

em que  $K_F$  e  $n$  são as constantes de Freundlich, sendo  $K_F$  (mg/g) tomado como um indicador relativo da capacidade de adsorção e  $1/n$  mostra a energia ou intensidade da adsorção. Valores maiores de  $n$  podem indicar processos com interações adsorvato-adsorvente mais intensas e vice-versa.

Já o modelo de SIPS, combina os dois anteriores, através da equação (HUANG; YU; LI, 2015):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_s C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + k_s C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (4)$$

onde  $k_s$  é a constante expressa em (L mg<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>,  $q_{m\acute{a}x}$  (g mg<sup>-1</sup>) é a capacidade de adsorção máxima e  $n$  também é uma constante relacionada ao modelo de Freundlich.

### 3.2.2 Cinética de adsorção

Além do equilíbrio de adsorção, a cinética também é um importante aspecto para determinar a eficiência do adsorvente. Ela permite identificar o mecanismo de adsorção e as possíveis etapas de controle das taxas de adsorção, como reação química, controle de difusão e processos de transporte de massa (BULUT; ÖZACAR; ŞENGİL, 2008). Os modelos cinéticos incluem a equação pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de Elovich e de

difusão intrapartícula.

A equação do modelo de pseudoprimeira ordem é expressa como (DE CASTRO et al., 2022):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

Ela pode ser linearizada como (JIA et al., 2018):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e - k_1 t) \quad (6)$$

onde  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são as quantidades de adsorvato adsorvido em equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente,  $k_1$  ( $\text{s}^{-1}$ ) é a constante de taxa de adsorção desse modelo. As constantes  $q_e$  e  $k_1$  podem ser obtidas a partir da interseção e inclinação da reta no gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$ .

O modelo de pseudo-segunda ordem é expresso pela relação (DE CASTRO et al., 2022):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (7)$$

A equação pode ser linearizada por (JIA et al., 2018):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Nesse caso, as constantes  $q_e$  e  $k_2$  podem ser obtidas pela inclinação e interceptação da reta  $1/q_t$  x  $t$ .

O modelo de Elovich descreve o comportamento de adsorção química entre adsorvente e adsorvato. Ele pode ser expresso pela equação (PANDIARAJAN et al., 2018):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (9)$$

onde  $\alpha$  ( $\text{mg (g min)}^{-1}$ ) é a taxa de sorção inicial e  $\beta$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) constitui a extensão da cobertura superficial e energia de ativação no modo de interação entre adsorvato e adsorvente.

Quando a difusão é a etapa limitante da taxa de adsorção, esta pode ser calculada pela equação de difusão intrapartícula (DE CASTRO et al., 2022):

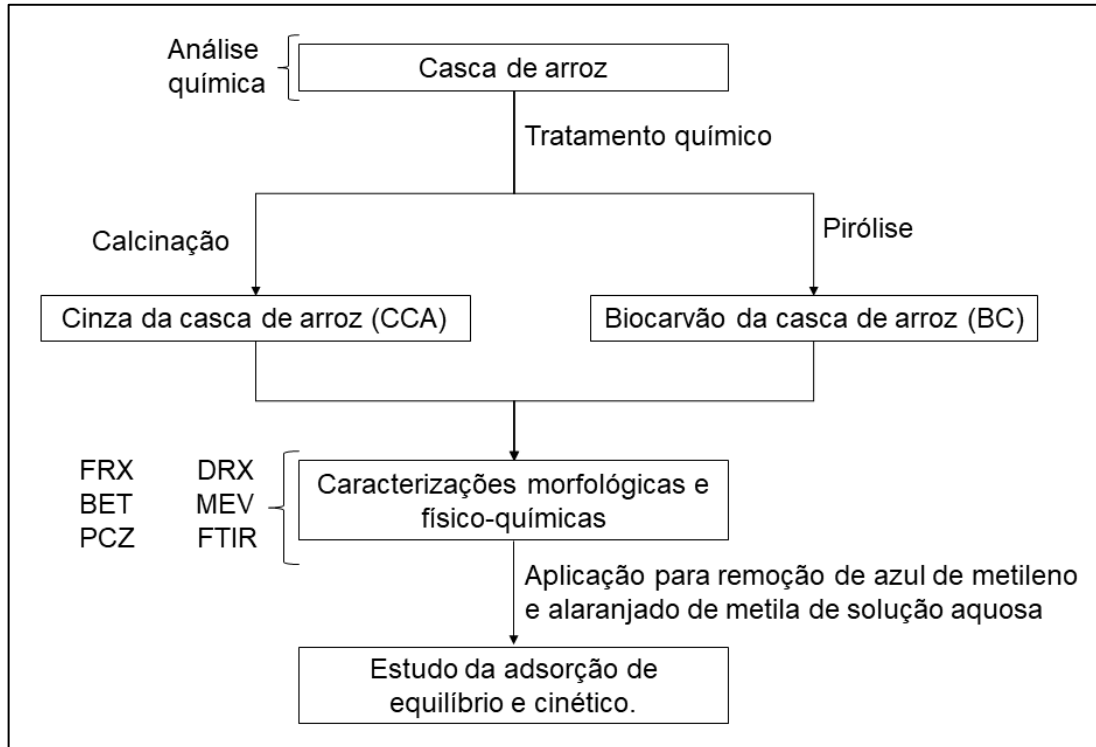
$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad (10)$$

onde  $k_i$  pode ser definido a partir da inclinação da reta  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  e  $C$ , o ponto de interseção.

#### 4. MATERIAL E MÉTODOS

As etapas desenvolvidas neste trabalho estão descritas de forma resumida na Figura 4.

Figura 4. Resumo das etapas desenvolvidas neste estudo.



Legenda: FRX- Fluorescência de Raio-X; FTIR- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier; DRX- Difração de Raio-X; MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura; PCZ- Ponto de Carga Zero.

Fonte: Autor (2022).

##### 4.1 Análise química da casca de arroz

A casca de arroz utilizada foi doada por um produtor da cidade de Lavras-MG. Foi realizada a sua caracterização química por meio da análise de extrativos totais, lignina e cinzas, conforme apresentado na Tabela 1 para as normas específicas. O teor de holocelulose foi calculado por diferença.

Tabela 1 – Normas utilizadas para ensaio de extrativos totais, cinzas e lignina.

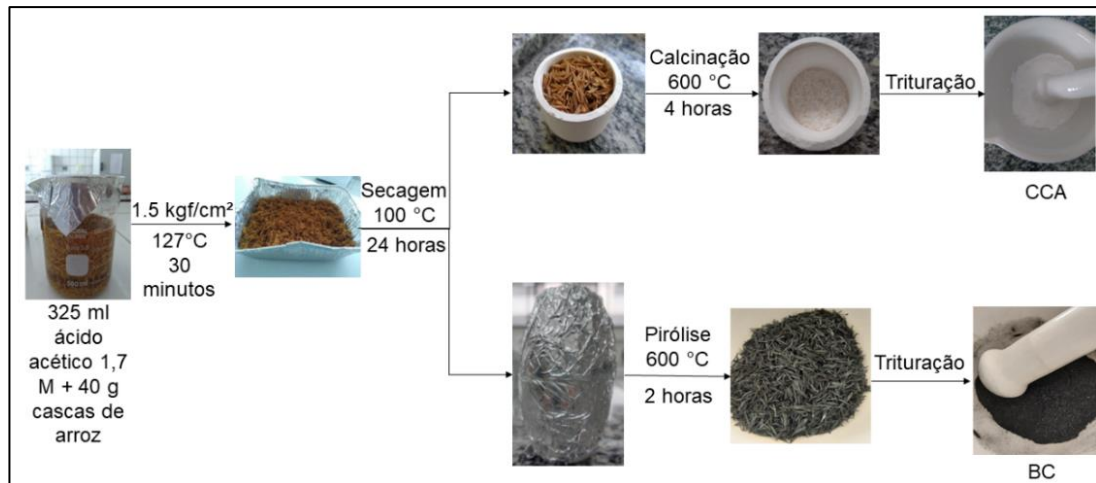
Constituintes	Normas
Cinzas	NBR 13999 (ABNT, 2017)
Extrativos totais	NBR 14853 (ABNT, 2010)
Lignina	NBR 7989 (ABNT, 2010)

Fonte: Autor (2022).

## 4.2 Obtenção das Cinzas e do biocarvão da casca de arroz

Para obtenção das cinzas e do biocarvão foram adaptados os procedimentos descritos por Fernandes, Sabino e Rossetto (2014) e Severo et al. (2020), respectivamente, esquematizados na Figura 5.

Figura 5. Processo de obtenção das cinzas (CCA) e do biocarvão (BC) da casca de arroz.



Legenda: CCA- cinza da casca de arroz; BC- biocarvão da casca de arroz.

Fonte: Autor (2022).

Foi realizado um pré-tratamento da casca com ácido acético para eliminação de impurezas. Para tal, foram inseridas 40 g de cascas de arroz em um béquer contendo 350 mL de solução de ácido acético 1,7 mol L<sup>-1</sup>. O conjunto foi levado para autoclave SOC. FABBE Ltda., modelo 104, à 1.5 kgf cm<sup>-2</sup> e 127°C por 30 minutos. Após o processo, a casca foi lavada com água destilada até pH neutro, seguindo para estufa à 100°C por 24 horas até completa secagem. As cascas secas foram colocadas em cadinhos de alumina, seguindo para calcinação em forno mufla à 600°C por 4 horas para obtenção das cinzas (CCA). Já para a obtenção do biocarvão (BC), cadinhos de alumina foram preenchidos, unidos e vedados com papel alumínio para limitar a presença de oxigênio. O conjunto também foi queimado em forno mufla a 600 °C por 2 horas. A taxa de aquecimento para ambas as pirólises foi de 20 °C min<sup>-1</sup>.

Ambas as amostras foram trituradas em almofariz de porcelana após a calcinação e passadas em uma peneira de 60 mesh para utilização nos experimentos de adsorção.

## 4.3 Caracterização das amostras adsorventes

### 4.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química semiquantitativa das amostras foi obtida por fluorescência de raios X. Essa análise foi realizada no equipamento SHIMADZU, modelo EDX-720, sob vácuo

e em termos elementar.

#### *4.3.2 Determinação de área superficial e volume de poros*

A área superficial foi determinada pelo método BET - Multipoint (Brunauer-Emmett-Teller) e a distribuição do tamanho de poros, calculada a partir do método BJH (Barrett, Joyner e Halenda). Os ensaios foram realizados em um equipamento da QUANTACHROME instruments, modelo NOVA 2200e. As amostras foram colocadas em um tubo de vidro sob vácuo durante 24 horas a 200°C, para tratamento térmico e foi utilizado como adsorbato o nitrogênio e um dewar para resfriamento das células de medida com um banho externo com nitrogênio líquido.

#### *4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier com reflexão atenuada (FTIR-ATR)*

Para análise dos grupos funcionais presentes em cada uma das amostras, foi realizada Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR) entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  em equipamento Bomem MB- mod. 100C26.

#### *4.3.4 Difração de Raios-X (DRX)*

A presença ou não de fases cristalinas nos adsorventes foi analisada por Difração de Raios X (DRX) em equipamento Shimadzu SSX-550. Os difratogramas foram obtidos seguindo os seguintes parâmetros: aceleração de elétrons de 40 kV, corrente elétrica de 30 mA, radiação de cobre, velocidade do goniômetro de 0,02° em 2 $\theta$  por passo, com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 10° a 80° em 2 $\theta$ .

#### *4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS)*

Para análise morfológica e química superficial foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva em equipamento LEO EVO 40 XVP com sistema EDS XFlash 6160-Bruker. As amostras foram preparadas pela deposição do material em um suporte revestido com alumínio e papel carbono e receberam banho de carbono.

#### *4.3.6 Ponto de Carga Zero (PCZ)*

O ponto de carga zero (PCZ), que indica o pH para o qual a superfície do adsorbente é eletricamente neutra, foi determinado pelo método da adição sólida (SINGH et al., 2015). Para

sua obtenção, o pH de uma solução de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi ajustado em diferentes valores (2, 4, 6, 8, 10 e 12) a partir da adição de soluções  $0,1 \text{ M}$  de NaOH (P.A., P.M. =  $40 \text{ g mol}^{-1}$ , Êxodo Científica) e HCl (37% P.A., P.M=  $36,46 \text{ g mol}^{-1}$ , Êxodo Científica). Foi adicionado 20 mL das soluções com pH ajustado a 20 mg de cada adsorvente. Os sistemas foram agitados manualmente de forma intermitente para garantir a homogeneidade. Após 24 horas, foi medido o pH final da solução para construir uma curva da variação do pH ( $\Delta\text{pH}$ ) em função do pH inicial. O valor de pH inicial onde a curva interceptar o eixo das abscissas ( $\Delta\text{pH}=0$ ) é definido como o PCZ. Os sistemas foram preparados em triplicata.

