

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

LISIANE DA SILVA SEVERO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO PRODUZIDO A PARTIR DA
SERRAGEM DE MADEIRA**

**Alegrete
2020**

LISIANE DA SILVA SEVERO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO PRODUZIDO A PARTIR DA
SERRAGEM DE MADEIRA**

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
2020**

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).

498s Severo , Lisiane da Silva
Síntese e caracterização de grafeno produzido a partir da serragem de madeira / Lisiane da Silva Severo .
82 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa, MESTRADO EM ENGENHARIA, 2020.
"Orientação: Luis Enrique Gomez Armas".

1. serragem de madeira. 2. grafeno. 3. espectroscopia Raman. I. Título.

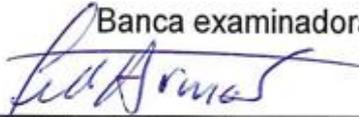
LISIANE DA SILVA SEVERO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO PRODUZIDO A PARTIR DA
SERRAGEM DE MADEIRA**

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: 23 de março de 2020

Banca examinadora:



Prof. Dr. Luis Enrique Gomez Armas
Orientador
Examinador – UNIPAMPA



Prof. Dr. Jacson Werber de Menezes
Examinador – UNIPAMPA



Prof. Dr. Celso de Araújo Duarte
Examinador- Universidade Federal do Paraná



Prof^a. Dr^a. Chiara Valsecchi
Examinador - UNIPAMPA

Aos meus pais,
Mauro Severo e Jocelaine Severo

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pelo conhecimento, saúde, sabedoria para que a realização desse trabalho fosse possível.

Aos meus pais Mauro e Jocelaine por todo o amor e carinho, pelo apoio nos momentos difíceis, dedico esse título de mestre a vocês, pois foram os meus maiores incentivadores. A minha irmã Eliane, por todo amor e carinho.

A minha eterna gratidão ao meu orientador Prof. Dr. Luis Enrique Gomez Armas, exemplo de ser humano, pesquisador e profissional. Obrigada por acreditar em mim e no meu trabalho.

Em especial aos meus avós maternos João Francisco e Feliciano, que sempre me incentivaram a estudar e ser um ser humano melhor, obrigada por todo o amor e carinho.

As minhas melhores amigas Haline Cavalheiro e Rozani Goulart, pelas orações, mensagens motivadoras de carinho, obrigada por fazer parte desse momento ímpar na minha vida.

As minhas amigas Rosiéli e Juliana que foram essenciais durante a minha formação, agradeço a Deus pela vida de vocês, pois sempre estiveram do meu lado durante o mestrado.

Ao Instituto Federal Farroupilha campus Alegrete (IFFar), por disponibilizar o laboratório para a realização da pesquisa.

Aos técnicos de laboratório, pela paciência comigo durante os ensaios experimentais, e pelas trocas de saberes, em especial a Rafaela Dornelles por estar sempre disposta a me ajudar em tudo durante a pesquisa.

A minha Instituição de ensino, Universidade Federal do Pampa campus Alegrete/RS (UNIPAMPA), seu corpo docente, direção e administração que me oportunizaram um ensino de qualidade, meu mérito é a todos que fizeram parte da minha trajetória.

A professora Dr^a Ana Paula, pela paciência e auxílio durante o estágio de docência.

A minha banca avaliadora, obrigada pelas considerações e críticas construtiva e a todos que de alguma forma contribuíram no meu trabalho, fica registrado o meu eterno agradecimento.

*“Seja forte e corajoso! Não se apavore,
nem se desanime, pois o Senhor, o seu
Deus, estará com você por onde você
andar”. Js 1:9*

RESUMO

O grafeno tem recebido uma atenção especial na pesquisa de diversas áreas do conhecimento, desde seu descobrimento no ano 2004, por causa de suas propriedades peculiares não apresentadas em outros materiais. Particularmente, suas propriedades eletrônicas excepcionais, tais como alta mobilidade de portadores (elétrons ou buracos), efeito Hall quântico semi-inteiro a temperatura ambiente, entre outros. Até agora, os métodos mais usados para a produção de grafeno têm sido a deposição química a vapor (CVD), tratamento térmico de carbeto de silício (SiC) e redução do óxido de grafeno. No entanto, ainda há espaço para métodos mais simples, econômicos e de grande escala, como, por exemplo, grafeno produzido a partir de materiais alternativos, tais como cinza de casca de arroz (CCA), cana de açúcar, entre outros. Neste sentido, o objetivo principal deste trabalho é sintetizar e caracterizar grafeno produzido a partir da serragem de madeira (SM). Para esta finalidade, primeiramente a SM foi queimada em diferentes temperaturas (300, 400 e 500°C) em tempo controlado (40, 60, 120 minutos) para cada temperatura, obtendo-se a cinza de serragem de madeira (CSM). A seguir, as amostras de CSM foram devidamente caracterizadas usando as seguintes técnicas de caracterização: fluorescência de raios-X (FRX), análise elementar CHN e espectroscopia Raman confocal, com a finalidade de obter informações da quantidade e qualidade de carbono nas diferentes amostras analisadas. A partir dos resultados obtidos, foi verificado que as melhores amostras que apresentaram altos teores de carbono foram queimadas nas temperaturas de 300 e 400°C com tempo de permanência no forno de 60 minutos. A espectroscopia Raman mostrou a presença das bandas D (~1350 cm^{-1}) e G (~1580 cm^{-1}), as quais são as bandas características de materiais carbonosos. Posteriormente, a CSM escolhida foi quimicamente ativada com KOH na proporção de 1 (CSM) para 4 (KOH) (1:4). Através da espectroscopia Raman foi verificado que as amostras ativadas quimicamente apresentaram uma banda na região de ~2690 cm^{-1} , a qual é a banda característica da presença de grafeno. Portanto, resultados deste trabalho mostram a possibilidade de obter grafeno a partir da serragem de madeira de uma forma barata e sustentável, quando comparado com o grafeno comercial.

Palavras-chave: serragem de madeira, grafeno, espectroscopia Raman

ABSTRACT

Graphene has received special attention in the research of several areas of knowledge, since its discovery in 2004, because of its peculiar properties not presented in other materials. In particular, its exceptional electronic properties, such as high mobility of carriers (electrons or holes), semi integer quantum Hall effect at room temperature, among others. Until now, the most used methods for graphene production have been chemical vapor deposition (CVD), heat treatment of silicon carbide (SiC) and reduction of graphene oxide. However, there is still room for simpler, economical and large-scale methods, such as, graphene produced from alternative materials, such as rice husk ash (RHA), sugar cane, among others. In this sense, the main objective of this work is to synthesize, characterize and produce graphene from wood sawdust (WS). For this purpose, WS was first burned at different temperatures (300, 400 and 500°C) in a controlled time (40, 60, 120 minutes) for each temperature, obtaining wood sawdust ash (WSA). Next, the WSA samples were properly characterized using the following characterization techniques: X-Ray Fluorescence (FRX), Elemental CHN Analysis and Confocal Raman spectroscopy, in order to obtain information of the quantity and quality of carbon in the different analyzed samples. From the obtained results, it was verified that the best samples that had high carbon content were burned at the temperatures of 300 and 400°C by a 60-minute oven stay. Raman spectroscopy showed the presence of D (~ 1350 cm⁻¹) and G (~ 1580 cm⁻¹) bands, which are the characteristic bands of carbonaceous materials. Subsequently, the chosen WSA was chemically activated with KOH in the proportion of 1 (WSA) to 4 (KOH) (1: 4). Through Raman spectroscopy it was verified that the chemically activated samples showed a band in the region of ~ 2690 cm⁻¹, which is the characteristic band of the presence of graphene. Therefore, results of this work show the possibility of obtaining graphene from sawdust in a cheap and sustainable way, when compared to commercial graphene.

Keywords: Wood sawdust, Graphene, Raman spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Morfologia da madeira.....	20
Figura 2.2 – Obtenção da celulose através de plantas e microrganismos.....	21
Figura 2.3 – Estrutura molecular da celulose.....	22
Figura 2.4 - Estrutura molecular da lignina.....	24
Figura 2.5 – Estrutura cristalina do carbono alótropo.....	28
Figura 2.6 – Alótropos de carbono.....	29
Figura 2.7 – Método de esfoliação micromecânica.....	30
Figura 2.8 – Método de esfoliação em fase líquida (LPE).....	31
Figura 2.9 – Método de deposição de vapor químico (CVD).....	32
Figura 2.10 – Exemplos de biossensores e componentes em uma plataforma de grafeno.....	33
Figura 2.11 – Espectro Raman do grafite.....	37
Figura 2.12 – Espectro Raman de folhas de grafeno sintetizadas a partir de: a) grafite, (b) madeira, (c) folha, (d) bagaço, (e) frutas, (f) jornal, (g) osso, (h) esterco de vaca, (i) fuligem de escapamento de carro.....	38
Figura 3.1 Organograma da etapa 1.....	39
Figura 3.2 – Organograma etapa 2.....	40
Figura 3.3 – Serragem de madeira.....	41
Figura 3.4 – Hidróxido de potássio.....	42
Figura 3.5 – Forno laboratorial mufla.....	44
Figura 3.6 – CSM obtida após a queima na temperatura de 400°C no tempo de 60 minutos.....	45
Figura 3.7 – Espectrofotômetro Fluorescência de raios-X.....	46
Figura 3.8 – Analisador elementar CHN.....	47
Figura 3.9 – Espectroscopia Raman.....	48
Figura 3.10 – Espalhamento da luz.....	49
Figura 3.11 Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	50
Figura 3.12 – Agitação magnética.....	53
Figura 3.13 – Filtragem ($K_2SiO_3 + C$).....	54
Figura 4.1 – Comparação do material restante em diferentes temperaturas e tempos.....	55

