

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
Escola de Engenharia  
Programa de pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Giovanni Souza Casella

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE ARSÊNIO DA ÁGUA  
UTILIZANDO DIFERENTES ADSORVENTES ALTERNATIVOS À BASE DE  
CASCA DE ARROZ**

Belo Horizonte  
2023

Giovanni Souza Casella

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE ARSÊNIO DA ÁGUA  
UTILIZANDO DIFERENTES ADSORVENTES ALTERNATIVOS À BASE DE  
CASCA DE ARROZ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Coutinho de Paula

Coorientadora: Profa. Dra. Lucilaine Valéria de Souza Santos

Belo Horizonte  
2023

C337a Casella, Giovanni Souza.  
Avaliação da eficiência de remoção de arsênio da água utilizando diferentes adsorventes alternativos à base de casca de arroz [recurso eletrônico] / Giovanni Souza Casella. – 2023.  
1 recurso online (127 f.: il., color.) : pdf.

Orientador: Eduardo Coutinho de Paula.  
Coorientadora: Lucilaine Valéria de Souza Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 108-127.  
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Adsorção - Teses. 4. Arsênio - Teses. 5. Água - Purificação - Teses. 6. Pirolise - Teses. 7. Adsorventes - Teses. I. Paula, Eduardo Coutinho de. II. Santos, Lucilaine Valéria de Souza. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
[ESCOLA DE ENGENHARIA]  
COLEGIADO DO CURSO DE GRADUAÇÃO / PÓS-GRADUAÇÃO EM [SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS  
HÍDRICOS]

### **FOLHA DE APROVAÇÃO**

"Avaliação da Eficiência de Remoção de Arsênio da Água Utilizando Diferentes Adsorventes Alternativos À Base de Casca de Arroz"

**GIOVANNI SOUZA CASELLA**

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Prof. Eduardo Coutinho de Paula

Profa Lucilaine Valéria de Souza Santos

Prof. Armindo Santos

Prof. Leandro Vinicius Alves Gurgel

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Profa. Priscilla Macedo Moura

Prof. Eduardo Coutinho de Paula

Belo Horizonte, 11 de maio de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Lucilaine Valéria de Souza Santos, Usuário Externo**, em 11/05/2023, às 16:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Vinícius Alves Gurgel, Usuário Externo**, em 11/05/2023, às 16:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Coutinho de Paula, Professor do Magistério Superior**, em 12/05/2023, às 08:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Armindo Santos, Usuário Externo**, em 22/05/2023, às 16:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2294211** e o código CRC **88C6B1F9**.

## **AGRADECIMENTOS**

À família, em especial, aos meus pais Maria Elizabete e Rogério e às minhas irmãs Giulliana e Isabelle. Obrigado pela paciência, pela companhia e amizade;

Ao professor Eduardo Coutinho de Paula por acreditar na minha pesquisa e ter aceitado o desafio de me orientar. Obrigado pela paciência, pelas discussões valiosas e pela amizade construída durante estes anos;

À professora Lucilaine Valéria de Souza Santos, pela contínua orientação ao longo de anos de convivência e amizade. Obrigado por ter me conduzido à vida acadêmica e por ser um grande colega de trabalho e de pesquisa;

Ao Professor Daniel Rezende, do DEQ, por ceder os equipamentos de pirolise utilizados durante a pesquisa;

À Professora Sônia Denise Ferreira Rocha, por ceder o espaço físico necessário para a realização do trabalho e por todas as discussões construtivas;

A todos meus amigos e demais familiares que acreditaram na realização deste trabalho;

Aos colegas do SMARH, assim como aos colegas do DEMIN, por toda vivência no dia a dia de nossas pesquisas;

Ao aluno de IC Gustavo, pela ajuda concedida e pela amizade construída;

À UFMG, em especial, ao PPG SMARH e todo o seu quadro de servidores, pela oportunidade maravilhosa de estudar em um local de excelência na qualidade e na propagação de conhecimentos;

À FAPEMIG, CNPq e, em especial, à CAPES pelo amparo concedido para o desenvolvimento da pesquisa;

E a todos aqueles que de alguma maneira fizeram parte desse capítulo da minha vida.

## RESUMO

Um dos grandes problemas do mundo moderno é a poluição de águas superficiais por micropoluentes, dentre eles o arsênio. Por conta dos diferentes efeitos adversos decorrentes da exposição a esse metaloide, a Organização Mundial da Saúde fixou a concentração máxima de 10 µg/L para água potável. Para se alcançar tal concentração, faz-se necessário introduzir tecnologias que removam de forma eficiente íons arsênio. A técnica de adsorção se apresenta como uma proposta relevante, principalmente ao considerar a simplicidade de operação, produção mínima de lodo e alta eficiência de remoção, mesmo para concentrações-traço de poluentes. Apesar disso, devido ao alto custo associado à aquisição e à regeneração dos materiais adsorventes, especialmente o carvão ativado, há o interesse pela produção de adsorventes alternativos. Esses adsorventes são comumente desenvolvidos a partir de resíduos industriais ou de fontes naturais, tendo a pirólise como principal etapa de produção. Porém, se por um lado, a pirólise pode auxiliar no aumento da capacidade adsorptiva do material, por outro, tende a aumentar o custo do processo, devido ao alto gasto energético da operação. Dessa forma, nos últimos anos, cresce o interesse no desenvolvimento e uso de pirólisadores que utilizem tecnologias menos intensas energeticamente, como a energia solar. Ainda nesse contexto, como um resíduo agrícola, destaca-se a casca de arroz. Essa camada protetora representa cerca de 23% da massa do grão. Na safra brasileira de 2021/2022, estima-se que houve produção de cerca de 11 milhões de toneladas de arroz, ou seja, produziu-se cerca de 2,5 milhões de toneladas de casca. Ao considerar o baixo valor agregado desse subproduto e sua disponibilidade, a casca de arroz apresenta-se como um material adsorvente em potencial. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção de arsênio V de três diferentes adsorventes alternativos: Casca de arroz *in natura* (RH), Carvão de casca de arroz por pirólise solar (RHSC) e Carvão da casca de arroz por pirólise convencional (RHC). Para isso, um método analítico colorimétrico quantitativo para arsênio foi validado. O Limite de Quantificação (LQ) e o Limite de Detecção (LD) foram determinados, sendo 10,41 µg/L e 3,44 µg/L, respectivamente. Os adsorventes alternativos produzidos foram amplamente caracterizados quanto aos seus grupos funcionais, carga de superfície, área superficial, composição e fase cristalina. Um planejamento experimental foi desenvolvido para os três adsorventes, tendo como variável dependente a capacidade adsorptiva, de forma a avaliar os sistemas adsorptivos. Todos os adsorventes avaliados apresentaram alta capacidade adsorptiva, com RH atingindo 444,3 µg/g, RHSC 464,0 µg/g e RHC 489,5 µg/g, valores estes maiores que do carvão ativado comercial, CABOT GAC 1240 da Norit®, assim demonstrando a eficiência desses materiais na remoção de arsênio. Além disso, os modelos matemáticos, gerados por cada planejamento experimental, apresentaram R<sup>2</sup> maior que 95%, ou seja, foram capazes de representar os sistemas adsorptivos estudados dentro dos limites do estudo. Finalmente, cada modelo matemático foi otimizado e validado, usando um Teste *T* para uma amostra. Por fim, o RHC foi selecionado para se determinar a cinética e isoterma de adsorção. Os dados experimentais desse carvão ajustaram-se melhor aos modelos de *pseudo*-segunda ordem e Temkin, para cinética e isoterma de adsorção, respectivamente.

Palavras-chave: adsorção; arsênio V; casca de arroz; tratamento de água; pirólise.

## ABSTRACT

One of the great problems of the modern world is surface water pollution by micropollutants, including arsenic. Due to the different adverse effects resulting from exposure to this metalloid, the World Health Organization has set a maximum concentration of 10  $\mu\text{g/L}$  for drinking water. To achieve such a concentration, it is necessary to introduce technologies that efficiently remove arsenic ions. The Adsorption technique is presented as a relevant proposal, especially when considering the simplicity of operation, minimal sludge production, and high removal efficiency even for trace concentrations of pollutants. Despite this, due to the high cost associated with the acquisition and regeneration of adsorbent materials, especially activated carbon, there is interest in the production of alternative adsorbents. These adsorbents are commonly developed from industrial waste or from natural sources, having pyrolysis as the main production step. However, if, on the one hand, pyrolysis can help increase the material adsorptive capacity, on the other hand, it tends to increase the cost of the process, due to the high energy expenditure of the operation. Thus, in recent years, interest has grown in developing and using pyrolyzers that use less energy-intensive technologies, such as solar energy. Still in this context, as an agricultural residue, rice husk stands out. This protective layer represents about 23% of the mass of the grain. In the Brazilian harvest of 2021/2022, it is estimated that around 11 million tons of rice were produced, that is, around 2.5 million tons of husk were produced. When considering this by-product's low added value and availability, rice husk is a potential adsorbent material. Thus, the present work aimed to evaluate the arsenic V adsorption capacity of three different alternative adsorbents: rice husk in natura (RH), rice husk charcoal by solar pyrolysis (RHSC), and rice husk charcoal by conventional pyrolysis (RHC). For this, a quantitative colorimetric analytical method for arsenic was validated. The Limit of Quantification (LQ) and the Limit of Detection (LD) were determined, being 10.41  $\mu\text{g/L}$  and 3.44  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The alternative adsorbents produced were widely characterized as to their functional groups, surface charge, surface area, composition, and crystalline phase. To evaluate the adsorptive systems, an experimental design was developed for the three adsorbents having the adsorptive capacity as the dependent variable. All adsorbents evaluated showed high adsorptive capacity, with RH reaching 444.3  $\mu\text{g/g}$ , RHSC 464.0  $\mu\text{g/g}$ , and RHC 489.5  $\mu\text{g/g}$ , values higher than commercial activated carbon, CABOT GAC 1240 by Norit®, thus demonstrating the efficiency of these materials in the removal of arsenic. In addition, the mathematical models, generated by each experimental design, presented  $R^2$  greater than 95%, that is, they were able to represent the adsorptive systems studied within the limits of the study. Finally, each mathematical model was optimized and validated using a one-sample t-test. Finally, RHC was selected to determine the adsorption kinetics and isotherm. The experimental data of this coal better fit the pseudo-second order and Temkin models, for adsorption kinetics and isotherm, respectively.

Keywords: adsorption; arsenic V; rice husk; water treatment; pyrolysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Diagrama de Pourbaix do Arsênio (1 atm e 25 °C) .....	21
Figura 02 – Contaminação por arsênio ao redor do mundo .....	24
Figura 03 – Etapas constituintes do processo de adsorção .....	29
Figura 04 – Típicas curvas de isoterma de adsorção .....	34
Figura 05 – Esquema de funcionamento de um reator de pirólise solar .....	41
Figura 06 – Estrutura do grão de arroz .....	42
Figura 07 – Secção longitudinal do grão (A) e da casca de arroz (B) .....	43
Figura 08 - Fluxograma da Metodologia.....	51
Figura 09 – Registro fotográfico do Pirolisador Convencional.....	53
Figura 10 – Registro fotográfico do Pirolisador Solar .....	53
Figura 11 - Carvão de Casca de Arroz após pirólise convencional .....	68
Figura 12 – Perfil de temperatura em diferentes pontos do pirolisador .....	69
Figura 13 – Perfil de temperatura durante pirólise solar.....	70
Figura 14 – Registro fotográfico da Casca de Arroz após os diferentes pré-tratamentos realizados.....	70
Figura 15 – Termograma de decomposição da Casca de Arroz <i>in natura</i> .....	72
Figura 16 – Termograma de decomposição do Carvão de Casca de Arroz da pirólise Solar.....	73
Figura 17 – Termograma de decomposição do Carvão Casca de Arroz da pirólise Convencional.....	74
Figura 18 – Espectros de FTIR dos materiais adsorventes.....	77
Figura 19 – Resultados PCZ .....	78
Figura 20 – Micrografia MEV da Casca de Arroz <i>in natura</i> .....	79
Figura 21 - Micrografia MEV do Carvão de casca de arroz por pirólise Solar .....	79
Figura 22 - Micrografia MEV do Carvão de casca de arroz por pirólise Convencional .....	80
Figura 23 – Difratoograma da Casca de arroz <i>in natura</i> .....	81
Figura 24 - Difratoograma do Carvão de casca de arroz por pirólise solar .....	81
Figura 25 - Difratoograma do Carvão de casca de arroz por pirólise convencion.....	82
Figura 26 – Curva de calibração de arsênio V (16/08/2022) .....	85
Figura 27 – Curva de calibração de arsênio V (17/08/2022) .....	86
Figura 28 – Curva de calibração de arsênio V (18/08/2022) .....	86

Figura 29 – Curva de Calibração Geral.....	87
Figura 30 – Teste de linearidade dos Resíduos .....	88
Figura 31 – Histograma dos Resíduos .....	88
Figura 32 – Teste de normalidade dos Resíduos.....	89
Figura 33 – Gráfico de efeitos principais para Capacidade Adsorptiva .....	97
Figura 34 – Gráfico de Pareto da Casca de arroz <i>in natura</i> .....	98
Figura 35 – Gráfico de Pareto do Carvão de casca de arroz por pirólise Solar .....	98
Figura 36 – Gráfico de Pareto do Carvão de casca de arroz por pirólise Convencional .....	99
Figura 37 – Cuvas de superfície da Casca de arroz <i>in natura</i> .....	103
Figura 38 - Cuvas de superfície do Carvão de casca de arroz por pirólise Solar....	105
Figura 39 - Cuvas de superfície do Carvão de casca de arroz por pirólise Convencional .....	107
Figura 40 – Otimização dos sistemas adsorptivos .....	109
Figura 41 – Capacidade adsorptiva do Carvão de casca de arroz por pirólise Convencional no tempo.....	113
Figura 42 – Análise visual dos modelos cinéticos de adsorção .....	114
Figura 43 – Análise etapa limitante da adsorção.....	114
Figura 44 – Isotermas do Carvão de casca de arroz por pirólise Convencional .....	116

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Características dos diferentes tipos de pirólise .....	39
Tabela 02 – Estudos realizados utilizando a casca de arroz como adsorvente de arsênio .....	46
Tabela 03 – Hipóteses avaliadas na regressão linear .....	62
Tabela 04 – Delimitação das fronteiras do planejamento experimental .....	62
Tabela 05 – Matriz experimental 2 <sup>4</sup> .....	64
Tabela 06 – Modelos cinéticos de adsorção .....	66
Tabela 07 - Modelos de isoterma de adsorção .....	67
Tabela 08 – Rendimento da produção de carvão de casca de arroz na pirólise convencional .....	68
Tabela 09 – Comparação da composição da casca de arroz.....	72
Tabela 10 – Comparação da composição dos carvões produzidos .....	74
Tabela 11 - Composição elementar semiquantitativa dos adsorventes .....	75
Tabela 12 – Análise de EDS da composição elementar dos adsorventes .....	76
Tabela 13 – Resultados Número de lodo .....	83
Tabela 14 – Coeficientes de variação intra-dia para análise de arsênio .....	84
Tabela 15 – Coeficientes de variação inter-dia para análise de arsênio .....	85
Tabela 16 – Resultados <i>design</i> experimental.....	91
Tabela 17 – Análise ANOVA dos adsorventes .....	96
Tabela 18 – Coeficientes dos modelos gerados.....	100
Tabela 19 – Validação dos modelos matemáticos dos sistemas adsorventes .....	111
Tabela 20 – Capacidade adsorvente de arsênio do Carvão ativado comercial .....	112
Tabela 21 – Análise dos modelos cinéticos de adsorção .....	115
Tabela 22 - Análise dos modelos isotérmicos de adsorção para o Carvão de casca de arroz por pirólise Convencional (318 K) .....	117

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- [As]<sub>0</sub><sup>5+</sup> – Concentração inicial de arsênio V
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANOVA – Análise de Variância (do inglês, Analysis of Variance)
- As – Arsênio
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- CAC – Carvão ativado comercial
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
- CV% – Coeficiente de variação
- EDS - Energy Dispersive Spectroscopy
- DRX – Difratorômetro de raios-X
- EDFRX – Espectrômetro de fluorescência de raios-X
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations
- FRX – Fluorescência de raios-X
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- LD – Limites de detecção
- LQ – Limites de quantificação
- MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
- MF – Microfiltração
- NF – Nanofiltração
- PCZ – Ponto de carga zero
- q<sub>24h</sub> – Capacidade adsorptiva passadas 24h de experimento
- q<sub>e</sub> – Capacidade adsorptiva no equilíbrio
- RH – Casca de arroz *in natura* (do inglês, *Rice Husk*)
- RHC – Carvão de casca por pirólise convencional (do inglês, *Rice Husk Carbon*)
- RHSC – Carvão de casca por pirólise solar (do inglês, *Rice Husk Solar Carbon*)
- RO – Osmose inversa
- UF – Ultrafiltração
- USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
- WHO – World Health Organization

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2. JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>17</b>
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
3.1. Objetivo Geral.....	19
3.2. Objetivos Específicos.....	19
<b>4. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
4.1. Arsênio – Origens, Usos e Remediação .....	20
4.1.1. Disposição.....	20
4.1.2. Usos comuns do arsênio na indústria.....	22
4.1.3. Contaminação por arsênio e tecnologias de remediação.....	22
4.2. Adsorção – Conceito gerais.....	27
4.2.1. Princípios da adsorção .....	27
4.2.2. Modelos matemáticos para Cinética de adsorção .....	29
4.2.3. Modelos matemáticos para Isoterma de adsorção .....	33
4.2.4. Materiais utilizados como adsorventes.....	37
4.3. Produção de adsorventes alternativos a partir da pirólise .....	38
4.4. Casca de arroz como um possível material adsorvente .....	41
4.4.1. Aspectos gerais.....	41
4.4.2. Morfologia da casca de arroz .....	42
4.4.3. Destinações finais comumente aplicadas à casca de arroz .....	44
4.4.4. Uso da casca de arroz como adsorvente .....	45
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>51</b>
5.1. Coleta e preparo dos adsorventes .....	52
5.1.1. Pirólise da Casca de Arroz.....	52
5.2. Ensaio de caracterização.....	54
5.2.1. Avaliação da estabilidade térmica .....	54
5.2.2. Análise de grupos funcionais.....	55
5.2.3. Avaliação da carga superficial.....	55
5.2.4. Avaliação da área superficial.....	55
5.2.5. Avaliação da microestrutura dos adsorventes.....	58
5.2.6. Avaliação elementar das amostras.....	59
5.2.7. Avaliação da fase cristalina das amostras.....	59
5.3. Validação da metodologia colorimétrica para Arsênio em solução.....	59

5.3.1. Determinação de Arsênio .....	59
5.3.2. Validação da metodologia .....	60
5.4. Análise estatística das variáveis de adsorção .....	62
5.4.1. Otimização e validação do modelo matemático .....	64
5.5. Determinação da cinética de adsorção .....	65
5.6. Determinação da isoterma de adsorção .....	66
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>68</b>
5.1. Obtenção dos carvões .....	68
5.1.1. Pirólise convencional .....	68
5.1.2. Pirólise solar .....	69
5.2. Caracterização dos adsorventes estudados .....	71
5.3. Validação da metodologia de quantificação de arsênio .....	83
5.3.1. Análise de resíduos .....	87
5.3.2. Teste T para a Inclinação e Teste T para o coeficiente de correlação .....	89
5.4. Análise da capacidade adsortiva e análise estatística .....	90
5.4.1. Análise das curvas de superfície Casca de arroz in natura .....	102
5.4.2. Análise das curvas de superfície do Carvão de casca de arroz por pirólise Solar .....	104
5.4.3. Análise das curvas de superfície do Carvão de casca de arroz por pirólise Convencional .....	106
5.5. Otimização e Validação .....	108
5.6. Determinação da Cinética de adsorção .....	112
5.7. Determinação da Isoterma de adsorção .....	116
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>119</b>
<b>7. REFERÊNCIAS DE LITERATURA .....</b>	<b>121</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas do mundo moderno é a poluição de águas superficiais, devido tanto ao padrão de vida das sociedades, quanto ao descarte de efluentes industriais e agrícolas. Dentre os poluentes encontrados, os micropoluentes se destacam como extremamente nocivos ao ambiente e são uma das grandes preocupações dos órgãos de proteção ambiental (BHATT *et al.*, 2022; KRISHNA *et al.*, 2009).

Dentre esses poluentes encontra-se o arsênio, um metaloide, ou seja, um elemento que apresenta propriedades entre metálicas e não-metálicas (ASIF e CHEN, 2017). A entrada desse elemento no meio ambiente pode se dar de fontes naturais (mediante intemperismo e erosão de rochas e atividade vulcânica) ou antropogênicas (introdução por meio de fertilizantes, biocidas, mineração, por exemplo) (MOREIRA *et al.*, 2021; DUKER *et al.*, 2005). A liberação de maneira antrópica do arsênio cria um desequilíbrio ambiental devido à intensificação dessa espécie no solo e na água, além de causar graves efeitos na saúde humana (KUMAR *et al.*, 2019). Os efeitos na saúde humana decorrentes da exposição ao arsênio são variados, envolvendo efeitos respiratórios, hepáticos, neurológicos, renais, reprodutivos, mutagênicos, dentre outros (MOREIRA *et al.*, 2021; MONDAL e GARG, 2017; NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, 1977). Por conta dos diferentes efeitos adversos a *World Health Organization* fixou a concentração máxima de 10 µg/L de arsênio para água potável (WHO, 2017).

A contaminação de águas já foi reportada em mais de 70 países, representando um risco para cerca de 150 milhões de pessoas ao redor do mundo, evidenciando a exposição crônica ao arsênio como um problema global (BRAMMER e RAVENSCROFT, 2009; GARELICK e JONES, 2008). No Brasil, em especial, são reportadas concentrações até 40 vezes maior que este limite em águas superficiais de Minas Gerais (BORBA *et al.*, 2004; COSTA *et al.*, 2015). Dessa forma, para se alcançar os valores máximos permitidos faz-se necessário a introdução de tecnologias que removam de forma eficiente íons arsênio. Segundo a literatura, as tecnologias de remoção de arsênio mais comumente utilizadas são: coagulação-precipitação, biorremediação, adsorção, troca iônica e filtração por membrana (ALGIERI *et al.*, 2022; TIAN *et al.*, 2022; AGARWAL *et al.*, 2020; UNGUREANU *et al.*, 2015).

Dentre as tecnologias citadas, o processo de adsorção se apresenta como uma proposta relevante, principalmente ao considerar a simplicidade de operação, produção mínima de lodo e alta eficiência de remoção mesmo para concentrações-traço de poluentes (UNGUREANU *et al.*, 2015; AGARWAL *et al.*, 2020). Um dos adsorventes mais utilizados é o carvão ativado devido a sua alta capacidade de adsorção e elevada eficiência para os mais variados tipos de contaminantes (AGARWAL *et al.*, 2020). Porém, esse material apresenta alto custo tanto para a aquisição quanto para sua regeneração (DAIFULLAH e GIRGIS, 2003). Levando em consideração essas limitações, há um interesse cada vez maior pela busca de materiais adsorventes alternativos de baixo custo, a partir de resíduos industriais ou de fontes naturais (GEBRETATIOS *et al.*, 2023). Além disso, a produção de adsorventes alternativos é uma alternativa viável, renovável e de baixo custo que agrega valor aos diversos resíduos sólidos, além de aumentar a vida útil desses e reduzir o volume a ser destinado (MORENO-BARBOSA *et al.*, 2013; HÚMPOLA *et al.*, 2016).

Nesse contexto, a casca de arroz destaca-se como um resíduo agrícola que possui variadas características desejáveis para um adsorvente. A casca, camada protetora do arroz, só é retirada durante o beneficiamento do grão, e é considerado o principal subproduto gerado, por representar cerca de 23% da massa do grão de arroz (NAKHSHINIEV *et al.*, 2014; STRACKE *et al.*, 2020). Na safra de 2021/2022, estima-se que houve produção de cerca de 10.788.800 toneladas de arroz no Brasil (CONAB, 2022), estimando-se a produção de cerca de 2.481.424 toneladas de casca. Ao considerar o baixo valor agregado à casca de arroz e sua disponibilidade, a casca de arroz se apresenta como um material adsorvente em potencial.

Porém, para que um material possa ser utilizado como adsorvente, normalmente, é necessário passar pelo processo de pirólise, de forma a melhorar as capacidades adsorptivas. Apesar disso, se por um lado, a pirólise pode auxiliar no aumento da capacidade de adsorção de uma determinada biomassa, por outro, tende a aumentar o custo do processo devido ao alto gasto energético necessário durante a operação (LU *et al.*, 2020). Dessa forma, é crescente o interesse no desenvolvimento e uso de pirolisadores que utilizem de tecnologias menos intensas energeticamente, como a energia solar.



Levando em consideração as informações apresentadas, este estudo apresenta como principal objetivo avaliar a eficiência do uso de diferentes adsorventes alternativos de casca de arroz na remoção de arsênio da água, avaliando sua eficiência tanto *in natura*, quanto após o processo de pirólise solar e convencional.

## 2. JUSTIFICATIVA

A presença de arsênio em efluentes e soluções aquosas representa uma preocupação tanto do ponto de vista ambiental quanto da saúde pública, devido à sua alta toxicidade e potencial carcinogênico. Portanto, é essencial desenvolver métodos eficientes de remoção desse contaminante para garantir a qualidade da água e proteger a saúde humana.

A adsorção é amplamente reconhecida como um método eficaz para a remoção de poluentes devido à sua capacidade de reter e concentrar substâncias indesejadas em superfícies sólidas. Nesse contexto, o desenvolvimento de adsorventes eficientes e de baixo custo desempenha um papel crucial no tratamento de águas contaminadas.

A casca de arroz surge como uma opção promissora como adsorvente alternativo para a remoção de arsênio. Em primeiro lugar, a casca de arroz é um resíduo agrícola amplamente disponível, gerado em grande quantidade durante o beneficiamento do grão de arroz. Ao utilizar a casca de arroz como adsorvente, além de evitar o descarte inadequado desse resíduo, também é possível agregar valor econômico e ambiental ao transformá-lo em um material útil.

A fim de melhorar o potencial da casca de arroz como adsorvente para a remoção de arsênio, é importante considerar a produção do carvão desse material, por meio da pirólise. A pirólise é um método de decomposição termoquímica que pode converter a biomassa em produtos de valor agregado, como o carvão. Essa abordagem apresenta vantagens, como a redução do volume de resíduos e a obtenção de um material com melhores propriedades adsorptivas. Mas, se por um lado a pirólise pode auxiliar no aumento da capacidade de adsorção de uma determinada biomassa, por outro, tende a aumentar o custo do processo devido ao alto gasto energético necessário durante a operação. Dessa forma, nos últimos anos cresce o interesse no desenvolvimento e uso de pirolisadores que utilizem de tecnologias menos intensas energeticamente, como a energia solar.

Estudos anteriores demonstraram a capacidade da casca de arroz de adsorver eficientemente o arsênio em soluções aquosas. Diferentes formas da casca de arroz, como casca *in natura*, cinza de casca de arroz e carvão de casca de arroz, foram

investigadas e apresentaram resultados promissores. Esses estudos indicam que a casca de arroz possui propriedades adsorventes favoráveis para a remoção de arsênio.

Dessa forma, este estudo apresenta como principal objetivo avaliar a eficiência do uso de diferentes adsorventes alternativos de casca de arroz na remoção de arsênio da água, avaliando sua eficiência tanto *in natura*, quanto após o processo de pirólise solar e convencional. A relevância do trabalho se encontra principalmente ao considerar a disponibilidade abundante da casca de arroz, sua eficiência de adsorção para o arsênio, a necessidade de soluções de remoção desse contaminante, além da avaliação de duas tecnologias de pirólise.

Além disso, de forma a contribuir para a literatura científica, a eficácia dos adsorventes de casca de arroz na remoção de arsênio foi avaliada estatisticamente por meio de um planejamento experimental, tendo as principais variáveis de controle como variáveis independentes. Por fim, dada a dificuldade de aplicação dos métodos convencionais de quantificação de arsênio (absorção atômica e de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente), cabe destacar a validação de uma metodologia colorimétrica quantitativa para determinação de arsênio em solução, realizada nesse trabalho.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo Geral

Avaliar a eficiência do uso de diferentes adsorventes alternativos de casca de arroz na remoção de arsênio V da água.

#### 3.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar a casca de arroz *in natura*;
- Produzir adsorventes alternativos a partir da casca de arroz e caracterizá-los;
- Validar o uso de metodologia colorimétrica para a determinação de arsênio em solução;
- Avaliar as variáveis estatisticamente significativas no processo de adsorção de arsênio V para os sistemas avaliados.
- Comparar a eficiência de remoção de diferentes adsorventes à base de Casca de arroz: *in natura*, Carvão de Casca de Arroz de pirólise solar, e Carvão de Casca de Arroz de pirólise convencional;
- Determinar a isoterma e a cinética de adsorção que melhor descrevem o comportamento dos adsorventes estudados;

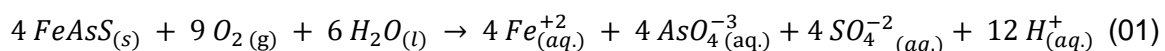
## 4. REVISÃO DA LITERATURA

### 4.1. Arsênio – Origens, Usos e Remediação

#### 4.1.1. Disposição

O arsênio é um metaloide, ou seja, um elemento que apresenta propriedades entre metálicas e não-metálicas, sendo comumente citado como um elemento tóxico (ASIF e CHEN, 2017). Esse metaloide pode ser encontrado em quatro estados de oxidação: Arseno ( $As^{3-}$ ), Arsênio ( $As^0$ ), Arsenito ( $As^{3+}$ ) e Arsenato ( $As^{5+}$ ), sendo o Arsenito e Arsenato as formas predominantes encontradas na natureza (UNGUREANU *et al.*, 2015). Apesar do arsênio poder se apresentar nas formas orgânica ou inorgânica, a forma orgânica é pouco significativa, se limitando a águas fortemente poluídas industrialmente (TIAN *et al.*, 2022; SMEDLEY e KINNIBURG, 2002).

A ocorrência desse elemento se dá tanto de maneira natural quanto antrópica (MOREIRA *et al.*, 2021). De maneira natural, o arsênio está disposto, principalmente, na forma inorgânica e associado com rochas sedimentarias e ígneas (CHAI, 2019; NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, 1977). Sendo o vigésimo elemento mais comumente encontrado na crosta terrestre (CHAI, 2019) e ocorrendo naturalmente em mais de 200 minerais, em especial os sulfetados tais como a arsenopirita ( $FeAsS$ ), o  $As_2S_2$  e o  $As_2S_3$ , e os óxidos,  $As_2O_3$  e  $As_2O_5$  (MANDAL e SUZUKI, 2002; SMEDLEY e KINNIBURG, 2002). Dessa forma, o arsênio se encontra insolúvel em água e imobilizado, podendo ser liberado para a natureza, por meio da lixiviação e do intemperismo, quando exposto à ambientes oxidativos, Equação 01 (DUKER *et al.*, 2005).

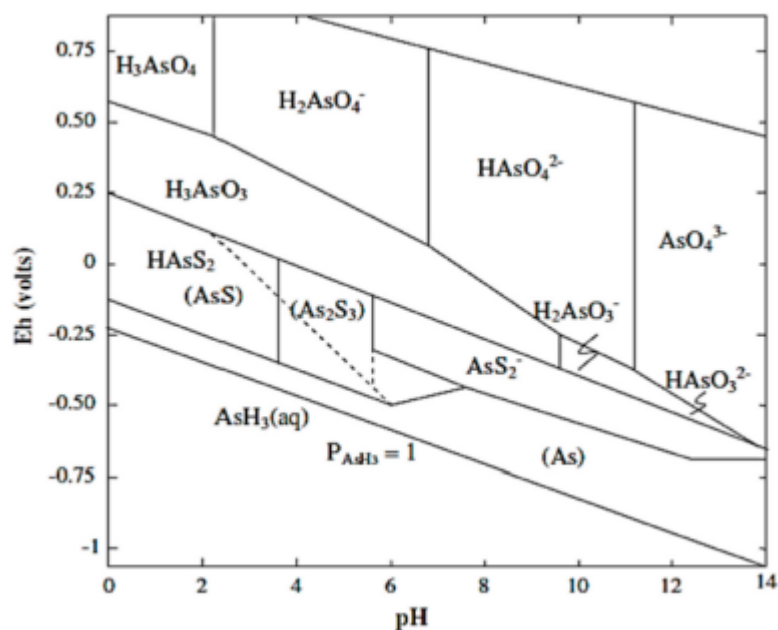


Além dos processos químicos de liberação de arsênio para o ambiente, os estudos realizados por Islam *et al.* (2004) apontam que bactérias aeróbias podem metabolizar compostos contendo arsênio e, dessa forma, aumentar a disponibilidade do As solúvel em água. Nessa disposição natural, quando em equilíbrio, o arsênio tende a ser

sequestrado pelo solo, em particular por meio da adsorção, e está positivamente correlacionado com o teor de argila e oxihidróxidos de ferro e manganês e óxidos de magnésio e alumínio do meio (YANG *et al.*, 2015; JONES, 2007).

Já a liberação por vias antrópicas, ocorre por meio de processos industriais, como atividades mineradoras, queima de carvão ou o uso de agrotóxicos (BOU KHEIR *et al.*, 2019; CHAI, 2019; HU *et al.*, 2019; MONDAL e GARG, 2017). Dentre esses, a mineração do ouro se destaca por liberar as maiores concentrações de arsênio para o meio ambiente (ANDRADE *et al.*, 2019; RICCI *et al.*, 2016). Devido a sua afinidade com elementos como o ouro, prata, cobre, ferro e enxofre, o arsênio tem sido utilizado como um indicador, principalmente na forma de  $\text{AsFeS}$ , de depósitos significativos de minérios (BOWELL e PARSHLEY, 2001 *apud* JONES, 2007). A liberação de arsênio para o meio ambiente de maneira antropológica é responsável pela intensificação da ocorrência desse metaloide na natureza (KUMAR *et al.*, 2019), ocasionando o acúmulo deste elemento no solo e na água. Segundo Mohan e Pittman (2007), as espécies químicas predominantes do arsênio dependem tanto do pH quanto do potencial redox do meio, como apresentado no diagrama de Pourbaix, Figura 01.

**Figura 01** – Diagrama de Pourbaix do Arsênio (1 atm e 25 °C)



Fonte: Nicomel *et al.*, 2015

Como apresentado no diagrama, em ambientes redutores, a principal forma do arsênio é o arsenito (As III), enquanto o arsenato (As V) é predominante em ambientes oxidantes (NICOMEL *et al.*, 2015). Vale ressaltar, também, que para a faixa de pH padrão de águas superficiais (entre 6 e 8) as duas espécies predominantes de arsenato se encontram na forma iônica ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  e  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), enquanto a espécie predominante de arsenito não apresenta carga ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) (UNGUREANU *et al.*, 2015; LANGSCH *et al.*, 2012; DINESH *et al.*, 2007; DUKER *et al.*, 2005). A distinção entre as espécies químicas presente no meio é relevante para a definição da melhor tecnologia de remoção a ser utilizada, pois garantirá a eficiência na remoção das diferentes espécies, conforme abordado no Tópico 4.1.3.

#### 4.1.2. Usos comuns do arsênio na indústria

Segundo Garelick e Jones (2008), a demanda mundial por arsênio se baseia fortemente na fabricação de agrotóxicos (50% da demanda) e preservativos de madeira (30% da demanda). A fabricação de vidro, ligas metálicas, eletrônicos, catalisadores, aditivo em forragem animal e na medicina veterinária, representam o restante dos usos dados a esse metaloide.

Mundialmente, nota-se uma queda na demanda industrial por arsênio nos últimos anos, excetuando-se na produção de preservativo de madeira e de eletrônicos (LEIST *et al.*, 2000). O principal preservativo de madeira a base de arsênio é o arseniato de cobre cromatado (CCA), que representa a principal rota industrial do arsenito (GARELICK e JONES, 2008). Já na produção de semicondutores, utiliza-se arsênio de alta pureza (99,9999%) para a geração de arsenieto de gálio (GaAs), com aplicações em células solares, investigação espacial e telecomunicações (USGS, 2020).

#### 4.1.3. Contaminação por arsênio e tecnologias de remediação

A exposição humana ao arsênio pode ocorrer por meio da ingestão, da inalação ou absorção pela pele (KAR *et al.*, 2012 *apud* ALGIERI *et al.*, 2022). Porém, o consumo

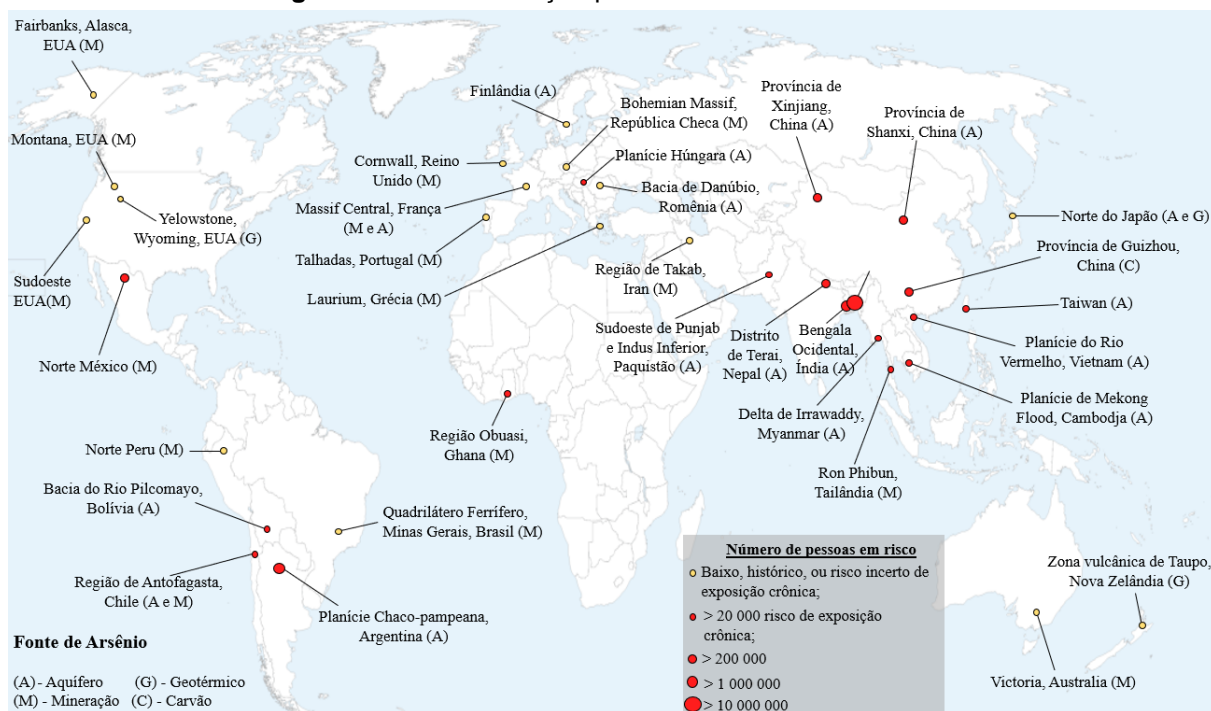
de água contaminada é a via que mais contribui com o desenvolvimento de doenças relacionadas à exposição ao arsênio (GARELICK e JONES, 2008; DINESH *et al.*, 2007).

