

EXPERIMENTAL ACID-BASE PURIFICATION OF CARBONIZED RICE HUSKS: EXPLORING THE ADSORPTION EFFECTIVENESS OF UNVALUED RICE INDUSTRY RESIDUE

L. CRESTANI*, D. M. SANDERI, Y. VIERA, G. L. DOTTO
Universidade Federal de Santa Maria
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2014-9614>*
larissacrestani@live.com*

Submitted June 5, 2023 - Accepted December 1, 2023

DOI: 10.15628/holos.2023.16309

ABSTRACT

The burning of rice husks produces natural silica and generates charcoal with excellent properties for the adsorption of different pollutants. The objective of this study was to enhance the adsorption properties of this industrial residue from burning rice husk through acid and base purifications. The raw coal (CB) was initially modified with HCl(aq.) and then with NaOH(aq.), and subsequently renamed CM. Efficiency was verified by the adsorption of methylene blue (AM) dye, considering a concentration of 10 mg L⁻¹, dosage of 0.05 g L⁻¹, pH 6.7

and 120 min. AM removal was 78% for CB and 97% for CM, with experimental capacities of 144.78 mg g⁻¹ and 180.78 mg g⁻¹, respectively. The kinetics were better adjusted by Avrami (R² 0.99, error <2.8%). The properties of charcoal improved with the modification, presenting a more porous structure, greater surface area and functional groups that contributed to adsorption, proving that simple purification methods, such as acid-base purification, can be crucial for waste reuse.

KEYWORDS: activated carbon, modification, removal, dye, methylene blue.

PURIFICAÇÃO ÁCIDO-BASE EXPERIMENTAL DE CASCAS DE ARROZ CARBONIZADAS: EXPLORANDO SUA EFICÁCIA NA ADSORÇÃO DE RESÍDUOS NÃO VALORIZADOS DA INDÚSTRIA DE ARROZ

RESUMO

A queima da casca de arroz produz sílica natural e gera um carvão com excelentes propriedades para adsorção de diferentes poluentes. O objetivo deste trabalho foi aprimorar as propriedades de adsorção desse resíduo carbonizado através de purificação ácida e básica. O carvão bruto (CB) foi modificado, primeiramente com HCl(aq.) e em seguida com NaOH(aq.), sendo renomeado CM. A eficiência foi investigada pela adsorção do corante azul de metileno (AM), considerando concentração 10 mg L⁻¹, dosagem 0,05 g L⁻¹, pH 6,7, e 120

min. A remoção de MB foi de 78% para CB e 97% para CM, com capacidades experimentais de 144,78 mg g⁻¹ e 180,78 mg g⁻¹, respectivamente. As cinéticas foram melhor ajustadas por Avrami (R² 0,99, erro <2,8%). As propriedades do carvão melhoraram com a modificação, apresentando estrutura mais porosa, maior área superficial e grupos funcionais que contribuíram para a adsorção, provando que métodos simples de purificação podem ser cruciais para a reutilização de resíduos.

Palavras chave: carvão ativado, modificação, remoção, corante, azul de metileno.

1. INTRODUÇÃO

O carvão de casca de arroz é um material poroso e amorfo obtido pela pirólise das cascas de arroz, apresentando uma superfície extremamente ampla, o que o torna um adsorvente altamente eficaz. Suas propriedades incluem alta área superficial, permitindo que ele acomode uma grande quantidade de contaminantes, e boa capacidade de adsorção, o que possibilita a remoção de impurezas da água, ar e gases de combustão. Além disso, suas múltiplas aplicações em áreas como tratamento de água, purificação do ar e remoção de contaminantes destacam sua versatilidade (Goodman, 2020; Karam *et al.*, 2022; Pode, 2016). O uso do carvão de casca de arroz é também uma opção sustentável e renovável para melhorar a qualidade do meio ambiente. Deste modo, estudos têm demonstrado o potencial da casca de arroz como matéria-prima na produção de carvão ativado com aplicações diversas (Ahmad, Khan, Giri, Chowdhary, & Chaturvedi, 2020; Bushra & Remya, 2020; Goodman, 2020; Karam *et al.*, 2022; Tabassam *et al.*, 2022).

Nesse contexto, a casca de arroz desponta como uma alternativa promissora, uma vez que é um subproduto agrícola abundante no Brasil, geralmente subaproveitado e muitas vezes descartado. A queima da casca de arroz é amplamente utilizada para diferentes finalidades, como fonte de energia renovável, produção de sílica natural, utilizações agrícolas, materiais de construção, entre outros (Asadi *et al.*, 2021; Braga *et al.*, 2013; Campos *et al.*, 2017; Goodman, 2020; Hossain, Mathur & Roy, 2018). Essa queima gera um resíduo que é composto por uma mistura de cinzas (composta principalmente por óxido de silício) e um carvão de alto teor de carbono (com excelentes propriedades) (Asadi *et al.*, 2021; Pode, 2016). Esse resíduo possui potencial para ser reaproveitados em outros processos, como a adsorção, em função das propriedades do carvão que o tornam eficiente na remoção de substâncias indesejadas em diversos processos industriais e tratamento de água (Asadi *et al.*, 2021; Goodman, 2020; Karam *et al.*, 2022). Essa alternativa torna o processo ainda mais sustentável, trazendo a possibilidade de uma economia circular.