#### 4.4 Estudo da adsorção de corantes

A capacidade de adsorção dos materiais sintetizados foi avaliada na presença de corantes catiônicos e aniônicos, representados pelo Azul de metileno (P.M.=  $373,9 \text{ g mol}^{-1}$ ) e alaranjado de metila (P.M.=  $327,34 \text{ g mol}^{-1}$ ), respectivamente. Todos os estudos foram feitos em temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  e sob agitação de 120 rpm, avaliando-se a influência do pH, do tempo de adsorção e da concentração de corante. As soluções estoque foram preparadas à temperatura ambiente com concentração de  $1 \text{ g L}^{-1}$ . A partir delas, foram preparadas as concentrações desejadas dos corantes para cada ensaio.

A influência do pH sobre a adsorção foi medida pela adição de HCl ou NaOH  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  às soluções iniciais. Foram testados os valores de pH inicial de 2; 4; 7; 10 e 12, medindo-se a capacidade de adsorção em cada uma das condições para uma concentração inicial de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de corante (azul de metileno ou alaranjado de metila) em um volume de 20 mL e na presença de 20,0 mg de cada adsorvente. O pH com melhor eficiência de adsorção para cada corante foi utilizado para a realização dos ensaios de cinética e de equilíbrio. Os sistemas foram preparados em triplicata para melhor análise estatística.

A cinética de adsorção foi avaliada a partir dos modelos pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Para obtenção das curvas de quantidade adsorvida em função do tempo, a concentração da solução inicial das soluções de corante foi de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  em um volume de 20 mL e em contato com 20,0 mg de cada adsorvente. A quantidade adsorvida foi medida em intervalos de tempo entre 0 e 72 horas. Os sistemas foram preparados em duplicata para melhor resultado estatístico.

Para o estudo do equilíbrio de adsorção, experimentos similares foram realizados, mas utilizando concentrações iniciais das soluções de corante variando de 0 a  $300 \text{ mg L}^{-1}$ . O tempo

de contato foi aquele necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção, obtido a partir do experimento de cinética. Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e SIPS foram utilizados para o ajuste e estudo dos parâmetros. Os sistemas foram preparados em duplicata para melhor resultado estatístico.

Para o cálculo da quantidade adsorvida ( $q_e$  ou  $q_t$ ), as concentrações de corante nas soluções aquosas foram determinadas por UV-Vis em equipamento SHIMADZU UV-3600 Plus utilizando-se  $\lambda = 648$  nm para o azul de metileno e  $\lambda = 468$  nm para o alaranjado de metila. A equação 14 foi utilizada para o cálculo de  $q_e$ , referente à quantidade adsorvida no equilíbrio e  $q_t$ , quantidade adsorvida no tempo  $t$ .

$$q_e \text{ ou } q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (14)$$

Para cada análise, a mistura final foi centrifugada a 400 rpm por 3 minutos previamente às leituras para remoção de sólidos suspensos que pudessem interferir na análise UV-Vis.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos adsorventes

#### 5.1.1 Análise química da casca de arroz

Os valores médios calculados para diferentes classes de compostos químicos da casca de arroz utilizada neste trabalho são descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise química da casca de arroz.

Resíduo	Extrativos	Lignina	Cinzas	Holocelulose
Lignocelulósico	% m/m			
Casca de Arroz	$5,90 \pm 0,77$	$38,15 \pm 0,38$	$17,27 \pm 0,15$	$38,68 \pm 1,30$

Fonte: Autor (2022).

Como pode ser observado, a casca de arroz apresenta teores próximos de lignina e holocelulose e um alto teor de cinzas, quando comparado a outras biomassas, como fibras de bambu e coco, que apresentaram teores de cinza de 1,6 e 0,6%, respectivamente (DOREZ et al., 2014). Esse alto teor de cinzas permite que a casca de arroz seja utilizada para outras aplicações após sua queima em condições de atmosfera ambiente, devido ao rendimento superior comparado a outras biomassas.

Lignina e celulose são moléculas orgânicas constituídas, principalmente, por carbono, enquanto as cinzas da casca de arroz são constituídas basicamente por sílica. Para a produção de biocarvões, muitos autores avaliam a composição elementar ou teor de carbono fixo das biomassas em uma base seca e livre de cinzas, trazendo apenas os valores de celulose, hemicelulose e lignina, que estão relacionados à presença de carbono no produto final (BINNAL et al., 2022; TSAI; LEE; CHANG, 2007; WEBER; QUICKER, 2018). Porém, a quantidade e tipo de compostos inorgânicos também é importante para determinar as aplicações da biomassa na produção desse tipo de material, especialmente para a casca de arroz devido ao seu alto teor de cinzas. Altos teores de cinzas na biomassa levam a um alto rendimento do biocarvão e contribui para que ele seja composto principalmente por elas (WEBER; QUICKER, 2018).

Quanto ao teor dos componentes orgânicos do resíduo, a análise de fibras naturais, como algodão, linho, cana-de-açúcar e bambu, levou à conclusão de que fibras com maior teor de lignina (21,7 e 30,7%) apresentaram maior rendimento do biocarvão, enquanto baixo teor de lignina (2,0 e 2,7%) e alto teor de celulose (80,0 e 89,7%), afetou o processo térmico, resultando na combustão incompleta das fibras (DOREZ et al., 2014). Portanto, os valores encontrados para a casca de arroz estão relacionados a um alto teor de lignina e baixo teor de celulose, o que

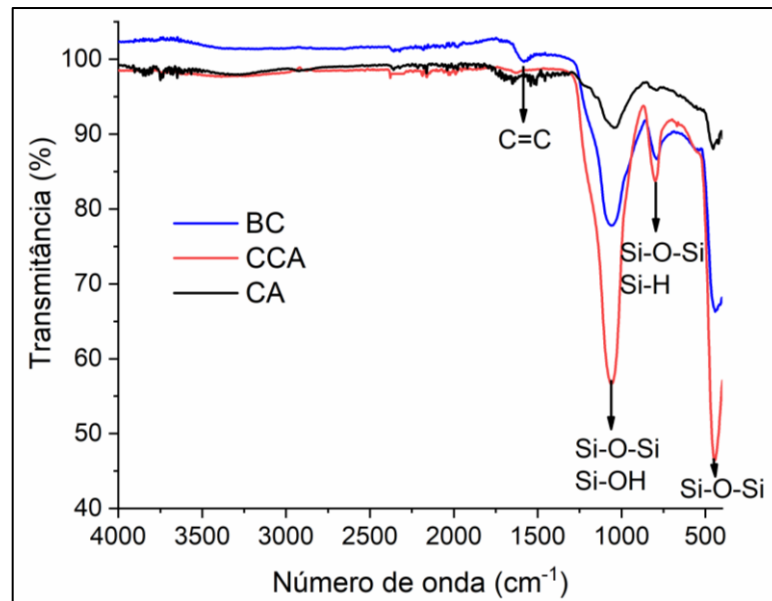
contribuiu para um alto rendimento do biocarvão. O rendimento gravimétrico obtido foi de 32,7%, que é superior ao máximo de 30% calculado para outras biomassas em temperaturas de pirólise entre 500 e 800 °C (WEBER; QUICKER, 2018).

A composição química de biomassas depende de vários fatores, como tipo de solo, clima, localização geográfica, dentre outras variáveis que fazem com que a composição química varie até dentro de uma mesma espécie (CHIRAYIL et al., 2014). Tsai, Lee e Chang (2007) obtiveram teores de matéria volátil e carbono fixo em casca de arroz de 81,93% e 11,7% de cinzas (TSAI; LEE; CHANG, 2007). Binnal et al. (2022) utilizaram uma casca de arroz com 43,2% de celulose, 30,65% de hemicelulose e 26,15% de lignina para produzir biocarvões a partir do pré-tratamento da casca com ácido fosfórico. Eles observaram que o pré-tratamento ácido aumentou o teor de carbono fixo e matéria volátil da casca, além de reduzir o teor de cinzas pela remoção parcial de lignina e minerais (BINNAL et al., 2022).

### 5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

A análise de FTIR-ATR foi realizada para a identificação de grupos funcionais presentes na superfície das amostras. Além disso, foi analisado o aparecimento ou a perda desses grupos com o processamento, através da comparação com o material de origem, a casca de arroz. Os espectros obtidos para as diferentes amostras são apresentados na Figura 6.

Figura 6. Espectros FTIR-ATR para a casca de arroz, cinza da casca de arroz e biocarvão.



Legenda: BC- biocarvão; CCA- cinza da casca de arroz; CA- casca de arroz.

Fonte: Autor (2022).

A posição das bandas referentes às amostras analisadas apresentou poucas variações. As bandas localizados em 447, 793 e 1061  $\text{cm}^{-1}$ , presentes na CCA e no BC, são atribuídos a ligações siloxano Si-O-Si, sendo o primeiro relacionado à flexão da ligação e os demais, ao alongamento (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006). O pico observado em 1061  $\text{cm}^{-1}$  também pode ser atribuído à ligação silanol (Si-OH) e em 793  $\text{cm}^{-1}$ , à ligação Si-H (SEVERO et al., 2020). A presença desses grupos polares carregáveis na superfície dos adsorventes pode gerar capacidade de troca catiônica aos materiais, favorecendo a adsorção de espécies carregadas (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006). Para a casca de arroz puderam ser observados leves pronunciamentos entre 1347 e 1742  $\text{cm}^{-1}$ , referente às ligações envolvendo carbono. A região em torno de 1700  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à vibração de alongamento de C=O, relacionado a carboxila, o que é reforçado pela presença de uma banda larga entre 3100 e 3400  $\text{cm}^{-1}$  referente à grupos -OH (QIAO et al., 2019). Os intervalos de pico observados entre 1400 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  são característicos de anel aromático (SHI et al., 2019).

Cabe destacar que os picos referentes às ligações envolvendo silício puderam ser observados em todos os materiais, porém, com diferentes intensidades, o que pode estar relacionado ao teor desses grupos presentes. A casca de arroz apresentou a menor intensidade para as bandas atribuídas àqueles grupos, o que comprova que a pirólise e calcinação para produção dos adsorventes favoreceu a decomposição dos grupos orgânicos com a manutenção de grupos contendo silício.

Os indicativos de grupos orgânicos presentes na casca de arroz não se manifestaram para a amostra CCA e para o biocarvão, se manteve um pico leve e amplo em 1577  $\text{cm}^{-1}$ , relacionado à ligação C=C, comum para biocarvões representando sua estrutura aromática (SHI et al., 2019). A pirólise do material promoveu a decomposição dos compostos orgânicos, assim como observado por outros autores (QIAO et al., 2019; SHI et al., 2019).

### 5.1.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de FRX foi realizada para verificação dos elementos presentes em ambas as amostras de cinza e biocarvão e o resultado está expresso na Tabela 3. Os resultados mostram a sílica como a principal componente em ambas as amostras, com uma baixa presença de impurezas de óxidos metálicos que também puderam ser observadas em outros trabalhos para esses materiais (BAKAR; YAHYA; GAN, 2016; HUBADILLAH et al., 2018; MORALES et al., 2021).

Tabela 3. Análise composicional obtida por FRX.

<b>Elemento</b>	<b>CCA</b>	<b>BC</b>
<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	97,3	98,8
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	1,6	
<b>K<sub>2</sub>O (%)</b>	< 1	< 1
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	< 1	< 1
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	< 1	< 1
<b>CaO (%)</b>		< 1

Fonte: Autor (2022).

Essa análise foi realizada de forma semiquantitativa e com detecção de elementos com número atômico maior do que 14, não sendo capaz de detectar a presença de carbono e o teor exato dos componentes. Mas, a composição de ambas as amostras não apresentou grandes variações de constituintes.

#### 5.1.4 Área superficial e volume de poros

Os resultados obtidos para área superficial, volume e tamanho médio de poros de CCA e BC pela análise BET são expressos na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados obtidos a partir da análise BET para área superficial e porosidade.

<b>Amostra</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro médio de poro (nm)</b>
<b>CCA</b>	157,2	0,258	1,814
<b>BC</b>	219,5	0,134	0,883

Legenda: CCA- cinza da casca de arroz; BC- biocarvão; S<sub>BET</sub>- área superficial BET.

Fonte: Autor (2022).

Ambas as amostras apresentaram elevada área superficial e de volume de poros, com valores superiores a maioria dos trabalhos encontrados na literatura, especialmente para o volume de poros (BINNAL et al., 2022; CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006; MUTHUKRISHNAN; GUPTA; KUA, 2019; SEVERO et al., 2020). Quanto ao tamanho médio dos poros, de acordo com a IUPAC, sólidos que contém diâmetros porosos com diâmetro maior do que 50 nm são chamados de macroporosos, entre 2 e 50 nm são mesoporosos e poros

menores que 2 nm, microporosos (NAIK; GHOSH, 2009). Portanto, os materiais adsorventes obtidos podem ser classificados como microporosos.