A contaminação de águas já foi reportada em mais de 70 países, representando um risco para cerca de 150 milhões de pessoas ao redor do mundo, evidenciando a exposição crônica ao arsênio como um problema global (BRAMMER e RAVENSCROFT, 2009; GARELICK e JONES, 2008). Segundo Garelick e Jones (2008), as formas de contaminação mais comuns são por meio de aquíferos naturalmente contaminados, ação antropogênica, principalmente relacionado à mineração e por meio de águas geotérmicas. Além das citadas formas de contaminação, em Guizhou, na China, já existem relatos de contaminação pela queima de carvão. A Figura 02 apresenta os locais e as principais fontes de contaminação, assim como a estimativa de população em risco. Dentre os locais mencionados na Figura 02 destaca-se a exposição crônica ocorrida em Bangladesh é tida como o caso mais preocupante de contaminação crônica por arsênio, no qual milhões de pessoas foram contaminadas pelas altas concentrações do metaloide na água, sendo encontradas concentrações de até 2300 µg/L (GARELICK *et al.*, 2005; SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002).

Como é possível notar na Figura 02, no Brasil, a região do Quadrilátero Ferrífero é tida como de risco incerto. A exposição ao arsênio nessa região se dá devido à mineração, em particular a do ouro. A literatura reporta concentrações entre 57,7 e 414 µg/L em águas de superfície, e acima de 2980 µg/L em águas subterrâneas, próximas a minas de ouro brasileiras (BORBA *et al.*, 2004; COSTA *et al.*, 2015).



**Figura 02 – Contaminação por arsênio ao redor do mundo**



**Fonte:** Adaptado de Garelick e Jones (2008)

Os efeitos, em humanos, decorrentes dessa exposição são variados podendo ser observados problemas respiratórios, hepáticos, neurológicos, renais, reprodutivos, mutagênicos, dentre outros (MOREIRA *et al.*, 2021; MONDAL e GARG, 2017; NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, 1977). Devido aos diversos efeitos adversos provocados pela presença de arsênio no ambiente os órgãos reguladores mundiais têm restringido, cada vez mais, as concentrações máximas permitidas (VMP). A *World Health Organization* (WHO), em 1993, preconizou que a concentração máxima permitida passaria de 50 µg/L de arsênio para água potável, para 10 µg/L (WHO, 2017). Esse mesmo padrão foi adotado, em 2001, pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (ATSDR, 2007) e, em 2011, pelo Ministério da Saúde, no Brasil, por meio da Portaria nº 2.914, de 12 dezembro de 2011 (BRASIL, 2011). Essa última, posteriormente substituída pela Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021 (BRASIL, 2021), porém mantendo o mesmo VMP para o arsênio.

Para se alcançar os valores máximos permitidos pelas legislações vigentes, diversas tecnologias de remoção de arsênio têm sido empregadas como a precipitação química, biorremediação, adsorção, troca iônica e filtração por membrana (ALGIERI

*et al.*, 2022; TIAN *et al.*, 2022; AGARWAL *et al.*, 2020; UNGUREANU *et al.*, 2015). Apesar do arsenito (As III) ser cerca de 60 vezes mais móvel e dezenas de vezes mais tóxico que o arsenato (As V) (MEHARG e RAHMAN, 2003; NIAZI *et al.*, 2017), essas tecnologias objetivam a remoção, principalmente, do arsenato. Essa demanda se justifica pelo fato do arsenito ser encontrado predominantemente como espécie neutra, entre os pH 6 e 8, enquanto o arsenato se encontra carregado negativamente, como apresentada previamente na Figura 01 (NICOMEL *et al.*, 2015). Dessa forma, uma etapa prévia de oxidação é comumente empregada, objetivando transformar o arsenito em arsenato e, assim, aumentar a eficiência de remoção das tecnologias empregadas (MOREIRA *et al.*, 2021).

Todas as tecnologias citadas apresentam vantagens e desvantagens e a escolha da melhor alternativa, a ser empregada, deve levar em consideração as características do material a ser tratado, disponibilidade de recursos tecnológicos e financeiros, área disponível e atendimento as legislações vigentes.

#### 4.1.3.1. Princípios da coagulação-floculação

Segundo Ungureanu *et al.* (2015), a coagulação-floculação seguida de desinfecção (cloração) é um dos tratamentos mais utilizados para a produção de água potável. Neste processo, um coagulante metálico é adicionado na água, normalmente um sal de ferro ou alumínio (SANCHA, 2006). Esses coagulantes são hidrolisados formando flocos de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Al}(\text{OH})_3$  que adsorvem o arsenato devido à carga negativa deste íon. Assim, na etapa de decantação, o arsenato adsorvido ao floco é removido do meio aquoso sendo transferido para a lama química depositada (SANCHA, 2006; GREGOR, 2001).

Como é possível notar, a coagulação-floculação não é um método específico e a remoção de arsênio é altamente dependente da qualidade da água a ser tratada e do pH do meio (WICKRAMASINGHE *et al.*, 2004). Além disso, fica evidente a importância do processo de oxidação prévio, uma vez que apenas o arsenato é removido durante o processo. Apesar disso, segundo Gregor (2001), a pré-cloração não é recomendada

devido aos efeitos adversos relacionados aos subprodutos da desinfecção, e a liberação de sabor e odor à água.

Dessa forma, as vantagens desse processo se encontram em sua simplicidade, baixo custo, possibilidade de tratar grandes volumes de água e por estar comercialmente disponível (UNGUREANU *et al.*, 2015). Por outro lado, o processo faz uso de grandes quantidades de químicos e a lama química formada durante o processo representa um desafio para remoção e disposição, devido à toxicidade (AGARWAL *et al.*, 2020; UNGUREANU *et al.*, 2015).

#### 4.1.3.2. Princípios da biorremediação

A biorremediação faz uso de organismos naturais como plantas e bactérias para purificar a água contaminada (UNGUREANU *et al.*, 2015). Os poluentes são absorvidos pelas raízes das plantas e transportados para suas partes acima do solo, onde são então removidos junto com as culturas, ou são processados pelas bactérias presentes nas raízes das plantas (ALSAMMAN *et al.*, 2023). Esta abordagem restringe a absorção descontrolada de um determinado poluente além de impedir a mobilização desse. A principal vantagem da biorremediação é a redução do perigo de transferência de um poluente pelas cadeias alimentares e o baixo custo associado à técnica (ALSAMMAN *et al.*, 2023; UNGUREANU *et al.*, 2015).

#### 4.1.3.3. Princípios da troca iônica

O processo de troca iônica é um processo em que as espécies iônicas de um fluido são trocadas por meio de uma fase sólida (resina) (FRANCESCO *et al.*, 2021). Para a remoção de arsênio, normalmente são utilizadas resinas de bases cloradas, em que os ânions de arsenato são trocados com os ânions Cl<sup>-</sup> (DAMBIES, 2004).

A vantagem da troca iônica consiste, principalmente, de não haver necessidade de ajuste de pH, para a remoção de arsênio V (MOHAN E PITTMAN, 2007), e devido à simplicidade operacional (AGARWAL *et al.*, 2020). Já a principal desvantagem é a

competição entre o arsenato e outros íons presentes nas águas, como nitratos ( $NO_3^-$ ), sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ), carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ) e outros (ALGIERI *et al.*, 2022). Essa competição, limita o uso da troca iônica, além de fazer com que a resina tenha de ser regenerada com maior frequência (UNGUREANU *et al.*, 2015). Além disso, o alto custo das resinas, assim como a queda de eficiência para soluções com baixa concentração de arsênio, também se apresentam como desvantagens (AGARWAL *et al.*, 2020).

#### 4.1.3.4. Princípios da filtração por membrana

O processo de filtração por membrana é um processo avançado de tratamento de água. A filtração por membrana se subdivide em quatro categorias, sendo elas a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (RO), sendo o tamanho médio dos poros a maior diferença entre cada uma dessas categorias (UNGUREANU *et al.*, 2015; ALGIERI *et al.*, 2022). A força motriz dessa tecnologia é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana (DASGUPTA *et al.*, 2015). Todos os processos de filtração por membrana são efetivos na remoção de arsênio da água, porém a nanofiltração e a osmose inversa se destacam neste aspecto (CHOONG *et al.*, 2007).

O processo de filtração por membrana apresenta como principal vantagem a simplicidade operacional (AGARWAL *et al.*, 2020). Porém, apresentam alto custo tanto pela instalação quanto devido ao consumo de energia, além disso, esse processo apresenta uma alta rejeição de água (MOHAN E PITTMAN, 2007; SHIH, 2005). Por fim, soluções com concentrações mais baixas de poluentes apresentam uma queda na eficiência do sistema (AGARWAL *et al.*, 2020).

## 4.2. Adsorção – Conceito gerais

### 4.2.1. Princípios da adsorção

A adsorção é um processo heterogêneo de transferência de massa, no qual as moléculas de uma mistura fluída são retidas na superfície de uma fase sólida, devido

ao desequilíbrio causado pelas forças superficiais (MEDRANO *et al.*, 2011; RUTHVEN, 1984; ECKENFELDER *et al.*, 2009). Apresenta como principais vantagens a simplicidade de operação, produção mínima de lodo e alta eficiência de remoção mesmo para concentrações-traço de poluentes (UNGUREANU *et al.*, 2015; AGARWAL *et al.*, 2020).

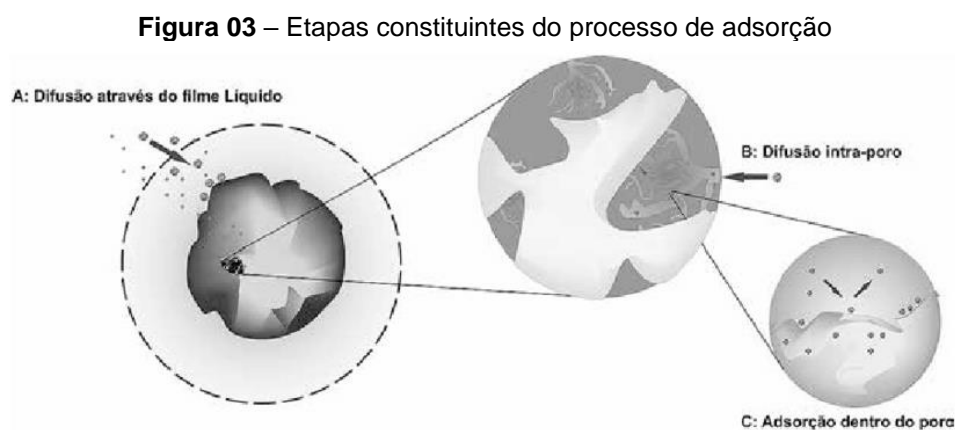
Por se tratar de um processo de superfície, é altamente dependente dos materiais utilizados, uma vez que as propriedades físicas e químicas tanto do adsorvente, quanto do adsorbato, afetam significativamente a eficiência do processo (AKHTAR *et al.*, 2006). Tendo em vista tais propriedades, a adsorção pode ser classificada de duas maneiras: Adsorção Física (Fisiossorção) e Adsorção Química (Quimiossorção) (ATKINS e PAULA, 2008; MONDAL e GARG, 2017).

Na adsorção física, o adsorvente e o adsorbato interagem por meio de interações eletrostáticas. Dessa forma, tendem a apresentar baixos valores de entalpia de adsorção (menores que 10 kJ/mol) e ocorre em multicamadas. De maneira geral, é um tipo de adsorção não específica e reversível. O equilíbrio de adsorção é atingido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através dos poros da estrutura (RUTHVEN, 1984; FERREIRA FILHO, 2021).

Na adsorção química, o adsorvente e o adsorbato interagem por meio de interações químicas com transferência de elétrons. Os valores de entalpia de adsorção tendem a ser maiores, na ordem de 200 kJ/mol. De maneira geral, é um tipo de adsorção específica e, normalmente, ocorre em monocamada (RUTHVEN, 1984; FERREIRA FILHO, 2021).

Esquemáticamente, o processo de adsorção ocorre em três etapas, conforme apresentado na Figura 03. A primeira etapa é a difusão através do filme líquido, no qual as moléculas de adsorbato, ao atravessarem a camada-limite, se difundem da solução até a entrada dos poros do adsorvente. Essa também é conhecida como difusão externa. A segunda etapa é a difusão intra-poro ou difusão interna. Nessa etapa as moléculas de adsorbato se difundem através dos poros da superfície do adsorvente, fluindo dos macro-poros aos micro-poros. Por fim, a terceira etapa é a adsorção no interior do poro. A adsorção ocorre quando o adsorbato encontra um dos

sítios ativos do adsorvente, normalmente um grupo funcional (NASCIMENTO *et al.* (2014).



**Fonte:** Nascimento *et al.* (2014)

Por fim, de forma a se entender e descrever os sistemas adsorvente-adsorvato, utilizam-se modelos matemáticos. Tais modelos matemáticos são agrupados em duas categorias, Cinética de adsorção e Isotermas de adsorção. A cinética de adsorção, de maneira geral, descreve o tempo necessário ou a velocidade com que a adsorção ocorre, ou seja, esses modelos matemáticos tendem a focar nas duas primeiras etapas esquemáticas de adsorção. Já as isotermas de adsorção apresentam como resultado a capacidade adsortiva do sólido para diferentes condições de concentração inicial de poluente, ou seja, seu foco é descrever a última etapa esquemática.

#### 4.2.2. Modelos matemáticos para Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos de adsorção têm como objetivo apresentar o tempo mínimo necessário para que o equilíbrio seja atingido no sistema adsorvato-adsorvente (OXENFORD e LYNKINS JR., 1991). Além disso, por meio desses modelos, é possível compreender os mecanismos associados à adsorção, assim como, auxiliar na compreensão das interações físico-químicas e do processo de transferência de massa que ocorre durante o processo (AGARWAL *et al.*, 2020). Vale ressaltar que o equilíbrio

do sistema é dado quando a velocidade de adsorção se iguala à velocidade de dessorção de um adsorvato no sólido, ou seja, trata-se de um equilíbrio dinâmico.

Os modelos mais comumente utilizados nos estudos de cinética de adsorção são o de *pseudo-primeira ordem* e *pseudo-segunda ordem*. Porém, na literatura, constam outros modelos tais como de difusão intra-partícula e o modelo Elovich (AGARWAL *et al.*, 2020).

#### 4.2.2.1. Modelo de *pseudo-primeira ordem*

O modelo de *pseudo-primeira ordem* ou modelo de Lagergren considera que a adsorção ocorre em um único sítio ativo e que todos os sítios ativos do adsorvente são iguais, ou seja, apresentam a mesma afinidade com o adsorbato (LAGERGREN, 1898). Além disso, a velocidade em que os sítios ativos são ocupados pelo adsorvato é diretamente proporcional ao número de sítios ativos não ocupados na superfície do adsorvente (BENI e ESMAEILI, 2020). O modelo é descrito pela Equação 02.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (02)$$

Em que  $q_t$  é a capacidade adsortiva do adsorvente em um dado tempo  $t$  ( $mg/g$ ),  $q_e$  é a capacidade adsortiva do adsorvente no equilíbrio ( $mg/g$ ),  $k_1$  é a constante de velocidade de adsorção de *pseudo-primeira ordem* ( $min^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato ( $min$ ). Esse modelo tende a se adaptar bem aos dados experimentais nos momentos iniciais em que o sistema é colocado em contato, porém seus resultados não são tão precisos para tempos mais longos (AGARWAL *et al.*, 2020). Além disso, por se tratar de um modelo “*pseudo-cinético*” qualquer alteração das variáveis do sistema irá alterar as constantes calculadas, sendo essa a maior desvantagem atribuída a esse modelo (GAUTAM *et al.*, 2014).

#### 4.2.2.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

Para o modelo de *pseudo*-segunda ordem (ou modelo de Ho e McKay), assim como o modelo anterior, considera que todos os sítios ativos do adsorvente são iguais, ou seja, apresentam a mesma afinidade com o adsorbato (Ho e McKay, 1999). Porém esse modelo se difere ao considerar que a velocidade em que os sítios ativos são ocupados pelo adsorbato é dada em função ao número de sítios ativos não ocupados na superfície do adsorvente em uma relação de segunda ordem (AGARWAL *et al.*, 2020).

Esse modelo tende a se adaptar bem aos dados experimentais mesmo utilizando dados experimentais advindos de tempos de contato maiores (AGARWAL *et al.*, 2020). Porém, assim como o modelo de *pseudo*-primeira ordem, por se tratar de um modelo “*pseudo*-cinético” qualquer alteração das variáveis do sistema irá alterar as constantes calculadas, sendo essa a maior desvantagem atribuída a esse modelo (GAUTAM *et al.*, 2014). O modelo é descrito pela Equação 03.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (03)$$

Em que  $q_e$  é a capacidade adsortiva do adsorvente no equilíbrio ( $mg/g$ ),  $q_t$  é a capacidade adsortiva do adsorvente em um dado tempo  $t$  ( $mg/g$ ),  $k_2$  é a constante de velocidade de adsorção de *pseudo*-segunda ordem ( $g/mg \min$ ) e  $t$  é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato ( $\min^{-1}$ ).

#### 4.2.2.3. Modelo de difusão intra-partícula

O modelo de difusão intra-partícula é normalmente utilizado quando os modelos anteriores, mais simples, não são suficientes para explicar o sistema estudado. Esse modelo se baseia no modelo de difusão de Fick, ou seja, considera a transferência de



massa enquanto etapa limitante do processo de adsorção (ÖZTÜRK e MALKOC, 2014). O modelo avalia, principalmente, se a difusão através do filme líquido é negligenciável, ou não, e se a difusão intra-partícula é uma etapa controladora (Etapas 1 e 2 da Figura 03, respectivamente) (ÖZTÜRK e MALKOC, 2014). Este modelo leva em consideração que a difusão do adsorvato pelos poros do material é a etapa limitante do processo. Por esse motivo, a adsorção tende a reduzir de velocidade até que o equilíbrio seja atingido (PETRELLA *et al.*, 2019). O modelo é descrito pela Equação 04.

$$q_t = k_{in}t^{1/2} + C \quad (04)$$

Em que  $q_t$  é a capacidade adsortiva do adsorvente em um dado tempo  $t$  ( $mg/g$ ),  $k_{in}$  é o coeficiente de difusão intra-partícula ( $mg/g \text{ min}^{0,5}$ ),  $t$  é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato ( $min$ ) e  $C$  é uma constante relacionada com a resistência à difusão ( $mg/g$ ).

#### 4.2.2.4. Modelo de Elovich

O modelo de Elovich considera que a superfície do material adsorvente não é homogênea. Dessa forma, os sítios ativos do adsorvente não são iguais ao longo da área superficial e, portanto, a energia de adsorção é heterogênea (BENI e ESMAEILI, 2020). O modelo é descrito pela Equação 05.

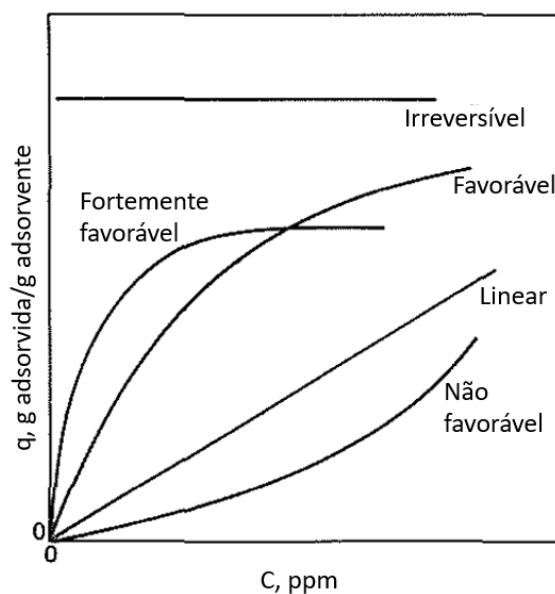
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (05)$$

Em que  $q_t$  é a capacidade adsorvida do adsorvente em um dado um tempo  $t$  (mg/g),  $\alpha$  é a constante cinética de adsorção (mg/g min),  $\beta$  é a constante cinética de dessorção (g min/mg) e  $t$  é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (min).

#### 4.2.3. Modelos matemáticos para Isoterma de adsorção

Os modelos matemáticos de isotermas são comumente usadas para selecionar o melhor adsorvente em relação a outros, estimar a vida útil do adsorvente, testar a sua capacidade de adsorção, além de compreender os mecanismos de adsorção envolvidos (OXENFORD e LYNKINS JR., 1991; AGARWAL *et al.*, 2020). De maneira geral, as isotermas são utilizadas tanto para quantificar a relação de adsorvato que é adsorvida por unidade de massa de adsorvente, quanto determinar a concentração de adsorvato em solução no equilíbrio, para uma determinada temperatura (PATRIOTA *et al.*, 2016).

Por meio do formato da isoterma de um determinado sistema de adsorção é possível avaliar o quão eficiente a adsorção é para um determinado sistema, como apresentado na Figura 04. Como descrito por McCabe *et al.* (1993), isotermas convexas, em relação ao eixo y, são chamadas de favoráveis por apresentarem uma capacidade adsorvativa relativamente alta mesmo em baixas concentrações de poluente. O caso mais extremo das isotermas favoráveis é conhecida como irreversível, em que a quantidade adsorvida é independente da concentração do meio, mesmo em valores de concentração extremamente baixos. Por outro lado, isotermas côncavas, em relação ao eixo y, são chamadas de não favoráveis por apresentarem uma capacidade adsorvativa relativamente baixa, mesmo em altas concentrações de poluente.

**Figura 04** – Típicas curvas de isoterma de adsorção

**Fonte:** Adaptado de McCabe *et al.* (1993)

De forma a descrever matematicamente essas diferentes isotermas, alguns modelos foram desenvolvidos. Os modelos mais comumente utilizados nos estudos de isotermas de adsorção são Langmuir e Freundlich (KAMSONLIAN *et al.*, 2012; GOMEZ-GONZALEZ *et al.*, 2016; FERREIRA FILHO, 2021).

#### 4.2.3.1. Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre como um processo químico de primeira-ordem global (MONDAL *et al.*, 2007). Dessa forma, em um número específico de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, que a interação entre o adsorvente e o adsorbato geralmente é forte, ou seja, se dá por meio de reações químicas e ocorre em monocamada (LANGMUIR, 1918). Além disso, assume-se que os materiais adsorvidos não interagem entre si e que a adsorção ocorre de maneira homogênea, ou seja, a energia envolvida em todas as interações entre o adsorbato e o adsorvente é a mesma (AGARWAL *et al.*, 2020). O modelo é descrito pela Equação 06.

$$q_e = \frac{QbC_e}{1+bC_e} \quad (06)$$

Onde  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $mg/L$ ),  $q_e$  é a capacidade adsortiva do adsorvente no equilíbrio ( $mg/g$ ) e  $Q$  ( $mg/g$ ) e  $b$  ( $L/mg$ ) são constantes de Langmuir relacionadas a capacidade de adsorção e a energia de adsorção, respectivamente.

A partir do modelo de Langmuir também é possível calcular o parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ). O  $R_L$  é um parâmetro adimensional que indica se a adsorção é favorável ou não (WANG *et al.*, 2017a). O parâmetro de equilíbrio é dado pela Equação 07.

$$R_L = \frac{1}{1+bC_o} \quad (07)$$

Em que  $R_L$  é parâmetro de equilíbrio,  $b$  é uma constante de Langmuir relacionada a energia de adsorção ( $L/mg$ ) e  $C_o$  é a concentração inicial do adsorvato ( $mg/L$ ). O valor de  $R_L$  entre 0 e 1 indica adsorção favorável (ASIF e CHEN, 2017).

#### 4.2.3.2. Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich considera que a superfície do adsorvente é heterogênea, a adsorção ocorre em multicamadas e, dessa forma, o adsorvato apresenta diferentes interações intermoleculares (ATKINS e PAULA, 2008). O modelo é descrito pela Equação 08.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (08)$$

Em que  $q_e$  é a capacidade adsortiva do adsorvente no equilíbrio ( $mg/g$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $mg/L$ ),  $n$  é o fator de heterogeneidade, indicando a intensidade da adsorção no adsorvente e  $K_f$  é a constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção ( $mg^{1-1/n}L^{1/n}/g$ ). De maneira similar ao  $R_L$ , para o modelo de Langmuir, o fator  $1/n$  também indica intensidade da adsorção, sendo considerada mais intensa para valores entre 0 e 1 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

#### 4.2.3.3. Modelo de Temkin

O modelo de Temkin considera o efeito de algumas interações indiretas entre adsorvente e adsorbato. Devido a essas interações, o modelo assume que há uma relação linear entre a superfície do adsorvente e o calor de adsorção das moléculas adsorvidas (HAJAHMADI, 2015). Entende-se por calor de adsorção a energia envolvida na interação entre adsorbatos ou devido à heterogeneidade do adsorvente (SALVESTRINI *et al.*, 2022). Dessa forma o sistema apresenta um decréscimo linear no calor de adsorção proporcional à cobertura da superfície do adsorvente (AGARWAL *et al.*, 2020). O modelo é descrito pela Equação 09.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (09)$$

Em que  $q_e$  é a capacidade adsortiva do adsorvente no equilíbrio ( $mg/g$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 J/molK$ ),  $T$  é a temperatura em que o sistema é operado ( $K$ ),  $b$  é uma constante relacionada com o calor de adsorção ( $g J/mg mol$ ),  $K_T$  é uma constante associada ao equilíbrio de adsorção ( $L/g$ ) e  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $mg/L$ ).

#### 4.2.3.4. Modelo de Redlich-Peterson

O modelo R-P é um modelo mais abrangente que os anteriormente citados, podendo ser utilizado para uma faixa maior de concentrações de adsorbato. O modelo leva em consideração propriedades tanto do modelo de Langmuir quanto de Freundlich (AGARWAL *et al.*, 2020). Como apresentado pela Equação 10, para os casos em que a constante de isoterma  $\beta$  tende a zero ou em meios com alta concentração de adsorbato, o modelo se aproxima da isoterma de Freundlich. Já quando há um meio contendo baixa concentração de adsorbato e valores de  $\beta$  tendendo a um, o modelo de Redlich-Peterson se aproxima da isoterma de Langmuir (REDLICH e PETERSON, 1959).

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + \alpha_{RP}(C_e)^\beta} \quad (10)$$

Em que  $q_e$  é a capacidade adsortiva do adsorvente no equilíbrio ( $mg/g$ ),  $K_{RP}$  ( $L/g$ ) e  $\alpha_{RP}$  ( $L^\beta/mg^\beta$ ) são constantes de Redlich-Peterson,  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $mg/L$ ) e  $\beta$  é a constante da isoterma ( $0 < \beta < 1$ ).

#### 4.2.4. Materiais utilizados como adsorventes

Em linhas gerais, para que um material seja utilizado como adsorvente ele deve apresentar algumas características, dentre elas: ter alta área superficial, estar disponível comercialmente, ser de baixo custo, ser não tóxico, apresentar alta resistência a abrasão e ser estável em diferentes condições (ALI *et al.*, 2012; CRINI, 2006). Diversos adsorventes têm sido utilizados para remoção de compostos tóxicos presentes em meio aquoso, dentre eles, destaca-se a utilização de zeólitas, bentonitas e do carvão ativado devido à alta capacidade de adsorção e elevada eficiência para os mais variados tipos de poluentes (AGARWAL *et al.*, 2020). Apesar destas características, esses materiais apresentam alto custo, tanto para a aquisição quanto

para sua regeneração (DAIFULLAH e GIRGIS, 2003; AGARWAL *et al.*, 2020). Tendo essas limitações em vista, há um interesse cada vez maior por produzir adsorventes alternativos de baixo custo, a partir de resíduos industriais ou de fontes naturais (GEBRETATIOS *et al.*, 2023). Além de reduzir os problemas ambientais em escala local e regional, a produção de adsorventes alternativos é uma alternativa viável, renovável e de baixo custo para agregar valor e destinação para esses resíduos sólidos (MORENO-BARBOSA *et al.*, 2013; HÚMPOLA *et al.*, 2016).

Para que um material seja selecionado para produção de um carvão ativado alternativo, alguns fatores são avaliados, dentre eles a disponibilidade no mercado, custo, atual disposição final, assim como a quantidade de carbono presente na composição (AO *et al.*, 2018). Por se originarem de materiais tidos como resíduos, apresentam o baixo custo como uma de suas principais vantagens, além disso, demonstram alta eficiência de remoção de poluentes, mesmo para concentrações- traço (AGARWAL *et al.*, 2020).

Porém, para esse uso, normalmente, o material fonte necessita passar pelos processos de pirólise e ativação, de forma a melhorar suas capacidades adsorptivas. A pirólise, em especial, tende a aumentar o custo do processo de geração de adsorventes devido ao alto gasto energético necessário (LU *et al.*, 2020).

### **4.3. Produção de adsorventes alternativos a partir da pirólise**

O processo de pirólise consiste na conversão termoquímica, em ambiente ausente ou pobre em oxigênio, em que uma determinada matéria-prima é degradada sem que haja a combustão desta (SINGH *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020; BRIDGWATER, 2011). Nos últimos anos a pirólise ganhou destaque por se apresentar como uma promissora plataforma para a produção de combustíveis, químicos e outros produtos (SOUZA, 2022). A matéria-prima mais comumente utilizada neste processo é a biomassa, consistindo, normalmente, em madeira ou resíduo agrícola (WANG, 2017b; CHENG, 2017).

A pirólise tem como principal objetivo gerar produtos de maior valor agregado, por exemplo, carvão a partir de biomassa. Os principais produtos de pirólise são: o carvão, o bio-óleo e o gás (voláteis) (SOUZA, 2022; JAHIRUL, 2012; ADAM, 2007).

Na literatura são apresentados alguns tipos comuns de pirólise: pirólise lenta, rápida, ultrarrápida, flash e a vácuo (LU *et al.*, 2020; MOHAN *et al.*, 2006; HUBER *et al.*, 2006). Estas se diferenciam pela taxa de aquecimento, pela temperatura final do processo e pelo tempo de residência. Além disso, dada as condições operacionais do equipamento, os processos se diferenciam pelo produto de pirólise de maior rendimento (ALCALA e BRIDGWATER, 2013; AKHTAR e AMIN, 2011; DEMIRBAŞ, 2001). A Tabela 01 apresenta as condições de operação de cada um dos tipos de pirólise citados, além do principal produto gerado nesta condição.

Os produtos de pirólise apresentam diversos usos possíveis, além disso, o emprego desse tipo de tecnologia é tido como “carbono-negativa” (SAADAT *et al.*, 2018), devido, principalmente, pelo uso do carvão produzido para captura de dióxido e monóxido de carbono (CO<sub>2</sub> e CO, respectivamente) de correntes gasosas. Por esse motivo, vêm ganhando destaque (SAADAT *et al.*, 2018). Focando no produto sólido, segundo Wang (2019) e Hassen-Trabelsi *et al.* (2014), o carvão produzido durante a pirólise pode ser utilizado como combustível, correção do solo e adsorvente químico.

**Tabela 01** - Características dos diferentes tipos de pirólise

Pirólise	Tempo de Residência	Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento	Produtos Majoritários
Lenta (Carbonização)	Horas/dias	300-500	Muito Baixa	Carvão
Convencional	Minutos/horas	400-600	Baixa	Bio-óleo, carvão e gases
Rápida	0,5-5 s	650	Muito Alta	Bio-óleo
Flash	< 1s	<650	Alta	Bio-óleo, Gases
Ultrarrápida	< 0,5s	1000	Muito Alta	Gases
Vácuo	2-30s	350-400	Média	Bio-óleo

**Fonte:** Adaptado de Mohan *et al.*, 2006 e Huber *et al.*, 2006

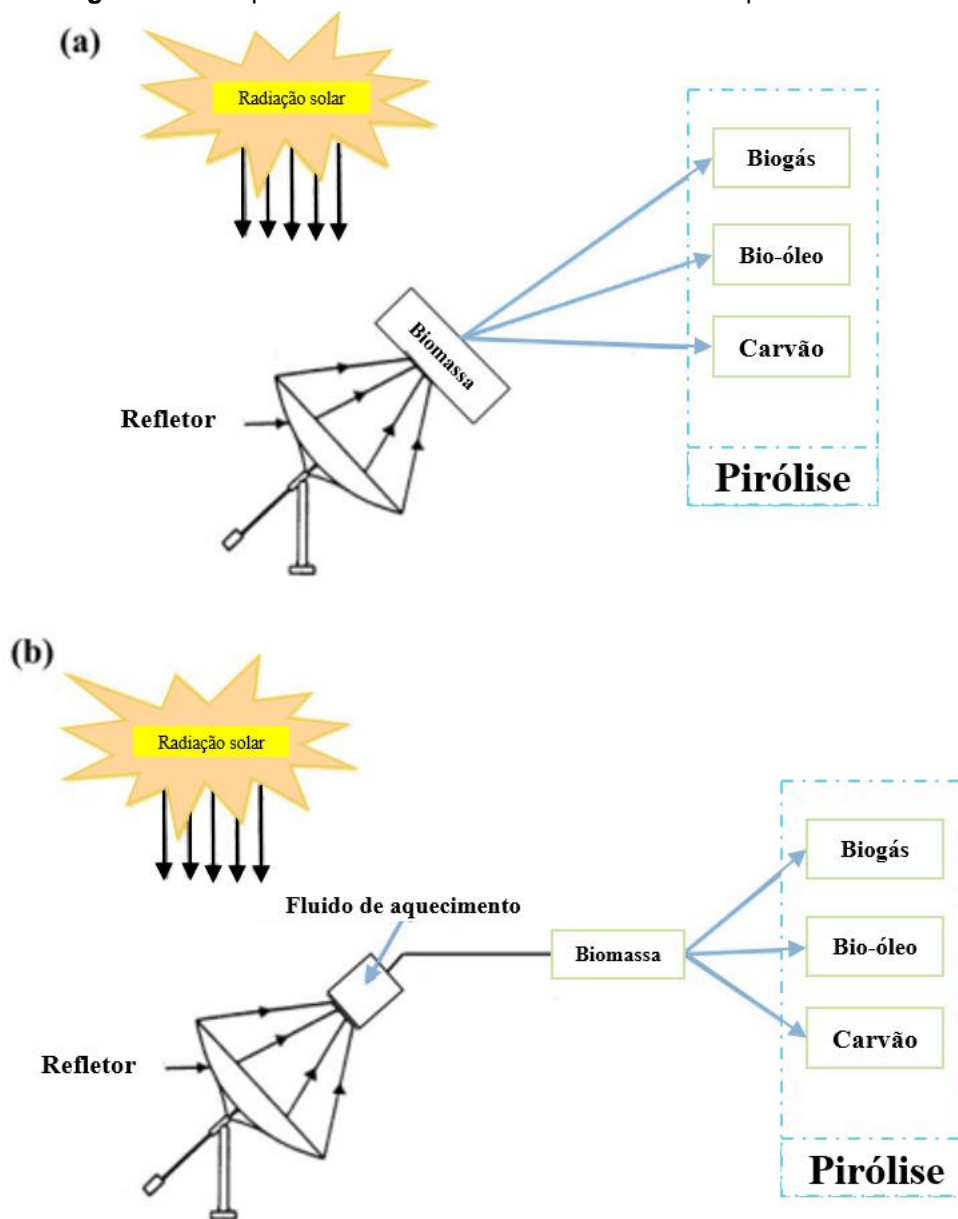


Apesar disso, se por um lado, a pirólise pode auxiliar no aumento da capacidade de adsorção de uma determinada biomassa, por outro, tende a aumentar o custo do processo devido ao alto gasto energético necessário durante a operação (LU *et al.*, 2020). Dessa forma, nos últimos anos cresce o interesse no desenvolvimento e uso de pirolisadores que utilizem de tecnologias menos intensas energeticamente, como a energia solar.

Segundo WANG *et al.* (2020), a pesquisa relacionada à pirólise solar é relativamente nova. Esta se difere da tecnologia convencional de pirólise por utilizar a energia solar como fonte direta para a geração de calor. Para isso, esse tipo de reator é equipado com um concentrador solar (ZENG *et al.*, 2017), normalmente lentes Fresnel ou calhas parabólicas cobertas por material reflexivo (CHINTALA, 2018; WELDEKIDAN *et al.*, 2018a) e de um receptor térmico localizado no ponto focal do coletor de prato (JOARDDER *et al.*, 2017). Um esquema do funcionamento de um pirolisador solar pode ser visto na Figura 05.

Como é possível notar, o equipamento pode operar tanto com o reator sendo diretamente aquecido (Figura 05 (a)), quanto indiretamente (Figura 05 (b)). No reator aquecido diretamente, a superfície do reator deve ser constantemente limpa de forma a evitar a perda de energia para a matéria-prima (KODAMA *et al.*, 2010; MELCHIOR *et al.*, 2009). Já quando aquecido indiretamente, não há a necessidade de limpeza constante, porém a eficiência de transferência de calor é comprometida (WELDEKIDAN *et al.*, 2018a). Além disso, temperatura operacional máxima, condutividade térmica, inércia à reação química, resistência a choques térmicos e absorção radiativa são algumas das desvantagens (PIATKOWSKI e STEINFELD, 2011).

**Figura 05** – Esquema de funcionamento de um reator de pirólise solar



Fonte: Adaptado de Weldekidan *et al.* (2018a)

#### 4.4. Casca de arroz como um possível material adsorvente

##### 4.4.1. Aspectos gerais

O arroz é uma planta semiaquática, cultivada em mais de 100 países ao redor do mundo (BHADHA *et al.*, 2019). Com relação ao consumo humano, a produção de arroz é capaz de suprir 21% de toda caloria necessária mundialmente (FITZGERALD

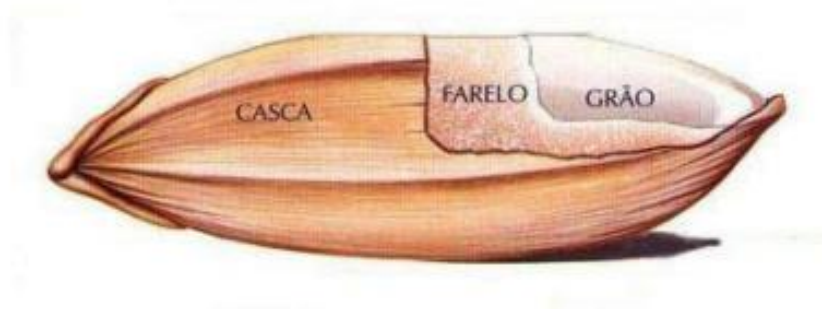
*et al.*, 2009). Apesar de germinar uma vez ao ano, o grão de arroz é colhido e armazenado ainda envolto na casca, garantindo a disponibilidade de arroz durante todo o ano. (STRACKE *et al.*, 2020; BHADHA *et al.*, 2019). Essa camada protetora só é retirada durante o beneficiamento do grão, e é considerado o principal subproduto gerado, por representar cerca de 23% da massa do grão de arroz (NAKSHINIEV *et al.*, 2014; STRACKE *et al.*, 2020).

