

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

DIEGO MARISCO PEREZ

**CASCA DE ARROZ COMO PRECURSORA DE CARBONO PARA OBTENÇÃO DE
GRAFENO**

**Alegrete
2019**

DIEGO MARISCO PEREZ

**CASCA DE ARROZ COMO PRECURSORA DE CARBONO PARA OBTENÇÃO DE
GRAFENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Luis Enrique Gomez Armas

**Alegrete
2019**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

P438c PEREZ, DIEGO

CASCA DE ARROZ COMO PRECURSORA DE CARBONO PARA OBTENÇÃO DE
GRAFENO / DIEGO PEREZ.

102 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM ENGENHARIAS, 2019.

"Orientação: Luis Enrique Armas".

1. Grafeno. 2. Casca de Arroz. 3. Resíduos Agroindustriais.
I. Título.

DIEGO MARISCO PEREZ

CASCA DE ARROZ COMO PRECURSORA DE CARBONO PARA OBTENÇÃO DE GRAFENO

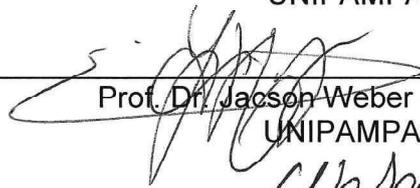
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Tecnologia dos Materiais

Dissertação defendida e aprovada em: 01 de julho de 2019

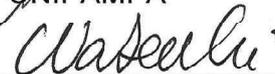
Banca examinadora:



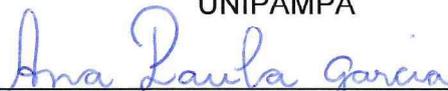
Prof. Dr. Luis Enrique Gomez Armas
Orientador
UNIPAMPA



Prof. Dr. Jackson Weber de Menezes
UNIPAMPA



Prof^a. Dr^a. Chiara Valsecchi
UNIPAMPA



Prof^a. Dr^a. Ana Paula Garcia
UNIPAMPA

Aos meus pais,
Júlio Cesar Perez e Viviane Marisco

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por terem me proporcionado amor, carinho e cuidado. Por terem investido e acreditado em mim e por terem me ensinado a importância dos desafios para o crescimento.

A minha namorada, Danieli Pozzebon, que não mediu esforços para me ajudar e apoiar durante este trabalho e que acreditou no meu potencial antes mesmo que eu acreditasse.

Aos meus amigos de infância, pelo incentivo e paciência ao entenderem minhas ausências nesse período. Obrigado pelo carinho e por todos os momentos compartilhados.

Aos meus amigos da faculdade e mestrado, obrigada pela amizade, ajuda, força, risadas e todas as demais coisas que compartilhamos nesses anos de vivência.

Ao professor, Luiz Enrique Gomez Armas, pela colaboração, orientação, ensinamentos, dedicação e amizade.

“Por mais inteligente que alguém possa ser,
se não for humilde, o seu melhor se perde na arrogância.
A humildade ainda é a parte mais bela da sabedoria.”
(Nelson Suwel)

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo realizar um estudo da síntese e caracterização da cinza da casca de arroz (CCA) com finalidade a obtenção de uma cinza com alto teor de carbono, para a produção de grafeno ativado com hidróxido de potássio (KOH). Para isso, utilizou-se métodos de queimas distintas em diferentes temperaturas com duração de queimas variadas, onde os produtos foram analisados por fluorescência de raios X (FRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia Raman (RAMAN), análise elementar CHN (CHN) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na síntese da cinza, primeiramente, realizou-se uma prévia seleção da casca do arroz, que foi lavada com água destilada e, posteriormente, secada por 24 h em estufa a 100 °C. Após estes procedimentos, a casca de arroz foi submetida a três métodos de queimas distintos: queima em forno mufla (FN), queima em forno tubular a vácuo (FC) e queima em forno tubular com fluxo contínuo de gás nitrogênio (FG), com a finalidade de determinar o comportamento da casca do arroz durante a carbonização em diferentes ambientes. Nos três métodos, todas as amostras foram submetidas a queimas de diferentes temperaturas (400, 500, 600 e 700 °C), sendo que para cada temperatura foram usados diferentes tempos (20, 40, 60 e 120 minutos). Após a caracterização das cinzas da casca de arroz, foi escolhida a amostra do forno tubular a vácuo carbonizada à 500 °C por 60 minutos (FC 500-60) por conter adequada porcentagem de carbono amorfo e apresentar melhor custo/benefício na sua produção, se comparado aos demais métodos. Para a produção do grafeno, 1 g da cinza da amostra escolhida foi ativada com 4g KOH nas temperaturas de 700, 750, 800 e 850 °C durante 2 horas com o objetivo de determinar a melhor temperatura de ativação. No entanto foi obtido grafeno apenas na temperatura de 850 °C (GFN 850), onde o material apresentou no espectro Raman picos definidos nas bandas D, G e 2D. Isso indica a presença de carbono ordenado, porém com defeitos na estrutura, sendo estimado a obtenção de 4 a 8 camadas de grafeno, onde o nanomaterial apresentou morfologia semelhante a papel corrugado. Estes resultados mostram que é possível gerar grafeno a partir de materiais alternativos e usando tecnologias de baixo custo.

Palavras-chave: Casca do arroz. Carbono. Grafeno. Espectroscopia Raman. Microscopia Eletrônica de Varredura

ABSTRACT

This paper aims to study the synthesis and characterization of rice husk ash for the purpose of obtaining a high carbon content ash to produce graphene activated with potassium hydroxide. For that, different methods of burning applied at various temperatures with varied duration were used together with different analyzes by X-ray fluorescence (XRF), thermogravimetric analysis (TGA), Raman spectroscopy (RAMAN), CHN elemental analysis (CHN) and scanning electron microscopy (SEM). For the ash synthesis, a preliminary selection was first made on the rice husk, then washed with distilled water, and dried for 24 hours in an oven at 100 °C. After these procedures, the rice husk was subjected to three different burning methods: muffle oven (FN), vacuum tube furnace (FC) and tubular furnace with continuous flow of nitrogen gas (FG), in order to determine the behavior of the rice husk during carbonization in different environments. For the three methods, all the samples were subjected to different temperatures (400, 500, 600 and 700 °C), with different times (20, 40, 60 and 120 minutes) for each temperature. After the characterization of the ash, the sample of the tubular vacuum oven carbonized at 500 °C for 60 minutes (FC 500-60) was chosen as the best result because it contains an adequate percentage of amorphous carbon and presents a better cost / benefit of production, if compared to other methods. For the graphene production, 1 g of the selected sample ash was activated with 4 g potassium hydroxide (KOH) at temperatures of 700, 750, 800 and 850 °C for 2 hours in order to determine the best activation temperature. However, graphene was only obtained at the temperature of 850 °C (GFN 850), where the material presented defined peaks in the bands D, G and 2D. These bands indicate the presence of ordered carbon, but with defects in the structure; the production of graphene was estimated to be 4 to 8 layers of graphene, in which the nanomaterial presented morphology similar to corrugated paper. These results show that it is possible to obtain graphene from alternative materials using low cost technologies.

Key words: Rice husk. Carbon. Graphene. Raman spectroscopy. Scanning Electron Microscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas: Grafeno, Fulereo, Nanotubo e Grafite.....	18
Figura 2 – Espalhamento de luz. (a) espalhamento inelástico (região) Stokes; (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes)	21
Figura 3 – Aspectos influenciadores nas bandas D e G.....	23
Figura 4 – Espectros Raman de (a)grafite e (b)nanotubos múltiplas paredes, excitados com três diferentes comprimentos de onda	23
Figura 5 – (a)Comparação do espectro Raman entre grafeno e grafite; (b) Comparação da banda 2D entre grafeno e grafite	24
Figura 6 – Espectro Raman da banda 2D para diferentes tipos de grafeno.....	25
Figura 7 – Esquema dos métodos mais comuns de produção de grafeno.....	28
Figura 8 - Produção Nacional Safra 2017/2018	33
Figura 9 - Anatomia do grão de arroz.....	35
Figura 10 - Camadas da Casca de Arroz	36
Figura 11- Organograma da Etapa 1.....	39
Figura 12 – Organograma da Etapa 2.....	40
Figura 13 – Casca de Arroz.....	41
Figura 14 - Farelo da casca do arroz	43
Figura 15 – Palha do Arroz.....	44
Figura 16 – (a) Forno Mufla (FN); (b) Forno Tubular à vácuo (FC); (c) Forno Tubular com fluxo contínuo de nitrogênio (FG)	44
Figura 17 - Empacotamento da casca para queima.....	45
Figura 18 - Cadinho de alumina com casca	46
Figura 19 - Método de queima, temperatura e tempos de permanência.....	47
Figura 20 - Moagem Manual da Casca Queimada.....	47
Figura 21 - Classificação das amostras de cinza da casca do arroz.....	48
Figura 22 - Espectrômetro de fluorescência de raio X	49
Figura 23 – Analisador Elementar CHN	50
Figura 24 - Espectrômetro Raman	51
Figura 25 – Microscópio Eletrônico de Varredura	52
Figura 26 – Composição de cadinhos do sistema isolado	54
Figura 27 – Composição de cadinhos desmontada após ativação	55
Figura 28 – Carbono e silicato de potássio ($C + K_2SiO_3$) em cadinho de alumina ...	56

Figura 29 – Filtragem a vácuo.....	57
Figura 30 – Análise termogravimétrica da casca de arroz	59
Figura 31 – TGA da casca de arroz em atmosfera de nitrogênio de (a) Marchesini et al. (b) Coral et al.....	60
Figura 32 – TGA da casca de arroz em atmosfera de ar de Mansaray e Ghaly.....	60
Figura 33 – Porcentagem de massa restante de CA para as temperaturas de 400°C, 500°C, 600 °C e 700 °C	61
Figura 34 – Queima não uniforme da casca	62
Figura 35 – Gráfico da Porcentagem de material restante.....	62
Figura 36 – Presença de manchas brancas na CCA	63
Figura 37 – Mudança na coloração e forma da CCA	64
Figura 38 – Estimativa de carbono na CCA para temperaturas de 500, 600 e 700 °C	66
Figura 39 – Estimativa de carbono: melhores resultados para cada método.....	67
Figura 40 – Amostra de CCA após espectroscopia Raman	69
Figura 41 – Espectros Raman dos valores médios na temperatura de 500°C e diferentes tempos para os métodos (a) FN, (b) FC e (c) FG, com a (d) comparação dos picos das bandas D e G de menores larguras para cada método de queima. ...	70
Figura 42 – Curvas de ajuste para a Banda D e G das amostras de CCA.....	72
Figura 43 – Imagem do MEV da (a) CCA da amostra FC 500-60 e (b) da CCA após ativação com KOH à temperatura de 850 °C	79
Figura 44 – Detalhamento dos poros da cinza ativada em temperatura de 850°C através de microscopia eletrônico de varredura.....	80
Figura 45 - Espectro Raman do grafeno obtido da amostra GFN 850 depositado em substrato de Au	81
Figura 46 – Imagens MEV do grafeno obtido através da amostra GFN 850 depositado em substrato Au, com uma Mag de: (a) 10000 e (b) 20000 vezes	82
Figura 47 – Comparação dos espectros Raman da CCA ativada nas temperaturas de: 700 °C (GFN 700), 750 °C (GFN 750), 800 °C (GFN 800) e 850 °C (GFN 850) .	83
Figura 48 – Comparação entre os espectros Raman da CCA antes (FC500-60) e após ativação com KOH à 850°C por 2 horas (GFN-850).....	84
Figura 49 – Espectro Raman na região de 1000 a 1800 cm ⁻¹ com ajuste de curvas lorentzianas das amostras GFN 700, GFN 750, GFN 800 e GFN 850.....	86
Figura 50 - Espectro Raman da amostra GFN 850 com ajuste lorentziano	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais bandas presentes em espectros Raman de materiais à base de grafite/grafeno	22
Tabela 2 - Safra de 2017/2018 no estado do Rio Grande do Sul.....	33
Tabela 3 – Ranking dos 10 municípios com maior produção de arroz irrigado no RS na safra 2017/2018.	34
Tabela 4 - Composição da Casca de Arroz.....	36
Tabela 5 - Subdivisão das fases	40
Tabela 6 – Elementos químicos detectados pelo FRX na CCA	65
Tabela 7 – Fluorescência de raio X de CA e CCA	67
Tabela 8 – Análise Elementar CHN da CCA.....	68
Tabela 9 – Deslocamento Raman das curvas de ajuste das bandas características de materiais carbonosos das amostras FG 500-120, FC 500-60 e FN 500-20	71
Tabela 10 – Deslocamento Raman das bandas D e G, Relação ID/IG e FWHM (D) das melhores amostras de CCA.....	73
Tabela 11 – Resumo do Prós e Contras dos Métodos utilizados na obtenção de CCA	75
Tabela 12 - Fluorescência de raios X de casca (CA), da cinza (CCA) e da cinza após ativação (GFN).....	76
Tabela 13 - Análise Elementar CHN da CCA pós ativação com KOH	77
Tabela 14 – Deslocamento Raman das Bandas D e G, relação ID/IG, tamanho de cristalito (La) e distância entre defeitos (LD) das amostras: GFN 700, GFN 750, GFN 800 e GFN 850.....	87
Tabela 15 – Resumo da posição das bandas do espectro Raman ajustado através de curvas lorentzianas da amostra GFN 850	89
Tabela 16 – Deslocamento Raman das bandas D, G e 2D, relação ID/IG, relação I2D/IG e estimativa do número de camadas de grafeno na amostra GFN 850.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AFM – Microscopia de força atômica;
CA – Casca do arroz;
CCA – Cinza da casca do arroz;
CVD- *Chemical Vapor Deposition* – Deposição de vapor químico;
CHN – Análise elementar CHN;
DTG – análise termogravimetria derivada;
EDX - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia;
EHT - Voltagem de aceleração;
FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*;
FC – Forno Tubular à Vácuo;
FG – Forno Tubular com Fluxo contínuo de Gás;
FN – Forno Mufla;
FRX – Fluorescência de raios X;
FWHM - Largura a meia altura;
GRH – Rice husk-derived graphene – Grafeno derivado da casca de arroz;
GQDS – Graphene Quantum Dots - Oontos quânticos de grafeno;
IRGA – Instituto Rio Grandense de Arroz;
 L_a – Tamanho de Cristalitos;
 L_D – Distância entre defeitos;
Mag – Magnitude;
MET – microscopia eletrônica de transmissão;
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
RAMAN – Espectroscopia Raman;
RGO – óxido de grafeno reduzido;
TGA – Análise termogravimétrica;
WD – Distância de trabalho;
XRD – Difração de Raio X.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	17
1.1.1	Objetivo geral	17
1.1.2	Objetivos específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Grafeno	18
2.1.1	Estrutura do Grafeno	18
2.1.2	Caracterização do Grafeno por Espectroscopia Raman	20
2.1.3	Propriedades do Grafeno	26
2.1.4	Métodos de Obtenção do Grafeno	27
2.2	Grafeno através de Bioprecusores e Resíduos	28
2.2.1	Bioprecusores do Grafeno	29
2.2.2	Grafeno através de Casca do Arroz	30
2.3	Casca do Arroz (CA)	32
2.3.1	Produção do Arroz	32
2.3.2	Impacto Ambiental	34
2.3.3	Característica da Casca	35
2.3.1	Produção de Energia	36
2.4	Cinza da Casca do Arroz (CCA)	37
2.4.1	Carbono na Cinza da Casca do Arroz	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	39
3.1	Materiais	41
3.1.1	Casca de Arroz (CA)	41
3.1.2	Hidróxido de Potássio (KOH)	41
3.2	Métodos Experimentais	42
3.2.1	Etapa 1 – Obtenção da CCA	42
3.2.2	Etapa 2 – Obtenção do Grafeno	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	Obtenção e Caracterização da Cinza da Casca do Arroz (CCA)	58
4.1.1	Análise termogravimétrica (TGA) e Perda de massa	58
4.1.2	Fluorescência de Raio X e Análise Elementar CHN	65
4.1.3	Espectroscopia Raman	69
4.2	Obtenção e Caracterização de Grafeno através da CCA	73
4.2.1	Escolha da CCA para Síntese de Grafeno	74
4.2.2	Fluorescência de raios X e Análise Elementar CHN	75
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	78
4.2.2	Espectroscopia Raman	83
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	93
5.1	Conclusões	93
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	95
	REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

O arroz é o cereal mais importante do mundo como principal componente da dieta básica da população. Sua importância mundial não se remete apenas ao volume de produção mas, principalmente, por se constituir no principal alimento do homem, ao lado do trigo. Segundo a *Food and Agriculture Organization of the United Nations* – FAO, à âmbito mundial, a produção de arroz em 2018 está estimada em 769,9 milhões de toneladas, com números superiores aos estimados para 2017. Dados do IRGA – Instituto Rio Grandense de Arroz, o estado do Rio Grande do Sul possui a maior contribuição na produção de arroz do país, chegando em um total de 8,2 milhões de toneladas na safra de 2017/2018.

As agroindústrias processadoras do arroz geram consideráveis volumes de resíduos sólidos, sendo o principal resíduo resultante deste processo a casca de arroz, que corresponde em média a 20% do peso do grão, ou seja, toda a produção do estado do RS gera em média 1,6 milhões de toneladas de resíduos por safra.

No segmento agroindustrial do arroz, as principais razões que levaram as empresas a adotarem medidas que busquem uma minimização do impacto ambiental foram, indubitavelmente, a necessidade de dar destinação à casca de arroz (resíduo gerado em grande quantidade), corroborado pela pressão da sociedade ecologicamente consciente e, ainda, a necessidade de diferenciação do produto em busca de um nicho de mercado, dentre outros (LHAMBY, 2010).

Segundo Marin (2015), a casca do arroz é constituída aproximadamente por celulose, hemicelulose, lignina, sílica e materiais solúveis, sendo uma fonte rica em matéria orgânica que serve como combustível e é amplamente empregada no parque industrial como fonte de energia e na própria indústria de beneficiamento para secagem e parboilização dos grãos devido ao seu alto poder calorífico ($\cong 3000$ kcal/kg). Após a queima completa da casca do arroz, cerca de 20% é convertida em cinza, o que resulta em um grande volume de resíduo agroindustrial que ainda não possui uma destinação certa, geralmente, sendo simplesmente descartada ou lançada em aterros, o que gera problemas ambientais, tais como poluição de mananciais de água, do ar e do solo.

A combustão da casca do arroz gera cinzas com formas estruturais variáveis que dependem tanto do tipo de equipamento e da queima utilizada (processo artesanal a céu aberto, grelhas, processo industrializado por leito fluidizado com ou

sem controle da temperatura), como do tempo e da temperatura de queima (DELLA, 2001).

Houston (1972), atribuiu a coloração preta para a cinza da casca do arroz à presença de carbono residual. Gonçalves et al. (2006), afirmou que a temperatura de produção da cinza da casca do arroz (CCA) deve ser controlada, uma vez que o teor de carbono residual depende disso.

Muramatsu et al. (2014), Sankar et al. (2017), entre outros autores, demonstraram em seus estudos que é possível produzir quantidades em massa de um novo tipo de grafeno com baixo custo de produção, graças ao carbono presente na cinza da casca do arroz, com tratamento químico a base de KOH.

Após estas considerações, o presente trabalho propõe realizar um estudo da síntese e caracterização da CCA com alto teor de carbono utilizando métodos de queimas distintas em diferentes temperaturas e com tempos de queimadas variadas, com a finalidade da aquisição de uma cinza com alto teor de carbono para a fabricação do grafeno. Os materiais criados na pesquisa foram analisados por ensaios de fluorescência de raios X e espectroscopia Raman. Em sequência, o material com melhor resultado obtido no processo de queima foi utilizado para a obtenção do grafeno, através de ativação por KOH em temperaturas distintas sendo, posteriormente, caracterizado por fluorescência de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo principal a síntese de grafeno por meio da carbonização da casca do arroz seguido da ativação através de hidróxido de potássio (KOH), determinando as propriedades físico-químicas do material elaborado.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos abrangem os tópicos abaixo:

- Determinar o melhor método de queima, entre os três estudados (FN, FC e FG), para a obtenção de uma cinza com alto teor de carbono;
- Determinar a temperatura ideal de carbonização da casca do arroz, entre as quatro estudadas (400, 500, 600 e 700 °C), para a obtenção da cinza com alto teor de carbono;
- Determinar a duração de queima, entre as quatro estudadas (20, 40, 60 e 120 minutos), para obtenção da cinza com alto teor de carbono;
- Realizar uma investigação para determinar as propriedades químicas da cinza utilizando FRX e CHN, com a finalidade da aquisição de uma cinza com alto teor de carbono para a fabricação do grafeno;
- Determinar a temperatura ideal no processo de ativação do KOH para obtenção do grafeno.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

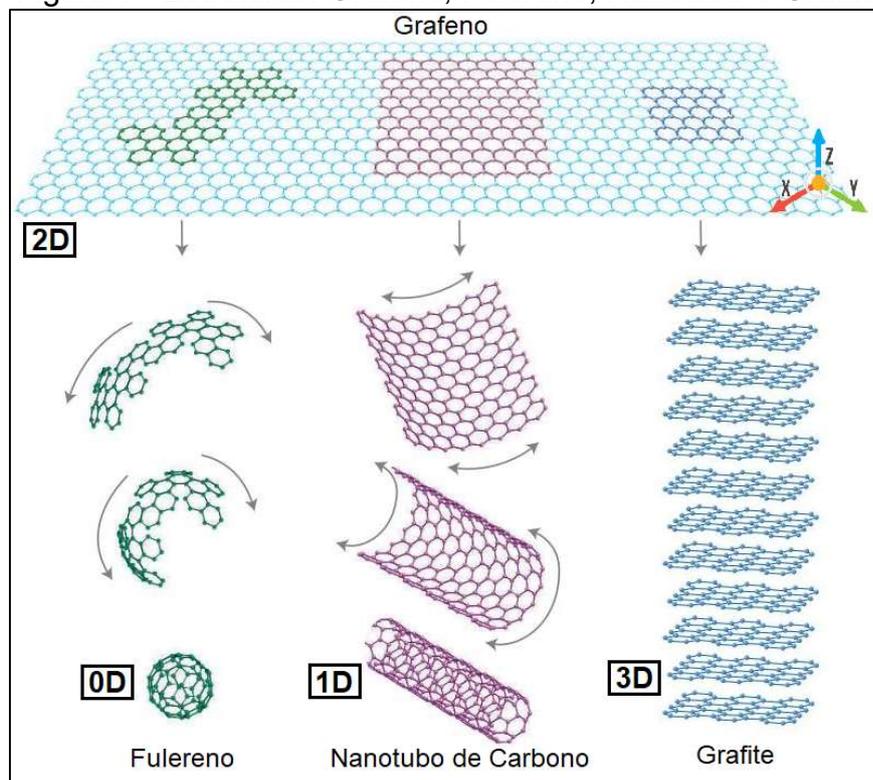
2.1 Grafeno

2.1.1 Estrutura do Grafeno

O grafeno tem sido considerado, na última década, uma das formas alotrópicas do carbono mais promissoras para aplicações tecnológicas. Constituído por uma estrutura bidimensional empacotada em uma rede hexagonal, formada por ligações sp^2 dos átomos de carbono, em uma configuração ideal, representa uma monocamada isolada de grafite. Sua denominação provém da palavra grafos (do grego escrever) e do sufixo eno, usada na nomenclatura dos hidrocarbonetos aromáticos, também de rede hexagonal (CORDEIRO, 2015).

O grafeno é o nome dado a uma monocamada plana de átomos de carbono fortemente empacotada em uma rede bidimensional (2D) de favo de mel que pode ser um bloco de construção básico para materiais grafiticos de todas as outras dimensões. Pode ser embrulhado em Fullerenos 0D, enrolados em Nanotubos 1D ou empilhados em grafite 3D, como pode ser visto na Figura 1 (GEIM, 2007).

Figura 1 - Estruturas: Grafeno, Fulereo, Nanotubo e Grafite



Fonte: Adaptado de GEIM (2007)

Estudos experimentais e teóricos relativos à síntese e das propriedades de grafeno têm sido realizados desde meados do século XIX, mas sua popularidade foi motivada, em parte, pelo desenvolvimento dos nanotubos de carbono, a partir da década de 1990, e pelo trabalho de Novoselov et al., publicado em 2004, no qual foram confirmados experimentalmente os efeitos físicos previstos em estudos teóricos. Utilizando o método simples de exfoliação micromecânica de folhas de grafite, por fitas adesivas, foram obtidos filmes de grafeno, os quais foram transferidos para um substrato de SiO_2 . Posteriormente caracterizados por microscopia ótica, microscopia de força atômica e medidas elétricas, foi verificado que o material produzido apresentava valores elevados de mobilidade de portadores de carga à temperatura ambiente. A repercussão na comunidade científica das propriedades eletrônicas excepcionais desse material, culminaram na outorga, aos pesquisadores russos Novoselov e Geim, do Nobel em Física de 2010 (CORDEIRO, 2015).

Segundo Dhand (2013), a adição de grafeno a uma matriz hospedeira alcançou uma série de propriedades, aprimoradas com aplicações promissoras em muitas indústrias, como aeroespacial, eletrônica, energia, estruturais e mecânicas, ambientais, medicamentos e alimentos e bebidas. Desde 2004, o grafeno liderou a plataforma de nanotecnologia, com crescimento exponencial em suas aplicações. As propriedades do grafeno o individualizaram como um material notável.

A caracterização do grafeno é fundamental para o estudo do material, visto que resultados obtidos através dessa análise são de grande relevância para a futura aplicação do material. Entre as técnicas de medição que são utilizadas para caracterizar o grafeno, estão: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia Raman (RAMAN) (TANG et al., 2010).

As técnicas de MEV e MET podem ser usadas para obter morfologia física, porém o grafeno pode ser danificado durante o processo de medição. A profundidade precisa do grafeno pode ser determinada por

AFM, mas seu processo é lento. Além de tudo, medir as propriedades eletrônicas do grafeno está aquém da capacidade dessas três técnicas. A espectroscopia Raman não é apenas uma ferramenta versátil pois é possível, através dela, obter o número de camadas de grafeno, nível de dopagem, consistindo-se um método de avaliação do grafeno rápido e não destrutivo (TANG et al., 2010).

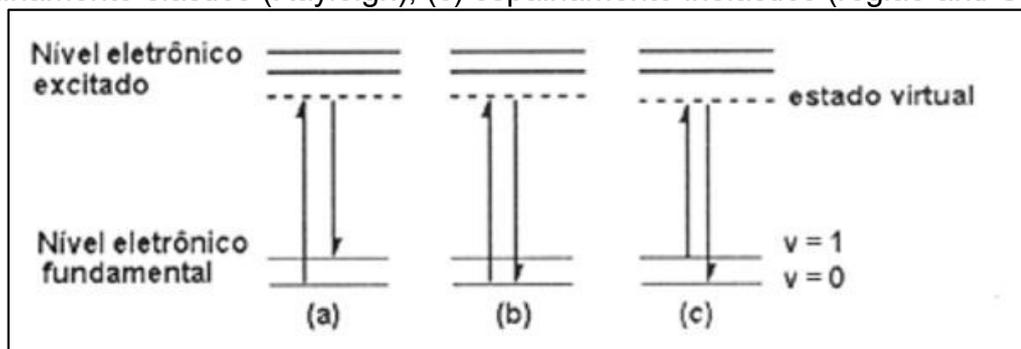
2.1.2 Caracterização do Grafeno por Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman tem sido largamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos. Com recursos de microfocalização as investigações são bastante precisas, identificando as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras. De acordo com as suas possíveis aplicações, uma precisa caracterização dos materiais carbonosos, como no caso do grafeno, faz-se necessária, de preferência por métodos não destrutivos, com análises não somente quanto a sua heterogeneidade, mas também quanto a sua forma estrutural (LOBO et al 2005).

A técnica de espectroscopia Raman é baseada na detecção de luz espalhada inelasticamente, proveniente da interação de uma radiação monocromática com a matéria, estando relacionada com transições vibracionais e rotacionais das moléculas, visto na Figura 2. Ao incidir radiação monocromática na superfície de uma amostra, essa radiação pode ser espalhada elasticamente, conhecido como espalhamento Rayleigh (Figura 2, b) ou então ser espalhada inelasticamente, conhecido como espalhamento ou deslocamento Raman (DE FARIA et al., 1995).

O espalhamento inelástico de luz pode resultar tanto em um fóton de menor energia, quanto em um fóton de maior energia. No primeiro caso, o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e o fóton espalhado a deixa em um estado vibracionalmente excitado (Figura 2, a); a diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado corresponde, portanto, à energia necessária para excitar esse nível vibracional. O mesmo acontece caso o fóton espalhado tenha maior energia que o fóton incidente: devido à distribuição de Boltzmann, existe um número finito de moléculas que, nas condições ambientes, já estão vibracionalmente excitadas (Figura 2, c) e quando a molécula retorna ao estado fundamental a partir de um estado virtual, um fóton com maior energia do que o fóton incidente é criado (DE FARIA et al., 1995).