Figura 4.2 – CSM queimada a: (a) 400°C em 60 minutos, (b) 500°C em 120 minutos.....	57
Figura 4.3 – Estimativa de carbono para as amostras carbonizadas nas temperaturas de 300, 400 e 500°C no tempo de 60 minutos.....	59
Figura 4.4 – (a) imagem óptica da CSM carbonizada à 400°C/60 minutos e (b) imagem MEV do grafeno produzido à 850°C/60 minutos.....	61
Figura 4.5 – Imagem MEV da CSM carbonizada à 400°C/60 minutos.....	62
Figura 4.6 – CSM depositada em substrato de SiO ₂ , usando o método de esfoliação micromecânica: (a) antes e (b) após medidas Raman.....	63
Figura 4.7 – Espectros Raman de diferentes amostras carbonizadas em diferentes temperaturas: 300, 400 e 500°C.....	64
Figura 4.8 – Comparação dos espectros Raman da CSM ativada quimicamente com KOH a 850°C nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos.....	66
Figura 4.9 – Comparação dos espectros Raman em diferentes temperaturas (700, 750, 800 e 850°C), no tempo de 60 minutos	68
Figura 4.10 - Comparação dos espectros Raman da CSM e CCA.....	69
Figura 4.11 - Comparação dos espectros Raman do grafeno obtido de CSM e CCA obtidos em diferentes temperaturas e tempos.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Porcentagem de C, H e O na lignina em plantas coníferas e folhosas.....	23
Tabela 2.2 – Estimativa da quantidade de resíduos de madeira gerada no Brasil.....	25
Tabela 2.3 – Dados da ANEEL de usinas termoelétricas movidas por biomassas no Brasil.....	27
Tabela 3.1 – Procedimento etapa 1.....	43
Tabela 3.2 – Procedimento etapa 2.....	51
Tabela 4.1 – Análise da composição química da CSM por FRX.....	57
Tabela 4.2 – Melhores resultados da CSM por FRX.....	58
Tabela 4.3 – Análise Elementar CHN da CSM.....	60
Tabela 4.4 – Prós e contras do grafeno obtido a partir de CSM e CCA.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

α – Alfa

B - Beta

σ - Sigma

t- Toneladas

kW- Quilowatts

FM - Forno Mufla

SM - Serragem de Madeira

CSM - Cinza de Serragem de Madeira

CP - Cadinho de Porcelana

Al - Cadinho de Alumínio

KOH - Hidróxido de Potássio

AE CHN - Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

FRX - Fluorescência de Raios-X

FTIR - espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

RAMAN - Espectroscopia Raman

IFFar- Instituto Federal Farroupilha - campus Alegrete

CCA - Cinza da Casca de Arroz

CVD - Deposição de vapor químico

LPE - Método de esfoliação em fase líquida

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

DRX – Difração de Raio X

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	17
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Objetivos	19
1.1.1 Objetivo geral	19
1.1.2 Objetivos específicos	19
CAPÍTULO 2	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Madeira	20
2.2 Composição química da madeira	21
2.2.1 Celulose	21
2.2.2 Hemiceluloses	22
2.2.3 Lignina	23
2.3 Impacto Ambiental	24
2.4 Produção de Energia	26
2.5 Carbono	27
2.6 Grafeno	28
2.7 Métodos de obtenção de grafeno	30
2.7.1 Método de esfoliação micromecânica	30
2.7.2 Esfoliação em fase líquida (LPE)	31
2.7.3 Deposição química de vapor (CVD)	31
2.8 Aplicabilidade de grafeno em biossensores	32
2.9 Síntese de grafeno a partir de bioprecusores	34
2.10 O uso de biomassas na produção de cinzas	36
2.11 Espectroscopia Raman para a caracterização de grafeno	36
CAPÍTULO 3	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	39
3.1 MATERIAIS	41
3.1.1 Serragem de madeira (SM)	41
3.1.2 Hidróxido de Potássio (KOH)	42
3.2 Métodos Experimentais	42
3.2.1 Etapa 1	42
3.2.2 Etapa 2	50

CAPÍTULO 4	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1 Estimativa de Material Restante.....	55
4.2 Fluorescência de raios-X (FRX) e análise elementar CHN.....	57
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	60
4.4 Caracterização da CSM por espectroscopia RAMAN.....	63
4.5 Caracterização RAMAN do grafeno em diferentes tempos de ativação química.....	65
4.6 Caracterização RAMAN do grafeno em diferentes temperaturas.....	67
4.7 Comparação de grafeno produzido por cinza de serragem de madeira (CSM) e casca de arroz (CCA).....	69
CAPÍTULO 5	63
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	73
5.1 CONCLUSÕES.....	73
5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	74
REFERÊNCIAS	76

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, pesquisadores tem desenvolvido materiais à base de grafeno visando a sua aplicabilidade em várias áreas do conhecimento, devido às suas características excepcionais (Novoselov et. al. 2007). O grafeno, por sua vez, consiste em propriedades únicas que apresentam alta capacidade no desempenho de materiais, tais como alta condutividade elétrica e térmica, boa transparência, boa resistência mecânica, flexibilidade inerente e enorme área superficial específica (Sun et. al. 2011).

Os diferentes alótropos de carbono apresentam estrutura cristalina e morfológica com propriedades totalmente distintas entre si. Dentre os compostos de carbono mais conhecidos estão: carbono diamante, nanotubos, fulereno, carbonos amorfos e grafite (Lobo et. al. 2005). Através do método de esfoliação micromecânica do grafite se obteve o que conhecemos hoje como grafeno, uma monocamada de átomos de carbono no estado de hibridização sp^2 , com arranjo bidimensional (2D) (Bonaccorso et. al. 2012).

A sua estrutura eletrônica do grafeno, resulta em propriedades que traduzem uma resistência mecânica maior que a do aço, mobilidade eletrônica mais elevada que o silício, condutividade térmica mais alta que o cobre, área superficial maior que a observada para o grafite e ainda um material mais leve que tantos outros (Segundo et. al. 2017).

Recentemente, estudos experimentais e teóricos, propõem sintetizar o grafeno através de fontes renováveis e resíduos como: cascas de arroz, madeira, folhas, bagaços de cana de açúcar entre outros, como um material alternativo, as quais exibem propriedades interessantes no desenvolvimento de novos materiais grafiticos (Akhavan et. al. 2016; Supriyanto et. al. 2018). O carbono, resultante da queima da casca do arroz, possui ampla capacidade para a síntese de grafeno e nanotubos de carbono (Chen et. al. 2011).

Embora a serragem de madeira (SM) seja pouco explorada para a síntese de grafeno, os resíduos com base florestal apresentam potencial para produção de materiais carbonosos devido a sua composição química, na qual, é composta por

celulose, lignina e hemicelulose, justificando alto teor de carbono em sua estrutura molecular (Suhas et. al. 2007). A lignina é componente responsável pela formação da cinza (Viswanathan et. al. 2009). Dentre os compostos, parte da celulose e hemicelulose são removidas durante o processo de carbonização, diminuindo assim o rendimento de carbono (Ismail et. al. 2019).

Neste trabalho, realizamos a síntese, caracterização e produção de grafeno a partir da cinza de serragem de madeira, carbonizada em diferentes temperaturas e tempos. As amostras produzidas foram devidamente caracterizadas por espectroscopia Raman, fluorescência de raios-X, análise elementar CHN e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após os ensaios de caracterização, a amostra com alto teor de carbono foi usada para a síntese de grafeno através da ativação química com hidróxido de potássio (KOH), a qual foi novamente queimada em diferentes temperaturas e tempos.

O trabalho está organizado da seguinte forma: No capítulo 1, será abordada a introdução, como os objetivos gerais e específicos. No capítulo 2, está contida a revisão bibliográfica; em seguida, no capítulo 3, é apresentada a metodologia desenvolvida neste trabalho; no capítulo 4, são discutidos os resultados encontrados; e, por fim, no capítulo 5, as considerações finais.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

No desenvolvimento deste trabalho busca-se produzir grafeno de forma sustentável com baixo custo utilizando como fonte de carbono cinza de serragem de madeira e como agente ativador o reagente químico hidróxido de potássio (KOH).

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar a influência da queima de serragem de madeira em diferentes temperaturas (300°C, 400°C e 500°C) em tempo controlado (40, 60 e 120 minutos) para cada temperatura;
- Caracterizar às amostras usando as técnicas de: fluorescência de raios-X (FRX), análise elementar CHN, microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia Raman, com a finalidade de se obter informações da quantidade e qualidade de carbono nas diferentes amostras;
- Investigar a influência do tratamento químico nas amostras de cinza de serragem de madeira;
- Comparar as amostras obtidas a partir da serragem de madeira com grafeno comercial.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

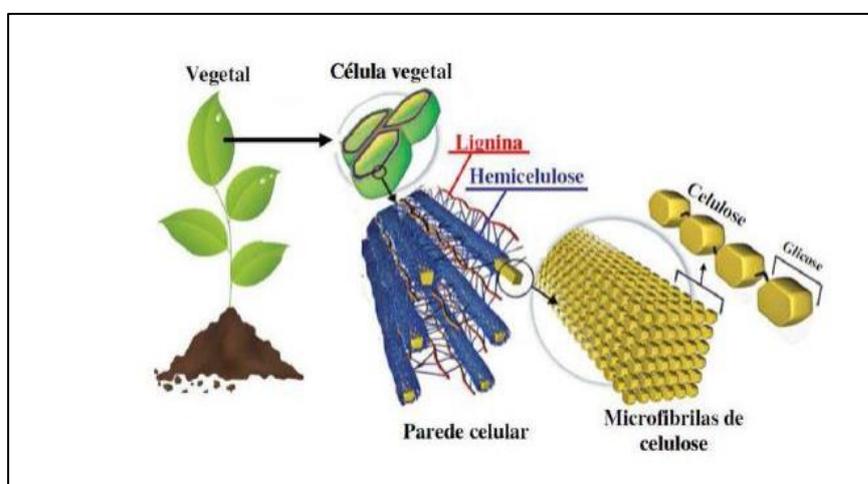
2.1 Madeira

O uso da madeira para a construção de casas, móveis, utensílios domésticos, ferramentas para caça e pesca vem desde as primeiras civilizações. Ao passar dos anos, a madeira usada também em construções civis e acabamentos arquitetônicos, além de ser uma importante matéria prima para a produção de carvão (Shen et. al. 2013). Baseado em suas excelentes propriedades, a madeira atualmente tem sido um importante material para o desenvolvimento de pesquisas na área de nanomateriais.