Por ser um grão tido como base alimentar em diferentes partes do mundo, a produção mundial de arroz é da ordem de 500 a 700 milhões de toneladas/ano, caracterizando-se como a segunda cultura mais produzida mundialmente (NAKSHINIEV *et al.*, 2014; ACHARYA *et al.*, 2018; FAO, 2018). Por essa razão, a produção de arroz também se destaca devido à alta geração de resíduos associados, principalmente, durante beneficiamento do grão. Segundo CONAB (2022), a safra brasileira de 2021/2022 produziu cerca de 10.788.800 toneladas de arroz, ou seja, estima-se que houve produção de cerca de 2.481.424 toneladas de casca.

#### 4.4.2. Morfologia da casca de arroz

Durante o crescimento do arroz, há a formação de uma casca de revestimento ou capa protetora dos grãos, que o torna resistente tanto a infestações de insetos quanto ao dano de fungos (BHADHA *et al.*, 2019; JULIANO, 1981), apresentada na Figura 06.

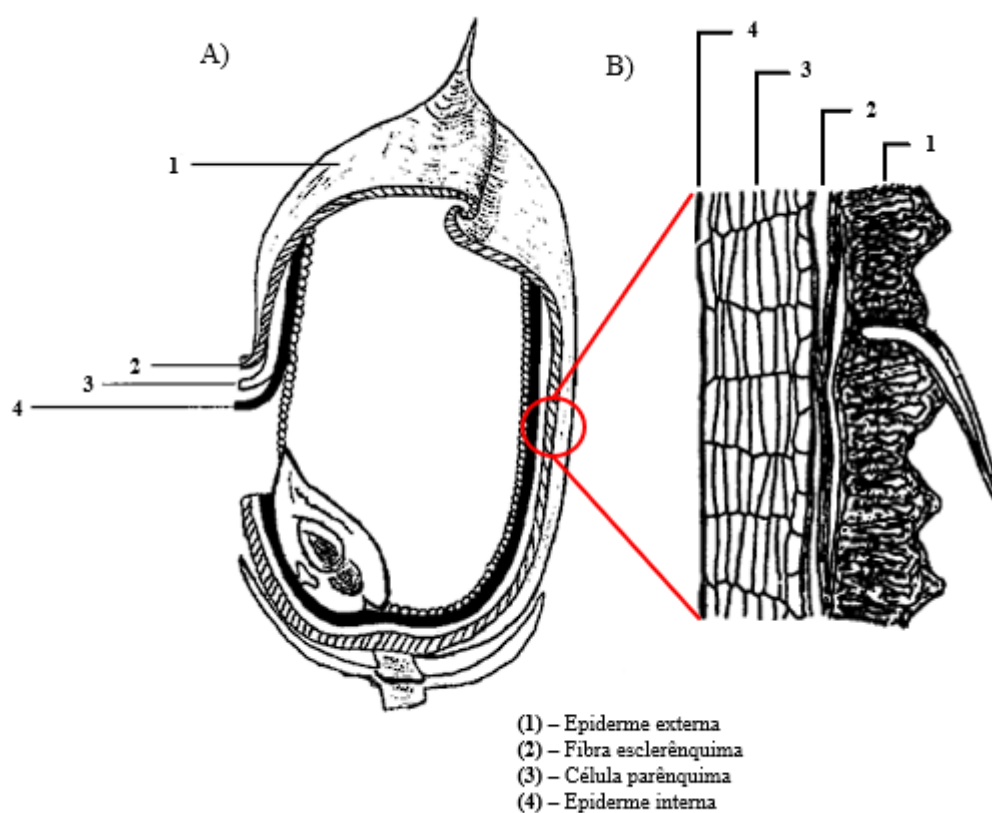
**Figura 06** – Estrutura do grão de arroz



**Fonte:** Josapar (2008)

Essa camada protetora é estruturada em quatro camadas, como apresentado pelas secções transversais da Figura 07, sendo elas: 1) epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas; 2) esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; 3) célula parênquima esponjosa; 4) epiderme interna (HOUSTON, 1972).

**Figura 07** – Secção longitudinal do grão (A) e da casca de arroz (B)



**Fonte:** Adaptado de Moldenhauer e Gibbons (2002) e Houston (1972)

Quanto a sua composição, a casca é composta principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e sílica (VIEIRA *et al.*, 2020). Por se tratar de um organismo vivo, a proporção desses compostos é variável e fatores como espécie, condições do solo, utilização de fertilizante, abundância de água, dentre outros, irão interferir no desenvolvimento da planta. Apesar disso, Houston (1972) afirma que em média os valores encontrados são de 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica ( $\text{SiO}_2$ ).

#### 4.4.3. Destinações finais comumente aplicadas à casca de arroz

Os principais destinos dados para este resíduo agroindustrial são a compostagem e a queima não controlada a céu aberto (VIEIRA *et al.*, 2020). Ambas as abordagens geram graves problemas ambientais. A compostagem da casca de arroz, por exemplo, leva por volta de cinco anos para ocorrer, dada sua baixa biodegradabilidade, e produz grandes quantidades de metano (CH<sub>4</sub>), por ser rica em estruturas fenólicas (MOHAMMADI *et al.*, 2016). Além disso, o volume requerido para disposição da casca é bastante elevado, dada a intensa produção do grão alinhada à baixa densidade da casca, aproximadamente 0,12 g/cm<sup>3</sup> (MAYER *et al.*, 2006). Já a prática de queima não controlada a céu aberto, além dos problemas associados a liberação de gases de efeito estufa, também há a geração de cristais de sílica suspensos no ar, principalmente na forma de quartzo e cristobalita (VITALI *et al.*, 2013). A queima da casca, apesar de inapropriada, destaca-se como a principal forma de descarte, devido aos custos de transporte e a baixa densidade do subproduto (VIEIRA *et al.*, 2020).

Dessa forma, as práticas de descarte apontadas anteriormente têm diminuído nos últimos anos e diversos usos alternativos de casca de arroz estão sendo explorados e desenvolvidos (LIM *et al.*, 2012). Apesar disso, a casca de arroz é considerada de difícil reaproveitamento devido a características negativas, como abrasividade, baixas propriedades nutritivas, resistência à degradação, grande volume ocupado e alto teor de cinza (SCHETTINO JR. *et al.*, 2007).

Alguns usos normalmente aplicados à resíduos agrícolas, como o uso em ração e como adubo, não são aplicáveis à casca de arroz. Para a alimentação animal, a casca não é aconselhável devido ao baixo valor nutritivo e alto teor de sílica, a ação irritante na mucosa intestinal e por ser de difícil digestibilidade (GOVINDARAO, 1980; HOUSTON, 1972). Da mesma forma, o uso como adubo não é viável devido a pobreza em elementos fertilizantes (FONSECA *et al.*, 1983; MARSHALL e WADSWORTH, 1994).

Por outro lado, devido ao seu alto poder calorífico (16,3 MJ/Kg), a queima controlada do resíduo se mostra viável tanto para a geração de vapor, quanto para a geração de energia (ARMESTO *et al.*, 2002; MAYER *et al.*, 2007; HOFFMAN *et al.*, 2002). Além

disso, a casca de arroz pode ser utilizada como material para enchimento de estofados.

Outro uso pretendido para a casca de arroz, diz respeito à produção de silício e sílica ( $\text{SiO}_2$ ) de alta pureza, carbeto de silício ( $\text{SiC}$ ) e nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), por meio do reaproveitamento da sílica em sua estrutura (SCHETTINO JR. *et al.*, 2007). Por fim, há também o interesse na utilização da casca de arroz como material bioissorvente e como material para produção de adsorventes alternativos.

#### 4.4.4. Uso da casca de arroz como adsorvente

A literatura científica aponta o uso eficaz desse material para a adsorção dos mais diversos tipos de poluentes, tais como: corantes (CHEN *et al.*, 2019; VILLA e HORMAZA, 2018; SILVA e SANTOS, 2019), óleos (RAZAVI *et al.*, 2015; ANGELOVA *et al.*, 2011), químicos (LV *et al.*, 2020), metais em solução (SUN *et al.*, 2019; TREJOS *et al.*, 2020; RIES e SILVEIRA, 2019; PROENÇA *et al.*, 2020; AVIZ *et al.*, 2020; KAMRAN e PARK, 2020). Porém, a literatura científica específica do uso de casca de arroz para a adsorção de arsênio é mais restrita. A Tabela 02 apresenta os estudos prévios sobre o tema que foram identificados na literatura.

Tabela 02 – Estudos realizados utilizando a casca de arroz como adsorvente de arsênio

Tipo do adsorvente	Batelada / Contínuo	Ativação	Condições do sistema	Cinética	Isoterma	Valência do arsênio	Remoção	$q_e$	Referência
Carvão de casca de arroz	Batelada	CaCl <sub>2</sub>	C <sub>0</sub> : 0,1 mg/L D: 40 g/L pH 11 15 h 28 °C	-	Freundlich	As III	85%	0,021mg/g <sup>a</sup>	Mondal <i>et al.</i> (2007)
Carvão de casca de arroz	Batelada	CaCl <sub>2</sub>	C <sub>0</sub> : 0,1 mg/L D: 40 g/L pH 7 15 h 28 °C	-	Freundlich	As III	65%	0,0016 mg/g <sup>a</sup>	
Casca de arroz <i>in natura</i>	Batelada	-	C <sub>0</sub> : 1,43 mg/L D: 200 g/L pH 5 4 h	-	-	As total	100%	0,007mg/g <sup>a</sup>	Maza <i>et al.</i> (2017)
Casca de arroz <i>in natura</i>	Batelada	-	C <sub>0</sub> : 1,43 mg/L D: 200 g/L pH 5 8 h	-	-	As total	100%	0,007mg/g <sup>a</sup>	
Carvão de casca de arroz	Batelada	ZnCl <sub>2</sub>	C <sub>0</sub> : 10 mg/L D: 1 – 11 g/L 180 rpm 96 h	-	-	As III	-	1,22 mg/g	Kalderis <i>et al.</i> (2008)

Tipo do adsorvente	Batelada / Contínuo	Ativação	Condições do sistema	Cinética	Isoterma	Valência do arsênio	Remoção	$q_e$	Referência
Casca de arroz <i>in natura</i>	Batelada	-	Co: 1000,0 mg/L D: 6,0 g/L 150 rpm pH 6 150 min 30 °C	<i>Pseudo-segunda ordem</i>	Freundlich	As III	93,6%	175 mg/g	Kamsonlian <i>et al.</i> (2012)
Cinza de casca de arroz e de batata	Batelada	-	Co: 1,0 mg/L D: 20 g/L 150 rpm pH 8 10 min 25 °C	<i>Pseudo-segunda ordem</i>	Langmuir/ Freundlich	As III	95%	0,045 mg/g <sup>a</sup>	Bibi <i>et al.</i> (2017)
Carvão de casca de arroz	Batelada	-	Co: 0,25 – 6,0 mg/L D: 0,8 g/L 150 rpm pH 8 180 min 22 °C	<i>Pseudo-segunda ordem</i>	Langmuir	As III	-	1,897 mg/g	Khan <i>et al.</i> (2012)
Carvão de casca de arroz	Batelada	Polietileno tetra flúor etileno (PTFE)	Co: 0,1 mg/L D: 4,0 g/L pH 9 60 min	-	-	As V	86,1%	0,0213 mg/g <sup>a</sup>	Babazad <i>et al.</i> (2021)



Tipo do adsorvente	Batelada / Contínuo	Ativação	Condições do sistema	Cinética	Isoterma	Valência do arsênio	Remoção	$q_e$	Referência
Carvão de casca de arroz	Batelada	-	C <sub>0</sub> : 50,0 mg/L D: 5,0 g/L pH 8 24 h 25 °C	-	Langmuir	As III	-	3,3 mg/g	Samsuri <i>et al.</i> (2013)
Carvão de casca de arroz	Batelada	FeCl <sub>3</sub>	C <sub>0</sub> : 50,0 mg/L D: 5,0 g/L pH 8 24 h 25 °C	-	Langmuir	As III	-	4 mg/g	
Carvão de casca de arroz	Batelada	-	C <sub>0</sub> : 50,0 mg/L D: 5,0 g/L pH 6 24 h 25 °C	-	Langmuir	As V	-	1,5 mg/g	
Carvão de casca de arroz	Batelada	FeCl <sub>3</sub>	C <sub>0</sub> : 50,0 mg/L D: 5,0 g/L pH 6 24 h 25 °C	-	Langmuir	As V	-	2 mg/g	

Tipo do adsorvente	Batelada / Contínuo	Ativação	Condições do sistema	Cinética	Isoterma	Valência do arsênio	Remoção	$q_e$	Referência
Carvão de casca de arroz	Batelada	FeCl <sub>3</sub>	C <sub>0</sub> : 1,0 mg/L D: 1,0 g/L pH 5 2 h 25 °C	<i>Pseudo-segunda ordem</i>	-	As III	-	0,9988 mg/g	Zang <i>et al.</i> (2022)
Carvão de casca de arroz	Batelada	FeCl <sub>3</sub>	C <sub>0</sub> : 1,0 mg/L D: 1,0 g/L pH 5 2 h 25 °C	<i>Pseudo-segunda ordem</i>	-	As V	-	0,9993 mg/g	
Casca de arroz <i>in natura</i>	Contínuo	-	C <sub>e</sub> : 50 mg/L h: 60 mm v: 20 mL/min tr: 20 min	-	-	As III	-	4,5 mg/g	Antil <i>et al.</i> (2022)
Casca de arroz <i>in natura</i>	Contínuo	-	C <sub>e</sub> : 0,07 mg/L h: 28 cm v: 7 mL/min tr: 60 min	Adam Bohrat / Thomas / Yoon–Nelson	Langmuir	As V	-	0,416 mg/g	Asif e Chen (2017)

<sup>a</sup>: Capacidade adsorptiva calculada pelo autor; C<sub>0</sub>: Concentração inicial de arsênio; D: Dosagem de carvão aplicada; C<sub>e</sub>: Concentração de entrada de arsênio; h: Altura da coluna; v: Vazão de entrada; tr: Tempo de ruptura. **Fonte:** Elaborado pelo autor

Como é possível notar na Tabela 02, na maioria dos estudos apresentados, a casca de arroz pode ser considerada eficiente na remoção de arsênio por adsorção. É importante notar que diferentes estados da casca de arroz foram utilizados nesses trabalhos: Casca de arroz *in natura*, Cinza de casca de arroz e Carvão de Casca de Arroz. Sendo a cinza o produto obtido após a queima em caldeiras e o carvão o produto da pirólise da casca de arroz.

É interessante notar que todos os trabalhos que determinaram a cinética de adsorção, determinaram que os dados experimentais se ajustaram ao modelo de *pseudo*-segunda ordem. Esse resultado se mostrou independente da valência do arsênio e do material adsorvente utilizado, dados os trabalhos contidos na Tabela 02.

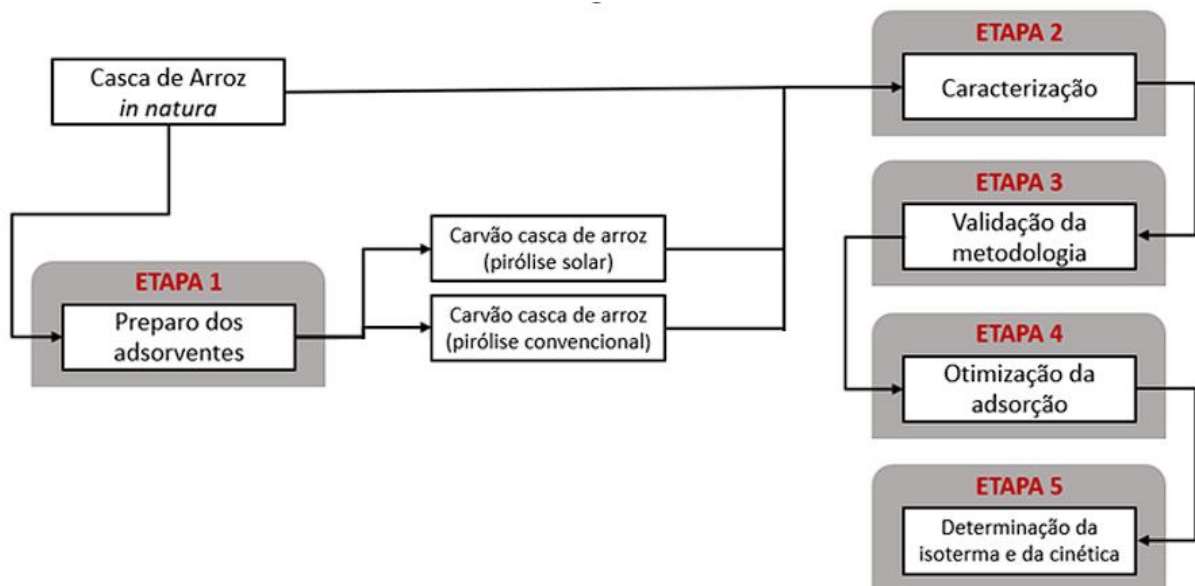
Além disso, excetuando-se o estudo de Kamsonlian *et al.* (2012), as capacidades adsorptivas se encontram abaixo de 5 mg/g e, em sua maioria, abaixo de 1 mg/g. Apesar da alta eficiência de remoção para arsênio encontrada por Kamsonlian *et al.* (2012), não foi encontrada justificativa para tal resultado nas informações apresentadas pelo autor.

Por fim, de maneira geral, a ativação do carvão com sal de ferro se mostrou vantajosa, aumentando a capacidade adsorptiva do carvão em condições reacionais semelhantes, como apresentado por Samsuri *et al.* (2013). A escolha do ferro se justifica pela interação deste com o arsênio, como previamente apresentado no Tópico 4.1.1.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia que foi utilizada para o desenvolvimento desse trabalho está disposta de maneira esquemática na Figura 08. Os detalhes de cada etapa são apresentados de maneira pormenorizada em seus tópicos específicos.

Figura 08 - Fluxograma da Metodologia



Fonte: Elaborado pelo autor

Inicialmente, os adsorventes alternativos de casca de arroz foram obtidos mediante operação de pirólise. Em seguida, a Casca de Arroz *in natura* (RH), o Carvão de Casca de Arroz de pirólise solar (RHSC) e o Carvão de Casca de Arroz de pirólise convencional (RHC) foram caracterizados. Concomitantemente, foi realizada uma validação metodológica da análise de arsênio.

Posteriormente, tendo como base o Planejamento Experimental adotado nessa pesquisa, testes em batelada foram realizados para avaliar o efeito da interação entre os parâmetros de adsorção na capacidade adsortiva dos adsorventes. Por fim, foram conduzidos experimentos para determinação da cinética e da isoterma de adsorção que melhor descrevem os sistemas estudados.

## 5.1. Coleta e preparo dos adsorventes

Para a realização dos ensaios de adsorção foram utilizados diferentes tipos de adsorventes: a Casca de Arroz *in natura* (RH), o Carvão de Casca de Arroz por pirólise solar (RHSC) e o Carvão de Casca de Arroz por pirólise convencional (RHC). A casca de arroz *in natura* utilizada nesse projeto é uma casca de arroz comercial utilizada como substituinte para serragem, o material foi obtido em um mercado local.

### 5.1.1. Pirólise da Casca de Arroz

Os parâmetros reacionais da pirólise foram baseados no método descrito por Vieira *et al.* (2020) para a obtenção de biocarvão de casca de arroz com o maior conteúdo de carbono fixado. Para isso a casca de arroz foi lavada com água destilada e, posteriormente, seca em um forno a 120 °C durante 2 h. Após essa etapa, foi iniciado o procedimento de pirólise, em que a casca de arroz, foi colocada no reator a uma temperatura constante, durante um tempo de 2 h. Para a pirólise convencional foi utilizada a temperatura de 500 °C, eema tmosfera de N<sub>2</sub>, já para a pirólise solar, esperou-se que a temperatura interna do reator se estabilizasse. Após a obtenção do carvão, este foi lavado com água destilada à exaustão e seco em forno a 120 °C, durante 2 h. Posteriormente, com auxílio de um pulverizador (IKA A11 basic), o carvão foi moído para que apresentasse tamanho menor que 100 # (0,15 mm).

#### 5.1.1.1. Pirolisador convencional

A pirólise convencional foi realizada no reator de leito fixo, localizado no Laboratório de Processos Industriais da UFMG. O pirolisador convencional consiste em um reator tubular de aço inoxidável aquecido em um forno elétrico, como apresentado na Figura 09. As pirólises foram realizadas adicionando-se 100,0 g de material *in natura*.

**Figura 09** – Registro fotográfico do Pirolisador Convencional



**Fonte:** Elaborado pelo Autor

#### 5.1.1.2. Pirolisador solar

A pirólise solar foi realizada em um reator solar de leito fixo, desenvolvido por Souza (2022). A Figura 10 apresenta um fotografia do reator solar utilizado.

**Figura 10** – Registro fotográfico do Pirolisador Solar



**Fonte:** Elaborado pelo Autor

O concentrador solar do reator consistiu de um prato parabólico revestido por BoPET (polietileno tereftalato biaxialmente orientado), para garantir uma boa reflexão da radiação na superfície do coletor solar. Já o receptor térmico consistiu de um recipiente metálico revestido externamente com material isolante termicamente, já a superfície do receptor voltada para o concentrador foi pintada com tinta preta resistente à altas temperaturas (SOUZA, 2022). De forma a aumentar a eficiência de aproveitamento da irradiação solar, foram adicionadas 'porcas borboleta' nos eixos de rotação. Dessa forma, tornou-se possível o ajuste angular do concentrador solar. As pirólises foram realizadas adicionando-se 5,0 g de material *in natura*.

## **5.2. Ensaios de caracterização**

### **5.2.1. Avaliação da estabilidade térmica**

A avaliação da estabilidade térmica foi realizada em um equipamento termogravimétrico, DTG-60H Shimadzu. Essa caracterização foi realizada com o intuito de caracterizar os materiais quanto à umidade, teor de celulose e hemicelulose, lignina e teor de cinzas. Além disso, nesse processo é possível verificar qual é a faixa de temperatura ideal para a realização da pirólise.

A análise foi realizada seguindo o método proposto por Karatepe e Sadriye (1993). O teor de umidade foi determinado em atmosfera de N<sub>2</sub>, com vazão de 40 mL/min e razão de aquecimento de 20 °C/min, de 30 °C até 110 °C. O equipamento foi mantido na temperatura de 110 °C por 30 min. Posteriormente, foi aumentada a taxa de aquecimento para 40 °C/min, elevando-se a temperatura até 950 °C. Quando esta temperatura foi atingida, o equipamento foi mantido durante 7 min. Após, a temperatura foi abaixada para 750 °C. Quando a temperatura foi atingida, a atmosfera foi modificada para ar sintético, mantendo-se condições isotérmicas por 30 min, a fim de ocorrer a oxidação do carbono fixo e, assim, determinar o teor cinzas.

### 5.2.2. Análise de grupos funcionais

A análise de grupos funcionais foi realizada no Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais da UFMG. Os grupos funcionais presentes na estrutura na casca de arroz foram avaliados por meio de um equipamento de Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Bruker Alpha. Mediante o pastilhamento das amostras em KBr, as análises ocorreram entre os números de onda de  $400\text{ cm}^{-1}$  até  $4000\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , foram realizadas 32 varreduras.

### 5.2.3. Avaliação da carga superficial

A avaliação da carga superficial foi dada por meio da determinação do ponto de carga zero (PCZ), ou seja, o pH em que o adsorvente apresenta carga superficial neutra. Como o objetivo do ensaio de adsorção é remover o arsênio V da água, determinar o PCZ e a faixa de pH em que o adsorvente apresenta carga superficial positiva é de suma importância. Essa caracterização foi realizada conforme o 'método dos onze pontos', apresentado por Regalbuto e Robles (2004). Para isso 50,0 mg dos adsorventes virgens foram colocados em contato com 50,0 mL de água destilada sob 11 diferentes condições iniciais de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), corrigidos com solução de NaOH ou HCl. A mistura foi mantida sob agitação (120 rpm) e temperatura ( $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) constantes por 24h. Após esse período, determinou-se o pH final da solução e o PCZ foi obtido a partir da média aritmética entre os pontos que tendem a um mesmo valor (variação entre os pontos menor que 5%).

### 5.2.4. Avaliação da área superficial

A avaliação da área superficial foi realizada mediante a metodologia de determinação do Número de Iodo, baseada nas normas ASTM D4607/1994 e NBR 12073/1991 (ABNT, 1991; ASTM, 2006). Primeiramente o material adsorvente deve ser preparado para essa análise, assim, foi cominuído para 100% menor que 0,15 mm (100 #), com auxílio de um pulverizador (IKA A11 basic). Logo em seguida, esse material foi seco em estufa a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 h. Além disso, as soluções que foram utilizadas na análise (solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L e solução de Iodo 0,1 mol/L) foram



padronizadas. Como forma de validação do método, realizou-se o mesmo procedimento para as amostras e para o carvão comercial CABOT GAC 1240 da Norit®.

Para a padronização da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L, inicialmente, 3,0 g de iodeto de potássio (KI) foram colocados em contato com 100 mL de solução de HCl 1:5. Em seguida, foram adicionados 25 mL de solução de dicromato de potássio 0,1 mol/L e 100 mL de água destilada. Essa mistura foi titulada com a solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até se obter uma coloração amarelada. Após essa viragem, foram adicionadas 3 gotas de solução indicadora de amido 0,5% e se prosseguiu com a titulação até que a mistura se apresentasse incolor. A padronização da solução de tiosulfato é dada pela Equação 11.

$$C_T = \frac{V_D * C_D}{V_T} \quad (11)$$

Em que,  $C_T$  é a concentração da solução de tiosulfato de sódio (mol/L);  $V_D$  é o volume de solução de dicromato de potássio utilizado na padronização (mL);  $C_D$  é a concentração calculada da solução de dicromato de potássio (mol/L); e  $V_T$  é o volume de solução de tiosulfato de sódio utilizado na titulação (mL).

Já para a padronização da solução de iodo 0,1 mol/L, 25 mL de solução de iodo foram titulados com a solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até se obter uma coloração amarelada. Após essa viragem, foram adicionadas 3 gotas de solução indicadora de amido 0,5% e se prosseguiu com a titulação até que a mistura ficasse incolor. A concentração da solução de iodo é dada pela Equação 12.

$$C_I = \frac{V_T * C_T}{V_I} \quad (12)$$

Em que,  $C_I$  é a concentração da solução de iodo (mol/L);  $V_T$  é o volume de solução de tiosulfato de sódio utilizado na padronização (mL);  $C_T$  é a concentração calculada da solução de tiosulfato de sódio (mol/L); e  $V_I$  é o volume de solução de iodo utilizado na titulação (mL).

Para a análise, 1,0 g de carvão foi colocado em contato com 10,0 mL de solução de HCl 1:5. Essa mistura foi levada a ebulição por 30 s, sob agitação constante. Após o resfriamento da mistura, foram adicionados 100,0 mL de solução de Iodo 0,1 N, sob agitação constante. Em seguida, a mistura foi filtrada com papel qualitativo. Foram recolhidos 20,0 mL do filtrado para a realização de uma titulação com tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até que se tenha uma coloração amarelada. Após essa viragem, foram adicionadas 3 gotas de solução indicadora de amido 0,5% e se prosseguiu com a titulação até que a mistura se apresentasse incolor. O número de iodo é dado pela Equação 13:

$$NI = \frac{A - FD * B * V_T}{m} * 100 \quad (13)$$

Em que,  $NI$  é o Número de Iodo da amostra (mg/g);  $A$  é o 'fator  $A$ ';  $FD$  é o fator de diluição;  $B$  é o 'fator  $B$ ';  $V_T$  é o volume de solução de tiosulfato de sódio utilizado na titulação da amostra (mL); e  $m$  é a massa de carvão pulverizado seco utilizada no ensaio (g). Os fatores  $A$ ,  $FD$  e  $B$  são calculados, respectivamente, pelas Equações 14, 15 e 16.

$$A = C_I * 12693 \quad (14)$$

Em que,  $A$  é o 'fator  $A$ '; e  $C_I$  é a concentração da solução de iodo (mol/L).

$$FD = \frac{V_{HCl} + V_I}{V_F} \quad (15)$$

Em que,  $FD$  é o fator de diluição;  $V_{HCl}$  é o volume de ácido clorídrico 1:5 utilizado no ensaio (mL);  $V_I$  é o volume de solução de iodo utilizado no ensaio (mL); e  $V_F$  é o volume de filtrado utilizado no ensaio (mL).

$$B = C_T * 126,93 \quad (16)$$

Em que,  $B$  é o 'fator B'; e  $C_T$  é a concentração da solução de tiosulfato de sódio (mol/L).

#### 5.2.5. Avaliação da microestrutura dos adsorventes

A avaliação da microestrutura dos adsorventes foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), sendo o microscópio (FEI Quanta 200 FEG) acoplado ao EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). O MEV possibilita uma caracterização morfológica do material enquanto o EDS fornece uma análise química elementar qualitativa. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

As amostras foram fixadas em *stubs* de alumínio, com o auxílio de fita de carbono e, em seguida uma fina camada de carbono, de aproximadamente 15 nm, foi depositada sobre a superfície da amostra a fim de torná-las condutoras. As amostras foram transferidas para o equipamento, onde foram submetidas a um vácuo e a uma corrente de cerca de 20 KV para a formação da imagem.

#### 5.2.6. Avaliação elementar das amostras

A análise elementar por Fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada no Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais da UFMG. Para a realização desse ensaio, cerca de 5,0 g das amostras foram analisadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão por energia (EDFRX) ARL™ QUANT'X - Thermo Scientific™, utilizando um tubo de ródio (50 W). Para isso, foi realizado um vácuo no equipamento de forma a deixar a atmosfera estável. A aquisição dos dados foi realizada mediante uso do software WINTRACE e os dados foram tratados utilizando o software Uniquant, baseado em parâmetros fundamentais.

#### 5.2.7. Avaliação da fase cristalina das amostras

A análise da fase cristalina foi realizada no Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais da UFMG. Para a realização desse ensaio foi utilizado um difratômetro de raios-X (DRX), com acessório para determinação de amostras em pó, marca PHILIPS (PANALYTICAL), com sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40, goniômetro PW 3020/00 e tubo de anodo de cobre. Para a análise de Difractografia de raios-X, separou-se cerca de 5,0 g de amostra. As amostras foram orientadas aleatoriamente. As medições foram de 5 a 90° Tetha, passo de 0,050 e tempo de 1s em cada passo.

Os resultados dos difratogramas das amostras analisadas foram comparados com uma amostra de referência, utilizando-se o banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD – *International Centre for Diffraction Data* e o software X'Pert HighScore versão 2011.

### **5.3. Validação da metodologia colorimétrica para Arsênio em solução**

#### 5.3.1. Determinação de Arsênio

A metodologia de determinação de arsênio se baseou na metodologia descrita por Dhar *et al.* (2004). Inicialmente, foi feita uma curva de calibração com variações de

concentração de 5 a 500 µg/L de arsênio V. Para a determinação da concentração em cada ponto da curva, uma solução de cor foi preparada por meio da mistura de 60 mL de solução 2,5 mol/L de ácido sulfúrico, 20 mL de solução 2,47 g/L de tartarato de antimônio e potássio, 20 mL de solução 40 g/L de molibdato de amônio e 0,7 g de ácido ascórbico.

Em um vial foram adicionados 10,00 mL da amostra, 1,00 mL de solução de permanganato de potássio (0,158 g/L) e 2,00 mL da solução de cor. Após 20 min, foi realizada a leitura em espectrofotômetro de UV-Vis marca Bel UV-M51, utilizando o comprimento de onda de 880 nm.

### 5.3.2. Validação da metodologia

A metodologia colorimétrica previamente apresentada, por não ser de uso padrão para detecção de arsênio, foi validada. Dessa forma, a precisão do método foi averiguada por meio da repetibilidade e reprodutividade. A metodologia para validação foi baseada no Conselho Internacional para Harmonização de Requisitos Técnicos para Medicamentos de Uso Humano (ICH, 2005) em que o coeficiente de variação (CV%), Equação 17, e o desvio padrão foram utilizados para validação metodológica.

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad (17)$$

Em que,  $s$  é o desvio padrão das amostras e  $\bar{x}$  é a média amostral. Para validação, as leituras das amostras de concentração conhecidas foram aferidas três vezes ao dia e em três dias diferentes e os resultados obtidos foram então comparados gerando três curvas de calibração.

O Limite de Quantificação (LQ) e o Limite de Detecção (LD) foram verificados com base no desvio padrão do intercepto e na média da inclinação das três curvas de

calibração anteriormente geradas. Para a determinação de LQ e LD foram utilizadas as equações 18 e 19 (IMOTO e DE FREITAS, 2008; SKOOG *et al.*, 2006).

$$LD = 3,3 * \frac{DP}{I} \quad (18)$$

$$LQ = 10 * \frac{DP}{I} \quad (19)$$

Em que DP é o desvio padrão do intercepto das três curvas e I é a média da inclinação das três curvas de calibração. Além disso, a linearidade foi avaliada por meio do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) dado pela curva de calibração (Equação 20).

$$y = b * x + a \quad (20)$$

Em que y é o sinal fornecido pelo equipamento, x é a concentração da amostra, b é o coeficiente angular e a é o coeficiente linear. Por fim, foi determinado se os parâmetros  $R^2$  e b são estatisticamente significativos, para isso seguiu-se com uma Análise de Resíduos, Teste T para a Inclinação ( $\alpha = 0,05$ ) e Teste T para o coeficiente de correlação ( $\alpha = 0,05$ ). As hipóteses testadas para cada teste estatístico estão contidas na Tabela 03.

**Tabela 03** – Hipóteses avaliadas na regressão linear

<b>Teste T para inclinação</b>		<b>Teste T para o coeficiente de correlação</b>
H0	Não existe nenhuma relação linear ( $b = 0$ )	Não há correlação ( $\rho = 0$ )
Ha	Existe relação linear ( $b \neq 0$ )	Há correlação ( $\rho \neq 0$ )

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

#### 5.4. Análise estatística das variáveis de adsorção

A otimização das variáveis do sistema de adsorção foi realizada por meio de um planejamento experimental de dois níveis e quatro variáveis, ou seja, um planejamento fatorial  $2^4$ . Para isso algumas variáveis foram selecionadas e seus níveis máximos e mínimos foram determinados. Tais níveis estão contidos na Tabela 04.

**Tabela 04** – Delimitação das fronteiras do planejamento experimental

<b>Variável</b> <b>Níveis</b>	<b>pH</b>	<b>Agitação (rpm)</b>	<b>[As]<sub>0</sub><sup>5+</sup> (µg/L)</b>	<b>Dosagem (g/L)</b>
<b>-1</b>	6	120	300	1,0
<b>0</b>	7	160	400	3,0
<b>1</b>	8	200	500	5,0

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

Os valores determinados como as fronteiras do planejamento experimental, contidos na Tabela 04, foram escolhidos com base na literatura específica. O pH se baseou nos valores de pH para águas superficiais, de 6 a 8. Segundo Agarwal *et al.* (2020), utiliza-se valores entre 120 e 200 rpm para agitação de sistemas de adsorção de forma a diminuir a resistência a transferência de massa e evitar a fragmentação do adsorvente. Conforme apontado no tópico 4.1.3, no Brasil as concentrações máximas de arsênio reportadas em águas superficiais foi de 414 µg/L, assim o planejamento experimental avaliou tanto o pior cenário brasileiro, quanto extrapola para um cenário

de 500 µg/L. Por fim, a Dosagem se baseou nos valores de dosagem utilizados no levantamento bibliográfico apresentado na Tabela 02, restringindo aos trabalhos de carvão de casca de arroz.

Uma solução estoque de 1000 mg/L de arsênio, foi preparada pela dissolução de arseniato de sódio (4,16 g) em um balão de 250 mL, utilizando-se água destilada. A partir dessa solução estoque, foram preparadas soluções de concentração correspondente ao planejamento fatorial. De forma a garantir a presença de arsênio V, previamente ao ensaio de adsorção, a solução de arsênio foi colocada em contato com solução oxidante 1 g/L de hipoclorito de sódio, na dosagem de 30 mg/L, durante 1 h. Após esse período o potencial redox da solução foi aferido de forma a garantir a presença de arsênio V. Em um Tubo Falcon, 13,0 mL de solução foram colocados em contato com adsorvente, utilizando pH, dosagem e rotação pré-determinados, também, pelo planejamento fatorial, durante 24 h. Os testes foram realizados em duplicata.

Após o equilíbrio, a solução foi separada do adsorvente com o auxílio de um filtro qualitativo. A capacidade adsortiva do material, conforme Equação 21, foi utilizada como variável de saída do planejamento experimental.

$$q_e = \frac{C_o - C_f}{m} * V \quad (21)$$

Em que  $q_e$  é a capacidade adsortiva do carvão no equilíbrio (µg/g);  $C_o$  é a concentração inicial de arsênio no meio (µg/L);  $C_f$  é a concentração final de arsênio no meio (µg/L);  $m$  é a massa de adsorvente utilizada no experimento (g); e  $V$  é o volume de solução utilizado no experimento (L).

Dessa forma, a matriz de experimento foi realizada, como apresentado na Tabela 05. O *software* Minitab 18® foi utilizado para a realização do planejamento fatorial e tratamento dos dados obtidos.