O tratamento do carvão de casca de arroz é essencial para produzir carvão ativado com propriedades aprimoradas. Esse processo pode envolver diferentes tratamentos (pré-tratamento, ativação, secagem) com condições desde brandas a intensas, podendo ser químicos, físicos, até mesmo a junção de ambos (Dada, Inyinbor, Tokula, Bello & Pal, 2022; Grefa *et al.*, 2023; Samsalee, Meerasri & Sothornvit, 2023; Wazir, Ullah & Yaqoob, 2023). Modificações mais brandas que podem ser feitas in loco ou no sítio industrial, favorecem a valorização de um resíduo industrial, permitindo diminuir custos com a destinação em aterros e gerar lucros com um produto com valor agregado para aplicações práticas. A modificação cria poros que aumentam a capacidade de adsorção do carvão. Com isso, o carvão de casca de arroz tratado se torna eficiente na remoção de contaminantes (Tabassam *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2023). Motlagh, Sharifian & Asasian-Kolur (2021) estudaram a utilização de resíduos de casca de arroz como matéria-prima para produção de carvão ativado de alta qualidade por meio de ativação química. O processo de ativação foi realizado utilizando K_2CO_3 como agente ativador sob condições controladas de impregnação e temperatura de ativação (1000 °C). Os resultados revelaram um carvão ativado altamente poroso com uma área específica superior a 2000 m² g⁻¹ e microporosidade significativa. A avaliação das propriedades de adsorção demonstrou uma capacidade eficiente de remoção para uma ampla gama de contaminantes, destacando o potencial desse material para aplicações de purificação de água e remediação ambiental. Homagai, Poudel, Poudel & Bhattarai (2022) utilizaram cascas de arroz para produzir carvão e investigaram a introdução de um grupo xantato por meio de um tratamento químico. Os pesquisadores avaliaram a capacidade dos adsorventes para remover o

corante violeta de cristal de soluções aquosas. A casca de arroz xantada apresentou uma capacidade de adsorção do corante superior à casca de arroz carbonizada. Isso sugere um adsorvente promissor para tratar água contaminada com corantes. Em resumo, o estudo demonstrou que a modificação das cascas de arroz resultou em adsorventes eficazes, destacando a viabilidade de soluções economicamente e ecologicamente sustentáveis para a poluição da água.

A técnica de adsorção utilizando carvão ativado tem se mostrado altamente eficaz na remoção de contaminantes da água, devido à sua vasta área de superfície e estrutura porosa, que lhe conferem a capacidade de adsorver diversos tipos de contaminantes, como compostos orgânicos voláteis, corantes, metais pesados e pesticidas (Ahmad *et al.*, 2020; Diehl *et al.*, 2023; Grabi *et al.*, 2022; Sah *et al.*, 2022; Streit *et al.*, 2023). Os corantes são uma das principais fontes de poluição da água, sua presença é em função do amplo uso em processos industriais, como papel, têxtil, galvanoplastia, celulose, alimentos, cosméticos, rochas e minerais. A exemplo disso, é o tingimento e valoração de rochas e minerais no Rio Grande do Sul, que necessita de grandes volumes de água e utiliza diferentes corantes, gerando elevadas quantidades de efluentes com altas concentrações e corantes, que caso não tratados adequadamente podem causar danos ao ecossistema. Um exemplo é o azul de metileno, um corante catiônico, que é altamente resistente à degradação, devido à sua complexa estrutura aromática e propriedades xenobióticas, sendo prejudicial a vida aquática e humana em grande exposição (Benjelloun, Miyah, Evrendilek, Zerrouq, & Lairini, 2021; Sah *et al.*, 2022).

A crescente preocupação com a sustentabilidade e a conservação dos recursos naturais tem impulsionado a pesquisa em direção a soluções mais amigáveis ao meio ambiente. Por isso, estudos no desenvolvimento de materiais adsorventes com matérias primas alternativas vêm sendo executados (Ahmad *et al.*, 2020; Diehl *et al.*, 2023; Grabi *et al.*, 2022; Sah *et al.*, 2022; Streit *et al.*, 2023). Essas descobertas reforçam a importância da pesquisa contínua no desenvolvimento de tecnologias de tratamento de água mais acessíveis, sustentáveis e eficientes, a fim de combater a poluição causada por corantes e outros contaminantes industriais. O uso da casca de arroz como precursor para produção de carvão ativado é uma das promissoras soluções, não apenas pela perspectiva econômica, mas também por sua relevância no contexto da sustentabilidade e preservação ambiental. Deste modo, o objetivo deste estudo foi avaliar a valoração de um resíduo industrial carbonáceo derivado da queima da casca de arroz para produção de sílica natural, através de uma modificação simples com lavagem ácida e básica, para alavancar as propriedades de adsorção do material e remoção do corante azul de metileno.