A diversidade de espécies de madeira existentes na natureza, exibem uma composição química que não é definida somente para uma espécie de árvore; portanto, quanto à sua composição química, são compostas de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O) sendo a maior porcentagem em sua estrutura molecular de C e H.

É importante ressaltar que os compostos químicos que constituem a madeira não variam independente do seu tipo de cultivo, solo, clima e entre outros fatores climatológicos. A figura 2.1 mostra as principais substâncias macromoleculares as quais constituem a parede celular da madeira: celulose, lignina e as polioses (hemiceluloses).

Figura 2.1- Morfologia da madeira



Fonte: adaptado de Martins (2018)

2.2 Composição química da madeira

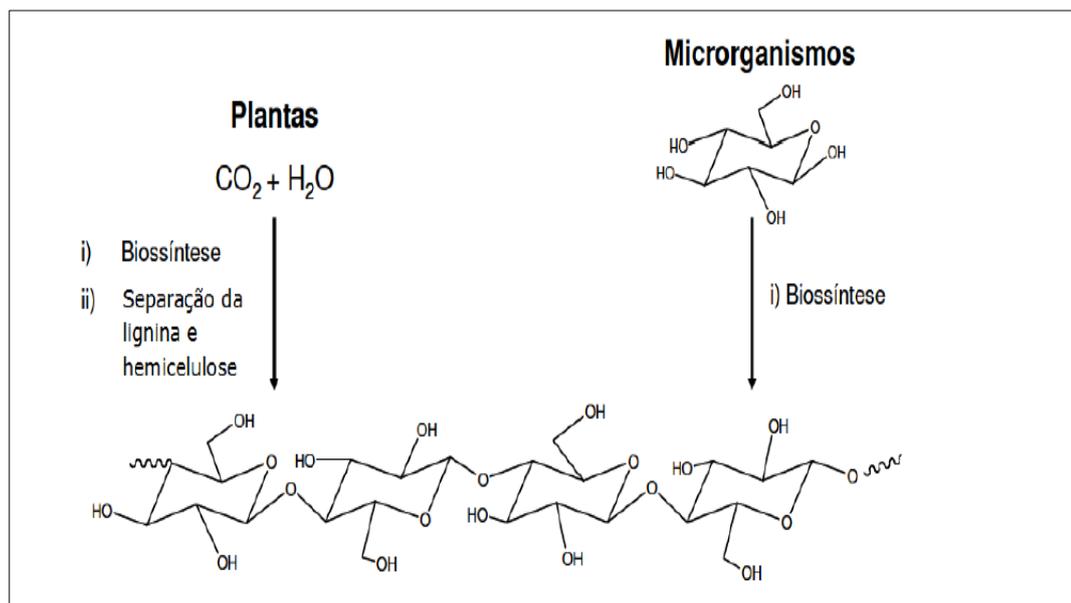
2.2.1 Celulose

Klemm et. al. (2005) determinou experimentalmente que a celulose é o principal componente químico que constitui as paredes fibrosas da madeira, sendo exclusivamente compostas por cadeias lineares de D-glicose ligadas por ligação β -1,4-glicosídica. De acordo com Hortal et. al. (2007), as fibras celulósicas apresentam quantidades variáveis de lignina e hemiceluloses.

Além disso, apresentam em sua composição quantidades minoritárias de água, proteínas, peptídeos e compostos inorgânicos. Dentre as suas propriedades, a celulose de fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, é classificada como um carboidrato insolúvel e altamente resistente às reações químicas; logo, a celulose é o principal componente de todas as células vegetais (Klock et.al. 2013) .

A celulose é isolada a partir de compostos vegetais como a madeira e algodão ou pode ser produzida por bactérias não patogênicas, como a *Acetobacter xylinum*, como mostra a figura 2.2. Para a extração da celulose é preciso efetuar vários procedimentos experimentais de separação e purificação visto que, além da celulose, existem outros compostos como a lignina e hemilcelulose (Henrique et.al. 2014).

Figura 2.2 – Obtenção da celulose através de plantas e microrganismos

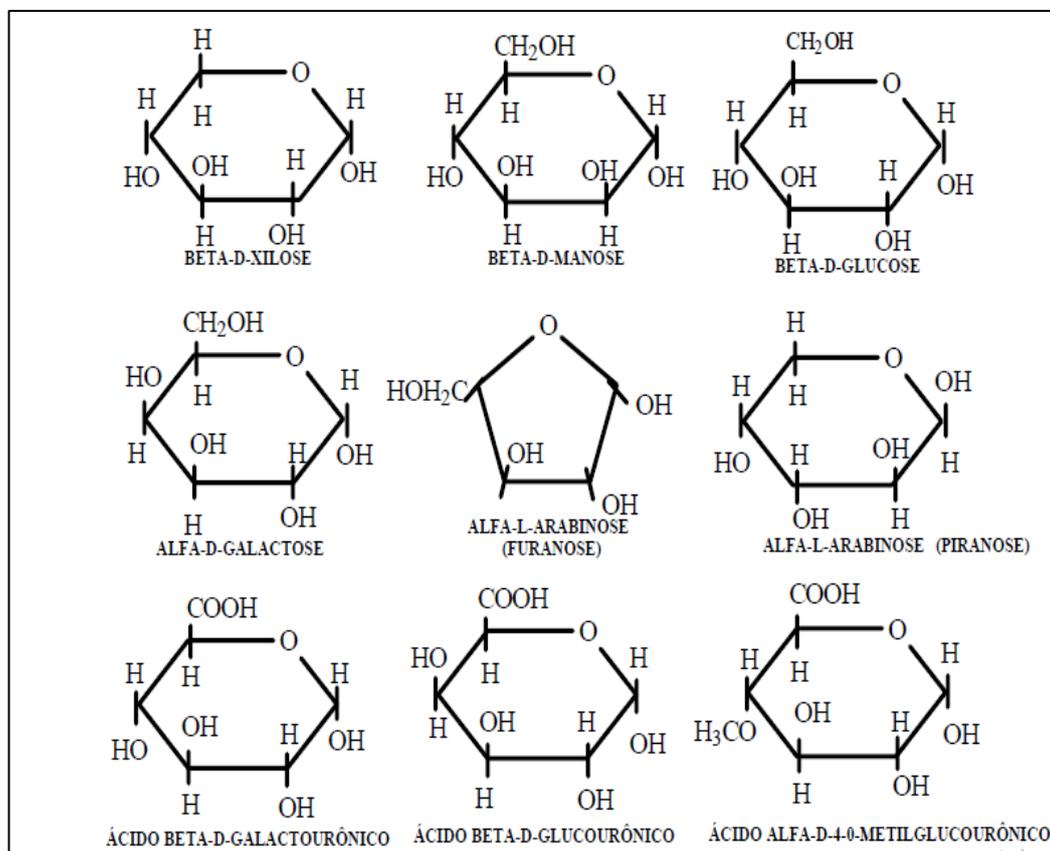


Fonte: Henrique 2014, adaptado de Klemm et. al. (2001)

2.2.2 Hemicelulose

As hemiceluloses, conhecidas também como poliose, são um tipo de polissacarídeo de baixo peso molecular que compõe a parede celular de biomassas. Segundo Klock et. al. (2013) e Santos et. al. (2012), as hemiceluloses são constituídas de diversos tipos de açúcares (figura 2.3) como D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose, L-fucoses, Ácidos 4-O-metilglucurônico, D-galacturônico e D-glucurônico, contendo 5 ou 6 carbonos em suas estruturas moleculares, diferentemente da celulose, que são formadas pela repetição de seus monômeros.

Figura 2.3 – Estrutura molecular da Hemicelulose



Fonte: adaptado de Klock, (2005)

2.2.3 Lignina

Dentre as macromoléculas lignocelulósicas, a lignina é o terceiro componente mais abundante que constituem as biomassas como a madeira, as quais compõem entre 15 e 35% de seu peso. A lignina é classificada como sendo um heteropolímero amorfo constituído de substâncias fenólicas, que consiste em grupos fenilpropanos: álcool p-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico (Santos et. al. 2012). Os diferentes álcoois estão vinculados à lignina por ligações de éter (C-O-C) e carbono-carbono (C-C) (Hu e Mortaza, 2019).

A lignina é similar à celulose no sentido que também pode ser considerada um polímero; a diferença entre elas é que a lignina é composta por moléculas aromáticas com uma estrutura molecular extremamente irregular como mostra a figura 2.4. A lignina constitui a parede celular dos tecidos vegetais, que se liga com à hemicelulose, envolvendo os polissacarídeos e as microfibrilas de celulose. (Klock et.al. 2013).