Tabela 05 – Matriz experimental 2<sup>4</sup>

Experimento	Variáveis Independentes				Variável Dependente
	pH	Agitação (rpm)	[As <sup>5+</sup> ] <sub>0</sub> (µg/L)	Dosagem (g/L)	$q_e$ (µg/g)
1	6 (-1)	120 (-1)	300,0 (-1)	1,0 (-1)	A
2	8 (1)	120 (-1)	300,0 (-1)	1,0 (-1)	B
3	6 (-1)	200 (1)	300,0 (-1)	1,0 (-1)	C
4	8 (1)	200 (1)	300,0 (-1)	1,0 (-1)	D
5	6 (-1)	120 (-1)	500,0 (1)	1,0 (-1)	E
6	8 (1)	120 (-1)	500,0 (1)	1,0 (-1)	F
7	6 (-1)	200 (1)	500,0 (1)	1,0 (-1)	G
8	8 (1)	200 (1)	500,0 (1)	1,0 (-1)	H
9	6 (-1)	120 (-1)	300,0 (-1)	5,0 (1)	I
10	8 (1)	120 (-1)	300,0 (-1)	5,0 (1)	J
11	6 (-1)	200 (1)	300,0 (-1)	5,0 (1)	K
12	8 (1)	200 (1)	300,0 (-1)	5,0 (1)	L
13	6 (-1)	120 (-1)	500,0 (1)	5,0 (1)	M
14	8 (1)	120 (-1)	500,0 (1)	5,0 (1)	N
15	6 (-1)	200 (1)	500,0 (1)	5,0 (1)	O
16	8 (1)	200 (1)	500,0 (1)	5,0 (1)	P
17	7 (0)	160 (0)	400,0 (0)	3,0 (0)	Q
18	7 (0)	160 (0)	400,0 (0)	3,0 (0)	R
19	7 (0)	160 (0)	400,0 (0)	3,0 (0)	S

Fonte: Elaborado pelo Autor

#### 5.4.1. Otimização e validação do modelo matemático

Em posse dos dados do planejamento experimental, os modelos matemáticos gerados para cada um dos adsorventes analisados foram otimizados utilizando a função “Otimizador de Resposta” do *software* Minitab 18<sup>®</sup>, buscando maximizar a capacidade adsorptiva. O método utilizado pelo *software* é o modelo de *desirability*, em que cada resposta do modelo ( $y_i$ ) é transformado em uma função de *desirability* ( $d_i$ ),

com valores entre 0 e 1 (DERRINGER e SUICH, 1980). Dessa forma, é possível associar o valor de  $d_i$  à eficiência da otimização, em que:

- $d_i = 1$ : valor desejável;
- $0,80 \leq d_i < 1$ : valor excelente;
- $0,63 \leq d_i < 0,80$ : valor está adequado;
- $0,40 \leq d_i < 0,63$ : valor aceitável, mas pobre;
- $0,30 \leq d_i < 0,40$ : valor no limite de aceitabilidade;
- $0 \leq d_i < 0,30$ : valor fora da faixa adequada;

Após a otimização teórica fornecida pelo *software*, os modelos matemáticos de capacidade adsorptiva de cada adsorvente foram validados. Para isso realizou-se um Teste  $T$  para 1 amostra para determinar o número de ensaios necessários, com poder aceitável de 0,8, normalmente suficiente para experimentos de engenharia (MONTGOMERY e RUNGER, 2010). Após determinar o número de ensaios necessário, ensaios na condição ótima foram realizados e os resultados desses ensaios foram comparados com os resultados previstos pelo modelo. Com base na otimização das condições operacionais dos carvões estudados, apenas um dos carvões foi selecionado para seguir os estudos de cinética e isoterma de adsorção. A escolha se baseou na resposta de capacidade adsorptiva dada pelo adsorvente na condição ótima.

### **5.5. Determinação da cinética de adsorção**

Para a determinação da cinética de adsorção que melhor explica o processo estudado, foram avaliados os modelos previamente apresentados no Tópico 4.2.2. A Tabela 06 contém, de maneira resumida, as equações de cada um dos modelos estudados.

Tabela 06 – Modelos cinéticos de adsorção

Modelo	Equação do modelo
<i>Pseudo-primeira ordem</i>	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ (02)
<i>Pseudo-segunda ordem</i>	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$ (03)
Difusão intra-partícula	$q_t = k_{in} t^{1/2} + C$ (04)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$ (05)

Fonte: Elaborado pelo Autor

Para se determinar qual modelo cinético melhor descreve o sistema testado, ensaios de bancada foram realizados para o adsorvente que apresentou a maior capacidade adsorptiva no planejamento experimental. A partir da solução estoque preparada na etapa anterior, foram preparadas soluções de concentração correspondente à condição ótima pré-estabelecida desse adsorvente. Previamente ao ensaio de adsorção, a solução de arsênio foi colocada em contato com solução oxidante 1 g/L de hipoclorito de sódio, na dosagem de 30 mg/L, durante 1 h. Após esse período o potencial redox da solução foi aferido de forma a garantir a presença de arsênio V. Em um Tubo Falcon, 13,0 mL de solução foram colocados em contato com adsorvente, utilizando pH, dosagem e rotação pré-determinados, também correspondente à condição ótima pré-estabelecida do adsorvente. Foram realizadas medições de concentração de arsênio no meio, em triplicata, após o tempo de contato de: 0,5 min, 1 min, 2 min, 4 min, 6 min, 8 min, 10 min, 15 min, 30 min e 60 min. Para cada tempo de contato estipulado, foram preparados novos frascos.

## 5.6. Determinação da isoterma de adsorção

Para a determinação da isoterma de adsorção que melhor explica o processo estudado, foram avaliados os modelos previamente apresentados no Tópico 4.2.3. A Tabela 07 contém, de maneira resumida, as equações de cada um dos modelos.

Tabela 07 - Modelos de isoterma de adsorção

Modelo	Equação do modelo
<i>Langmuir</i>	$q_e = \frac{QbC_e}{1+bC_e}$ (06)
<i>Freundlich</i>	$q_e = K_f C_e^{1/n}$ (08)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$ (09)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} (C_e)^\beta}$ (10)

Fonte: Elaborado pelo Autor

Para determinação do modelo de isoterma de melhor aderência ao sistema testado, ensaios de bancada foram realizados para o adsorvente que apresentou a maior capacidade adsortiva no planejamento experimental.

Assim como para a cinética de adsorção, a partir da solução estoque, foram preparadas soluções de concentração correspondente à condição ótima pré-estabelecida desse adsorvente. Previamente ao ensaio de adsorção, a solução de arsênio foi colocada em contato com solução oxidante 1 g/L de hipoclorito de sódio, na dosagem de 30 mg/L, durante 1 h. Após esse período o potencial redox da solução foi aferido de forma a garantir a presença de arsênio V. Em um Tubo Falcon, 13,0 mL de solução foram colocados em contato com adsorvente, utilizando pH, dosagem e rotação pré-determinados, também correspondente à condição ótima pré-estabelecida do adsorvente e com tempo de retenção apontado pelo estudo de cinética. Para a avaliação da isoterma utilizou-se concentrações iniciais de arsênio de 500 µg/L, 2000 µg/L, 4000 µg/L e 6000 µg/L e avaliou-se três temperatura, 25 °C, 35 °C e 45 °C

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Obtenção dos carvões

#### 5.1.1. Pirólise convencional

A pirólise convencional ocorreu em quatro bateladas, apresentando um rendimento médio de 39,8 +/- 1,0 %, como apresentado na Tabela 08. Esse resultado corrobora com os resultados encontrados por Vieira *et al.* (2020) em que, para condições semelhantes de pirólise, foi obtido um rendimento de 37,71% na produção de carvão a partir de casca de arroz. Além disso, as condições do reator foram suficientes para a carbonização da amostra, conforme mostra a Figura 11.

**Tabela 08** – Rendimento da produção de carvão de casca de arroz na pirólise convencional

Batelada	Massa Inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento (%)	Rendimento médio (%)	Desvio padrão
01	100	39	39	39,8	1,0
02	100	40	40		
03	100	39	39		
04	100	41	41		

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

**Figura 11** - Carvão de Casca de Arroz após pirólise convencional

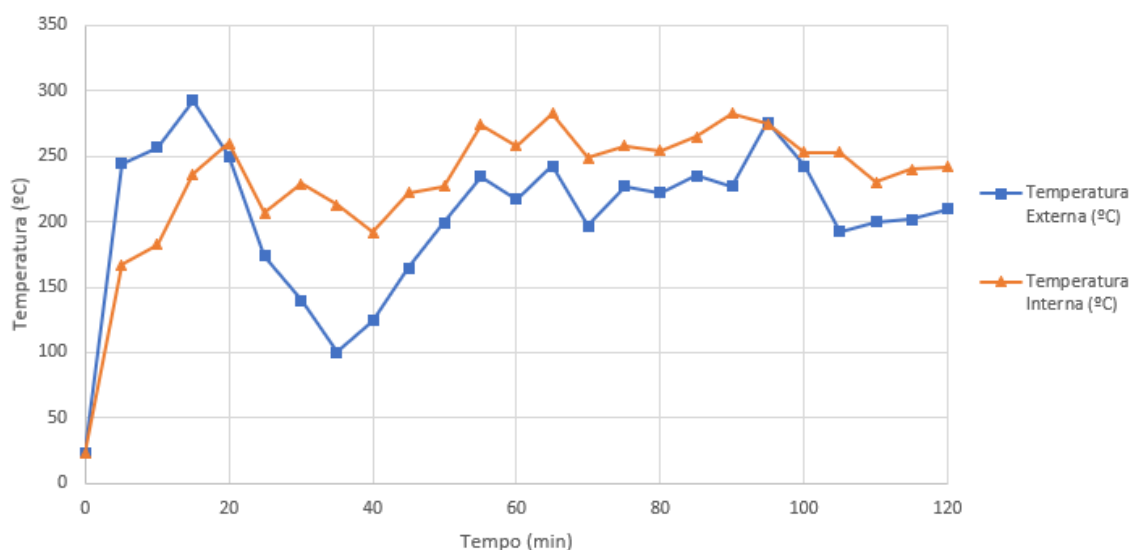


**Fonte:** Elaborado pelo Autor

### 5.1.2. Pirólise solar

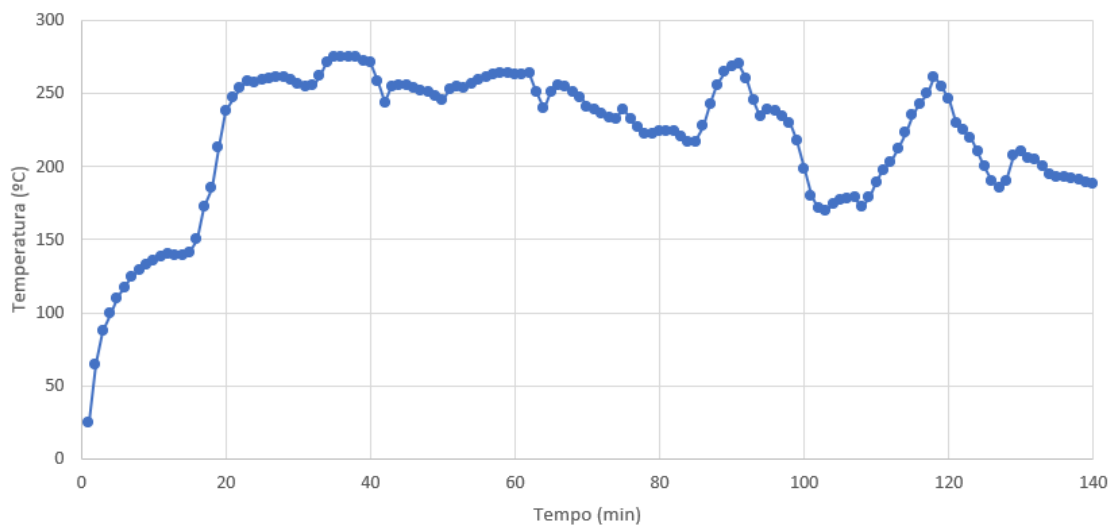
Previamente à realização da pirólise solar, a capacidade de retenção de calor do reator foi testada. Para isso, a temperatura interna e externa do sistema (na superfície voltada para o concentrador solar) foram aferidas a cada 5 minutos, como apresentado na Figura 12. Como é possível observar, o sistema se mostrou eficiente tanto pela sua capacidade de aquecimento quanto de retenção de calor, tendo apresentado picos próximos à temperatura de 300 °C. A instabilidade na temperatura externa se deu devido às correntes de ventos e/ou a passagem de pequenas nuvens, e indica um ponto crítico na operação do sistema. Além disso, é possível notar que a temperatura interna apresenta um comportamento semelhante ao comportamento da temperatura externa, porém com menores amplitudes de variação de temperatura.

**Figura 12** – Perfil de temperatura em diferentes pontos do piralisador



**Fonte:** Elaborado pelo Autor

A produção do carvão de casca de arroz por meio de pirólise solar foi realizada no dia 08/06/2022, na coordenada 19° 56' 42" S, 43° 57' 10" O. A temperatura interna do reator foi acompanhada durante todo o processo, tendo-se obtido um perfil de temperatura, conforme apresentado na Figura 13.

**Figura 13** – Perfil de temperatura durante pirólise solar

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

Como é possível observar no perfil de temperatura, o reator alcançou picos próximos a 275 °C. Além disso, o sistema apresentou momentos de instabilidade térmica, destacando as faixas de 90 a 127 minutos. O rendimento da pirólise solar foi de 80 +/- 5 %, um valor cerca de duas vezes maior que o da pirólise convencional. A Figura 14 (b) apresenta o material carbonizado após esse processo. Esse aumento no rendimento pode ser explicado devido à menor carbonização da amostra, como apresenta a Figura 14.

**Figura 14** – Registro fotográfico da Casca de Arroz após os diferentes pré-tratamentos realizados

A) Casca de arroz *in natura* B) Carvão de casca de arroz após pirólise solar C) Carvão de casca de arroz após pirólise convencional. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

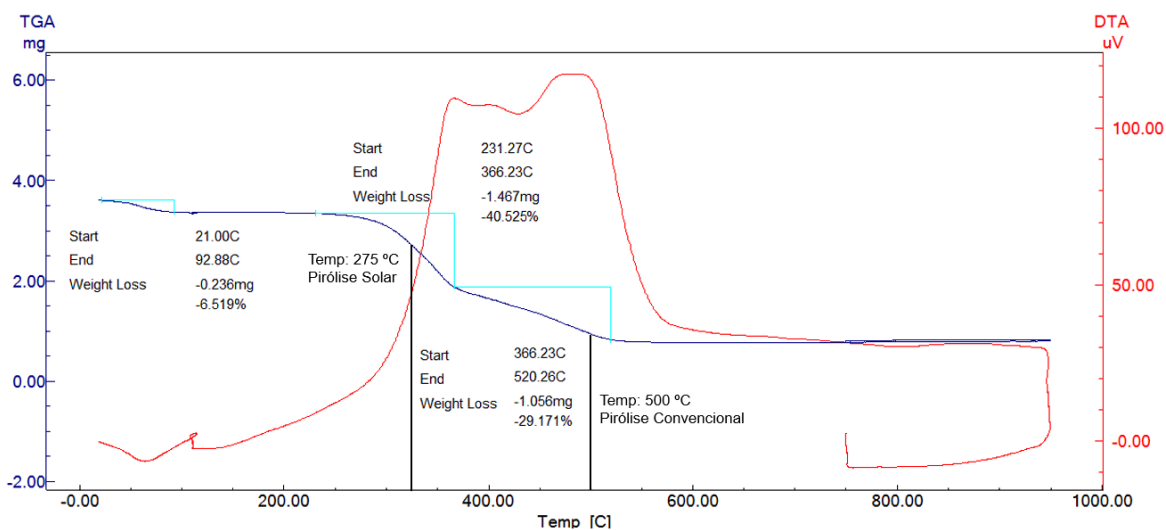
Como o processo de pirólise é altamente dependente da temperatura e da estrutura do material a ser pirolisado, a menor carbonização do RHSC era esperada. Weldekidan *et al.* (2018b), em seus estudos, desenvolveram um pirolisador solar capaz de atingir temperaturas de até 800 °C. Quando o equipamento foi operado a 500 °C, o rendimento da pirólise da casca de arroz foi de 43%, valor próximo ao do RHC. Esse resultado indica uma margem para aprimoramento do reator solar utilizado nessa pesquisa.

## 5.2. Caracterização dos adsorventes estudados

Os materiais estudados foram caracterizados quanto à estabilidade térmica por meio da análise de termogravimetria. A Figura 15 apresenta o resultado para o RH. Como é possível observar, a análise apresenta três faixas de perda de massa bem características. Segundo Jia *et al.* (2019) e Chen *et al.* (2014), a degradação térmica da casca de arroz ocorre em três etapas, sendo a primeira a desidratação entre 20 °C até aproximadamente 110 °C, caracterizada pela perda da umidade da estrutura e liberação de alguns voláteis; a segunda, a quebra de macromoléculas, entre 220 e 600 °C, nessa etapa há a degradação da celulose (200-350 °C), hemicelulose (300 – 360 °C) e lignina (200 - 600 °C) e é neste momento que há a geração dos poros; por fim, há a carbonização completa em temperaturas acima de 600 °C.

Dessa forma, para o resultado obtido, é possível afirmar que a primeira faixa de perda de massa, de 0 a 100 °C, representa a perda de umidade da amostra. Posteriormente, no intervalo entre 231 e 366 °C, é possível notar a perda da celulose e hemicelulose contidas na casca de arroz. E, por fim, a perda de massa devido à degradação da lignina, na faixa de 366 a 520 °C. O restante da massa da amostra, após 550 °C, representa as cinzas, majoritariamente sílica (SiO<sub>2</sub>) (VIEIRA *et al.*, 2020; HOUSTON, 1972).



**Figura 15** – Termograma de decomposição da Casca de Arroz *in natura*

Fonte: Elaborado pelo Autor

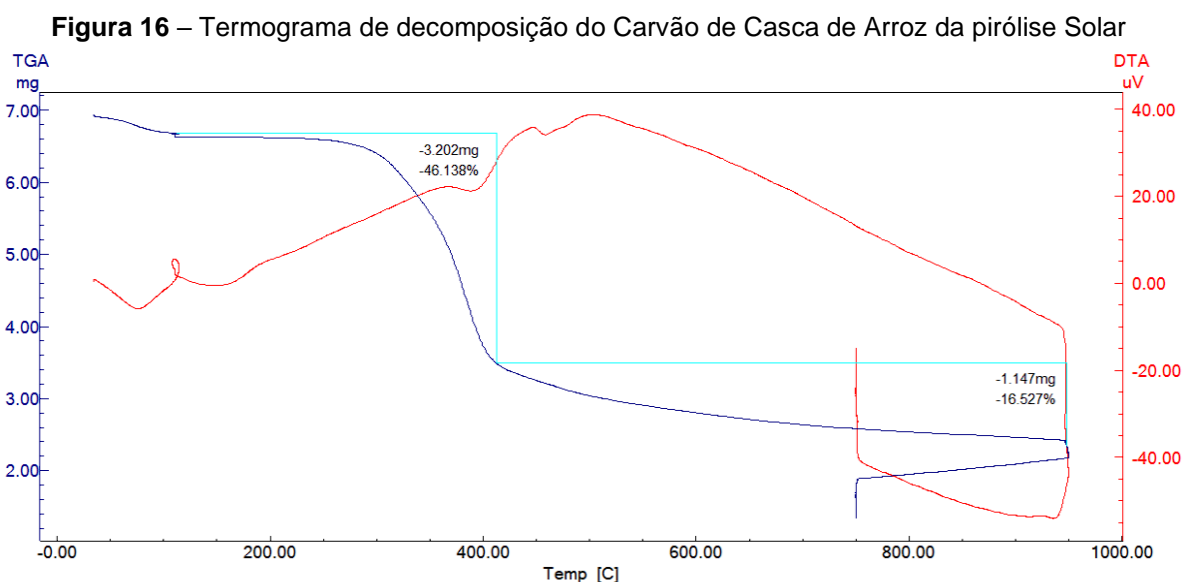
Tomando as faixas de perda de massa da Figura 15 e as temperaturas padrões de decomposição das estruturas lignocelulósicas, é possível determinar a composição da estrutura da casca de arroz *in natura*. A Tabela 09 apresenta os resultados reportados em estudos prévios e pelo presente trabalho, em base seca. É importante salientar que variações desses parâmetros são esperadas, uma vez que se trata de um organismo vivo. Dessa forma, fatores como espécie, condições do solo, utilização de fertilizante, abundância de água, dentre outros, irão interferir no desenvolvimento da planta.

**Tabela 09** – Comparação da composição da casca de arroz

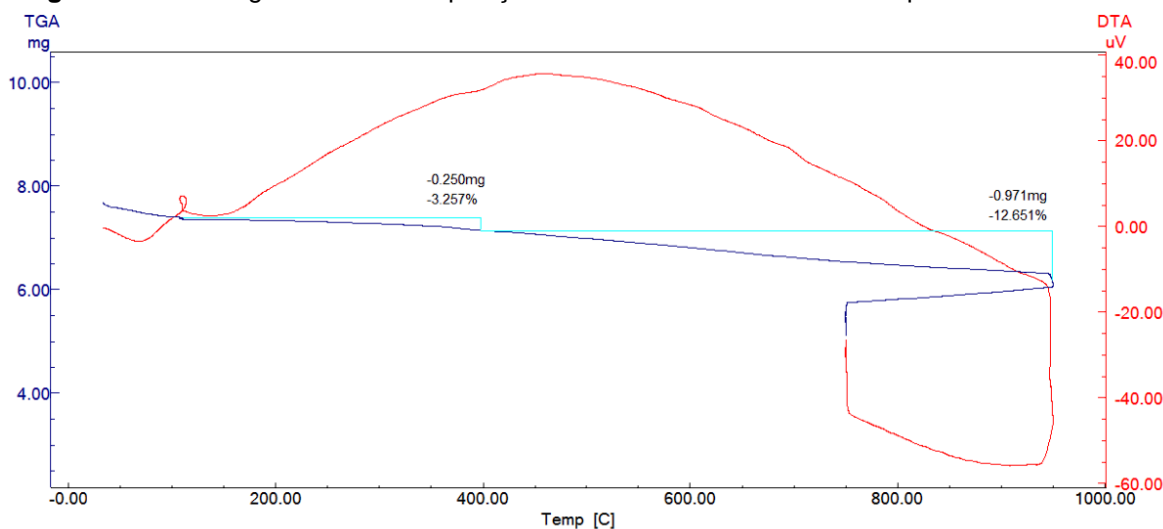
Celulose e Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Sílica (SiO <sub>2</sub> ) (%)	Referência
43,35	31,21	25,44	Presente trabalho
55,56	33,67	10,77	Bakar e Titiloyer (2013)
59,83	27,17	13,00	Pottmaier <i>et al.</i> (2013)
57,20	24,40	18,40	Lim <i>et al.</i> (2012)
59,49	23,80	16,71	Shamsollahi e Partovinia (2019)
50,00	30,00	20,00	Houston (1972)

Fonte: Elaborado pelo Autor

Por fim, vale destacar que esse resultado explicita a diferença entre os resultados de carbonização encontrados nas diferentes pirólises, como indicado na Figura 15. Uma vez que a temperatura utilizada na pirólise convencional, de 500 °C, mostrou-se suficiente para a degradação quase total da casca de arroz. Já a temperatura máxima alcançada na pirólise solar, de 275 °C, não foi o suficiente para degradação. As Figuras 16 e 17 são, respectivamente, os resultados do Carvão de Casca de Arroz de pirólise Solar e pirólise Convencional.



Fonte: Elaborado pelo Autor

**Figura 17** – Termograma de decomposição do Carvão Casca de Arroz da pirólise Convencional

Fonte: Elaborado pelo Autor

Na Tabela 10 são apresentados os resultados da composição dos carvões produzidos nesse trabalho, em base seca. Como é possível notar, em ambos os casos, a celulose foi totalmente degradada. A quantidade de carbono orgânico (celulose, hemicelulose e lignina) dos dois carvões diminuiu significativamente, aumentando a quantidade de cinzas dos carvões. Como esperado, devido à temperatura máxima atingida pela pirólise solar, o termograma do RHSC indica que a lignina não foi totalmente degradada. Além disso, devido ao início da perda de massa próxima à temperatura de 200 °C é possível afirmar que há celulose e hemicelulose na estrutura de ambos os carvões. Apesar disso, por não haver um ponto de divisão claro entre a degradação da celulose e da lignina, optou-se por considerar todo o conteúdo orgânico da estrutura como lignina.

**Tabela 10** – Comparação da composição dos carvões produzidos

Tipo de pirólise	Celulose (%)	Lignina (%)	Sílica (SiO <sub>2</sub> ) (%)
Solar	0,00	48,52	51,48
Convencional	0,00	3,33	96,67

Fonte: Elaborado pelo Autor

A caracterização elementar desses materiais foi realizada por meio da Fluorescência de raio-X. A Tabela 11 apresenta a composição química dos materiais estudados. É importante ressaltar que o equipamento não é capaz de detectar elementos químicos com número atômico menor que o do sódio ( $Z=11$ ). Dessa forma, o carbono presente nos materiais não foi detectado.

**Tabela 11** - Composição elementar semiquantitativa dos adsorventes

Amostra	Concentração (%)									
	Si	Al	Fe	Mg	Ca	S	Na	K	P	Mn
RH	92,97	1,05	0,26	2,69	1,29	0,65	-	0,13	0,65	0,30
RHSC	94,04	0,50	-	1,87	1,23	0,49	-	0,73	0,91	0,23
RHC	93,89	-	-	1,54	1,24	0,27	0,51	1,64	0,57	0,35

RH: Casca de arroz in natura; RHSC: Carvão de casca de arroz após pirólise solar; RHC: Carvão de casca de arroz após pirólise convencional. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Pela tabela, observa-se uma presença majoritária de Silício em todos os materiais, comprovando que as cinzas são compostas majoritariamente desse material. Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos por Ripoli Filho *et al.* (2021), no qual o teor de sílica encontrado em cinzas de casca de arroz era de cerca de 92%.

Além disso, a variação na composição dos outros elementos detectados está associada à pirólise, em que, devido às reações químicas de decomposição, há a concentração de alguns elementos na fase sólida (carvão), enquanto outros, tais como o Enxofre, são expelidos na forma de biogás e bio-óleo (SOUZA, 2022; JAHIRUL, 2012).

Esse mesmo resultado pode ser corroborado pelas análises de EDS realizadas, Tabela 12. Vale notar que a quantidade de carbono presente na amostra foi omitida devido à cobertura realizada nas amostras e ao método de fixação, ambos realizados utilizando fita de carbono.

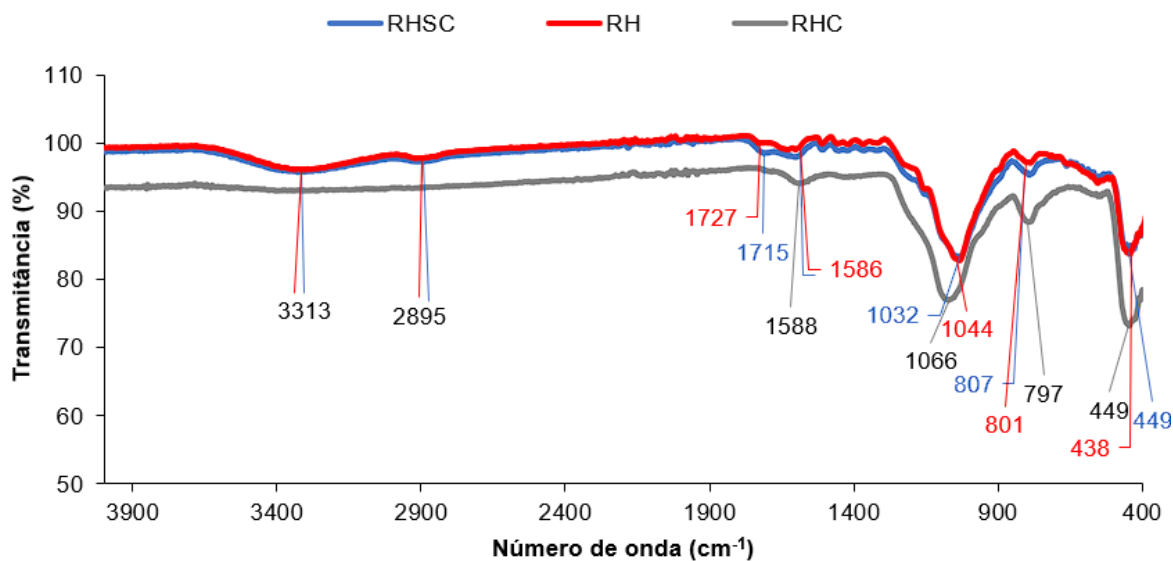
**Tabela 12** – Análise de EDS da composição elementar dos adsorventes

Concentração (%)	Amostras		
	RH	RHSC	RHC
O	55,95	47,05	43,26
Si	35,75	44,56	49,84
Na	1,39	0,09	0,38
F	0,96	0,33	1,17
Al	0,93	0,39	0,39
P	0,83	0,82	1,53
Ca	0,76	1,02	0,41
S	0,65	0,39	0,35
Mg	0,37	0,09	0,22
Cl	0,14	0,18	0,23
K	0,09	0,41	0,88
Fe	0,08	3,98	0,04
Ni	0,07	0,02	0,02
Sn	0,05	0,30	0,28
In	-	0,33	0,82

RH: Casca de arroz in natura; RHSC: Carvão de casca de arroz após pirólise solar; RHC: Carvão de casca de arroz após pirólise convencional. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Novamente, os resultados indicaram uma grande quantidade de silício nas amostras, indicando uma alta quantidade desse elemento nas cinzas da casca de arroz. Além disso, fica evidente a grande quantidade de oxigênio nas amostras, indicando a presença de grupos funcionais na estrutura dos adsorventes.

A Figura 18 apresenta os espectros obtidos na análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos adsorventes produzidos. Observa-se que o RHSC apresentou um espectro de infravermelho semelhante ao do RH, porém com um pequeno aumento na intensidade das bandas de transmitância. Esse aumento de intensidade indica um aumento na quantidade dos grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais, por consequência do processo de pirólise (CHEN *et al.*, 2014). Já o espectro do RHC, além do aumento de intensidade das bandas, houve também o desaparecimento de algumas delas, quando comparado aos espectros do RH e do RHSC.

**Figura 18** – Espectros de FTIR dos materiais adsorventes

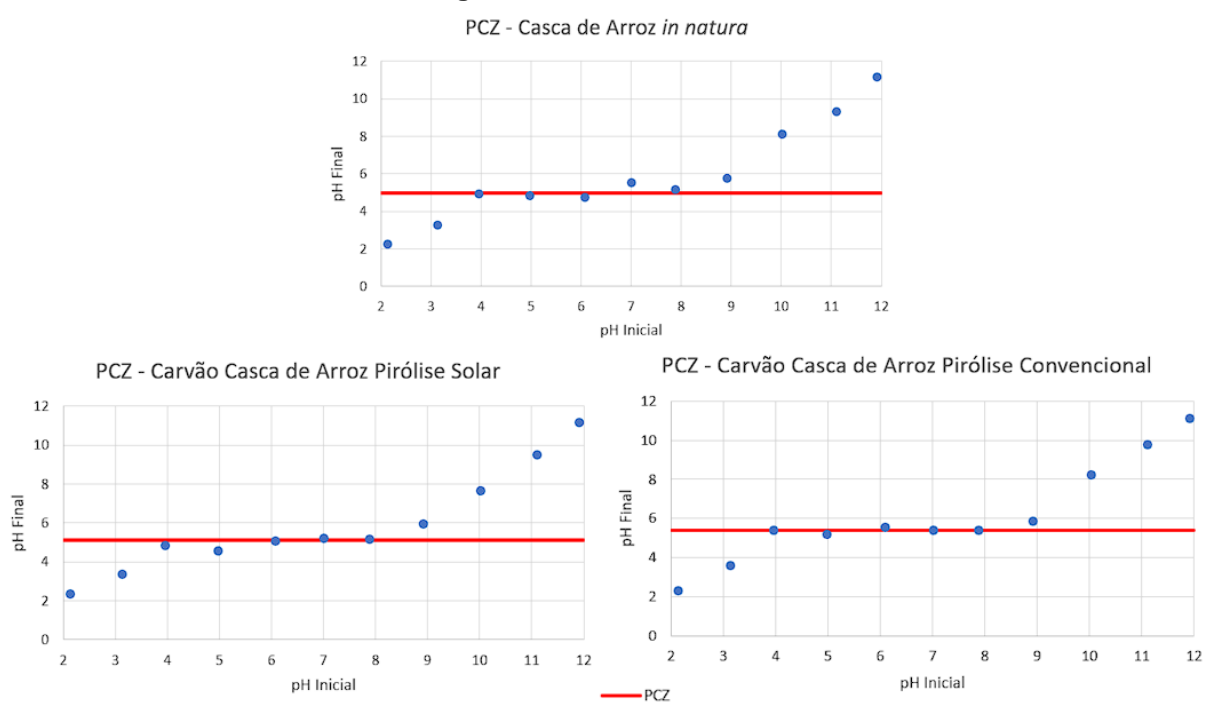
RH: Casca de arroz in natura; RHSC: Carvão de casca de arroz após pirólise solar; RHC: Carvão de casca de arroz após pirólise convencional. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Quanto a análise dos grupos funcionais de superfícies, a banda em 3313 cm<sup>-1</sup>, presente nos espectros do RH e RHSC, é característico de estiramentos de OH. Nakbanpote *et al.* (2007) apontam a banda entre 3000 e 3700 cm<sup>-1</sup> como o estiramento da ligação Si-OH, além disso, indica como a carbonização da casca de arroz diminui a intensidade dessa banda. Já a banda em 2895 cm<sup>-1</sup> é característica de ligações C-H (CHEN *et al.*, 2014). A ausência dessa banda, por parte do RHC, era esperada devido à reação de carbonização em temperaturas maiores que 300 °C (NAKBANPOTE *et al.*, 2007).

Já as bandas localizadas em 1727 cm<sup>-1</sup> e 1715 cm<sup>-1</sup> são característicos de ligações C=O. As bandas em 1588 cm<sup>-1</sup> e 1586 cm<sup>-1</sup> estão associadas a anéis aromáticos, alcenos ou ligações C=O na estrutura dos materiais. As bandas na região de 1050 cm<sup>-1</sup> estão associadas às ligações C-O e Si-O-Si. Por fim, ambas as bandas na região de 800 cm<sup>-1</sup> e 440 cm<sup>-1</sup> estão associadas à ligação de Si-H (ANTIL *et al.*, 2022; CHEN *et al.*, 2014; NAKBANPOTE *et al.*, 2007). A presença de bandas localizadas na região de 1700 cm<sup>-1</sup> (ligação C=O) e em 3300 cm<sup>-1</sup> (estiramento de OH) indicam a provável presença de ácidos carboxílicos nos materiais produzidos.

A respeito dos resultados encontrados para a avaliação do ponto de carga zero (PCZ), Figura 19, é possível verificar que os experimentos, em sua maioria, tenderam a abaixar o pH inicial, assim reforçando a indicação da presença de grupos funcionais de natureza ácida na estrutura dos materiais, tais como ácidos carboxílicos, fenis, entre outros.

**Figura 19 – Resultados PCZ**

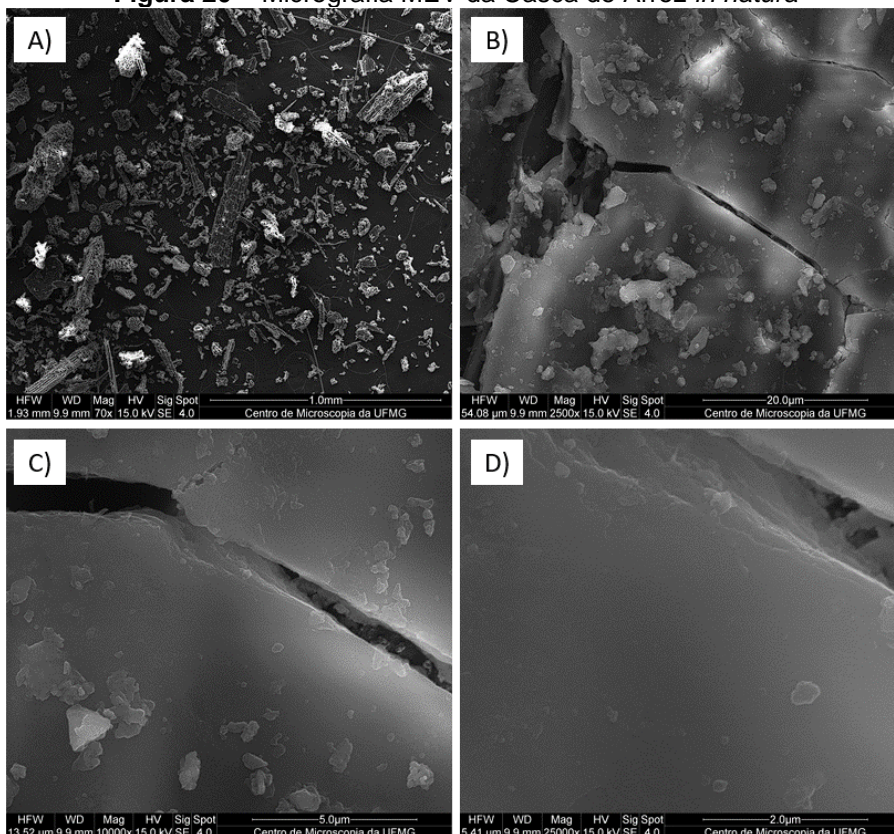


Fonte: Elaborado pelo Autor

Como é possível verificar nesses resultados, o RH apresentou PCZ de 4,99, o RHSC de 5,12 e o RHC de 5,39. Dessa forma, é possível afirmar que na faixa de pH comum à água superficiais, ou seja, pH entre 6 e 8, esses adsorventes apresentam carga superficial negativa ( $pH > pH_{PCZ}$ ) (TIAN *et al.*, 2020), portanto, revelam características interessantes para a adsorção de cátions. Apesar disso, essa característica não é um impeditivo para o uso destes adsorventes para a remoção de arsênio V.

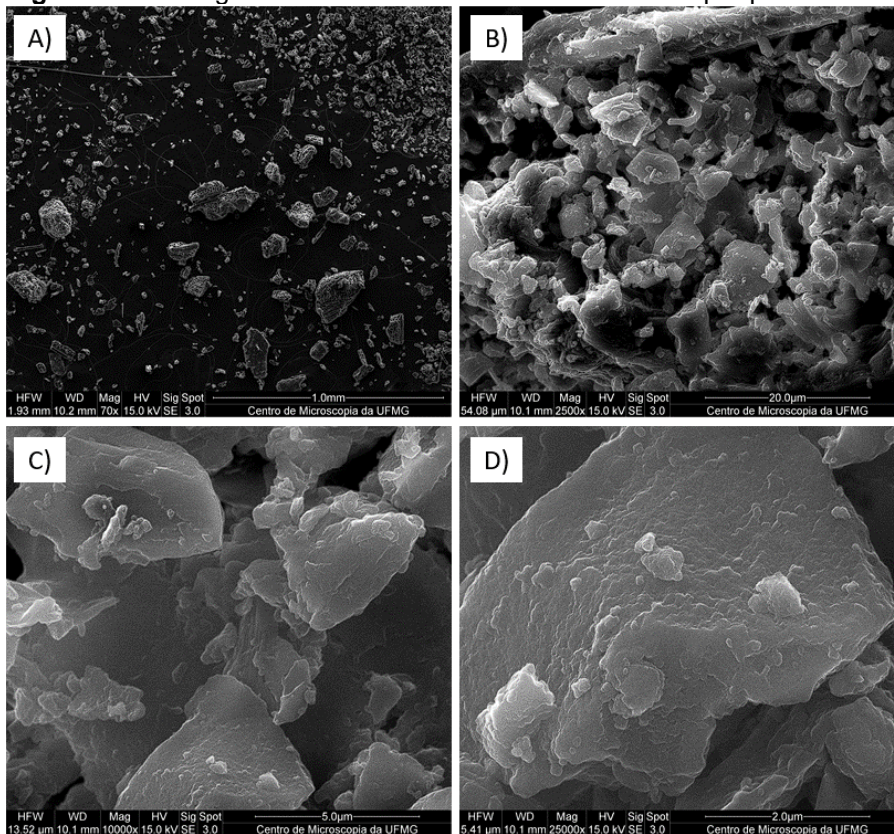
Para as micrografias geradas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), apresentadas nas Figuras 20, 21 e 22, pode-se observar que todos os adsorventes estudados apresentaram estruturas irregulares, indicando certo grau de amorfismo.