2. METODOLOGIA

2.1. Tratamento/Preparação do material

O carvão bruto (CB) naturalmente impregnado de silicato de sódio, resíduo da queima da casca de arroz para produção de sílica natural, foi fornecido pela empresa Orysazil (Itaqui/RS). Esse carvão foi modificado, nomeado CM, por meio de uma lavagem ácida e básica, para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes no carvão. Primeiramente, o CB (densidade 0,315 g mL⁻¹) foi misturado com uma solução de ácido clorídrico (HCl) 1 mol L⁻¹ na proporção 1:1,5 (v/v), com agitação magnética por 1 h. Em seguida, foram realizadas sucessivas lavagens com água destilada até a neutralização. Após, o material foi seco em estufa a 100°C por 24 h. O material seco foi misturado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L⁻¹ e realizado o mesmo processo descrito anteriormente para lavagem ácida.

2.2. Caracterizações

A área superficial, volume de poros e tamanho médio dos poros foram determinados por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (MICROMERITCS, ASAP 2020), usando os métodos Brunauer Emmett Teller (BET) e Barret Joyner Halenda (BJH). Os grupos funcionais dos materiais foram determinados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em espectrofotômetro (SHIMADZU, IRPrestige-21), usando o método de transmitância em pastilha de KBr e faixa de leitura de 4000 a 400 cm⁻¹.

2.2. Ensaios de adsorção

O corante AM (CAS Nº 61-73-4, C₁₆H₁₈ClN₃S, 319,85 g/mol) foi adquirido da Sigma-Aldrich. As concentrações do corante AM foram determinadas por espectrofotometria (SHIMADZU, UVmini-1240), conforme curva padrão determinada em 664 nm ([AM]=6,2513*absorbância; R²=0,9979). O ensaio cinético de adsorção do corante AM foi conduzido à 25°C e pH 6,7, com 100 mL da solução do corante na concentração de 10 mg L⁻¹ e dosagem de adsorvente de 0,05 g L⁻¹. Alíquotas foram retiradas no intervalo de 0 a 120 minutos, em tempos determinados. A remoção do corante e a capacidade de adsorção foram determinadas de acordo com as Equações (1) e (2), respectivamente.

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

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{m} \times V \quad (2)$$

Onde: R é a remoção (%), C_i é a concentração inicial do contaminante (mg L⁻¹), C_t é a concentração do contaminante no tempo t (mg L⁻¹), q_t é a máxima capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹), m é a massa de adsorvente em base seca (g), V é o volume da fase líquida (L).

O comportamento cinético foi correlacionado aos modelos de pseudo-reacionais de primeira ordem, Equação (3) (Lagergren, 1898) e segunda ordem, Equação (4) (Ho & Mckay, 2000; Ho & Mckay, 1999), Avrami, Equação (5) (Avrami, 1939) e Elovich, Equação (6) (Elovich & Larionov, 1962). Os ajustes dos parâmetros dos modelos cinéticos aos dados experimentais foram realizados utilizando o Software OriginPro 7 (OriginLab Corporation, EUA).

$$q_t = q_1 \times (1 - \exp(-k_1 \times t)) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 \times q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (4)$$

$$q_t = q_{AM} \times (1 - \exp(-k_{AM} \times t)^n) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{1}{\alpha} \times l(1 + \alpha\beta t) \quad (6)$$

Onde: q_t é a capacidade de adsorção no tempo (mg g⁻¹), q₁ e q₂ e q_{AM} são os valores teóricos da capacidade de adsorção (mg g⁻¹), k₁ é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min⁻¹), k₂ é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g mg⁻¹ min), k_{AM} é a constante de

velocidade de avrami (min^{-1}), n é o expoente de avrami, t é o tempo (min), α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}$), β é a constante de dessorção (mg g^{-1}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterizações dos materiais

As propriedades superficiais do CB e CM são mostradas na Tabela 1, observa-se um incremento nas propriedades do CB após a modificação ácida e básica, apresentando uma estrutura mais porosa e com maior área superficial. A área superficial aumentou cerca de 1,83 vezes (486,29 para 894,18 $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$), o volume total de poros 1,98 vezes (0,284 para 0,584 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) e o diâmetro médio dos poros 1,21 vezes (3,7 para 4,5 nm). Os valores dos tamanhos dos poros indicam que o CB e CM são materiais mesoporosos (2 a 50 nm). Deste modo, mostra que a modificação foi eficiente para remover as impurezas (orgânicas e inorgânicas), principalmente cinzas, corroborando para melhorar as propriedades de adsorção do material. Resultado semelhante foi obtido por Wazir *et al.* (2023) que obtiveram uma área superficial de 729,4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para o carvão de casca de arroz impregnado com hidróxido de sódio, após ativá-lo por 1 h em um ambiente de nitrogênio a 900 °C.

Tabela 1: Análise de superficial dos materiais.