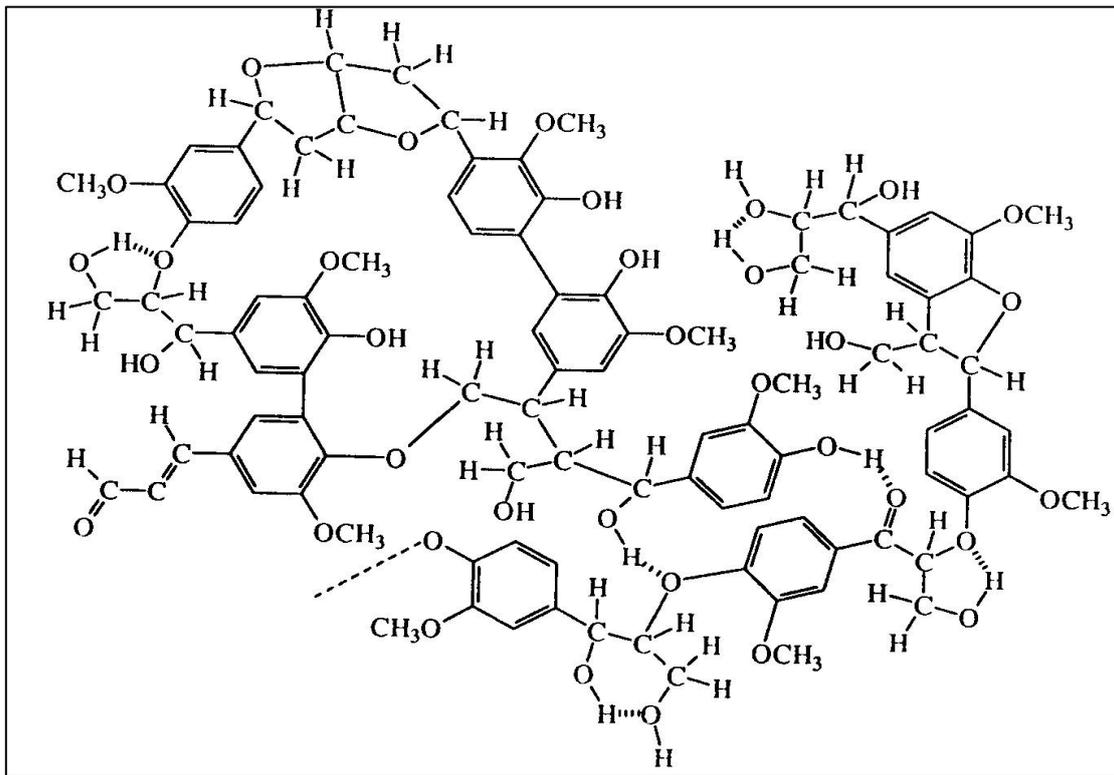
Na estrutura molecular da lignina, apresentam-se altos teores de Carbono (C) e quantidades significativas de hidrogênio (H) e oxigênio (O). Essa composição química varia basicamente se forem obtidas de árvores coníferas ou de folhosas; na tabela 2.1, mostram-se em porcentagem os elementos com maiores concentrações na lignina.

Tabela 2.1 – Porcentagem de C, H e O na lignina em plantas coníferas e folhosas

<i>Elementos</i>	<i>Coníferas (%)</i>	<i>Folhosas (%)</i>
Carbono	63-67	59-60
Hidrogênio	5-6	6-8
Oxigênio	27-32	33-34

Fonte: adaptado de Klock et.al. (2005)

Figura 2.4 – Estrutura molecular da lignina



Fonte: adaptado de Klock et. al. (2005)

Para Wang et. al. (2017), a lignina se constitui de grupos funcionais oxigenados, incluindo hidroxila, carboxila, carbonila e metoxila, que afetam consideravelmente a reatividade da lignina. Além disso, os grupos metoxila estão relacionados com a formação do carvão durante o processo de pirólise da lignina. Conseqüentemente, as ligninas que apresentam altos teores de grupos metoxila produzem menos carvão.

2.3 Impacto Ambiental

As indústrias do setor madeireiro produzem grandes quantidades de resíduos originados do processamento mecânico da madeira. Os resíduos gerados são inevitáveis no meio urbano (entulho de construção civil, poda de árvores, embalagens, entre outros). Mas o principal problema a partir desses resíduos é o desperdício de matéria-prima (madeira) relacionado com o manuseio inadequado do material (Tuoto et. al. 2009).

Um levantamento da estimativa de resíduos de madeira no Brasil foi realizado e estima-se que em torno de 30 milhões de toneladas (t) desse subproduto são produzidos anualmente. A maior responsável por esse volume de resíduos é a indústria madeireira (Brasil et. al. 2009).

A região amazônica é a região que produz um maior volume de resíduos de madeira, porém o descarte inadequado desse material resulta em danos ambientais irreparáveis, como, por exemplo, queima do resíduo sem fim energético ou descarte em locais impróprios poluindo os afluentes (Paixão et. al. 2014).

No Brasil anualmente são produzidos grandes volumes de resíduos de madeira. Tuoto et. al. (2009) afirma que parte do volume desse resíduo tem se mostrado uma alternativa para a fabricação de novos materiais por apresentar um aproveitamento socioeconômico e ambiental.

Cerqueira et. al. (2012) destaca que o uso de resíduos de madeira surge como uma alternativa socioeconômica para as empresas, além de contribuir para o gerenciamento de resíduos industriais. Brasil et. al. (2009) descreve que os resíduos originários de serrarias nas grandes indústrias madeireiras são utilizados como matéria-prima para a produção de carvão, cabos, briquete e embalagens, com um maior valor agregado.

Como pode ser observado na tabela 2.2, a maior porcentagem de resíduos de madeira ocorre nas indústrias madeireiras em comparação aos resíduos proveniente da construção civil (3,0%), e do meio urbano (6,3%), pois apresentam valores não significativos. A partir desses dados expressivos é importante desenvolver métodos que visam à sua utilização com o propósito de diminuir os problemas causados por esses resíduos no país (Tuoto et. al. 2009).

Tabela 2.2 - Estimativa da Quantidade de Resíduos de Madeira Gerada no Brasil

FONTE GERADORA	RESÍDUOS DE MADEIRA	
	(1.000 t/ano)	%
Indústria Madeireira	27.750	90,7
Construção Civil	923	3,0
Meio Urbano (poda de árvore urbana)	1.930	6,3
TOTAL	30.603	100,0

Fonte: adaptado de Tuoto et. al. (2009)

Com base em dados ambientais, parte dos resíduos das madeireiras são incinerados a céu aberto causando problemas na mudança climática do planeta pela emissão de dióxido de carbono (CO₂), além de ocasionar outros problemas na saúde pública pela geração de fumaça (Tuoto et. al. 2009).

2.4 Produção de Energia

O uso de biomassas, como a serragem de madeira para a geração de energia térmica, vem crescendo desde a década de 90. Tem-se utilizado os resíduos de madeira nas próprias indústrias madeireiras de médio porte para a geração de energia térmica (vapor), a qual se utiliza para a secagem da madeira, cozimento de toras, prensagem etc. Isso torna-se uma alternativa positiva para o descarte desses resíduos. As empresas de grande porte utilizam os resíduos com base florestal e tem investido a sua aplicação para a geração de energia elétrica. Contudo, a energia produzida por biomassas ainda não é totalmente utilizada pelas indústrias madeireiras, principalmente na região amazônica, onde produzem energia elétrica a partir de óleo diesel (Tuoto et. al. 2009).

A utilização de resíduos de madeira tem se destacado pela sua versatilidade para geração de energia limpa e renovável, reduzindo assim os impactos causados ao meio ambiente (Preilipper et. al. 2016).

Brasil et. al. (2015) descreve que cerca de 7,3% da energia elétrica disponível no Brasil é produzida a partir de biomassas; exemplos disso são: bagaço de cana, resíduos de madeira, cascas de arroz, dentre outros materiais. Isso representa a terceira maior fonte de energia do país.

De acordo com dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2012), o Brasil até o ano de 2012 apresentava um total de 436 usinas termoelétricas abastecidas com o uso de resíduos naturais, correspondendo ao valor de 9.289.937 kW (quilowatts). A tabela 2.3 comprova a veracidade desses dados, mostrando que o uso de diferentes resíduos naturais possui alta capacidade para a obtenção de energia elétrica.

Tabela 2.3 - Dados da ANEEL de usinas termoelétricas movidas por biomassas no Brasil

FONTE GERADORA (Biomassas)	QUANTIDADE DE USINAS	ENERGIA GERADA (kW)
Licor Negro (resíduo de celulose)	14	1.245.198 kW
Madeira	43	376.535 kW
Biogás	19	77.308 kW
Cascas de Arroz	08	32.608 kW
Bagaço de Cana	352	7.558.288 kW
TOTAL	436	9.289.937 kW

Fonte: adaptado de Preilipper et. al. (2016)

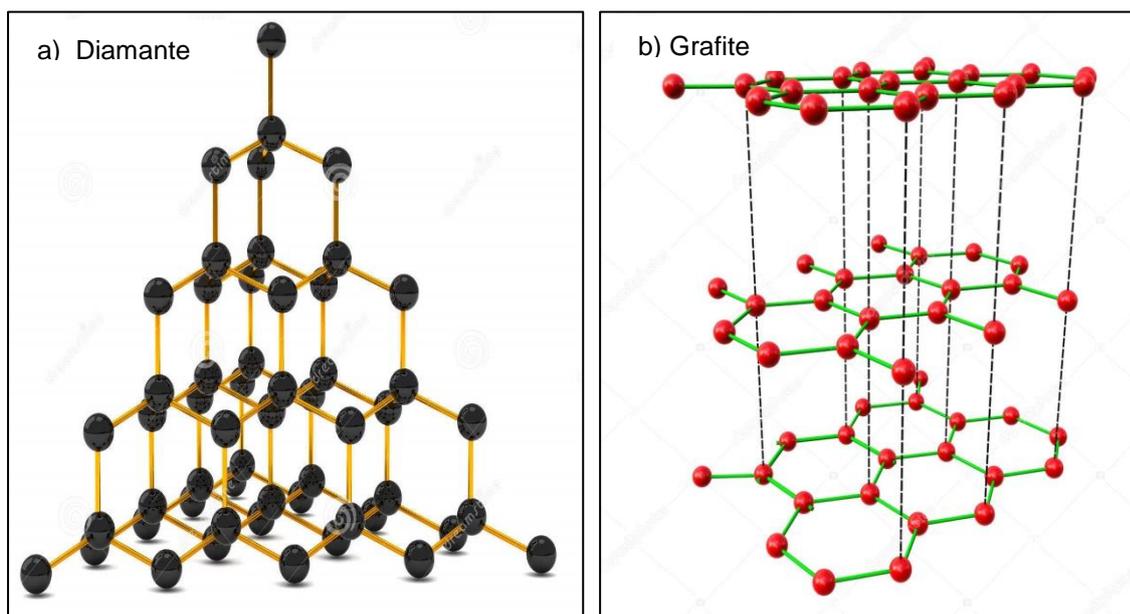
2.5 Carbono

A palavra carbono significa 'carvão' traduzido do latim. O estudo de Russel (1994) descreve que o carbono é classificado como sendo um não metal, encontrado na coluna IV do grupo A da tabela periódica.