Figura 2 – Espalhamento de luz. (a) espalhamento inelástico (região) Stokes; (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes)



Fonte: (DE FARIA et al., 1995).

No primeiro caso mencionado, tem-se o espectro Raman na chamada região Stokes (fóton espalhado com energia menor que a do incidente), enquanto que no segundo, na região anti-Stokes (fóton espalhado com energia maior que a do incidente). Além da diferença de energia em valores absolutos, o espectro registrado nessas duas regiões apresenta significativas diferenças de intensidade, já que na região anti-Stokes a intensidade de uma banda é diretamente proporcional à população do nível vibracional correspondente, que por sua vez é inversamente proporcional à energia necessária para popular esse nível. (DE FARIA et al., 1995).

Espectros Raman usualmente contém apenas linhas Stokes. As posições das bandas nos espectros Raman, comumente chamados de deslocamentos, geralmente são apresentadas em número de ondas (cm^{-1}), e as intensidades das bandas em unidades de contagem arbitrária (u.a) (HAACK, 2017).

Na medida que as energias dos fótons espalhados são maiores ou menores em relação à radiação de excitação, as frequências das bandas espectrais observadas são deslocadas a partir da frequência da radiação incidente. Estes incrementos de energia quantizados correspondem aos níveis vibracionais da molécula em estudo e, em muitos casos, a magnitude dos deslocamentos Raman na frequência corresponde exatamente às frequências de absorção no infravermelho. Deslocamentos Raman são medidos a partir da linha de excitação, que arbitrariamente é tomada como zero numa escala relativa de frequência. Não importa qual a frequência da linha do laser utilizado como fonte de excitação, o espectrômetro irá ler o mesmo deslocamento (HAACK, 2017).

Ferrari e Basko (2013), descrevem que a característica principal em espectros Raman de materiais à base de grafite/grafeno são as bandas G, D e 2D onde qualquer mudança em forma, posição e intensidade relativas refletem a evolução estrutural e propriedades eletrônicas.

A banda D geralmente é localizada na faixa de 1330 a 1340 cm^{-1} sendo conhecida como banda de desordem ou defeito podendo representar ligações sp^3 , configuração tetragonal, ou desordens nas ligações de hibridização sp^2 configurações de borda para o grafeno. A banda G é localizada em torno de 1580 cm^{-1} sendo conhecida como a banda do grafite ou banda tangencial, refere-se às ligações sp^2 entre átomos de carbonos na configuração planar (BEAMS, 2015). A banda 2D localizada em torno de 2700 cm^{-1} é a banda utilizada para identificar o número de camadas do grafeno. Esta banda é muito importante para caracterizar e distinguir os diferentes tipos de grafeno em termos de número de camadas e formas de empilhamento (TANG et al., 2010). A Tabela 1 mostra a nomenclatura das principais bandas presentes no espectro Raman para materiais à base de grafeno, juntamente com suas posições e significados.

Tabela 1 – Principais bandas presentes em espectros Raman de materiais à base de grafite/grafeno

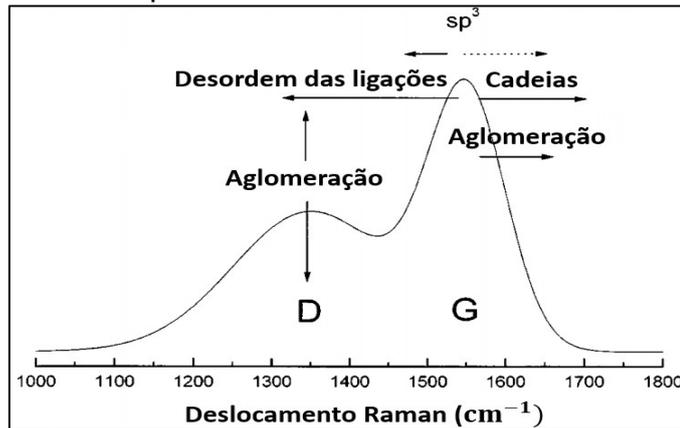
Banda	Deslocamento Raman (cm^{-1})	Observações
D	1330 ~ 1340	Banda de desordem ou defeito podendo representar ligações sp^3 (configuração tetragonal) ou desordens nas ligações de hibridização sp^2 (configurações de borda para o grafeno).
G	1580	Banda do grafite ou banda tangencial, refere-se às ligações sp^2 entre carbonos na configuração planar.
2D	2700	Utilizada para a identificação de grafeno ou camadas de grafeno. É o pico mais intenso para espectros Raman de grafeno.

Fonte: Adaptado de (HAACK, 2017).

No estudo de diferentes estruturas amorfas de carbono através do espectro Raman, Ferrari e Robertson (2000), propõem que mudanças em filmes finos de

carbono podem ser descritas conforme a intensidade, posição e largura dos picos G e D. A Figura 3 mostra o modelo usado por eles, a qual descreve alguns aspectos que podem influenciar no comportamento dos picos como: desordem das ligações, aglomeração, presença de ligações sp^3 , entre outros.

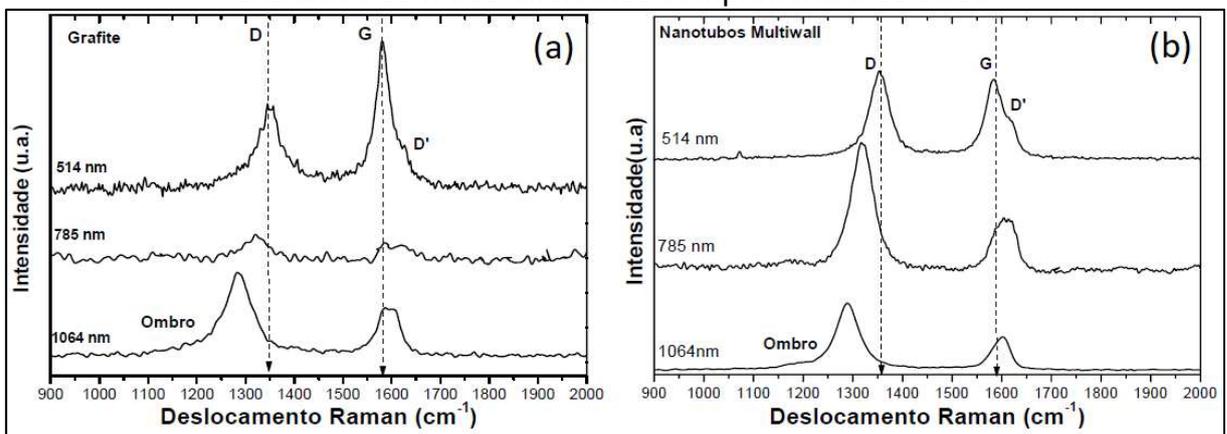
Figura 3 – Aspectos influenciadores nas bandas D e G



Fonte: Adaptado de FERRARI e ROBERTSON (2000)

Lobo et al. (2005) concluíram que é facilmente possível identificar se um material carbonoso é amorfo ou cristalino por espectroscopia Raman devido à forma das bandas. Quanto mais larga a linha do espectro Raman, mais amorfo o material se apresenta. Os autores ainda identificaram outro fator que influencia na intensidade e posição dos picos D e G, o comprimento de onda do laser incidente. A Figura 4, apresenta a comparação do comparado o espectro Raman de grafite (Figura 4, a) e nanotubos de múltiplas paredes (Figura 4, b) excitados por diferentes comprimentos de onda, onde pode ser observado a mudança de posição dos picos.

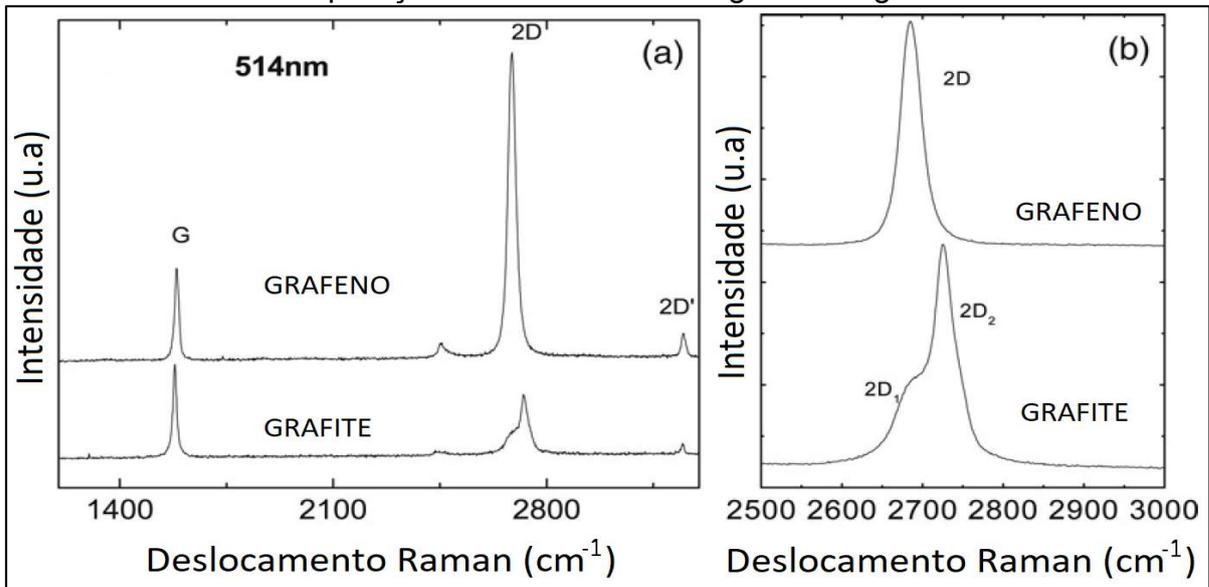
Figura 4 – Espectros Raman de (a)grafite e (b)nanotubos múltiplas paredes, excitados com três diferentes comprimentos de onda



Fonte: Adaptado de LOBO et al. (2005).

Quanto a banda 2D, Ferrari (2006) em sua pesquisa relaciona os espectros de grafeno e grafite excitados com comprimento de onda de 514 nm, mostrando que os dois picos característicos com mais intensidade são a banda G (1580 cm^{-1}) e a banda 2D (2700 cm^{-1}) sendo relatado também a mudança significativa na intensidade da banda 2D na comparação entre grafeno e grafite, como apresentado na Figura 5.

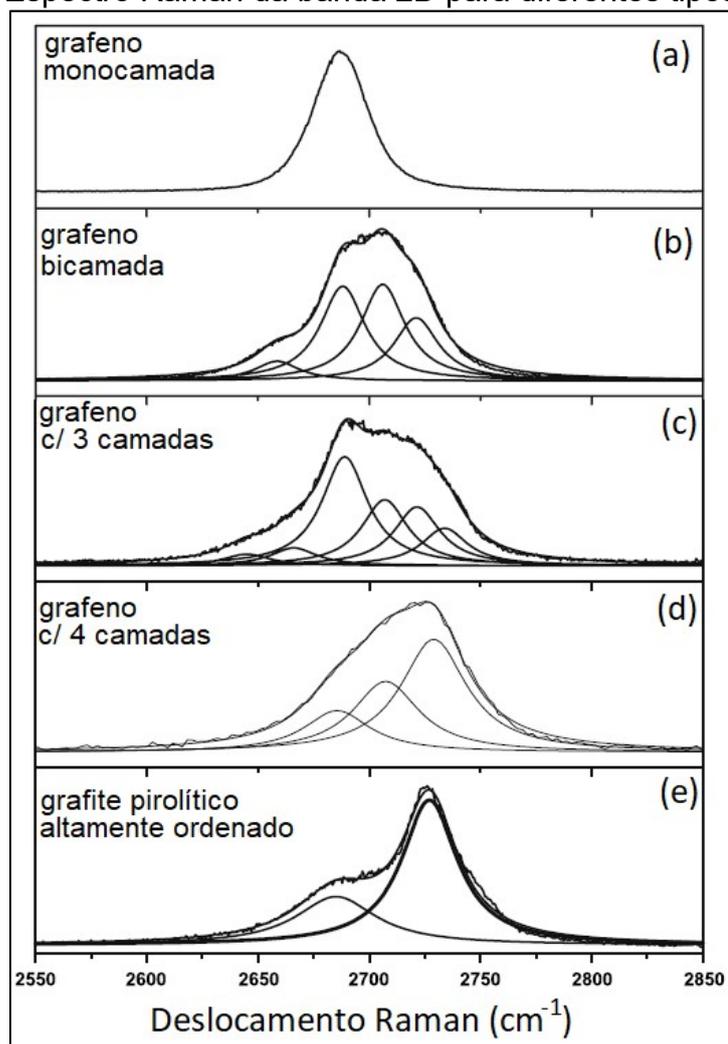
Figura 5 – (a) Comparação do espectro Raman entre grafeno e grafite; (b) Comparação da banda 2D entre grafeno e grafite



Fonte: Adaptado de FERRARI (2006).

Estudos com relação ao espalhamento Raman em diferentes tipos de amostras de grafeno são revisados por Malard et al. (2009), reproduzidas na Figura 6, tendo enfoque na região da banda 2D para grafeno de monocamada (a), grafeno bicamada (b), grafeno com três camadas (c), grafeno com quatro camadas (d) e grafite pirolítico altamente ordenado (*HOPG – Highly ordered pyrolytic grafite*) (e), demonstrando a mudança do espectro quanto a banda 2D que por sua vez sobre um alargamento e um aumento no número de curvas de ajuste lorentziano.

Figura 6 – Espectro Raman da banda 2D para diferentes tipos de grafeno



Fonte: Adaptado de MALARD et al. (2009)

Com base nos dados obtidos a partir dos espectros Raman, informações adicionais sobre os materiais de carbono podem ser obtidas através da análise da razão das intensidades dos picos individuais. López-Díaz et al. (2017) afirmam que a razão de intensidade relativa das bandas D e G (I_D / I_G) é um bom parâmetro para estimar o grau de grafitação de materiais carbonosos, como é normalmente usado para medir a desordem ou quantidade de defeitos. Muzyka et al. (2018) relatam que uma relação entre as bandas 2D e G (I_{2D}/I_G) pode também proporcionar uma ideia sobre a qualidade do grafeno obtido.

Em seu trabalho Cançado et al. (2006) demonstraram a razão entre as a relação I_D/I_G em nanografites com diferentes tamanhos de cristalitos (L_a) usando diferentes energias de excitação, sendo apresentada a fórmula para o cálculo do tamanho de cristalito (L_a) de nanografites:

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} [nm] \quad \dots(1)$$

Cançado et al. (2011) também descrevem em seu trabalho que em grafeno com defeitos pontuais, a distância entre defeitos (L_D) é uma medida da quantidade de desordem, sendo apresentada a fórmula para o cálculo da distância entre defeitos (L_D):

$$L_D^2 = (1,8 \pm 0,5) \times 10^{-9} \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} [nm] \quad \dots (2)$$

Onde λ_l é o comprimento de onda da linha do laser, em nanômetros, utilizado na caracterização das amostras na técnica de espectroscopia Raman.

2.1.3 Propriedades do Grafeno

Vem sendo demonstrado que o grafeno possui importantes propriedades eletrônicas, ópticas, térmicas e mecânicas, fazendo com que o material apresente grande relevância no meio científico para o desenvolvimento de novos materiais. A seguir serão citadas algumas dessas propriedades:

A condutividade elétrica de até $1 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (sendo maior que a do cobre que chega a $0,60 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) e a mobilidade eletrônica de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (sendo 100 vezes superior à do silício) (VIEIRA SEGUNDO e VILAR, 2016).

Em relação às propriedades ópticas, o grafeno apresenta uma transparência quase total. Uma monocamada de grafeno transmitir 97,7% da luz branca (GHUGE et al., 2017).

Para as propriedades térmicas do grafeno, em especial, a condutividade térmica, Katsnelson et al. (2008), concluíram que o grafeno seria 10 vezes melhor condutor de calor que o diamante. Vieira Segundo e Vilar (2016) relatam que a condutividade térmica do grafeno em temperatura ambiente pode atingir 5000 W/m.K (para comparação, a do cobre é 400 W/m.K), o que sugere usos potenciais para gerenciamento térmico em uma variedade de aplicações. Apresenta área superficial muito elevada ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$), muito maior do que as áreas superficiais do grafite ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) e nanotubos de carbono ($1300 \text{ m}^2/\text{g}$).

O grafeno também é amplamente conhecido por suas propriedades mecânicas, tendo destaque: o comprimento da ligação cerca de $0,142 \text{ nm}$, que é responsável pela sua forte ligação intermolecular, com distância interplanar de aproximadamente $0,332$

nm (NETO et al., 2009). Possui módulo de Young extremamente alto (1 TPa) e uma força intrínseca mais alta (~130 GPa, para meios de comparação a do aço estrutural é de 400 MPa). Também tem uma alta resistência à ruptura (42 N.m^{-1}), sendo 200 vezes mais forte do que o aço estrutural e ao mesmo tempo muito mais leve que o papel (GHUGE et al., 2017).

2.1.4 Métodos de Obtenção do Grafeno

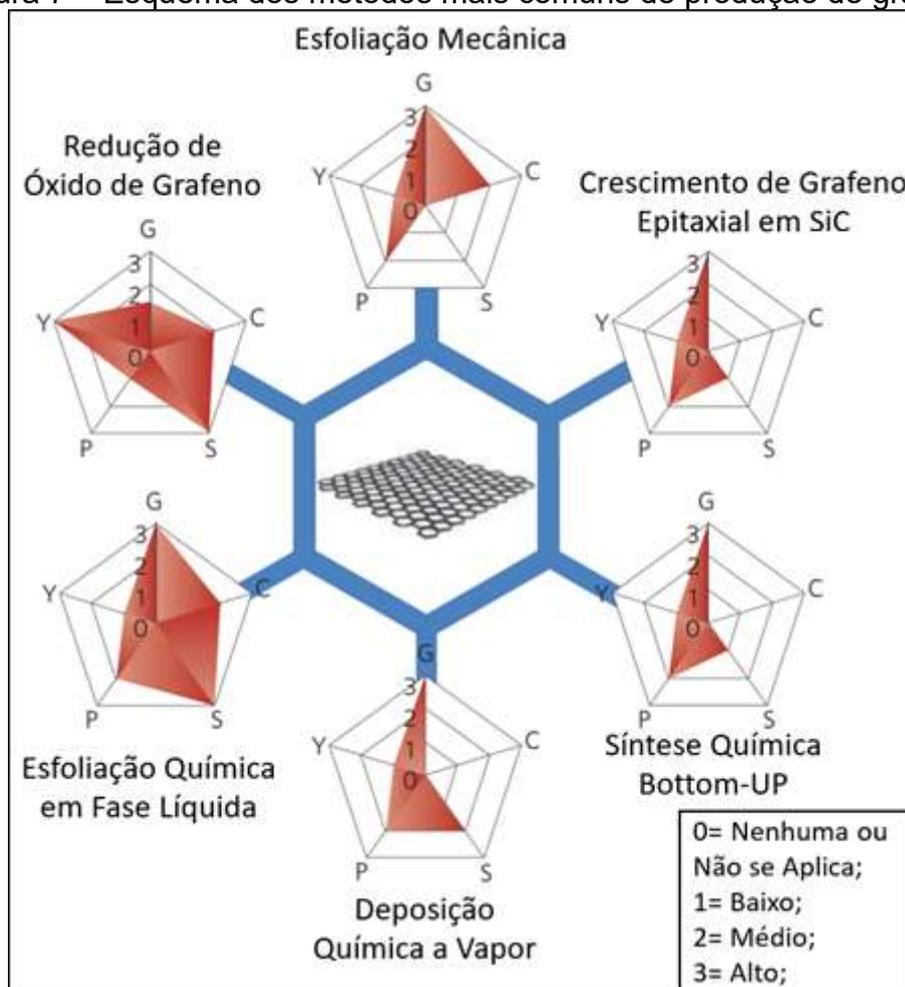
Segundo Simon (2016) e Tour (2013), o grafeno vem sendo obtido por diversas técnicas diferentes, possuindo suas limitações em termos de qualidade, custos relativos a insumos e equipamentos, rendimentos e escalabilidade. De forma usual, as técnicas são agrupadas em dois grupos, abordagens *Bottom-Up* e abordagens *Top-Down*.

As técnicas do tipo *Bottom-Up* buscam construir camadas individualmente a partir de átomos depositados sobre substratos. Entre estas temos: o crescimento epitaxial usando cristais de carbeto de silício (GHUGE et al., 2017), crescimento epitaxial usando o método de difusão de níquel (PARK et al., 2009) e a mais usada, a deposição química a partir da fase de vapor (*CVD – Chemical Vapor Deposition*). (SU et al., 2011).

Enquanto que as técnicas do tipo *Top-Down* possuem grafite como produto de partida e almejam separar as diversas camadas que formam o material, por ação física ou químicas. Entre estes temos: o método clássico da esfoliação mecânica (também chamado de método da fita adesiva) sendo a primeira técnica utilizada para a síntese do grafeno (FEIJÓ, 2017); o método da esfoliação química em fases líquido que baseia-se em adicionar grafite em um solvente orgânico e o método da redução a partir do óxido de grafite.

Os métodos mais comumente usados para a produção de grafeno são mostrados na Figura 7. Esses métodos, por sua vez, desempenham um papel crucial na determinação das propriedades do produto final. Cada método foi avaliado em termos de qualidade do grafeno (G), aspecto de custo (C), produção em escala (S), pureza (P) e rendimento (Y) do processo de produção global (RACCICHINI et al. 2014).

Figura 7 – Esquema dos métodos mais comuns de produção de grafeno



Fonte: Adaptado RACCICHINI et al. (2014)

2.2 Grafeno através de Bioprecursores e Resíduos

A gestão para geração e acumulação de resíduos tornou-se inevitável, fazendo com que o uso lógico de qualquer desperdício seja uma abordagem interessante. A conversão adicional que transforma um material de descarte em um material avançado como o grafeno é de grande relevância. Se o grafeno é produzido de forma eficiente e econômica usando biomassa ou outros resíduos, ele pode ser usado para várias aplicações de energia em meio ambiente (RAGHAVAN et al., 2017).

Atualmente, muitos pesquisadores estão tentando desenvolver métodos mais ecológicos de síntese do grafeno, tendo como objetivo usar produtos químicos menos tóxicos e precursores naturais (SINGH et al., 2017).

2.2.1 Bioprecursosores do Grafeno

Na sequência serão citados alguns trabalhos referentes a utilização de diferentes bioprecursosores na obtenção de grafeno através de métodos distintos.

Ruan et al. (2011), desenvolveram uma abordagem econômica para a preparação de grafeno a partir de material de carbono bruto e barato sem pré-purificação como: biscoito, chocolate, grama, plástico, barata e fezes de cachorro. A técnica CVD foi utilizada para aumentar o grafeno diretamente na parte traseira de uma folha de cobre (Cu) a 1050 °C por 15 minutos sob fluxo H₂/Ar.

Wang et al. (2013), converteram o desperdício de fibra cânhamo em grafeno. O cânhamo é uma fibra obtida através de uma planta da espécie cannabis, utilizada na fabricação de roupas, cordas, óleo e plásticos. Foi utilizado um método hidrotérmico para obter um produto carbonado e uma ativação com hidróxido de potássio (KOH) foi utilizada para induzir porosidade. O método consiste no aquecimento das fibras durante 24 h a uma temperatura de aproximadamente 180 °C para dissolver os componentes de celulose e lignina; em seguida, o material resultante é tratado com hidróxido de potássio (KOH) para criar o grafeno.

Zhao et al. (2013), utilizaram copos descartáveis de papel, sendo um material derivado da madeira, basicamente composta por lignina e hemiceluloses, para a fabricação do grafeno através de um catalisador de ferro (Fe²⁺) para formar folhas de grafeno com partículas de ferro depositadas sobre elas. A estratégia de síntese proposta não só permite produzir folhas de grafeno com alto rendimento e alta qualidade, mas também resulta em dois produtos adicionais: Fe/grafeno e Pt/grafeno.

Akhavan et al. (2014), desenvolveram um método geral de síntese de folhas de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) de alta qualidade de vários resíduos carbonáceos naturais e industriais (como matérias-primas iniciais). Os resíduos de vegetação (madeira, folha, bagaço e resíduos de frutas), resíduos de animais (esterco de vaca e osso) e um material reciclável (jornal) foram inicialmente carbonizados a 400-500 °C. Em seguida, os materiais de carvão vegetal e o jornal queimado foram grafitizados para produzir grafeno através do método químico Hummers. Os resultados indicam que muitos tipos de resíduos carbonosos sólidos com capacidade de grafitização podem ser aplicados na produção de folhas de grafeno de alta qualidade. Além disso, este método fornece a reciclagem bem-sucedida de resíduos de baixo valor e às vezes poluentes e/ou perigosos.

Zhang et al. (2014), utilizaram a glicose como material preparatório para a elaboração do grafeno, com o auxílio de cloreto férrico (FeCl_3). Descobriu-se que o grafeno com algumas camadas poderia ser preparado e sua condutividade elétrica era similar àquela das folhas de grafeno sintetizadas usando o método de deposição de vapor químico (CVD). Outros estudos indicaram que o FeCl_3 foi a chave para a geração de grafeno de alta qualidade, porque atuou como gabarito e catalisador, para a formação do grafeno.

2.2.2 Grafeno através de Casca do Arroz

Muramatsu et al. (2014) demonstraram que é possível produzir grafeno utilizando a cinza da casca de arroz (desperdício agrícola), empregando hidróxido de potássio (KOH) a 850 °C. Foi confirmado que a amostra preta que se extraiu da casca de arroz calcinada, denominada cinza de casca de arroz (CCA), com tratamento simples de KOH, consistia em grafeno cristalino e grafeno ondulado com superfícies e bordas atômicas lisas. O grafeno cristalino de tamanho nanométrico exibiu uma estrutura monocamada ou multicamada com bordas limpas, enquanto que o grafeno ondulado consistia em domínios de alguns nanômetros (200-300 átomos de carbono), mostrando limites de grãos claros e anéis de carbono não hexagonais. Confirmando, desta maneira, que a cinza da casca de arroz poderia claramente ser convertida em grafeno de alto valor agregado de forma rápida, confiável, escalável e econômica.

Incorporando grafeno derivado de casca de arroz (*GRH - Rice husk-derived graphene*), Rhee et al (2015) mostraram melhorias na resistência à compressão da argamassa de cimento. Vários ensaios de fabricação foram realizados para sintetizar o grafeno derivado da casca do arroz, otimizados usando diferentes doses de CCA e KOH, bem como uma gama de temperaturas de ativação. A incorporação de GRH na argamassa exibe um efeito de reforço melhorado, em comparação com nano plaquetas de grafeno e nanotubos de carbono de paredes múltiplas, por causa de sua alta área de superfície específica. As análises das imagens do MEV e do MET confirmam que o GRH possui uma estrutura de grafeno ondulado e bordas limpas na escala atômica. O GRH mostrou área de superfície extremamente alta em comparação com os nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

Wang et al. (2016), utilizaram a biomassa de casca de arroz como uma fonte abundante para preparar de maneira controlada pontos quânticos de grafeno (*GQDS*

– *Graphene Quantum Dots*) de alta qualidade com um rendimento em peso de aproximadamente 15%. O tamanho, a morfologia e a estrutura dos GQDs derivados da casca do arroz foram determinadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, microscopia de força atômica e espectroscopia Raman. Os GQDs fabricados podem ser dispersos de forma estável em água, exibindo fotoluminescência brilhante e ajustável. Um teste de viabilidade celular confirmou ainda que os GQDs possuem excelente biocompatibilidade e podem ser facilmente adotados para imagens celulares através de uma fácil translocação para o citoplasma. Vale ressaltar que as nanopartículas de sílica também foram sintetizadas como um subproduto durante a fabricação de GQDs. A estratégia dos autores atinge uma abrangente utilização da casca de arroz, exibindo enormes benefícios tanto para a pesquisa como para o meio ambiente.

Sankar et al. (2017), sintetizaram nano folhas de grafeno através da carbonização de cascas de arroz integral, colhido em Tamil Nadu-Índia, seguida por um processo de ativação com KOH para o projeto de um eletrodo eletroquímico sustentável de armazenamento de energia. O processo utilizado consiste na queima da casca do arroz integral a 500 °C durante 2 horas ao ar para obtenção do CCA, misturando-se 3,0 g do CCA com 12 g de KOH, para produzir uma mistura de CCA-KOH, a mistura de CCA+KOH foi colocada em um cadinho de alumina e o topo foi coberto com uma tampa de cadinho. Para ativar a CCA, o cadinho foi recozido a 700 °C por 2 h no ar.

