

III-010 – PRODUÇÃO DE ADSORVENTES ALTERNATIVOS ATRAVÉS DA CASCA DE ARROZ

Giovanni Souza Casella⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-MG). Mestrando em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (PPG-SMARH/UFMG).

Isabel Pereira da Silva⁽²⁾

Engenheira de Bioprocessos e Mestra em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ). Doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (PPG-SMARH/UFMG).

Ana Luisa Quintanilha Candido⁽³⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Lucilaine Valéria de Souza⁽⁴⁾

Graduada em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestra e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Pós Doutoranda do Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos do CEFET/MG.

Eduardo Coutinho de Paula⁽⁵⁾

Engenheiro Químico pela Escola de Engenharia Mauá. Mestre em Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Docente da Escola de Engenharia da UFMG, no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) e no Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (PPG-SMARH/UFMG).

Endereço⁽¹⁾: Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha - Belo Horizonte – Minas Gerais - CEP: 31270-901 - Brasil - E-mail: gio.scasella@gmail.com

RESUMO

A adsorção como processo de tratamento de efluentes é uma tecnologia bem estabelecida, sendo considerada uma forma de tratamento simples. 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 de baixo custo. Esses adsorventes são comumente desenvolvidos a partir de resíduos industriais ou de fontes naturais, tendo como principal etapa de produção a pirólise. Porém, 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 da operação. Dessa forma, nos últimos anos, cresce o interesse no desenvolvimento e uso de pirolisadores 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 só é retirada durante o beneficiamento do grão, e é considerado o principal subproduto gerado, por representar cerca de 23% da massa. Na safra de 2021/2022, estima-se que houve produção de cerca de 10.788.800 toneladas de arroz no Brasil, ou seja, estima-se que houve produção de cerca de 2.481.424 toneladas de casca. Ao considerar o baixo valor agregado desse subproduto e sua disponibilidade, a casca de arroz se apresenta como um material adsorvente em potencial. Dessa forma, este estudo apresenta como principal objetivo caracterizar diferentes adsorventes alternativos: casca de arroz *in natura* (RH), carvão de casca de arroz após o processo de pirólise solar (RHSC) e carvão de casca de arroz convencional (RHC). Os diferentes processos de pirólise apresentam capacidade para carbonização da casca de arroz. Porém, o RHSC mostrou uma taxa de carbonização bem menor que o RHC. Os adsorventes avaliados apresentaram características interessantes para a adsorção de cátions, dado seus valores de PCZ. Por meio da análise de grupos funcionais foi possível notar que a pirólise convencional aumentou a quantidade de grupos funcionais do RHC. Já a pirólise solar não foi capaz de alterar significativamente a estrutura do RHSC nesse sentido. Quanto à área superficial, entre os adsorventes produzidos nessa pesquisa o RH se destaca por apresentar o maior número de iodo (135,57 mg/g). Apesar disso, todos os materiais avaliados apresentaram número de iodo menor que o carvão comercial.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorventes alternativos, Casca de arroz, Adsorção, Caracterização, Pirólise Solar.

INTRODUÇÃO

A adsorção como processo de tratamento de efluentes é uma tecnologia bem estabelecida e 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 poluentes (AGARWAL *et al.*, 2020). Apesar disso, devido ao alto custo associado à aquisição e à regeneração desse material, há interesse pela produção de adsorventes alternativos de baixo custo (DAIFULLAH e GIRGIS, 2003; NICOMEL *et al.*, 2015). Além disso, 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). Esses adsorventes são comumente desenvolvidos a partir de resíduos industriais ou de fontes naturais (AGARWAL, 2020; GEBRETATIOS *et al.*, 2023), tendo como principal etapa de produção a pirólise.

A pirólise consiste na conversão termoquímica da matéria-prima, em ambiente ausente ou pobre em oxigênio (SINGH *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020). 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 da operação (LU *et al.*, 2020). Dessa forma, nos últimos anos, cresce o interesse no desenvolvimento e uso de pirolisadores que utilizem tecnologias menos intensas energeticamente, como a energia solar.