**Figura 20 – Micrografia MEV da Casca de Arroz *in natura***



Fonte: Elaborado pelo Autor

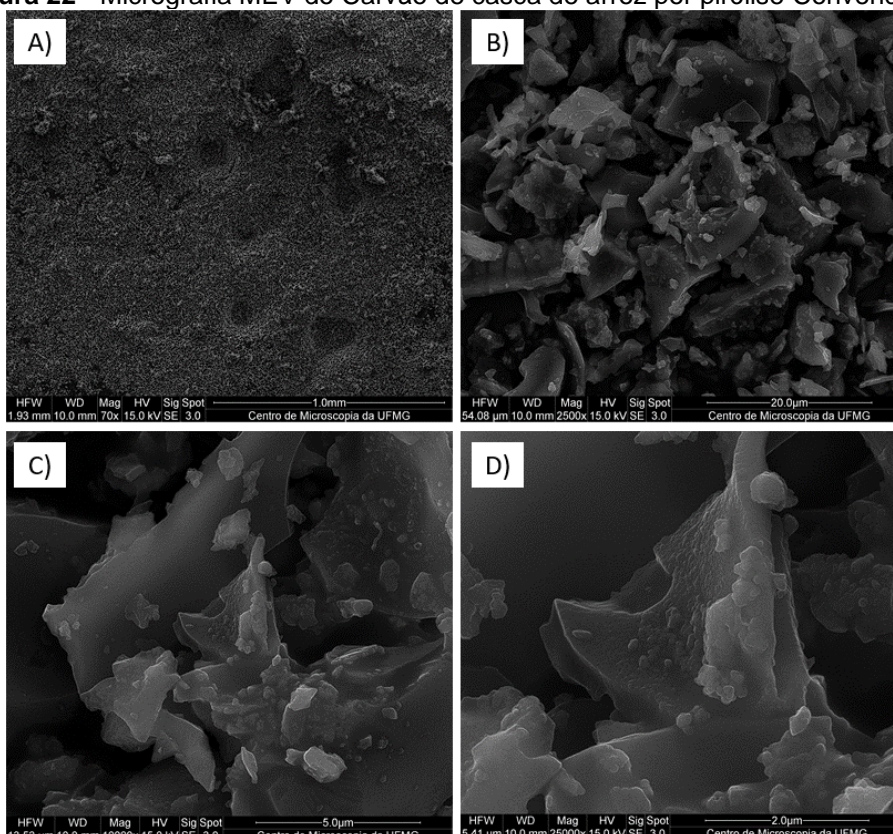
**Figura 21 - Micrografia MEV do Carvão de casca de arroz por pirólise Solar**



Fonte: Elaborado pelo Autor



**Figura 22** - Micrografia MEV do Carvão de casca de arroz por pirólise Convencional



**Fonte:** Elaborado pelo Autor

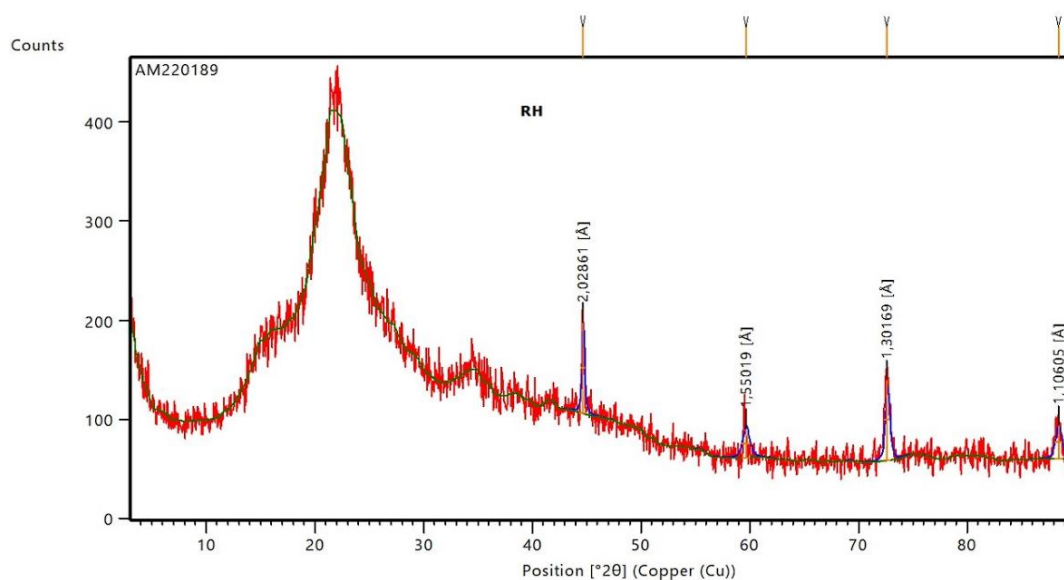
Dentre as micrografias MEV geradas, o RH, Figura 20 (a), apresenta-se com estruturas tubulares e comparativamente maiores que o RHSC, Figura 21 (a), e o RHC, Figura 22 (a), possivelmente devido à estrutura fibrosa desse material. Comparando as Figuras 20 (b e c), 21 (b e c), e 22 (b e c), é possível notar como a pirólise alterou a estrutura da casca de arroz. O RH, Figura 20 (b e c), apresenta uma estrutura comparativamente mais regular e não granular que o RHC, Figura 22 (b e c). Ao passo que o RHSC, Figura 21 (b e c), apresenta uma estrutura intermediária, mais próxima ao RHC devido ao processo incompleto de carbonização. Por fim, por meio das Figuras 20 (d), 21 (d), e 22 (d) é possível notar que esses materiais apresentam poucos poros.

A presença de poucos poros indica que os materiais estudados apresentarão valores mais baixos para área superficial. Dessa forma, desconsiderando a interação dos grupos funcionais de superfície, espera-se que esses adsorventes apresentem uma

menor capacidade adsorptiva, quando comprado a outro adsorvente com maior área superficial.

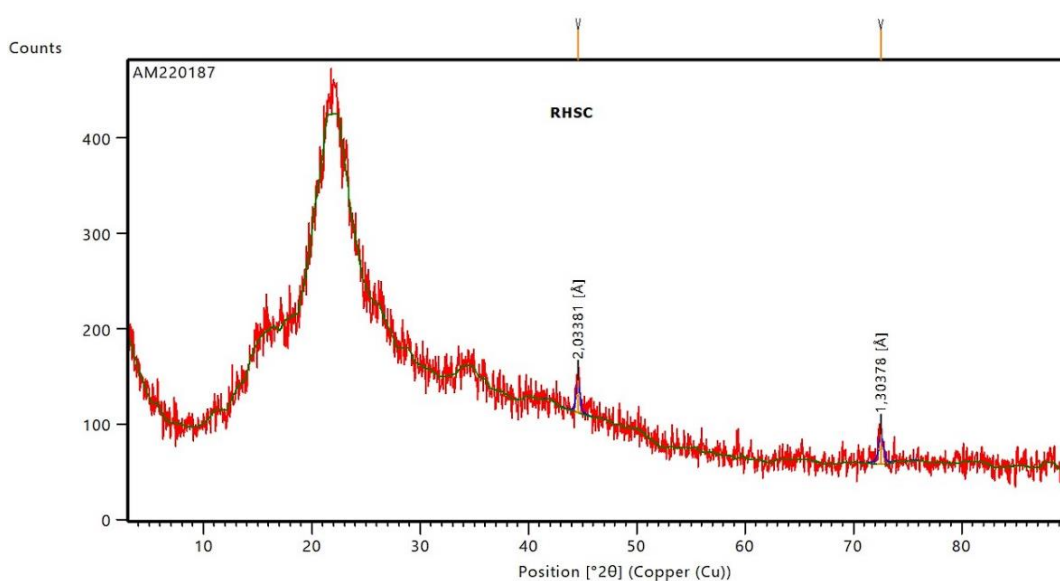
O amorfismo dos materiais produzidos, indicado nas Figuras 20, 21 e 22, pode ser comprovado ao analisar a fase cristalina dos materiais. Os difratogramas de raio-X estão apresentados nas Figuras 23, 24 e 25.

**Figura 23 – Difratograma da Casca de arroz *in natura***

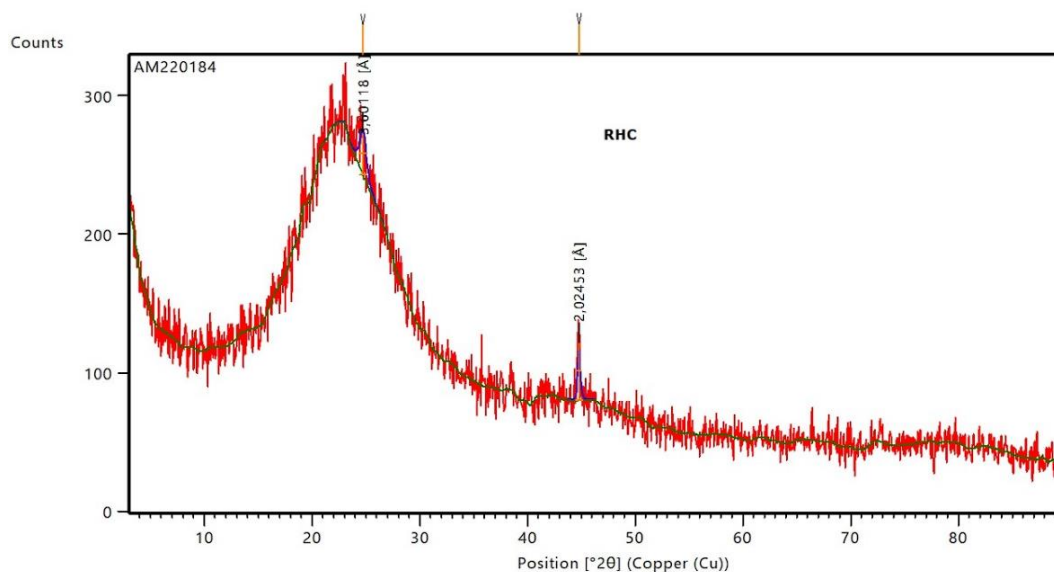


Fonte: Elaborado pelo Autor

**Figura 24 - Difratograma do Carvão de casca de arroz por pirólise solar**



Fonte: Elaborado pelo Autor

**Figura 25** - Difratoograma do Carvão de casca de arroz por pirólise convencional

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

Apesar da detecção de alguns picos, os resultados indicam que os materiais são amorfos, devido ao desvio da linha base entre os ângulos de 15 e 30 graus (PENHA *et al.*, 2016). Os picos encontrados nos difratogramas não apresentaram correspondência com os materiais contidos no banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD – *International Centre for Diffraction Data*. Esse resultado era esperado uma vez que carvões são tidos como materiais amorfos (DUWIEJUAH *et al.*, 2020; GHOSH e MAITI, 2020). Já para o caso específico do RH, esse resultado vai ao encontro de Zang *et al.* (2022).

A respeito da área superficial, os resultados encontrados pela análise de Número de lodo, reunidos na Tabela 13, vão ao encontro das imagens geradas pelo MEV. O carvão comercial apresentou um número de lodo igual a 931,04 mg/g, valor próximo ao reportado pelo fabricante, 950 mg/g (CABOT, 2009), assim, demonstrando a validade do método.

**Tabela 13** – Resultados Número de Iodo

Ensaio	Titulação 1 (mL)	Titulação 2 (mL)	Titulação 3 (mL)	Média Titulação (mL)	Número de Iodo (mg/g)
CABOT	5,0	5,0	4,9	5,0	931,04
RH	16,1	16,2	16,1	16,1	135,57
RHC	16,3	16,7	16,6	16,5	107,07
RHSC	16,8	16,7	16,8	16,8	90,39

RH: Casca de arroz in natura; RHSC: Carvão de casca de arroz após pirólise solar; RHC: Carvão de casca de arroz após pirólise convencional. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Todos os adsorventes avaliados apresentaram área superficial menor que o carvão comercial. Dentre os adsorventes produzidos, o RH apresentou a maior área superficial, seguido do RHC e, por fim, o RHSC. Esse resultado pode ser explicado devido ao processo de pirólise, o aumento da área superficial ocorre devido à liberação das substâncias voláteis produzidas durante a decomposição térmica, porém inicialmente há o colapso da estrutura lignocelulósica do material (TYAGI e ANAND, 2022). Dessa forma, caso a temperatura do sistema não seja suficiente para a geração e liberação desses voláteis, há o colapso incompleto da estrutura lignocelulósica, tendendo à diminuição da área superficial.

Até a presente data, não foram encontrados outros trabalhos que reportaram o uso do método de número de iodo para estimar a área superficial de adsorventes de casca de arroz. Apesar disso, Penha *et al.* (2016) corroboram com os resultados encontrados ao afirmarem que a área deste lignocelulósico é relativamente baixa, quando se refere à casca de arroz *in natura*.

### 5.3. Validação da metodologia de quantificação de arsênio

As leituras de concentração de arsênio foram realizadas em triplicata e em três dias diferentes, conforme apresentado na Tabela 14. Além disso, foi calculado o Coeficiente de Variação (%CV), conforme Equação 17.

**Tabela 14** – Coeficientes de variação intra-dia para análise de arsênio

Dados de 16/08/2022						
Concentração As ( $\mu\text{g/L}$ )	Absorção			Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%CV)
5	0,0007	0,0006	0,0007	0,0007	0,0001	8,66
10	0,0011	0,0012	0,0012	0,0012	0,0001	4,95
20	0,0027	0,0027	0,0028	0,0027	0,0001	2,11
50	0,0089	0,0088	0,0088	0,0088	0,0001	0,65
100	0,0193	0,0195	0,0196	0,0195	0,0002	0,78
200	0,0411	0,0410	0,0412	0,0411	0,0001	0,24
500	0,1028	0,1027	0,1028	0,1028	0,0001	0,06
Dados de 17/08/2022						
Concentração As ( $\mu\text{g/L}$ )	Absorção			Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%CV)
5	0,0015	0,0013	0,0014	0,0014	0,0001	7,14
10	0,0017	0,0017	0,0015	0,0016	0,0001	7,07
20	0,0030	0,0033	0,0033	0,0032	0,0002	5,41
50	0,0089	0,0089	0,0089	0,0089	0,0000	0,00
100	0,0194	0,0196	0,0195	0,0195	0,0001	0,51
200	0,0407	0,0408	0,0409	0,0408	0,0001	0,25
500	0,1028	0,1027	0,1031	0,1029	0,0002	0,20
Dados de 18/08/2022						
Concentração As ( $\mu\text{g/L}$ )	Absorção			Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%CV)
5	0,0009	0,0010	0,0011	0,0010	0,0001	10,00
10	0,0014	0,0015	0,0014	0,0014	0,0001	4,03
20	0,0032	0,0030	0,0031	0,0031	0,0001	3,23
50	0,0086	0,0086	0,0088	0,0087	0,0001	1,33
100	0,0210	0,0206	0,0206	0,0207	0,0002	1,11
200	0,0422	0,0422	0,0419	0,0421	0,0002	0,41
500	0,1034	0,1036	0,1034	0,1035	0,0001	0,11

Fonte: Elaborado pelo Autor

Todos os valores de %CV intra-dia encontrados foram abaixo de 15, considerado uma boa repetibilidade e reprodutibilidade para baixas concentrações. Já os valores de

%CV inter-dia estão mostrados na Tabela 15. Como é possível notar, os valores %CV inter-dia são bem maiores que os %CV intra-dia, sendo os valores para 5 µg/L e 10 µg/L maior que 15%. Esse resultado indica que o Limite de Quantificação do método está entre 10 µg/L e 20 µg/L.

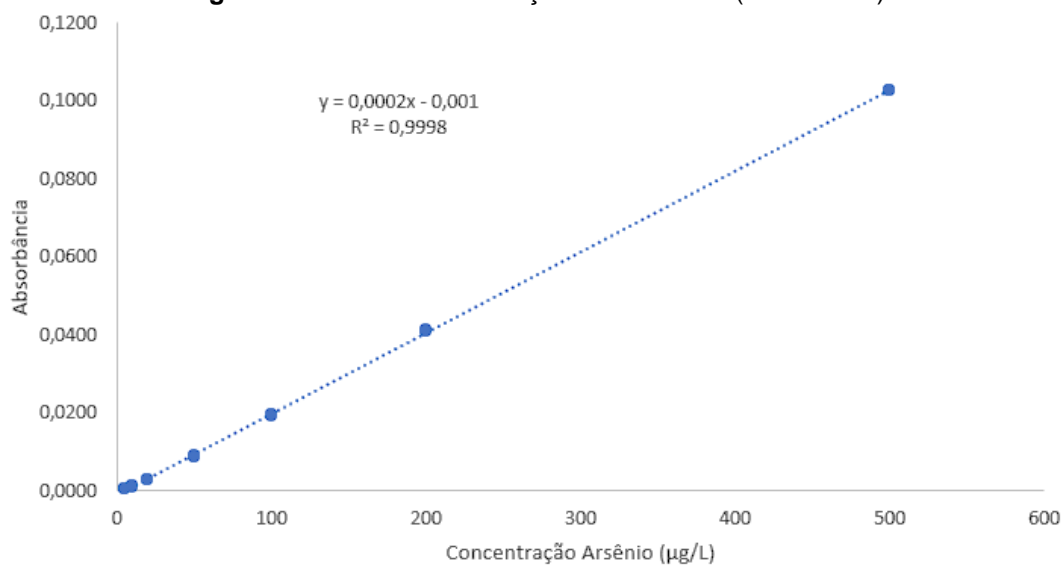
**Tabela 15** – Coeficientes de variação inter-dia para análise de arsênio

Concentração As (µg/L)	Absorção média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%CV)
5	0,0010	0,0003	31,99
10	0,0014	0,0002	15,22
20	0,0030	0,0002	7,87
50	0,0088	0,0001	1,39
100	0,0199	0,0006	3,23
200	0,0413	0,0006	1,45
500	0,1030	0,0004	0,34

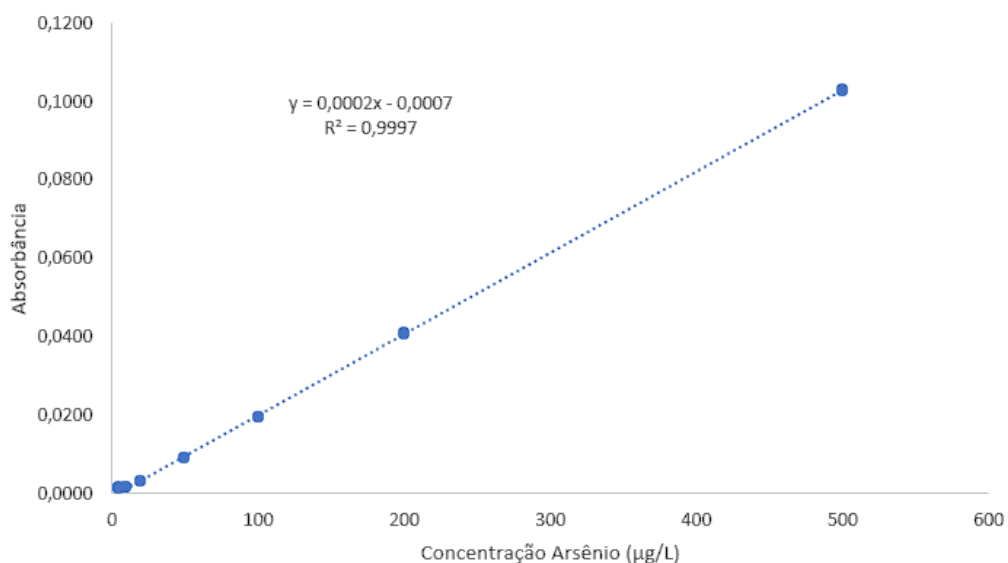
Fonte: Elaborado pelo Autor

De posse desses dados, foram plotadas uma curva de calibração para cada dia de análise, apresentadas nas Figuras 26, 27 e 28.

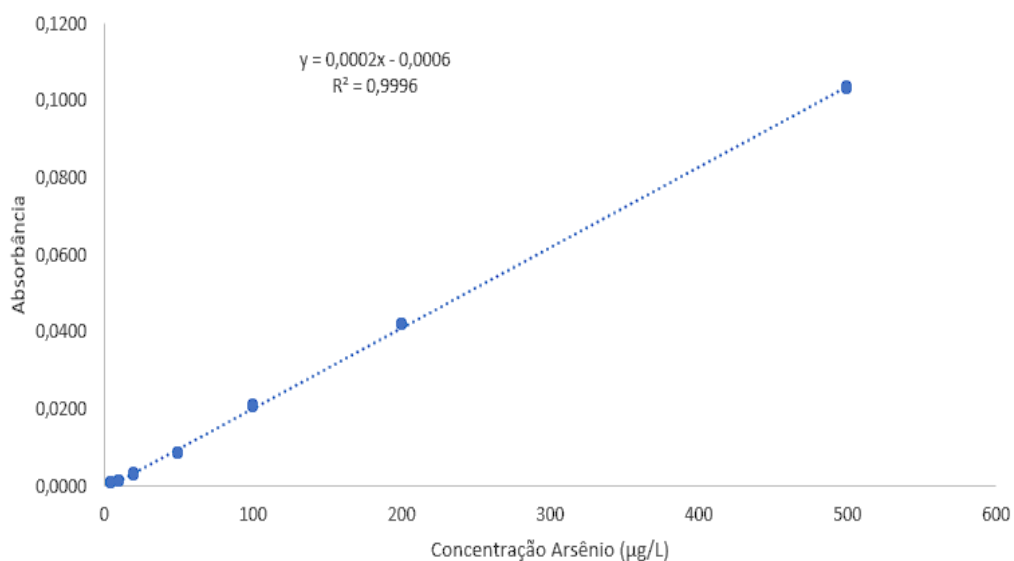
**Figura 26** – Curva de calibração de arsênio V (16/08/2022)



Fonte: Elaborado pelo Autor

**Figura 27** – Curva de calibração de arsênio V (17/08/2022)

Fonte: Elaborado pelo Autor

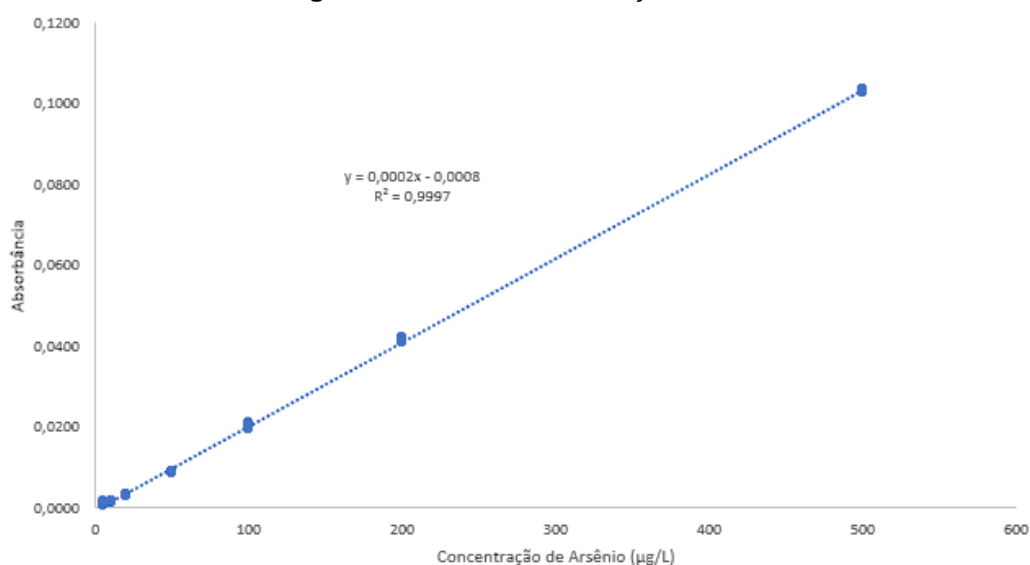
**Figura 28** – Curva de calibração de arsênio V (18/08/2022)

Fonte: Elaborado pelo Autor

Por meio das equações 18 e 19, foi possível determinar os Limite de Detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ) do método. Dessa forma, para os dados obtidos, o método apresenta um LQ de 10,41 µg/L e um LD de 3,44 µg/L. Esse resultado está de acordo com o %CV inter-dia previamente calculado (Tabela 15) e com os resultados encontrados por Dhar *et al.* (2004), no qual o LD foi de ~2 µg/L. Por outro

lado, o método não foi capaz de atender os parâmetros de concentração máxima de 10 µg/L para água potável, estabelecidos pela WHO. Porém, por se tratar de um método mais simples e barato que os métodos de absorção atômica e de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (DHAR *et al.*, 2004), pode ser utilizado como um indicador da qualidade da água. Por fim, a partir de todos os dados obtidos, realizou-se uma regressão linear, apresentada na Figura 29.

**Figura 29** – Curva de Calibração Geral



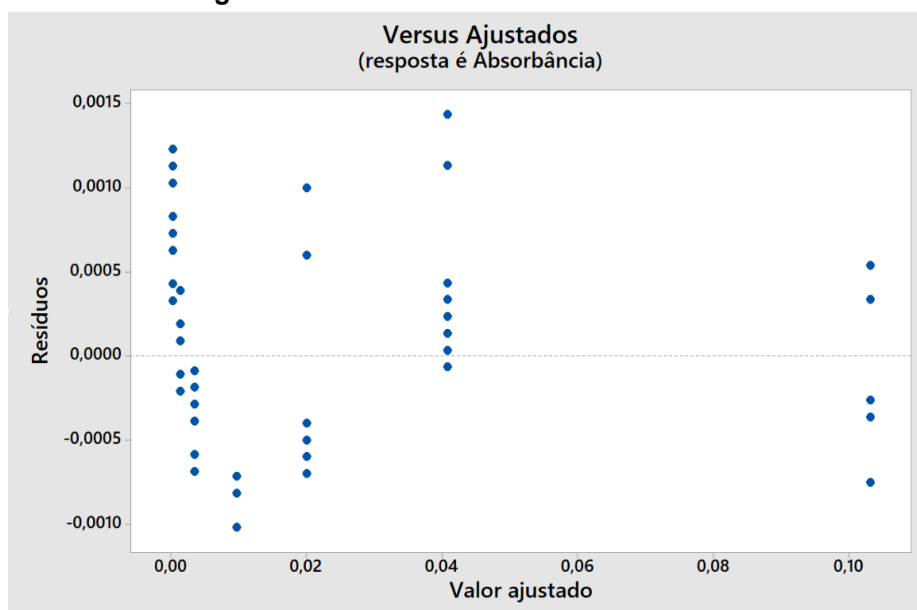
**Fonte:** Elaborado pelo Autor

A curva apresentou um  $R^2$  igual a 0,9997, assim sendo possível afirmar que os dados apresentam alta linearidade. Por fim, para verificar a validade desta curva foram realizados testes de Análise de Resíduos, Teste  $T$  para a Inclinação ( $\alpha = 0,05$ ) e Teste  $T$  para o coeficiente de correlação ( $\alpha = 0,05$ ).

### 5.3.1. Análise de resíduos

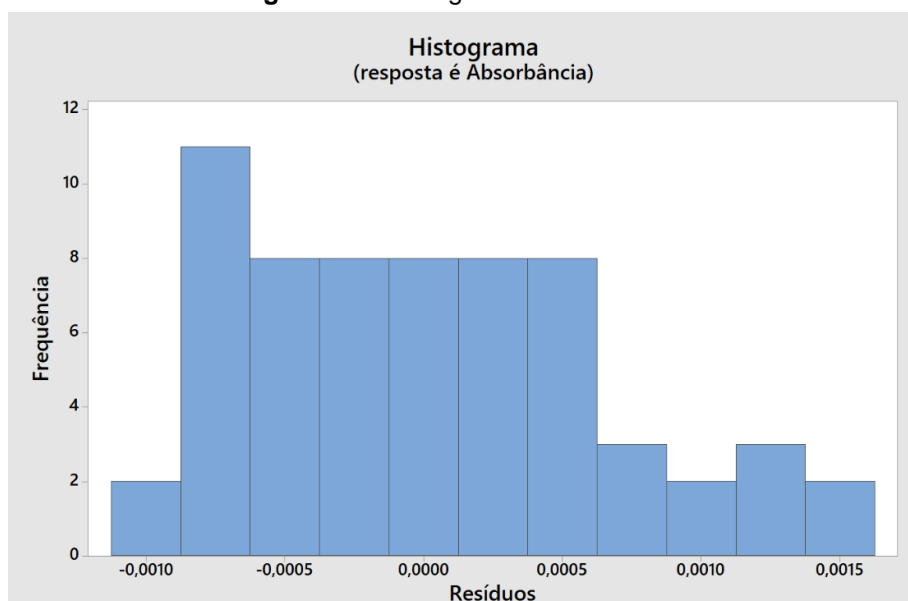
Com auxílio do *software* Minitab 18, um gráfico de resíduo por Absorbância foi plotado, Figura 30. Os resíduos não aparentam seguir um padrão, dessa forma o pressuposto de linearidade não foi violado.



**Figura 30** – Teste de linearidade dos Resíduos

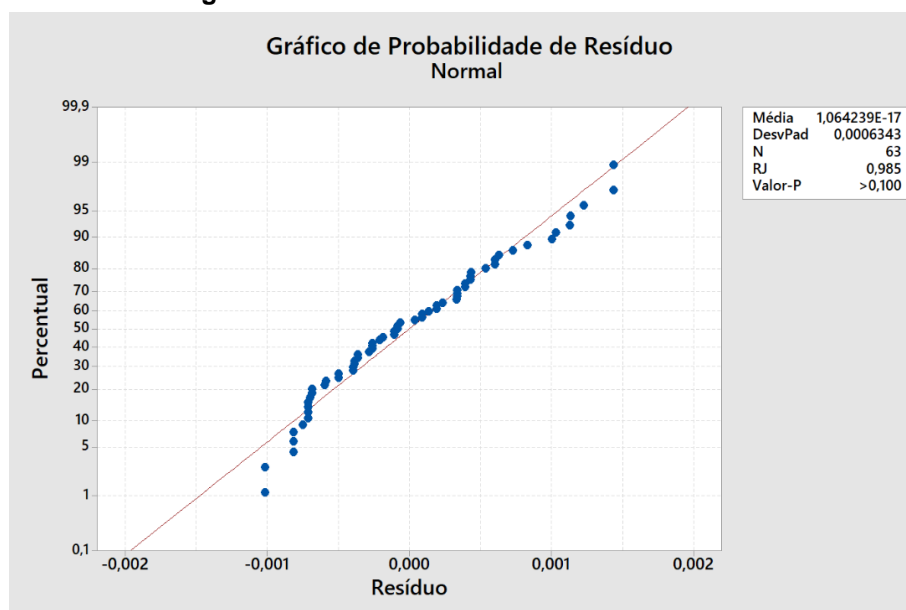
Fonte: Elaborado pelo Autor

Um histograma dos resíduos foi plotado, Figura 31, e um teste de normalidade de Shapiro-Wilk foi realizado, Figura 32. O teste de normalidade trabalhou com a hipótese nula de que os dados seguem uma distribuição normal e a hipótese alternativa de que os dados não seguem uma distribuição normal

**Figura 31** – Histograma dos Resíduos

Fonte: Elaborado pelo Autor

**Figura 32** – Teste de normalidade dos Resíduos



**Fonte:** Elaborado pelo Autor

Para o teste de normalidade os dados apresentaram um p-valor maior que 0,100, maior que o nível de significância ( $\alpha=0,05$ ). Dessa forma, a hipótese nula não pode ser rejeitada, ou seja, considera-se que os dados seguem uma distribuição normal e, portanto, os resíduos cumprem o pressuposto de normalidade.

### 5.3.2. Teste *T* para a Inclinação e Teste *T* para o coeficiente de correlação

Para os Teste *T* para a Inclinação e Teste *T* para o coeficiente de correlação foram avaliadas as hipóteses previamente apresentadas na Tabela 03 (Tópico 5.3.2). Ambos os testes de hipótese foram realizados pelo *software* Minitab 18. Para o Teste *T* para inclinação os dados apresentaram um p-valor igual a 0,000, menor que o nível de significância ( $\alpha=0,05$ ). Dessa forma, a hipótese nula pode ser rejeitada, ou seja, não é possível afirmar que não existe relação linear entre os dados.

Igualmente, no Teste *T* para o coeficiente de correlação, os dados também apresentaram um p-valor igual a 0,000, menor que o nível de significância ( $\alpha=0,05$ ). Assim, a hipótese nula pode ser rejeitada, ou seja, não é possível afirmar que não há correlação entre os dados.

#### 5.4. Análise da capacidade adsortiva e análise estatística

Os resultados do planejamento experimental estão reunidos na Tabela 16. Vale notar que, em algumas condições, a concentração final de arsênio em solução foi menor que o LQ do método aplicado, portanto, assumiu-se que a concentração final destes casos era igual ao LQ, ~ 10,5 µg/L.

Além disso, o desvio padrão não foi calculado para os experimentos em que toda a triplicata apresentou concentração final de arsênio menor que o LQ do método. É importante notar que esses experimentos apresentaram valores máximos de capacidade adsortiva após 24h de reação ( $q_{24h}$ ) para as condições operacionais em que se encontravam. Apesar disso, dado os diferentes valores de Dosagem e de Concentração inicial de arsênio, esses experimentos apresentam valores de  $q_{24h}$  expressivamente diferentes entre si.

Pela Tabela 16 é possível notar que todos os adsorventes avaliados apresentaram uma boa eficiência de remoção de arsênio, sendo capazes de atingir valores menores que 10,5 µg/L em diferentes condições. O RHC se destaca dentre eles por atingir esse limite em 14 das 17 condições estudadas. Para cada carvão, uma análise preliminar dos dados obtidos foi realizada.

Para o RH, como apresentado na Tabela 16, 11 dos 19 experimentos realizados apresentaram concentração final de arsênio V abaixo do Limite de Quantificação do método, sendo eles os experimentos 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12, 17, 18 e 19. Limitando a esses 11 experimentos, a ordem decrescente de  $q_{24h}$  é: 1, 2, 3, 4 (289,5 µg/g) > 17, 18, 19 (129,8 µg/g) > 9, 10, 11, 12 (57,9 µg/g).

Já os experimentos 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15 e 16 não atingiram o Limite de Quantificação do método, sendo assim, o carvão atingiu o equilíbrio em concentrações mais altas que 10,5 µg/g. É importante notar que essas condições não apresentaram um padrão para as suas variáveis que justifique, de maneira mais direta, a alteração do valor de  $q_{24h}$  entre os diferentes experimentos, assim indicando que a interação entre essas variáveis é um ponto chave na operação desse sistema.

Tabela 16 – Resultados *design* experimental

Experimento	pH	Agitação (rpm)	[As <sup>5+</sup> ] <sub>0</sub> (µg/L)	Dosagem (g/L)	Capacidade Adsortiva (µg/g)		
					RH	RHSC	RHC
1	-1 (6)	-1 (120)	-1 (300)	-1 (1)	289,5 ± *	289,5 ± *	289,5 ± *
2	1 (8)	-1 (120)	-1 (300)	-1 (1)	289,5 ± *	289,5 ± *	289,5 ± *
3	-1 (6)	1 (200)	-1 (300)	-1 (1)	289,5 ± *	263,3 ± 2,4	289,5 ± *
4	1 (8)	1 (200)	-1 (300)	-1 (1)	289,5 ± *	289,5 ± *	289,5 ± *
5	-1 (6)	-1 (120)	1 (500)	-1 (1)	411,5 ± 6,8	346,8 ± 11,2	484,5 ± 7,1
6	1 (8)	-1 (120)	1 (500)	-1 (1)	372,6 ± 2,7	421,9 ± 27,6	489,5 ± *
7	-1 (6)	1 (200)	1 (500)	-1 (1)	402,4 ± 5,4	228,6 ± 5,4	483,7 ± 8,1
8	1 (8)	1 (200)	1 (500)	-1 (1)	444,3 ± 10,2	464,0 ± 5,4	390,4 ± 6,1
9	-1 (6)	-1 (120)	-1 (300)	1 (5)	57,9 ± *	57,9 ± *	57,9 ± *
10	1 (8)	-1 (120)	-1 (300)	1 (5)	57,9 ± *	57,9 ± *	57,9 ± *
11	-1 (6)	1 (200)	-1 (300)	1 (5)	57,9 ± *	57,9 ± *	57,9 ± *
12	1 (8)	1 (200)	-1 (300)	1 (5)	57,9 ± *	57,9 ± *	57,9 ± *
13	-1 (6)	-1 (120)	1 (500)	1 (5)	91,7 ± 8,7	67,6 ± 7,8	97,9 ± *
14	1 (8)	-1 (120)	1 (500)	1 (5)	68,8 ± 3,5	88,5 ± 12,2	97,9 ± *
15	-1 (6)	1 (200)	1 (500)	1 (5)	83,7 ± 0,5	97,9 ± *	97,9 ± *
16	1 (8)	1 (200)	1 (500)	1 (5)	74,9 ± 1,6	94,8 ± 4,4	97,9 ± *
17	0 (7)	0 (160)	0 (400)	0 (3)	129,8 ± *	129,8 ± *	129,8 ± *
18	0 (7)	0 (160)	0 (400)	0 (3)	129,8 ± *	129,8 ± *	129,8 ± *
19	0 (7)	0 (160)	0 (400)	0 (3)	129,8 ± *	129,8 ± *	129,8 ± *

\*: Desvio-padrão não calculado; RH: Casca de arroz in natura; RHSC: Carvão de casca de arroz após pirólise solar; RHC: Carvão de casca de arroz após pirólise convencional. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

O efeito do pH pode ser notado nos pares de experimentos 5 e 6, 7 e 8, 13 e 14, e 15 e 16 em que as condições experimentais de cada par eram iguais, excetuando-se o pH. Com exceção do par de experimentos 7 e 8, todo experimento que apresentava o menor valor de pH (6) apresentou uma capacidade adsortiva maior. Esse resultado indica a tendência da remoção de arsênio ser beneficiada por valores de pH mais baixos. Porém, o par de experimentos 7 e 8, demonstra como a interação entre as variáveis pode alterar essa tendência.

Já o efeito da Agitação do meio pode ser notado nos pares de experimentos 5 e 7, 6 e 8, 13 e 15, e 14 e 16, em que as condições experimentais de cada par eram iguais, excetuando-se a Agitação. Com base nesses pares não é possível notar nenhuma tendência para os resultados analisando somente a Agitação. Maiores valores de capacidade adsortiva são encontrados em valores menores de Agitação (120 rpm), nos pares 5 e 7, e 13 e 15, porém para os pares 6 e 8, e 14 e 16 essa relação se inverte, ou seja, maiores valores de capacidade adsortiva são encontrados em maiores valores de Agitação (200 rpm).