Singh et al. (2017) também sintetizaram o grafeno com poucas camadas usando CCA e KOH. Esta metodologia demonstra a utilidade da CCA como fonte de carbono para a síntese de grafeno e como uma barreira protetora contra a oxidação da casca de arroz e da mistura de KOH. A oxidação pode ocorrer durante o processo de síntese devido ao recozimento a alta temperatura da mistura de CCA+KOH. A análise da espectroscopia Raman de difração de raio X (DRX) confirmou a presença de estrutura grafítica. As imagens de MET confirmaram visualmente a presença de grafeno de poucas camadas. A novidade desta técnica de síntese pode ser descrita como uma única técnica de síntese química e o uso de precursores naturais torna esta técnica altamente rentável para a produção em grande escala.

Seitzhanova et al. (2018a), obtiveram camadas de grafeno a partir de casca de arroz por ativação com KOH seguida de um processo de remoção da sílica presente. As amostras de casca de arroz foram submetidas a carbonização nas seguintes

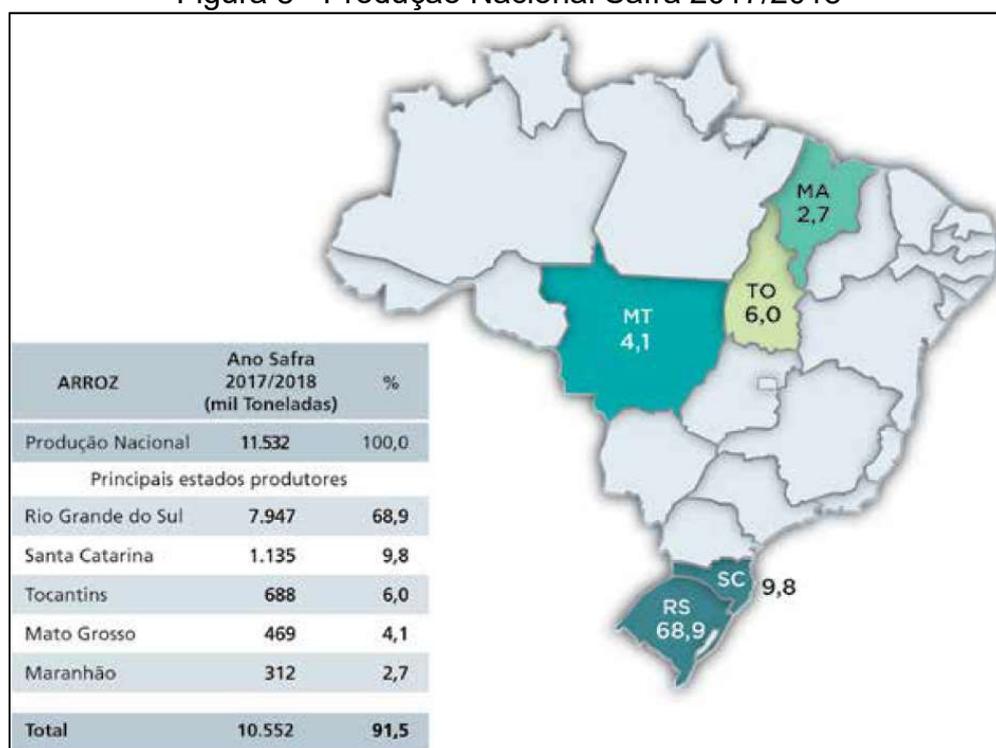
condições: 850 °C por 2h de tempo de ativação com a proporção de peso de casca de arroz (CA) / hidróxido de potássio (KOH) de 1/4. A concentração de solução para remoção da sílica foi 1M de hidróxido de sódio (NaOH). As amostras obtidas foram estudadas utilizando a espectroscopia Raman, tendo seus picos caracterizando a presença de camadas de grafeno na amostra. O rendimento do produto foi de, aproximadamente, 3% em peso.

2.3 Casca do Arroz (CA)

2.3.1 Produção do Arroz

No Brasil, a maior parte da produção de arroz ocorre em 5 estados: o Rio Grande do Sul, onde predomina o arroz irrigado, concentra 68,9% da produção nacional de 2017/18, Santa Catarina, 9,8% da produção, Mato Grosso, 4,1%, Maranhão, 2,7% e Tocantins com 6,0% da produção nacional. No Nordeste, especialmente no estado do Ceará o arroz é irrigado e se concentra em perímetros de irrigação. Uma pequena quantidade também é produzida nos estados por onde passa o Rio São Francisco, como Bahia, Sergipe, Alagoas e Pernambuco e essas áreas também recebem irrigação (MAPA, 2018). Os dados acima da produção de arroz são ilustrados na Figura 8.

Figura 8 - Produção Nacional Safra 2017/2018



Fonte: MAPA (2018)

Segundo IRGA (2018), o estado do Rio Grande do Sul, possui a maior contribuição na produção de arroz do país, chegando em um total de 8.474.392 toneladas como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 - Safra de 2017/2018 no estado do Rio Grande do Sul
SAFRA 2017/2018

REGIÃO	PRODUÇÃO (toneladas)
1- Fronteira Oeste	2.725.266
2- Campanha	1.271.661
3- Depressão Central	1.106.378
4- Pl. Cost. Interna	1.048.217
5- Pl. Cost. Externa	903.625
6- Zona Sul	1.419.246
TOTAL	8.474.392

Fonte: Adaptado de IRGA, 2018

Como pode ser observado, a região da fronteira oeste do estado do Rio Grande do Sul é a responsável pela maior produção de arroz. Nesta região são representantes dessa produção as seguintes cidades: Alegrete, Itaqui, Quaraí, Santo Antônio das Missões, São Borja e Uruguaiana, onde 4 dessas cidades estão no ranking dos 10 municípios com maior produção de arroz irrigado, visto na Tabela 3.

Tabela 3 – Ranking dos 10 municípios com maior produção de arroz irrigado no RS na safra 2017/2018.

SAFRA 2017/2018		
Ranking	MUNICÍPIO	PRODUÇÃO (toneladas)
1	Uruguaiana	743.787
2	Itaqui	612.073
3	Santa Vitória do Palmar	565.651
4	Alegrete	508.426
5	São Borja	377.811
6	Dom Pedrito	372.562
7	Arroio Grande	315.333
8	Camaquã	247.851
9	Mostardas	245.021
10	São Gabriel	234.900

Fonte: Adaptado de IRGA, 2018

Segundo Pandey et al. (2000), a casca de arroz é um resíduo agrícola oriundo do beneficiamento do arroz que corresponde em média a 20% do peso do grão, ou seja, toda a produção do estado do RS gerou 1.694.878,4 toneladas de resíduos em 2018.

2.3.2 Impacto Ambiental

Vários sistemas de produção agroindustriais são geradores de grandes volumes de resíduos com alto passivo ambiental. As agroindústrias processadoras do arroz também geram consideráveis volumes de resíduos sólidos, sendo que o principal resíduo resultante deste processo é a casca de arroz (LHAMBY, 2010).

No segmento agroindustrial do arroz, as principais razões que levaram as empresas a adotarem medidas que busquem uma minimização do impacto ambiental foram principalmente: a necessidade de dar destinação à casca de arroz, a pressão da sociedade ecologicamente consciente e a necessidade de diferenciação do produto em busca de um nicho de mercado, dentre outros (LHAMBY, 2010). Para maximizar a vantagem dos resíduos e também para reduzir os problemas, alguns tipos de casca de arroz são utilizados como aditivos em indústrias de cimento, fertilização em campos e incubação de frango (CHUNGSANGUNSIT, 2004). Outro destino dado à casca de arroz é a queima não controlada a céu aberto, emitindo grande quantidade de monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂, respectivamente) (MAYER, 2006).

Como destino primário, a ser considerado, está a compostagem da casca de arroz, reduzindo sua carga orgânica. Um problema deste tratamento é o tempo que a casca de arroz leva para se decompor, que é de aproximadamente 5 anos, outro é o grande volume de metano (CH₄) liberado (MAYER et al., 2006).

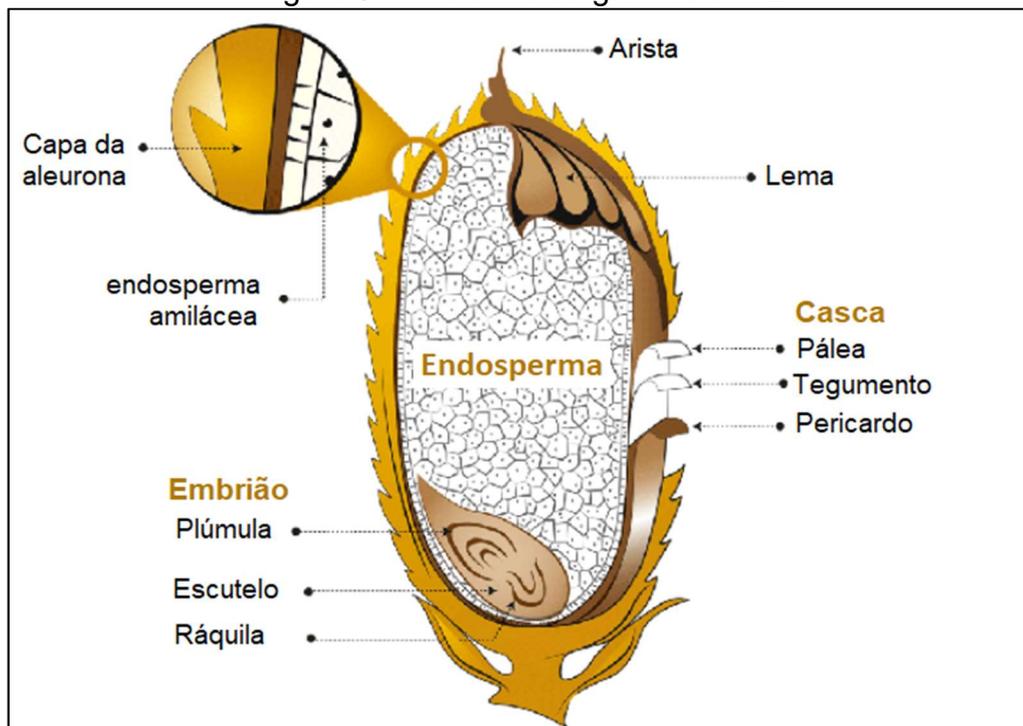
2.3.3 Característica da Casca

A composição aproximada da CA é celulose (25 a 35%), hemicelulose (18 a 21%), lignina (26-31%), sílica (15-17%) e materiais solúveis (2-5%) (MARIN, 2015). Resultados semelhantes à Houston (1972), afirmam que a CA é constituída por 50% celulose, 30% de lignina e 20% de resíduo inorgânico. Sendo composta por, basicamente, quatro camadas estruturais:

- epiderme externa;
- esclerênquima (ou fibra hipoderme);
- célula parênquima esponjosa;
- epiderme interna.

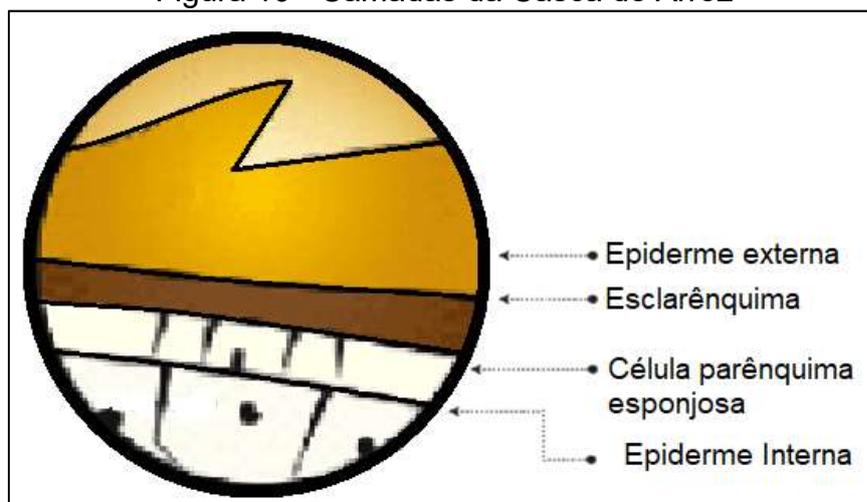
O grão inteiro do arroz pode ser observado na Figura 9, e as quatro camadas da casca do arroz já citadas podem ser vistas na Figura 10.

Figura 9 - Anatomia do grão de arroz



Fonte: Adaptado de BERNAS (2017)

Figura 10 - Camadas da Casca de Arroz



Fonte: Adaptado de BERNAS (2017)

Jauberthie et al. (2003) analisaram a composição da casca do arroz (CA), com os equipamentos de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e difração de raio X (XRD). Nesta análise, encontrou-se grande concentração de sílica na superfície externa da CA e pequenas concentrações na superfície interna e no interior. Com relação ao carbono, houve maior concentração no interior da casca, mais próximo do endosperma. A Tabela 4 apresenta os valores encontrados:

Tabela 4 - Composição da Casca de Arroz

Elemento	Interior (%peso)	Superfície Interna (%peso)	Superfície Externa (%peso)
Carbono (C)	62,54	30,20	6,91
Oxigênio (O)	35,19	42,53	47,93
Silício (Si)	2,27	27,27	45,16
TOTAL	100,00	100,00	100,00

Fonte: Adaptado de JAUBERTHIE et al. (2003)

2.3.1 Produção de Energia

Por definição da Agência Nacional de Energia Elétrica, qualquer matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica é classificada como biomassa. De acordo com a sua origem, pode ser: florestal (madeira, principalmente), agrícola (soja, arroz e cana-de-açúcar, entre outras) e

rejeitos urbanos e industriais (sólidos ou líquidos, como o lixo). Os derivados obtidos dependem tanto da matéria-prima utilizada (cujo potencial energético varia de tipo para tipo) quanto da tecnologia de processamento para obtenção dos energéticos (ANEEL, 2008).

Considerando o potencial nacional de produção de arroz e conseqüentemente da casca, vê-se uma grande capacidade na utilização da mesma para geração própria de energia, principalmente pelo subproduto apresentar um alto poder calorífico (ZUQUINAL, 2016).

Segundo Pouey (2006), a casca é amplamente empregada no parque industrial como fonte de energia e na própria indústria de beneficiamento para secagem e parboilização dos grãos devido ao seu alto poder calorífico ($\cong 3000$ kcal/kg).

Após a queima completa da casca, tem-se como resultado uma grande quantidade de cinza. A cinza ainda é considerada um resíduo agroindustrial sem destinação certa, sendo simplesmente descartada ou lançada em aterros, o que gera problemas ambientais, tais como poluição de mananciais de água, do ar e do solo (POUEY, 2006).

2.4 Cinza da Casca do Arroz (CCA)

Segundo Pouey (2006), a CCA é um material leve, volumoso e altamente poroso e equivale a cerca de 20% da casca queimada. Em algumas áreas, uma grande quantidade de CCA é tratada como lixo e descartada em aterros, levando à poluição do ar e da água (AN et al, 2011).

A combustão da casca do arroz gera cinzas com formas estruturais variáveis que dependem tanto do tipo de equipamento e queima utilizado (processo artesanal a céu aberto, grelhas, processo industrializado por leito fluidizado com ou sem controle da temperatura), como do tempo e da temperatura de queima. (DELLA, 2001).

A cor da CCA varia do preto ao cinza devido à presença de impurezas inorgânicas junto ao carbono não queimado, ou ainda branco-rosada. A cor depende também das condições de queima. (POUEY, 2006). Segundo Xu et al. (2012), as alterações de cor ocorrem a diferentes temperaturas de calcinação. A cor de todas as amostras é preta com algumas partículas cinza ou brancas, dentro do intervalo de 500-800 °C. As partículas negras são tomadas para representar o carbono fixo não queimado (KRISHNARAO et al., 2001).

Segundo An et al. (2011), a CCA geralmente contém mais de 60% de sílica, 10 a 40% de carbono e outras pequenas composições minerais. Porém, Rhaman et al. (2015) afirma que a composição química pode variar de amostra para amostra, podendo ser devido às diferentes condições geográficas, tipo de arroz, condições climáticas e tipo de fertilizante utilizado.

2.4.1 Carbono na Cinza da Casca do Arroz

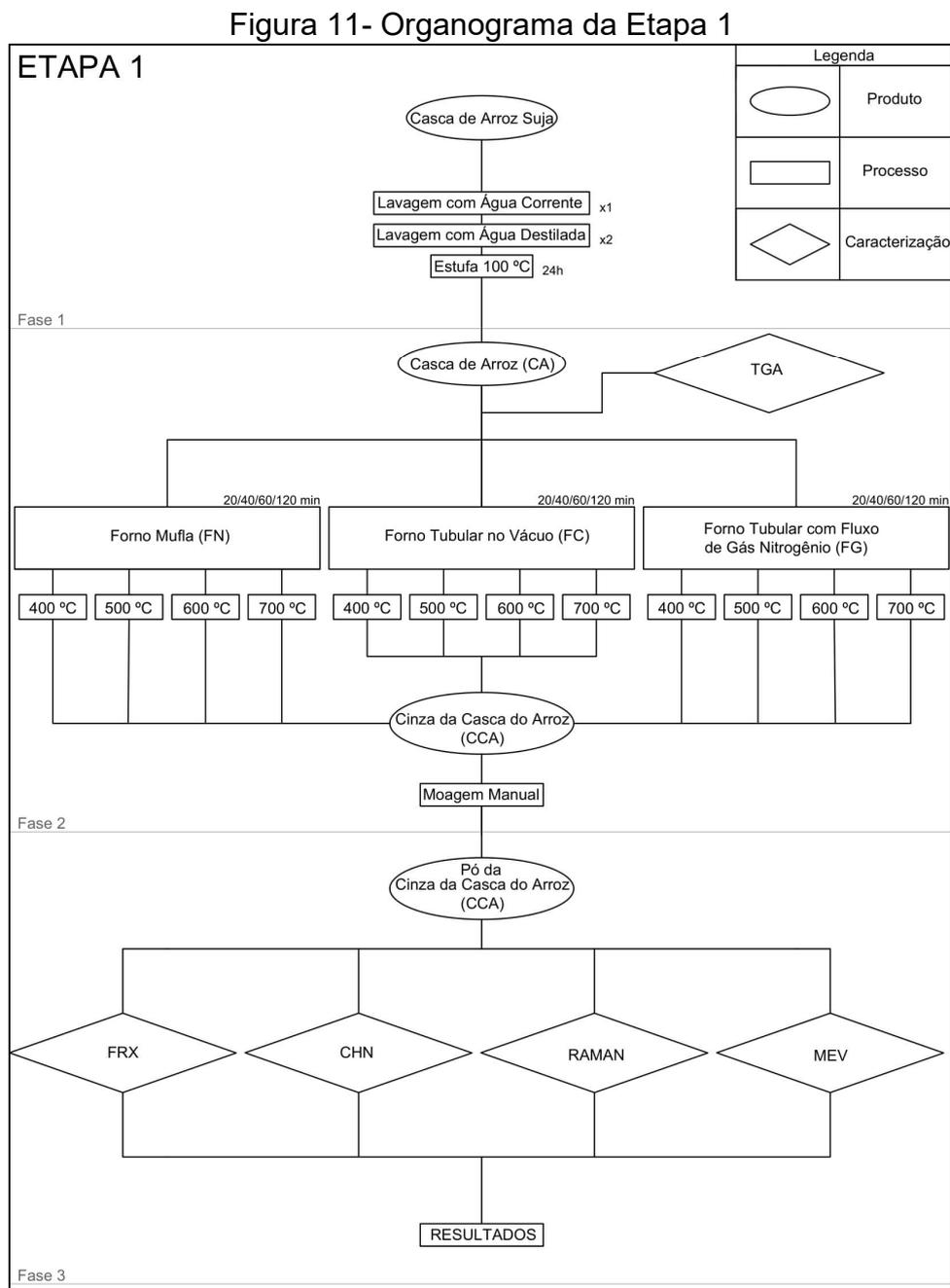
Pesquisas sobre o carbono contido na cinza da casca de arroz indicam que o controle na queima e coloração atribuem diferentes características à cinza. Houston (1972) atribuiu a presença de carbono residual à coloração preta para a cinza da casca do arroz. Gonçalves et al. (2007), afirmou que a temperatura de produção da CCA deve ser controlada, uma vez que o teor de carbono residual depende disso.

A quantidade de carbono foi maior para as cinzas obtidas a temperaturas mais baixas. A cinza produzida a baixas temperaturas (<700 °C), possibilita características como grãos mais grosseiros, com maior teor de carbono residual e baixa cristalinidade. Os grãos mais resistentes favorecem a formação de estruturas porosas. Segundo Bartha (1995), queimas da casca de até 500 °C geram como resíduo uma cinza de coloração preta, sendo rica em carbono fixo e constituída, basicamente, de sílica amorfa. A partir de 750 °C, a cinza torna-se mais clara, devido à oxidação dos carbonos fixos e a sílica mais cristalina. A remoção dos carbonos fixos se dá pela presença do oxigênio no ar (POUEY, 2006).

Uma das utilizações para o carbono contido na casca do arroz, segundo Wang et al. (2011), é a obtenção do negro de carbono, sendo essa uma forma de carbono amorfo que é produzido por combustão incompleta de petróleo ou alguns materiais derivados de plantas e tem uma série de usos industriais. O negro de carbono encontra aplicações em células de combustível, baterias secundárias de íons de lítio, armazenamento de hidrogênio, sensores químicos, dispositivos eletrônicos em nanoescala e supercondensadores.

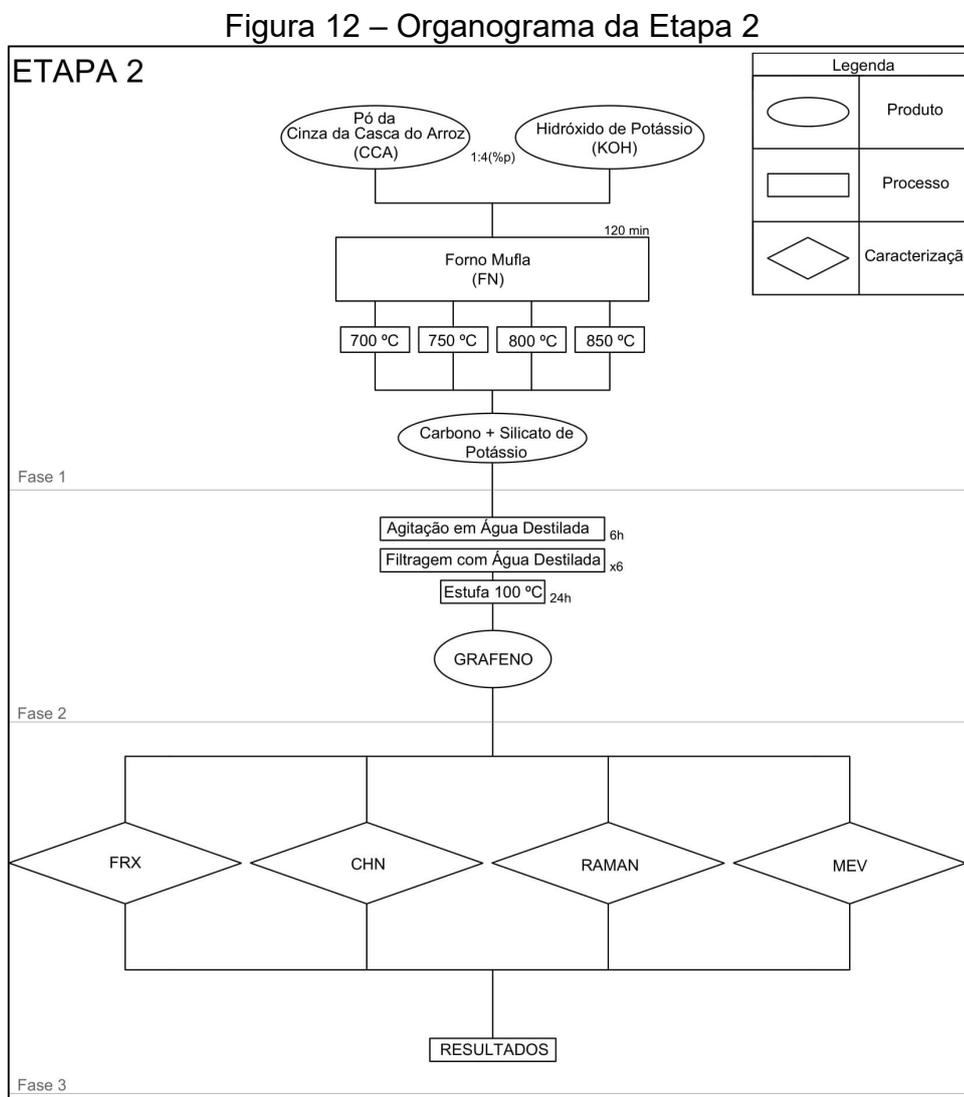
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, os quais foram divididos em duas etapas, ambos fracionados em três fases e ilustradas através de um organograma para cada etapa. A Figura 11 mostra o organograma da etapa 1, no qual corresponde à obtenção da cinza da casca de arroz utilizando três métodos de queima em diferentes temperaturas e tempos.



Fonte: Elaboração própria

A Figura 12 mostra o organograma da etapa 2, a qual corresponde à obtenção e caracterização do grafeno através da CCA obtida na etapa anterior.



Fonte: Elaboração própria

A Tabela 5, ilustra resumidamente a divisão do trabalho nas etapas e fases citadas anteriormente.

Tabela 5 - Subdivisão das fases

ETAPA	FASE	PROCESSO
ETAPA 1	1	Lavagem e seleção da CA
	2	Queima da CA em diferentes temperaturas e tempos em diferentes tipos de fornos
	3	Caracterização da CCA
ETAPA 2	1	Ativação da CCA
	2	Agitação e Filtragem do Grafeno
	3	Caracterização do Grafeno

Fonte: Elaboração própria

3.1 Materiais

3.1.1 Casca de Arroz (CA)

A CA utilizada na pesquisa foi doada pela empresa CERGRAL LTDA, com o plantio localizado na região de Itaqui – Rio Grande do Sul. O material doado foi armazenado em saco de polipropileno, em local seco e arejado, evitando o contato direto com o piso e afastado das paredes. A casca armazenada pode ser vista na Figura 13, e possui tamanho médio de 1 cm.

Figura 13 – Casca de Arroz



Fonte: Elaboração própria

3.1.2 Hidróxido de Potássio (KOH)

O hidróxido de potássio (KOH), é um composto químico também chamado de potassa cáustica ou hidróxido cáustico que é uma base de risco corrosivo classe 8. O produto com teor de pureza $\geq 85,00\%$ na forma de lentilhas, foi fabricado pela empresa NEON COMERCIAL, localizada em Suzano – São Paulo.

3.2 Métodos Experimentais

3.2.1 Etapa 1 – Obtenção da CCA

A primeira etapa do trabalho teve como objetivo a obtenção da CCA como produto final do processo e, para melhor entendimento, a etapa 1 foi subdividida em 3 fases que descrevem todos os processos de lavagem e queima da casca até a moagem e caracterização da cinza.

- Fase 1 – Lavagem e Seleção da CA

Em todo o processo, oriundo do beneficiamento do grão de arroz, o material passa por vários estágios, sendo um dos primeiros a retirada da casca do grão. Ao longo dos estágios de retirada, transporte e armazenamento da casca, inúmeras impurezas como poeira, penas e fezes de aves e palha do arroz acabam misturando-se ao material, fazendo com que a cinza queimada no final do processo apresente outras substâncias não desejadas vindas dessas impurezas já citadas.

A lavagem foi feita em três peneiras com aberturas de 1,19 mm, 0,59 mm e 0,42 mm, respectivamente. Conforme o material era lavado nas peneiras, a casca era lentamente selecionada. Na peneira de abertura de 1,19 mm o material retirado caracterizou-se, em sua maioria, como uma casca não danificada, sendo esta utilizada para o desenvolvimento do trabalho. Para a peneira de abertura 0,59 mm foi retido a casca quebrada e esfarelada; na última peneira, de abertura 0,42mm, foi retido a casca em pó. O farelo da casca quebrada e o pó retidos nas peneiras 0,59mm e 0,42mm, respectivamente, assim que separados da casca, foram descartados.

A casca foi submetida a três ciclos de lavagem, sendo primeiro a lavagem, com água corrente, para remoção de impurezas de maior tamanho e dois ciclos de lavagem com água destilada, que por não conter nenhuma matéria orgânica, traz como resultado uma casca de arroz limpa e brevemente selecionada, pois as peneiras, no processo de lavagem, retiraram grande parte do pó e farelo de casca remanescentes no volume lavado. Na Figura 14, pode ser visto o farelo da casca retido na peneira de 0,59 mm.

Figura 14 - Farelo da casca do arroz



Fonte: Elaboração própria

Com o processo da lavagem concluído, o volume de casca molhada foi acomodado em bandejas metálicas forradas com papel alumínio, que protege a casca da superfície de ferro da bandeja. Por fim, as cascas foram secas em estufa à 100°C durante 24h, para que o material não apresentasse umidade, já que essa poderia atrapalhar na armazenagem, pesagem e queima nas próximas fases do processo.