Nesse contexto, como um resíduo agrícola, destaca-se a casca de arroz. A produção mundial de arroz varia na ordem de 500 a 700 milhões de toneladas por ano, caracterizando-se como a segunda cultura mais produzida mundialmente (NAKSHINIEV *et al.*, 2014; ACHARYA *et al.*, 2018; FAO, 2018). Por essa razão, é responsável pela produção de grandes quantidades de resíduos, destacando-se dentre eles a casca de arroz. 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 de arroz produzida (NAKSHINIEV *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), ou seja, estima-se que houve produção de cerca de 2.481.424 toneladas de casca.

Segundo Vieira (2020), durante muito tempo, o destino primário para este resíduo agroindustrial foi a compostagem e, em menor escala o destino dado era como ração animal. A utilização da compostagem como forma de tratamento apresenta como desvantagens o tempo de degradação da casca de arroz, aproximadamente cinco anos. Além disso, a casca apresenta baixa densidade, em torno de 130 kg/m³, o que resulta em um grande volume a ser disposto (MAYER *et al.*, 2006). Atualmente, diversos usos alternativos de casca de arroz estão sendo desenvolvidos, destacando-se a utilização como combustível para geração de energia e como material adsorvente (LIM *et al.*, 2012; ARMESTO *et al.*, 2002).

Dessa forma, este estudo apresenta como principal objetivo produzir e caracterizar diferentes adsorventes alternativos: casca de arroz *in natura* (RH), carvão de casca de arroz após o processo de pirólise solar (RHSC) e carvão de casca de arroz convencional (RHC).

MATERIAIS E MÉTODOS

A casca de arroz *in natura* (RH, do inglês Rice Husk) utilizada na pesquisa como adsorvente e como matéria-prima das pirólises foi adquirida como material substituinte à serragem.

Para produzir os adsorventes a partir de RH foram avaliados dois equipamentos de pirólise: um Convencional (Figura 1a) e um Solar (Figura 1b). O pirolisador convencional consiste em um reator tubular de aço inoxidável aquecido em um forno elétrico. Já o pirolisador solar, desenvolvido por Souza (2022) a partir de materiais de baixo custo, consiste em um reator metálico envolto de material isolante termicamente, com exceção da região voltada para o concentrador solar, cuja face é pintada com tinta preta resistente às altas temperaturas. Os carvões produzidos nos pirolisadores convencional e solar foram denominados RHC e RHSC, respectivamente (do inglês Rice Husk Carbon e Rice Husk Solar Carbon).



Figura 1: Fotografia dos reatores: a) Pirolisador convencional e b) Pirolisador solar.

Na pirólise convencional, 100 g de RH foram mantidas no reator a temperatura constante de 500 °C durante 2 h, sob taxa de aquecimento de 20 °C/min e vazão de N₂ de 1 L/min. Já na pirólise solar, 5 g de RH foram colocadas no reator, esperou-se que a temperatura no interior do reator estabilizasse e o tempo de retenção foi de 2 h. Posteriormente, com auxílio de um pulverizador (IKA A11 Basic), o carvão foi cominuído para 100% menor que 100# (0,15 mm).

A RH foi caracterizada quanto à sua constituição por meio de análise termogravimétrica (KARATEPE e SADRIYE, 1993). A área superficial dos adsorventes foi avaliada indiretamente por meio de uma metodologia de determinação do número de iodo adaptada a partir dos procedimentos descritos nas normas NBR 12073/1991 e ASTM D4607/1994 (ABNT, 1991a; ASTM, 1994). Nessa etapa foi determinado também o número de iodo de um carvão ativado comercial (NORIT® GAC 1240W da CABOT), a fim de servir como validação metodológica e como base de comparação para os adsorventes produzidos. O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado pelo “Método dos 11 pontos” proposto por Regalbuto e Robles (2004). Avaliou-se, também, os grupos funcionais dos materiais produzidos por meio do equipamento de FTIR. Por fim, a densidade aparente dos materiais adsorventes foi determinada de acordo com os procedimentos da norma técnica NBR 12076/1991 - Carvão ativado pulverizado: determinação da massa específica aparente da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1991b).

RESULTADOS

A pirólise convencional ocorreu em quatro bateladas, com rendimento médio de RHC de $39,8 \pm 1,0$ %, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Rendimento de produção RHC.