Variações importantes nos valores de área superficial e volume de poros para amostras de biocarvão e cinzas obtidos da casca de arroz dependem intensamente das condições de produção do material, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5. Relação de área superficial e volume de poros obtidos de trabalhos publicados para cinzas e biocarvões obtidos da casca de arroz.

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
<b>BC: 500 °C, 1 h, 17°C min<sup>-1</sup>, atm N<sub>2</sub></b>	5,345	0,009	(BINNAL et al., 2022)
<b>BC: pré- tratamento com ácido fosfórico, 500 °C, 1 h, 17°C min<sup>-1</sup>, atm N<sub>2</sub></b>	31,264	0,052	(BINNAL et al., 2022)
<b>BC: 600 °C, 15 °C min<sup>-1</sup>, 3 h, atm N<sub>2</sub></b>	377,717	0,032	(JIA et al., 2018)
<b>BC: 700 °C, 10 °C min<sup>-1</sup>, 2 h, atm N<sub>2</sub></b>	242,53	-	(HUANG et al., 2020)
<b>BC: 500 °C, 5°C min<sup>-1</sup>, 2 h</b>	101,29	0,0465	(CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006)
<b>CCA: 500 °C, 8 °C min<sup>-1</sup>, 2 h</b>	68,86	0,0179	(MUTHUKRISHNAN; GUPTA; KUA, 2019)
<b>BC: 500 °C, 60 °C min<sup>-1</sup>, 2 h</b>	9,00	0,0164	(MUTHUKRISHNAN; GUPTA; KUA, 2019)
<b>CCA: pré- tratamento com ácido acético, 600</b>	271		(FERNANDES; SABINO; ROSSETTO, 2014)

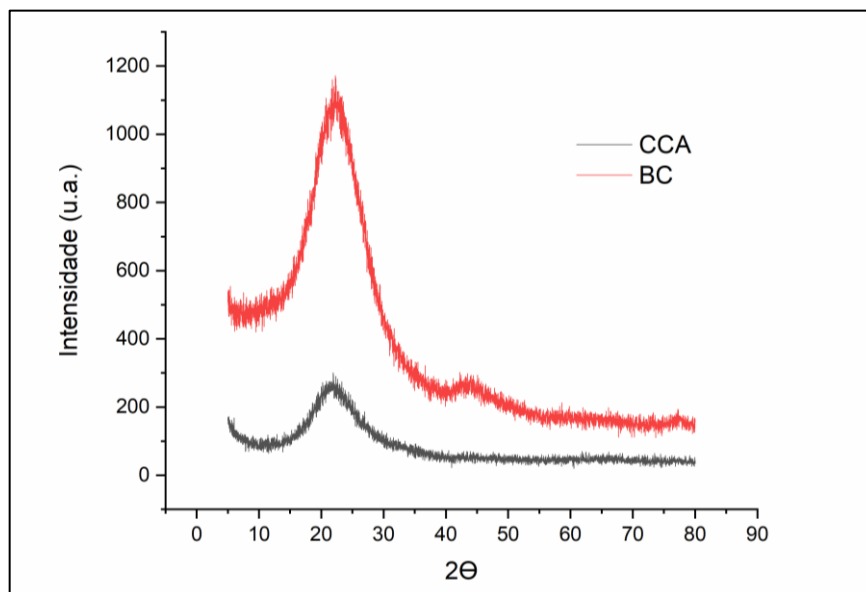
<b>°C, 2 h</b>		
<b>CCA: resíduo industrial</b>	9,2	(SEVERO et al., 2020)
<b>BC: 500 °C, 10 °C min<sup>-1</sup>, 1 h</b>		
<b>BC: 500 °C, 10 °C min<sup>-1</sup>, 1 h</b>	118,2	(SEVERO et al., 2020)
<b>BC: 700 °C, 10 °C min<sup>-1</sup>, 1 h</b>		
<b>BC: 700 °C, 10 °C min<sup>-1</sup>, 1 h</b>	193,149	(SHI et al., 2019)

Fonte: Autor (2022).

### 5.1.5 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 7 mostra os espectros DRX obtidos para as duas amostras analisadas. É possível verificar a presença de um halo amorfo entre  $2\theta=15^\circ$  e  $2\theta=31^\circ$ , com intensidade máxima em, aproximadamente,  $2\theta= 22^\circ$ , que está relacionado à sílica amorfa como observado por outros autores para materiais derivados da casca de arroz (BAKAR; YAHYA; GAN, 2016; COSTA; PARANHOS, 2018; HUBADILLAH et al., 2018). O biocarvão também apresentou um halo entre  $2\theta= 40$  e  $2\theta= 50^\circ$ , que está relacionado à presença de estrutura gráfica no material (NIEVA LOBOS et al., 2016). Esse resultado vai ao encontro à análise FTIR pela existência de ligações C=C apenas no biocarvão.

Figura 7. Espectro DRX para as amostras analisadas.



Legenda: CCA: Cinza da casca de arroz; BC: Biocarvão.

Fonte: Autor (2022).

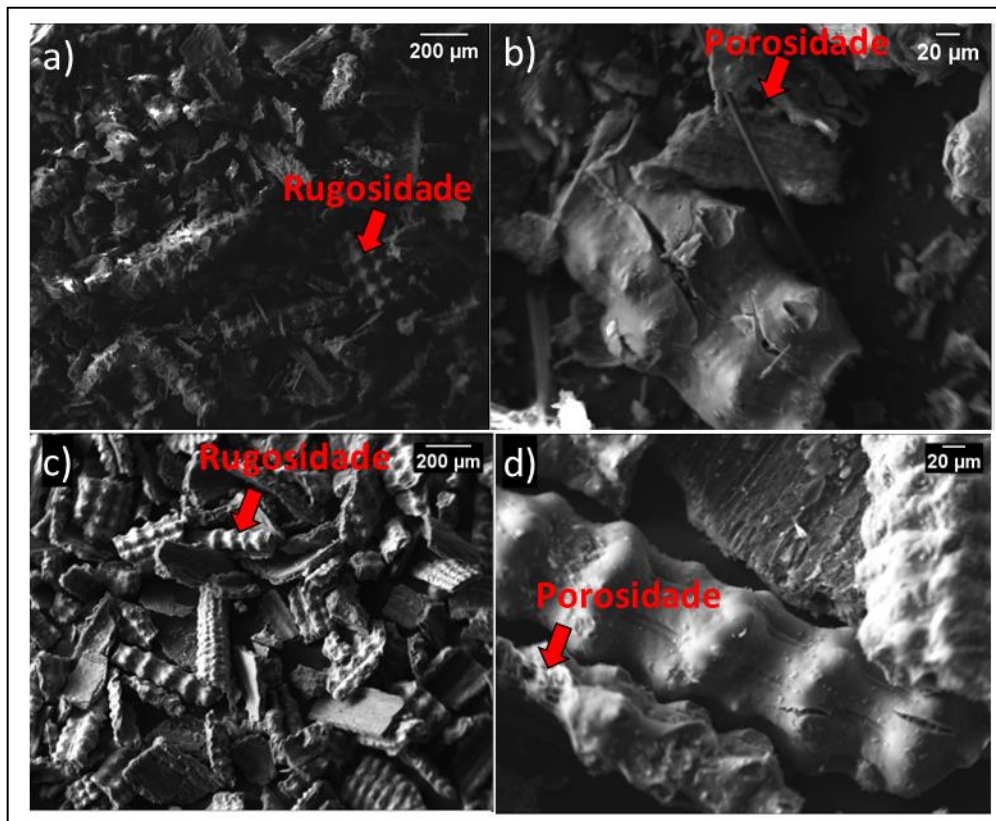
A estrutura amorfa possui maior reatividade, área superficial e porosidade do que a

crystalina, devido à sua alta energia livre de Gibbs, que contribuem para a adsorção. Outros autores investigaram o comportamento adsorptivo da cinza da casca de arroz queimada em diferentes temperaturas, em azul de metileno. Eles observaram que o material queimado entre 300 e 700 °C apresentava estrutura amorfa, assim como observado nesse trabalho para a queima a 600 °C, enquanto à 900 °C, a amostra cristalizava, com redução da área superficial e porosidade e perdia eficiência de adsorção (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006).

#### 5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura com Energia Dispersiva (MEV-EDS)

A Figura 8 mostra as imagens de MEV obtidas para as amostras analisadas, em diferentes magnificações (100x e 500x). Ambas as amostras apresentaram formas microscópicas semelhantes: são aciculares e com alta rugosidade, semelhante ao encontrado por outros autores para materiais derivados da casca de arroz (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006; YOU et al., 2021). O biocarvão apresentou uma distribuição de formatos mais regular e com mais estruturas rugosas, como ampliado na imagem 8d. Essas estruturas podem estar relacionadas a sua maior área superficial, mesmo apresentando menor volume de poros, comparado à cinza.

Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras de: a) e b) cinzas da casca de arroz; c) e d) biocarvão da casca de arroz. As imagens a) e c) possuem ampliação de 100 vezes e b) e d) de 500 vezes.

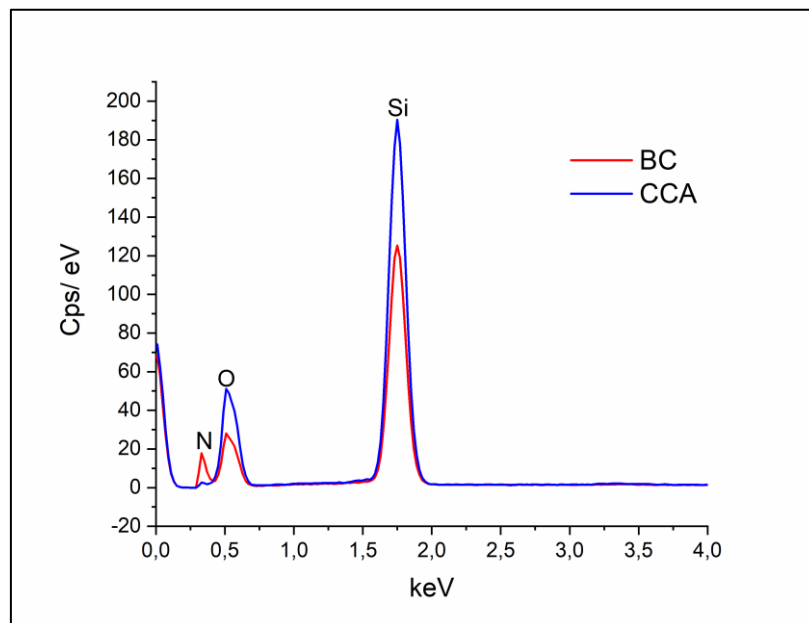


Fonte: autor (2022).

Pouca porosidade pode ser observada nas magnificações analisadas, podendo-se relacionar a porosidade encontrada na análise BET à presença de microporos abertos ou interconectados. Outros autores, que encontraram microestruturas semelhantes para materiais derivados da queima da casca de arroz, associaram as pequenas cavidades identificadas na superfície à presença de uma rede de poros interconectada, que foi identificada em maiores resoluções (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006). E, como resultado da análise BET, sabe-se que as amostras possuem porosidade na escala de microporos, que não podem ser visíveis a essa resolução.

A análise EDS acoplada ao MEV (Figura 9) permite a visualização da composição predominante de sílica em ambos os materiais, assim como apresentado na análise FRX. A CCA apresentou um pico mais intenso, da mesma maneira que o FTIR, para as ligações envolvendo esse elemento.

Figura 9. Espectros EDS obtidos para as amostras analisadas.



Fonte: Autor (2022).