Com a casca já seca, novamente, foi realizado um processo de seleção manual, retirando todos os materiais com dimensões maiores do que as aberturas das peneiras selecionadas para lavagem da casca. Nesse processo foi retirada em sua maioria pedaços de palha do arroz. A Figura 15 ilustra a matéria retirada do processo de seleção manual de, aproximadamente, 1kg de casca de arroz limpa. Logo após a casca ser limpa e selecionada fora armazenada em sacola plástica, devidamente etiquetada, tomando-se os mesmos cuidados realizados na estocagem do material, mantendo-o em local seco, longe do chão e paredes.

Figura 15 – Palha do Arroz



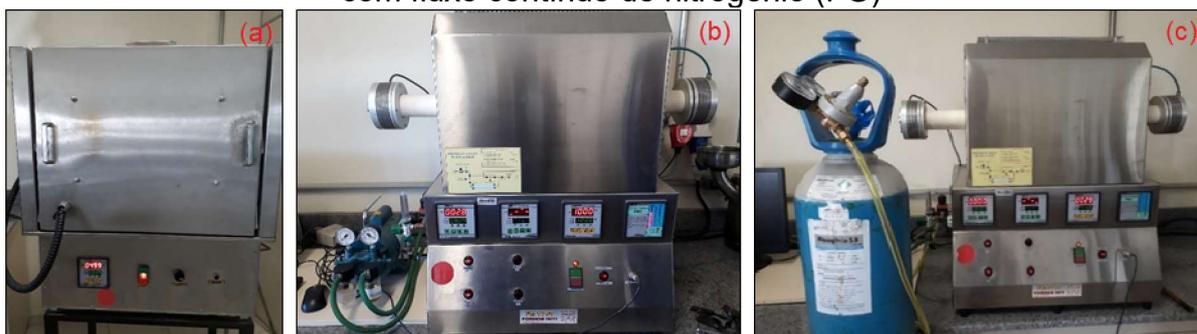
Fonte: Elaboração própria

- Fase 2 – Queima da CA em diferentes temperaturas e tempos.

A composição aproximada da CA, segundo Martin (2015) é tida por: celulose, hemicelulose, lignina, sílica e materiais solúveis, ou seja, uma boa porcentagem da casca de arroz é composta por matéria orgânica. Foi empregada a carbonização da CA através da combustão incompleta do material com o objetivo de transformar os compostos orgânicos presentes na casca em uma cinza com alta porcentagem de carbono.

Para a carbonização foram utilizados dois fornos elétricos com três métodos de queima distintos, que se diferenciam, basicamente, em mudar o meio gasoso ao longo do processo de combustão da CA, com o objetivo de comparar os três métodos de queima e estimar qual proporciona a cinza com o maior teor de carbono. Os fornos utilizados na pesquisa podem ser vistos na Figura 16.

Figura 16 – (a) Forno Mufla (FN); (b) Forno Tubular à vácuo (FC); (c) Forno Tubular com fluxo contínuo de nitrogênio (FG)



Fonte: Elaboração própria

O primeiro método consiste na queima da CA em ambiente não controlado, ou seja, com presença de ar no interior do forno. Foi utilizado o Forno Mufla, da empresa FORNOS INTI, modelo FE1300/7E com capacidade de 7L e temperatura máxima de 1320°C.

Nesse método foi utilizada uma bandeja de ferro envolta por papel alumínio, com a finalidade de proteger e preservar a queima da casca. Foram pesadas aproximadamente 100g de casca de arroz e acomodadas em bandejas de ferro envolta por papel alumínio, com o intuito de realizar uma proteção parcial da casca contra a oxidação decorrente do ar presente no interior do forno mufla. A Figura 17 ilustra o empacotamento da casca no papel alumínio.

Figura 17 - Empacotamento da casca para queima



Fonte: Elaboração própria

O segundo método consiste na queima da CA em ambiente controlado, eliminando o ar presente no interior do forno através de bomba a vácuo. Foi utilizado o forno tubular horizontal, da empresa fornos INTI, modelo FE 1700, temperatura máxima de 1700 °C, com ambiente controlado e bomba de alto vácuo.

Nesse método foi utilizado cadinho de alumina como recipiente para a deposição da casca de arroz, introduzido dentro do forno tubular, devidamente fechado para que a bomba de vácuo fosse acionada, retirando o ar presente dentro do forno para que, posteriormente, fosse realizada a carbonização da casca.

A casca foi pesada em balança de precisão, tendo peso de 10g, aproximadamente, sendo a capacidade máxima de casca de arroz que o recipiente de alumina poderia comportar. A Figura 18 ilustra o cadinho de alumina com a casca.

Figura 18 - Cadinho de alumina com casca



Fonte: Elaboração própria

O terceiro e último método de queima, consiste na queima da CA em ambiente controlado, com fluxo contínuo de gás nitrogênio (N_2). Foi utilizado o forno tubular horizontal, da empresa fornos INTI, modelo FE 1700, temperatura máxima de $1700^{\circ}C$, com válvula reguladora de entrada de gases com capacidade de 15 L/min.

Nesse método também foi utilizado o cadinho de alumina como recipiente para a deposição da casca de arroz, sendo posicionado dentro do forno tubular já devidamente vedado, para que o sistema de fluxo de gás contínuo fosse acionado e injetado 1 L/min de gás nitrogênio na amostra dentro do forno. O processo de queima é acionado depois de alguns minutos com o objetivo de certificar que todo o ar do meio externo fosse retirado e substituído por gás nitrogênio no interior do forno.

O gás nitrogênio é incolor, inodoro, não tóxico e não inflamável, podendo ser considerado um gás inerte, de baixo custo, utilizado como atmosfera protetora para evitar a oxidação no processo de carbonização da casca.

Para os três métodos supracitados a CA foi carbonizada em 4 diferentes temperaturas: 400, 500, 600 e $700^{\circ}C$. O objetivo dessa faixa de queima é estimar a melhor temperatura para a carbonização da casca do arroz na aquisição de uma cinza com alto teor de carbono para obtenção de grafeno. A duração da queima também foi um fator a ser considerado no trabalho, pois ainda que a temperatura se mantivesse constante, o tempo de permanência no forno proporciona a queima de toda a matéria orgânica da casca, caso submetida a um período de tempo muito longo. Com o objetivo de evitar a queima excessiva da matéria orgânica, foram estimados 4 tempos de duração de queima: 20, 40, 60 e 120 minutos, tendo o propósito de determinar o tempo ideal de permanência no forno sem a queima excessiva de matéria orgânica presente na casca do arroz. A Figura 19, ilustra um breve resumo dos três métodos

de queima, juntamente com as 4 faixas de temperatura e 4 faixas de duração de queima, totalizando 48 amostras de cinza de casca de arroz.

Figura 19 - Método de queima, temperatura e tempos de permanência



Fonte: Elaboração própria

A cada etapa final de queima, a cinza era retirada do forno e novamente pesada, com o objetivo de quantificar a massa perdida no processo de carbonização e a influência que o método de queima, temperatura e duração exerceram na massa final da cinza. Para averiguar a perda de massa da casca estudada, foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera inerte de nitrogênio no equipamento da marca TA INSTRUMENTS, modelo SDT 600, localizado no laboratório de biopolímeros e biomateriais da UNIARA, em Araraquara -SP, com o intuito de se verificar a estabilidade térmica das amostras nestas condições de queima.

Após a devida pesagem da cinza, o material foi submetido a moagem manual através de almofariz e pilão, com ciclos de aproximadamente 5 minutos para cada amostra, ilustrado na Figura 20.

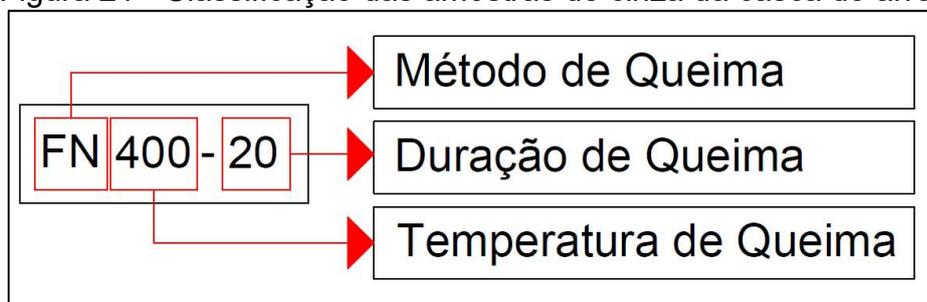
Figura 20 - Moagem Manual da Casca Queimada



Fonte: Elaboração própria

Após moagem, as cinzas foram armazenadas em sacolas plásticas e devidamente etiquetadas conforme método, temperatura e duração, respectivamente. Para os métodos de queima tem-se a seguinte classificação: forno mufla (FN), forno tubular horizontal com bomba a vácuo (FC) e forno tubular horizontal com fluxo de gás nitrogênio (FG). As temperaturas de queima foram de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C, e o tempo de duração da queima, para cada temperatura, variaram entre os tempos de: 20 min, 40 min, 60 min e 120 min. A Figura 21, ilustra um exemplo de classificação referente a amostra de cinza do forno mufla (FN) queimado a uma temperatura de 400°C com o tempo de duração em 20 minutos.

Figura 21 - Classificação das amostras de cinza da casca do arroz



Fonte: Elaboração própria

- Fase 3 – Caracterização da CCA

A terceira e última fase da primeira etapa diz respeito à caracterização CCA, depois de moída e classificada, sendo submetidas à ensaios de espectroscopia de fluorescência de raio X, espectroscopia Raman, análise elementar CHN e microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de realizar a caracterização química e morfológica do material carbonizado em forma de cinza.

A Figura 22 mostra o espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado, da marca BRUKER, modelo Turbo SD, localizado no laboratório de Lavra, Planejamento e Tratamento de Minérios – LATRAM, localizado na Universidade Federal do Pampa, campus Caçapava do Sul.

A FRX é uma técnica elementar não destrutiva capaz de realizar a análise e as determinações quantitativa e qualitativa da concentração de elementos em uma ampla variedade de tipos de amostras. Basicamente, essa análise é baseada em princípios físicos da fluorescência de raio X, de que os elementos químicos emitem radiações

características quando submetidos a uma excitação adequada (NASCIMENTO-DIAS et al., 2017).

A amostra é excitada através de um feixe primário de raios X, a partir daí, os elementos presentes na amostra absorverão os fótons de raios X, decaindo e emitindo uma fluorescência característica. Sendo assim, a fluorescência emitida pela amostra, chamada de feixe secundário, é detectada e “classificada” de acordo com sua energia. Desse modo, o sistema de aquisição de dados transforma os pulsos elétricos provenientes da detecção dessa etapa em um espectro de fluorescência formando um gráfico de intensidade por energia. Assim, através do espectro de fluorescência é possível ter informações da concentração dos elementos pertencentes na amostra, o mapeamento químico, entre outras informações (NASCIMENTO-DIAS et al., 2017).

Por fim, Nascimento-Dias et al (2017), complementa que é importante frisar que este método geralmente é aplicado para determinação de elementos com número atômico ≥ 11 (Na) e que a penetração dos raios X de fluorescência na matéria é baixa, devido ao elemento fluorescente e da matriz serem da ordem de microns. Por isso, as informações que nos são passadas provêm das camadas mais superficiais do material estudado.

Figura 22 - Espectrômetro de fluorescência de raio X



Fonte: Elaboração própria

Visto que o equipamento de fluorescência de raios X utilizado na pesquisa não dispõem da possibilidade de quantificar elementos com número atômico menores que 11 (incluído o carbono), foi utilizada a análise elementar CHN.

A Figura 23 mostra o analisador elementar CHN utilizado, da marca PERKINELMER, série II, propriedade do laboratório de análise elementar, do instituto de química, localizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

A técnica de análise elementar CHN permite quantificar o carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes em matrizes orgânicas em diversos tipos de amostras, incluindo amostras sólidas, líquidas, voláteis e viscosas (THOMPSON, 2008).

Segundo Thompson (2008), a metodologia consiste na combustão completa da amostra de massa conhecida do material orgânico a temperaturas de 900 a 1200 °C na presença de oxigênio em excesso, onde o carbono é convertido em dióxido de carbono, o hidrogênio em água e o nitrogênio para nitrogênio gasoso/ óxidos de nitrogênio.

Figura 23 – Analisador Elementar CHN



Fonte: Elaboração própria

O espectrômetro Raman, utilizado para a pesquisa, ilustrado na Figura 24, é da marca HORIBA, modelo XplorRA PLUS, localizado na Universidade Federal do Pampa, Campus Alegrete.

A espectroscopia Raman, já descrita anteriormente, trata-se de uma técnica não destrutiva que usa uma fonte monocromática de luz que ao atingir um objeto é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia, chamado espalhamento elástico ou de energia diferente da incidente, chamado de espalhamento inelástico, do qual é possível obter informações importantes sobre a estrutura e composição química do objeto a partir dessa diferença de energia.

A aplicação da técnica para avaliar a CCA tem o objetivo de identificar o carbono amorfo analisando os picos D e G característicos de materiais carbonosos, identificando a desordem das amostras pela relação I_D/I_G , tamanho de cristalito (L_a) e largura a meia altura (FWHM).

Figura 24 - Espectrômetro Raman



Fonte: Elaboração própria

Por fim, para visualização da morfologia da casca de arroz queimada foi aplicada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Figura 25 ilustra o microscópio eletrônico de varredura utilizado, modelo EVO|MA10 da marca ZEISS, propriedade do laboratório de microscopia eletrônica, localizado na Universidade Federal do Pampa, Campus Alegrete.

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar uma superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal fazendo uma varredura perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Através de um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície. O sinal de imagem resulta da interação do feixe com a superfície da amostra. A maioria dos instrumentos usam como fonte elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando em uma escala de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão produzida entre o filamento e o ânodo, onde é focalizado sobre uma amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. Essa interação do feixe com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidas em sinal de vídeo (DEDAVID et al, 2007).

Figura 25 – Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: Elaboração própria

3.2.2 Etapa 2 – Obtenção do Grafeno

A segunda etapa do trabalho visa a obtenção de grafeno através da CCA com a utilização de hidróxido de potássio (KOH) como agente de ativação. A CCA selecionada para obtenção do nanomaterial foi a que apresentou maior quantidade de carbono em sua composição, tendo em vista o método de queima, temperatura e tempo de permanência.

Esta etapa foi subdividida em 3 fases que descrevem os processos de requeima da mistura CCA+KOH, agitação, filtragem e, por fim, caracterização do material por espectroscopia de fluorescência de raios X, espectroscopia Raman, e MEV.

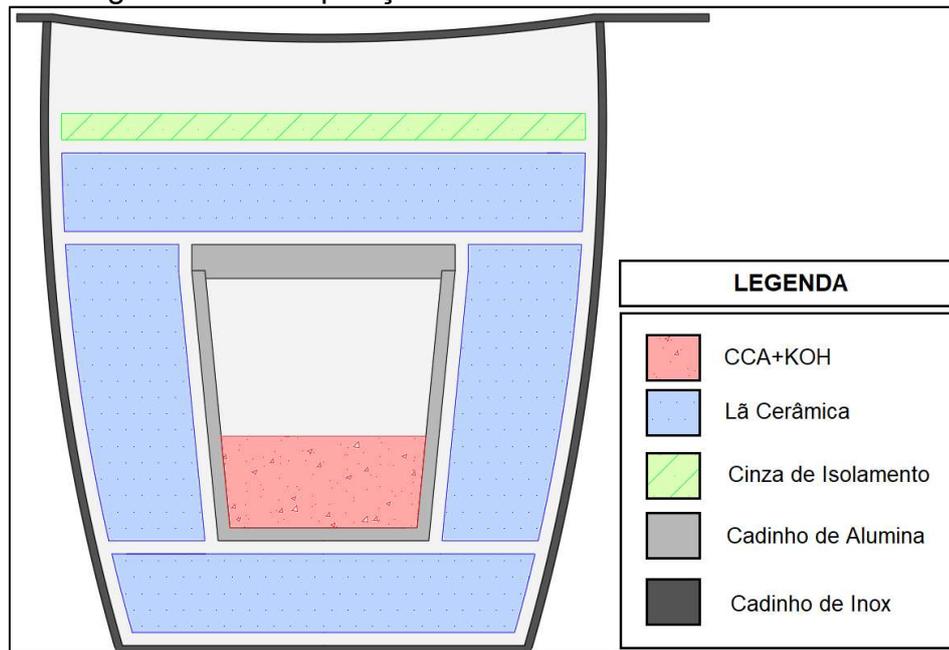
Para a realização da primeira fase foi feita a requeima da cinza da casca de arroz no interior do forno mufla, onde a cinza que apresentou as características desejadas foi misturada com KOH em uma relação de 1:4 em peso. O KOH foi utilizado como reagente para a realização da ativação química com a CCA devido à sua menor temperatura de ativação, maiores rendimentos, forte ataque químico para a remoção do carbono amorfo e da sílica presente, como já mencionado.

- Fase 1 – Ativação da CCA

Tendo em vista o método supracitado, foi preparada a mistura dos materiais (CCA+KOH) na proporção de 1:4 em peso, de CCA:KOH, utilizando um método de mistura manual que consiste na quebra das lentilhas de hidróxido de potássio dentro de um saco plástico para evitar que o KOH absorva a umidade do ar. Logo após a quebra das lentilhas, a CCA é introduzido dentro do saco plástico e misturado até o composto CCA+KOH apresentar uma aparência homogênea de cor.

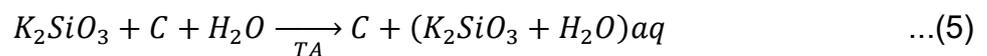
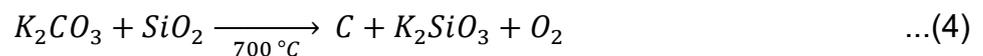
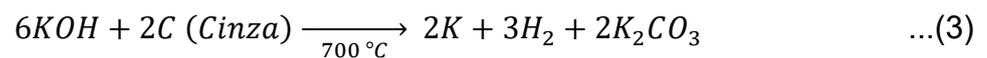
O composto foi armazenado em recipiente de alumina e tampado, envolto por lã cerâmica e colocado em outro recipiente maior de aço inox com tampa. Com o intuito de auxiliar no isolamento foi colocado uma fina camada de cinza antes de tampar, com o objetivo de evitar a entrada de oxigênio no sistema. A Figura 26 ilustra de forma detalhada a composição de cadinhos no sistema isolado para obtenção de grafeno

Figura 26 – Composição de cadinhos do sistema isolado



Fonte: Elaboração própria

O sistema foi levado ao forno mufla na faixa das temperaturas de 700, 750, 800 e 850°C com duração de queima de 2h, período necessário de permanência da amostra no interior do forno para a ativação química do composto. Lillo-Ródenas et al. (2002) e Sankar et al. (2017) sugerem as etapas do processo químico para a síntese do material no recozimento em alta temperatura:



A reação química sugerida por Sankar et al. (2017) consiste em três processos: o primeiro, descrito em (3), a mistura do carbono da cinza (C) com o hidróxido de potássio (KOH), resulta em potássio (K), hidrogênio (H₂) e carbonato de potássio (K₂CO₃) através de uma reação irreversível à temperatura de 700 °C. No segundo, descrito em (4), o carbonato de potássio (K₂CO₃) reage com a sílica (SiO₂) presente na cinza da CCA à temperatura de 700 °C, trazendo como resultado carbono (C), silicato de potássio (K₂SiO₃) e oxigênio (O₂). No último processo, descrito em (5), é misturado água destilada (H₂O) no composto de carbono (C) e silicato de potássio

(K_2SiO_3), em temperatura ambiente, onde é formada uma solução ($K_2SiO_3 + H_2O$), que posteriormente será filtrada.

Ao decorrer das 2 horas de ativação, o forno mufla é desligado para que o cadinho possa esfriar normalmente por 24h. Já em temperatura ambiente a composição de cadinhos com lã cerâmica é desfeita, como ilustrado na Figura 27. Ao abrir o cadinho de alumina, o composto de carbono e silicato de potássio ($C + K_2SiO_3$) já pode ser observado, de coloração escura com pequenos pontos brancos e consistência sólida, como listrado na Figura 28.

Figura 27 – Composição de cadinhos desmontada após ativação



Fonte: Elaboração própria

Figura 28 – Carbono e silicato de potássio ($C + K_2SiO_3$) em cadinho de alumina



Fonte: Elaboração própria

- Fase 2 – Filtragem e Secagem do Grafeno

Foi colocado água destilada dentro do cadinho de alumina para que o composto de carbonato e silicato de potássio ($C + K_2SiO_3$) possa ser transferido do cadinho para o um becker de vidro com 100 ml de água destilada, em temperatura ambiente, sobre um agitador magnético durante 6h onde será formada uma solução ($K_2SiO_3 + H_2O$), já descrita na equação 5.

No processo de filtragem, foi utilizado a técnica de filtragem a vácuo, utilizando um filtro de papel no funil para a retenção do carbono presente na composição. A amostra foi submetida a 6 ciclos de filtragem utilizando uma pisseta de 500 ml de água destilada para cada ciclo, totalizando 3 litros para todo o processo. O equipamento utilizado para a filtragem a vácuo pode ser visto na Figura 29. O filtro de papel com o carbono foi retirado do funil cuidadosamente e colocado para secar em estufa durante 24h à 100 °C.

Figura 29 – Filtragem a vácuo



Fonte: Elaboração própria

- Fase 3 – Caracterização do Grafeno

Na terceira fase da segunda etapa realizam-se os mesmos ensaios de caracterização utilizados na fase 3 da etapa 1, com o objetivo de caracterizar o grafeno obtido através de cinza da casca do arroz e analisar mudanças químicas e físicas da amostra ao longo do processo de queima e ativação com KOH.

Sendo assim, a caracterização das amostras foi feita através de fluorescência de raio X para apresentar as porcentagens dos elementos químicos presentes na amostra após ativação e filtragem. O objetivo de analisar se a porcentagem de sílica foi reduzida no processo, para complementar os resultados obtidos também foi realizada a técnica de análise elementar (CHN) para a determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio do material.

Para determinar a presença de grafeno, as amostras foram submetidas a espectroscopia Raman, com o escopo de avaliar se os picos característicos de grafeno para as bandas D, G e 2D estariam presentes. Para avaliar a qualidade do grafeno também foi quantificada a relação I_{2D}/I_G , para estimar a desordem foi estudada a relação I_D/I_G , tamanho de cristalito (L_a), cálculo entre defeitos (L_D) e largura a meia altura (FWHM-D). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para obtenção de imagens das amostras pós ativação com KOH, juntamente com a imagem do grafeno obtido através da cinza da casca do arroz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, primeiramente, serão apresentados os resultados referentes à análise das propriedades físicas e químicas da casca do arroz carbonizada para a obtenção de uma cinza com alto teor de carbono. Posteriormente, será apresentada uma análise das propriedades físicas e químicas do grafeno obtido a partir da cinza da casca do arroz.

4.1 Obtenção e Caracterização da Cinza da Casca do Arroz (CCA)

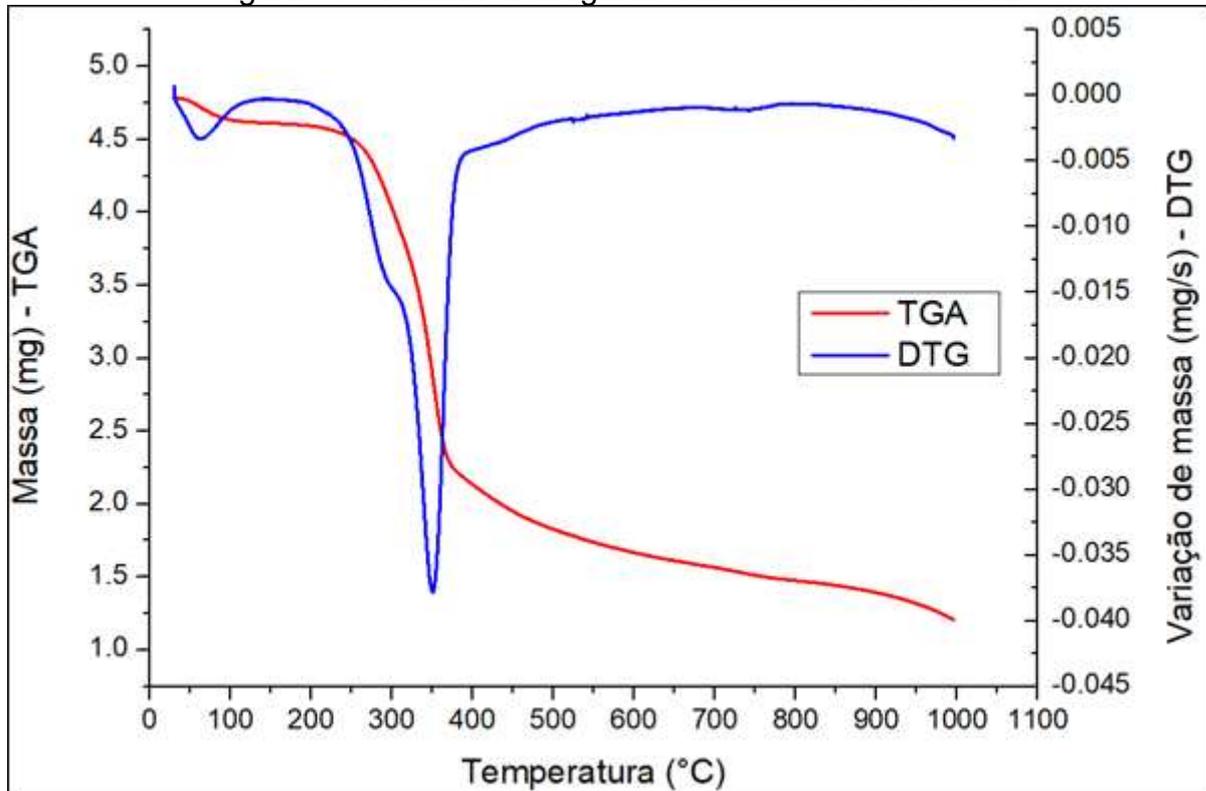
Os resultados referentes ao estudo da CCA foram divididos em três partes. Na primeira parte apresenta-se um estudo da perda de massa do material para cada um dos três diferentes métodos de queima (forno mufla (FN), forno tubular horizontal a vácuo (FC) e forno tubular horizontal com fluxo contínuo de gás nitrogênio (FN)) usando a técnica de análise termogravimétrica (TGA). Na segunda parte apresenta-se uma comparação das porcentagens dos elementos químicos, com número atômico maior que 12, presentes na casca e cinza para os três métodos de queima estudados através do uso da técnica de FRX. Através desta técnica foi feita uma estimativa da quantidade de carbono, para que os melhores resultados pudessem ser analisados através da técnica de análise elementar CHN, a qual permitiu quantificar as porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N₂). Na terceira parte apresenta-se os resultados obtidos através do uso da espectroscopia Raman. Esta técnica permitiu analisar a largura das bandas D e G, as quais são características de materiais carbonosos.

4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA) e Perda de massa

A casca foi submetida à análise TGA, a qual é usada para traçar a perda de peso devido a fenômenos químicos e físicos que ocorrem na amostra enquanto são submetidos a altas temperaturas na atmosfera escolhida. Esta técnica apresenta um sistema ideal para estudar propriedades térmicas de materiais carbonados. A composição química, a taxa de aquecimento, a atmosfera ambiente, a temperatura e as substâncias inorgânicas são os principais fatores que afetam o comportamento

térmico da biomassa (MANSARAY e GHALY, 1998). A Figura 30 são apresentadas as curvas de TGA e DTG.

Figura 30 – Análise termogravimétrica da casca de arroz



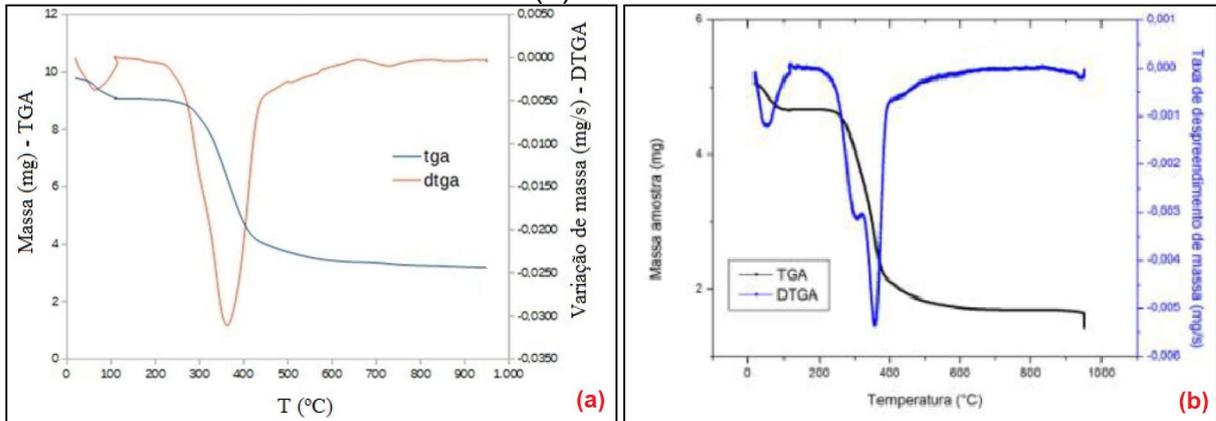
Fonte: Elaboração própria

Toda curva de TGA deve ser analisada com auxílio da curva de variação de massa (DTG). Uma curva de DTG permite identificar em quantas etapas ocorre uma decomposição térmica ou uma degradação termo oxidativa. Observa-se dois picos na curva DTG na Figura 30: o primeiro ocorre, aproximadamente, aos 100 °C, que corresponde à eliminação da umidade do material; o segundo pico ocorre, aproximadamente, aos 350 °C, sendo atribuído à queima de lignina presente na casa.