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		

Já a pirólise solar foi realizada no dia 08/06/22, na coordenada 19° 56' 33" S, 43° 57' 13" O. A temperatura interna do reator foi acompanhada durante todo o processo, como apresentado na Figura 2. O rendimento de RHSC foi de 80 ± 5 %, um valor cerca de 2 vezes maior que de RHC.

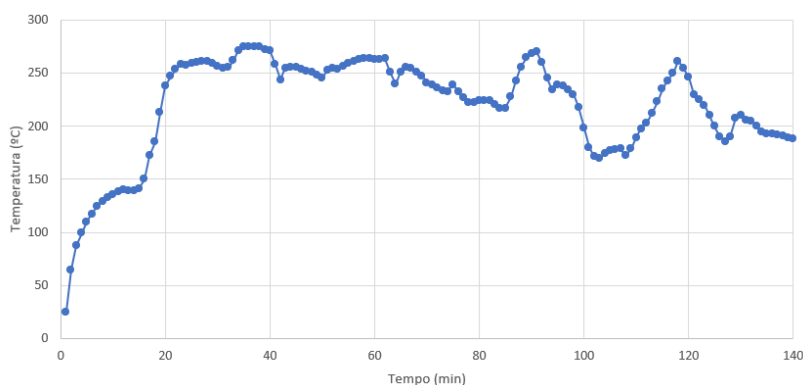


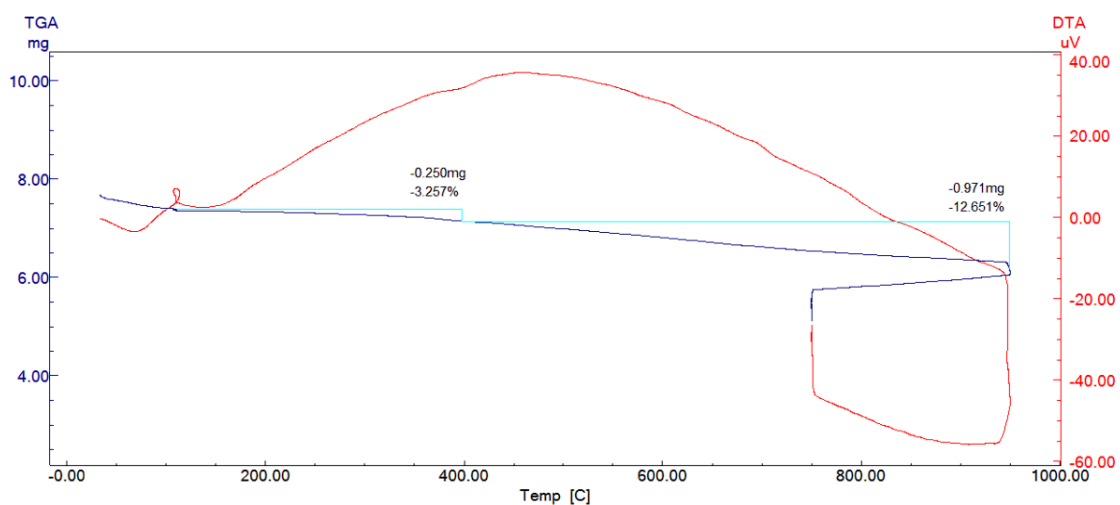
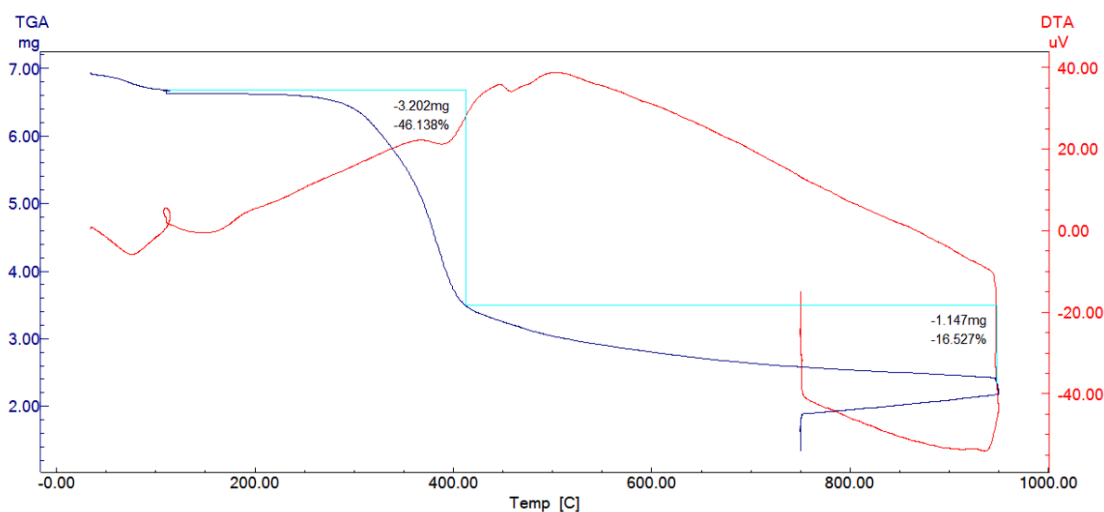
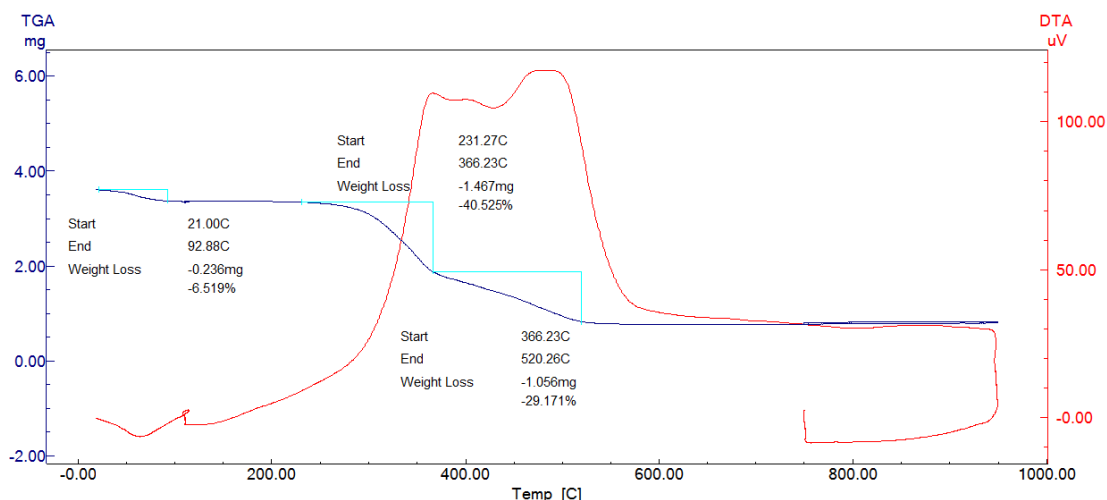
Figura 2: Perfil de temperatura durante pirólise.