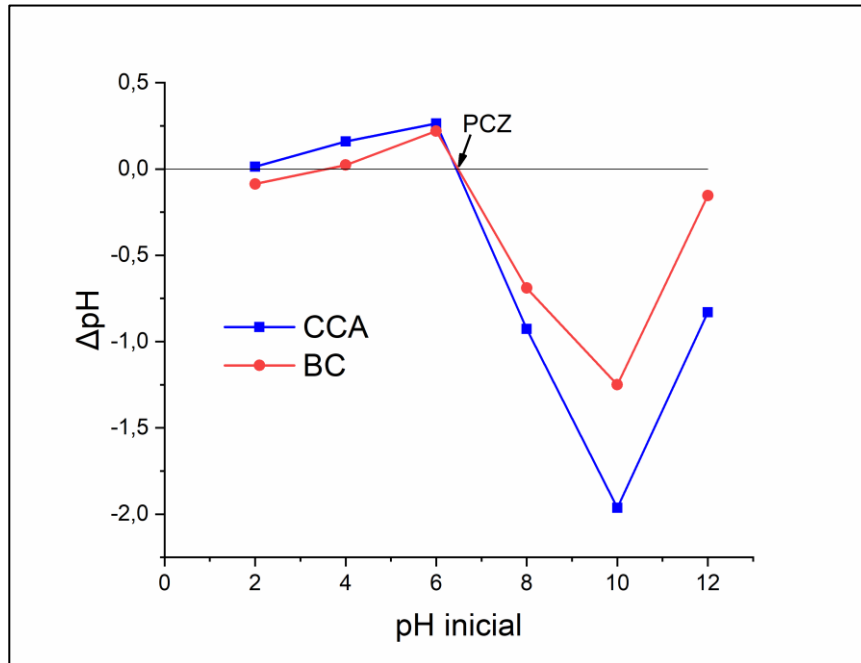
Assim, esses resultados corroboram para a maior presença de sílica na superfície da cinza da casca de arroz do que no biocarvão. A presença de carbono que também pôde ser observada no FTIR para o biocarvão não foi avaliada nessa análise devido à metodologia de ensaio, em que as amostras foram banhadas com carbono para a leitura.

#### 5.1.7 Ponto de Carga Zero (PCZ)

A análise de PCZ indica o valor de pH onde a superfície dos adsorventes se torna neutra.

O ponto onde a variação de pH é nula representa esse valor e pode ser observado na Figura 10.

Figura 10. Gráfico da variação de pH *versus* pH inicial para identificação do PCZ das amostras analisadas.



Fonte: Autor (2022).

Ambas as amostras apresentaram valores próximos para o PCZ, sendo de 6,58 para o BC e 6,73 para a CCA. Os valores próximos de PCZ para os dois materiais se deve ao fato da sua semelhança química superficial, que pôde ser observada pelas análises de FTIR e FRX. Outros autores obtiveram valores de PCZ para a cinza da casca de arroz obtida diretamente de resíduo de queima industrial com valores entre 8,3 e 8,5 (NAIYA et al., 2009; SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006). Esse valor um pouco superior ao identificado neste trabalho pode ser devido à presença de impurezas, devido ao menor controle na queima do resíduo. Já para biocarvões obtidos da casca de arroz, foram identificados na literatura valores mais próximos, de 6,48 e 6,3 devido às suas condições de pirólise controlada (LOC et al., 2022; YANG et al., 2022).

Em valores de  $\text{pH} < \text{PCZ}$ , muitos autores citam a geração de cargas líquidas positivas na superfície dos adsorventes, criando uma interação eletrostática com corantes aniônicos, como o alaranjado de metila (MOBARAK et al., 2019; MOHAMMADI et al., 2011). Porém, no caso dos materiais derivados da casca de arroz, sua superfície é composta por grupos funcionais altamente negativos, como verificado no FTIR, que dificilmente sofrerão protonação para adquirir carga positiva. Assim, em  $\text{pH} < \text{PCZ}$  a superfície desses adsorventes, provavelmente, ficará neutra e não positivamente carregada. Já em  $\text{pH} > \text{PCZ}$ , a sua superfície

pode facilmente ficar negativamente carregada, devido à desprotonação, que gera oxigênios negativamente carregados, propiciando a interação com corantes catiônicos, como o azul de metileno (SHARMA et al., 2010; TABASSAM et al., 2022).

#### 5.1.8 Estrutura dos adsorventes e potencial capacidade adsortiva

A química de superfície relacionada à presença de grupos funcionais, área superficial e porosidade de um material possui estreita ligação com a performance de adsorção em relação a diferentes solutos. Para que esta aconteça, é preciso que interações químicas sejam favorecidas entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, em geral vinculado a elevados valores de área superficial específica e porosidade, que podem potencializar a adsorção. Os materiais obtidos e caracterizados neste trabalho (CCA e BC) apresentaram elevados valores para esses dois fatores, mas com importantes diferenças nos grupos superficiais.

SEVERO et al. (2020) investigaram o comportamento de adsorção de ferro utilizando cinzas e biocarvão da casca de arroz em soluções aquosas. As cinzas foram obtidas diretamente da queima industrial, enquanto o biocarvão foi pirolisado à 500 °C. As observações desses autores são resumidas na Tabela 9.

Tabela 9- Comparação das propriedades obtidas por SEVERO et al. (2020) e neste trabalho para biocarvão e cinza da casca de arroz.

<b>Característica analisada</b>	<b>SEVERO et al. (2020)</b>		<b>Este Trabalho</b>	
	BC	CCA	BC	CCA
<b>Estrutura cristalina</b>	Amorfa	Cristalina	Amorfa	Amorfa
<b>Grupos funcionais</b>	-OH, C-OH, Si-OH, Si-H, Si-O-Si	-OH, C-OH, Si-OH, Si-H, Si-O-Si	Si-OH, Si-H, Si-O-Si, C=C	Si-OH, Si-H, Si-O-Si
<b>Área superficial (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	118,2	9,3	219,5	157,2

Fonte: Autor (2022).

Como pode-se notar, a semelhança maior entre os materiais obtidos por Severo se deu pelos grupos funcionais de superfície, não sendo observadas grandes diferenças na adsorção de Fe<sup>2+</sup> entre os dois materiais, apesar da área superficial específica muito superior do BC. Comparado aos materiais obtidos neste trabalho, também houveram diferenças nas propriedades encontradas. A estrutura cristalina da cinza verificada pelos autores,

provavelmente, está relacionada a maior temperatura de queima da casca no processo industrial e tem como consequência a baixa área superficial citada. A presença de grupos C-OH nas amostras do trabalho citado pode estar relacionada às características da casca de arroz de partida, já que sua composição química varia de acordo com o clima, solo e localização geográfica (CHIRAYIL et al., 2014). Além disso, neste trabalho houve o pré-tratamento ácido da casca de arroz, que pode propiciar a degradação de grupos orgânicos, além da maior área superficial encontrada (AHMARUZZAMAN; GUPTA, 2011).

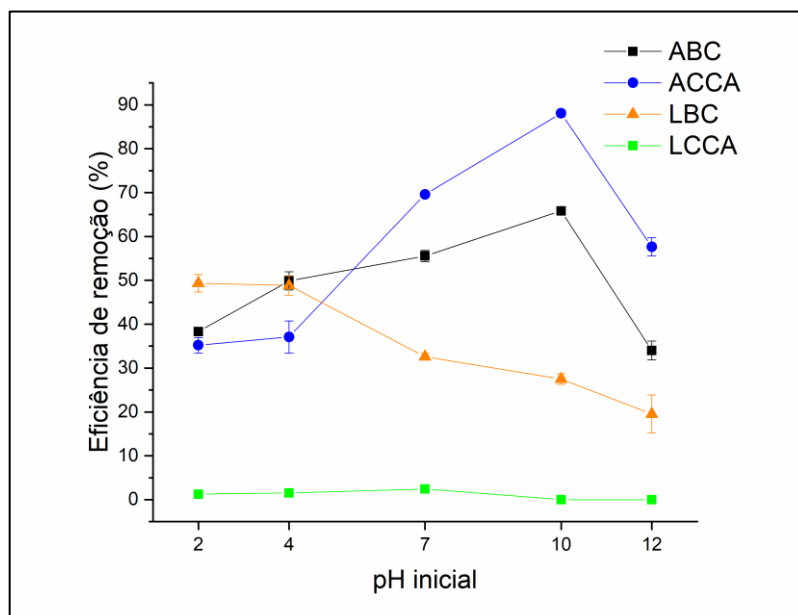
Como os corantes alvo deste trabalho possuem naturezas iônicas diferentes, associado ao fato de que os dois materiais produzidos (BC e CCA) apresentam elevada área superficial (diferente do trabalho de Severo, em que CCA apresentou área superficial reduzida), será possível verificar o impacto da natureza química da superfície em relação a adsorção dos contaminantes, permitindo compreender melhor quais as interações intermoleculares determinantes do processo.

## 5.2 Estudo da adsorção de corantes

### 5.2.1 Efeito do pH

O pH apresentou forte influência sobre a capacidade de adsorção dos materiais na presença dos dois tipos de corantes, como pode ser visto na Figura 11.

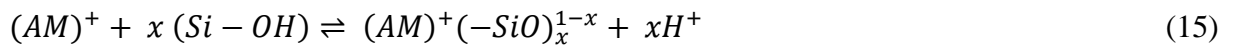
Figura 11. Influência do pH na eficiência de remoção dos diferentes sistemas analisados. Condições: 20,0 mg de adsorvente em 20,0 mL de soluções de corante 20,0 mg L<sup>-1</sup>; agitação de 120 rpm por 24 horas, 25°C.



Legenda: ABC- Biocarvão e azul de metileno; ACCA: Cinzas da casca de arroz e azul de metileno;

LBC: Biocarvão e alaranjado de metila; LCCA: Cinza da casca de arroz e alaranjado de metila.  
 Fonte: Autor (2022).

Para ambos os adsorventes, o corante azul de metileno foi adsorvido com maior eficiência em pH 10,00. Uma maior eficiência de remoção do azul de metileno em valores de pH mais altos também foi verificada por outros autores (TABASSAM et al., 2022). Nesta condição, valores de pH > PCZ deixam a superfície do adsorvente negativamente carregada, favorecendo a interação eletrostática com o corante positivamente carregado (AHMAD et al., 2020). Em pH 12,00, entretanto, a eficiência de remoção diminuiu de forma pronunciada, provavelmente devido à alta concentração de íons sódio advindos da adição de NaOH, que competem com o corante pelos sítios de adsorção. Já a baixa eficiência de remoção do corante azul de metileno em valores de pH mais baixos pode ser atribuída ao aumento na concentração de íons H<sup>+</sup>, que concorrem com os cátions do corante, como indicado pela equação 15,



em que (AM)<sup>+</sup> representa o corante catiônico azul de metileno e x, o número de prótons (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006). Na condição de baixo pH, o equilíbrio é deslocado para a esquerda devido a alta concentração hidrogeniônica, gerando dessorção do azul de metileno (TABASSAM et al., 2022). Porém, mesmo com alta concentração de íons H<sup>+</sup> na solução em baixos valores de pH, ainda há uma considerável remoção do corante (cerca de 40%). Isso pode ser justificado pela possibilidade da formação de ligações de hidrogênio entre o grupo amino na molécula do corante e os grupos hidroxila ligados à sílica na superfície do adsorvente.

Ao contrário do azul de metileno, o alaranjado de metila apresentou maior remoção em pHs 2,00 e 4,00 pelo BC, assim como observado por outros autores (MOBARAK et al., 2019; YAN et al., 2021). A natureza aniônica do alaranjado de metila em pH superior ao seu pKa (3,46) sugere que a adsorção poderia ser favorecida em pH < PCZ, em materiais que adquirem uma carga superficial positiva, atraindo o corante por forças eletrostáticas. Porém, como discutido anteriormente (seção 5.1.7), a superfície do BC provavelmente fica neutra em pH < PCZ devido à sua composição de grupos de sílica e outros grupos funcionais (identificados por FTIR), que não adquirem carga positiva por protonação. Assim, a adsorção do alaranjado de metila pode ser associada à formação de interações do tipo empilhamento π-π entre a estrutura aromática do corante e grupos aromáticos do biocarvão.

A cinza da casca de arroz foi mais eficiente para a remoção do azul de metileno em valores de pH mais altos, enquanto essa tendência foi invertida em pH 2,00 e 4,00. Apesar de a área superficial específica encontrada para o BC ser maior, o que poderia ser um fator de aumento na capacidade adsorptiva deste, o que os resultados indicam é uma alteração no balanço de interações intermoleculares determinando a adsorção com a mudança do pH. Para o alaranjado de metila, entretanto, nenhuma adsorção foi observada para a CCA em toda a faixa de pH investigada.

Apesar da semelhança na natureza química entre os grupos de superfície dos dois adsorventes, as bandas de FTIR indicaram que a CCA apresentou apenas grupos envolvendo átomos de silício. De fato, esses grupos funcionais favorecem a interação com o corante catiônico nos valores de pH mais alto (tanto para BC quanto CCA), mas repelem fortemente a carga negativa do corante aniônico. À medida que o pH diminuiu, a protonação dos grupos silicatos, como mencionado, pode ter levado à formação de ligações de hidrogênio com o azul de metileno, o que ainda manteve uma boa remoção nos valores mais baixos de pH. Entretanto, esperava-se que o alaranjado de metila também pudesse ser uma espécie aceptora de ligação de hidrogênio, o que não se refletiu na remoção deste corante para a CCA, indicando de fato que as interações que determinam a remoção deste corante pelo BC em valores mais baixos de pH são as interações entre os grupos aromáticos.