Trabalhos semelhantes de Marchesini et al. (2016) e Coral et al. (2016), também utilizando casca de arroz em gás nitrogênio, relataram picos parecidos na curva DTG. Garcia et al. (2009) encontraram comportamento semelhante na curva termogravimétrica (TGA) de lignina comercial, sendo que a maior decomposição da lignina comercial ocorreu entre 300 °C e 400 °C, onde as perdas de massa em temperaturas menores do que 300 °C estão relacionadas com a decomposição das

hemiceluloses. A Figura 31 ilustra as curvas TGA e DTG obtidas por Marchesini et al (2016) e Coral et al. (2016).

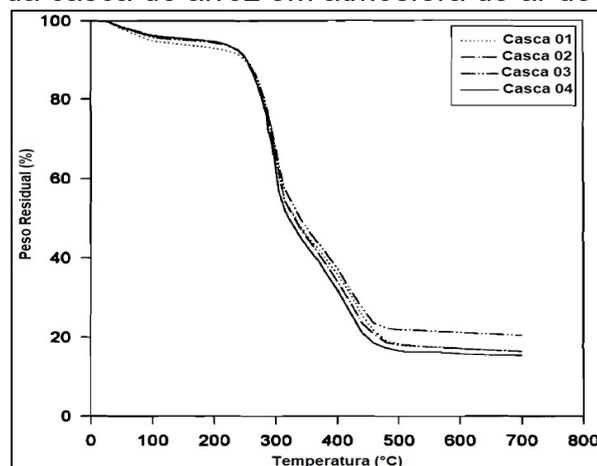
Figura 31 – TGA da casca de arroz em atmosfera de nitrogênio de (a) Marchesini et al. (b) Coral et al.



Fonte: Adaptado MARCHESINI et al., 2016 e CORAL et al., 2016.

O estudo de Mansaray e Ghaly (1998) feito a partir da queima de CA em atmosfera de ar, relatou diferentes resultados, nas quais uma ligeira mudança na inclinação de todas as curvas de TGA foi observada em torno de 300-330 °C, indicando o início de uma segunda zona de reação. Esta zona terminou em torno de 470-500 °C e foi referida como a zona passiva. As mudanças nesta zona (300-500 °C) são atribuídas à oxidação do carvão residual. Uma lenta perda adicional de peso ocorreu até 700 °C, após essa temperatura não houve essencialmente perda de peso adicional. As zonas ativas e passivas do estudo de Mansaray e Ghaly (1998) podem ser vistas na Figura 32.

Figura 32 – TGA da casca de arroz em atmosfera de ar de Mansaray e Ghaly

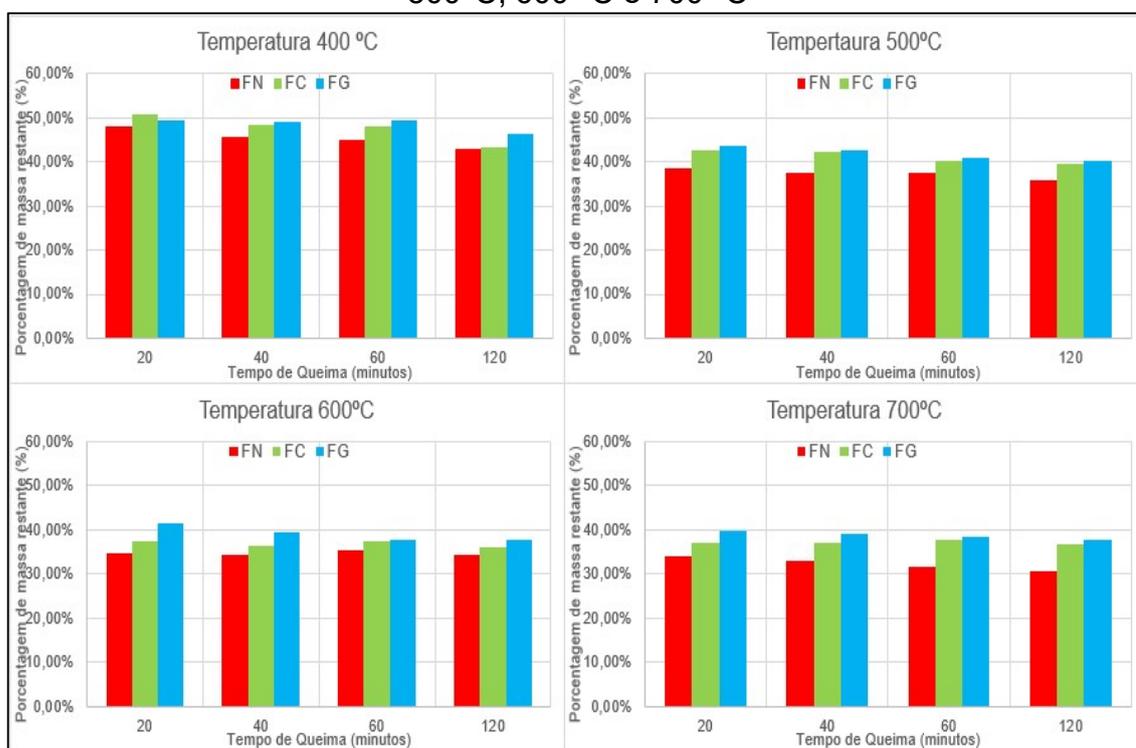


Fonte: Adaptado Mansaray e Ghaly, 1998.

Para o estudo da perda de massa da casca de arroz no processo de queima, o material foi pesado antes e após a carbonização, para as 48 amostras submetidas aos diferentes métodos de queima, temperatura e tempo de permanência, mencionados anteriormente.

Os dados brutos de pesagem da casca e posteriormente da casca queimada são apresentados na Figura 33 onde pode ser vista a comparação da porcentagem de massa restante.

Figura 33 – Porcentagem de massa restante de CA para as temperaturas de 400°C, 500°C, 600 °C e 700 °C



Fonte: Elaboração própria

Como pode ser observado na Figura 33, o forno tubular horizontal com fluxo contínuo de gás nitrogênio (FG) apresentou maiores porcentagens de material em todas as temperaturas e tempos estipulados, com exceção da temperatura inicial de 400°C para o tempo de queima de 20 minutos, a diferença de valores é justificável, pois a CA não apresentou queima completa e uniforme no interior do forno, como pôde ser visto na Figura 28, não sendo possível aferir com precisão os pesos após a queima para a temperatura e tempo estipulados.

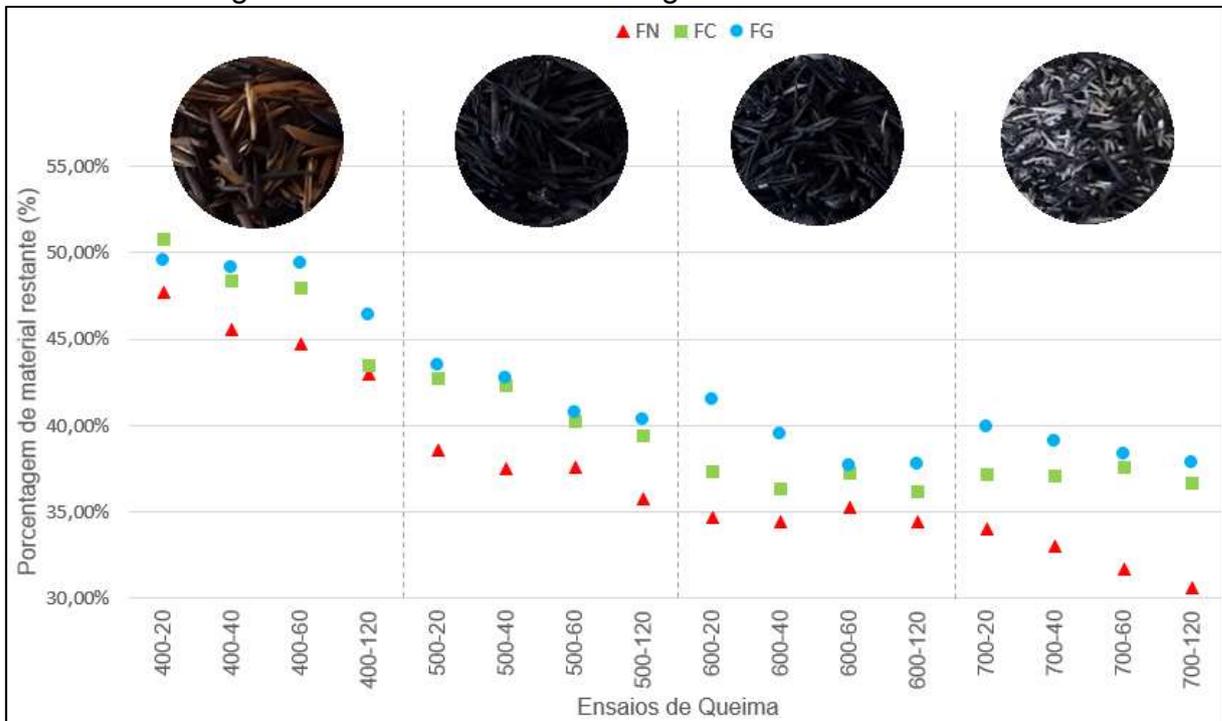
Figura 34 – Queima não uniforme da casca



Fonte: Elaboração própria

A perda de massa aumenta à medida que aumenta a temperatura para os três métodos de queima ensaiados, como pode ser observado na curva TGA nas faixas de 400 °C a 700 °C, já vista na Figura 30, onde pode ser constatado uma perda linear de massa com o aumento da temperatura. O método de queima realizado no forno mufla (FN), apresentou piores resultados em relação a perda de massa, queimando mais material do que os demais métodos ao longo de todos os ensaios, como pode ser visto na Figura 35.

Figura 35 – Gráfico da Porcentagem de material restante



Fonte: Elaboração própria

O motivo de maior perda de massa se justifica pois, ao contrário dos demais métodos, a queima no forno mufla é feita com a presença de oxigênio no interior do mesmo que, por sua vez, faz com que haja maior oxidação da casca.

Também pode ser observado a diferença da curva TGA quando existe mudança na atmosfera da queima. Como constato por Mansaray e Ghaly (1998), para a TGA da casca queimada à 400 °C em atmosfera de ar, Figura 32, ainda não houve o término da segunda zona de reação, fazendo com que a queima do material contido na casca ainda não estivesse completa. Já para a TGA queimada em atmosfera controlada, Figura 31, em 400°C já ocorreu o término da segunda zona de reação.

Pouey (2006) relata que, cerca de 20% da casca queimada vira cinza, porém, em temperaturas de 400 a 700 °C a porcentagem variou de 30,63% até 50,72%, ainda assim, os dados apontam para menores porcentagens (em massa) conforme o aumento da temperatura, sendo o aumento da porcentagem de sílica, um dos fatores mais significantes do processo de queima com temperaturas acima de 700 °C.

Ainda no gráfico de porcentagem de material restante, ilustrado na Figura 35, pode-se observar na curva do forno mufla (FN), na temperatura de 700°C houve uma queda considerável de massa em relação aos demais métodos de queima, indicando que a partir dessa temperatura há uma queima excessiva de matéria orgânica, como já descrito por Pouey (2006).

A Figura 36, ilustra o ensaio no forno mufla à 700°C com permanência de 60 minutos (FN700-60), onde é observado a presença de áreas brancas características da queima excessiva de matéria orgânica no material.

Figura 36 – Presença de manchas brancas na CCA



Fonte: Elaboração própria

A coloração da cinza da casca de arroz é um indicador importante na quantidade de matéria orgânica ainda presente após a carbonização do material, segundo Xu et al. (2012), Pouey (2006) e Krishnarao et al. (2001), a coloração preta indica a presença de carbono e é obtida em temperaturas não muito elevadas (<700 °C). Com o aumento da temperatura, a casca de arroz começa a apresentar coloração mais esbranquiçada, indicando a queima da matéria orgânica e a presença de sílica, assim como relata Cordeiro, (2009). A Figura 37 apresenta a mudança na coloração casca do arroz, com permanência de 40 minutos, conforme a variação das temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C em forno mufla.

Figura 37 – Mudança na coloração e forma da CCA



Fonte: Elaboração própria

Para temperaturas de 400 °C com baixos períodos de queima a casca apresenta uma coloração marrom sem perdas significativas em seu volume. Nas temperaturas de 500 °C com mesmo tempo de permanência a casca já apresentava uma coloração negra com perdas ainda não muito significativas em seu volume. Em temperaturas de 600 °C houve a perda significativa de volume da casca, com coloração negra tendo apresentado a aparições de algumas cascas de coloração esbranquiçada. Em 700 °C a amostra já apresentava quantidade significativa de casca na cor branca, a perda de volume se manteve igual a faixa de queima da temperatura anterior, porém a casca apresentou perda na resiliência, esfarelando-se mais facilmente quando submetida a estresse mecânico.

4.1.2 Fluorescência de Raio X e Análise Elementar CHN

O espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) proporcionou a identificação dos elementos químicos presentes na CCA, porém devido às limitações do aparelho não foi possível distinguir elementos com número atômico $Z < 12$, portanto elementos como carbono, hidrogênio e nitrogênio não podem ser mensurados utilizando essa técnica, para isso foi aplicada a análise elementar CHN.

Os elementos químicos detectados pelo equipamento de FRX nas amostras da cinza da casca do arroz estão listados na Tabela 6, totalizando 16 picos distintos detectados do ensaio, dos quais podem ser descartados 6 elementos que foram interpretados por ruídos devido às interferências externas e, por fim, mais 2 elementos desconsiderados, ródio (Rh) e cádmio (Cd), sendo atribuídos como erros de associação na leitura do aparelho.

Tabela 6 – Elementos químicos detectados pelo FRX na CCA

Elemento		Elemento	
Nome	Fórmula	Nome	Fórmula
Óxido de Magnésio	MgO	Óxido de Manganês	MnO
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₂
Óxido de Silício	SiO ₂	Zinco*	Zn
Óxido de Fósforo	P ₂ O ₅	Rubídio*	Rb
Enxofre*	S	Estrôncio*	Sr
Cloro*	Cl	Zircônio*	Zr
Óxido de Potássio	K ₂ O	Ródio**	Rh
Óxido de Cálcio	CaO	Cádmio**	Cd

* Ruídos externos

** Provável erro de associação do equipamento

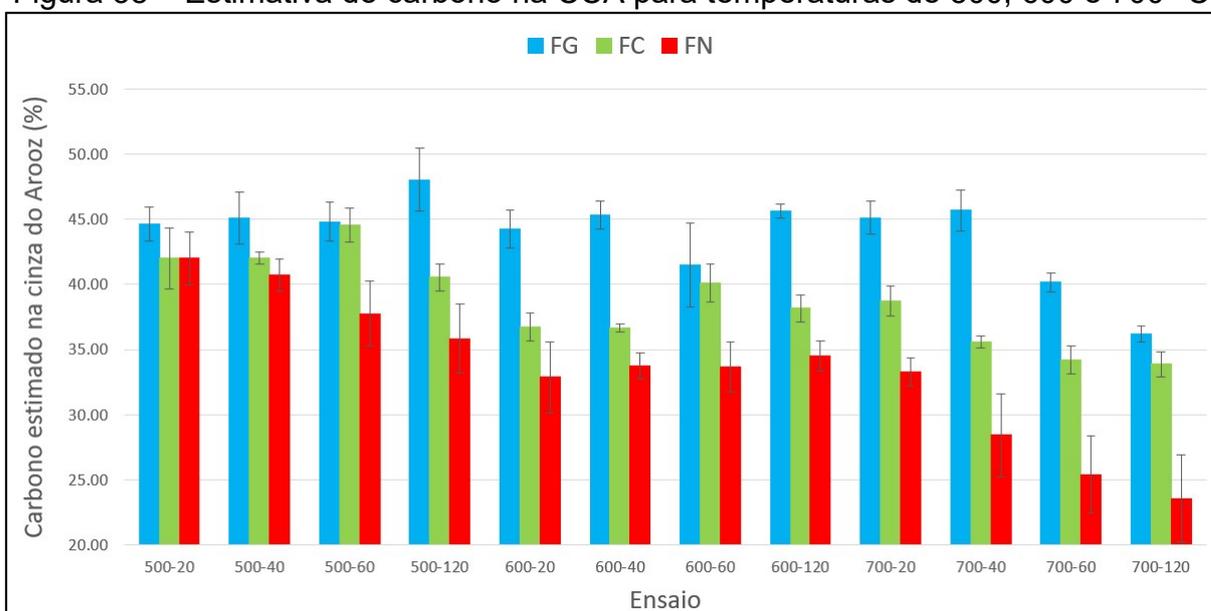
Fonte: Elaboração própria

As maiores composições químicas presentes nas amostras de CCA, entre as oito detectadas, foram: óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de magnésio, respectivamente, para os três métodos de queima utilizados, Azizi e Yousefpour (2010) e Ramezani pour (2009) relataram a presença desses mesmos compostos em seus trabalhos, porém com porcentagens diferentes.

Visto a limitação na identificação dos elementos com relação à quantificação da porcentagem de carbono nas amostras, foi considerado a diferença do somatório das porcentagens dos elementos detectados pelo equipamento para que se tenha uma estimativa da relação de carbono presente em cada amostra. Para essa

aproximação deve ser considerado que no resultado estariam contidos elementos com número atômico $Z < 12$ como: hidrogênio, nitrogênio, entre outros, que também não foram aferidos na detecção do equipamento. A Figura 38 mostra o comportamento das amostras nos três métodos de queima utilizado em relação às temperaturas e aos tempos estudados para a estimativa de carbono, entre outros, na composição das amostras. A série de queima relacionadas a temperatura de 400°C foi desconsiderada nas análises, visto que nessa faixa de temperatura a casca apresentou queima não homogênea, fazendo com que a caracterização do material através da técnica aplicada fosse imprecisa.

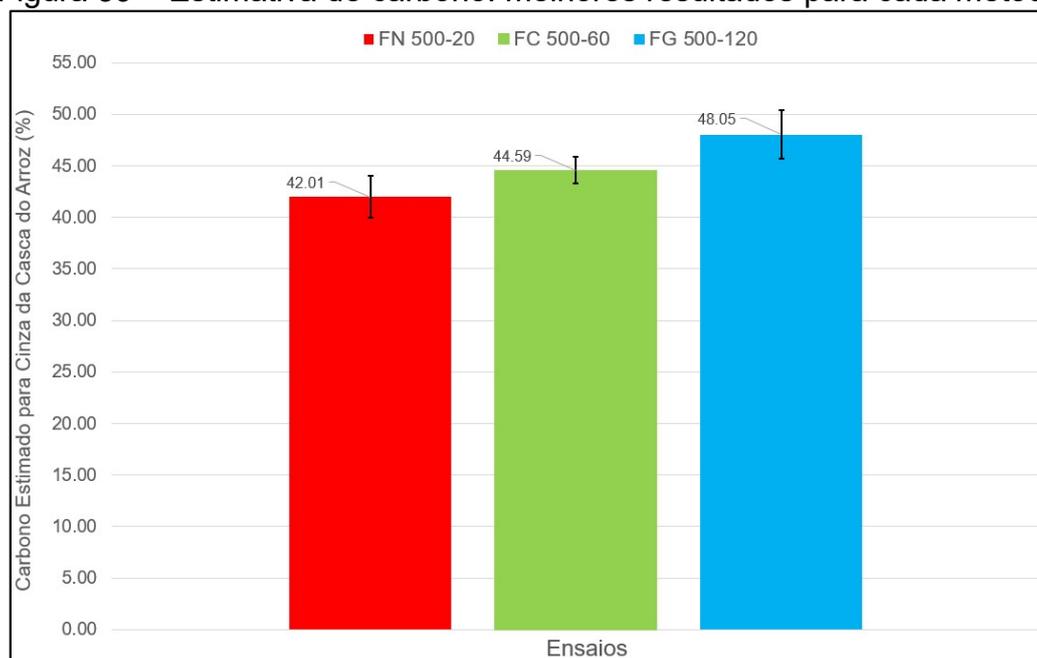
Figura 38 – Estimativa de carbono na CCA para temperaturas de 500, 600 e 700 °C



Fonte: Elaboração própria

O método que apresentou maior porcentagem de carbono foi a queima através do forno tubular com fluxo de nitrogênio contínuo (FG) na faixa de temperatura de 500 °C no tempo de 120 minutos, cerca de $48,05 \pm 2,39\%$ de carbono estimado. Para o método de queima controlada à vácuo (FC), obteve-se bons resultados na faixa de temperatura de 500 °C no tempo de 60 minutos com porcentagens de carbono de $44,59 \pm 1,31\%$. O método de queima em Mufla obteve melhores resultados em 500 °C com tempo de queima 20 minutos, menor temperatura e tempo considerados nesse estudo, $42,01 \pm 2,03\%$. A Figura 39 ilustra as porcentagens para os melhores resultados de cada método.

Figura 39 – Estimativa de carbono: melhores resultados para cada método



Fonte: Elaboração própria

A Tabela 7 apresenta as médias das composições química obtidas por FRX dos melhores resultados das amostras de CCA e a composição química da CA moída.

Tabela 7 – Fluorescência de raio X de CA e CCA

Nome	Componente (% em massa)	CA	CCA		
			FN 500-20	FC500-60	FG500-120
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	3,45	1,45	3,45	0,93
Óxido de Cálcio	CaO	0,35	0,72	0,79	0,67
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₂	1,33	0,04	0,03	0,03
Óxido de Fósforo	P ₂ O ₅	0,07	0,13	0,14	0,08
Óxido de Magnésio	MgO	1,23	1,13	1,40	1,90
Óxido de Manganês	MnO	0,09	0,30	0,28	0,22
Óxido de Potássio	K ₂ O	0,58	1,05	1,07	0,81
Óxido de Silício	SiO ₂	26,5	51,1	48,9	43,4

Fonte: Elaboração própria

Pode ser observado na Tabela 7 que sílica (SiO₂) foi o composto químico com maiores porcentagens em relação aos demais detectados pelo ensaio, sofrendo um acréscimo em sua porcentagem quando o material se torna cinza (CCA), pois as porcentagens de carbono diminuem conforme o aumento da temperatura e tempo de queima. A sílica possui elevada resistência térmica, com ponto de fusão em 1700 °C,

fazendo com que não diminua a porcentagem desse componente para as temperaturas estudadas.

Os três melhores resultados de cada método, mencionados acima, foram submetidos a análise elementar CHN para obtenção da porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos na cinza. A técnica CHN foi utilizada como forma de complementar técnica de FRX utilizada anteriormente para quantificar as porcentagens dos elementos contidos na cinza. A Tabela 8 apresenta a média de 3 medidas das porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) aferido por análise elementar CHN, dos valores encontrados na CCA dos melhores resultados de estimativa de carbono encontrada da técnica de FRX.

Tabela 8 – Análise Elementar CHN da CCA

Nome	Componente (% em massa)	CCA		
		FN 500-20	FC500-60	FG500-120
Carbono	C	42,335±0,36	41,615±0,23	43,130±0,25
Hidrogênio	H	1,955±0,03	1,745±0,01	1,950±0,10
Nitrogênio	N	0,405±0,01	0,365±0,03	0,415±0,03

Fonte: Elaboração própria

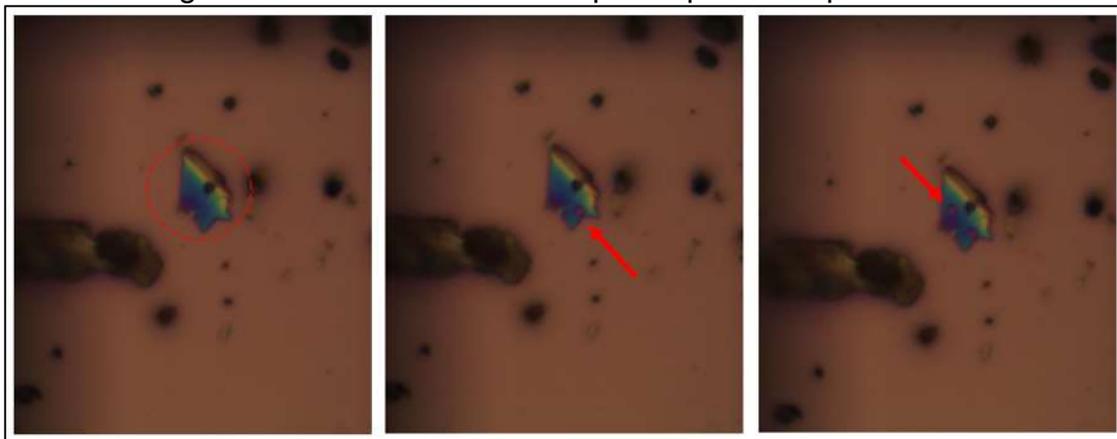
Deve-se ressaltar, que a estimativa de carbono utilizando a técnica de FRX, mostrada na Figura 39, não obteve os mesmo valores quando comparado a análise elementar CHN, mostrada na Tabela 8. A discrepância de valores entre as duas técnicas pode ser atribuída ao equipamento de FRX utilizado, sendo um modelo portátil, leva em consideração ruídos externos e possíveis erros de detecção.

Nascimento-Dias et al. (2017) afirma que a instrumentação FRX pode ser dividida basicamente em: espectrômetros de laboratório e espectrômetros portáteis. Os modelos laboratoriais possuem a vantagem de possuírem alta sensibilidade, em que os limites típicos giram em torno de 10mg/kg. Todavia, devido as grandes dimensões que os instrumentos laboratoriais de FRX possuem, acabam restringindo e exigindo certa homogeneidade da amostra e uma determinada geometria padrão. Os modelos portáteis possuem uma resolução e sensibilidade menor que os modelos de laboratório onde certos limites em relação à qualidade final das análises que processa, uma vez que os limites de sensibilidade de detecção são de 10 a 100 vezes mais baixas em relação aos sistemas fixos, porém, conseguem realizar as tarefas que os modelos de laboratório não conseguem concretizar.

4.1.3 Espectroscopia Raman

Com a finalidade de analisar a qualidade da CCA (analisando a largura das bandas D e G) obtida através dos 3 métodos de queima nas faixas de temperaturas e tempos estipulados, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman nas 48 amostras obtidas e usadas neste trabalho. Primeiramente a CCA com diferentes números de camadas foi colocada sobre substratos de SiO_2 usando o método de clivagem micromecânica, tal como mostra a Figura 40. Com a finalidade de atestar a veracidade dos dados coletados, em cada amostra foi realizada, em média, 15 espectros Raman em pontos distintos da amostra tal como mostrado pelas setas na Figura 40. Todas amostras apresentaram a presença das bancas D e G, características de materiais carbonosos.