Uma comparação visual entre o material *in natura* e os materiais produzidos por pirólise pode ser observada na Figura 3. Conforme mostra a Figura 3b, visualmente, as condições do reator não foram suficientes para a carbonização do RHSC. Já para o RHC, Figura 3c, as condições do reator foram suficientes para a carbonização da amostra.



Figura 3: Comparação entre os diferentes pré-tratamentos realizados: a) RH, b) RHSC e c) RHC.

Os materiais foram caracterizados quanto à sua composição por meio da análise termogravimétrica. Como é possível notar na Figura 4, o termograma do RH apresenta três faixas de perda de massa bem características. A primeira, 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 RH. E, por fim, a perda de massa devido à degradação da lignina, é observada na faixa de 366 a 520 °C. O restante da massa da amostra, após 550 °C, representa as cinzas, majoritariamente sílica (SiO₂). De maneira semelhante, as Figuras 5 e 6 apresentam os resultados para RHSC e RHC. É possível notar que a carga orgânica (Celulose, Hemicelulose e Lignina) diminuiu para os dois carvões produzidos, porém o RHC se destaca pela sua baixa degradação térmica.



Com relação à carga superficial dos materiais, na Figura 5, é possível notar que os resultados de PCZ foram de 5,80 para o CABOT, de 4,99 para o RH, de 5,39 para o RHC e de 5,12 para o RHSC.