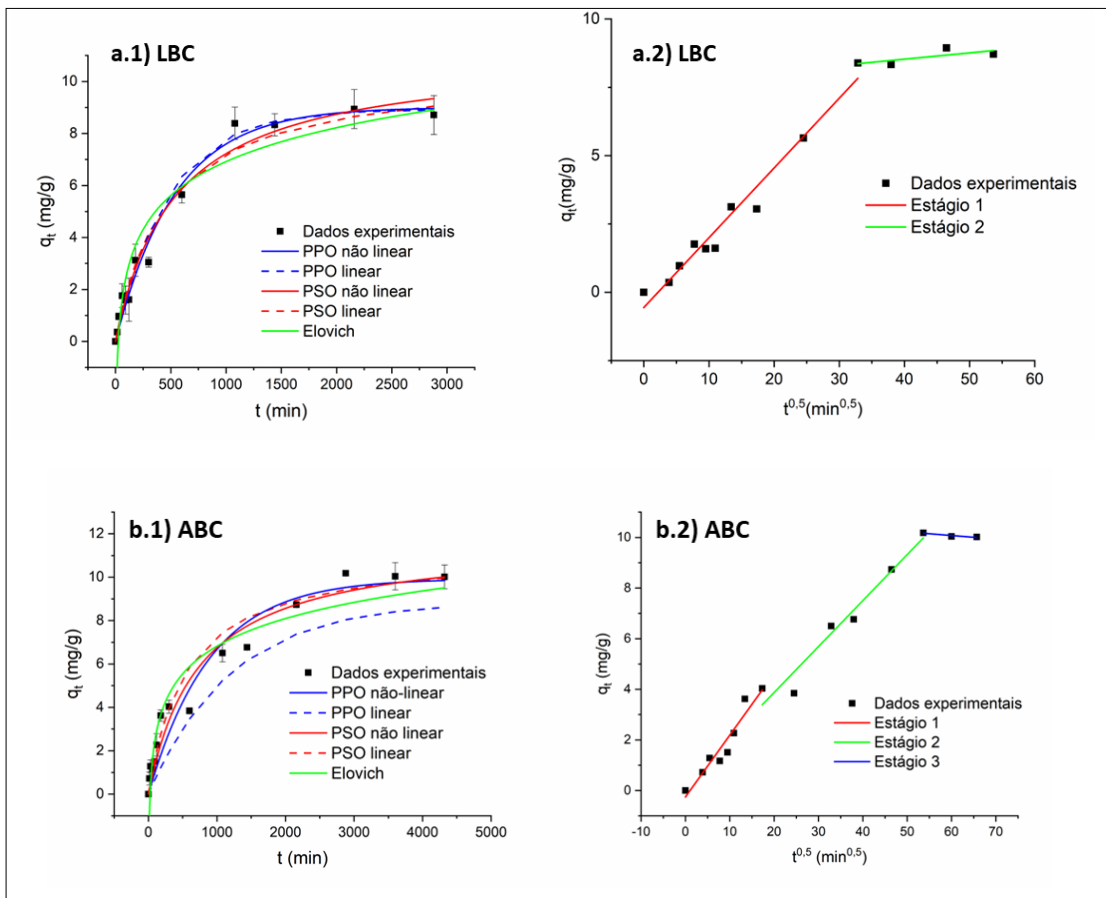
Alguns autores realizaram modificações superficiais nas cinzas da casca de arroz para aumentar a eficiência de adsorção do alaranjado de metila (PHAN et al., 2022; YUSMANIAR et al., 2020). PHAN et al. (2022) funcionalizaram cinzas da casca de arroz com amina, obtendo uma adsorção de 16,6 mg g<sup>-1</sup> de alaranjado de metila, com melhor eficiência em pH 6. Para isso, utilizaram uma maior massa de adsorvente (30,0 mg) e uma solução corante menos concentrada (10,0 mg L<sup>-1</sup>). Já YUSMANIAR et al. (2020) produziram um compósito de sílica e carvão ativado, a partir de cinza da casca de arroz para geração de sílica mesoporosa e de carvão ativado de casca de coco. Eles obtiveram uma eficiência de remoção de alaranjado de metila de 88,2%, também em pH 2,00, a partir do contato de 20,0 mg do adsorvente com uma concentração inferior de solução corante (2,00 mg L<sup>-1</sup>). Assim, este trabalho demonstra que, assim como a adição de outros elementos à cinza da casca de arroz, a variação no processo de tratamento térmico também pode promover a melhora da capacidade adsorptiva de corantes aniônicos pela preservação de grupos funcionais da casca de arroz e grafitação do material, mesmo em soluções mais concentradas (20,0 mgL<sup>-1</sup>).

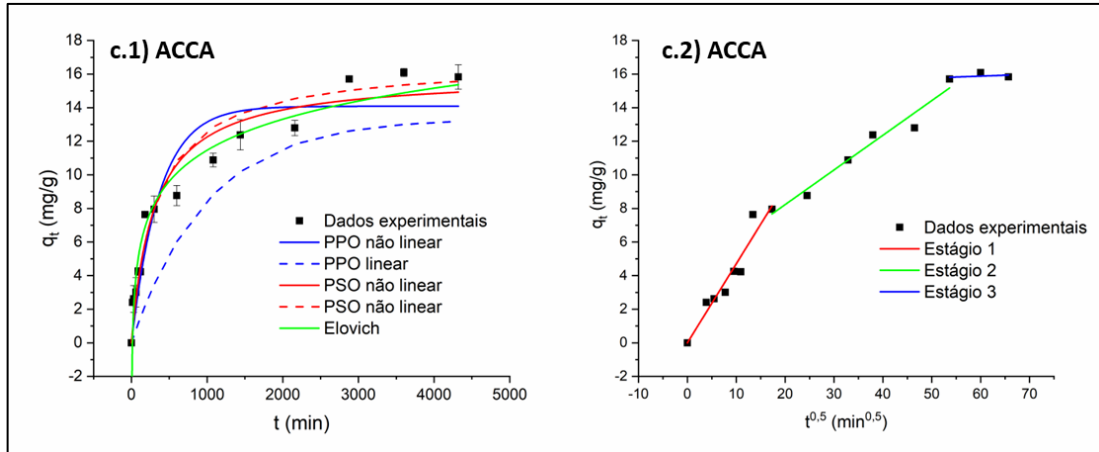
Em função dos resultados obtidos, os demais ensaios foram conduzidos nos valores de pH de melhor performance de adsorção para os cada corante.

### 5.2.2 Cinética de adsorção

A Figura 12 mostra os ajustes dos dados experimentais à diferentes modelos cinéticos e os valores obtidos para os parâmetros de cada um com os erros estatísticos associados são expressos na Tabela 6.

Figura 12- Dados experimentais de cinética de adsorção e seus ajustes aos diferentes modelos cinéticos analisados. Condições: 25 °C, 20,0 mg de adsorvente em 20,0 mL de solução corante 20,0 mg L<sup>-1</sup>, agitação de 120 rpm, pH 2 (LBC) e pH 10 (ABC e ACCA).





Legenda: a.1) e a.2) ajustes do sistema biocarbvão em alaranjado de metila; b.1) e b.2) ajuste do sistema biocarbvão em azul de metileno; c.1) e c.2) ajustes do sistema cinza da casca de arroz em azul de metileno. PPO- pseudoprimeira ordem; PSO- pseudo-segunda ordem.

Fonte: autor (2022).

Tabela 6 – Parâmetros de ajuste cinético à diferentes modelos.

Parâmetros	LBC	ABC	ACCA
$q_{e,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	8,71	10,01	16,10
<b>Pseudoprimeira ordem não linear</b>			
$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	9,00	9,93	14,08
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$1,85 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$2,70 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,981	0,939	0,899
ERRSQ	2,529	10,83	38,652
$\chi^2$	0,230	0,833	2,973
<b>Pseudoprimeira ordem linear</b>			
$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	8,93	8,86	13,37
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$2,07 \times 10^{-3}$	$8,28 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,949	0,963	0,894
ERRSQ	1104	1270	2739
<b>Pseudo-segunda ordem não linear</b>			
$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	11,07	11,72	15,97
$k_2$ (g (mg min) <sup>-1</sup> )	$1,70 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-4}$	$2,06 \times 10^{-4}$
$R^2$	0,976	0,957	0,948
ERRSQ	3,193	7,62	19,82
$\chi^2$	0,290	0,586	1,525
<b>Pseudo-segunda ordem linear</b>			
$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	10,47	11,23	16,75
$k_2$ (g (mg min) <sup>-1</sup> )	$2,11 \times 10^{-4}$	$1,62 \times 10^{-4}$	$1,82 \times 10^{-4}$
$R^2$	0,976	0,968	0,985
ERRSQ	754	775	1754
<b>Elovich</b>			
$\alpha$ (mg (g min) <sup>-1</sup> )	0,074	0,075	0,196
$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	0,531	0,544	0,375
$R^2$	0,922	0,925	0,958
ERRSQ	10,264	13,370	16,149
$\chi^2$	0,933	1,029	1,242
<b>Difusão intrapartícula</b>			

Estágio 1			
<b>K<sub>id1</sub> (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0,5</sup>)</b>	0,255	0,244	0,471
<b>C<sub>1</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	-0,557	-0,257	-0,005
<b>R<sup>2</sup></b>	0,963	0,913	0,920
<b>ERRSQ</b>	1,963	1,014	3,446
Estágio 2			
<b>K<sub>id2</sub> (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0,5</sup>)</b>	0,023	0,182	0,206
<b>C<sub>2</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	7,610	0,236	4,096
<b>R<sup>2</sup></b>	0,331	0,945	0,953
<b>ERRSQ</b>	0,108	1,396	1,522
Estágio 3			
<b>K<sub>id3</sub> (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0,5</sup>)</b>		-0,014	0,011
<b>C<sup>3</sup> (mg g<sup>-1</sup>)</b>		10,913	15,239
<b>R<sup>2</sup></b>		0,754	0,790
<b>ERRSQ</b>		0,002	0,070

Fonte: Autor (2022).

Todos os sistemas analisados apresentaram longos tempos de equilíbrio. O BC em contato com alaranjado de metila atingiu o equilíbrio após 18 horas de contato, enquanto para o azul de metileno na presença de BC e CCA, 48 horas foram necessárias. Outros autores observaram valores próximos de  $q_{e,exp}$  e tempo similar de equilíbrio para o alaranjado de metila em contato com biocarvão da casca de arroz pirolisado à 600 °C, mas tempos de equilíbrio mais curtos para o azul de metileno, podendo chegar a 8 horas (YAN et al., 2021). Essa diferença pode ter se dado devido à diferença na área superficial, porosidade e presença de grupos funcionais observados nos biocarvões obtidos neste trabalho e o citado, que apresentou valores de 973,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 0,419 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> para área superficial e porosidade, respectivamente, associados a um elevado teor de grupos carboxílicos. Outros trabalhos apresentam tempos de equilíbrio consideravelmente menores, em torno de 30 minutos, para estruturas derivadas da casca de arroz em contato com estes mesmos corantes (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006; SHARMA et al., 2010; TABASSAM et al., 2022; YUSMANIAR et al., 2020).

Analisando os valores tabelados e os gráficos (Figura 12 e Tabela 6) é possível observar diferentes comportamentos cinéticos para os dois corantes analisados. Além disso, também diferem os resultados obtidos pelos tratamentos utilizando regressão linear e não linear para os modelos de pseudoprimeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Para a adsorção de alaranjado de metila no BC, o modelo PPO não linear foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, comparando-se todos os erros estatísticos apresentados - menores valores de  $\chi^2$  (0,230) e ERRSQ (2,529) e maior R<sup>2</sup> (0,981). Além disso, pelo gráfico da Figura 12a.1 é possível observar que as curvas do modelo PPO, para os ajustes linear e não-linear, foram quase coincidentes. Os valores de  $q_{e,cal}$  pelos ajustes linear (8,93 mg g<sup>-1</sup>) e não linear (9,00 mg g<sup>-1</sup>)

desse modelo foram próximos, além de destoarem menos do valor de  $q_{e,exp}$  (8,71 mg g<sup>-1</sup>), comparado ao modelo PSO. Este, por sua vez, apesar de apresentar o mesmo R<sup>2</sup> para os ajustes linear e não-linear, obteve valores de  $q_{e,cal}$  discrepantes entre si (linear: 10,47 mg g<sup>-1</sup> e não linear: 11,07 mg g<sup>-1</sup>) e distantes do experimental. Esse resultado diverge do encontrado na literatura por outros autores para o biocarvão de casca de arroz modificado com quitosana removendo alaranjado de metila, onde o melhor ajuste se deu ao modelo PSO (LOC et al., 2022). Porém, eles investigaram um tempo máximo de 800 min, enquanto neste trabalho foi observado aumento na adsorção até tempos maiores e valor de R<sup>2</sup> ajustado superior: 0,981 para o modelo PPO desse trabalho e 0,930 para PSO do trabalho de Loc et al. (2022).