Sample	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio dos poros (nm)
CB	486,29	0,284	3,7
CM	894,18	0,565	4,5

O aspecto visual dos materiais é mostrado na Figura 1, como pode ser observado não houve mudanças visuais com a lavagem ácida e básica. Na Figura 2 são apresentados os espectros de FTIR do CB e CM utilizados para identificar os grupos funcionais. As bandas em comum no CB e CM foram em 3430, 1630 a 1650, 1040, 782 e 465 cm^{-1} , porém com menor intensidade no CM em comparação ao CB, evidenciando uma modificação bem-sucedida, como observado na análise superficial. As bandas 3430 cm^{-1} e 1630 a 1650 cm^{-1} correspondem ao estiramento e flexão do grupo hidroxila OH (Ahmad *et al.*, 2020; Sah *et al.*, 2022). Além disso, as bandas em 1630 a 1650 cm^{-1} também são associadas a C=O/C=C, ligações de anel aromático ou ácido carboxílico (Sah *et al.*, 2022; Tabassam *et al.*, 2022). As bandas 1040, 782 e 465 cm^{-1} correspondem a ligações Si-O (Ahmad *et al.*, 2020; Sah *et al.*, 2022; Tabassam *et al.*, 2022). Novas bandas surgiram após a modificação, como as bandas 2920 cm^{-1} (alongamento assimétrico C-H), 2860 cm^{-1} (alongamento alifático simétrico C-H), 2360 a 2330 cm^{-1} atribuídos ao alongamento C-H e C≡C, 1107 cm^{-1} (C-H/C-O) e 655 cm^{-1} relacionados a grupo fenil (Sah *et al.*, 2022; Tabassam *et al.*, 2022). Essas novas bandas demonstram que a modificação não só foi eficiente para remoção de grupos relacionados a impurezas no carvão como contribuíram para o surgimento de novos grupos funcionais, que fornecem maior interação com contaminantes, favorecendo o processo de adsorção.



Figura 1: Fotografia dos materiais - a) CB; b) CM.

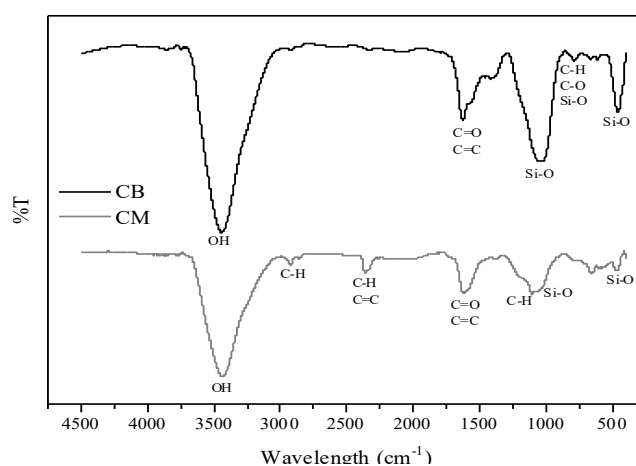


Figura 2: Espectros FTIR dos materiais.

Os resultados confirmam que as propriedades do resíduo melhoraram com a modificação ácida e básica. Apresentando uma estrutura mais porosa, com maior área superficial e os grupos funcionais que contribuem para um material eficiente para a adsorção. O mesmo foi encontrado por Bhardwaj *et al.* (2022) na modificação de um carvão de palha de arroz lixiviado com ácido acético, Tabassam *et al.* (2022) que sintetizou um carvão da casca de arroz sensibilizado por ácido cinâmico, e Wang *et al.* (2023) que modificou um carvão de palha de arroz com $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.2. Adsorção do azul de metileno

As cinéticas em termos de remoção do corante AM por CB e CM estão apresentadas na Figura 3 e na Figura 4 a e b estão apresentadas as soluções do corante antes e após a remoção em 30 e 120 minutos. Como pode ser observado para o CB, a remoção foi aumentando gradativamente desde o início chegando a 78% em 120 min. Já para o CM, nota-se que uma remoção superior a 50% logo nos primeiros minutos, após isso foi aumentando gradativamente. Em 120 min a remoção foi de 97%, superior a remoção encontrada para o CB, demonstrando que a modificação proporcionou um aumento na remoção do corante AM, em função da maior área superficial, consequentemente mais sítios ativos de adsorção estavam disponíveis para interação. Resultados semelhantes foram obtidos por Wazir *et al.* (2023), que removeram 80% de AM em 120 min, com condições de pH 8 e concentração inicial de corante de 50 mg L^{-1} , utilizando um carvão à base de casca de arroz impregnadas com NaOH. Tabassam *et al.* (2022) modificou um carvão à base de

casca de arroz com ácido cinâmico e removeu 99,9% do corante AM em 100 min, nas condições de pH 7, 25 °C, 120 rpm, concentração de 200 mg/L e massa de 0,2 g.