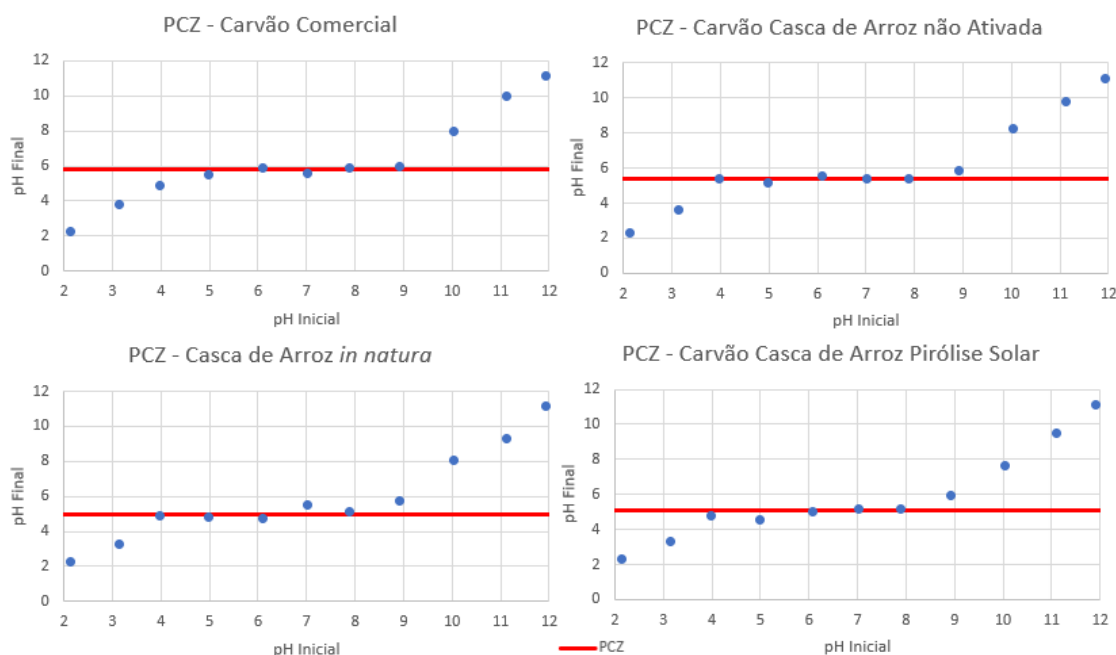


Figura 7: Resultados PCZ.

A Figura 8 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta o espectro de infra vermelho dos adsorventes produzidos nesse trabalho. Como é possível notar, o RHSC apresentou um espectro semelhante ao RH porém com um pequeno aumento na intensidade dos picos. Esse aumento de intensidade indica um aumento na quantidade de um determinado grupo funcional. Já o espectro do RHC, além do aumento de intensidade dos picos, houve também o desaparecimento de alguns picos, quando comparado aos espectros do RH e do RHSC.

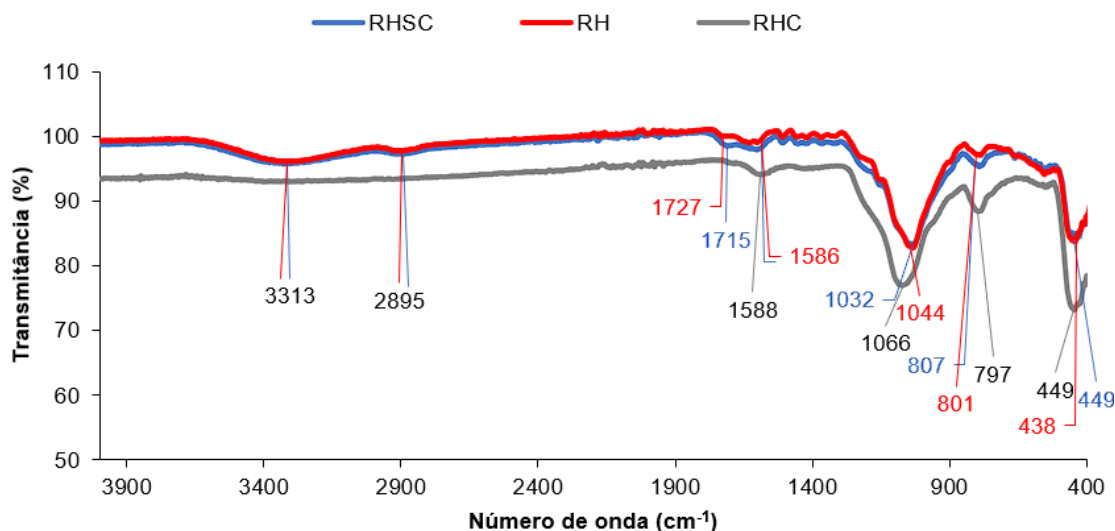


Figura 8: Espectro de FTIR dos materiais adsorventes.