Existem duas formas alotrópicas do carbono as quais possuem propriedades estruturais diferentes. A primeira delas é o diamante (figura 2.5a), o material mais duro existente na natureza, que apresenta uma estrutura cristalina na forma cúbica ou octaédrica; o que explica a dureza do diamante é que o carbono está ligado pelos 4 átomos de valência da última camada nos seus orbitais híbridos do tipo sp^3 , formando quatro ligações covalentes com outros quatros átomos de carbono. O diamante também pode ser considerado um isolante elétrico com todos os seus átomos alinhados formando ligações sigmas (σ).

A outra forma alotrópica do carbono, mais utilizada e de fácil obtenção, é o grafite (figura 2.5b) com características totalmente distintas comparada ao carbono diamante. Apresenta-se na forma hexagonal, com uma coloração escura e com baixa dureza; ligação sp^2 , isso porque os elétrons não são totalmente ligados entre si. A figura 2.5 (b) ilustra a forma estrutural do grafite, em que os átomos estão ligados por ligações covalentes.

Figura 2.5 – Estrutura cristalina do carbono alótropo



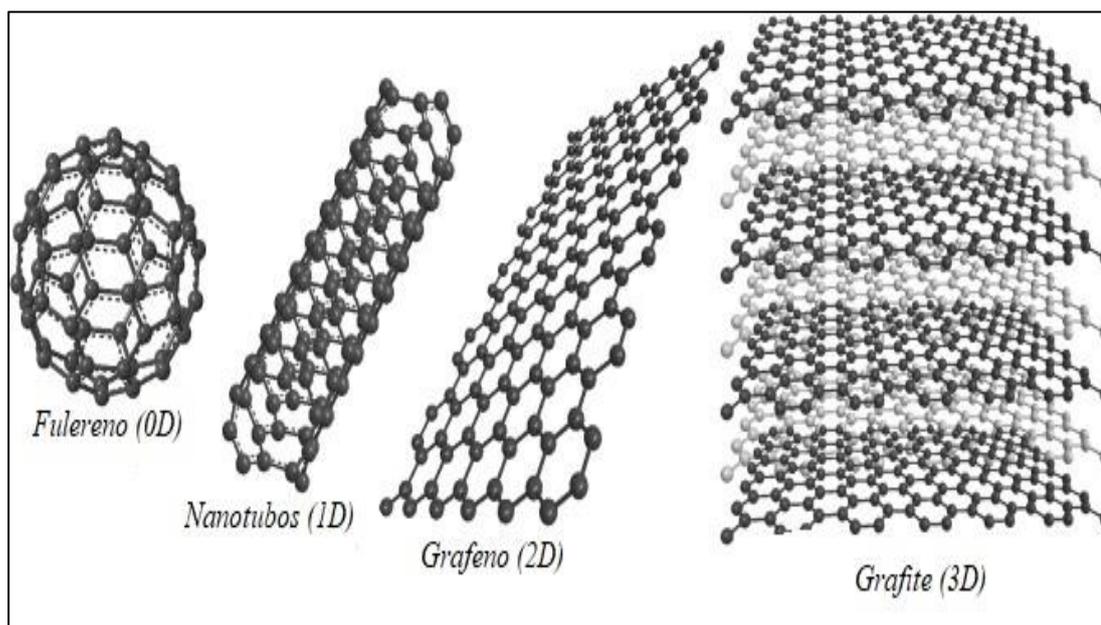
Fonte: disponível em <https://www.todamateria.com.br/alotropia/>

2. 6 Grafeno

Os primeiros pesquisadores, a iniciarem o estudo sobre o grafeno foram Landau e Peierls, que observaram que cristais bidimensionais eram termodinamicamente instáveis e poderiam não existir. Essa teoria permaneceu durante muitos anos; foi então que, finalmente, os cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov, em 2004, observaram pela primeira vez que o grafeno também é um alótropo de carbono, sendo o material mais inovador encontrado no ramo da ciência por apresentar excelentes propriedades físicas e químicas (Novoselov et. al. 2007 e Geim, 2009).

O grafeno é um nanomaterial, monocamada de átomos de carbono ligados entre si, por ligações do tipo sp^2 , formando uma rede bidimensional (2D), que lembra uma estrutura na forma de um favo de mel. A figura 2.6 apresenta outras formas alotrópicas de carbono, que são os fulerenos esféricos (0D), nanotubos (1D) ou empilhado em grafite (3D).

Figura 2.6– Alótropos de carbono



Fonte: adaptado de Pumera et. al. (2010).

Segundo Machado et. al. (2012), graças aos avanços tecnológicos, alguns equipamentos de caracterização permitem identificar a estrutura molecular de diversos compostos, por exemplo, as formas alotrópicas do carbono, com ligações de átomos híbridos do tipo sp^2 , que envolvem nanotubos de carbono, fulerenos e grafeno as quais possuem propriedades muito importantes no uso de novas tecnologias.

As inúmeras propriedades do grafeno revelam, sem dúvida, que o grafeno é considerado o material do futuro, podendo assim ser aplicado em diversas áreas, como a medicina. Em estudos recentes, mostra-se que o grafeno tem se destacado no campo de biossensores na área biomédica. Os materiais de grafeno apresentam grande potencial para o diagnóstico de doenças e células cancerígenas (Xu et. al. 2019).

Graças as novas descobertas, as indústrias apresentam grande interesse na aplicação de nanomateriais, como o grafeno a partir de materiais sustentáveis. Pumera et. al. (2010) descreve o grafeno como um excelente material para a eletroquímica, pois exhibe condutividade elétrica, comparado aos nanotubos de carbono, além de exibirem uma grande área de superfície (Reale e Filho, 2015).

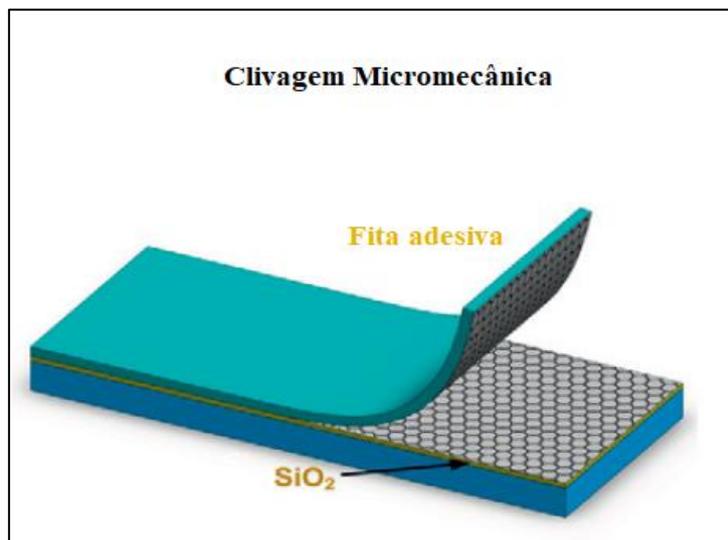
2.7 Métodos de obtenção de grafeno

2.7.1 Clivagem micromecânica

O grafeno pode ser sintetizado a partir de diferentes métodos; o modo de como é obtido revela as suas propriedades únicas. Para Bonaccorso et. al. (2012), a esfoliação a seco é um tipo de separação de materiais em camadas finas através de forças mecânicas, eletrostáticas ou eletromagnéticas. Para Yi et. al. (2015), o material é depositado sobre a superfície de fita adesiva para o processo de esfoliação micromecânica exercendo uma força normal. A repetição dessa força normal torna a camada gráfitica mais fina, resultando em poucas camadas de grafeno.

O método de clivagem micromecânica, ou chamada também de esfoliação micromecânica, é um método bastante utilizado para a esfoliação de materiais 2D (Bonaccorso et. al. (2012). Novoselov (2005) demonstrou experimentalmente que folhas de grafeno de camada única podem ser sintetizadas a partir da esfoliação micromecânica com fita adesiva (ilustrado na figura 2.7).

Figura 2.7 – Método de esfoliação micromecânica



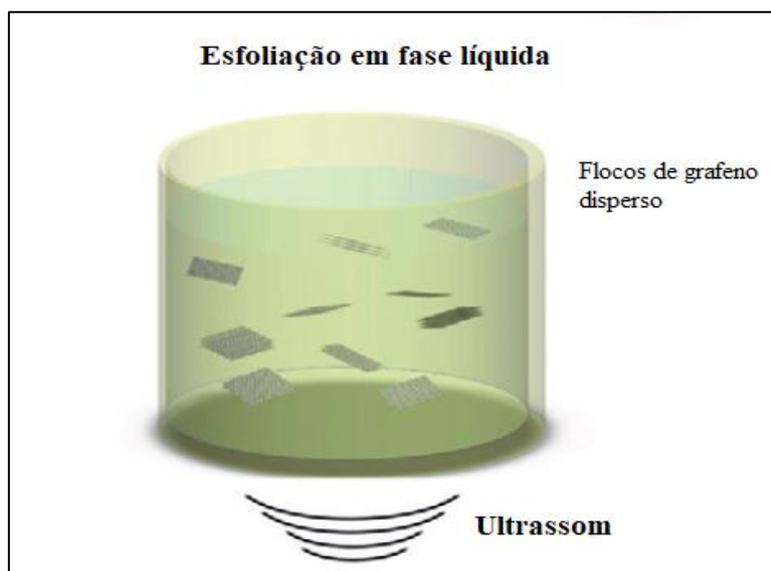
Fonte: adaptado de Bonaccorso et. al. (2012)

Sinclair et. al. (2019) descreve que a técnica de clivagem micromecânica foi o primeiro método a ser utilizado para a produção de grafeno através da esfoliação do grafite usando fita adesiva. Para Geim (2009), a esfoliação com fita adesiva tem sido aperfeiçoada a fim de melhorar a eficiência para a obtenção de camadas de grafeno de alta qualidade.