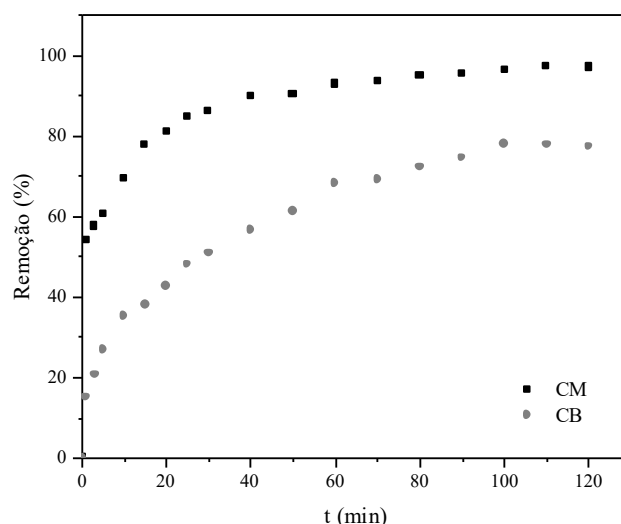
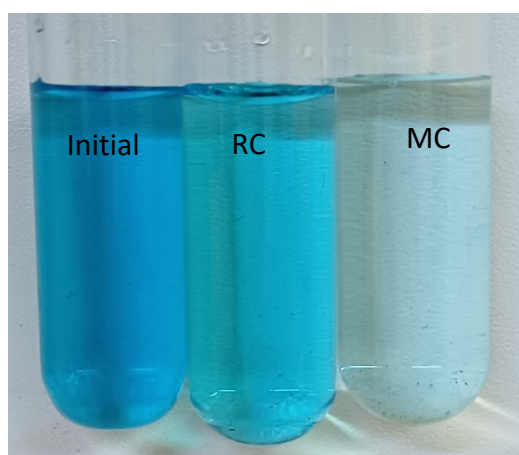
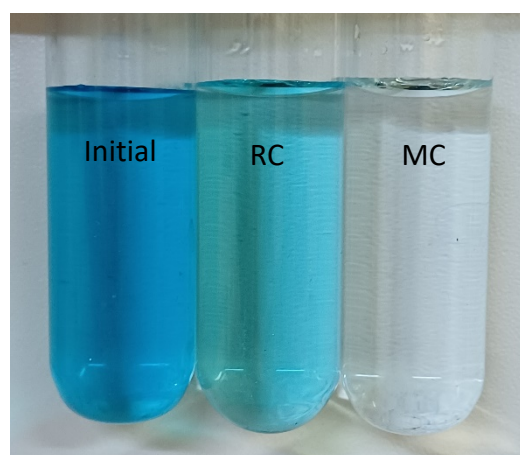


Figura 3: Remoção do corante AM por CB e CM ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$; pH 6,70, 25°C).



a)



b)

Figura 4: Remoção do corante AM por CB e CM durante - a) 30 min; b) 120 min.

Na Figura 5 a e b são apresentadas as cinéticas de adsorção do AM em termos de capacidade de adsorção. Nos primeiros minutos observa-se uma rápida taxa de adsorção para ambos materiais, porém com uma diferença para o CM, em que apresentou uma capacidade de adsorção elevada em comparação ao CB. Esse fato pode ser justificado pela maior área superficial do CM, o que facilita a transferência de moléculas do AM para dentro do material, contribuindo para uma maior e mais rápida interação entre o corante e os sítios ativos do CM. Ao longo do tempo, ambos adsorventes tiveram aumento gradativo da capacidade de adsorção. No entanto, para o CM, após 60 min nota-se uma adsorção mais lenta, onde as capacidades de adsorção variaram pouco, indicando a ocupação dos sítios disponíveis (saturação) do material pelo AM adsorvido, apresentando visivelmente um platô. Enquanto para o CB observa-se que a adsorção foi mais lenta após 100 min. As maiores capacidades experimentais de adsorção do corante AM foram $144,78 \text{ mg g}^{-1}$ para o CB e $180,78 \text{ mg g}^{-1}$ para a CM, evidenciando que o CM foi mais eficiente que o CB e que o processo de modificação foi efetivo. Essas capacidades de adsorção foram

superiores as relatadas na literatura para remoção do corante AM e carvões semelhantes. A exemplo disso, Lesbani, Siregar, Palapa, Taher & Rivanti (2021) obtiveram capacidade de adsorção de $1,937 \text{ mg g}^{-1}$ (C_0 15 mg L^{-1} , pH 3-4, 200 min) utilizando carvão de casca de arroz e capacidade de $15,585 \text{ mg g}^{-1}$ (C_0 75 mg L^{-1} , pH 3-4, 200 min) para o carvão modificado com hidróxido duplo em camada Zn/Al. Bhardwaj *et al.* (2022) estudaram um carvão de palha de arroz lixiviado com ácido acético para a remoção de AM, a capacidade de adsorção encontrada foi de $51,34 \text{ mg g}^{-1}$ em condições de C_0 do corante de 135 mg L^{-1} , pH 9, dosagem de 2 g L^{-1} e 25°C . Wang *et al.* (2023) obtiveram capacidade de adsorção de $242,4 \text{ mg g}^{-1}$ em 1440 min por um carvão modificado com Ca(OH)_2 derivado de palha de arroz, utilizando dosagem de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e concentração inicial de 150 mg L^{-1} .