A adsorção do azul de metileno apresentou comportamento diferente do alaranjado de metila, adequando-se melhor ao modelo PSO do que ao PPO, para ambos os adsorventes investigados, comparando-se os erros dos ajustes linear e não linear. O modelo PPO linear e não linear apresentaram divergências nos valores de  $q_{e,cal}$ . Para o BC,  $q_{e,cal}$  pelo PPO (linear: 8,86 mg g<sup>-1</sup> e não linear: 9,93 mg g<sup>-1</sup>) foi mais próximo ao experimental (10,01 mg g<sup>-1</sup>), enquanto que o calculado pelo PSO (linear: 11,23 mg g<sup>-1</sup> e não linear: 11,72 mg g<sup>-1</sup>) foi superior. Apesar disso, os valores de R<sup>2</sup> foram superiores, associados a um menor ERRSQ e  $\chi^2$ . Já para a CCA,  $q_{e,cal}$  (linear: 16,75 mg g<sup>-1</sup> e não linear: 15,97 mg g<sup>-1</sup>) pelo PSO foi mais próximo ao experimental (16,10 mg g<sup>-1</sup>), para ambos os ajustes linear e não linear, além do valor de R<sup>2</sup> maior quando comparado ao PPO. O melhor ajuste da adsorção de azul de metileno em materiais derivados da casca de arroz ao modelo PSO vai ao encontro de outros trabalhos da literatura (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006; TABASSAM et al., 2022; YAN et al., 2021; YOU et al., 2021).

Realizando uma comparação entre os ajustes linear e não linear para os modelos PPO e PSO, é possível observar que o modelo de melhor ajuste em cada sistema foi o que apresentou maior coincidência (dentro de variações dos ajustes) entre as duas formas de cálculo. Para o sistema LBC, os parâmetros do modelo PPO linear e não linear foram próximos, assim como as curvas de ajuste obtidas, enquanto para os sistemas ABC e ACCA, essa proximidade se seu para o PSO. Assim, quando o modelo não linear não se ajustou bem aos pontos experimentais, o modelo linear apresentou maiores divergências.

O modelo PPO considera que a taxa de adsorção varia proporcionalmente com a concentração de sítios, enquanto o modelo PSO, considera a variação dessa taxa com a concentração de sítios ao quadrado. À medida que a concentração de sítios diminui, essa taxa também decresce, como pode ser visto nos gráficos pela menor inclinação das curvas para tempos mais longos de contato. O modelo de pseudoprimeira ordem tem sido avaliado em

muitos trabalhos como descritivos de processos de adsorção controlados por fisissorção (YAN et al., 2021). Como ele se ajustou melhor ao alaranjado de metila no biocarvão, esse resultado vai ao encontro da existência de interações  $\pi$ - $\pi$  entre os grupos superficiais C=C do adsorvente e as estruturas aromáticas do corante. Já o modelo de PSO geralmente é associado a adsorção por quimissorção, onde há mais moléculas de adsorvato ou sítios de adsorção envolvidos (YAN et al., 2021). Como a adsorção do azul de metileno provavelmente ocorre predominantemente devido às interações eletrostáticas dos grupos funcionais de sílica com a carga iônica do corante e aqueles estão presentes nos adsorventes, as reações químicas são favorecidas. Porém, essas atribuições de mecanismos de adsorção por fisissorção e quimissorção, a partir de apenas modelos cinéticos vêm sendo criticada na literatura (TRAN et al., 2017). Conclusões mais precisas só podem ser obtidas a partir da relação da adsorção com a caracterização físico-química do material adsorvente.

O modelo de Elovich apresentou melhor ajuste para a CCA e, pelos gráficos, é possível observar que ele aconteceu de forma mais similar aos dados experimentais nos tempos iniciais de contato, anteriores à saturação. Isso acontece, porque esse modelo se aplica melhor às condições distantes do equilíbrio de reação.

O tempo mais longo de equilíbrio de adsorção encontrado neste trabalho em relação a outros da literatura pode estar relacionado aos tamanhos dos poros do adsorvente e das moléculas de adsorvato. Há estudos de revisão que trazem que o tempo de equilíbrio de materiais porosos, como os analisados neste trabalho, realmente são superiores devido aos diferentes mecanismos de adsorção envolvidos no processo, podendo chegar a vários dias (TRAN et al., 2017). Porém, a maioria dos trabalhos, como citado, investigam pequenos intervalos de tempo, o que pode acarretar equívocos nas conclusões.

Se o tamanho dos poros do adsorvente for muito maior do que o tamanho molecular do adsorvato, o tempo de adsorção é muito curto, mas, se forem semelhantes em tamanho, o tempo de adsorção é relativamente longo (LI et al., 2020), especialmente devido aos processos de difusão intraporo. O modelo de difusão intrapartícula, que considera que ocorre difusão do adsorvato dentro dos poros do adsorvente, pode permitir identificar se este é o processo limitante na adsorção.

Neste modelo, valores de  $C=0$  indicam que não há transferência de massa pelo filme líquido e quanto maior  $K_d$ , maior a difusão do contaminante nos poros do material, ou seja, menos limitado é o processo por difusão intraporo (LOC et al., 2022; YAN et al., 2021). Sendo assim, apenas o estágio 1 da CCA em azul de metileno não apresentou difusão pelo filme líquido. Quanto à taxa de difusão, os valores de  $K_d$  são reduzidos a cada estágio devido ao

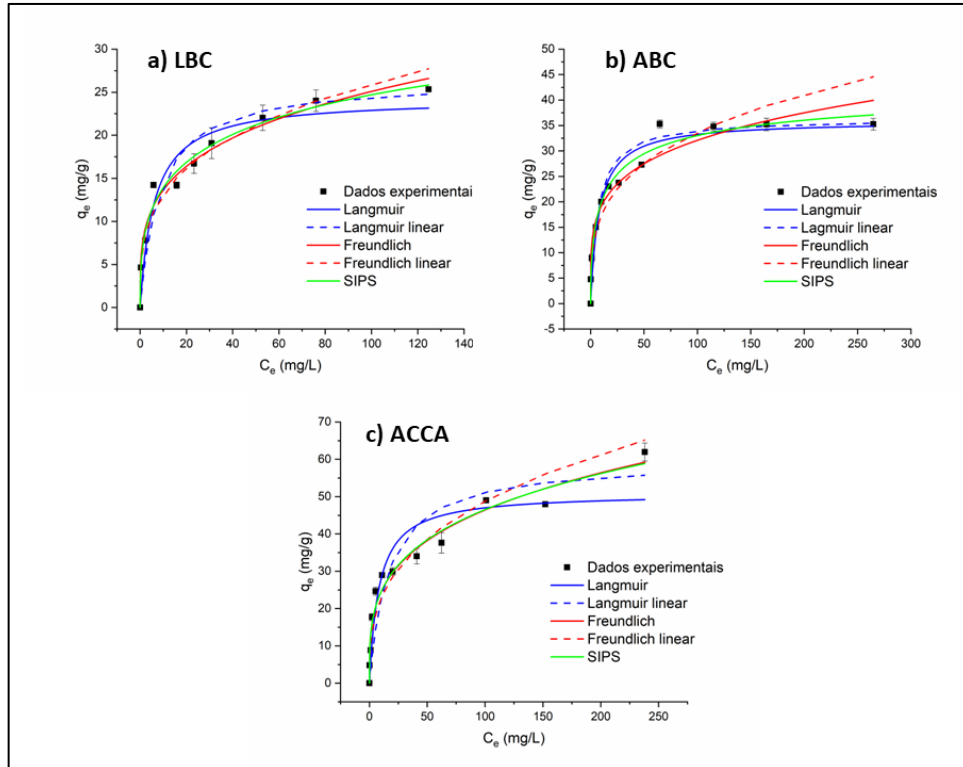
preenchimento progressivo dos poros, que limita a difusão nos estágios finais. Além disso, o azul de metileno apresentou maiores taxas de difusão na CCA do que no BC. Esse comportamento também pode ser explicado pela comparação dos tamanhos das moléculas de corante com o tamanho dos poros.

Os diâmetros de seção transversal molecular do azul de metileno e alaranjado de metila são 0,8 e 7 nm, respectivamente. Sendo assim, o primeiro é menor do que o tamanho médio de poros do BC (0,88 nm) e da CCA (1,81 nm), conseguindo se difundir por eles, mas em tempos longos devido à similaridade de tamanhos, como foi verificado na análise cinética. Além disso, devido aos maiores tamanhos de poros da CCA, que facilitam a difusão, o azul de metileno apresentou maiores taxas  $K_{id1}$  e  $K_{id2}$  do que o BC. Já o alaranjado de metila é consideravelmente maior do que os poros de ambos os adsorventes, logo, provavelmente não consegue adentrá-los, onde a difusão seria mais lenta. Isso justifica seu tempo mais curto de equilíbrio, o número menor de estágios e o baixo valor de  $R^2$  para o estágio 2. Isso reforça a teoria de que sua adsorção do alaranjado de metila aconteceu predominantemente por interações  $\pi$ - $\pi$  com grupos superficiais C=C do BC.

### 5.2.3 Isotermas de adsorção

Os modelos mais comuns avaliados na literatura para adsorção dos corantes investigados neste trabalho em estruturas de sílica são os de Langmuir e Freundlich, com variações de uso do cálculo linear e não linear (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006; LI et al., 2020; LOC et al., 2022; SHARMA et al., 2010; TABASSAM et al., 2022; YOU et al., 2021). Os valores dos parâmetros relacionados a esses modelos são trazidos na Tabela 7 e nos gráficos da Figura 13, comparando-se os ajustes linear e não-linear, juntamente com o modelo de SIPS não-linear, que traz uma combinação dos dois primeiros.

Figura 13. Gráficos de ajuste dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção a diferentes modelos de isotermas. Condições: 25 °C, 20,0 mg de adsorvente em 20,0 mL de solução corante com diferentes concentrações, agitação de 120 rpm por 24 horas para LBC e 48 horas para ABC e ACCA, pH 2,00 (LBC) e pH 10,00 (ABC e ACCA).



Legenda: a) ajustes do sistema biocarvão em alaranjado de metila; b) ajustes do sistema biocarvão em azul de metileno; c) ajustes do sistema cinza da casca de arroz em azul de metileno.

Fonte: autor (2022).

Tabela 7 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentos à modelos de isotermas para o equilíbrio de adsorção.

Parâmetros	LBC	ABC	ACCA
<b>Langmuir não linear</b>			
$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	24,28	35,91	50,91
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,16	0,12	0,12
$R^2$	0,922	0,948	0,884
ERRSQ	44,55	81,40	414,97
$\chi^2$	5,56	8,14	41,50
<b>Langmuir linear</b>			
$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	26,43	36,38	59,64
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,12	0,14	0,06
$R^2$	0,989	0,997	0,964
ERRSQ	50,58	87,90	528,62
<b>Freundlich não linear</b>			
$K_F$ [mg g <sup>-1</sup> (L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ]	7,40	11,40	12,74
$n$	3,77	4,45	3,56
$R^2$	0,976	0,946	0,969
ERRSQ	13,42	85,30	110,65
$\chi^2$	1,68	8,53	11,06

<b>Freundlich linear</b>			
<b>K<sub>F</sub> [mg g<sup>-1</sup> (L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>]</b>	6,68	8,93	10,51
<b>n</b>	3,39	3,47	3,00
<b>R<sup>2</sup></b>	0,968	0,960	0,944
<b>ERRSQ</b>	16,82	47,65	189,29
<b>SIPS</b>			
<b>K<sub>s</sub> [(L mg<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>]</b>	0,144	0,226	0,021
<b>n</b>	2,57	1,84	3,36
<b>q<sub>máx</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	53,19	45,03	602,60
<b>R<sup>2</sup></b>	0,978	0,976	0,966
<b>ERRSQ</b>	10,99	33,28	110,34
<b>χ<sup>2</sup></b>	1,57	3,70	12,26

Fonte: Autor (2022).

Comparando os ajustes linear e não linear, Langmuir não linear se ajustou melhor aos dados dos três sistemas analisando o ERRSQ, porém, apresentou maiores valores de R<sup>2</sup> no ajuste linear. Já para Freundlich, o ajuste não linear foi melhor tanto pelo menor valor ERRSQ como pelo maior R<sup>2</sup>, com exceção do sistema ABC. Este sistema foi o que apresentou melhor ajuste à Langmuir, comparando-se os valores de R<sup>2</sup> e com menores variações entre os parâmetros q<sub>máx</sub> e K<sub>L</sub> linear e não linear. Em comparação, para Freundlich, o sistema LBC apresentou menores valores de ERRSQ e maiores valores de R<sup>2</sup>, assim como valores de K<sub>F</sub> e n mais próximos entre os ajustes linear e não linear. Logo, os sistemas que apresentaram melhor ajuste a cada modelo possuem melhor aproximação entre os cálculos linear e não linear, assim como na cinética. Quando o modelo não se ajusta bem aos dados, há maiores discrepâncias entre os cálculos linear e não linear.