Porém, ao analisar em conjunto pH e Agitação dos pares de experimento previamente citados, fica evidente que os experimentos que se beneficiaram de um menor valor de Agitação, pares 5 e 7, e 13 e 15, apresentavam pH igual a 6. Ao passo que os que se beneficiaram de um maior valor de Agitação, pares 6 e 8, e 14 e 16, apresentavam pH igual a 8. Novamente, os resultados apontam uma interação entre as variáveis.

Por fim, a condição 8 se destaca por apresentar o maior valor de  $q_{24h}$  dentre todos os experimentos, 444,3  $\mu\text{g/g}$ , e essa é seguida pela 5, 411,5  $\mu\text{g/g}$ , ambas ocorreram na condição máxima de concentração inicial de arsênio e mínima de Dosagem. Essas duas condições se diferenciam pela interação pH x Agitação, previamente discutida.

Com o RHSC, como apresentado na Tabela 16, 11 dos 19 experimentos realizados apresentaram concentração final de arsênio V abaixo do Limite de Quantificação do método, sendo eles os experimentos 1, 2, 4, 9, 10, 11, 12, 15, 17, 18 e 19. Limitando a esses 11 experimentos, a ordem decrescente de  $q_{24h}$  é: 1, 2, 4 (289,5  $\mu\text{g/g}$ ) > 17, 18, 19 (129,8  $\mu\text{g/g}$ ) > 15 (97,9  $\mu\text{g/g}$ ) > 9, 10, 11, 12 (57,9  $\mu\text{g/g}$ ).

Já os experimentos 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14 e 16 não atingiram o Limite de Quantificação do método, sendo assim, o carvão atingiu o equilíbrio em concentrações mais altas que 10,5 µg/g. Novamente, essas condições não apresentaram um padrão para suas variáveis que justifique, de maneira mais direta, a alteração do valor de  $q_{24h}$  entre os diferentes experimentos, assim indicando que a interação entre essas variáveis é um ponto chave na operação desse sistema.

O efeito do pH pode ser notado nos pares de experimentos 3 e 4, 5 e 6, 7 e 8, 13 e 14, e 15 e 16 em que as condições experimentais de cada par eram iguais, excetuando-se o pH. Em quase todos os casos, o experimento que apresentava o menor valor de pH (6) apresentou um maior valor de capacidade adsortiva. Essa dinâmica se excedeu apenas no conjunto 15 e 16.

Já o efeito da Agitação do meio pode ser notado nos pares de experimentos 1 e 3, 5 e 7, 6 e 8, 13 e 15, e 14 e 16, em que as condições experimentais de cada par eram iguais, excetuando-se a Agitação. Com base nesses pares não é possível notar nenhuma tendência para os resultados analisando somente a Agitação. Maiores valores de capacidade adsortiva são encontrados em valores menores de Agitação (120 rpm), nos pares 1 e 3, e 5 e 7, porém para os pares 6 e 8, 13 e 15, e 14 e 16 essa relação se inverte, ou seja, maiores valores de capacidade adsortiva são encontrados em maiores valores de Agitação (200 rpm).

No caso do RHSC, a interação entre pH e a Agitação também é insuficiente para explicar todos os dados observados. Os pares 1 e 3, 5 e 7, 13 e 15, apresentam pH 6 e Agitação de 120 rpm, porém maiores valores de capacidade adsortiva são encontrados em valores menores de Agitação, para os dois primeiros, enquanto, para o último, o sistema é beneficiado por maiores valores de Agitação.

Por fim, a condição 8 se destaca por apresentar o maior valor de  $q_{24h}$  dentre todos os experimentos, 464,0 µg/g, e essa é seguida pela 6, 421,9 µg/g. Ambas ocorreram na condição máxima de concentração inicial de arsênio, mínima de Dosagem e pH, alterando entre si apenas a Agitação do meio.

Finalmente, o RHC, conforme apresentado na Tabela 16, 16 dos 19 experimentos realizados apresentaram concentração final de arsênio V abaixo do Limite de

Quantificação do método, sendo eles os experimentos 1, 2, 3, 4, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 e 19. Limitando a esses 11 experimentos, a ordem decrescente de  $q_{24h}$  é: 6 (489,5  $\mu\text{g/g}$ ) > 1, 2, 3, 4 (289,5  $\mu\text{g/g}$ ) > 17, 18, 19 (129,8  $\mu\text{g/g}$ ) > 13, 14, 15, 16 (97,9  $\mu\text{g/g}$ ) > 9, 10, 11, 12 (57,9  $\mu\text{g/g}$ ).

Já os experimentos 5, 7 e 8 não atingiram o Limite de Quantificação do método, sendo assim, o carvão atingiu o equilíbrio em concentrações mais altas que 10,5  $\mu\text{g/g}$ . Os três em condição máxima de concentração inicial de arsênio e mínima de Dosagem.

O efeito do pH pode ser notado nos pares de experimentos 5 e 6, e 7 e 8 em que as condições experimentais de cada par eram iguais, excetuando-se o pH. Para o primeiro par, a capacidade adsortiva foi maior quando o pH apresentava o maior valor (8). Já para o segundo, a relação se inverteu, sendo a condição que apresentava o menor pH (6) a que teve a maior capacidade adsortiva. Esse resultado indica que o sistema estudado é melhor explicado pela interação entre as variáveis do que por uma análise individualiza de parâmetros.

Já o efeito da Agitação do meio pode ser notado nos pares de experimentos 5 e 7, e 6 e 8 em que as condições experimentais de cada par eram iguais, excetuando-se a Agitação. Neste caso, em todos os experimentos em que foram aplicados menores valores de Agitação (120 rpm), houve um aumento na capacidade adsortiva.

Por fim, a condição 6 se destaca por apresentar o maior valor de  $q_{24h}$  dentre todos os experimentos, 489,5  $\mu\text{g/g}$ , e essa é seguida pela 5, 484,5  $\mu\text{g/g}$ . Ambas ocorreram na condição máxima de concentração inicial de arsênio, mínima de Dosagem e Agitação, alterando entre si apenas pelo pH do meio.

Por meio dessa análise preliminar, é possível notar que os resultados indicam que a adsorção do arsênio, para os materiais avaliados, não se dá por meio de interações eletrostáticas. Isso porque, a partir dos resultados de carga superficial e da especiação do arsênio (Tópico 4.1.1), na faixa de pH estudada, tanto a superfície dos materiais quanto o arsênio V apresentam carga negativa. Dessa forma, caso a interação eletrostática entre adsorvente e adsorbato fosse o principal mecanismo para a retenção de arsênio, era esperado que os maiores valores de capacidade adsortiva fossem encontrados em pH 6. Nesse pH os materiais adsorventes apresentariam

menor carga negativa na superfície, pela proximidade ao valor de PZC (4,99 para o RH, 5,12 para o RHSC e 5,39 para o RHC) e a espécie predominante de arsênio seria  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , com apenas uma carga negativa. Apesar disso, o RH e RHSC apresentaram os maiores valores de capacidade adsortiva quando pH igual a 8. Da mesma forma, o RHC não apresentou uma relação clara entre pH e capacidade adsortiva, apesar disso o maior valor de capacidade adsortiva foi encontrado quando pH igual a 6.

Segundo Diamadopoulos *et al.* (1992, *apud* KALDERIS *et al.*, 2008), a adsorção de arsênio ocorre por meio das cinzas de materiais adsorventes, principalmente na presença de CaO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A presença de cinzas e desses dois óxidos nos materiais estudados é indicada pelas avaliações da estabilidade térmica, análise elementar e pela EDS realizada na avaliação da microestrutura (Tópico 5.2). Segundo o mecanismo apresentado por Maia *et al.* (2021), a interação entre o ferro e o arsênio se dá mediante uma reação química, caracterizando-a como uma quimiossorção.

Além disso, os resultados contidos vão ao encontro desta afirmação, uma vez que o material que apresentou a quantidade de cinzas é, também, o que apresentou a maior capacidade adsortiva, considerando apenas o maior resultado de cada carvão (Tabela 16). Organizando em ordem crescente temos, RH (444,3  $\mu\text{g/g}$  e 25,44 % de cinzas) < RHSC (464,0  $\mu\text{g/g}$  e 51,48 % de cinzas) < RHC (489,5  $\mu\text{g/g}$  e 96,67 % de cinzas).

Quanto a agitação do meio, é interessante notar que em alguns experimentos a capacidade adsortiva diminuiu com o aumento da agitação. Esse resultado não era esperado, uma vez que o aumento na agitação diminui a resistência à transferência de massa e, portanto, uma maior quantidade de adsorbato entrará em contato com os sítios ativos do adsorvente, sendo assim era esperado um aumento na capacidade adsortiva. Uma possível justificativa para o efeito observado reside no rompimento das ligações entre adsorvente e adsorbato, devido ao fornecimento de energia (aumento da agitação).

Por fim, a partir dos dados experimentais dos diferentes materiais, foi realizada a análise de variância (ANOVA), com auxílio do *software* MINITAB 18. A Tabela 17 apresenta o resultado fornecido pelo *software*.



Tabela 17 – Análise ANOVA dos adsorventes

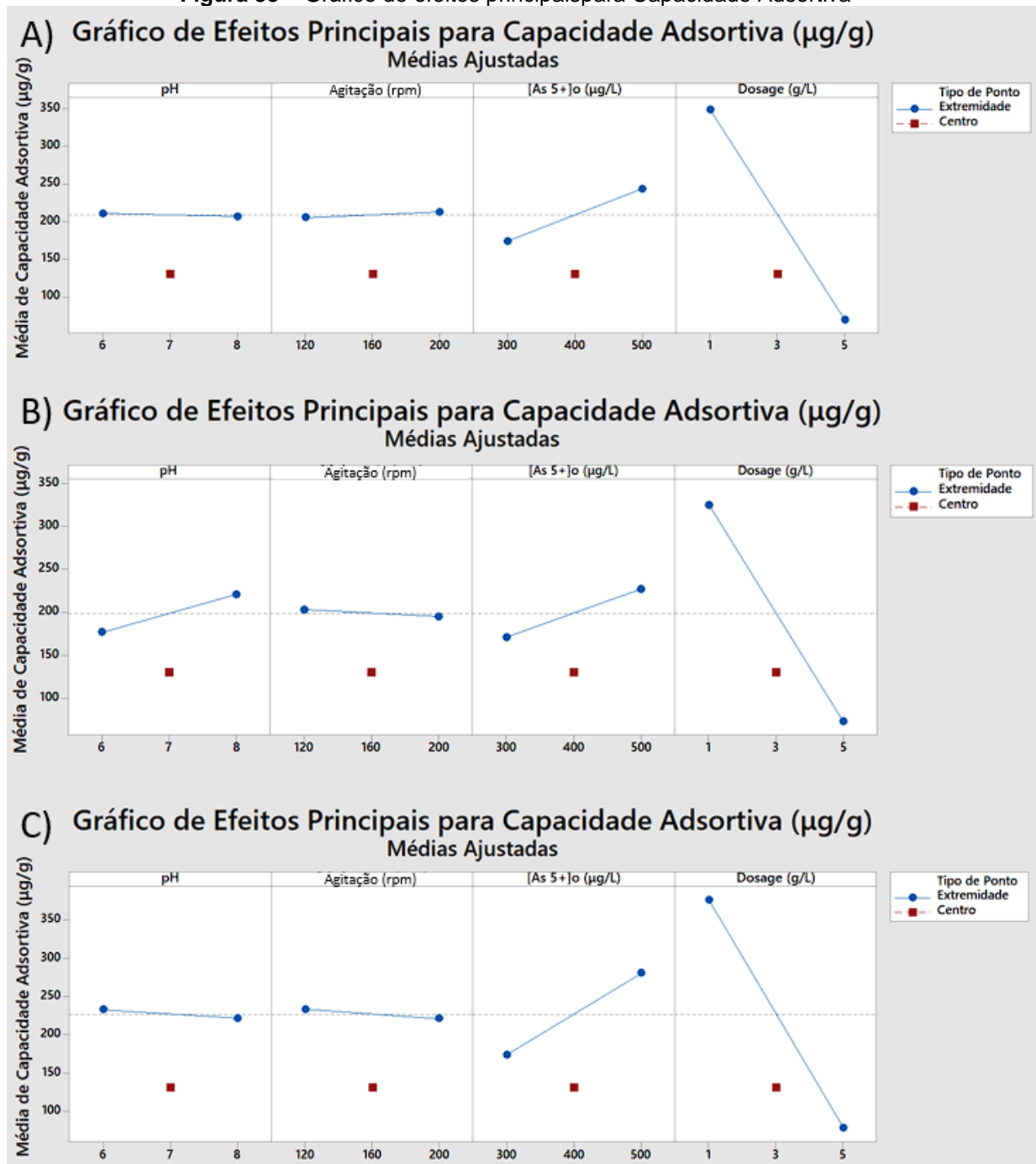
Fonte	GL	RH				RHSC				RHC			
		SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor P	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor P	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor P
Modelo	16	721171	45073	3392,66	0,000	629434	39340	701,25	0,000	898101	56131	8650,07	0,000
Linear	4	665903	166476	12530,62	0,000	549933	137483	2450,72	0,000	803746	200937	30965,14	0,000
A - pH	1	104	104	7,82	0,011	15627	15627	278,56	0,000	975	975	150,19	0,000
B - Agitação (rpm)	1	459	459	34,57	0,000	529	529	9,43	0,006	1223	1223	188,54	0,000
C - [As <sup>5+</sup> ] <sub>0</sub> (µg/L)	1	39251	39251	2954,41	0,000	25325	25325	451,43	0,000	90712	90712	13979,10	0,000
D - Dosagem (g/L)	1	626089	626089	47125,70	0,000	508453	508453	9063,47	0,000	710836	710836	109542,75	0,000
Interação de 2 fatores	6	20910	3485	262,32	0,000	35517	5919	105,52	0,000	40946	6824	1051,65	0,000
A*B	1	1128	1128	84,87	0,000	3267	3267	58,24	0,000	1188	1188	183,07	0,000
A*C	1	104	104	7,82	0,011	11473	11473	204,51	0,000	975	975	150,19	0,000
A*D	1	150	150	11,27	0,003	12623	12623	225,02	0,000	975	975	150,19	0,000
B*C	1	459	459	34,57	0,000	26	26	0,46	0,503	1223	1223	188,54	0,000
B*D	1	521	521	39,21	0,000	2368	2368	42,21	0,000	1223	1223	188,54	0,000
C*D	1	18549	18549	1396,17	0,000	5760	5760	102,67	0,000	35362	35362	5449,40	0,000
Interação de 3 fatores	4	2356	589	44,32	0,000	16892	4223	75,28	0,000	4574	1144	176,22	0,000
A*B*C	1	1128	1128	84,87	0,000	1542	1542	27,48	0,000	1188	1188	183,07	0,000
A*B*D	1	557	557	41,95	0,000	5482	5482	97,72	0,000	1188	1188	183,07	0,000
A*C*D	1	150	150	11,27	0,003	8922	8922	159,04	0,000	975	975	150,19	0,000
B*C*D	1	521	521	39,21	0,000	946	946	16,87	0,001	1223	1223	188,54	0,000
Interação de 4 fatores	1	557	557	41,95	0,000	3152	3152	56,19	0,000	1188	1188	183,07	0,000
A*B*C*D	1	557	557	41,95	0,000	3152	3152	56,19	0,000	1188	1188	183,07	0,000
Curvatura	1	31445	31445	2366,88	0,000	23941	23941	426,75	0,000	47647	47647	7342,62	0,000
Erro	21	279	13			1178	56			136	6		
Total	37	721450				630613				898238			

RH: Casca de arroz *in natura*; RHSC: Carvão de casca de arroz após pirólise solar; RHC: Carvão de casca de arroz após pirólise convencional (RHC).

Fonte: Elaborado pelo Autor

Por meio da Tabela 17 é possível afirmar que a Curvatura dos três modelos apresentou significância estatística (Valor-P < 0,05), sendo assim, existe relação entre a variável resposta ( $q_{24h}$ ) e, pelo menos, uma das variáveis avaliadas na pesquisa. Esse mesmo resultado pode ser confirmado por meio do gráfico de efeitos principais, Figura 33, no qual a significância da curvatura é indicada pelo fato de o ponto central não estar contido na reta dos pontos de extremidade.

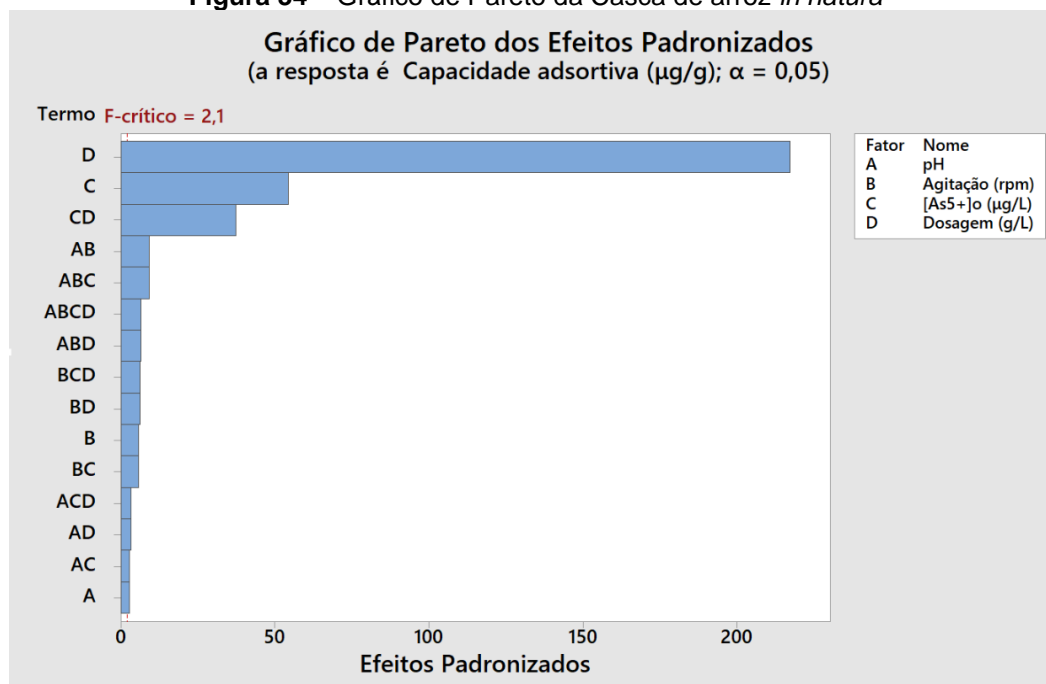
Figura 33 – Gráfico de efeitos principais para Capacidade Adsorviva



A) Casca de arroz *in natura* (RH) B) Carvão de casca de arroz após pirólise solar (RHSC) C) Carvão de casca de arroz após pirólise convencional (RHC). **Fonte:** Elaborado pelo Autor

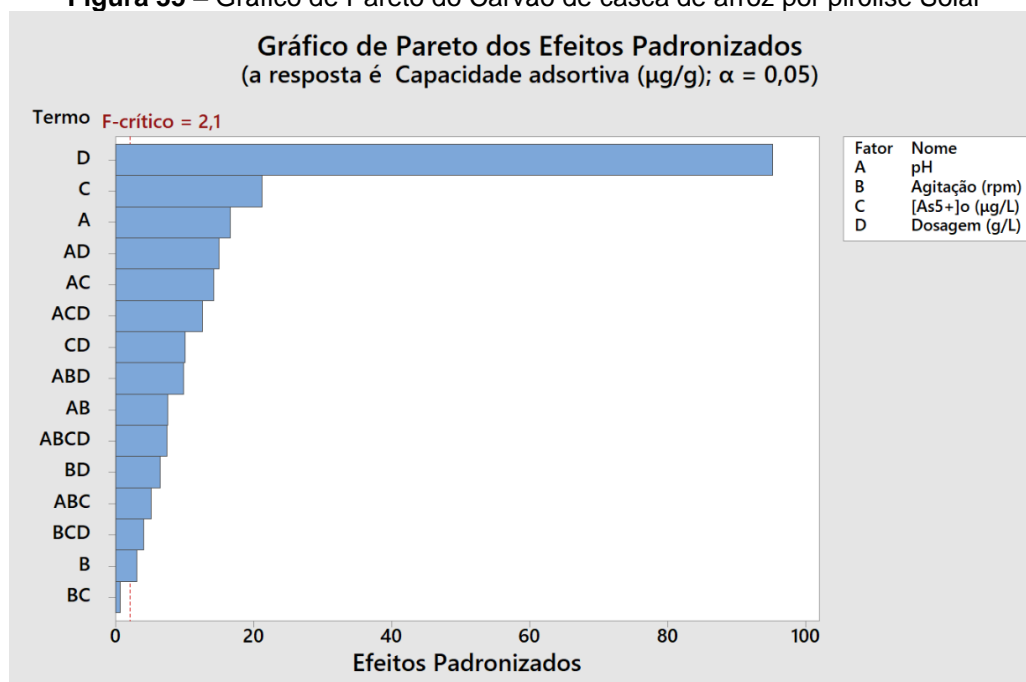
Ainda na Tabela 17, é possível notar que todas as variáveis e as interações entre elas apresentaram significância estatística (Valor-P < 0,05), excetuando-se a interação entre Agitação (rpm) e  $[As^{5+}]_0$  ( $\mu\text{g/L}$ ) para o RHSC. O mesmo resultado para significância estatística pode ser confirmado por meio do gráfico de Pareto, Figuras 34, 35 e 36.

**Figura 34** – Gráfico de Pareto da Casca de arroz *in natura*

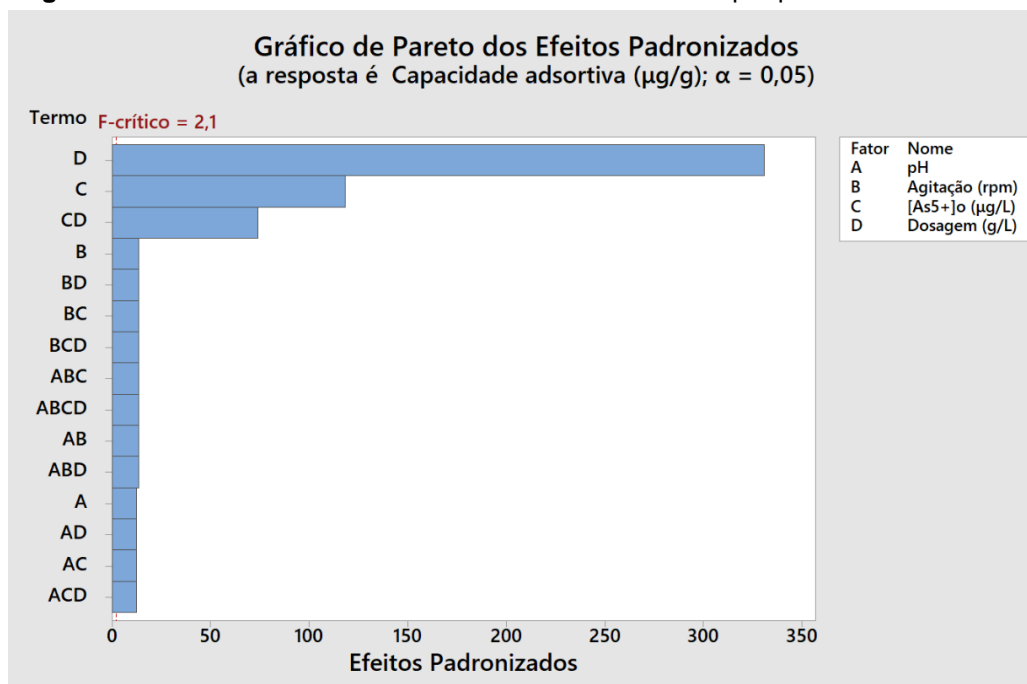


Fonte: Elaborado pelo Autor

**Figura 35** – Gráfico de Pareto do Carvão de casca de arroz por pirólise Solar



Fonte: Elaborado pelo Autor

**Figura 36** – Gráfico de Pareto do Carvão de casca de arroz por pirólise Convencional

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

Nas Figuras 34, 35 e 36, todas as variáveis que apresentam um efeito maior que o valor de F-crítico (F-crítico = 2,1) são estatisticamente significativas. Conforme apontado anteriormente, todas as variáveis e as interações entre elas apresentaram significância estatística (Valor-P < 0,05), excetuando-se a interação entre agitação (rpm) e [As<sup>5+</sup>]<sub>o</sub> ( $\mu\text{g/L}$ ) para o RHSC. Como esperado, a Dosagem de carvão e a concentração inicial de arsênio se destacam por serem as variáveis de maior impacto no sistema para todos os casos. Isso se deve ao fato da variável de resposta da ANOVA,  $q_{24h}$ , ser uma função relacionada diretamente à essas duas variáveis e, portanto, a alteração destas apresenta um impacto direto na variável resposta.

Esse resultado evidencia o grande desafio na comparação entre diferentes trabalhos que envolvem adsorção. Uma vez que a alteração de qualquer variável irá representar uma alteração significativa do  $q_{24h}$  do sistema e, conseqüentemente, na eficiência de remoção de um determinado poluente.

Por fim, de forma a compreender a interação das variáveis dependentes com  $q_{24h}$  e mensurar a ordem de grandeza do impacto que elas causam ao sistema, a Tabela 18 foi elaborada.

**Tabela 18** – Coeficientes dos modelos gerados

Termo	Coeficiente		
	RH	RHSC	RHC
Constante	208,72	198,67	226,94
A – pH	-1,80	22,10	-5,52
B - Agitação (rpm)	3,79	-4,07	-6,18
C - [As <sup>5+</sup> ] <sub>0</sub> (µg/L)	35,02	28,13	53,24
D - Dosagem (g/L)	-139,88	-126,05	-149,04
A*B	5,94	10,10	-6,09
A*C	-1,80	18,93	-5,52
A*D	-2,16	-19,86	5,52
B*C	3,79	-0,90	-6,18
B*D	-4,04	8,60	6,18
C*D	-24,08	-13,42	-33,24
A*B*C	5,94	6,94	-6,09
A*B*D	-4,17	-13,09	6,09
A*C*D	-2,16	-16,70	5,52
B*C*D	-4,04	5,44	6,18
A*B*C*D	-4,17	-9,92	6,09

RH: Casca de arroz in natura; RHSC: Carvão de casca de arroz após pirólise solar; RHC: Carvão de casca de arroz após pirólise convencional. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Pela Tabela 18 é possível verificar quais as variáveis apresentam maior impacto na resposta do sistema, sendo quanto maior o coeficiente, em módulo, maior o impacto. As variáveis que apresentaram coeficiente negativo interagem de forma a diminuir o  $q_{24h}$ . Assim, quanto maior seu valor em módulo, menor será capacidade adsortiva.

O resultado mostrado na Tabela 18 é semelhante aos resultados dos gráficos de Pareto (Figuras 34, 35 e 36), em que a Dosagem de carvão e a concentração inicial de arsênio se destacam por serem as variáveis de maior impacto no sistema para todos os casos. Porém, a partir dos coeficientes, fica evidente que essas variáveis

influenciam a capacidade adsortiva de maneiras antagônicas, enquanto a Dosagem de carvão diminui o  $q_{24h}$  do sistema, a concentração inicial de arsênio aumenta o  $q_{24h}$ .

Por fim, para descrever o sistema de cada um dos adsorventes, um modelo matemático foi gerado a partir dos dados experimentais. As Equações 22, 23 e 24 são os modelos codificados para RH, RHSC e RHC, respectivamente.

$$\begin{aligned} \text{RH } q_{24h}(\mu\text{g/g}) = & -742 + 142,0 A + 5,665 B + 3,632 C + 106,6 D - 0,915 A*B \\ & - 0,4734 A*C - 21,80 A*D - 0,01888 B*C - 0,944 B*D - 0,5483 C*D \\ & + 0,003049 A*B*C + 0,1565 A*B*D + 0,0727 A*C*D \\ & + 0,003147 B*C*D - 0,000522 A*B*C*D \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \text{RHSC } q_{24h}(\mu\text{g/g}) = & -626 + 106,3 A + 10,56 B + 3,878 C + 198,4 D - 1,439 A*B \\ & - 0,4333 A*C - 29,8 A*D - 0,04046 B*C - 2,493 B*D - 0,981 C*D \\ & + 0,005457 A*B*C + 0,3326 A*B*D + 0,1150 A*C*D \\ & + 0,00936 B*C*D - 0,001241 A*B*C*D \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \text{RHC } q_{24h}(\mu\text{g/g}) = & 842,4 - 141,4 A - 6,838 B - 1,650 C - 168,9 D + 1,1424 A*B \\ & + 0,4713 A*C + 28,28 A*D + 0,02279 B*C + 1,368 B*D \\ & + 0,3700 C*D - 0,003808 A*B*C - 0,2285 A*B*D - 0,09427 A*C*D \\ & - 0,004558 B*C*D + 0,000762 A*B*C*D \end{aligned} \quad (24)$$

Em que A é o pH; B é a Agitação (rpm); C é  $[\text{As}^{5+}]_0$  ( $\mu\text{g/L}$ ); e D é a Dosagem de adsorvente (g/L). Os modelos gerados apresentaram um  $R^2$  igual a 99,96%, 99,81% e 99,98%, na mesma ordem em que os modelos foram apresentados. Dessa forma, é possível afirmar que os modelos descrevem bem os dados experimentais. Além disso, a partir dessas Equações (22, 23 e 24), curvas de superfície dos modelos foram geradas. Por fim, é importante notar que os modelos foram gerados mediante um recorte de estudo e, portanto, não é possível atribuir significado físico para as expressões matemáticas apresentadas.

#### 5.4.1. Análise das curvas de superfície Casca de arroz *in natura*

As curvas de superfície do modelo RH estão apresentadas na Figura 37. Por meio dela é possível perceber a relação entre as diferentes variáveis estudadas. Analisando as superfícies de resposta do pH (Figura 37 a, d, e f), é possível perceber que ela tem pouca influência na resposta do sistema. A capacidade adsorptiva mostrou-se independente do pH quando correlacionada com a Dosagem e a concentração inicial de arsênio.

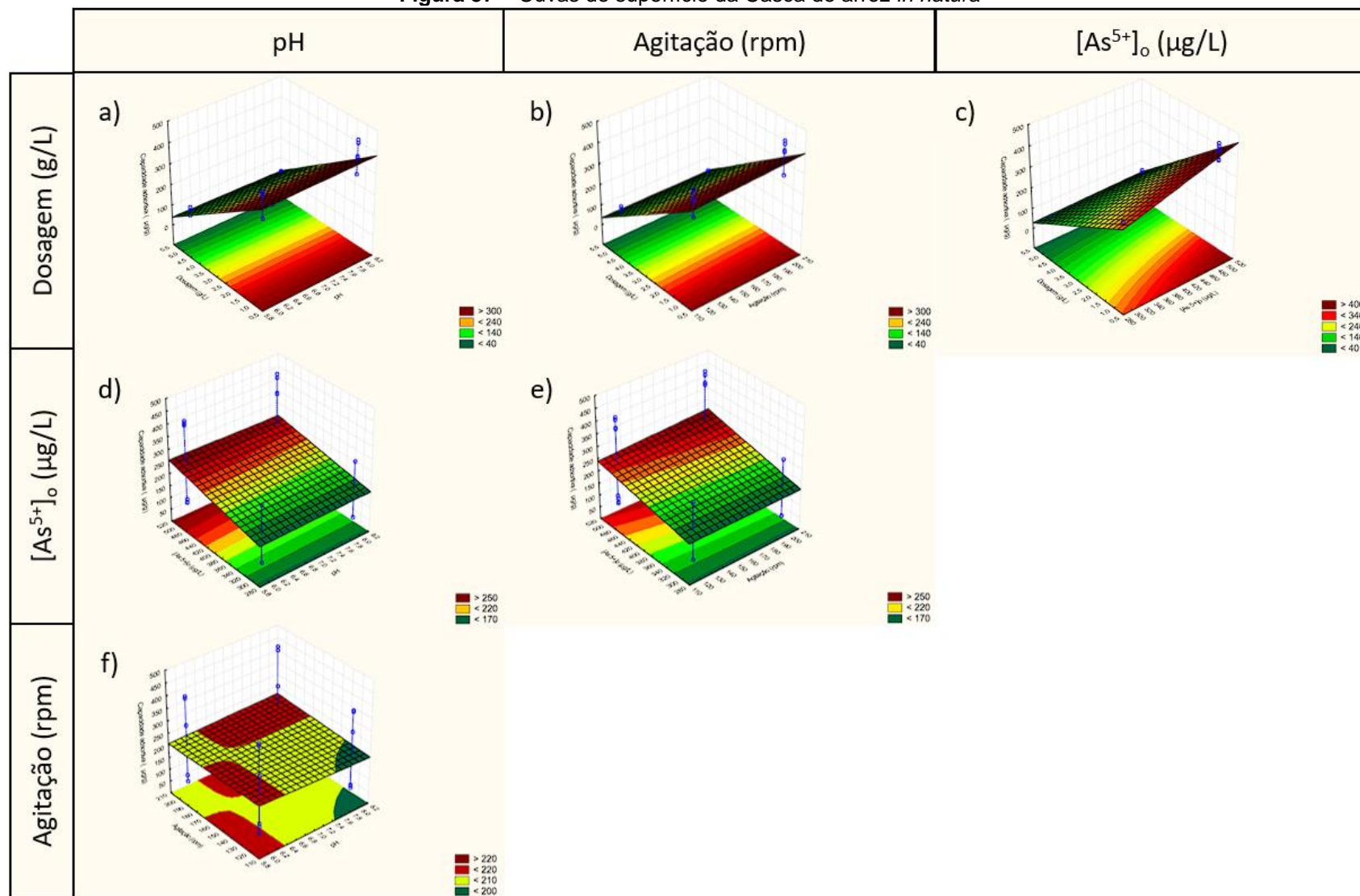
Quando correlacionada com a velocidade de Agitação, as interações entre essas variáveis fazem com que a capacidade adsorptiva aumente em duas situações distintas. Para valores mais baixos de pH, o  $q_{24h}$  é favorecido em velocidades de agitação também mais baixas. Já em valores mais altos de pH, o  $q_{24h}$  é favorecido em velocidades de agitação também mais altas.

Analisando as superfícies de resposta da Agitação, (Figura 37 b, e, e f), é possível notar que esta variável também teve pouca influência na superfície de resposta. Quando correlacionada com a Dosagem, a capacidade de adsorção mostrou ser independente da taxa de agitação.

Quando correlacionada com a Concentração inicial de arsênio, valores maiores de Agitação levam a um aumento na capacidade adsorptiva. Finalmente, conforme discutido anteriormente, quando correlacionadas com o pH as interações entre essas variáveis fazem com que a capacidade de adsorção aumente tanto com valores menores de pH e velocidade de agitação quanto com valores maiores de pH e velocidade de agitação.

A Concentração inicial de arsênio V (Figura 37 c, d, e) apresentou grande interferência na variável resposta quando correlacionada com todas as variáveis estudadas. Em todos os casos, um valor mais alto da Concentração inicial de Arsênio V levou a uma maior capacidade de adsorção.

Por fim, a Dosagem aplicada (Figura 37 a, b e c) apresentou grande interferência na variável resposta quando correlacionada com todas as variáveis estudadas. Em todos os casos, uma Dosagem menor levou a uma maior capacidade de adsorção.

Figura 37 – Cuvas de superfície da Casca de arroz *in natura*

Quando não contidas na superfície, as variáveis foram fixadas no ponto central (pH: 7,0; Agitação: 160 rpm;  $[As^{5+}]_0$  400  $\mu\text{g/g}$ ; Dosagem: 3 g/L). **Fonte:** Elaborado pelo Autor



Portanto, de maneira geral, as curvas de superfície indicam que o sistema estará otimizado quando apresentar valores menores de Dosagem e maiores valores de Concentração inicial de arsênio V e Agitação. Embora a resposta do sistema tenha se mostrado quase independente do pH, devido à interação entre a agitação e o pH, o sistema seria otimizado com valores de pH maiores.

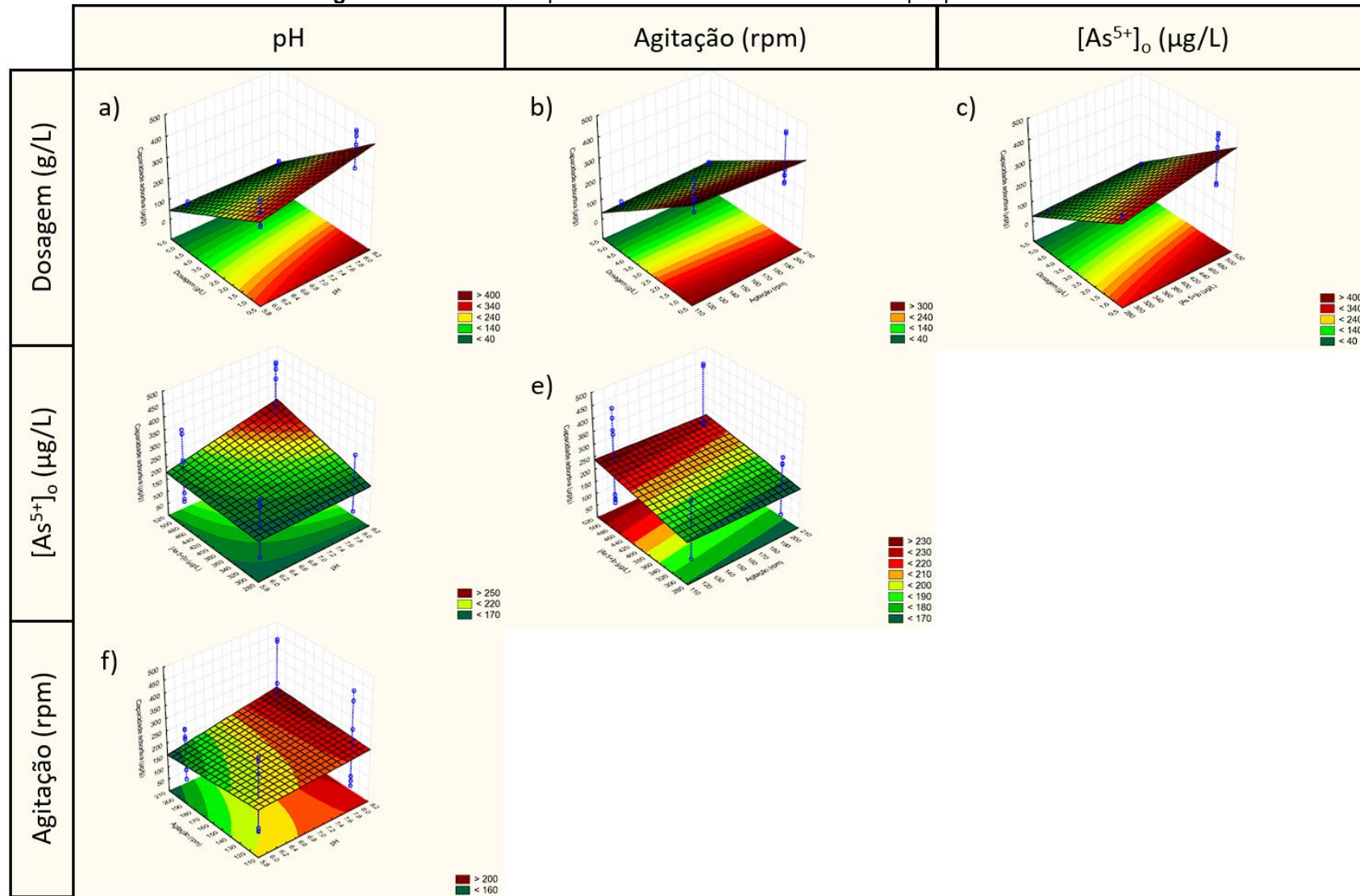
#### 5.4.2. Análise das curvas de superfície do Carvão de casca de arroz por pirólise Solar

As curvas de superfície do modelo RHSC estão apresentadas na Figura 38. Analisando as superfícies de resposta do pH (Figura 38 a, d e, f), é possível perceber que, em todos os casos, um aumento no valor do pH levou a um aumento da capacidade adsortiva. Vale destacar a interação entre o pH e a concentração inicial de arsênio V, em que a máxima capacidade adsortiva é atingida somente quando ambos apresentam valores elevados.