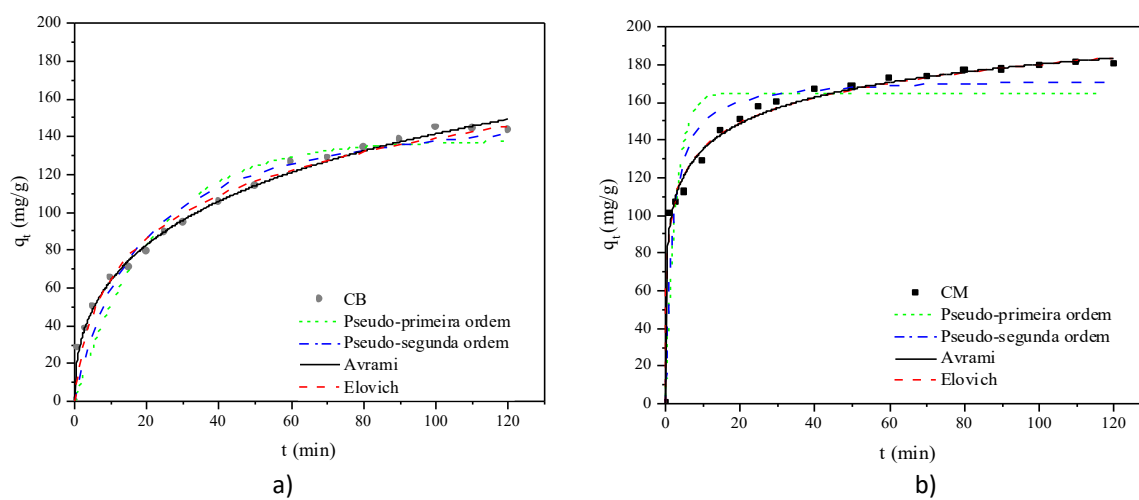


Figura 5: Dados cinéticos de adsorção do corante AM e modelos cinéticos ajustados ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$; pH 6,70, 25°C) - a) pelo CB; b) pelo CM.

Os dados cinéticos foram modelados através do ajuste aos cinéticos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Avrami e Elovich. Os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos são apresentados na Tabela 2. Conforme os coeficientes de determinação R^2 e R^2 ajustado, maiores que 0,99, observa-se que o modelo de Avrami apresentou melhor ajuste para CB e CM. Além disso, os valores do erro relativo médio foram menores que 2,8%, demonstrando que as capacidades de adsorção estimadas estão próximas as capacidades experimentais. Em relação as constantes de velocidade (k_{AM}) e as capacidades de adsorção (q_{AM}), é possível inferir a mesma tendência observada nas curvas cinética. Em que a cinética do CM foi mais rápida que CB, diante do maior valor de k_{AM} ser 5 vezes maior, bem como maior capacidade de adsorção do corante AM, sendo de $256,54 \text{ mg g}^{-1}$ para o CM e $230,18 \text{ mg g}^{-1}$ para o CB. O parâmetro n demonstra que a adsorção segue uma reação de ordem fracionária. O modelo de Avrami considera que o processo pode tender a ordens múltiplas, em que as taxas de adsorção podem mudar durante a adsorção (Benjelloun *et al.*, 2021).

Tabela 2: Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção do corante AM por CB e CM.

Parâmetros	CB	CM
Pseudo-primeira ordem		
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0463	0,3704

q_1 (mg g ⁻¹)	137,96	165,15
R^2	0,9372	0,8251
R^2 ajustado	0,9333	0,8141
Erro Relativo Médio (%)	15,350	10,783
Pseudo-segunda ordem		
k_2 (mg mg ⁻¹ min)	0,00036	0,0035
q_2 (mg g ⁻¹)	161,40	173,39
R^2	0,9652	0,9228
R^2 ajustado	0,9631	0,9179
Erro Relativo Médio (%)	11,829	7,0446
Avrami		
k_{AM} (min ⁻¹)	0,102	0,5094
q_{AM} (mg g ⁻¹)	230,18	256,54
N	0,4481	0,2385
R^2	0,9963	0,9918
R^2 ajustado	0,9958	0,9907
Erro Relativo Médio (%)	2,7261	2,3725
Elovich		
α (g mg ⁻¹)	0,0289	0,0517
β (mg g ⁻¹ min)	19,243	2142,9
R^2	0,9877	0,9902
R^2 ajustado	0,9869	0,9896
Erro Relativo Médio (%)	6,6406	2,5885

Em função dos dados obtidos nas cinéticas de adsorção do corante AM, foi possível verificar que a capacidade de adsorção teve um incremento com a lavagem realizada no resíduo, diante disso, o CM se apresentou como o melhor material para adsorção de AM. Evidenciando que a remoção de impurezas, como grupos Si-O, contribuíram para melhorar as propriedades do carvão, bem como o aumento da área superficial, favorecendo para uma maior e mais rápida adsorção do corante. Deste modo, a lavagem ácida e básica foi uma alternativa simples e eficiente para valorização de resíduo industrial da queima da casca de arroz.