O modelo de Langmuir sugere que acontece adsorção homogênea do corante na superfície dos adsorventes. Comparando-se os ajustes não lineares, apenas para o azul de metileno em BC esse modelo apresentou um maior R<sup>2</sup>, com menores ERRSQ e χ<sup>2</sup>. Porém, esses valores também foram próximos aos obtidos por Freundlich não linear. Devido a isso, pode-se inferir que o modelo de Freundlich se ajustou bem aos três sistemas, sendo o maior valor de R<sup>2</sup> e menores ERRSQ e χ<sup>2</sup> para o alaranjado de metila no biocarvão. A constante, K<sub>F</sub>, apresentou valores crescentes na ordem LBC < ABC < ACCA, indicando uma melhor capacidade de adsorção do azul de metileno pelas cinzas, como visto pelos maiores valores de q<sub>e</sub> (YAN et al., 2021). Já os valores de 1/n entre 0 e 1 refletem uma adsorção favorável de todos os sistemas em baixas concentrações (MOBARAK et al., 2019). A heterogeneidade se torna mais prevalente à medida que 1/n se aproxima de 0 (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006). Os valores encontrados foram baixos, mas próximos entre si, não permitindo conclusões sobre diferenças na heterogeneidade dos sítios de adsorção do BC e da CCA.

Outros autores obtiveram melhor ajuste à isoterma de Langmuir para a adsorção de azul de metileno e alaranjado de metila em estruturas derivadas da casca de arroz, com valores de  $q_{\text{máx}}$  superiores aos obtidos nesse trabalho, variando de 31,63 mg g<sup>-1</sup> a 84,31 mg g<sup>-1</sup> para o alaranjado de metila e de 50,35 a 96,80 mg g<sup>-1</sup> para o azul de metileno (LI et al., 2020; LOC et al., 2022; MOBARAK et al., 2019; YOU et al., 2021). Já YAN et al. (2021) obtiveram melhor ajuste para a isoterma de Freundlich para o alaranjado de metila e à ambos, Langmuir e Freundlich, para o azul de metileno em um biocarvão da casca de arroz. Os valores de  $q_{\text{máx}}$  foram inferiores aos obtidos neste trabalho: 20,7 mg g<sup>-1</sup> para o alaranjado de metila e 24,03 mg g<sup>-1</sup> para o azul de metileno, enquanto este trabalho apresentou 24,28 mg g<sup>-1</sup> e 35,91 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

O modelo de Langmuir considera o processo de adsorção acontecendo em monocamadas homogêneas, enquanto Freundlich pressupõe superfícies heterogêneas e com formação de multicamadas (TABASSAM et al., 2022; YOU et al., 2021). Mesmo que o número de moléculas de corante adsorvidas na superfície não seja grande, a alta massa molecular garantiria uma capacidade substancial da monocamada e altos valores de  $K_L$  confirmam isso (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006). Pelos gráficos é possível observar melhor ajuste das curvas de Langmuir à baixas concentrações, enquanto Freundlich consegue se aproximar mais dos pontos de maior concentração. Então, devido ao bom ajuste de ambos os modelos e a essa observação, foi também investigado o modelo de SIPS, que é uma combinação dos dois primeiros.

Para o modelo de SIPS foi obtido um melhor ajuste dos dados, confirmando que o processo de adsorção combina os modelos de Langmuir e Freundlich (HUANG; YU; LI, 2015). HUANG, YU e LI (2015) obtiveram melhor ajuste a esse modelo para a adsorção do corante vermelho congo em microesferas porosas de hidróxido duplo lamelar Ni/Al. Para  $n=1$ , esse modelo se iguala novamente ao de Langmuir e o sistema ABC foi o que apresentou o menor valor de  $n$ . Isso vai ao encontro ao seu melhor ajuste à essa isoterma, como pode ser observado pelos erros e a similaridade das curvas de SIPS e Langmuir. Os maiores valores de  $n$  para os sistemas LBC e ACCA, indicam a formação de multicamadas pela melhor aproximação ao modelo de Freundlich, como pode ser observado pelas curvas quase coincidentes entre esse modelo e SIPS na Figura 13a) e 13c), especialmente para esta última. O baixo valor de  $K_s$  para o azul de metileno na CCA contribui para essa conclusão, já que valores de  $K_s$  próximos a 0 reduzem essa isoterma novamente a Freundlich. Isso sugere que a cinza da casca de arroz possui uma superfície mais heterogênea que o BC e com a formação de multicamadas no processo adsorptivo (DE CASTRO et al., 2022).

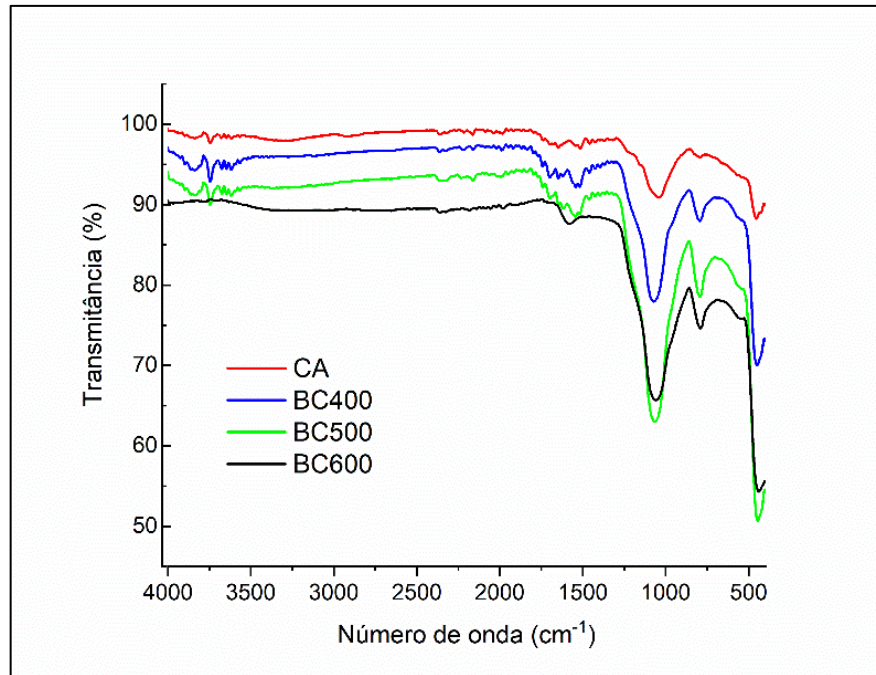
Os valores de  $q_{\text{máx}}$  obtidos por SIPS são superiores aos de Langmuir, especialmente para a cinza da casca de arroz. A curva de adsorção ABC apresenta uma tendência de atingir o equilíbrio, o que justifica valores de  $q_{\text{máx}}$  mais próximos entre os dois modelos, enquanto as demais apresentam tendência de crescimento que é acompanhada pelo modelo de SIPS, enquanto o de Langmuir se estabiliza. O modelo de SIPS prevê uma adsorção além dos dados experimentais quando os valores de  $q_e$  ainda não atingiram um valor constante (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013).

### 5.3 Avaliação da importância da química de superfície do BC sobre a adsorção

Os resultados para a diferença de comportamento de adsorção dos corantes em relação aos materiais obtidos sugerem que a adsorção foi favorecida por grupos funcionais superficiais presentes nos materiais. Apesar da similaridade química observada pela predominância de ligações de sílica em ambos, o BC conseguiu remover o corante aniônico alaranjado de metila, enquanto a CCA não apresentou nenhuma remoção, independente do pH utilizado. A principal diferença observada que justificasse essa diferença foi a presença de ligações duplas aromáticas no biocarvão através da pirólise em atmosfera controlada de  $O_2$ . Então, foi sugerido que esses grupos aromáticos interagiram por interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  com os benzenos presentes na estrutura do alaranjado de metila. Já para o corante catiônico, azul de metileno, a adsorção foi atribuída especialmente à interação iônica entre os grupos de sílica, que são facilmente desprotonados, com a carga positiva presente na estrutura do corante.

Para corroborar com as hipóteses levantadas, foi investigado o efeito da temperatura de pirólise sobre a natureza dos grupos funcionais de superfície e o efeito da alteração desses grupos sobre o processo de adsorção dos corantes. Espectros de FTIR em diferentes temperaturas de pirólise do biocarvão (Figura 14) e valores de quantidade adsorvida desses materiais para os dois corantes (Tabela 8) mostram esses efeitos.

Figura 14. Análise FTIR-ATR para a casca de arroz e o seu biocarvão pirolisado em diferentes temperaturas.



Legenda: CA- Casca de arroz; BC400- biocarvão pirolisado à 400 °C; BC500- biocarvão pirolisado à 500 °C; BC600- biocarvão pirolisado à 600 °C.

Fonte: Autor (2022).

Tabela 8 – Relação entre a temperatura de queima dos biocarvões e a quantidade adsorvida dos corantes analisados. Condições: 25 °C, 20 mg de adsorvente em 20 ml de solução corante 20 mg L<sup>-1</sup>, agitação de 120 rpm por 24 horas, pH 2 (LBC) e pH 10 (ABC e ACCA).

Temperatura de queima (°C)	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	
	ABC	LBC
400	6,52	4,10
500	14,60	11,20
600	17,27	14,22

Fonte: Autor, (2022).

É possível verificar que a adsorção de ambos os corantes foi favorecida pelo aumento da temperatura de pirólise dos biocarvões. Enquanto os espectros para os materiais obtidos a 400 e a 500 °C são semelhantes, a 600 °C os grupos orgânicos são quase todos decompostos, restando apenas características de ligação C=C de anéis aromáticos (1400 a 1600 cm<sup>-1</sup>), como já discutido. Em 400 e 500 °C, além de ligações duplas aromáticas, que podem favorecer a adsorção do corante aniônico, há também ligações polares carboxílicas, C=O (1700 cm<sup>-1</sup>), que podem repelir a molécula desse corante, assim como as ligações de sílica. Como a 600 °C esses grupos polares foram eliminados, a aproximação entre o corante alaranjado de metila e a superfície adsorvente é favorecida, assim como o empilhamento  $\pi$ - $\pi$ .

O comportamento de adsorção em relação aos biocarvões obtidos em diferentes

temperaturas de pirólise pode estar relacionado também ao favorecimento da adsorção devido à diferença na área superficial dos materiais, o que poderia ser melhor concluído a partir de futura análise BET. Esse fator pode ser especialmente relacionado ao aumento da adsorção dos corantes de 400 para 500 °C, mesmo os materiais apresentando grupos funcionais semelhantes. É verificado na literatura, que o aumento na temperatura de pirólise provoca aumento na área superficial de biocarvões da casca de arroz (HUANG et al., 2020; SHI et al., 2019). Porém, como visto que a cinza da casca de arroz, mesmo apresentando elevada área superficial e porosidade não removeu o corante aniônico, pode-se inferir que esses fatores só contribuem para a adsorção quando as interações químicas de superfície são favorecidas. Portanto, a presença de mais superfícies rugosas no BC evidenciadas no MEV, que geram maior área superficial, pode facilitar o contato das moléculas contendo anéis aromáticos do corante com o adsorvente, favorecendo o empilhamento  $\pi$ - $\pi$ .

Para o corante catiônico, azul de metileno, a adsorção pode ser relacionada às interações eletrostáticas da carga positiva presente na estrutura com os grupos polares de sílica da superfície dos adsorventes. Como o aumento na temperatura de pirólise propicia a formação dessas ligações, como pode ser observado pelas bandas mais intensas em 500 e 600°C, a quantidade adsorvida foi maior na temperatura de pirólise mais alta. Considerando que mesmo apresentando uma área superficial menor do que o biocarvão obtido a 600°C, a CCA possui maior volume e maior comprimento médio de poros, que podem facilitar a adsorção por difusão do corante e facilitar a interação com maior número de sítios de adsorção.

## 6. CONCLUSÃO

A casca de arroz foi utilizada para a produção de cinzas (CCA) e biocarvão (BC) com o objetivo de investigar a relação das propriedades de cada material a seu potencial adsorptivo de corantes aniônico e catiônico. Ambas as amostras apresentaram uma estrutura amorfa, composta predominantemente por sílica, com morfologias semelhantes (acicular e com alta rugosidade), PCZs semelhantes, alta área superficial e volume de poros. Porém, a pirólise da casca de arroz em atmosfera com controle de O<sub>2</sub> para a produção do biocarvão (BC) preservou a presença de grupos funcionais aromáticos (C=C) na sua estrutura que interagiram por empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , com a molécula de corante aniônico, alaranjado de metila.