Os resultados encontrados para o número de iodo dos carvões estão contidos na Tabela 1. O CABOT apresentou uma área superficial igual a 931,04 mg/g, valor próximo ao reportado pelo fabricante, 950 mg/g (CABOT, 2009), demonstrando assim a validade do método. O RH apresentou o maior número de iodo para os adsorventes avaliados na pesquisa, seguido do RHC e, por fim, o RHSC.

Tabela 2: 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

Por fim, a densidade aparente dos adsorventes foi avaliada. Os resultados encontrados foram de 0,526 g/cm³ para o CABOT, de 0,403 g/cm³ para o RH, de 0,682 g/cm³ para o RHC e de 0,621 g/cm³ para o RHSC.

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

O rendimento do RHC corrobora com o encontrado por Vieira (2020) que, em condições semelhantes de pirólise, obteve 37,71% de rendimento na produção de carvão a partir de casca de arroz.

Para a pirólise solar é possível notar pela Figura 2 que o reator alcançou picos próximos a 275 °C, temperatura abaixo da utilizada no pirolisador convencional, 500°C. Além disso, o sistema apresentou momentos de instabilidade térmica, destacando as faixas de 90 a 127 minutos. A instabilidade se deu devido a correntes de ventos e/ou a passagem de pequenas nuvens, e indica um ponto crítico na operação do sistema.

A Tabela 3 apresenta a composição da casca de arroz reportados em estudos prévios e pelo presente trabalho, em base seca. É importante notar 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 3: Comparação da composição RH.

Celulose (%)	Lignina (%)	Sílica (SiO ₂) (%)	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)

Por fim, vale destacar que esse resultado explicita a diferença entre os resultados de carbonização encontrados nas diferentes pirólises, como indicado na Figura 3. Uma vez que a temperatura utilizada na pirólise convencional, de 500 °C, mostrou-se suficiente para a degradação total da casca de arroz. Já a temperatura máxima alcançada na pirólise solar, de 275 °C, não foi o suficiente para degradação, como indicaram as Figuras 5 e 6.

A Tabela 4 apresenta os resultados de 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.

Tabela 4: Comparação da composição dos carvões produzidos.

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

O PCZ de todos os materiais adsorventes estudados apresentou valores abaixo da faixa de pH comum a águas superficiais, ou seja, entre 6 e 8. Dessa forma, a esses adsorventes irão apresentar carga superficial negativa ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), caso sejam utilizados nessas condições (TIAN *et al.*, 2020).

Quanto a análise dos grupos funcionais de superfícies, o pico de 3313 cm^{-1} , presente nos espectros do RH e RHSC, é característico de estiramentos de OH. Nakbanpote *et al.* (2007) aponta a banda entre 3000 e 3700 cm^{-1} 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 de 2895 cm^{-1} 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).

As bandas em 1727 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} são característicos de ligações C=O. As bandas de 1588 cm^{-1} e 1586 cm^{-1} estão associadas à anéis aromáticos ou alcenos na estrutura dos materiais. As bandas na região de 1050 cm^{-1} estão associadas à ligação C-O. Por fim, ambas as bandas na região de 800 cm^{-1} e 440 cm^{-1} estão associadas à ligação de Si-H (ANTIL *et al.*, 2022; CHEN *et al.*, 2014; NAKBANPOTE *et al.*, 2007).

O resultado para número de iodo apresentou a ordem CABOT > RH > RHC > RHSC, enquanto para as densidades aparentes determinadas foi de RHC > RHSC > CABOT > RH. Ambos os resultados podem ser explicados 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, 2023). 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 e diminuindo o número de iodo. Uma análise superficial, desconsiderando a interação dos grupos funcionais de superfície, indica que entre os materiais adsorventes produzidos nesse trabalho, o RH irá apresentar a maior capacidade de adsorção, uma vez que, seu número de iodo aponta para uma maior área superficial.