4. CONCLUSÃO

Os resultados da caracterização demonstraram que a área superficial e volume dos poros do carvão bruto (486,29 m² g⁻¹ e 0,284 m³ g⁻¹) aumentaram após a modificação com ácido e base para 894,18 m² g⁻¹ e 0,565 cm³ g⁻¹, respectivamente. A análise dos grupos funcionais demonstrou que bandas específicas diminuíram, indicando que a modificação foi eficiente para remoção de impurezas (grupos orgânicos e inorgânicos), principalmente grupos Si-O. A remoção do azul de metileno, até 120 min, foi de 78% para o carvão bruto e 97% para o carvão modificado, sendo que a remoção pelo carvão modificado foi de 50% já nos primeiros minutos (menor que 5 min). A cinética de adsorção mostrou que a adsorção do carvão modificado foi mais rápida que o carvão bruto, com maior capacidade de adsorção. No tempo estudado, as capacidades de adsorção experimentais foram de 144,78 mg g⁻¹ para o carvão bruto e 180,78 mg g⁻¹ para o carvão modificado. Os parâmetros cinéticos para ambos materiais foram melhor ajustados pelo modelo de Avrami (R^2 e R^2 ajustado maiores que 0,99). As capacidades estimadas pelo modelo para o carvão bruto e o carvão modificado foram de 230,18 e 256,54 mg g⁻¹. As constantes de velocidades mostraram que a adsorção do carvão modificado foi 5 vezes mais rápida. Com isso, evidencia a

eficiência da simples lavagem ácida e básica do resíduo, que contribuiu para melhorar suas propriedades de adsorção, consequentemente a valoração de um resíduo industrial derivado da queima da casca de arroz. Deste modo, o carvão modificado é opção sustentável e promissora como material adsorvente mais acessível, sustentável para a indústria, com aplicação eficiente para combater a poluição causada por corantes e outros contaminantes.

Agradecimentos

Este estudo foi apoiado financeiramente pelas agências de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

5. REFERENCIAS

- Ahmad, A., Khan, N., Giri, B. S., Chowdhary, P., & Chaturvedi, P. (2020). Removal of methylene blue dye using rice husk, cow dung and sludge biochar: Characterization, application, and kinetic studies. *Bioresource technology*, 306, 123202. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123202>
- Asadi, H., Ghorbani, M., Rezaei-Rashti, M., Abrishamkesh, S., Amirahmadi, E., Chengrong, C., & Gorji, M. (2021). Application of rice husk biochar for achieving sustainable agriculture and environment. *Rice Science*, 28(4), 325-343. <https://doi.org/10.1016/j.rsci.2021.05.004>
- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change I. General theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7, 1103-1112.
- Benjelloun, M., Miyah, Y., Evrendilek, G. A., Zerrouq, F., & Lairini, S. (2021). Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(4), 103031. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103031>
- Bhardwaj, A., Nag, S., Dahiya, A., Pandey, P., Arora, M., & Babu, J. N. (2022). Effect of pyrolysis temperature on mechanistic transformation for adsorption of methylene blue on leached rice-straw biochar. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 50(4), 2100108. <https://doi.org/10.1002/clen.202100108>
- Braga, R. M., Teodoro, N. M., Melo, D. M. de A., Aquino, F. de M., Barros, J. M. de F., & Freitas, J. C. de O. (2013). Síntese da peneira molecular mcm-41 derivada da cinza da casca do arroz. *HOLOS*, 5, 40–49. <https://doi.org/10.15628/holos.2013.1364>
- Bushra, B., & Remya, N. (2020). Biochar from pyrolysis of rice husk biomass—characteristics, modification and environmental application. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01092-3>
- Campos, J. A., Oliveira, N. J. F. de, Chamba, J. S. V., Colen, F., Costa, C. A. da, & Filho, A. da S. S. (2017). Brotação de ora-pro-nóbis em substrato alternativo de casca de arroz carbonizada. *HOLOS*, 7, 148–167. <https://doi.org/10.15628/holos.2017.6424>
- Dada, A. O., Inyinbor, A. A., Tokula, B. E., Bello, O. S., & Pal, U. (2022). Preparation and characterization of rice husk activated carbon-supported zinc oxide nanocomposite (RHAC-ZnO-NC). *Heliyon*, 8(8), e10167. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10167>

- Diehl, M., Silva, L. F., Schnorr, C., Netto, M. S., Bruckmann, F. S., & Dotto, G. L. (2023). Cassava bagasse as an alternative biosorbent to uptake methylene blue environmental pollutant from water. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(18), 51920-51931. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26006-4>
- Elovich, S. Y., & Larinov, O. G. (1962). Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents. *Russian Chemical Bulletin*, 11, 191-197.
- Goodman, B. A. (2020). Utilization of waste straw and husks from rice production: A review. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 5(3), 143-162. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.07.001>
- Gabi, H., Ouakouak, A., Kadouche, S., Lemlikchi, W., Derridj, F., & Din, A. T. M. (2022). Mechanism and adsorptive performance of ash tree seeds as a novel biosorbent for the elimination of methylene blue dye from water media. *Surfaces and Interfaces*, 30, 101947. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101947>
- Grefa, D. D. A., Sánchez, J. E. G., Sánchez, L. R. B., Alfonso, M. S. P., & Tagle, M. E. V. (2023). Rice husk ash as sorbent for solid phase extraction of diclofenac, ibuprofen and carboplatin residues from Waters. *Microchemical Journal*, 195, 109361. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109361>
- Ho, Y.-S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Ho, Y.-S., & McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34(3), 735-742. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8)
- Homagai, P. L., Poudel, R., Poudel, S., & Bhattarai, A. (2022). Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk. *Helyon*, 8(4). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09261>
- Hossain, S. K. S., Mathur, L., & Roy, P. K. (2018). Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 6(4), 299-313. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1539210>
- Karam, D. S., Nagabovanalli, P., Rajoo, K. S., Ishak, C. F., Abdu, A., Rosli, Z., Muharam, F. M., & Zulperi, D. (2022). An overview on the preparation of rice husk biochar, factors affecting its properties, and its agriculture application. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 21(3), 149-159. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2021.07.005>
- Lagergren, S. (1898). Zur Theorie der Sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24(4), 1-39.
- Lesbani, A., Siregar, P. M. S. B. N., Palapa, N. R., Taher, T., & Riyanti, F. (2021). Adsorptive Removal Methylene-Blue Using Zn/Al LDH Modified Rice Husk Biochar. *Polish Journal of Environmental Studies*, 30(4), 3117-3124. <https://doi.org/10.15244/pjoes/130971>
- Motlagh, E. K., Sharifian, S., & Asasian-Kolur, N. (2021). Alkaline activating agents for activation of rice husk biochar and simultaneous bio-silica extraction. *Bioresource Technology Reports*, 16, 100853. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100853>
- Pode, R. (2018). Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 53, 468-1485. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.051>