2.7.2 Esfoliação em fase líquida (LPE)

Outro método descrito por Bonaccorso et. al. (2012) é a esfoliação em fase líquida (LPE). Essa técnica permite a esfoliação do grafite em meio líquido (solvente), utilizando ultrassom para facilitar a remoção de camadas individuais. O processo de esfoliação em fase líquida divide-se em três estágios: 1) dispersão do grafite em um solvente; 2) esfoliação; e 3) purificação. A etapa de purificação é importante para separar os flocos de grafeno esfoliados e não esfoliados, para esse tipo de separação normalmente se utiliza a ultracentrifugação. A figura 2.8 ilustra como esse método é usado para a esfoliação do grafite.

Figura 2.8 - Método de esfoliação em fase líquida (LPE)

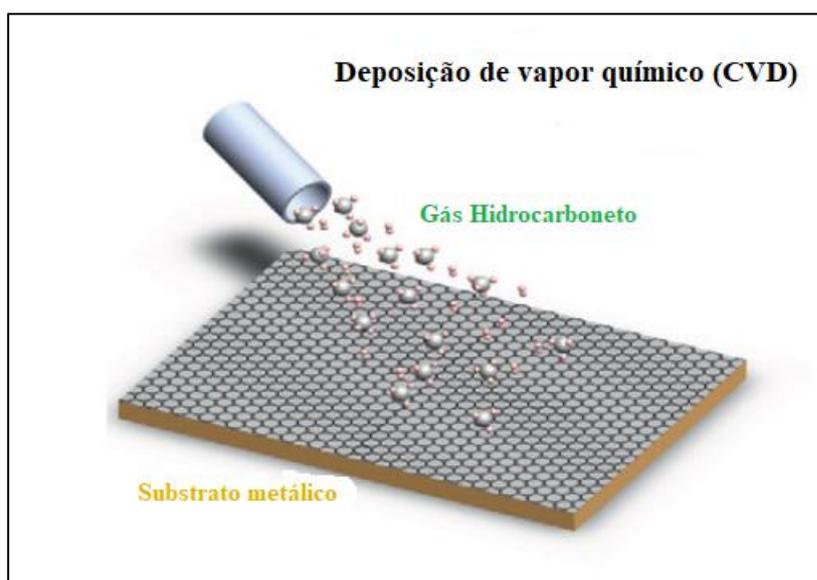


Fonte: adaptado de Bonaccorso et. al. (2012)

2.7.3 Deposição Química de Vapor (CVD)

O método que mais se utiliza é a deposição química de vapor (CVD), que é um processo químico bastante utilizado na qual transformam moléculas gasosas (precursor) através de reações químicas em materiais sólidos na forma de filmes finos, cristalinos ou amorfos (Xu et. al. 2009). A figura 2.9 apresenta um desenho esquemático do método de CVD.

Figura 2.9 – Método de Deposição de vapor químico (CVD)



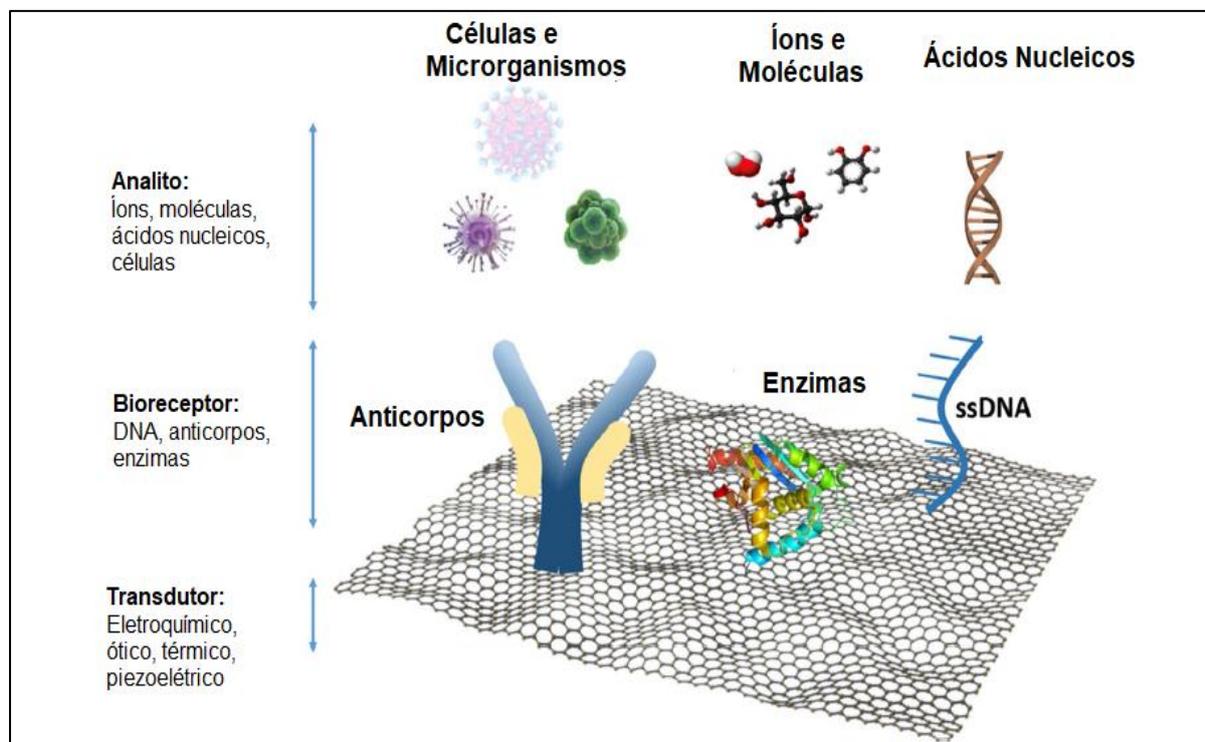
Fonte: adaptado de Bonaccorso et. al. (2012)

2.8 Aplicabilidade de grafeno em Biossensores

Entre as diversas aplicações do grafeno, tem-se destacado na área médica devido às suas excelentes propriedades. Os avanços tecnológicos mostram que o grafeno é muito promissor na fabricação de sensores ultrasensíveis por apresentar uma combinação previsível, boa condutividade elétrica, alta condutividade térmica e grande área de superfície na qual podem exercer funções benéficas para aplicabilidade em sensores (Arvinte et. al. 2017). Isso é possível pela grande área de superfície do grafeno que é capaz de aumentar a carga superficial das biomoléculas (Geim et. al. 2007, Chae et. al. 2004).

Os sensores consistem em duas partes: receptor e transdutor (figura 2.10). Os receptores podem ser materiais orgânicos e inorgânicos a qual se ligam ou interagem com o analíto alvo. O transdutor ou elemento detector é parte que transformam as substâncias químicas em um sinal resultante da interação do analíto em outro tipo de sinal (Bahamonde et. al. 2018). O grafeno é um excelente condutor de carga elétrica, e por isso, pode ser usado como transdutor em biossensores pela sua detecção eletroquímica altamente sensível a moléculas eletroativas (Pumera et. al. 2011).

Figura 2.10 - Exemplos de biossensores e componentes em uma plataforma de grafeno



Fonte: adaptado de Bahamonde et.al. 2018

O bioreceptor no caso anticorpos, ssDNA e enzimas precisam ser adicionados a superfície do transdutor para que possa ocorrer as interações químicas. O método mais utilizado é a imobilização de enzimas, ssDNA e anticorpos sobre o grafeno (Bahadir et. al. 2016). Portanto, o alto desempenho dos biossensores eletroquímicos está relacionado com a grande área de superfície do grafeno, pois aumenta a capacidade de imobilidade enzimática (Bahamonde et. al. 2018).

Avanços tecnológicos atestam o desenvolvimento de biossensores altamente sensíveis para o diagnóstico de doenças como o Alzheimer. Pesquisadores do Instituto de Ciência e Tecnologia da Coreia, desenvolveram um biossensor a base de grafeno, capaz de verificar a concentração sanguínea do peptídeo beta-amilóide o biomarcador mais importante na detecção da doença. Os testes em amostras de sangue de camundongos transgênicos e camundongos normais, confirmaram a eficiência do dispositivo para diagnosticar níveis do peptídeo beta-amilóide. Embora existam vários estudos sobre a aplicação de biossensores nas áreas médicas, apenas alguns produtos são utilizados, como monitores de glicose, monitores de gases no sangue e analisadores de eletrólitos ou metabólitos (Arvinte et. al. 2017).

2.9 Síntese de grafeno a partir de bioprecusores

A partir do reaproveitamento de resíduos industriais gerados no corte de madeiras, apresentam um grande potencial para a produção de materiais carbonosos. Raja et. al. (2016) relata que a transformação de um material descartado na produção de um material moderno, como por exemplo o grafeno, é altamente vantajoso.

Akhavan et. al. (2014) sintetizaram o grafeno através de diferentes materiais carbonosos, como madeira, bagaço de cana de açúcar, cascas de frutas, jornais, ossos de frango e esterco de vaca. Os materiais para a produção da cinza foram carbonizados a uma temperatura de 400 e 500°C por um período de 5 dias. A cinza produzida foi utilizada como matéria-prima para a síntese de grafeno através do método químico de Hummers e ativada quimicamente com ácido sulfúrico (H_2SO_4), nitrato de sódio ($NaNO_3$) e permanganato de potássio ($KMnO_4$) em diferentes métodos de preparação. Os resultados mostraram que é possível produzir grafeno de materiais orgânicos por apresentarem uma elevada concentração de carbono.

O estudo de Muramatsu et. al. (2014) também mostrou que é possível sintetizar o grafeno a partir da cinza da casca de arroz (CCA), através da ativação química com hidróxido de potássio (KOH) a uma temperatura de 850°C, resultando em grafeno cristalino e grafeno ondulado através do tratamento simples da cinza com o KOH. Desta forma, a CCA pode ser utilizada para a obtenção de grafeno de baixo custo e de forma rápida.