Analisando as superfícies de resposta da agitação (Figura 38 b, e, e f), é possível perceber que esta variável tem baixo impacto na capacidade adsortiva do RHSC. Quando correlacionada com a dosagem a capacidade adsortiva mostrou-se quase independente da agitação, apresentando um pequeno ganho para valores menores de velocidade de agitação. Quando correlacionada com a concentração inicial de arsênio, valores menores de velocidade de agitação também levaram a um aumento na capacidade adsortiva. Já quando relacionado com pH, devido à interação entre essas duas variáveis, a análise se torna menos direta. A capacidade adsortiva é aumentada em menores valores de agitação, quando pH é menor que aproximadamente 7. Porém para valores de pH maiores que 7, a capacidade adsortiva é aumentada quando os valores de agitação são maiores.

Em relação à Concentração inicial de arsênio V (Figura 38 c, d, e e), a alteração desta variável foi mais impactante quando correlacionada com agitação e dosagem, em que maiores valores de concentração inicial levaram a uma maior capacidade adsortiva. Quando relacionado com o pH, conforme discutido anteriormente, o aumento da capacidade adsortiva só foi notado quando houve aumento da concentração inicial e do pH, simultaneamente.

Figura 38 - Cuvas de superfície do Carvão de casca de arroz por pirólise Solar



Quando não contidas na superfície, as variáveis foram fixadas no ponto central (pH: 7,0; Agitação: 160 rpm;  $[As^{5+}]_0$  400  $\mu\text{g/g}$ ; Dosagem: 3 g/L). Fonte: Elaborado pelo Autor

Por fim, a dosagem de adsorvente (Figura 38 a, b, e c) apresentou grande interferência na variável resposta quando correlacionada com todas as variáveis estudadas. Em todos os casos, uma dosagem menor levou a uma maior capacidade de adsorção de RHSC.

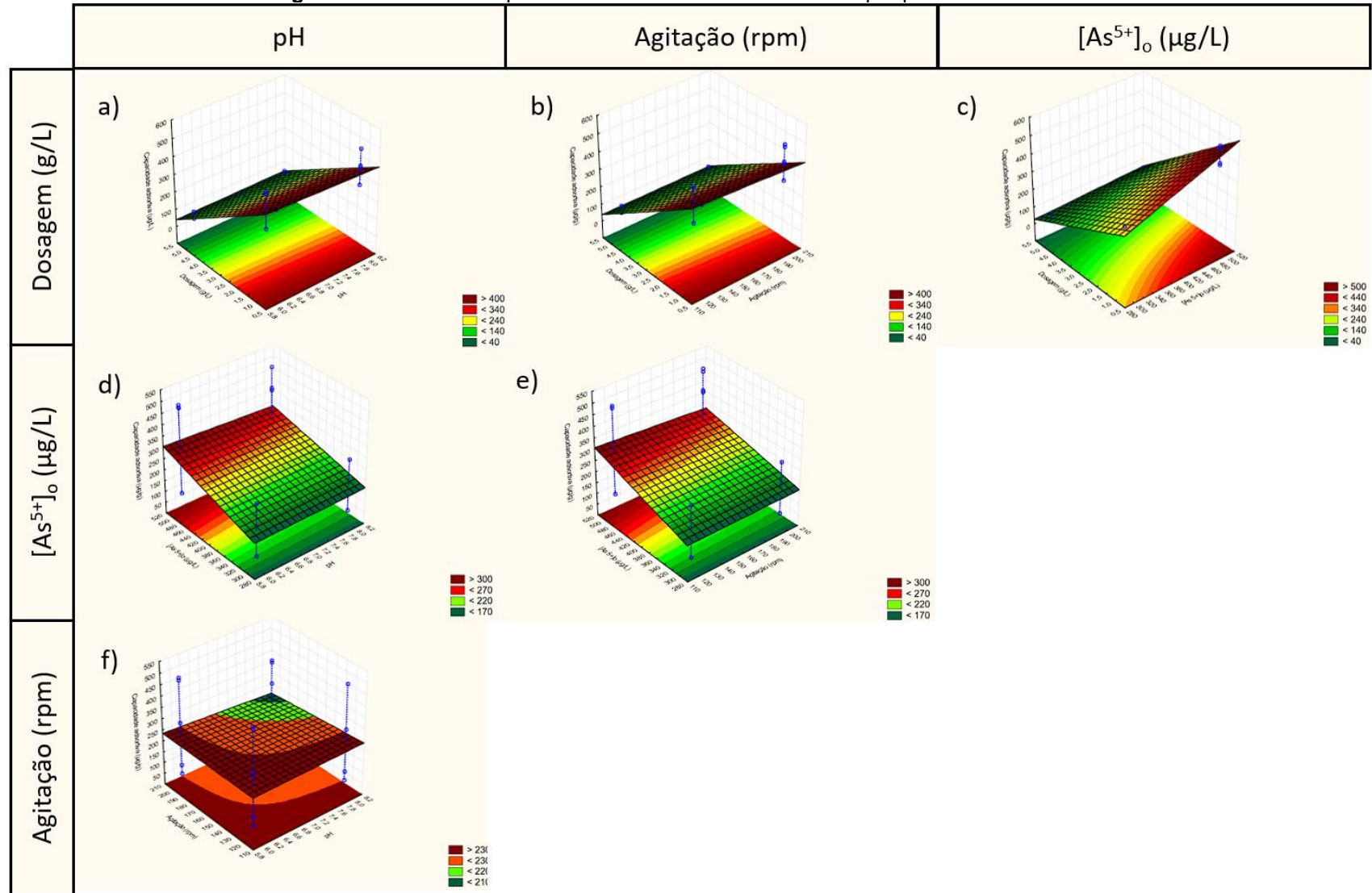
Portanto, de maneira geral, as curvas de superfície indicam que o sistema estará otimizado quando apresentar valores máximos de pH, Concentração inicial de arsênio, bem como valores mínimos de dosagem. Quanto à agitação, embora a resposta do sistema para dosagem e concentração inicial de arsênio indiquem que o sistema tende a ser otimizado quando utilizado o valor mínimo dessa variável, devido à interação desta com pH, não é possível prever comportamento da otimização para o sistema.

#### 5.4.3. Análise das curvas de superfície do Carvão de casca de arroz por pirólise Convencional

Pela Figura 39, é possível observar a relação entre as diferentes variáveis estudadas e a capacidade adsorptiva do RHC. Analisando as superfícies de resposta do pH (Figura 39 a, d e, f), a capacidade adsorptiva mostrou-se independente do pH quando correlacionada com a dosagem e com a concentração inicial de arsênio. Quando correlacionados com a agitação, valores menores de pH levaram a um aumento na capacidade adsorptiva do RHC. Porém, devido à interação dessas variáveis, quando são utilizados valores menores de agitação, o sistema torna-se independente do pH.

Analisando as superfícies de resposta da agitação (Figura 39 b, e, e f), é possível notar que esta variável tem baixo impacto na capacidade adsorptiva do RHC. Quando correlacionados com o pH, valores menores levaram a um aumento na capacidade adsorptiva de RHC. Porém, assim como na análise anterior, devido à interação dessas variáveis, quando são utilizados valores menores de PH, o sistema torna-se independente da agitação. Quando correlacionada com a dosagem e a concentração inicial de arsênio, a capacidade adsorptiva se mostrou quase independente da agitação, apresentando um pequeno ganho para valores menores de velocidade de agitação.

Figura 39 - Cuvas de superfície do Carvão de casca de arroz por pirólise Convencional



Quando não contidas na superfície, as variáveis foram fixadas no ponto central (ph: 7,0; Agitação: 160 rpm;  $[As^{5+}]_0$  400  $\mu g/g$ ; Dosagem: 3 g/L). **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Por fim, tanto a concentração inicial de arsênio V (Figura 39 c, d, e) quanto a dosagem (Figura 39 a, b, e c) apresentaram grande interferência na variável resposta, quando correlacionadas com todas as variáveis estudadas. Em todos os casos, um maior valor de concentração inicial de arsênio V, assim como um menor valor de dosagem, levou a uma maior capacidade de adsorção.

Portanto, de maneira geral, as curvas de superfície indicam que o sistema estará otimizado quando apresentar valores maiores de concentração inicial de arsênio, bem como valores menores de dosagem. Além disso, como valores menores de agitação apresentam um pequeno ganho para a capacidade de adsorção, o sistema deve otimizar desta forma, tornando o sistema independente do pH.

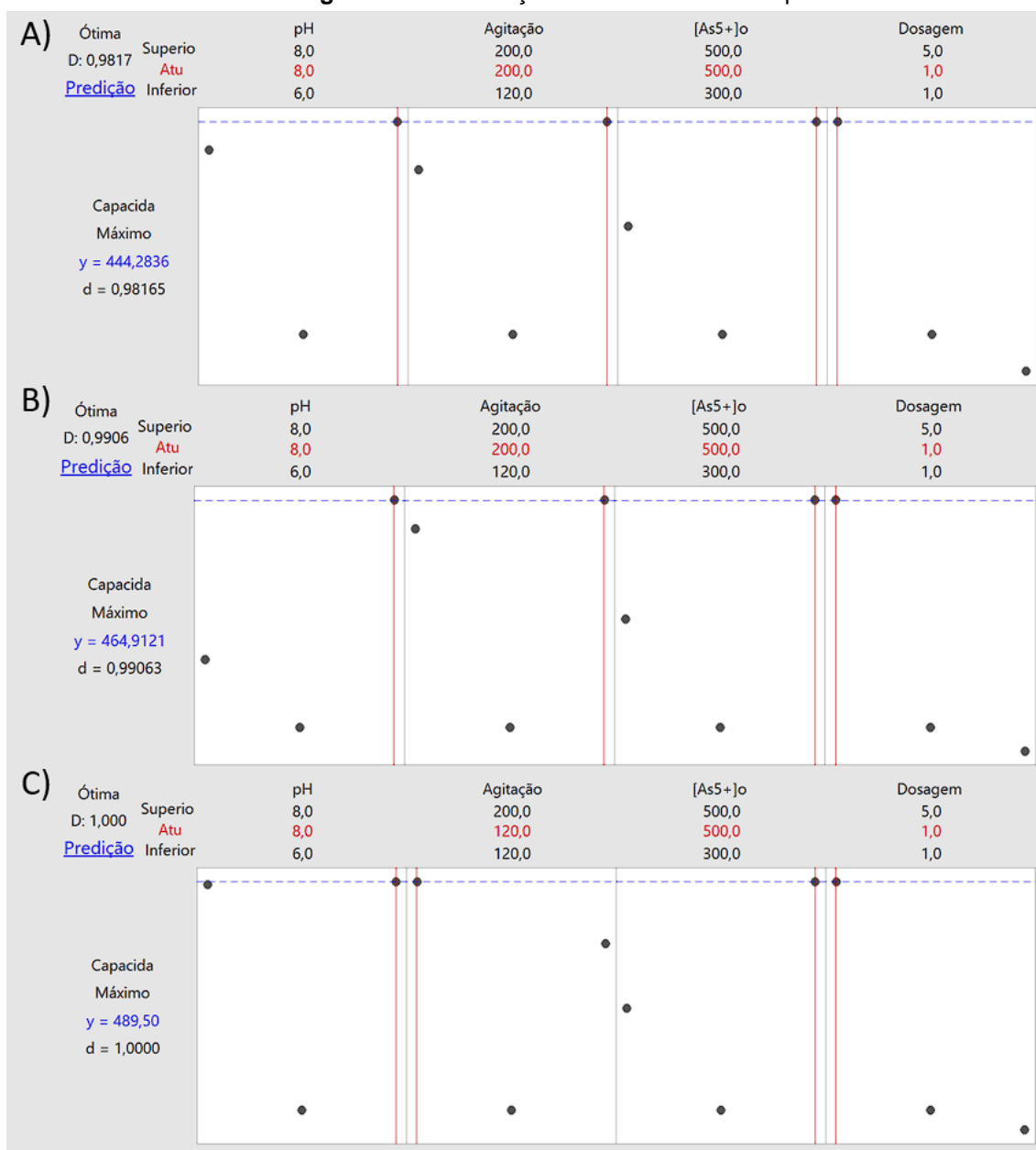
### 5.5. Otimização e Validação

Com auxílio do *software* Minitab 18<sup>®</sup> e utilizando as Equações 22, 23 e 24, geradas pelo *design* experimental dos diferentes adsorventes, os sistemas foram otimizados utilizando o método de *desirability*. A Figura 40 apresenta os resultados de otimização para os diferentes materiais, dentro dos limites pré-estabelecidos pela pesquisa.

O modelo gerado para RH alcançou uma *desirability* igual a 0,98165, considerada excelente (DERRINGER e SUICH, 1980). Além disso, a condição do sistema que apresentou a maior capacidade adsortiva foi a de mínima dosagem e máximo pH, agitação e concentração inicial de arsênio V, ou seja, pH 8,0, Agitação de 200 rpm, Concentração inicial de arsênio V de 500 µg/L, e Dosagem de 1 g/L.

Da mesma forma, para o RHSC, a condição do sistema que apresentou a maior capacidade adsortiva foi a de mínima dosagem e máximo pH, agitação e concentração inicial de arsênio V, igual ao resultado do RH. Esse modelo alcançou uma *desirability* igual a 0,99063, considerada excelente (DERRINGER e SUICH, 1980).

**Figura 40 – Otimização dos sistemas adsortipos**



A) Casca de arroz *in natura* (RH) B) Carvão de casca de arroz após pirólise solar (RHSC) C) Carvão de casca de arroz após pirólise convencional (RHC). **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Por fim, a otimização do RHC ocorreu quando o sistema se encontra na condição mínima Dosagem e Agitação e máxima para pH e Concentração inicial de arsênio V, ou seja, pH 8,0, Agitação de 120 rpm, Concentração inicial de arsênio V de 500 µg/L, e Dosagem de 1 g/L. O modelo alcançou uma *desirability* igual a 1,0000, considerada ótima (DERRINGER e SUICH, 1980).

Para os três sistemas estudados, foi utilizado um Teste  $T$  para uma amostra para indicar quantas amostras seriam necessárias para a validação do sistema, utilizando as condições otimizadas. Dessa forma, o *software* indicou que para o RH seriam necessárias 4 amostras, e 7 amostras para RHSC. Como as condições ótimas de RHC atingiram o LQ do método, não foi possível calcular o desvio padrão e, portanto, o Teste  $T$  de uma amostra não pôde ser feito. Para validar o modelo matemático do RHC, optou-se por seguir a validação do RHSC, que utilizou um maior número de amostras.

Dessa forma, a quantidade de testes indicada foi realizada na condição ótima de cada adsorvente. Para a validação, Testes  $T$  para 1 amostra foram realizadas para a capacidade adsorptiva desses testes realizados e as seguintes hipóteses foram avaliadas:

$H_0$ : A média amostral é igual ao resultado fornecido pelo modelo matemático ( $\mu = \bar{x}$ )

$H_a$ : A média amostral é diferente do resultado fornecido pelo modelo matemático  
( $\mu \neq \bar{x}$ )

A Tabela 19 apresenta os resultados encontrados para a validação dos modelos. Os dados apresentaram um Valor P maior que o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ) para todos os adsorventes avaliados, sendo o Valor P do RH igual a 0,374, do RHSC igual a 0,606 e do RHC igual a 1,000. Dessa forma, a hipótese nula não pode ser rejeitada, ou seja, considera-se que a média dos resultados observados é igual ao previsto. E, portanto, os sistemas foram considerados validados. Conforme discutido anteriormente, todos os resultados do RHC ficaram abaixo do LQ do método, portanto, todos os seus resultados foram iguais. Apesar disso, considerando as limitações do estudo, ele também foi considerado validado.

Uma vez que os sistemas foram validados, é possível determinar que a capacidade de adsorção e o percentual de remoção de arsênio foram de 444,28  $\mu\text{g/g}$  e 88,96 % para RH, 464,91  $\mu\text{g/g}$  e 92,80 % para RHSC, e 489,50  $\mu\text{g/g}$  e 97,90 % para RHC, em

suas respectivas condições ótimas. Como o RHC apresentou os melhores resultados dentre os materiais estudados, apenas ele seguiu para os testes posteriores de Determinação da Cinética e da Isoterma de adsorção.

**Tabela 19** – Validação dos modelos matemáticos dos sistemas adsortivos

Adsorvente	Condição Experimental				Capacidade adsortiva ( $\mu\text{g/g}$ )		
	pH	Agitação (rpm)	$[\text{As}^{5+}]_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )	Dosagem (g/L)	Predito	Observado	Valor P
RH	1 (8.0)	1 (200)	1 (500)	-1 (1.0)	444.28	433,46	0,374
						441,19	
						436,84	
						450,37	
						489,50	
RHSC	1 (8.0)	1 (200)	1 (500)	-1 (1.0)	464.91	460,17	0,606
						458,73	
						480,39	
						464,50	
						438,51	
RHC	1 (8.0)	-1 (120)	1 (500)	-1 (1.0)	489.50	489,50	1,000
						489,50	
						489,50	
						489,50	
						489,50	

RH: Casca de arroz in natura; RHSC: Carvão de casca de arroz após pirólise solar; RHC: Carvão de casca de arroz após pirólise convencional. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Comparando esses resultados com a literatura científica, Kamsonlian *et al.* (2012) estudaram a adsorção de arsênio III pela Casca de Arroz Crua, encontraram uma remoção percentual de arsênio de 93,6 %, a partir de uma concentração inicial de ~1000 mg/L e dosagem de ~7 g/L, e uma capacidade de adsorção de 174,93  $\mu\text{g/g}$ . Isso evidencia a importância da valência do arsênio no processo de adsorção, indicando que a capacidade de adsorção é maior para o arsênio V do que para o III quando se utiliza casca de arroz *in natura*.



Samsuri *et al.* (2013) encontraram uma capacidade de adsorção de aproximadamente 1500  $\mu\text{g/g}$  para um sistema de biocarvão arsênio V e casca de arroz. O RHC atingiu uma capacidade de adsorção menor (489,50  $\mu\text{g/g}$ ), mas como foi limitado pelo LQ do método e pela concentração inicial do estudo, a comparação entre a eficiência de ambos os adsorventes se torna complicada. Não foi encontrado outro estudo utilizando carvão da casca de arroz proveniente de pirólise solar visando a remoção do arsênio.

Por fim, para efeito de comparação, experimentos foram realizados nas condições ótimas apontadas, porém utilizando carvão ativado comercial, CABOT GAC 1240 da Norit®. Como apresentado na Tabela 20, em ambos os casos, os adsorventes alternativos apresentaram valores de capacidade adsortiva maiores que o carvão comercial avaliado, demonstrando a eficiência desses materiais na remoção de arsênio.

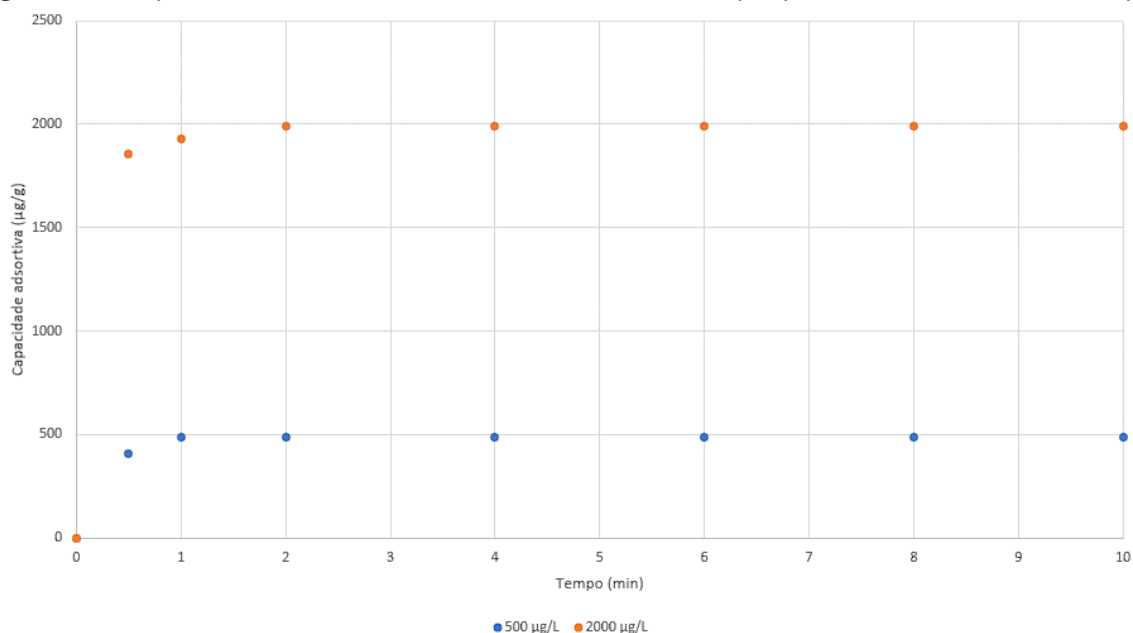
**Tabela 20** – Capacidade adsortiva de arsênio do Carvão ativado comercial

Condição Experimental				Capacidade adsortiva ( $\mu\text{g/g}$ )	Desvio Padrão
pH	Agitação (rpm)	[As <sup>5+</sup> ] <sub>o</sub> ( $\mu\text{g/L}$ )	Dosagem (g/L)		
1 (8,0)	1 (200)	1 (500)	-1 (1,0)	433,67	16,18
1 (8,0)	-1 (120)	1 (500)	-1 (1,0)	440,40	2,26

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

## 5.6. Determinação da Cinética de adsorção

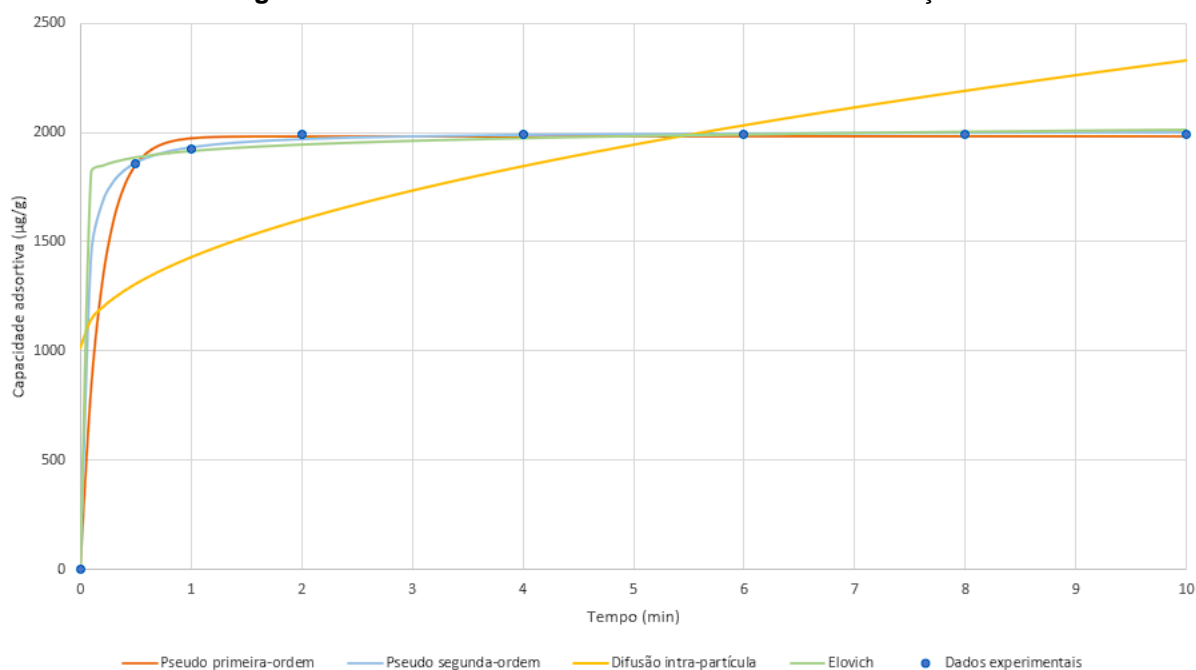
O ensaio de cinética foi realizado na condição ótima do RHC, os resultados estão apresentados na Figura 41. Como é possível notar, para a condição de 500  $\mu\text{g/L}$ , o sistema atingiu o equilíbrio com 1 min. Devido ao baixo número de dados, não foi possível comparar os dados experimentais com os modelos teóricos existentes. Dessa forma, o experimento foi realizado novamente alterando-se apenas a concentração inicial, para 2000  $\mu\text{g/L}$ .

**Figura 41** – Capacidade adsortiva do Carvão de casca de arroz por pirólise Convencional no tempo

Ensaio realizado em pH 8,0, Agitação de 120 rpm e Dosagem de 1 g/L. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

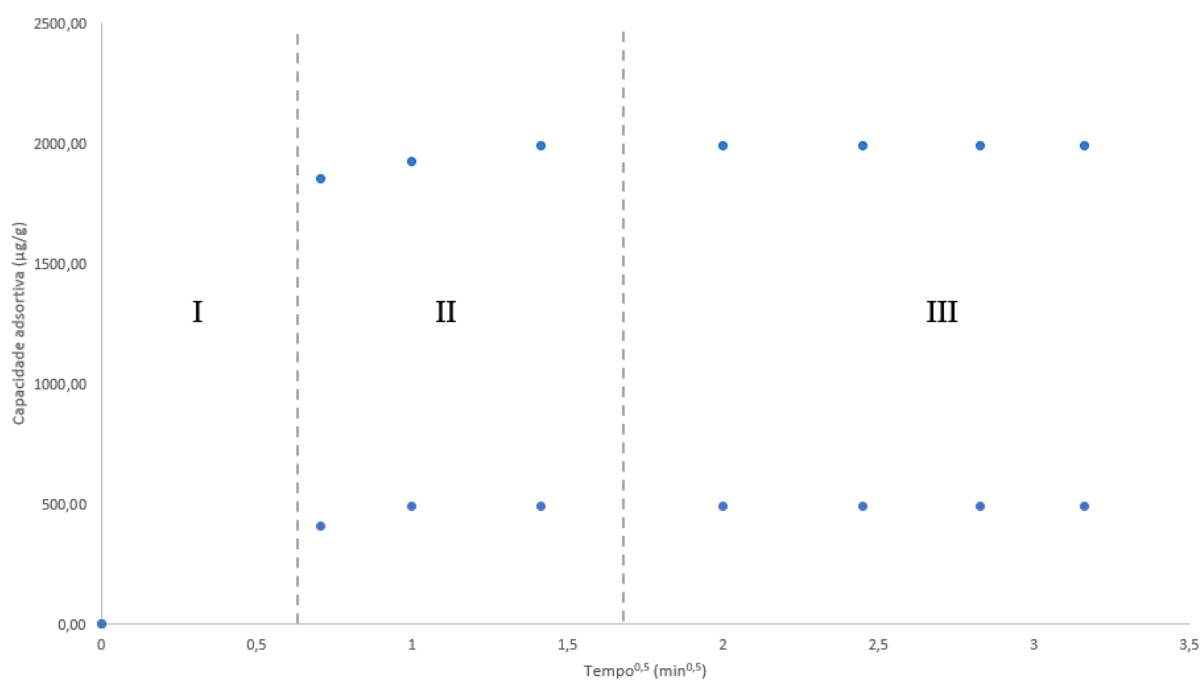
Para a concentração inicial de 2000 µg/L, o equilíbrio foi atingido com 2 minutos de reação. Os dados experimentais foram aplicados nos modelos matemáticos condensados na Tabela 06 (Tópico 5.5). Por meio da Figura 42, é possível notar que os dados se ajustaram bem a todos os modelos avaliados, excetuando-se o de difusão intra-partícula. Dessa forma, é possível afirmar que a transferência de massa não foi a etapa limitante do processo de adsorção estudado. Além disso, a análise da etapa limitante do processo de adsorção, dada pelo modelo de difusão intra-partícula, está representada na Figura 43.

**Figura 42** – Análise visual dos modelos cinéticos de adsorção



Ensaio realizado em pH 8,0, Agitação de 120 rpm, Concentração inicial de arsênio V de 2000  $\mu\text{g/L}$ , e Dosagem de 1 g/L. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

**Figura 43** – Análise etapa limitante da adsorção



Ensaio realizado em pH 8,0, Agitação de 120 rpm, Concentração inicial de arsênio V de 2000  $\mu\text{g/L}$ , e Dosagem de 1 g/L. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

A partir da análise da Figura 43, é possível notar que o primeiro estágio se completa antes de 1 minuto de contato entre adsorbato/adsorvente. O segundo estágio representa a difusão do adsorbato através dos poros do material, é possível notar que com o aumento da concentração, houve um aumento no tempo necessário para a difusão das partículas, indicando que esta pode ser uma etapa limitante do processo. Dessa forma, a aplicação do modelo é feita neste estágio.

Para determinar qual dos modelos melhor descreve os dados experimentais, os dados foram analisados mediante uso do *software* Minitab 18<sup>®</sup>. Os resultados encontrados foram sumarizados na Tabela 21.

**Tabela 21** – Análise dos modelos cinéticos de adsorção

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<i>Pseudo-primeira ordem</i>	$K_1 = 5,40612 \mu\text{g}/(\text{g min})$ $q_e = 1981,5 \mu\text{g}/\text{g}$	0,9991
<i>Pseudo-segunda ordem</i>	$K_2 = 0,01257 \text{g}/(\mu\text{g min})$ $q_e = 2006,08 \mu\text{g}/\text{g}$	0,9998
Difusão Intra-partícula	$K_{in} = 575,22 \mu\text{g}/(\text{g min}^{1/2})$ $C = 1732,05 \mu\text{g}/\text{g}$	0,9532
Elovich	$\alpha = 1,34 \cdot 10^{22} \mu\text{g}/\text{g}$ $\beta = 0,02464 \text{g}/(\mu\text{g min})$	0,7049

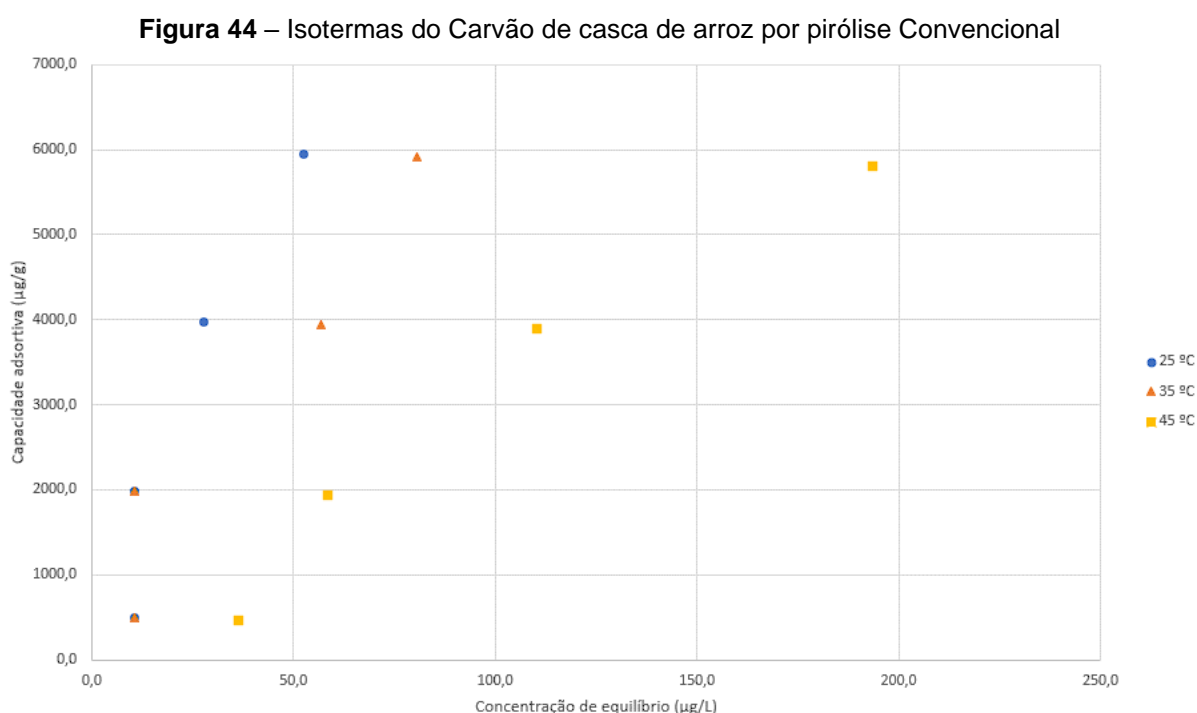
**Fonte:** Elaborado pelo Autor

Pela Tabela 21, é possível notar que a difusão intra-partícula foi o modelo em que houve menor adesão dos dados experimentais, conforme previamente discutido na Figura 42. Além disso, é possível notar que o modelo de *pseudo-segunda ordem* foi o modelo em que os dados melhor se ajustaram. Esse modelo considera que a velocidade em que os sítios ativos são ocupados pelo adsorbato é dada em função ao número de sítios ativos não ocupados na superfície do adsorvente em uma relação de segunda ordem (AGARWAL *et al.*, 2020).

Nas condições estudadas, o RHC apresenta uma capacidade adsortiva teórica máxima de 2006,08  $\mu\text{g/g}$  (2,0 mg/g), maior que o valor encontrado por Samsuri *et al.* (2013), de 1,5 mg/g. Quanto ao modelo de *pseudo*-segunda ordem, esse resultado vai ao encontro de Zang *et al.* (2022), Kamsonlian *et al.* (2012) e Khan *et al.* (2012), previamente apresentados na Tabela 02 (Tópico 4.4.4), em que os respectivos dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo de *pseudo*-segunda ordem.

### 5.7. Determinação da Isotherma de adsorção

O ensaio de isoterma foi realizado na condição ótima do RHC e com o tempo de retenção de 2 min, indicado pelo ensaio de cinética. Os resultados são mostrados na Figura 44.



**Fonte:** Elaborado pelo Autor

Para determinar qual dos modelos descreve melhor os dados experimentais, os dados foram analisados mediante uso do *software* Minitab 18<sup>®</sup>. Os dados experimentais

foram aplicados nos modelos matemáticos condensados na Tabela 07 (Tópico 5.6). É importante notar, na Figura 44 que para a condição de 25 °C e 35 °C, o sistema atingiu o LQ nas condições de concentração mais baixas, caracterizado pelos pontos sobrepostos e alinhados. Portanto, de forma a minimizar os erros de análise a avaliação de isoterma utilizou apenas os dados de 45 °C (318 K). Da mesma forma, devido às limitações do método e dos equipamentos utilizados, os resultados obtidos não alcançaram um patamar de adsorção, implicando em erros de análise.

Por meio dos dados obtidos, os resultados encontrados estão contidos na Tabela 22. Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Temkin, com um  $R^2$  de 0,9993. Isso indica o efeito de algumas interações indiretas entre adsorvente e adsorbato, o que leva a uma diminuição da velocidade de adsorção no decorrer do tempo até que se atinja o equilíbrio, condição semelhante à apontada pela cinética de adsorção.

**Tabela 22** - Análise dos modelos isotérmicos de adsorção para o Carvão de casca de arroz por pirólise Convencional (318 K)

Freundlich				
T (K)	$K_F$	n	$R^2$	
318	30,02	0,99	0,9331	
Langmuir				
T (K)	$q_m$	$K_L$	$R^2$	
318	89962,29	0,00034	0,9346	
Temkin				
T (K)	$K_T$	B	$R^2$	
318	0,829	0,031	0,9993	
Redlich-Peterson				
T (K)	$K_r$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
318	2,713	-0,9101	0,0005	0,8661

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

Apesar do alto valor de  $R^2$  encontrado para o modelo isotérmico de Temkin, a Tabela 22 apresenta alguns erros associados à não obtenção do patamar de adsorção. Destacando o valor de  $q_m$  do modelo isotérmico de Langmuir (89962,29  $\mu\text{g/g}$ ), cerca de quatro vezes maior que a capacidade adsortiva teórica máxima do modelo cinético de *pseudo*-segunda ordem, igual a 2006,08  $\mu\text{g/g}$ , determinado no tópico anterior.

Na literatura, apenas os modelos de Freundlich e Langmuir são avaliados, por se tratar de modelos mais simples. Na literatura específica de adsorção de arsênio por casca de arroz, apresentada na Tabela 02, o modelo de Langmuir se sobressai. Limitando a análise dos dados deste trabalho a esses dois modelos, o modelo de Langmuir descreve melhor os dados experimentais, porém com um  $R^2$  consideravelmente inferior ao modelo de Temkin.

## 6. CONCLUSÕES

Com o presente estudo, foi possível concluir que os diferentes processos de pirólise apresentaram capacidade para carbonização da casca de arroz. Apesar disso, a pirólise solar ainda apresenta alguns desafios para a obtenção de um carvão com maior taxa de carbonização. A menor taxa de carbonização do carvão de pirólise solar foi verificada por meio da avaliação da estabilidade térmica, uma vez que a comparação entre os termogramas do RHSC e do RHC indicaram a presença de lignina no RHSC.

Os adsorventes obtidos no trabalho foram amplamente caracterizados. Como esperado da casca de arroz, a composição de todos os adsorventes consiste, principalmente, de silício, conforme verificado por meio dos ensaios de avaliação elementar e pela análise de MEV-EDS. Ainda pelo MEV, foi possível verificar que os materiais apresentavam poucos poros, justificando a área superficial comparativamente inferior à do carvão ativado comercial. Além disso, a análise de carga superficial indicou que, em pH característico de água superficiais (entre 6 e 8), os materiais produzidos apresentam superfície com carga negativa.