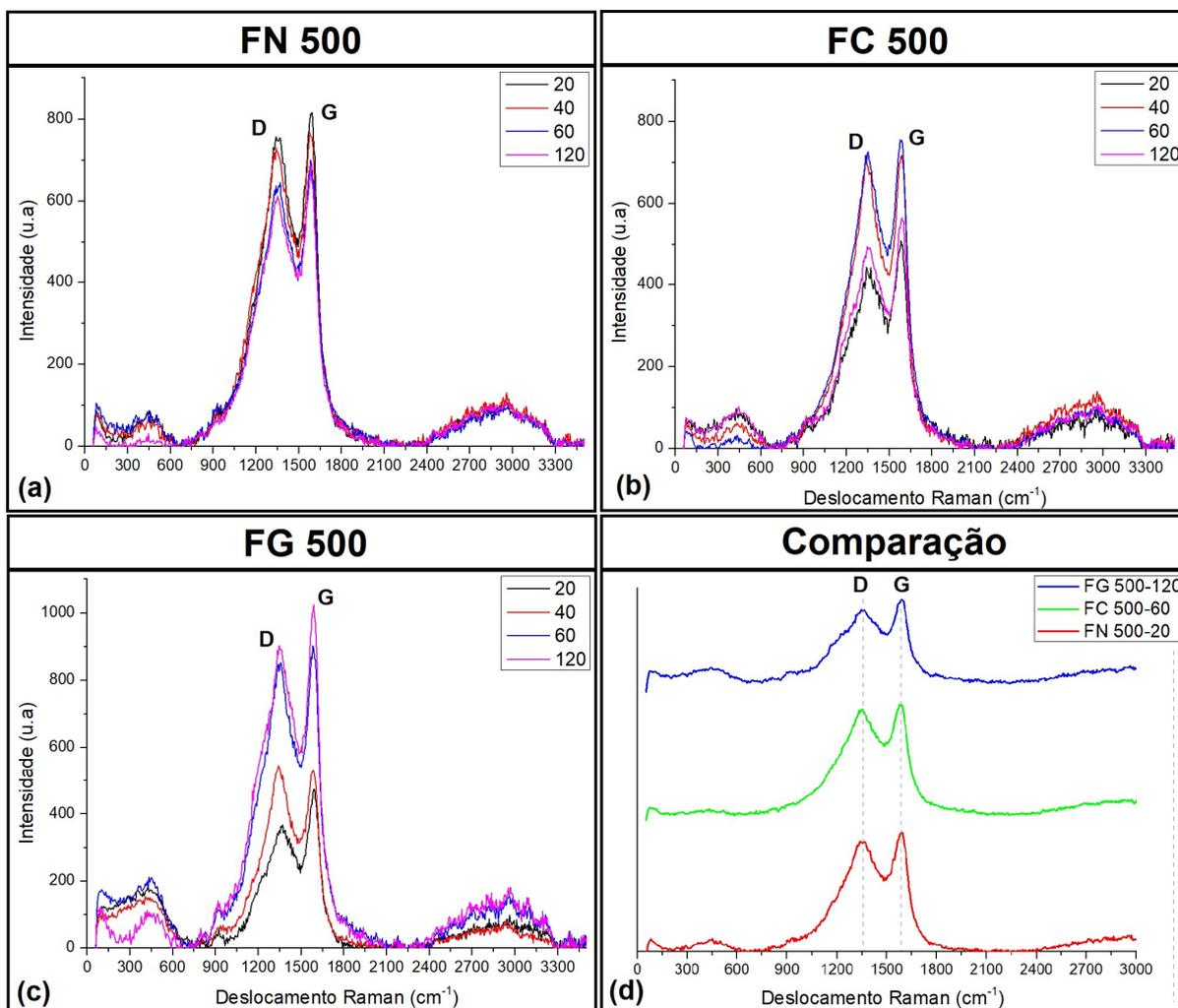
Figura 40 – Amostra de CCA após espectroscopia Raman



Fonte: Elaboração própria

Como demonstrado nas análises anteriores a faixa da temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ exibiu melhores resultados com relação a quantidade de carbono onde cada método de queima mostrou maior porcentagem de carbono em diferentes tempos de permanência. A Figura 41 apresenta uma comparação dos valores médios dos espectros Raman, obtidos da queima à temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e diferentes tempos (20, 40, 60, 120 min) para os diferentes métodos estudados: (a) FN, (b) FC e (c) FG, mostrando a (d) comparação dos picos das bandas D e G de menores larguras para os diferentes métodos de queima.

Figura 41 – Espectros Raman dos valores médios na temperatura de 500°C e diferentes tempos para os métodos (a) FN, (b) FC e (c) FG, com a (d) comparação dos picos das bandas D e G de menores larguras para cada método de queima.



Fonte: Elaboração própria

Como pode ser observado, todos os resultados apresentaram as bandas D e G característicos de materiais carbonosos, estando a banda D na região de 1340 cm^{-1} e a banda G na região de 1590 cm^{-1} . A intensidade dos picos D e G coincidem com a estimativa de carbono apresentada na Figura 39.

Ferrari et al. (2003) afirma que o pico na banda D com intensidade alta, quando comparado com a banda G, indica aglomeração e desordem nas estruturas de carbono, o qual é característico em amostras de carbono amorfo. A banda G, encontrada na região de 1580 cm^{-1} , têm sua ocorrência devido aos modos vibracionais presentes em todas as ligações C=C, estando presente em todas as formas sp^2 , incluindo carbono amorfo, nanotubos de carbono e grafite.

Na Figura 42 apresenta-se o ajuste dos espectros Raman das amostras FG 500-120, FC 500-60 e FN 500-20, apresentados na Figura 41, usando o software Magicplot, no intervalo de 800 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} . O software Magicplot permitiu decompor cada espectro Raman, usando lorentzianas, em 4 bandas características de materiais carbonosos: A banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), D'' ($\sim 1479\text{ cm}^{-1}$) e D* ($\sim 1213\text{ cm}^{-1}$). A Tabela 9 apresenta o deslocamento Raman encontrado para as quatro curvas de ajuste encontradas no espectro Raman das amostras: FG 500-120, FC 500-60 e FN 500-20.

Tabela 9 – Deslocamento Raman das curvas de ajuste das bandas características de materiais carbonosos das amostras FG 500-120, FC 500-60 e FN 500-20

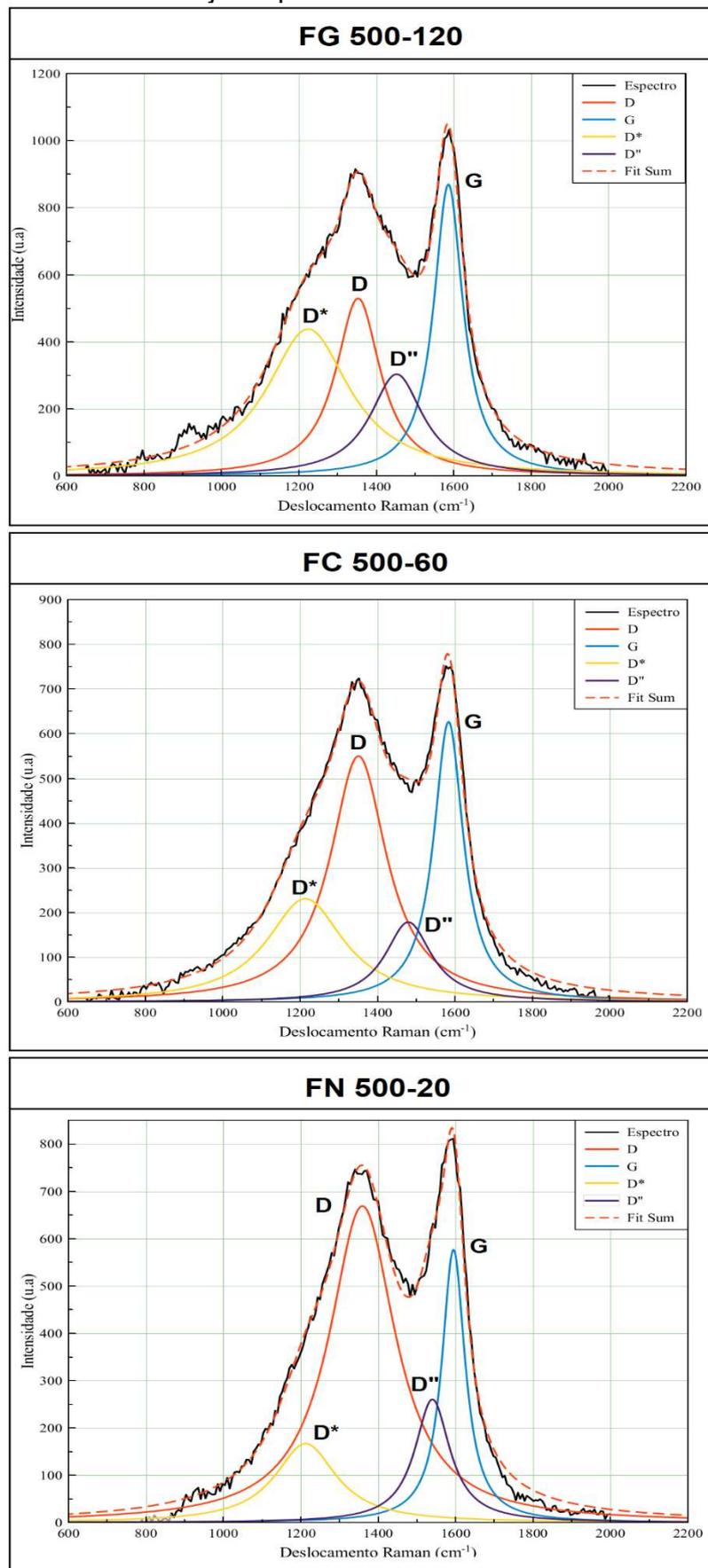
Amostra	Deslocamento Raman (cm^{-1})			
	Banda D*	Banda D	Banda D''	Banda G
FG 500-120	1224	1352	1453	1586
FC 500-60	1213	1351	1480	1583
FN 500-20	1212	1359	1540	1595

Fonte: Elaboração própria

Através da análise destas bandas, tais como: posição, intensidade das bandas D (I_D) e G (I_G), largura a média altura da banda D (FWHM(D)) e a razão I_D/I_G foi possível determinar o grau de desordem nas diferentes amostras.

A Figura 42 mostra que o ajuste usando 4 curvas lorentzianas reproduz fielmente os dados experimentais, esse perfil de bandas para a deconvolução de espectros é similar ao utilizado por Guerrero et al. (2007), Simodaira et al. (2001) e Lu et al. (2018). Estes autores sugerem que a banda D* localizada entre 1150 e 1200 cm^{-1} e a banda D'' na faixa entre 1500 e 1550 cm^{-1} estão relacionadas com à estrutura gráfica desordenada e fases amorfas.

Figura 42 – Curvas de ajuste para a Banda D e G das amostras de CCA



Fonte: Elaboração própria

Na Tabela 10 são apresentados: os deslocamentos Raman, em cm^{-1} , das bandas D e G obtidas através da Figura 42, juntamente com os valores obtidos para as relações I_D/I_G ; e largura a meia altura da banda D (FWHM (D)).

Tabela 10 – Deslocamento Raman das bandas D e G, Relação I_D/I_G e FWHM (D) das melhores amostras de CCA

Amostra	Deslocamento Raman (cm^{-1})		ID/IG	FWHM (D) (cm^{-1})
	Banda D	Banda G		
FG 500-120	1.352	1586	1,08	148
FC 500-60	1351	1583	1,68	177
FN 500-20	1359	1595	3,31	208

Fonte: Elaboração própria

Nesta tabela é possível observar que os deslocamentos Raman experimentais encontrados para a banda D e G, não variam significativamente, se comparados entre eles, estando entre 1351 e 1359 cm^{-1} e 1586 e 1595 cm^{-1} .

A razão I_D/I_G permite fazer uma estimativa da desordem ou defeitos da estrutura, onde o método de queima mufla apresentou maior nível de desordem quando comparado aos outros métodos utilizados. A largura a meia altura, FWHM, da banda D sofreu um decréscimo nos valores conforme o aumento no tempo de permanência das amostras no interior do forno.

Gao et al. (2015), na síntese de carbono poroso através da cinza do arroz, relata que FWHM (D) e a razão I_D/I_G diminuem à medida que a temperatura de ativação aumenta.

4.2 Obtenção e Caracterização de Grafeno através da CCA

Para a síntese do grafeno através da CCA, os resultados podem ser divididos em quatro partes. A primeira parte corresponde a escolha da cinza, obtida na etapa 1, entre as amostras FN 500-20, FC 500-60 e FG 500-120, como matéria prima para síntese do grafeno ativado com KOH nas temperaturas de 700 , 750 , 800 e $850 \text{ }^\circ\text{C}$, levando em consideração: quantidade de cinza produzida, porcentagem de carbono na cinza, qualidade do produto, tempo para síntese, dificuldade do método e relação de custo benefício. Na segunda parte apresentou-se, os resultados por fluorescência de raios X e análise elementar CHN, as porcentagens dos elementos químicos

presentes no grafeno obtido após a ativação com KOH, para que possa aferir as mudanças que a ativação exerceu no material. Na terceira parte apresenta-se a análise de imagens do grafeno através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando a morfologia do material antes e após ativação com KOH, incluindo o grafeno produzido. Na quarta, e última, parte apresenta-se a análise dos resultados obtidos por espectroscopia Raman, em todas as amostras produzidas após a ativação com KOH, incluído o grafeno. Esta análise foi realizada através do ajuste das bandas D, G (presentes em materiais carbonosos desordenados) e a banda 2D (utilizada para identificação de grafeno). Resultados desta análise permitiu determinar os parâmetros: I_D/I_G , I_{2D}/I_G , L_a (tamanho de cristalito), L_D (distância entre defeitos) e número estimado de camadas. Estes parâmetros dão informação do grau de desordem do material na amostra.

4.2.1 Escolha da CCA para Síntese de Grafeno

Com relação a perda de massa o método FC e FG obtiveram resultados próximos, devido à ausência de oxigênio na queima, sendo assim produziram mais matéria prima. A porcentagem de carbono, obtido por análise elementar CHN, nas amostras obteve valores próximos para todos os métodos, variando $\pm 1,5\%$ entre elas. A estimativa de desordem ou defeitos alcançada através relação I_D/I_G de intensidade das bandas D e G demonstrou valores menores para o método FG e regulares para o método FC, embora as amostras dos três métodos possam ser classificadas como carbono amorfo.

O custo leva em consideração os gastos para a síntese da amostra, onde o método FG apresenta ser o método mais oneroso por utilizar um volume considerável de gás nitrogênio e maior quantidade de energia elétrica por necessitar de mais tempo de queima, mesmo assim, todos os métodos são economicamente viáveis. Com relação à dificuldade na obtenção, o método FN apresentou ser o mais simples visto que é necessário somente um forno mufla para a fabricação da cinza, já para os outros métodos é necessário que o laboratório tenha um forno adaptado que possibilite o controle do meio no interior do forno. A Tabela 11 apresenta o resumo dos prós e contras de cada método utilizado para a síntese da cinza

Tabela 11 – Resumo do Prós e Contras dos Métodos utilizados na obtenção de CCA

Descrição	Método		
	FN	FC	FG
Perda de Massa (%)	alta	baixa	baixa
Porcentagem de Carbono (CHN)	regular	regular	regular
Desordem ou Defeitos (RAMAN)	alta	regular	baixa
Custo	baixo	regular	alto
Tempo de Queima	baixo	regular	alto
Dificuldade	baixa	regular	alta

Fonte: Elaboração própria

Considerado o supracitado, a amostra FC 500-60 (forno tubular à vácuo na temperatura de 500°C com tempo de queima de 60 minutos) foi escolhida para obtenção de grafeno com ativação de KOH, com a proporção de 1g da CCA escolhida e 4g de KOH, nas temperaturas de 700, 750, 800 e 850 °C.

4.2.2 Fluorescência de raios X e Análise Elementar CHN

A técnica de fluorescência de raios X (FRX) também foi utilizada para a identificação das amostras da cinza FC 500-60 após ativação com KOH nas temperaturas de 700, 750, 800 e 850 °C, sendo elas: GFN 700, GFN 750, GFN 800 e GFN 850, respectivamente.

Como ocorrido na caracterização química da CCA o equipamento identificou um total de 16 picos, dos quais podem ser descartados 6 elementos que foram interpretados por ruídos devido às interferências externas e, por fim, mais 2 elementos desconsiderados, ródio (Rh) e cádmio (Cd), sendo atribuídos como erros de associação na leitura do aparelho, já apresentados na Tabela 6. Devido a limitação do equipamento utilizado não foi possível distinguir elementos com número atômico $Z < 12$, portanto elementos como carbono, hidrogênio e nitrogênio não puderam ser mensurados utilizando essa técnica, e para isso foi aplicada a análise elementar CHN.

A Tabela 12 apresenta uma comparação das médias de 3 medidas de cada amostra, das porcentagens dos componentes químicos, detectados por FRX, presente na casca de arroz (CA), na cinza escolhida (FC 500-60) e nas amostras de cinza após ativação nas quatro temperaturas estudadas: GFN 700, GFN 750, GFN 800 e GFN 850.

Tabela 12 - Fluorescência de raios X de casca (CA), da cinza (CCA) e da cinza após ativação (GFN)

Nome	Componente (%)	AMOSTRA					
		CA	FC 500-60 (CCA)	GFN 700	GFN 750	GFN 800	GFN 850
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	3,45	3,45	25,65	28,24	18,23	16,49
Óxido de Cálcio	CaO	0,35	0,79	0,91	0,67	0,63	0,69
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₂	1,33	0,03	0,24	0,09	0,08	0,06
Óxido de Fósforo	P ₂ O ₅	0,07	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00
Óxido de Magnésio	MgO	1,23	1,40	1,63	2,00	0,39	1,09
Óxido de Manganês	MnO	0,09	0,28	0,51	0,41	0,30	0,29
Óxido de Potássio	K ₂ O	0,58	1,07	13,8	14,8	10,6	7,61
Óxido de Silício	SiO ₂	26,5	48,9	22,3	22,2	18,5	12,00

Fonte: Elaboração própria

Pode ser observado na Tabela 12 o acréscimo das porcentagens do composto de óxido de silício (SiO₂) da casca (CA) para a cinza (CCA) e após a ativação com KOH um decréscimo para todas as médias de 3 medidas para cada amostra. Esse comportamento se deve ao fato que na CA a porcentagem de sílica é menor, já que existem outros componentes, como lignina e hemicelulose, ainda não carbonizados compondo a porcentagem total em peso da amostra.

Após a queima da casca a CCA perde parte do peso total através da carbonização da matéria orgânica fazendo com que o peso total diminua, porém a sílica, por possuir elevado ponto de fusão, não sofre modificação na porcentagem fazendo com que haja acréscimo em relação ao peso total da amostra. Posteriormente com a ativação da CCA com KOH, a sílica (SiO₂) presente na cinza reage com o carbonato de potássio (K₂CO₃), descritos na equação (4), formando carbono (C), oxigênio (O₂) e silicato de potássio (K₂SiO₃), onde o último é parcialmente retirado da amostra através de filtragem com água destilada, fazendo com que haja decréscimo na porcentagem de óxido de silício na amostra.

O composto de óxido de potássio (K₂O) sofreu acréscimo na sua porcentagem após o processo de ativação da cinza com hidróxido de potássio (KOH), o acréscimo desse valor demonstra que, embora aplicado 6 ciclos no processo de filtragem, não se obteve a retirada total do composto. Também foi observado o acréscimo nas porcentagens do composto de óxido de alumínio (Al₂O₃) na amostra, podendo ser atribuído à contaminação no processo de retirada das amostras pós ativação onde foi feita a remoção do material dentro do cadinho de alumina (Al₂O₃) através de espátula,

onde a ferramenta pode ter retirado da superfície do interior do cadinho no processo de raspagem.

Ainda na Tabela 12, com referência à comparação entre as diferentes temperaturas de ativação da CCA com KOH, pode ser observado que as amostras adquiridas através da temperatura de 850 °C (GFN 850), obtiveram as menores porcentagens de óxido de sílica e óxido de potássio dentre todas temperaturas estudadas.

A análise elementar CHN, também foi utilizada para obtenção da porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos na cinza após ativação com KOH. A Tabela 13 apresenta a média das porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) aferido por análise elementar CHN dos valores encontrados para a cinza após ativação.

Tabela 13 - Análise Elementar CHN da CCA pós ativação com KOH

Nome	Componente (%)	AMOSTRA				
		FC 500-60 (CCA)	GFN 700	GFN 750	GFN 800	GFN 850
Carbono	C	41,615±0,23	30,455±0,77	34,230±0,34	35,955±0,32	58,195±0,42
Hidrogênio	H	1,745±0,01	1,765±0,11	1,840±0,01	0,710±0,11	0,560±0,10
Nitrogênio	N	0,365±0,03	0,100±0,01	0,070±0,01	0,135±0,03	0,075±0,01

Fonte: Elaboração própria

Como pode ser observado na Tabela 13, para as amostras com temperatura de ativação de 850 °C (GFN 850), obteve-se as maiores porcentagens de carbono, cerca de 58,19±0,42%. A porcentagem de carbono obtida na Tabela 13 juntamente com a informação das porcentagens dos compostos de óxido de sílica e óxido de potássio das amostras GFN 850, contidas na Tabela 12, indicam que houve melhor índice de aproveitamento na ativação da CCA com KOH na temperatura de 850 °C, onde as baixas porcentagens de óxido de sílica e óxido de potássio sugerem um maior aproveitamento da reação química, já descrita na Equação (4). O carbono encontrou-se retido no filtro de papel junto com a amostra e grande parte da sílica e do potássio foram retirados do conjunto pela solução aquosa ($K_2SiO_3 + H_2O$).

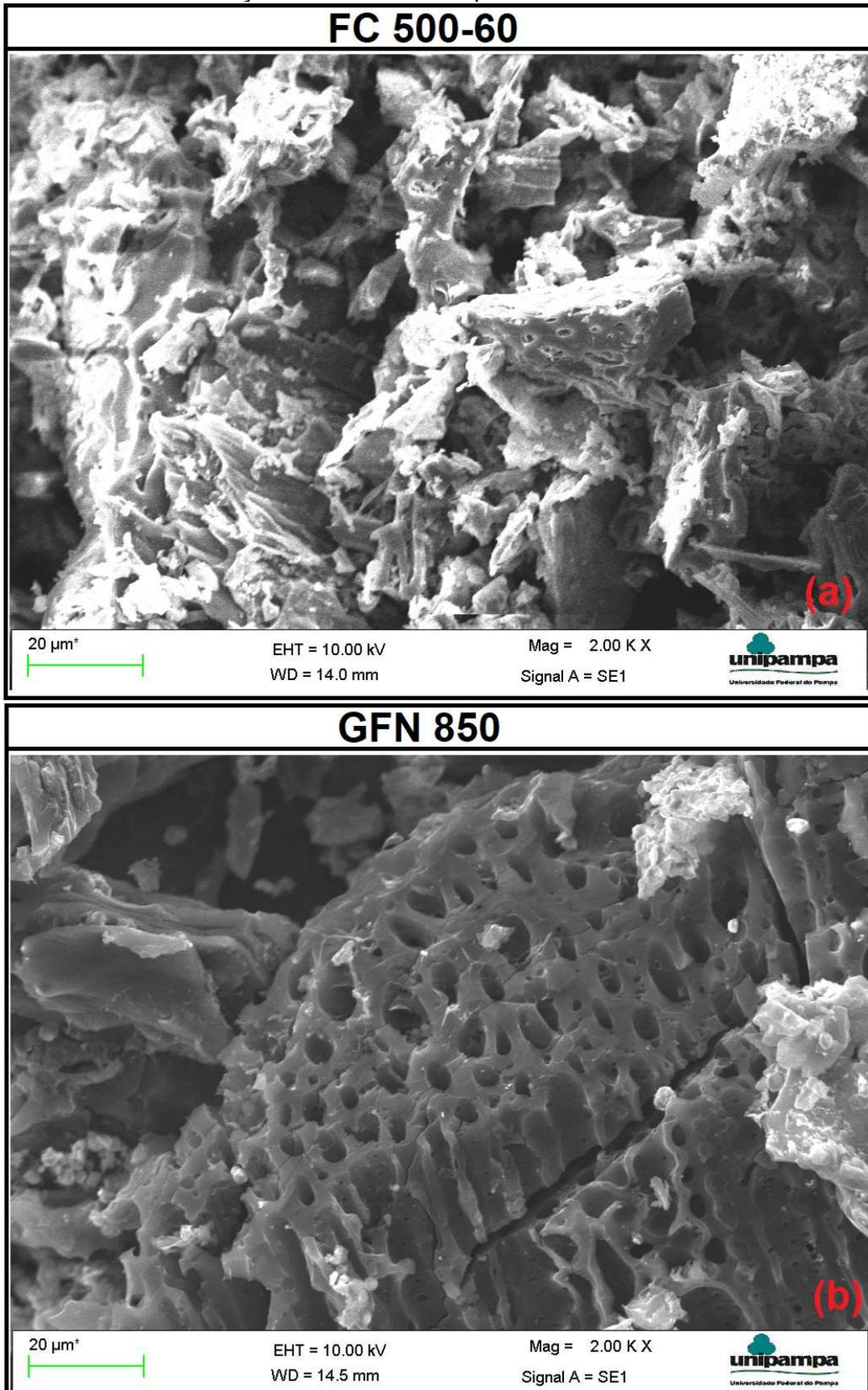
Estes resultados estão em acordo com resultados reportados por outros autores, por exemplo, Muramatsu et al. (2004), Seitzhanova et al. (2018a) e Seitzhanova et al. (2018b), utilizaram a temperatura de 850°C para ativação de cinza da casca do arroz com KOH na obtenção de grafeno. Onde Seitzhanova et al. (2018b)

através de uma análise elementar da amostra de CCA previamente tratada quimicamente e ativada há 850 °C obteve porcentagens de 76,64% de carbono, 3,39% de sílica e 2,09% de potássio, entre outros.

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura mostra mudanças significativas na morfologia da cinza antes e após a ativação com KOH, apresentando estrutura complexa com formação de poros no material após ser ativado à temperatura de 850 °C. A Figura 43 ilustra a imagem obtida por MEV, da CCA da amostra FC500-60 (a) e a amostra após a ativação por KOH à temperatura de 850 °C, GFN 850 (b). A imagem foi obtida em magnitude (Mag) de 2000 vezes, voltagem de aceleração (EHT) de 10 kV e distância de trabalho (WD) de 14 mm.

Figura 43 – Imagem do MEV da (a) CCA da amostra FC 500-60 e (b) da CCA após ativação com KOH à temperatura de 850 °C



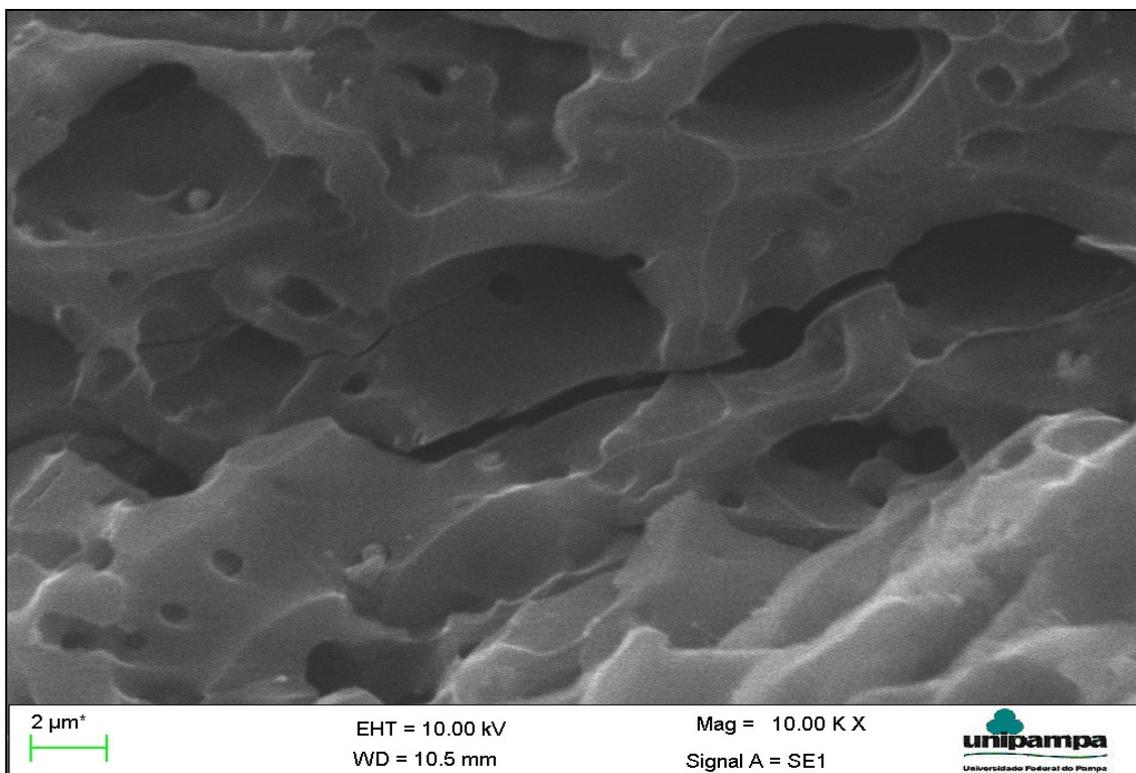
Fonte: Elaboração própria

Pode ser observado na Figura 43 (b) que os poros formados têm estrutura de favo de mel, com sua orientação longitudinal. Rhee et al. (2015) mostrou imagens MEV semelhantes da morfologia de grafeno obtido através da CCA. Singh et al. (2017) relata que o KOH tem a função dupla de remoção de sílica amorfa e separação de folha de grafeno individual por intercalação de átomos de potássio.

A Figura 44 ilustra com mais detalhes a morfologia dos poros, da cinza ativada a 850 °C, da amostra GFN 850, apresentando diâmetros na média de 8 micrômetros. Onde os parâmetros para obtenção da imagem foram: magnitude (Mag) de 10000 vezes, voltagem de aceleração (EHT) de 10 kV e distância de trabalho (WD) de 10,5 mm.

Rhee et al. (2015) utilizando a análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), obteve 92% de carbono, 7% de oxigênio e menores quantidades de Si e K na área mapeada da região da estrutura de favo de mel da amostra de carbono derivado da CCA ativado por KOH.

Figura 44 – Detalhamento dos poros da cinza ativada em temperatura de 850°C através de microscopia eletrônico de varredura.