Shams et. al. (2015) propôs em seu trabalho a obtenção de grafeno a partir de folhas secas de cânfora devido a estrutura porosa das folhas que facilitam na formação de grafeno, a partir de um método simples e ecológico. Inicialmente, as folhas de cânfora foram submetidas ao método de queima do material sob fluxo de gás nitrogênio a uma temperatura de 1200°C, e, após a queima, resfriadas a temperatura ambiente. O material obtido foi misturado com D-tirosina e centrifugada com o objetivo de separar as folhas de grafeno a partir de compostos pirolíticos. As folhas de cânfora queimadas exibiram uma porosidade característica que se adequa na preparação de grafeno por proporcionar uma superfície para a formação de grãos. Análises por espectroscopia Raman, mostraram picos intensos das bandas D, G e 2D, revelando a presença de grafeno e carbono amorfo. Estes resultados mostram

que é possível obter grafeno de fontes naturais, reduzindo desta maneira os impactos ambientais gerados durante a queima das biomassas.

Kusuma et. al. (2018) sintetizou óxido de grafeno através do grafite comercial e a partir de biomassas como casca de arroz, cascas de coco e bagaço. O grafeno altamente puro, foi utilizado afim de, comparar o grafeno obtido dos resíduos agrícolas. As amostras foram analisadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Através desses métodos foi possível identificar a formação do óxido de grafeno e grupos funcionais de oxigênio. Por outro lado, a espectroscopia Raman mostrou a presença de picos bastante intensos das bandas D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) e G (1580 cm^{-1}), provando que o material pode ser utilizado para a síntese de grafeno de forma simples e ecológica.

A utilização de resíduos de madeira para a produção de nanotecnologias tem atraído a atenção dos pesquisadores devido à sua grande facilidade de aplicação. Ye et. al. (2017) propuseram transformar a madeira em grafeno poroso utilizando laser de CO_2 . Os resultados mostraram que materiais lignocelulósicos provenientes da madeira com alto teor de lignina favoreceram na produção de grafeno de alta qualidade comparado a madeira que apresenta baixo teor de lignina.

Du et. al. (2018) preparou o grafeno 3D (carbono poroso), através da lignina da madeira separada e purificada pelo método de liofilização, a uma temperatura controlada para manter a estrutura porosa da lignina durante a carbonização e grafitização. O carbono poroso obtido a partir da lignina resultou em folhas de grafeno, que foi devidamente caracterizado e analisado por diferentes técnicas, tais como: espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difração de raios-X (DRX), microscópio eletrônico de varredura (MEV), microscópio eletrônico de transmissão (MET), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) e área de superfície específica (ASS). Observou-se que os grupos aromáticos que formam a estrutura cristalina da lignina são decompostos durante o processo de queima em temperaturas elevadas; logo, os anéis de benzeno e átomos de carbono se juntam para formar folhas de grafeno através de ligações químicas, formando o grafeno 3D ou carbono poroso de forma sustentável.

2.10 O uso de biomassas na produção de cinzas

A conversão da biomassa como uma abordagem “verde” representa uma área da inovação que se preocupa não somente com a preservação dos recursos naturais, mas também o desenvolvimento dos processos utilizados na indústria. A química sustentável busca produzir materiais de carbono de alta qualidade como o grafeno, através de processos e tecnologias ambientalmente amigáveis (Barin, 2014).

A utilização de biomassas como serragem de madeira é pouco desenvolvida em comparação à casca de arroz para a produção de compostos de carbonáceos. Estudos reportam, que biomassas são excelentes precursores de baixo impacto ambiental para a síntese de nanomateriais. Liou e Wu, (2009); Olupot et. al. (2016); relataram em seus trabalhos que esses materiais, compõem-se principalmente de lignina, celulose e hemicelulose; sendo assim a lignina é o constituinte principal na formação da cinza, já a celulose e a hemicelulose são consumidas entre 300 a 500°C durante o processo de carbonização diminuindo assim o rendimento de carbono.

Para Cao et. al. (2006), a pré-carbonização do material facilita na reação química entre a cinza e o agente ativador, o qual tem a função de aumentar a porosidade do material. Guo et. al. (2005); Isoda et. al. (2014); Le Van & Luong Thi, (2014); Ol et. al. (2014), observaram em suas pesquisas que, quando hidróxidos são adicionados, contribuem para a formação de novos poros. Na segunda etapa, aumenta-se a porosidade do carvão ativado comparado ao processo de fase única, facilitando na síntese de grafeno.

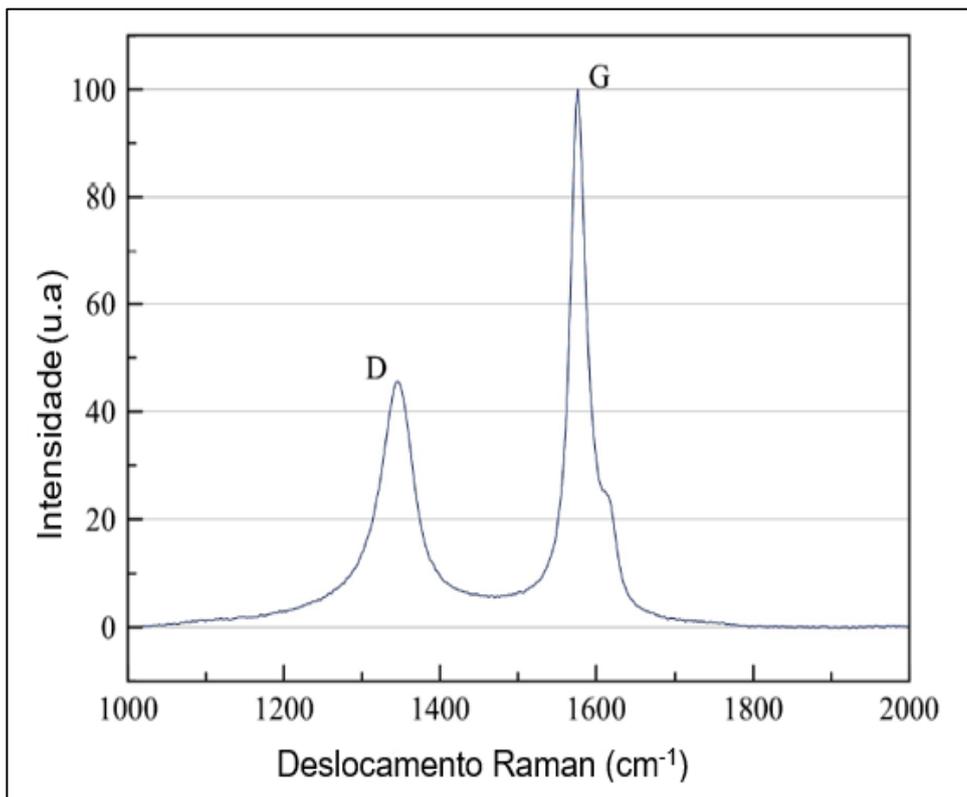
2.11 Espectroscopia Raman para a caracterização de grafeno

A espectroscopia Raman é uma das ferramentas fundamentais para a caracterização de materiais gráfiticos. Heckley et. al. (2014) descreve que devido à simetria das ligações carbono-carbono a análise por Raman fornecem informações sobre a natureza da estrutura de carbono das moléculas.

A principal característica de materiais à base de grafite e grafeno é o aparecimento das bandas D, G e 2D. A banda G localizado na região de $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a ligações entre átomos de carbono do tipo sp^2 que caracterizam a presença de grafite (Beams, 2015). O aparecimento da banda D entre a região ~ 1350

cm^{-1} está diretamente relacionado com defeitos na estrutura cristalina do carbono (Heckley et.al, 2014). Além disso, outra banda bastante característica é a 2D localizada na região entre $\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$, que se refere ao aparecimento de grafeno. A figura 2.11 mostra a posição dessas bandas D e G que caracterizam o grafite.

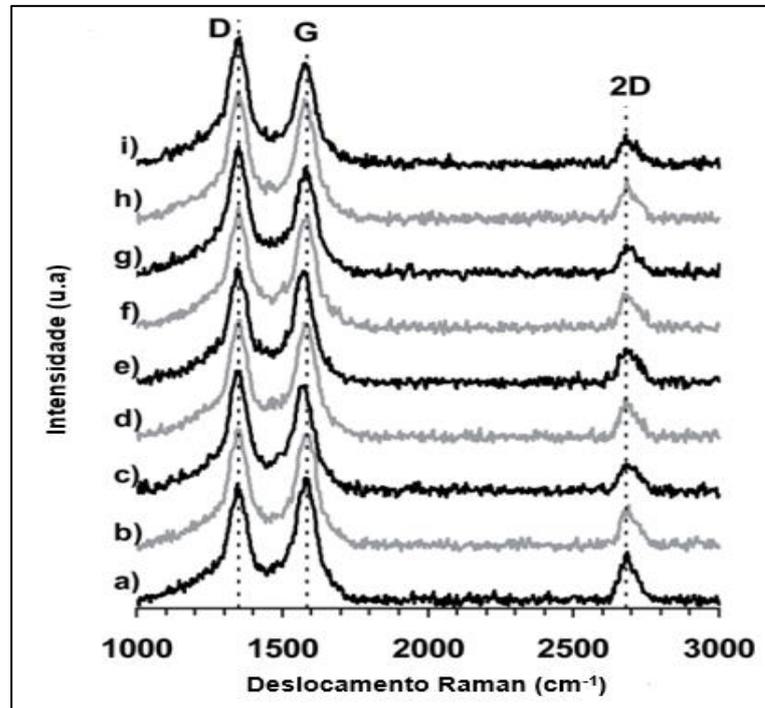
Figura 2.11 - Espectro Raman do grafite



Fonte: adaptado de Heckley et. al. (2014)

Em relação à banda 2D, Akhavan et.al. (2014) utilizou diversos materiais como grafite, madeira, bagaço, cascas de frutas, fuligem, esterco, folhas e jornais como fonte de carbono para a síntese de grafeno, que resultou em espectros nas regiões entre $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ (banda D), $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (banda G) e $\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$ (banda 2D), característicos de materiais gráfiticos. As diferentes amostras foram submetidas à caracterização por espectroscopia Raman, a fim de analisar a estrutura do carbono das folhas de grafeno obtidas. Todas as amostras produzidas exibiram a banda 2D localizada na região de $2680\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$, indicando a presença de grafeno de multicamadas, como mostrado na figura 2.12.