- Sah, M. K., Edbey, K., EL-Hashani, A., Almshty, S., Mauro, L., Alomar, T. S., AlMasoud, & N., Bhattarai, A. (2022). Exploring the Biosorption of Methylene Blue Dye onto Agricultural Products: A Critical Review. *Separations*, 9, 256. <https://doi.org/10.3390/separations9090256>
- Samsalee, N., Meerasri, J., & Sothornvit, R., (2023). Rice husk nanocellulose: Extraction by high-pressure homogenization, chemical treatments and characterization. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 6, 100353. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100353>
- Streit, A. F., Grassi, P., Drumm, F. C., Silva, L. F., Oliveira, M. L., Collazzo, G. C., Godinho, M., Perondi, D., & Dotto, G.L. (2023). Preparation of carbonaceous materials from flotation-sludge of the poultry industry and its application in the methylene blue adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27756-x>
- Tabassam, N., Mutahir, S., Khan, M. A., Khan, I. U., Habiba, U., & Refat, M. S. (2022). Facile synthesis of cinnamic acid sensitized rice husk biochar for removal of organic dyes from wastewaters: Batch experimental and theoretical studies. *Materials Chemistry and Physics*, 288, 126327. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126327>
- Wang, K., Peng, N., Zhang, D., Zhou, H., Gu, J., Huang, J., Liu, C., Chen, Y., Liu, Y., & Sun, J., (2023). Efficient removal of methylene blue using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ modified biochar derived from rice straw. *Environmental Technology & Innovation*, 31, 103145. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103145>
- Wazir, A. H., Ullah, I., & Yaqoob, K. (2023). Chemically Activated Carbon Synthesized from Rice Husk for Adsorption of Methylene Blue in Polluted Water. *Environmental Engineering Science*, 40(8), 307-317. <https://doi.org/10.1089/ees.2022.0373>

COMO CITAR ESTE ARTIGO:

Crestani, L., Martins Sanderi, D., Vieira, Y., & Luiz Dotto, G. PURIFICAÇÃO ÁCIDO-BASE EXPERIMENTAL DE CASCAS DE ARROZ CARBONIZADAS: EXPLORANDO SUA EFICÁCIA NA ADSORÇÃO DE RESÍDUOS NÃO VALORIZADOS DA INDÚSTRIA DE ARROZ. *HOLOS*, 5(39). Recuperado de <https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/16309>

SOBRE OS AUTORES**L. CRESTANI**

Mestranda no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Graduada (2021) em Engenharia Química pela Universidade de Passo Fundo (UPF). Membro do Grupo de Pesquisa Engenharia de Processos Adsorptivos e Catalíticos (ENGEPAC).

E-mail: larissacrestani@live.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2014-9614>

D. M. SANDERI

Mestranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental. Graduada (2022) em Engenharia Química pela Universidade de Passo Fundo (UPF).

E-mail: danisanderi@gmail.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0008-0726-3838>

Y. VIEIRA

Doutoranda no Programa de Pós-graduação em Físico-Química pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Licenciatura em Química (2018) e Mestrado em Físico-Química (2020). Membro do Grupo de



Pesquisa em Engenharia de Processos Adsorptivos e Catalíticos (ENGEPAC), onde realiza gestão geral do grupo e comunicação científica.

E-mail: y.cortinavieira@gmail.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4053-4042>

G. L. DOTTO

Doutor (2012), mestre (2010) e graduado (2008) em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Professor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Membro permanente do programa de pós-graduação em Engenharia Química e também do programa de pós-graduação em Química. Atua como editor, membro do conselho editorial, parecerista e autor em diversos periódicos de destaque nessas áreas de pesquisa.

E-mail: guilherme_dotto@yahoo.com.br

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4413-8138>

Editor: Francinaide de Lima Silva Nascimento

Ad Hoc Reviewer: Diego Andrade Lemos e Julio Cesar de S. Inácio Gonçalves



Submitted June 5, 2023

Accepted December 1, 2023

Published December 18, 2023