Fonte: Elaboração própria

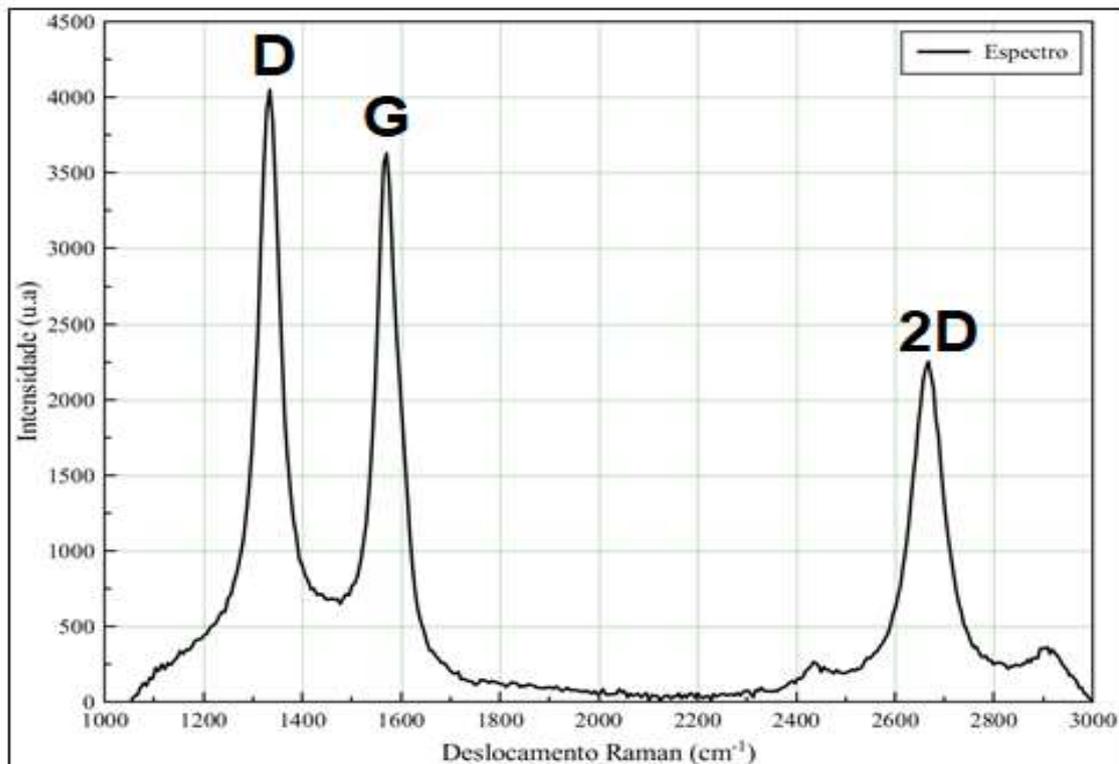
O grafeno foi obtido, a partir da amostra GFN 850, usando o método de clivagem micromecânica, a qual consiste na esfoliação sucessiva de planos de grafite (neste caso carbono ativado por KOH) usando uma fita da marca Nitto, o qual foi colocada sobre um substrato com um filme de ouro (Au).

A amostra GFN 850 esfoliada foi submetida a espectroscopia Raman onde foram detectados pelo espectro Raman as bandas D, G (características de materiais carbonosos) e a banda 2D indicando a presença de grafeno. A Figura 45 ilustra o espectro Raman da amostra GFN 850 depositada em substrato de ouro.

O mesmo substrato contendo o grafeno esfoliado foi marcado e retirado do equipamento Raman e posicionado no microscópio eletrônico de varredura, onde através da marcação, feita no substrato anteriormente, foi possível localizar a mesma posição onde foram retirados os espectros Raman.

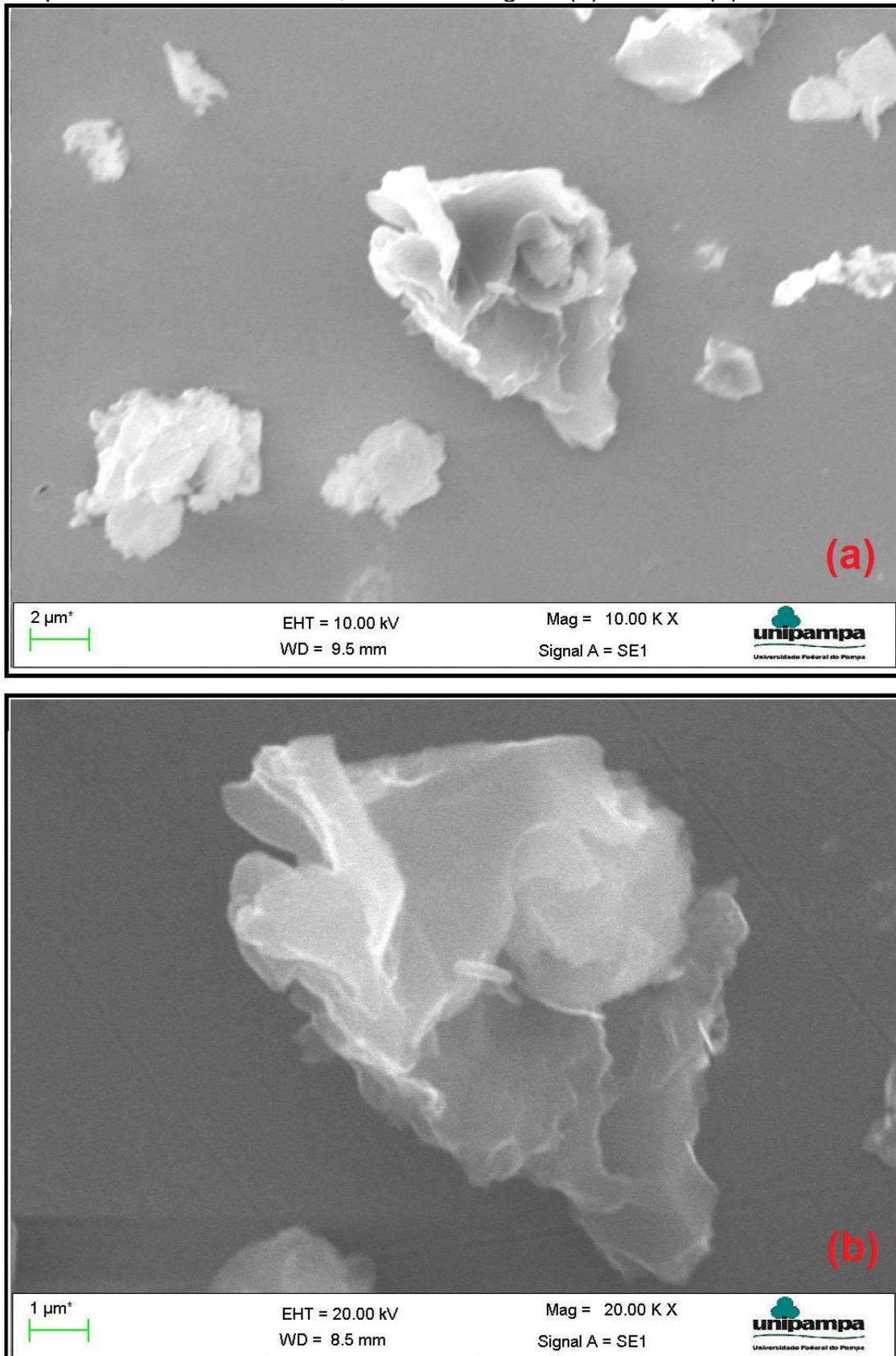
A Figura 46 (a) ilustra a imagem obtida do material com magnitude (Mag) de 10000 vezes, voltagem de aceleração (EHT) de 10kV e distância de trabalho (WD) de 9,5 mm e a Figura 46 (b) ilustra o mesmo material com magnitude de 20000 vezes, EHT de 20 kV e WD de 8,5 mm.

Figura 45 - Espectro Raman do grafeno obtido da amostra GFN 850 depositado em substrato de Au



Fonte: Elaboração própria

Figura 46 – Imagens MEV do grafeno obtido através da amostra GFN 850 depositado em substrato Au, com uma Mag de: (a) 10000 e (b) 20000 vezes



Fonte: Elaboração própria

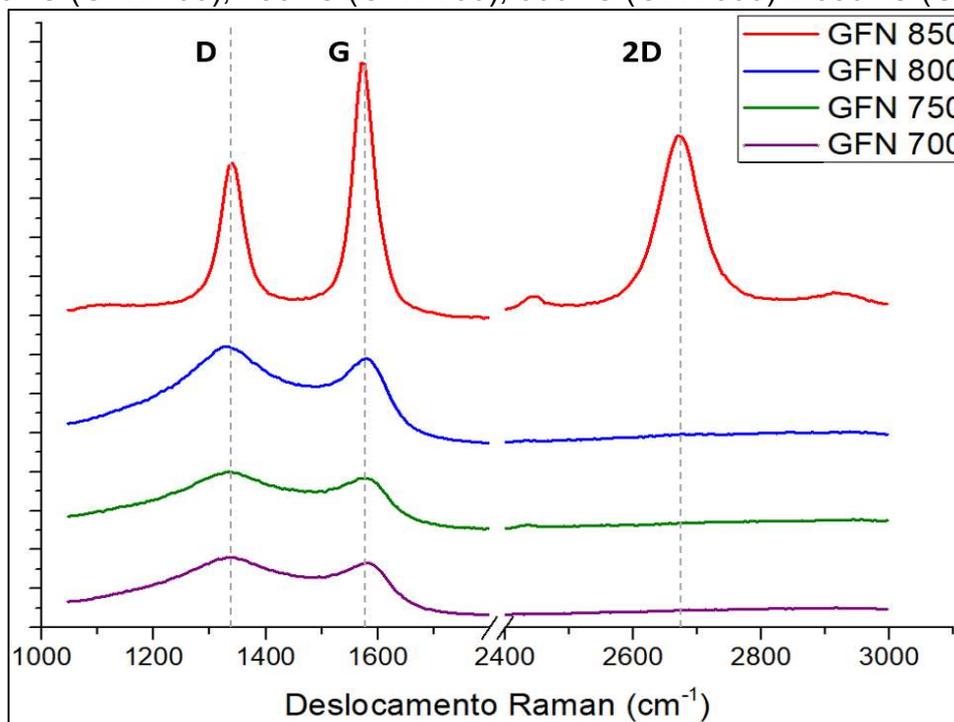
As imagens MEV do grafeno juntamente com o espectro Raman, ilustrados na Figuras 45 e Figura 46, indicam uma textura de papel corrugado, assim como relatado por de Muramatsu et al. (2014), Rhee et al. (2015) e Rhee et al. (2016), onde foram encontrados grafeno de mesma textura com domínios cristalinos nanométricos e também bordas limpas.

4.2.2 Espectroscopia Raman

Para a análise da espectroscopia Raman, as amostras GFN 700, GFN 750, GFN 800 e GFN 850, obtidas da CCA após ativação por KOH na relação de 1:4 (em peso) de CCA e KOH, respectivamente, foram submetidas a técnica de esfoliação micromecânica para retirar apenas uma fina camada do material, o qual foi colocado sobre uma superfície de SiO₂.

A Figura 47 traz a comparação dos espectros Raman obtidos das médias de cada temperatura de ativação estudada, onde as bandas D são localizadas entre 1338~1347 cm⁻¹, as bandas G são localizadas entre 1545~1571 cm⁻¹ e, unicamente para as amostras GFN 850, as bandas 2D são localizadas entre 2674~2664 cm⁻¹.

Figura 47 – Comparação dos espectros Raman da CCA ativada nas temperaturas de: 700 °C (GFN 700), 750 °C (GFN 750), 800 °C (GFN 800) e 850 °C (GFN 850)



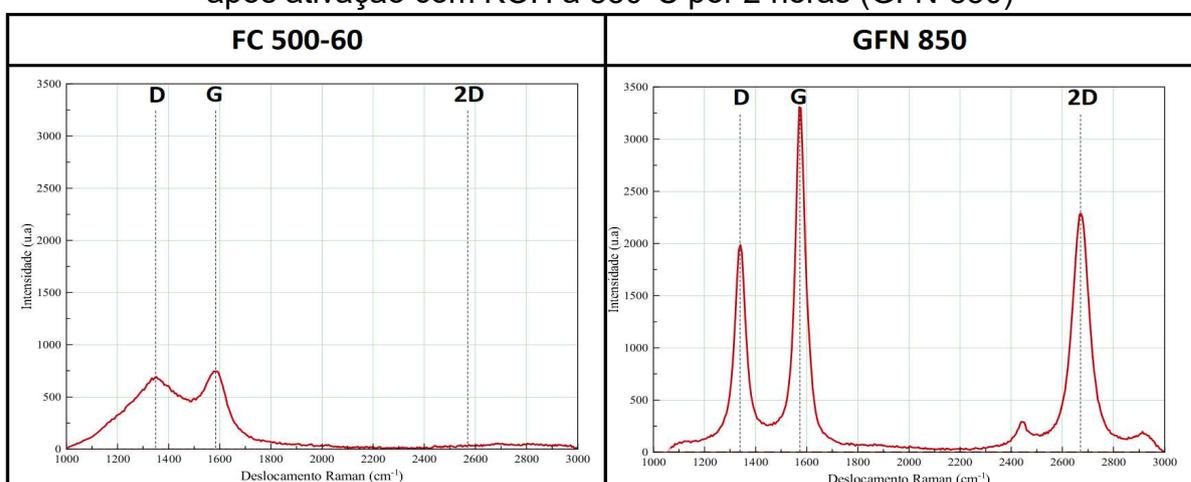
Fonte: Elaboração própria

A CCA ativada nas temperaturas de 700 °C, 750 °C e 800 °C não apresentou a banda 2D, característica do grafeno, exibindo em grande parte a fase amorfa do carbono. Em seu estudo na obtenção de grafeno através da casca de arroz, Seitzhanova et al. (2018b) também não obteve espectros Raman com a banda 2D para amostras de carbono ativadas com KOH em uma relação de 1:4 nas temperaturas de 650°C e 750°C.

Comparando os espectros Raman das amostras nas temperaturas de 700, 750, 800 e 850 °C com as porcentagens dos componentes químicos obtidos pela técnica de fluorescência de raios X, já apresentado na Tabela 12 e as porcentagens de carbono apresentado na Tabela 13, pode-se concluir que temperaturas menores que 850°C não obtiveram a ativação completa da cinza fazendo quem que houvesse maiores porcentagens de sílica (entre 18,50% e 22,30%) e potássio (entre 10,60% e 17,80%) e menores valores de carbono nas amostras analisadas (entre 30,45% e 35,95%).

Já para as amostras de GFN 850, houve ativação quase completa da cinza obtendo porcentagens baixas de sílica (12,00%) e potássio (7,61%) e alta porcentagem de carbono (58,20%). As bandas D e G adotaram um formato mais definido, diminuindo suas larguras, indicando a presença de um material mais ordenado quando comparado com a cinza FC 500-60, utilizada como matéria prima, para obtenção de grafeno, já apresentada na Figura 42. A banda 2D na região próxima a 2680 cm^{-1} indica a presença de grafeno na cinza. A Figura 48 ilustra a comparação entre os espectros FC 500-60 (cinza não ativada) e GFN 850 (cinza ativada).

Figura 48 – Comparação entre os espectros Raman da CCA antes (FC500-60) e após ativação com KOH à 850°C por 2 horas (GFN-850)



Fonte: Elaboração própria

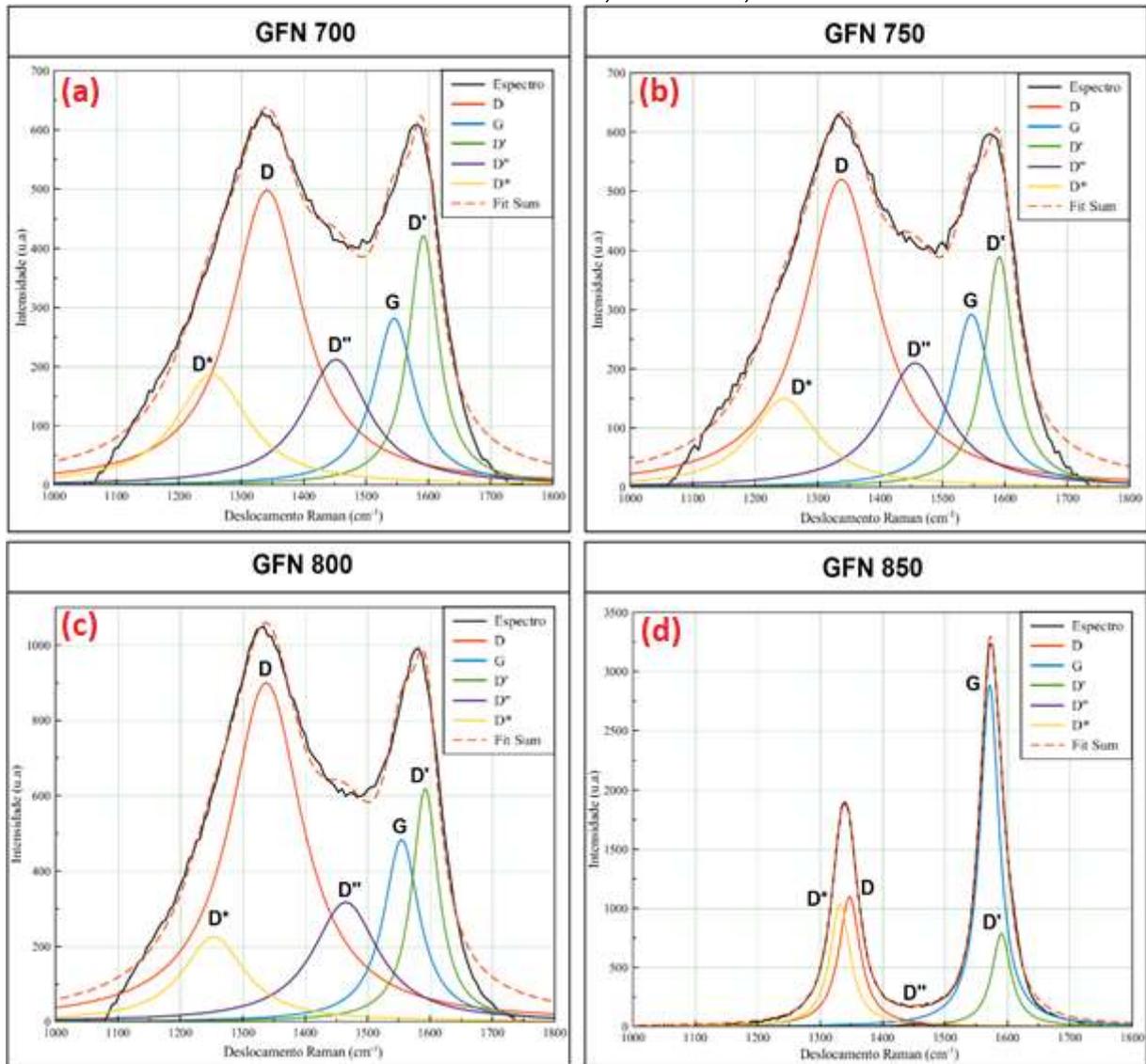
Singh et al. (2017) obtiveram espectros Raman de grafeno similares, utilizando a CCA ativada por KOH a uma temperatura de 900°C, onde os picos de maior intensidade se encontraram em 1350, 1582 e 2699 cm^{-1} , que reflete as bandas D, G e 2D, respectivamente.

Sankar et al. (2017) também obteve grafeno ultra fino através da CCA ativada com KOH, onde a banda D foi detectada em 1346 cm^{-1} , a banda G em 1599 cm^{-1} e a banda 2D em 2771 cm^{-1} . A banda D corresponde a uma banda induzida por desordem, que é frequentemente observada em grafite defeituoso, a banda G origina-se do modo de alongamento C-C e a banda 2D observada apoiou fortemente a formação do grafeno.

Muramatsu et al. (2014) na obtenção de grafeno através da cinza da casca do arroz com ativação por KOH á 850 °C obteve bandas G e D intensificadas e de menores larguras na amostra de grafeno em comparação com aqueles observados na CCA. Além da banda D, uma banda em torno de 1620 cm^{-1} indica a formação de bordas de grafeno e presença de uma intensa banda 2D em 2680 cm^{-1} suporta fortemente o crescimento de domínios de grafeno 2D de alta cristalinidade.

As análises das curvas para os espectros Raman das bandas D e G da média das amostras GFN 700, GFN 750, GF 800 e GF 850 foram feitas, no intervalo de 1000 a 1800 cm^{-1} , com objetivo de obter informações que possam identificar o material com relação a composição estrutural, desordem e número de camadas. A Figura 49 apresenta o ajuste utilizando 5 curvas lorentzianas para os espectros Raman da média das amostras de cinza ativadas por KOH nas diferentes temperaturas estudadas.

Figura 49 – Espectro Raman na região de 1000 a 1800 cm^{-1} com ajuste de curvas lorentzianas das amostras GFN 700, GFN 750, GFN 800 e GFN 850



Fonte: Elaboração própria

As bandas Raman são uma combinação de perfis lorentziano, onde para as amostras estudadas, uma análise de ajuste foi realizada com cinco curvas lorentzianas (D, G, D', D'' e D*) na região de 1000 a 1800 cm^{-1} . Essa análise feita das bandas através da deconvolução de espectro é similar ao método utilizado por López-Dias et al. (2017), Lu et al. (2018), Li et al. (2006), Ramya et al. (2016).

Em seu estudo sobre a evolução do espectro Raman com a composição química do óxido de grafeno, López-Dias et al. (2017) relata que todos os espectros de óxido de grafeno apresentam picos D e G centrados em $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Os espectros Raman também apresentam um ombro largo entre os picos D e G, sendo interpretado com um novo pico, D'' ($\sim 1500\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$), que foi

relatado para alguns materiais à base de carbono e relacionado a fases amorfas do carbono porque sua intensidade diminui quando a cristalinidade aumenta. A banda D' ($\sim 1626 \text{ cm}^{-1}$) surge junto com a banda D quando a rede periódica do grafeno é quebrada por defeitos. A faixa referida como D* ($\sim 1150\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$), foi usada para interpretar o ombro observado abaixo de 1200 cm^{-1} . A banda D* foi relatada anteriormente e relacionada a redes gráficas desordenadas fornecidas por ligações $\text{sp}^2\text{-sp}^3$.

A Tabela 14 mostra os parâmetros quantitativos dos espectros de Raman das amostras de cinza ativada em diferentes temperaturas, já ilustrados na Figura 49. Tais parâmetros podem ser obtidos a partir da decomposição dos espectros através da comparação das curvas lorentzianas, tais como: a posição das bandas D e G; a relação de intensidade integrada das bandas D e G (I_D/I_G) como indicativo da desordem da estrutura do grafeno; informações sobre a cristalinidade do material através tamanho de cristalito (L_a) e distância entre defeitos (L_D).

Tabela 14 – Deslocamento Raman das Bandas D e G, relação I_D/I_G , tamanho de cristalito (L_a) e distância entre defeitos (L_D) das amostras: GFN 700, GFN 750, GFN 800 e GFN 850

Amostra	Deslocamento Raman (cm^{-1})		ID/IG	L_a (nm)	L_D (nm)
	Banda D	Banda G			
GFN 700	1342	1545	3,12	5,14	6,80
GFN 750	1338	1547	3,35	4,78	6,56
GFN 800	1338	1555	3,80	4,22	6,16
GFN 850	1347	1571	0,42	37,75	18,43

Fonte: Elaboração própria

Na Tabela 14 pode ser observada a diferença entre a relação I_D/I_G entre as amostras GFN 700, GFN 750 e GFN 800, onde apresentaram elevados índices na razão I_D/I_G indicando assim um alto nível de desordem e defeito. Para a amostra GFN 850 o valor da relação I_D/I_G foi igual a 0,42, o valor condiz com o que pode ser observado na Figura 49 onde para a amostra GFN 850 houve um estreitamento dos picos D e G com um decréscimo significativo de intensidade na banda D indicando a diminuição de defeito no material. Outros autores como Seitzhanova et al. (2018a), Seitzhanova et al. (2018b), Rhee et al. (2015), Rhee et al. (2016), Muramatsu et al. (2014) e Singh et al. (2017), utilizando métodos na obtenção de grafeno através da cinza da casca do arroz ativado por KOH encontram relações semelhantes da razão I_D/I_G , variando entre 0,39 e 0,85.

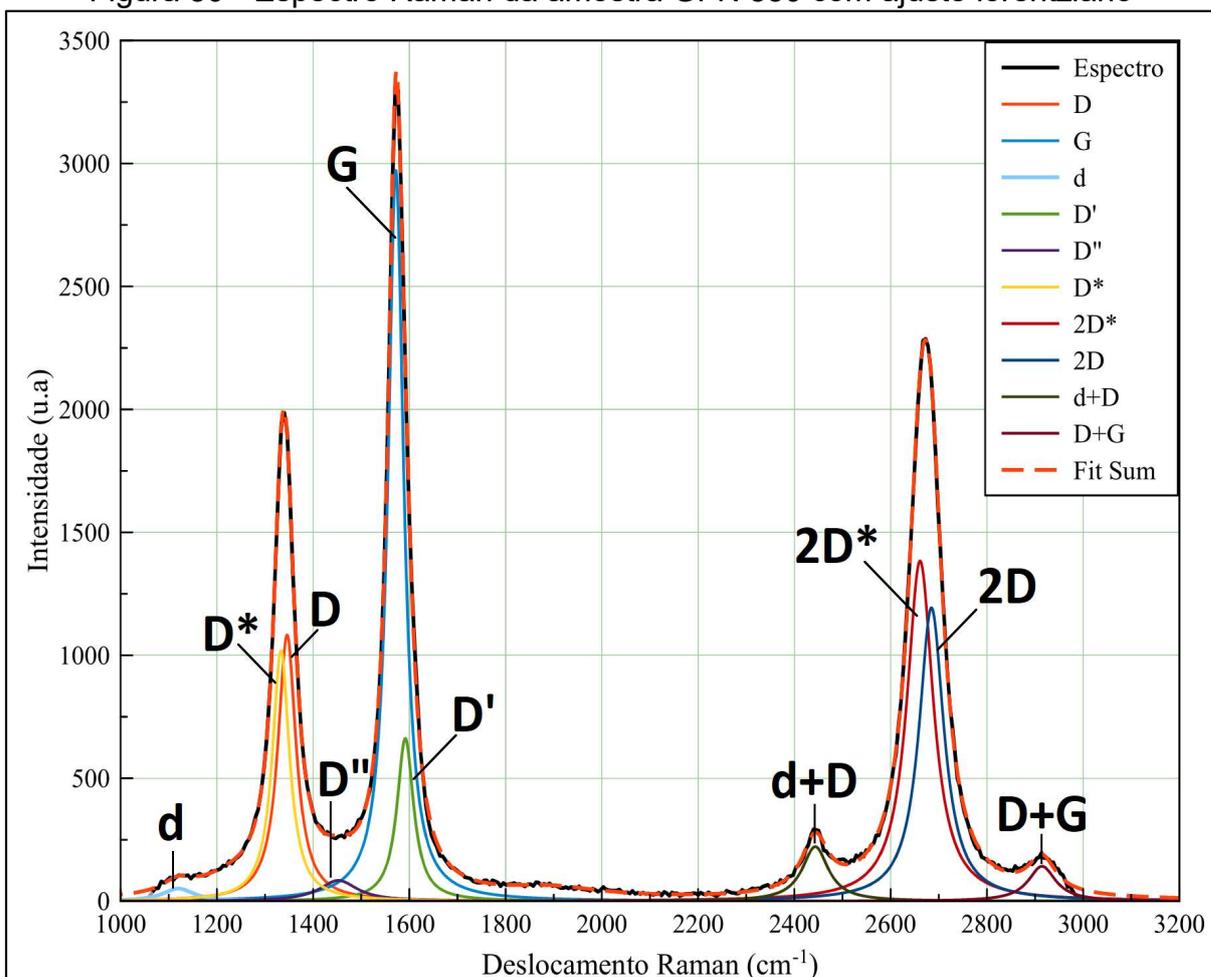
O tamanho do cristalito (L_a) obtido para a amostra GFN 850 é de 37,75 nm, sendo um aumento significativo, se comparado às demais temperaturas estudadas, demonstrando que houve uma ativação com KOH efetiva do carbono amorfo, obtendo cristalitos maiores e uma estrutura mais organizada, evidenciada no espectro Raman da Figura 49 (d). O valor obtido para L_a foi alcançado através da fórmula proposta por Cañçado et al. (2006), já descrita na Equação (1), onde apresenta um estudo sistemático da relação entre as intensidades integradas das bandas D e G Raman induzidas pela desordem I_D/I_G em amostras de nano grafita com diferentes tamanhos de cristalitos (L_a) e utilizando diferentes energias de laser de excitação. Uma equação geral para a determinação de L_a usando qualquer energia laser na faixa visível é obtida.