Paralelamente à produção de carvão, um método colorimétrico quantitativo de arsênio foi validado, apresentando um Limite de Quantificação de 10,41 µg/L e um Limite de Detecção de 3,44 µg/L. Apesar do valor de LQ acima do limite de concentração para arsênio em água potável, estabelecido pela legislação brasileira vigente, considerou-se o método como uma alternativa viável de pré-avaliação da qualidade da água.

Para a avaliação da remoção de arsênio V pelos materiais adsorventes estudados, foi realizado um planejamento experimental 2<sup>4</sup>. Todos os adsorventes avaliados se mostraram eficientes. A partir dos dados, modelos matemáticos dos três sistemas de adsorção foram gerados, com  $R^2 > 0,99$ , e validados. Sendo assim, qualquer alteração na condição do sistema pode ser prevista pelos modelos, dentro dos limites do estudo.

Os resultados obtidos indicaram que a adsorção do arsênio ocorreu pela interação de, principalmente, CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentes nas cinzas dos materiais com o arsênio em solução. É possível notar que o material que apresentou a quantidade de cinzas é, também, o que apresentou a maior capacidade adsortiva, organizando em ordem



crescente, RH (444,3  $\mu\text{g/g}$  e 25,44 % de cinzas) < RHSC (464,0  $\mu\text{g/g}$  e 51,48 % de cinzas) < RHC (489,5  $\mu\text{g/g}$  e 96,67 % de cinzas). Dessa forma, considera-se que se trata de um mecanismo de quimiossorção.

Ainda com relação ao planejamento experimental <sup>24</sup>, os sistemas de adsorção foram otimizados de forma a maximizar a capacidade adsortiva de cada um dos materiais, dentro dos limites selecionados para o trabalho. Todas as otimizações atingiram uma *desirability* maior que 0,98, considerada excelente. Sendo assim, na condição ótima, isso é, pH igual a 8, agitação de 200 rpm, dosagem de 1 g/L e concentração inicial de arsênio V de 500  $\mu\text{g/g}$ , o RH e o RHSC apresentaram uma capacidade adsortiva e uma eficiência de remoção de: 444,3  $\mu\text{g/g}$  e 88,96 %, e 464,0  $\mu\text{g/g}$  e 92,80 %, respectivamente. O RHC apresentou uma capacidade adsortiva e uma eficiência de remoção de 489,5  $\mu\text{g/g}$  e 97,90 %, em sua condição ótima, pH igual a 8, agitação de 120 rpm, dosagem de 1 g/L e concentração inicial de arsênio V de 500  $\mu\text{g/g}$ . Esses valores foram maiores que os encontrados para o carvão ativado comercial, assim demonstrando a eficiência desses materiais na remoção de arsênio.

Como o RHC se destacou por apresentar a maior capacidade adsortiva dentre os três materiais estudados, foram realizados ensaios de cinética e isoterma de adsorção desse material. Quanto à cinética, o equilíbrio foi atingido com 2 min e os dados obtidos se ajustaram melhor ao modelo de *pseudo*-segunda ordem, com  $R^2$  de 0,9998. Já para a isoterma, os dados se ajustaram ao modelo de Temkin ( $R^2$  igual a 0,9993), indicando que há interações indiretas entre adsorvente e adsorbato, o que leva a uma diminuição da velocidade de adsorção no decorrer do tempo até que se atinja o equilíbrio.

Dessa forma, para a condição de contaminação de arsênio testada nessa pesquisa, a casca de arroz foi considerada um bom adsorvente, com alta eficiência para a remoção de arsênio em solução, tanto *in natura* quanto como carvão. Como destaque, os resultados reportados pelo carvão de casca de arroz produzido por pirólise convencional foram em sua maioria limitados tanto pelo LQ do método usado quanto pela concentração inicial do poluente e, portanto, espera-se uma eficiência maior para esse material em particular.

## 7. REFERÊNCIAS DE LITERATURA

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12073: Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo**. Rio de Janeiro. 1991.

ACHARYA, J.; KUMAR, U.; RAFI, P. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified agricultural waste material as potential adsorbent – A review. **International Journal of Current Engineering and Technology**, V. 8, p. 526-530. 2018.

ADAM, F.; BERTONCINI, F.; BRODUSCH, N.; DURAND, E.; THIÉBAUT, D.; ESPINAT, D. M.; HENNION, C. New benchmark for basic and neutral nitrogen compounds speciation in middle distillates using comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, V. 1148, n. 1, p. 55–64. 2007.

AGARWAL, A.; UPADHYAY, U.; SREEDHAR, I.; SINGH, S. A.; PATEL, C. M. A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. **Journal of Water Process Engineering**. V. 38, n. 101602. 2020.

AKHTAR, J.; AMIN, N. A. S. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 15, n. 3, p. 1615–1624. 2011.

AKHTAR, M.; BHANGER, M. I.; IQBAL, S.; HASANY, S. M. Sorption potential of rice husk for the removal of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic investigations. **Journal of Hazardous Materials**, V. 128, p. 44-52. 2006.

ALCALA, A.; BRIDGWATER, A. V. Upgrading fast pyrolysis liquids: blends of biodiesel and pyrolysis oil. **Fuel**, V. 109, p. 417–426. 2013.

ALGIERI, C.; PUGLIESE, V.; COPPOLA, G.; CURCIO, S.; CALABRO, V.; CHAKRABORTY, S. Arsenic removal from groundwater by membrane technology: Advantages, disadvantages, and effect on human health. **Groundwater for Sustainable Development**, V. 19, n. 100815. 2022.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, V. 113, n. 30, p. 170-183. 2012.

ALSAMMAN, M. T.; SOTELO, S.; SÁNCHEZ, J.; RIVAS, B. L. Arsenic oxidation and its subsequent removal from water: An overview. **Separation and Purification Technology**, V. 309, n. 15. 2023.

ANDRADE, L. H.; PIRES, W. L.; GROSSI, L. B.; AGUIAR, A. O.; AMARAL, M. C. S. Integration of two-stage nanofiltration with arsenic and calcium intermediate chemical precipitation for gold mining effluent treatment. **Environ. Technol.**, V. 40, n. 13, p. 1644–1656. 2019.

ANGELOVA, D.; UZUNOV, I.; UZUNOVA, S.; GIGOVA, A.; MINCHEV, L. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. **Chemical Engineering Journal**, V. 172, n. 1, p. 306-311. 2011.

ANTIL, M.; SINGH, S.; BHAGAT, M.; VILVAS, V.; SUNDARAMURTHY, S. Column optimization of adsorption and evaluation of bed parameters-based on removal of arsenite ion using rice husk. **Environ Sci Pollut Res**, V. 29, p. 72279–72293. 2022.

AO, W.; FU, J.; MAO, X.; KANG, Q.; RAN, C.; LIU, Y.; ZHANG, H.; GAO, Z.; LI, J.; LIU, G.; DAI, J. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 92, p. 958-979. 2018.

ARMESTO, L.; BAHILLO, A.; VEIJONEN, K.; CABANILLAS, A.; OTERO, J. Combustion Behavior of Rice Husk in a Bubbling Fluidised Bed. **Biomass and Bioenergy**. V. 23, p. 171-179. 2002.

ASIF, Z.; CHEN, Z. Removal of arsenic from drinking water using rice husk. **Appl. Water Sci.**, V. 7, p. 1449-1458. 2017.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 4607 – 94. Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated. In: **Annual Book of ASTM Standards**, West Conshohocken, 2006.

ATKINS, P.W.; PAULA, J. de. Físico-química. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, V. 2, 427p. 2008.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for Arsenic. Atlanta, GA. 2007.

AVIZ, E. O.; SILVA, A. P.; ARAÚJO, J. F.; SANTOS, B. A.; VIDAL, C. B.; JERÔNIMO, V. M. H.; de DEUS, S. C. S. R.; de DEUS, R. J. A.; CORREIA, L. M. Casca de arroz modificada com hidróxido de sódio para adsorção de cobre. **Brazilian Journal of Development**, V. 6, n. 3, p. 10461-10474. 2020.

BABAZAD, Z.; KAVEH, F.; EBADI, M.; MEHRABIAN, R. Z.; JUIBARI, M. H. Efficient removal of lead and arsenic using macromolecule-carbonized rice husks. **Heliyon**, V. 7, n. 3. 2021.

BAKAR, M. S.; TITILLOYE, J. O. Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, V. 103, n. 1, p. 362-368. 2013.

BENI, A. A.; ESMAEILI, A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: a review. **Environmental Technology & Innovation**, V. 17, n. 100503. 2020.

BHADHA, J. H.; MUKHOPADHYAY, S.; ANDREWS, C.; VANWEELDEN, M. Rice Physiology, Products, and Critical Steps Associated With Postharvest Operations in Southern Florida. **Agronomy Department**, n 05. 2019.

BHATT, P.; BHANDARI, G.; BILAL, M. Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: Recent tendencies and perspectives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, V. 10, n. 3. 2022.

BIBI, S.; FAROOQI, A.; YASMEEN, A.; MOHAMED-KAMRAN,. A.; NIAZI, N. K. Arsenic and fluoride removal by potato peel and rice husk (PPRH) ash in aqueous environments. **International Journal of Phytoremediation**. 2017.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. Arsênio na água subterrânea em ouro preto e Mariana, quadrilátero Ferrífero (MG). **REM – International Engineering Journal**, V. 57, n. 1, p. 45–51. 2004.

BOU KHEIR, R.; GREVE, M.; GREVE, M.; PENG, Y.; SHOMAR, B. A Comparative GIS tree-pollution analysis between arsenic, chromium, mercury, and uranium contents in soils of urban and industrial regions in Qatar. **Euro-Mediterranean J. Environ. Integr.**, V. 4, n. 10. 2019.

BOWELL, R.; PARSHLEY, J. Arsenic cycling in the mining environment. 2001. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttnrmrl/ArsenicPres/89.pdf>>.

BRAMMER, H.; RAVENSCROFT, P. Arsenic in groundwater: a threat to sustainable agriculture in South and South-east Asia. **Environment International**, V. 35, n. 3, p. 647-654. 2009.

BRASIL. **PORTARIA N° 2914, de 12 de Dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, Distrito Federal. 2011.

BRASIL. **PORTARIA N° 888, de 04 de Maio de 2021**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, Distrito Federal. 2021.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, V. 38, p. 68–94. 2011.

CHAI, L.-Y. Arsenic Pollution Control in Nonferrous Metallurgy, Arsenic Pollution Control in Nonferrous Metallurgy. **Springer Singapore**, Singapore. 2019.

CHEN, D.; ZHOU, J.; ZHANG, Q. Effects of Torrefaction on the Pyrolysis Behavior and Bio-Oil Properties of Rice Husk by Using TG-FTIR and Py-GC/MS. **Energy Fuels**, V. 28, n. 9, p. 5857-5863. 2014.

CHEN, S.; QIN, C.; WANG, T.; CHEN, F.; LI, X.; HOU, H.; ZHOU, M. 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. 2019.

CHENG, J. Biomass to Renewable Energy Processes. **CRC Press**. 2017.

CHINTALA, V. Production, upgradation and utilization of solar assisted pyrolysis fuels from biomass - A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 90, p. 120–130. 2018.

CHOONG, T. S. Y.; CHUAH, T. G.; ROBIAH, Y.; KOAY, F. L. G.; AZNI, I. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. **Desalination**, V. 217, n. 1-3, p. 139-166. 2007.

CONAB: COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira. **GRÃOS- Safra 2022/23 – 1º Levantamento**, v. 10, n. 1, p. 77. 2022.

COSTA, R. D. D. V. F.; LEITE, M. G. P.; MENDONÇA, F. P. C.; NALINI, H. A. Mapeamento geoquímico do arsênio em águas superficiais e sedimentos fluviais no Quadrilátero Ferrífero, Brasil. **REM – International Engineering Journal**, V. 68, n.1, p. 43–51. 2015.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, V. 95, n. 9, p. 305-316. 2006.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, V. 214, n. 1-3, p. 181-193. 2003.

DAMBIES, L. Existing and prospective sorption technologies for the removal of arsenic in water. **Sep. Sci. Technol.**, V. 39, n. 3, p. 603-627. 2004.

DASGUPTA, J.; MONDAL, D.; CHAKRABORTY, S.; SIKDER, J.; CURCIO, S.; ARAFAT, H. A. Nanofiltration based water reclamation from tannery effluent following coagulation pretreatment. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, V. 121, p. 22–30. 2015.

DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, **Energy Conversion and Management**, V. 42, n. 11, p. 1357–1378. 2001.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, V. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

DHAR, R. K.; ZHENG, Y.; RUBENSTONE, J.; GREMM, A. van. A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwater. **Analytica Chimica Acta**, V. 526, p. 203-209. 2004.

DIAMADOPOULOS, E.; SAMARAS, P.; SAKELLAROPOULOS, G.P. The Effect of Activated Carbon Properties on the Adsorption of Toxic Substances. **Water Sci. Tech.**, V. 25, n. 1, p. 153 - 160. 1992.

DINESH, M.; CHARLES, U.; JR PITTMAN. Arsenic removal from water/ wastewater using adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, V. 42, p. 1–53. 2007.

DUKER, A. A.; CARRANZA, E. J. M.; HALE, M. Arsenic geochemistry and health. **Environment International**, V. 31, n. 5, p. 631-641. 2005.

DUWIEJUAH, A. B.; ABUBAKARI, A. H.; QUAINOO, A. K.; AMADU, Y. Review of Biochar Properties and Remediation of Metal Pollution of Water and Soil. **J Health Pollut.**, V. 10, n. 27. 2020.

ECKENFELDER, W.W.; FORD, D.L; ENGLANDE, A.J. Industrial Water Quality. 4 Edition. The McGraw-Hill Companies, Inc., 2009.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Rice market monitor**. V. XXI, Abril, 2018. 2018.

FERREIRA FILHO, S. S. Princípios e processos em engenharia ambiental. SGuerra Design, 1ª ed. 2021.

FITZGERALD, M. A.; MCCOUCH, S. R.; HALL, R. D. Not just a grain of rice: the quest for quality. **Trends in Plant Science**, V. 14, n. 3, p. 133-139. 2009.

FONSECA, H.; SOAVE, J.; AZZINI, L. E.; BANZATTO, N. V.; CAMARGO, O. B. A. **Arroz: produção, pré-processamento, e transformação agroindustrial**. São Paulo: Secretaria da Indústria e Comércio, V. 1. 1983.

FRANCESCO, P.; COPPOLA, G.; CURCIO, S. Modeling aspects in simulation of phase change materials used for thermal regulation of buildings. **Journal of Phase Change Materials**, V. 1, n. 2. 2021.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution., V. 57, p. 385–471. 1906.

GARELICK, H.; DYBOWSKA, A.; VALSAMI-JONES, E.; PRIEST, N. Remediation Technologies for Arsenic Contaminated Drinking Waters. **Journal of Soils and Sediments**, V. 5, n. 3, p. 182–190. 2005.

GARELICK, H.; JONES, H. Mitigating Arsenic Pollution: Bridging the Gap Between Knowledge and Practice. **Chemistry International**, V.3 0, n. 4. 2008.

GAUTAM, R. K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, V. 2, n. 1, p. 239-259. 2014.

GEBRETATIOS, A. G.; PILLANTAKATH, A. R. K. K.; WITTOON, T.; LIM, J.; BANAT, F.; CHENG, C. K. Rice husk waste into various template-engineered mesoporous silica materials for different applications: A comprehensive review on recent developments. **Chemosphere**, V. 310, n. 136843. 2023.

GHOSH, D.; MAITI, S. K. Can biochar reclaim coal mine spoil?. **Journal of Environmental Management**, V. 272, n. 15. 2020.

GOMEZ-GONZALEZ, R.; CERINO-CÓRDOVA, F. J.; GARCIA-LEÓN, A. M.; SOTO-REGALADO, E.; DAVILA-GUZMAN, N. E.; SALAZAR-RABAGO, J. J. Lead biosorption onto coffee grounds: Comparative analysis of several optimization techniques using equilibrium adsorption models and ANN. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, V. 68, P. 201-210. 2016.



GOVINDARAO, V. M. H. Utilization of Rice Husk – A Preliminary Analysis. **J. Sci. Ind. Res.**, V. 39, p. 495-515. 1980.

GREGOR, J. Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment. **Water Research**, V. 35, n. 7, p. 1659-1664. 2001.

HAJAHMADI, Z.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N.; KHAKPOUR, H.; PIRZADEH, K. Multicomponent isotherm for biosorption of Zn (II), Co (II) and Cd (II) from ternary mixture onto pretreated dried *Aspergillus niger* biomass. **Water Resources and Industry**, V. 11, p. 71–80. 2015.

HASSEN-TRABELSI, A. B.; KRAIEM, T.; NAOUI, S.; BELAYOUNI, H. Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. **Waste Management**, V. 34, p. 210-218. 2014.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, V. 34, n. 5, p. 451-465. 1999.

HOFFMANN, R.; JAHN, S. L.; BAVARSCO, M.; SARTORI, T. C. Aproveitamento de cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte. IX Congresso Brasileiro de Energia – IV Seminário Latino-Americano de Energia. Rio de Janeiro. V. II, p. 1138 – 1143. 2002.

HOUSTON, D. F. Rice Hulls. **Rice Chemistry and Technology**. Am. ASS. Cereal Chem, Ins. St. Paul, Minesota, USA, 1972, p. 301-350. 1972.

HU, L.; WANG, W.; LONG, Y.; WEI, F.; NIE, Z.; FANG, C. Fate and migration of arsenic in large-scale anaerobic landfill. **Waste Management**, V. 87, p. 559–564. 2019.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, V. 106, n. 9, p. 4044– 4098. 2006.

HÚMPOLA, P.; ODETTI, H.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Activated carbons obtained from agro-industrial waste: textural analysis and adsorption environmental pollutants. **Adsorption**, V. 22, p. 23–31. 2016.

ICH - International Council for Harmonization of Technical Requirements for Pharmaceutical Products for Human Use. Harmonised Tripartite Guideline (ICH). **Validation of analytical procedures: Text and methodology Q2 (R1)**. p. 1-17, Novembro. 2005. Disponível em: <[http://www.ich.org/fileadmin/Public\\_Web\\_Site/ICH\\_Products/Guidelines/Quality/Q2\\_R1/Sep4/Q2\\_R1\\_\\_Guideline.pdf](http://www.ich.org/fileadmin/Public_Web_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2_R1/Sep4/Q2_R1__Guideline.pdf)>. Acessado em 30 Jun. 2022.

IMOTO, M. N., & DE FREITAS, R. J. S. Determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) em análise de resíduos de pesticidas organo-halogenados por cromatografia em fase gasosa. **Pesticidas Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, V. 18, p. 35–44. 2008.

ISLAM, F. S.; GAULT, A. G.; BOOTHMAN, C.; POLYA, D. A.; CHARNOCK, J. M.; CHATTERJEE, D.; LLOYD, J. R. Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. **Nature**, V. 430, p. 68–71. 2004.

JAHIRUL, M. I.; RASUL, M. G.; CHOWDHURY, A. A.; ASHWATH, N. Biofuels production thorough biomass pyrolysis – a technological review. **Energies**, V. 5, n. 12, p. 4952– 5001. 2012.

JIA, C.; CHEN, J.; LIANG, J.; SONG, S.; LIU, K.; JIANG, A.; WANG, Q. Pyrolysis characteristics and kinetic analysis of rice husk. **J Therm Anal Calorim**, V. 139, p. 577–587. 2020.

JOARDDER, M. U. H.; HALDER, P. K.; RAHIM, M. A.; MASUD, M. H. Chapter Eight - Solar pyrolysis: converting waste into asset using solar. In: **Clean Energy for Sustainable Development**. Academic Press, p. 213 - 235. 2017.

JONES, F. T. A broad view of Arsenic. **Poultry Science**, V. 86, p. 2 – 14. 2007.

JULIANO, B. O. Rice Grain Properties and Resistance to Storage Insect: A Review. **International Rice Research Institute**. 1981.

KALDERIS, D.; KOUTOULAKIS, D.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E.; OTAL, E.; VALLE, O. J. D.; FERNANDEZ-PEREIRA, G. Adsorption of polluting substances

on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. **Chem Eng Journal**, V. 144, p. 42–50. 2008.

KAMRAN, U.; PARK, S. MnO<sub>2</sub>-decorated biochar composites of coconut shell and rice husk: An efficient lithium ions adsorption-desorption performance in aqueous media. **Chemosphere**, V. 260. 2020.

KAMSONLIAN, S.; SURESH, S.; RAMANAIAH, V.; MAJUMDER, C. B.; CHAND, S.; KUMAR, A. Biosorptive behaviour of mango leaf powder and rice husk for arsenic (III) from aqueous solutions. **International Journal of Environmental Science and Technology**, V. 9, p. 565–578. 2012.

KAR, S.; JEAN, J. S.; LIU, C. C.; MAITY, J. P.; NATH, B.; LEE, F. Characterization of Subsurface Sediments and its Implication on Arsenic Mobilization in Gangetic Plain in Understanding The Geological And Medical Interface Of Arsenic - As 2012, pp. 93–95. **CRC Press**. 2012.

KARATEPE, N.; SADRIYE, K. Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, V. 213, p. 147–150, 1993.

KHAN, T.; WAHAP, S. A. B. A.; CHAUDHURI, M. Adsorption of Arsenite from Water by Rice Husk Silica. **Nature Environment and Pollution Technology**, V. 11, n. 2, p. 229-233. 2012.

KODAMA, T.; GOKON, N.; ENOMOTO, S.; ITOH, S.; HATAMACHI, T. Coal coke gasification in a windowed solar chemical reactor for beam-down optics. **Journal of Solar Energy Engineering**, V. 132, n. 4. 2010.

KRISHNA, A. K.; SATYANARAYANAN, M.; GOVIL, P. K. Assessment of heavy metal pollution in water using multivariate statistical techniques in an industrial area: A case study from Patancheru, Medak District, Andhra Pradesh, India. **Journal of Hazardous Materials**, V. 167, n. 1–3, p. 366-373. 2009.

KUMAR, R.; PATEL, M.; SINGH, P.; BUNDSCHUH, J.; PITTMAN, C. U.; TRAKAL, L.; MOHAN, D. Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural

and peri-urban areas: methods, experience from, and options for Latin America. **Science of The Total Environment**, V. 694, n. 133427. 2019.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens**, V. 24, p. 1-39. 1898.

LANGMUIR, I. the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, V. 40, n. 9, p. 1361–1403. 1918.

LANGSCH, J. E.; COSTA, M.; MOORE, L.; MORAIS, P.; BELLEZZA, A.; FALCÃO, S. New Technology for Arsenic Removal from Mining Effluents. **Journal of Materials Research and Technology**, V. 1, n. 3, p. 178-181. 2012.

LEIST, M.; CASEY, R. J.; CARIDI, D. The Management of Arsenic Wastes: Problems and Prospects. **Journal of Hazardous Materials**, V. 76, n. 1, p. 125-138. 2000.

LIM, J. S.; MANAN, Z. A.; ALWI, S. R. W.; HASHIM, H. A review on utilization of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 16, n. 5, p. 3084-3094. 2012.

LU, J. S.; CHANG, Y.; PONN, C. S.; LEE, D. J. Slow pyrolysis of municipal solid waste (MSW): A review. **Bioresource Technology**, V. 312. 2020.

LV, S.; LI, C.; MI, J.; MENG, H. A functional activated carbon for efficient adsorption of phenol derived from pyrolysis of rice husk, KOH-activation and EDTA-4Na-modification. **Applied Surface Science**, V. 510. 2020.

MAIA, L. C.; SOARES, L. C.; GURGEL, L. V. A. A review on the use of lignocellulosic materials for arsenic adsorption. **Journal of Environmental Management**, V. 288, n. 15. 2021.

MANDAL, B. K.; SUZUKI, K. T. Arsenic round the World: A Review. **Talanta**, V. 58, n. 1, p. 201-235, ago. 2002.

MARSHALL, W. E.; WADSWORTH, J. I. **Rice Science and Technology**. New York: Marcel Dekker. 1994.

MAYER, F. D.; CASTELLANELLI, C. A.; HOFFMANN, R. Geração de energia através da casca de arroz: uma análise ambiental. In: XXVII ENEGEP – Encontro Nacional de Engenharia da Produção, Foz do Iguaçu - PR. p. 1 – 10. 2007.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de 116 Arroz. XIII Simpósio de Engenharia de Produção – SIMPEP, Bauru – SP. p. 1-11. 2006.

MAZA, J. E. M.; SANCHEZ, A.; CARMONA, N. Biosorción de arsénico con biomásas derivadas de las cáscaras de banano, arroz y coco en aguas excedentes de plantas de beneficio. **Experiment Findings**. 2017.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. McGraw-Hill Science. 5 ed. 1993.

MEDRANO, J. A.; OLIVA, M.; RUIZ, J.; GARCÍA, L.; ARAUZO, J. Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed. **Energy**, V. 36, n. 4, p.2215–2224. 2011.

MEHARG, A. A.; RAHMAN, M. M. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: implications for rice contribution to arsenic consumption. **Environmental Science & Technology**, V. 37, n. 2, p. 229–234. 2003.

MELCHIOR, T.; PERKINS, C.; LICHTY, P.; WEIMER, A. W.; STEINFELD, A. Solar-driven biochar gasification in a particle-flow reactor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, V. 48, n. 8, p. 1279–1287. 2009.

MOHAMMADI, A.; COWIE, A.; MAI, T. L. A.; DE LA ROSA, R. A.; KRISTIANSEN, P.; BRANDÃO, M.; JOSEPH, S. Biochar use for climate-change mitigation in rice cropping systems. **Journal of Cleaner Production**, V. 116, n. 10, p. 61–70. 2016.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. **Journal of Hazardous Materials**, V. 142, n. 1-2, p. 1–53. 2007.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, **Energy & Fuels**, V. 20, n. 3, p. 848–889. 2006.

MOLDENHAUER, K. A. K.; GIBBONS, J. H. Rice: origin, history, technology, and production / editors: SMITH, C. W. e DILDAY, R. H. John Wiley & Sons. 2002.

MONDAL, M. K.; GARG, R. A comprehensive review on removal of arsenic using activated carbon prepared from easily available waste materials. **Environmental Science and Pollution Research**, V. 24, p. 13295-13306. 2017.

MONDAL, P.; MAJUMDER, C. B.; MOHANTY, B. Removal of trivalent arsenic (As (III)) from contaminated water by calcium chloride (CaCl<sub>2</sub>)-impregnated rice husk carbon. **Ind Eng Chem Res**, V. 46, p. 2550–2557. 2007.

MONTGOMERY, D. C; RUNGER, G. C. Applied Statistics and Probability for Engineers. John Wiley & Sons, 2010.

MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; SANTOS, L. V. S; COUTINHO de PAULA, E.; AMARAL, M. C. S. Arsenic contamination, effects and remediation techniques: A special look onto membrane separation process. **Process Safety and Environmental Protection**, V. 148, p. 604-623. 2021.

MORENO-BARBOSA, J. J.; LÓPEZ-VELANDIA, C.; MALDONADO, A. del P.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Removal of lead (II) and zinc (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon synthesized from watermelon shell and walnut shell. **Adsorption**, V. 19, p. 675–685. 2013.

NAKBANPOTE, W.; GOODMAN, B. A.; THIRAVETYAN, P. Copper adsorption on rice husk derived materials studied by EPR and FTIR. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, V. 304, n. 1–3, p. 7-13. 2007.

NAKSHINIEV, B., BIDDINIKA, M. K., GONZALES, H. B., SUMIDA, H., YOSHIKAWA, K. Evaluation of hydrothermal treatment in enhancing rice straw compost stability and maturity. **Bioresour. Technol.**, V. 151, p. 306-313, 2014.

NASCIMENTO, R.F., LIMA, A. C. A., VIDAL, C.B., MELO, D. Q., RAULINO, G.S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Fortaleza: Imprensa Universitária**. 2014.

National Academy of Sciences. Arsenic: Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants. National Academies Press, Washington, DC. 1997.

NIAZI, N. K.; BIBI, I.; FATIMAH, A.; SHAHID, M.; JAVED, M. T.; WANG, H.; OK, Y. S.; BASHIR, S.; MURTAZA, B.; SAQID, Z. A.; SHAKOOR, M. B. Phosphate-assisted phytoremediation of arsenic by *Brassica napus* and *Brassica juncea*: morphological and physiological response. **International Journal of Phytoremediation**, V. 19, p. 670–678. 2017.

NICOMEL, N. R.; LEUS, K.; FOLENS, K.; VAN DER VOORT P.; DU LAING G. Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, V. 13, n. 1, p. 62. 2015.

OXENFORD, J.L.; LYKINS, W. Jr. Conference summary: Practical aspects of the design and use of GAC. **Journal American Water Works association**. Washington, p. 58-64, 1991.

ÖZTÜRK, A; MALKOC, E. Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile. **Applied Surface Science**, V. 299, p.105-115. 2014.

PATRIOTA, S. N.; CERUTTI, M. N.; MULHOLLAND, D. S.; MARQUES, M. A.; SCHEIDT, G. N. Potencial dos resíduos da agroindústria no desenvolvimento de adsorventes de metais pesados. **Periódico Tchê Química**, V. 6, n. 12, p 42-51. 2016.

PENHA, R. S.; SANTOS, C. C.; CARDOSO, J. J. F.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B. Casca de Arroz Quimicamente Tratada como Adsorvente de Baixo Custo para a Remoção de Íons Metálicos ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ). **Rev. Virtual Quim.**, V. 8, n. 3, p.588-604. 2016.

PETRELLA, A.; SPASIANO, D.; RIZZI, V.; COSMA, P.; RACE, M.; DE VIETRO, N. Thermodynamic and kinetic investigation of heavy metals sorption in packed bed columns by recycled lignocellulosic materials from olive oil production. **Chemical Engineering Communications**, V. 206, n. 12, p. 1715–1730. 2019.

PIATKOWSKI, N.; STEINFELD, A. Solar gasification of carbonaceous waste feedstocks in a packed-bed reactor - Dynamic modeling and experimental validation. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, V. 57, n. 12, p. 3522–3533. 2011.

POTTMAIER, D.; COSTA, M.; TORUBELI, S.; OLIVEIRA, A.; ORESTES, A.; SNAPE, C. Comparison of Rice Husk and Wheat Straw: From Slow and Fast Pyrolysis to Char Combustion. **Energy & Fuels**. V. 27, p. 7115–7125. 2013.

PROENÇA, B. S. G.; TANAMATI, A. A. C.; RODRIGUEZ, M. A. A.; FILHO, N. C.; FILHO, L. C.; BENETI, S. C. Obtenção de uma cinza de casca de arroz para adsorção de minerais alcalinos. **Brazilian Journal of Development**, V. 6, n. 3, p. 11062-11078. 2020.

RAZAVI, Z.; MIRGHAFARI, N.; REZAEI, B. Performance Comparison of Raw and Thermal Modified Rice Husk for Decontamination of Oil Polluted Water. **Clean Soil Air Water**, V. 43, p. 182-190. 2015.

REDLICH, O., PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, V. 63, n. 6, p. 1024–1024. 1959.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illinois: Chicago. 2004.

RICCI, B. C.; FERREIRA, C. D.; MARQUES, L. S.; MARTINS, S. S.; AMARAL, M. C. S. Assessment of nanofiltration and reverse osmosis potentialities to recover metals, sulfuric acid, and recycled water from acid gold mining effluent. **Water Sci. Technol.**, V. 74, p. 367–374. 2016



RIES, L. A. S.; SILVEIRA, J. H. Remoção de Cr (VI) por adsorção empregando carvão ativado comercial e carvão vegetal produzido a partir da casca de arroz. **Brazilian Journal of Development**, V. 5, n. 6, p. 6477-6494. 2019.

RIPOLI FILHO, F.; BAESSO, M. H.; RIZZATTI, E.; SOARES J. M. D. Caracterização e aplicação de casca e cinza da casca de arroz para emprego em argamassa de cimento Portland. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**. Ano 06, Ed. 06, Vol. 03, pp. 174-193. 2021.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. Wiley-Interscience, New York: John Wiley & Sons. 1984.

SAADAT, S.; RAEI, E.; TALEBBEYDOKHTI, N. Enhanced removal of phosphate from aqueous solutions using a modified sludge derived biochar: a comparative study of various modifying cations and RSM based optimization of pyrolysis parameters. **Journal of Environmental Management**, V. 225, n. 1, p. 75-83. 2018.

SALVESTRINI, S.; AMBROSONE, L.; KOPINKE, F. D. Some mistakes and misinterpretations in the analysis of thermodynamic adsorption data. **J. Mol. Liq.**, V. 352. 2022.

SAMSURI, A. W.; SADEGH-ZADEH, F.; SEH-BARDAN, B. J. S. Adsorption of As (III) and As (V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, V. 1, n. 4, p. 981-988. 2013.

SANCHA, A. M. Review of coagulation technology for removal of arsenic: case of Chile. **J. Health Popul. Nutr.**, V. 24, n. 3, p. 267-272. 2006.

SCHETTINO JR., M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; Silva, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, V. 30, n. 7, p. 1663-1668. 2007.

SHAMSOLLAHI, Z.; PARTOVINIA, A. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review. **J Environ Manage**. V. 246, p. 314-323. 2019.

SHIH, M. C. An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. **Desalination**, V. 172, n. 1, p. 85-97. 2005.

SILVA, M. B.; SANTOS, J. H. Estudo do uso de casca de arroz na adsorção do azul de metileno. **Brazilian Journal of Development**, V. 5, n. 310 p. 19389-19394. 2019.

SINGH, S. V.; CHATURVEDI, S.; DHYANI, V. C.; KASIVELU, G. Pyrolysis temperature influences the characteristics of rice straw and husk biochar and sorption/desorption behaviour of their biourea composite. **Bioresource Technology**, V. 314. 2020.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. Thomson Learning. 2006.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, V. 17, n. 5, p. 517–568. 2002.

SOUZA, P. H. C.; ROCHA, S. D. F.; REZENDE, D. B. Luffa cylindrica Slow Pyrolysis and Solar Pyrolysis: Impact of Temperature and Heating Rate on Biochar Properties and Iodine Adsorption Performance. **Waste and Biomass Valorization**. 2022.

STRACKE, M. P.; GIRARDELLO, V.C.; ZWIRTES, E.; NAGEL, J. C.; TUSSET, B. T. K.; GARCIA, G. B.; SANTOS, A. V. Casca de arroz como reservatório molecular de água para a produção de soja. **Brazilian Journal of Development**, V. 6, n. 1, p. 949-962. 2020.

SUN, C.; CHEN, T.; HUANG, Q.; WANG, J.; LU, S.; YAN, J. Enhanced adsorption for Pb (II) and Cd (II) of magnetic rice husk biochar by KMnO<sub>4</sub> modification. **Environ. Sci Pollut. Res. Int.**, V. 26, p. 8902 – 8913. 2019.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051-1069. 2015.

TIAN, L.; LI, H.; CHANG, Z.; LIANG, N.; PAN, B. Biochar modification to enhance arsenic removal from water: a review. **Environmental Geochemistry Health**, V. 28. 2022.

TIAN, T.; BAI, Z.; WANG, B.; ZHAO, S.; ZHANG, Y. Facile fabrication of polyacrylic acid functionalized carboxymethyl chitosan microspheres for selective and efficient removal of Ni(II) from multicomponent wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, V. 597. 2020.

TREJOS, A. A.; GONZÁLEZ, V. B.; SILVA, M. B. Estudio comparativo de la adsorción de aluminio de disoluciones acuosas usando quitosano y cascarilla de arroz. **Ciencia y Tecnología**, V. 36. 2020.

TYAGI, U., ANAND, N. Prospective of Waste Lignocellulosic Biomass as Precursors for the Production of Biochar: Application, Performance, and Mechanism—A Review. **Bioenerg. Res.** 2023.

UNGUREANU, G.; SANTOS, S.; BOAVENTURA, R.; BOTELHO, C. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. **Journal of Environmental Management**, V. 151, n. 15, p. 326-342. 2015.

USGS - U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey. 200 p. 2020.

VIEIRA, F. R.; LUNA, C. M. R.; ARCE, G. L. A. F.; ÁVILA, I. Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk. **Biomass and Bioenergy**, V.132, p.105412. 2020.

VILLA, F. A. A.; HORMAZA, A. del S.; Adsorción de rojo 40 sobre cascarilla de arroz: determinación del equilibrio, cinética y termodinámica. **Tecnura**, V. 22, n. 56, p. 13-28. 2018.

VITALI, F.; PARMIGIANI, S.; VACCARI, M.; COLLIVIGNARELLI, C. Agricultural waste as household fuel: techno-economic assessment of a new rice-husk cookstove for developing countries. **Waste Management**, V. 33, n. 12, p. 2762–2770. 2013.

WANG, F.; PAN, Y.; CAI, P.; GUO, T.; XIAO, H. Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent. **Bioresource Technology**, V. 241, p. 482-490. 2017a.

WANG, G.; DAI, Y.; YANG, H.; XIONG, Q.; WANG, K.; ZHOU, J.; LI, Y.; WANG, S. A review of recent advances in biomass pyrolysis. **Energy & fuel**, V. 34, n. 12, p. 15557-15578. 2020.

WANG, J., WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, V. 227, p. 1002–1022. 2019.

WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, V. 62, p. 33–86. 2017b.

WELDEKIDAN, H.; STREZOV, V.; TOWN, G. Review of solar energy for biofuel extraction. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 88, p. 184–192. 2018a.

WELDEKIDAN, H.; STREZOV, V.; TOWN, G.; KAN, T. Production and analysis of fuels and chemicals obtained from rice husk pyrolysis with concentrated solar radiation. **Fuel**, V. 233, p. 396 – 403. 2018b.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. "Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum." ("Supporting documentation to the Guidelines - Guidelines for Drinking ...") Geneva: World Health Organization; 2017.

WICKRAMASINGHE, S. R.; HAN, B. B.; ZIMBRON, J.; SHEN, Z.; KARIM, M. N. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. **Desalination**, V. 169, n. 3, p. 231-244. 2004.

YANG, Q.; CULBERTSON, C.W.; NIELSEN, M.G.; SCHALK, C.W.; JOHNSON, C.D.; MARVINNEY, R.G.; STUTE, M.; ZHENG, Y. Flow and sorption controls of groundwater arsenic in individual boreholes from bedrock aquifers in central Maine, USA. **Sci Total Environ.**, V. 505, p. 1291–1307. 2015.

ZANG, S.; SHAO, J.; SUN, C.; WANG, J.; ZHOU, H. Adsorption technology and mechanism of As(III) and As(V) in wastewater by iron modified rice husk biochar. **Indian Journal of Chemical Technology**, V. 29, n. 5, p. 495-502. 2022.

ZENG, K.; GAUTHIER, D.; MINH, D. P.; WEISS-HORTALA, E.; NZIHOU, A.; FLAMANT, G. Characterization of solar fuels obtained from beech wood solar pyrolysis. **Fuel**, V. 188, p. 285–293. 2017