A cinza da casca de arroz (CCA) possuiu apenas grupos de sílica, que são facilmente desprotonados, favorecendo a interação com a carga do corante catiônico, azul de metileno. Ao mesmo tempo, a ausência dos grupos orgânicos e alta carga negativa de superfície impediram a remoção do corante aniônico. A adsorção de alaranjado de metila foi favorecida em pH 2,00 e 4,00, enquanto para o azul de metileno, a maior eficiência foi em pH 10,00. Ambos os sistemas investigados apresentaram longos tempos de equilíbrio de 18 horas para o alaranjado de metila no biocarvão (LBC) e 48 horas para o azul de metileno no BC e na CCA (ABC e ACCA, respectivamente). Dentro dos modelos cinéticos, o sistema LBC se ajustou melhor ao pseudoprimeira ordem, relacionado ao processo de fisissorção das interações  $\pi$ - $\pi$ , enquanto os demais se ajustaram ao modelo pseudo-segunda ordem, relacionado à quimissorção das interações eletrostáticas. Além disso, a difusão intrapartícula foi favorecida para a molécula de azul de metileno, devido à relação do seu menor tamanho comparado aos poros dos adsorventes, especialmente para a CCA. Quanto ao equilíbrio de adsorção, todos os sistemas investigados se ajustaram melhor ao modelo de SIPS, porém, a adsorção do corante catiônico nas cinzas se aproxima mais de Freundlich, relacionando-a a uma superfície mais heterogênea e formação de multicamadas. Logo, apesar de serem obtidos do mesmo resíduo agroindustrial, a casca de arroz, as condições de queima do BC e da CCA influenciam na estrutura e propriedades do material final obtido, especialmente nos grupos funcionais e porosidade, resultando em diferentes mecanismos de adsorção.

## REFERÊNCIA

- ADAM, F. et al. Utilization of tin and titanium incorporated rice husk silica nanocomposite as photocatalyst and adsorbent for the removal of methylene blue in aqueous medium. **Applied Surface Science**, v. 264, p. 718–726, 2013.
- AHMAD, A. et al. Removal of methylene blue dye using rice husk, cow dung and sludge biochar: Characterization, application, and kinetic studies. **Bioresource Technology**, v. 306, p. 123202, 1 jun. 2020.
- AHMARUZZAMAN, M.; GUPTA, V. K. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 24, p. 13589–13613, 2011.
- BAI, W. et al. Rice husk-based adsorbents for removing ammonia: Kinetics, thermodynamics and adsorption mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105793, 2021.
- BAKAR, R. A.; YAHYA, R.; GAN, S. N. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 189–195, 2016.
- BALOO, L. et al. Adsorptive removal of methylene blue and acid orange 10 dyes from aqueous solutions using oil palm wastes-derived activated carbons. **Alexandria Engineering Journal**, v. 60, n. 6, p. 5611–5629, 1 dez. 2021.
- BINNAL, P. et al. Upgrading rice husk biochar characteristics through microwave-assisted phosphoric acid pretreatment followed by co-pyrolysis with LDPE. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 16, p. 1254–1273, 2022.
- BULUT, E.; ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 234–246, 1 nov. 2008.
- CARVALHO, N. B.; LIMA, Á. S.; SOARES, C. M. F. Uso de sílicas modificadas para imobilização de lipases. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 399–409, 2014.
- CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue-effect of ashing temperature. **Adsorption**, v. 12, n. 1, p. 27–43, 2006.
- CHEN, S. et al. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 62–74, 1 jul. 2019.
- CHIRAYIL et al. REVIEW OF RECENT RESEARCH IN NANO CELLULOSE PREPARATION FROM DIFFERENT LIGNOCELLULOSIC FIBERS. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 27, n. 1–2, p. 20–28, 2014.
- CHUN, J. et al. Synthesis of ordered mesoporous silica with various pore structures using high-purity silica extracted from rice husk. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 81, p. 135–143, 25 jan. 2020.
- CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira: Café. **Boletim da Safra 2021**, v. 8, n. Terceiro levantamento, p. 59, 2021.
- COSTA, J. A. S.; PARANHOS, C. M. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 688–697, 2018.

- DE CASTRO, A. E. et al. Influence of Methyl Groups in Triphenylmethane Dyes on Their Adsorption on Biochars from Coffee Husks. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 233, n. 6, 2022.
- DING, L. et al. Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 446, p. 1–7, 5 abr. 2014.
- DOREZ, G. et al. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 323–331, 1 maio 2014.
- F.S.NWORIE; AL., E. Removal of methylene blue from aqueous solution using activated rice husk biochar: adsorption isotherms, kinetics and error analysis. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 64, n. 1, p. 4365–4376, 2019.
- FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETTO, H. L. Método de extração de sílica da casca do arroz. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 160–163, 2014.
- GANVIR, V.; DAS, K. Removal of fluoride from drinking water using aluminum hydroxide coated rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 1287–1294, 2011.
- HUANG, F. et al. Qualitative and quantitative characterization of adsorption mechanisms for Cd<sup>2+</sup> by silicon-rich biochar. **Science of the Total Environment**, v. 731, p. 139163, 2020.
- HUANG, W.; YU, X.; LI, D. Adsorption removal of Congo red over flower-like porous microspheres derived from Ni/Al layered double hydroxide. **RSC Advances**, v. 5, n. 103, p. 84937–84946, 2015.
- HUANG, Z. et al. Effect of aging on surface chemistry of rice husk-derived biochar. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 37, n. 1, p. 410–417, 2018.
- HUBADILLAH, S. K. et al. Fabrication of low cost, green silica based ceramic hollow fibre membrane prepared from waste rice husk for water filtration application. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10498–10509, 2018.
- IMYIM, A.; PRAPALIMRUNGSI, E. Humic acids removal from water by aminopropyl functionalized rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 775–781, 2010.
- JIA, Y. et al. **Study of the effect of pyrolysis temperature on the Cd<sup>2+</sup> adsorption characteristics of biochar. Applied Sciences (Switzerland)**, 2018.
- LAKSHMI, U. R. et al. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 2, p. 710–720, 1 fev. 2009.
- LI, Y. et al. Single and Binary Dye Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange in Alcohol Aqueous Solution via Rice Husk Based Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 36, n. 6, p. 1272–1278, 2020.
- LOC, N. X. et al. Chitosan-Modified Biochar and Unmodified Biochar for Methyl Orange: Adsorption Characteristics and Mechanism Exploration. **Toxics**, v. 10, n. 9, 2022.
- MOBARAK, M. et al. Statistical physics modeling and interpretation of methyl orange adsorption on high-order mesoporous composite of MCM-48 silica with treated rice husk. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 678–687, 1 jul. 2019.

- MOHAMMADI, N. et al. Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material—kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 362, n. 2, p. 457–462, 15 out. 2011.
- MOR, S.; CHHODEN, K.; RAVINDRA, K. Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 673–680, 2016.
- MORALES, L. F. et al. Use of biochar from rice husk pyrolysis: assessment of reactivity in lime pastes. **Heliyon**, v. 7, n. 11, 2021.
- MUTHUKRISHNAN, S.; GUPTA, S.; KUA, H. W. Application of rice husk biochar and thermally treated low silica rice husk ash to improve physical properties of cement mortar. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 104, n. April, p. 102376, 2019.
- NAIK, B.; GHOSH, N. A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 3, n. 3, 2009.
- NAIYA, T. K. et al. The sorption of lead(II) ions on rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 1254–1264, 30 abr. 2009.
- NGUYEN, T. T. et al. Adsorptive removal of iron using SiO<sub>2</sub> nanoparticles extracted from rice husk ash. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 6210240, 2019.
- NIEVA LOBOS, M. L. et al. Biochar from pyrolysis of cellulose: An alternative catalyst support for the electro-oxidation of methanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 25, p. 10695–10706, 2016.
- OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 338–344, jun. 2013.
- PAIXÃO, R. M. et al. Discolouration of contaminated water with textile dye through a combined coagulation/flocculation and membrane separation process with different natural coagulants extracted from *Moringa oleifera* Lam. seeds. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 99, n. 9, p. 1976–1983, 2021.
- PANDIARAJAN, A. et al. OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: Adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 261, n. March, p. 329–341, 2018.
- PHAN, P. T. et al. A Novel Conjugate Mechanism for Enhancing the Adsorption Capacity of Amine-Functionalized Activated Rice Husk Ash for Simultaneous Removal of Organics and Anions in Wastewater: Experimental and Theoretical Explanations. **ACS Omega**, v. 7, n. 33, p. 28866–28874, 2022.
- PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468–1485, 2016.
- QIAO, Y. et al. Comparison of adsorption of biochar from agricultural wastes on methylene blue and Pb<sup>2+</sup>. **BioResources**, v. 14, n. 4, p. 9766–9780, 2019.
- RAMOLA, S. et al. Preparation and application of novel rice husk biochar–calcite composites for phosphate removal from aqueous medium. **Journal of Cleaner Production**, v. 299, p. 126802, 25 maio 2021.

- S, R.; P, B. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review. **Industrial Crops and Products**, v. 128, p. 405–423, 1 fev. 2019.
- SANTANA COSTA, J. A.; PARANHOS, C. M. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 688–697, 2018.
- SARKER, M. et al. Mesoporous metal-organic framework PCN-222(Fe): Promising adsorbent for removal of big anionic and cationic dyes from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, p. 252–259, 1 set. 2019.
- SEVERO, F. F. et al. Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 7, p. 1–9, 2020.
- SHABAN, M. et al. Photocatalytic removal of Congo red dye using MCM-48/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite synthesized based on silica gel extracted from rice husk ash; fabrication and application. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 189–199, 15 dez. 2017.
- SHARMA, P. et al. Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash. **Desalination**, v. 259, n. 1–3, p. 249–257, 15 set. 2010.
- SHI, J. et al. Removal of lead by rice husk biochars produced at different temperatures and implications for their environmental utilizations. **Chemosphere**, v. 235, p. 825–831, 2019.
- SIRAJUDHEEN, P. et al. Applications of chitin and chitosan based biomaterials for the adsorptive removal of textile dyes from water — A comprehensive review. **Carbohydrate Polymers**, v. 273, p. 118604, 1 dez. 2021.
- SOHAIMI, K. S. A. et al. Ammonium adsorption - Desorption using rice husk biochar. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 765, n. 1, p. 0–10, 2021.
- SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1–3, p. 257–267, 30 jun. 2006.
- STEVEN, S.; RESTIAWATY, E.; BINDAR, Y. Routes for energy and bio-silica production from rice husk: A comprehensive review and emerging prospect. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, n. June, p. 111329, 2021.
- STOCHERO, N. P. et al. Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash and steel fibres. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13875–13880, 2017.
- TABASSAM, N. et al. Facile synthesis of cinnamic acid sensitized rice husk biochar for removal of organic dyes from wastewaters: Batch experimental and theoretical studies. **Materials Chemistry and Physics**, v. 288, n. May, 2022.
- TAN, G. et al. Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 727–735, 1 jul. 2016.
- TAVAKOLIAN, M. et al. Dye Removal Using Hairy Nanocellulose: Experimental and Theoretical Investigations. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 4, p. 5040–5049, 2020.
- TAVLIEVA, M. P. et al. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 409, p. 112–122,

2013.

TONY, M. A. Central composite design optimization of Bismarck Dye oxidation from textile effluent with Fenton's reagent. **Applied Water Science**, v. 10, n. 5, p. 1–9, 2020.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 1 set. 2017.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 22–28, 1 jan. 2007.

WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, v. 217, p. 240–261, 1 abr. 2018.

YAHIA, M. BEN et al. Statistical studies of adsorption isotherms of iron nitrate and iron chloride on a thin layer of porphyrin. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 235–245, 1 dez. 2017.

YAN, X. et al. Adsorption of Anionic and Cationic Dyes on Different Biochars. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 95, n. 10, p. 2031–2041, 2021.

YANG, Y. et al. ZnO nanoparticles loaded rice husk biochar as an effective adsorbent for removing reactive red 24 from aqueous solution. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 150, p. 106960, 1 nov. 2022.

YOU, X. et al. Comparison of adsorption properties of a cellulose-rich modified rice husk for the removal of methylene blue and aluminum (III) from their aqueous solution. **Industrial Crops and Products**, v. 170, n. December 2020, p. 113687, 2021.

YUSMANIAR, Y. et al. Synthesis of mesopore silica composite from rice husk with activated carbon from coconut shell as absorbent methyl orange color adsorbent. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 830, n. 3, 2020.

ZHU, M. X. et al. Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 735–741, 19 nov. 2007.