CONCLUSÕES

Os diferentes processos de pirólise apresentam 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. Os biossorventes obtidos apresentam características interessantes para a adsorção de cátions, dado seus valores de PCZ. Apesar disso, essa característica não é um impeditivo para o uso destes adsorventes para a remoção de ânions.

Por meio da análise de grupos funcionais foi possível verificar que a pirólise convencional aumentou a quantidade de grupos funcionais no RHC. Já a pirólise solar não foi capaz de alterar significativamente a estrutura do RHSC nesse sentido.

Desconsiderando a interação dos grupos funcionais de superfície, devido aos valores inferiores de número de iodo, e indiretamente área superficial, quando comparado ao CABOT, espera-se que esses biossorventes apresentem uma menor capacidade adsorptiva. Porém, entre os adsorventes produzidos nessa pesquisa o RH se destaca por apresentar número de iodo de $135,57 \text{ mg/g}$.

Por fim, de forma a aumentar a taxa de carbonização da pirólise solar, sugere-se o uso de concentrador solar Focal Point, além do desenvolvimento de uma câmara contendo um fluido termoestável, de forma a diminuir a amplitude térmica do reator durante a operação.

Além disso, sugere-se realizar experimentos preliminares de adsorção com os adsorventes obtidos. Por fim, avaliar a ativação e/ou modificação dos materiais adsorventes de forma a aumentar a área superficial desses e melhorar a capacidade adsorptiva para um “poluente objetivo”.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. NBR 12073: Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo. Rio de Janeiro. 1991a.
2. ABNT. NBR 12076: Carvão ativado pulverizado - Determinação da Massa Específica Aparente. Rio de Janeiro. 1991b.
3. 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. *Int. J. Curr. Eng. Technol.* V. 8, p. 526-530. 2018.
4. 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.
5. 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.
6. ARMESTO, L.; BAHILL, 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.
7. 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.
8. BAKAR, M. S.; TITILOYE, 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.
9. CABOT. Norit GAC 1240W. Norit Digital Library. n. 124WD. 2009.
10. 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.
11. CONAB: COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira. GRÃOS- Safra 2021/22, v. 9, n. 5, p. 14. 2022.
12. DAIFULLAH, A. A.; GIRGIS, B. 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.
13. FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Rice market monitor. V. XXI, Abril, 2018. 2018.
14. GEBRETATIOS, A. G.; PILLANTAKATH, A. R. K. K.; WITOON, 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.
15. HOUSTON, D. F. Rice Hulls. *Rice Chemistry and Technology.* Am. ASS. Cereal Chem, Ins. St. Paul, Minesota, USA, 1972, p. 301-350.
16. 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.
17. KARATEPE, N.; SADRIYE, K. Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry. v. 213, p. 147–150, 1993.
18. 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.
19. LU, J. S.; CHANG, Y.; PONN, C.; LEE, D. Slow pyrolysis of municipal solid waste (MSW): A review. *Bioresource Technology.* V. 312. 2020.
20. MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. XIII Simpósio de Engenharia de Produção – SIMPEP, Bauru – SP. p. 1-11. 2006.

21. 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.
22. NAKBANPOTE, W.; GOODMAN, B. A.; THIRAVETTYAN, 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.
23. NAKHSHINIEV, B.; BIDDINIKA, M. K.; GONZALES, H. B.; SUMIDA, H.; YOSHIKAWA, K. Evaluation of hydrothermal treatment in enhancing rice straw compost stability and maturity. *Bioresource Technology*, v. 151, p. 306-313, 2014.
24. 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, dez. 2015.
25. 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.
26. REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illionis: Chicago. 2004.
27. 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.
28. 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*. 2020.
29. SOUZA, P. H. C.; ROCHA, S. D. F.; REZENDE, D. B. Luffa cylindra slow pyrolysis and solar pyrolysis: impact of temperature and heating rate on biochar properties and iodine adsorption performance. *Waste and Biomassa Valorization*. 2022.
30. 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*. Curitiba, V. 6, n. 1, p. 949-962. 2020.
31. 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, n. 124676. 2020.
32. 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
33. 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.
34. 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.
35. 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*. 2020.