A distância entre defeitos (L_D) foi obtida para a amostra GFN 850 com o valor de 18,43 nm, sendo uma medida da quantidade de desordem, demonstra que para a temperatura de ativação de 850 °C o material apresentou maior distância entre defeitos e, por consequência, menor nível de desordem, que fica evidenciado com a menor largura e intensidade da banda D apresentada no espectro Raman da Figura 49 (d). O valor para L_D , proposto por Cañçado et al. (2011), descreve a relação da razão I_D/I_G com a distância entre defeitos propondo uma equação geral para qualquer energia laser na faixa visível, já descrita na Equação (2).

Haack (2017) em seu estudo de caracterização de grafeno obtido por diferentes métodos utilizando espectroscopia Raman obteve diferentes resultados nos 13 tipos de grafeno estudados. Com relação a razão I_D/I_G , obteve-se uma variação de 0,00~1,35, para o tamanho de cristalito (L_a) houve uma variação de 14~350 nm e para a distância entre defeitos (L_D) os resultados variam de 12~51 nm. Tais variações demonstram que cada método de obtenção de grafeno possui características próprias quanto às intensidades e deslocamentos das bandas D, G e 2D, juntamente com a dificuldade e complexidade para desenvolvê-los.

Apenas para a amostra GFN 850, obteve-se pico definido característico do grafeno na banda 2D, próximo a região de 2700 cm^{-1} . Consequentemente foram feitas análises quanto ao pico 2D obtido para essa amostra, primeiramente o espectro Raman foi ajustado através de 9 curvas lorentzianas: 5 curvas na região 1050 a 2000 cm^{-1} (D, G, D', D'' e D*) características de materiais carbonosos e 4 curvas na região de 2400 a 3000 cm^{-1} (2D*, 2D, d+D e D+G). A Figura 50 ilustra o espectro Raman da amostra GFN 850 com suas curvas de ajuste.

Figura 50 - Espectro Raman da amostra GFN 850 com ajuste lorentziano



Fonte: Elaboração própria

Pode ser observado que o espectro Raman do grafeno da amostra GFN 850, ilustrado na Figura 50, exibem bandas D, banda G e uma banda 2D larga. A Tabela 15 traz o deslocamento Raman das bandas supracitadas para o espectro Raman ajustado da média dos 3 valores das amostras GFN 850.

Tabela 15 – Resumo da posição das bandas do espectro Raman ajustado através de curvas lorentzianas da amostra GFN 850

Banda	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)
G	1571
D	1347
d	1120
D'	1592
D''	1451

Continua...

Continuação...

Banda	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)
D*	1333
2D	2685
2D*	2661
d+D	2443
D+G	2915

Fonte: Elaboração própria

A banda D apareceu em 1347 cm⁻¹ exibindo um pico com intensidade baixa indicando que há defeitos na estrutura, porém com a densidade dos defeitos menor. A banda G apareceu em 1571 cm⁻¹ com alta intensidade apresentando a presença de carbono ordenado no material. Vale salientar que para um grafeno de alta qualidade é necessário que haja um elevado nível de ordenamento em sua estrutura sem apresentar defeitos que, para o espectro Raman, estariam representados com pico intenso na banda G e inexistência do pico D.

A banda D' surgiu em ~1592 cm⁻¹, tal comportamento foi observado por Muramatsu et al. (2014) sugerindo que o surgimento da banda em torno desta região aponta para a formação de bordas de grafeno. Com relação as bandas D* localizada em 1333 cm⁻¹ e banda D'' na faixa de 1451 cm⁻¹, Lu et al. (2017) afirma que estão relacionadas à estrutura grafítica desordenada e fases amorfas, observando também que a banda D'' diminui com o aumento da cristalinidade.

A banda 2D apareceu em 2685 cm⁻¹, Muramatsu et al. (2014), afirmam que a presença de uma intensa banda 2D nessa região indica o crescimento de domínios de grafeno 2D de alta cristalinidade., o qual está em acordo com os valores elevados de L_a e L_D. A banda 2D*, localizada em 2661 cm⁻¹ representa a harmônica da banda D*.

Tan et al. (2001) afirmam que para a banda d+D localizada em 2443 cm⁻¹ representa o somatório da banda d localizada em 1130 cm⁻¹ com a banda D localizada em 1347 cm⁻¹. A banda D+G localizada em 2915 cm⁻¹ é o somatório das bandas D e G localizadas em 1347 cm⁻¹ e 1571 cm⁻¹, respectivamente.

A banda 2D é a segunda ordem da banda D, às vezes referida como um harmônico da banda D. É o resultado de um processo vibracional de treliça de dois fônons, mas ao contrário da banda D, não precisa ser ativado pela proximidade de um

defeito. Como resultado, a banda 2D é sempre uma banda forte no grafeno mesmo quando não há banda D presente, e não representa defeitos. Esta banda também é usada para determinar a espessura da camada de grafeno.

O método de banda 2D depende não apenas da posição da banda, mas também da sua forma. As diferenças nesta banda entre grafeno de camadas já foram estudadas por Ferrari et al. (2003).

Para o grafeno de camada única, observa-se que a banda 2D é um único pico simétrico com largura a meia altura (FWHM) de $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$. A divisão de bandas da banda 2D que vai do grafeno de camada única para o grafeno de multicamadas surge da redução de simetria que ocorre quando se aumentam as camadas de grafeno na amostra. Essas diferenças de formato de banda distintas permitem que a banda 2D seja usada para diferenciar efetivamente entre grafeno simples e multicamadas para espessura de menos de 4 camadas (WALL, 2011).

Assim como a banda D, a banda 2D é ressonante e exibe forte comportamento dispersivo, de modo que a posição e a forma da banda podem ser significativamente distintas se utilizadas diferentes frequências de laser de excitação e, novamente, é importante usar a mesma frequência de excitação para todas as medições ao fazer caracterização com a banda 2D (WALL, 2011).

Vale ressaltar que o grafeno de camada única também pode ser identificado analisando-se a razão de intensidade de pico das bandas 2D e G. A relação I_{2D} / I_G dessas bandas para grafeno de camada única de alta qualidade (livre de defeitos) é de 2, aproximadamente. A falta de uma banda D e uma 2D simétrica precisa é frequentemente usada como uma confirmação para uma amostra de grafeno livre de defeitos de alta qualidade.

Por tanto, de acordo ao exposto, a amostra analisada é de 4 a 8 camadas de grafeno, aproximadamente. A Tabela 16 ilustra a posição das bandas D, G e 2D juntamente com a razão entre os picos da banda 2D e banda G (I_{2D}/I_G) e o número estimado de camadas de grafeno obtidas, segundo a literatura.

Tabela 16 – Deslocamento Raman das bandas D, G e 2D, relação I_D/I_G , relação I_{2D}/I_G e estimativa do número de camadas de grafeno na amostra GFN 850

Amostra	Deslocamento Raman (cm^{-1})			I_D/I_G	I_{2D}/I_G	Nº Camadas
	Banda D	Banda G	Banda 2D			
GFN 850	1347	1571	2685	0,42	0,64	4 a 8

Fonte: Elaboração própria

Através da Tabela 16 e a Figura 50 pode-se observar que os picos das bandas D, G e 2D obtidos através de espectroscopia condizem com as posições características de grafenos não desordenados e com defeitos. A razão I_D/I_G igual a 0,42 indica defeito nas folhas de grafeno, no caso de grafeno sem defeitos a essa razão é próxima de zero. A razão I_{2D}/I_G obteve o valor de 0,64 que, segundo Seitzhanova et al. (2018b), aponta para 4 a 5 camadas de grafeno, porém Singh et al. (2017) sugere que esse valor esteja indicando 6 a 8 camadas de grafeno. Mostrando que é possível a obtenção de grafeno de várias camadas através da CCA através de ativação por KOH.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões da pesquisa com foco em explicitar se o objetivo geral e os objetivos específicos foram atingidos. Em seguida serão elencadas sugestões para trabalhos futuros, as quais serão feitas com base nos resultados obtidos e nas conclusões finais.

5.1 Conclusões

Diante de todas as análises realizadas é possível concluir que o objetivo geral da pesquisa foi atingido, já que através da mesma mostrou-se que é possível obter grafeno através da cinza da casca do arroz com alto teor de carbono.

- O melhor método de queima, entre os três estudados, está relacionado com ao método de queima utilizando o forno tubular à vácuo (FC), pois embora o método FG tenha apresentado menores perdas de massa e maiores porcentagens de carbono, a diferença entre os dois métodos, FG e FC, é muito baixa tornando o uso de gás nitrogênio oneroso e sem retornos significativos. Quanto ao método FN, constatou-se que há perdas significativas em relação a massa final do material, porém as porcentagens de carbono não diferem significativamente dos outros métodos.
- As amostras apresentaram melhores resultados nas temperaturas de 500 °C. Em temperaturas abaixo da estimada, observou-se a queima incompleta e não homogênea da casca de arroz e, em temperaturas acima da temperatura estimada constatou-se a queima excessiva de material carbonoso contido na casca fazendo com quem o volume da casca diminuísse e a coloração da mesma mudasse para tons esbranquiçados;
- A duração de permanência, em relação a queima se mostrou um dado importante para a escolha do método FC, pois com tempo de queima de

60 minutos a amostra apresentou porcentagens de carbono satisfatórias, visto que a utilização do método FG, embora possuindo maiores porcentagens, necessitava de 120 minutos de permanência. Quanto a utilização do método FN o mesmo apresentou melhores resultados em 20 minutos, ainda que inferior aos dois métodos supracitados, podendo ser uma alternativa rápida e de baixo custo para a obtenção de cinza com alto teor de carbono, caso os outros métodos não estejam disponíveis.

- A cinza da casca do arroz demonstrou-se uma matéria prima em potencial para obtenção de grafeno. Embora apresente porcentagem de sílica considerável, é uma ótima fonte de carbono devido a matéria orgânica contida na casca, sendo considerada um resíduo agrícola de grande volume na região do estado.
- Para o trabalho apresentado apenas na ativação com KOH para temperatura de 850 °C obteve-se grafeno, não sendo possível realizar uma comparação da qualidade do grafeno diante das temperaturas propostas.
- Apenas a relação 1:4 de CCA e KOH de potássio, se mostrou como um fator importante na obtenção de grafeno, visto que não se obteve grafeno utilizando os mesmos parâmetros de temperatura de ativação de 850 °C porém com outras relações de proporcionalidade entre os materiais.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

O objetivo geral da pesquisa é obtenção de um nanomaterial de alto valor econômico, utilizando uma matéria prima considerada resíduo agrícola que, muitas vezes, é descartado a céu aberto trazendo, por consequência, a poluição do solo, nascentes ou possíveis incêndios no campo ou em depósitos de descarte na zona urbana. Desta forma buscou-se a síntese do grafeno através de um método barato que não utilizasse nenhum agente poluidor na sua fabricação.

Sendo este estudo o primeiro realizado na região, verificou-se que há fortes possibilidades de criar um material de alta qualidade e um grande potencial na utilização desse material na construção civil como outros autores já relataram. No entanto há condições de melhorar o processo com o objetivo de obter um grafeno mais ordenado e com menos camadas, são elencadas algumas sugestões para pesquisas posteriores:

- Utilizar a casca e a palha do arroz como fonte de carbono na obtenção do grafeno;
- Utilizar outros componentes químicos para a ativação do material;
- Diminuir a porcentagem de carbono amorfo presente na amostra através de reagente químicos e ou requeima do material;
- Aplicação do grafeno obtido através da cinza da casca do arroz como aditivo em materiais do setor da construção civil como: concreto, argamassa, cerâmicas de alvenaria estrutural, etc.

REFERÊNCIAS

- AKHAVAN, O.; BIJANZAD, K.; MIRSEPAH, A. **Synthesis of graphene from natural and industrial carbonaceous wastes**. RSC Advances, 4(39), 20441. 2014
- AN, D.; GUO, Y.; ZOU, B.; ZHU, Y.; WANG, Z. **A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash**. Biomass Bioenergy, n. 35. 2011.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil: Fontes Renováveis Parte II: Biomassa**. Brasília. 2008.
- AZIZI, S.N; YOUSEFPOUR, M. **Shynthesis of zeolites NaA and analcime using rice husk ash as sílica source without using organic tamplate**. J Mater Sci, 45. 2010.
- BARTHA, P. **Biogenous silicic acid – a growing raw material**. Keramische Zeitschrift. 1995.
- BEAMS, R.; CANÇADO, L.G.; NOVOTNY, L. **Raman characterization of defects and dopants in graphene**. Journal of Physics, m. 27. 2015.
- DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) do IDEAIA-PUCRS. Porto Alegre. 2007.
- BERNAS, 2017. **Rice Anatomy**. Disponível em: <<http://www.bernas.com.my/index.php/rice-anatomy>>. Acesso: 24 de dezembro 2017, 09:30.
- BISTRITZER, R.; MACDONALD, A.H. **Hydrodynamic theory of transport in doped graphene**. Phys Rev B 2009; 80(8): 085109.
- BOLOTIN, K.I.; SIKES, K.J.; HONE, J.; STORMER, H.L.; KIM, P. **Temperaturedependent transport in suspended graphene**. Phys Rev Lett. 2008a.
- BOLOTIN, K.I.; SIKES, K.J.; JIANG, Z. *et al.* **Ultrahigh electron mobility in suspended graphene**. Solid State Commun. 2008b.
- CANÇADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y. A.; MIZUSAKI, H.; JORIO, A.; COELHO, L.N.; MAGALHÕES-PANIAGO, R.; PIMENTA, M. A. **General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy**. Applied Physics Letters, 88(16), 163106. 2006.
- CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; STAVALE, F.; ACHETE, C. A.; CAPAZ, R. B.; MOUTINHO, M.V.O.; LOMBARDO, A.; KULMALA, T.S.; FERRARI, A. C. **Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies**. Nano Letters, 11(8), 3190–3196. 2011
- CHARLIER, J.C.; GONZE, X.; MICHENAUD, J.P. **First-principles study of the stacking effect on the electronic properties of graphite**. Carbon. 1994.

CHOPRA, S.K.; AHLUWALIA, S.C.; LAXMI, S. **Techology and manufacture of rice husk masonry cement**, ESCAP/RCTT Third Workshop on Rice Husk Ash Cements, New Delhi, 1981.

CHUNGSANGUNSIT, T. **Environmental Profile of Power Generation from Rice Husk in Thailand**. The Joint International Conference on “Sustainable Energy and Environment (SEE)”. Thailand. 2004.

CORAL, N.O; NORONHA, F.P; LISSNER, L.A; MARCHESINI, T.; RIBEIRO, R.B; MORAIS, M.M. **Caracterização Química da Casca de Arroz Visando a Recuperação da Lignina**. 8ª Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão – Universidade Federal do Pampa. 2006.

CORDEIRO, L.N.P. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. MSc dissertation. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil. 2009.

CORDEIRO, G.L.; OLIVEIRA, R.R.; FERREIRA, N.A.M.; XAVIER, G.L.; YOSHITO, W.K.; LIMA, N.B.; LAZAR, D.R.R.; USSUI, V. **Síntese química e caracterização de grafeno**. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Aracaju. 2015.

DE FARIA, D.L.A.; SANTOS, L.G.C.; GONÇALVES N.S. **Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman**. Química Nova 20, 319. Sala, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. Editora da Universidade Estadual Paulista. São Paulo. 1995.

DHAND, V.; RHEE, K.Y.; KIM, H.J; JUNG D.H. **A Comprehensive Review of Graphene Nanocomposites: Research Status and Trends**. Journal of Nanomaterials. 2013.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Rice International Commodity Profile**. Market and Trade Division. 2006.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Rice Market Monitor December 2017**. Disponível em: < <http://www.fao.org/3/a-i7964e.pdf>>. Acesso em: 16 de janeiro de 2018, 18:30.

FEIJÓ, T.O. **Crescimento de Grafeno por CVD e suas Interações Físico-Químicas com Hidrogênio**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil. 2017.

FERRARI, A. C. **Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron phonon coupling, doping and nonadiabatic effects**. Solid State Communications. 143, 47-57. 2007

FERRARI, A.C.; BASKO, D.M. **Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene**. Nature Nanotechnology, 8(4), 235–246. 2013

FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**. Physical Review B, v. 61, n.20. 2000.

FERRARI, A.C.; RODIL, S.E.; ROBERTSON, J. **Interperation of infrared and Raman spectra of amorphous carbono nitrides**. Physical Review B, v. 67, n.20. 2003.

FOLETTTO, E.L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R.S.; PORTUGAL, U.L.; JAHN, S.L. **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz**. Química Nova. 2005.

FONSECA, R. **Determinação de Parâmetros de Qualidade de Grãos Associados Ao Comportamento Culinário em Arroz de Terras Altas**. Universidade Federal de Goiás -UFG. Brasil. 2015.

GAO, Y.; LI, L.; JIN, Y.; WANG, Y.; YUAN, C.; WEI, Y.; CHEN, G.; GE, J.; LU, H. **Porous carbon made from rice husk as electrode material for electrochemical double layer capacitor**. Applied Energy, 153, 41–47. 2015.

GARCIA, A.; TOLEDANO, A.; SERRANO, L.; EGUÉS, I.; GONZÁLES, M.; MAÍN, F.; LABIDI, J. **Characterization of lignins obtained by selective precipitation**. Separ. Purif. Tech., n. 68, pg 193-198, 2009.

GEIM, A.K.; NOVOSELOV, K.S. **The rise of graphene**. Nat Mater. 2007.

GHUGE, A.D.; SHIRODE, A.R.; KADAM, V.J. **Graphene: A Comprehensive Review**. Current Drug Targets. 2017.

GONÇALVES, M.R.F.; BERGMANN, C.P. **Thermal insulators made with rice husk ashes: production and correlation between properties and microstructure**. Construction and Building Materials 21. 2007.

GUERRERO, M.; RUIZ, M.P.; MILLERA, Á.; ALZUETA, M.U.; BILBAO, R. **Characterization of Biomass Chars Formed under Different Devolatilization Conditions: Differences between Rice Husk and Eucalyptus**. Energy & Fuels, 22(2), 1275–1284. 2008.

HAACK, M.S. **Caracterização de Grafeno Obtido por diferentes métodos utilizando Espectroscopia Raman**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre. 2017

HAMAD, M.A.; KHATTAB, I.A. **Effect of the combustion process on the structure of rice hull silica**, *Thermochimica*. Acta 48.1981

HOUSTON, D.F. **Rice: chemistry and technology**. American Association of Cereal Chemists. St. Paul. 1972.

IRGA - Instituto Rio Grandense do Arroz. Safra 2017/2018.**Boletim de Resultados da Lavoura de Arroz Safra 2017/18**. Disponível em:< <https://irga->

admin.rs.gov.br/upload/arquivos/201807/30100758-boletim-final-da-safra-201-18-final.pdf>. Acesso em: 10 de maio de 2019, 16:30.

JAUBERTHIE, R., RENDELL, F., TAMBA, S., CISSÉ, I. K. **Properties of cement – rice husk mixture**. Journal: Construction and Building Materials. 2003.

KATSNELSON, M.I. **Optical properties of graphene: The Fermi-liquid approach**. EPL. 2008.

KRISHNARAO RV, SUBRAHMANYAM J, KUMAR TJ. **Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash**. J Eur Ceram Soc. 2001.

LHAMBY, A. **A Prática da Gestão Ambiental Agroindustrial, Um Estudo de Caso em uma Agroindústria que produz energia elétrica a partir da casca do Arroz**. I Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. São Paulo. 2010.

LOBO, A.O.; MARTIN, A.A; ANTUNES, E.F; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. **Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 24, n.2. 2005.

LÓPEZ-DÍAZ, D.; LÓPEZ HOLGADO, M.; GARCÍA-FIERRO, J. L.; VELÁZQUEZ, M. M. **Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide**. The Journal of Physical Chemistry C, 121(37), 20489–20497. 2017

LU, L., DE HOSSON, J.T.M.; PEI, Y. **Low-temperature synthesis of large-area graphene-based carbon films on Ni**. Materials & Design, 144, 245–255. 2018.

MACHADO, F. **Nanotubos de Carbono como Nanoadsorventes na Remoção de Corantes Sintéticos de Soluções Aquosas: Um Estudo Experimental e Teórico**. Universidade Federal do Rio Grande Grande do Sul. Brasil. 2012.

MALARD, L.M.; PIMENTA, M.A.; DRESSELHAUS, G.; & DRESSELHAUS, M.S. **Raman spectroscopy in graphene**. Physics Reports, 473(5-6), 51–87. 2009

MANSARAY, K.G.; GHALY, A. E. **Thermogravimetric Analysis of Rice Husks in an Air Atmosphere**. Energy Sources, 20(7), 653–663. 1998.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Projeções do Agronegócio: Brasil 2017/2019 a 2027/28**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/projecoes-do-agronegocio/banner_site-03-03-1.png/view>. Acesso em: 09 de maio de 2019, 9h30.

MARCHESINI, T.; PEREIRA, F.A.; MORAIS, M.M. **Casca de Arroz: Caracterização e Recuperação da Lignina**. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Fortaleza. 2016

MARIN, D. **Revalorization of Rice Husk Waste as a Source of Cellulose and Silica**. Fiber and Polymer Vol 16. 2015.

MAYER, F.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. **Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz**. XIII SIMPEP. Bauru, SP. Brasil. 2006.

MURAMATSU, H., KIM, Y.A., YANG, K.S., CRUZ-SILVA, R., TODA, I., YAMADA, T., TERRONES, M., ENDO, M., HAYASHI, T. AND SAITOH, H. **Rice Husk-Derived Graphene with Nano-Sized Domains and Clean Edges**. *Small*. 2014.

MUZYKA, R.; DREWNIAK, S.; PUSTELNY, T.; CHRUBASIK, M.; GRYGLEWICZ, G. **Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy**. *Materials*, 11(7), 1050. 2018.

NAIR, D.G.; FRAAIJ, A.; KLAASSEN, A.A.K.; KENTGENS, A.P.M. **A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes**. *Cement and Concrete Research* 38. 2008.

NASCIMENTO-DIAS, B. L. DO; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J. DOS. **A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 39(4). 2017.

NETO, A.H.C; GUINEA, F.; PERES, N.M.R.; NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K. **The electronic properties of graphene**. *Rev Mod Phys*. 2009.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R; MITCHELL, D. **New developments in solid state fermentation: Ibioprocesses and products**. *Process Biochemistry*. 2000.

PARK, S.; RUOFF, R.S. **Chemical methods for the production of graphenes**. *Nat Nanotechnol*. 2009.

PERES, N.M.R. **The transport properties of graphene**. *J Phys Condens Matter*. 2009.

POUEY, M.T. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Brasil. 2006.

RAGHAVAN, N.; THANGAVEL, S.; VENUGOPAL, G. **A short review on preparation of graphene from waste and bioprecursors**. *Applied Materials Today*, 7, 246–254. 2017.

RAMEZANIANPOUR, A.A.; MAHDI KHANI, M.; AHMADIBENI, Gh. **The Effect of Rice Husk Ash on Mechanical Properties and Durability of Sustainable Concretes**. *International Journal of Civil Engineering*, v.7, 2009

RACCICHINI, R.; VARZI, A., PASSERINI, S.; & SCROSATI, B. **The role of graphene for electrochemical energy storage**. *Nature Materials*, 14(3), 271–279. 2014.

RHAMAN, M. T.; HAQUE, M. A.; ROUF, M. A.; SIDDIQUE, M. A. B. SIDDIQUE; ISLAM, M. S. **Preparation and characterization of activated carbon & amorphous silica from rice husk.** Bangladesh Journal of Scientific and Industrial research. 2015.

RHEE, I.; KIM, Y.A.; SHIN, G.O.; KIM, J.H.; MURAMATSU, H. **Compressive strength sensitivity of cement mortar using rice husk-derived graphene with a high specific surface area.** Constr. Build. Mater. 2015.

RUAN, G.; SUN, Z.; PENG, Z.; TOUR, J.M. **Growth of graphene from food, insects, and waste.** ACS Nano 5. 2011.

SANKAR, S.; LEE, H.; JUNG, H.; KIM, A.; AHMED, A.T.A.; INAMDAR, A.I.; KIM, H.; LEE, S.; IM, H.; KIM, D.Y. **Ultrathin graphene nanosheets derived from rice husks for sustainable supercapacitor electrodes.** New Journal of Chemistry, 41(22). 2017.

SEITZHANOVA, M.A.; CHENCHIK D.I.; MANSUROV Z.A.; CAPUA, R.D. **Development of a method of obtaining graphene layers from rice husk.** Functional nanostructures proceedings. 2018a.

SEITZHANOVA, M.A.; CHENCHIK, D.I.; YELEUOV, M.A.; MANSUROV, Z.A.; CAPUA, R.D.; ELIBAEVA, N.S. **Synthesis and characterization of graphene layers from rice husks.** Chemical Bulletin of Kazakh National University. 2018b.

SHARON, M. **Carbon Nano Forms And Applications.** Mcgraw-Hill Professional. 2010.

SHIMODAIRA, N.; MASUI, A.; TAKADA, A.; SHINOZAKI, Y.; TOMITA, N. **Structural information from the Raman spectra of activated carbon materials.** American Carbon Society, 25th Biennial Conference on Carbon, Hyatt Regency Lexington, Lexington, KY. 2001.

SILVEIRA, J.F. **Estudo de Propriedades Mecânicas de Novas Nanoestruturas de Carbono Através de Simulação Molecular.** Universidade Federal do Rio Grande Grande do Sul. Brasil. 2016.

SINGH, P.; BAHADUR, J.; PAL, K. **One-Step One Chemical Synthesis Process of Graphene from Rice Husk for Energy Storage Applications.** Graphene 6. 2017.

SIMON, D.A. **Esfoliação do Grafite e Produção de Masterbatch de Grafeno/FLG para Produção de Nanocompósitos.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil. 2016.

SU, C.Y.; LU, A.Y.; XU, Y.; CHEN, F.R.; KHLOBYSTOV, A.N.; LI, L.J. **Highquality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation.** ACS Nano. 2011.

TAN, P.; HU, C.; DONG, J.; SHEN, W.; ZHANG, B. **Polarization properties, high-order Raman spectra, and frequency asymmetry between Stokes and anti-Stokes scattering of Raman modes in a graphite whisker.** Physical Review B, 64(21). 2001

TANG, B.; GUOXIN, H.; GAO, H. **Raman Spectroscopic Characterization of Graphene**. *Applied Spectroscopy Reviews*. 45(5), 369–407.2010.

TOUR, J.M. **Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics**. *Chemistry of Materials*, 26(1), 163–171. 2013

THOMPSON, M. **CHNS Elemental Analysers**. AMC Technical Briefs The Royal Society of Chemistry. AMC Technical Briefs ed. 2008

VIEIRA SEGUNDO, J.E.D.; VILAR E.O. **Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. 11. 54. 2016

WALL, M. **The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness**. Thermo Scientific Application Note 52252. 2011

WANG, L.L., WANG, X., ZOU, B., MA, X., QU, Y., RONG, C., LI, Y., SU, Y., WANG, Z. **Preparation of carbon black from rice husk by hydrolysis, carbonization and pyrolysis**. *Bioresour. Technol.* 102. 2011.

WANG, H.; XU, Z.; KOHANDEHGHAN, A.; LI, Z.; CUI, K.; TAN, X.; STEPHENSON, T.J.; KING'ONDU, C.K.; HOLT, C.M.B.; OLSEN, B.C.; TAK, J.K.; HARFIELD, D.; ANYIA, A.O.; MITLIN, D. **Interconnected carbon nanosheets derived from hemp for ultrafastsupercapacitors with high energy**. *ACS Nano* 7. 2013.

WANG, Z.; YU, J.; ZHANG, X.; LI, N.; LIU, B.; LI, Y.; WANG, Y.; WANG, W.; LI, Y.; ZHANG, L.; DISSANAYAKE, S.; SUIB, S.L.; SUN, L. **Large-scale and controllable synthesis of graphene quantum dots from rice husk biomass: a comprehensive utilization strategy**. *ACS Appl. Mater. Interface* 8. 2016.

XU, W.; LO, T.Y; MENON, S.A. **Microstructure and reactivity of rice husk ash**. *Constr Build Mater*. 2012.

ZHANG, B.; SONG, J.; YANG, G.; HAN, B.; NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S.V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.V.; GRIGORIEVA, I.V.; FIRSOV, A.A. **Large-scale production of high-quality graphene using glucose and ferricchloride**. *Chem. Sci*. 2014.

ZHAO, H.; ZHAO, T.S.; LEE, C.; WEI, X.D.; KYSAR, J.W.; HONE, J.; NOVOSELOV, S.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S.V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.V; ET AL. **Graphene sheetsfabricated from disposable paper cups as a catalyst support material for fuelcells**. *J. Mater. Chem. A* 1. 2013.

ZUQUINAL, R. **Utilização da Casca de Arroz na Produção de Energia para uma Indústria de Befeniciamento de Arroz Sul Catarinense**. Universidade Federal de Santa Catarina-Campus Araranguá. Araranguá. 2016.