Figura 2.12 - Espectros Raman de folhas de grafeno sintetizadas a partir de: (a) grafite altamente pura, (b) madeira, (c) folha, (d) bagaço, (e) frutas, (f) jornal, (g) osso, (h) esterco de vaca e (i) fuligem de escapamento de carro.



Fonte: adaptado de Akhavan et.al. (2014)

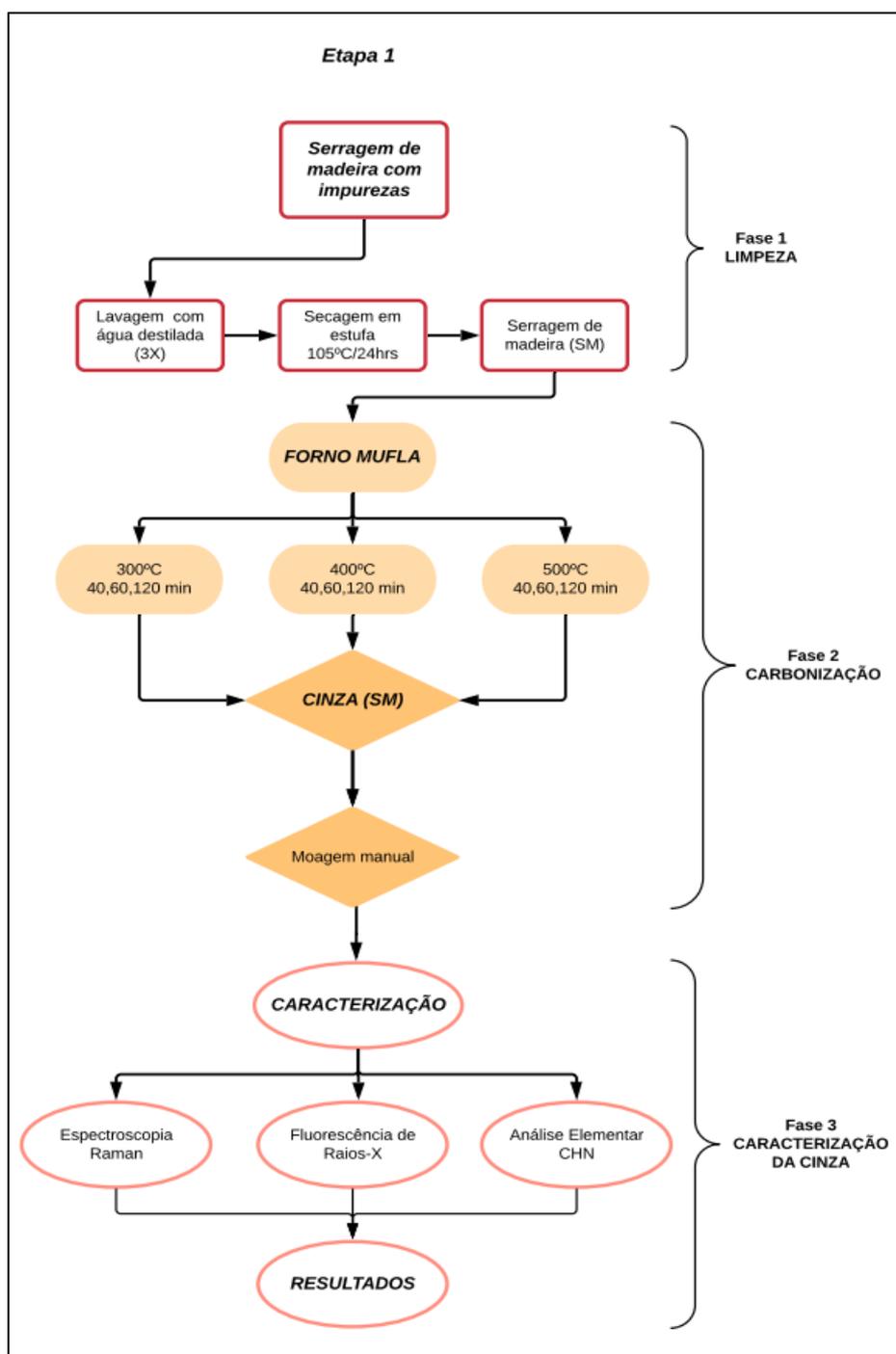
Lobo (2005) descreveu em seu trabalho que materiais carbonosos amorfos apresentam bandas largas com picos centralizados na região da banda D e G. A largura dessas bandas corresponde ao alto grau de desordem da estrutura cristalina do material. Sendo assim, torna-se fácil identificar se o material é amorfo ou cristalino a partir da análise da largura dos picos por espectroscopia Raman.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Na figura 3.1 é demonstrado o procedimento experimental para a obtenção da cinza de serragem de madeira (CSM).

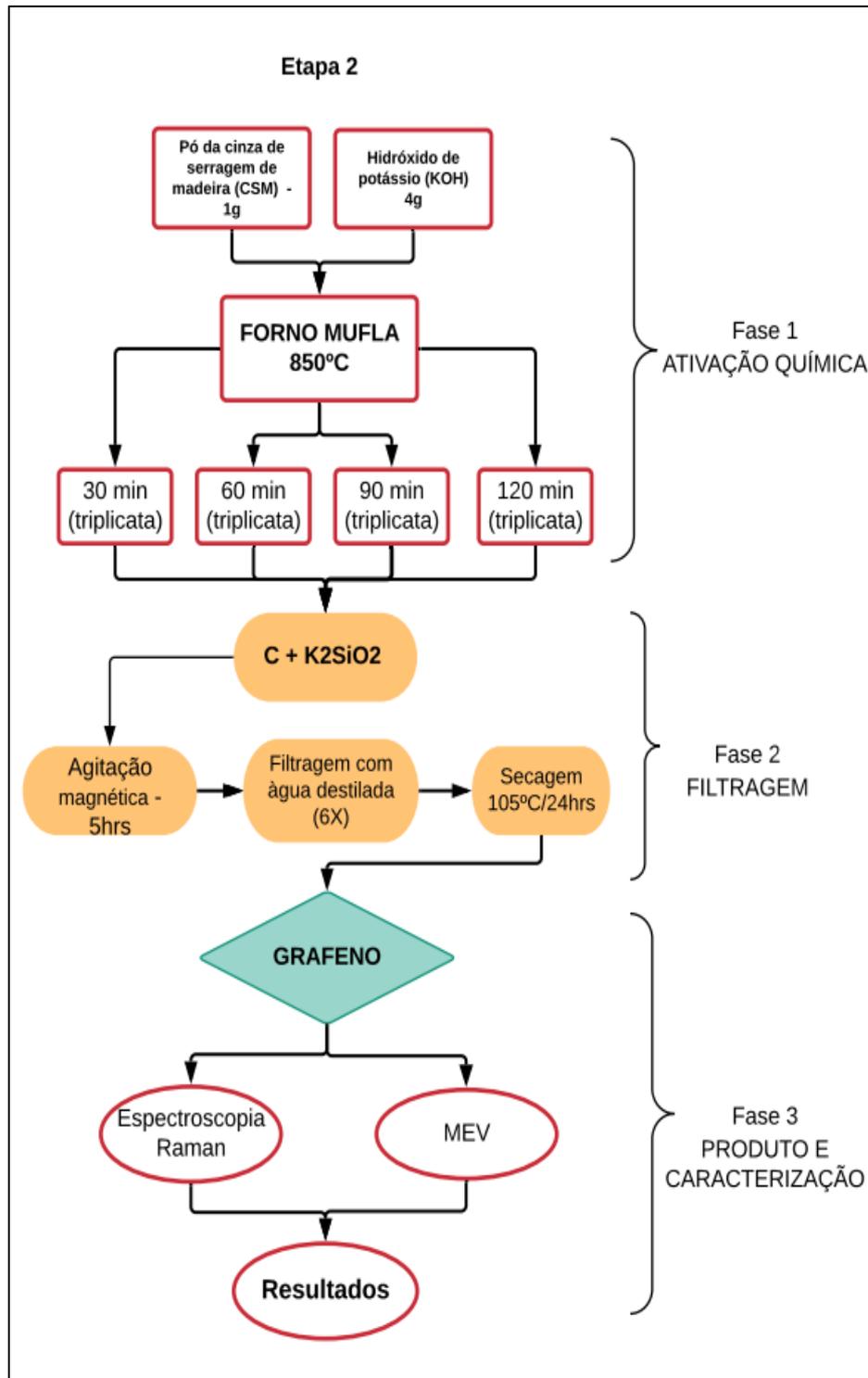
Figura 3.1 - Organograma da Etapa 1



Fonte: elaboração própria

A figura 3.2 corresponde ao processo de obtenção de grafeno, utilizando a cinza de serragem de madeira (CSM) produzida no procedimento efetuado na etapa 1.

Figura 3.2 – Organograma da Etapa 2



Fonte: elaboração própria

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Serragem de madeira (SM)

A matéria (figura 3.3) para esta pesquisa foi cedida pela madeireira Tiarajú, localizada na Avenida Ibicuí, na cidade de Alegrete-RS. O material coletado foi depositado em sacos de polipropileno e armazenado em local seco para evitar a contaminação do material, como geração de fungos (por exemplo, mofo) causados pelo excesso de umidade.

Figura 3.3 - Serragem de Madeira

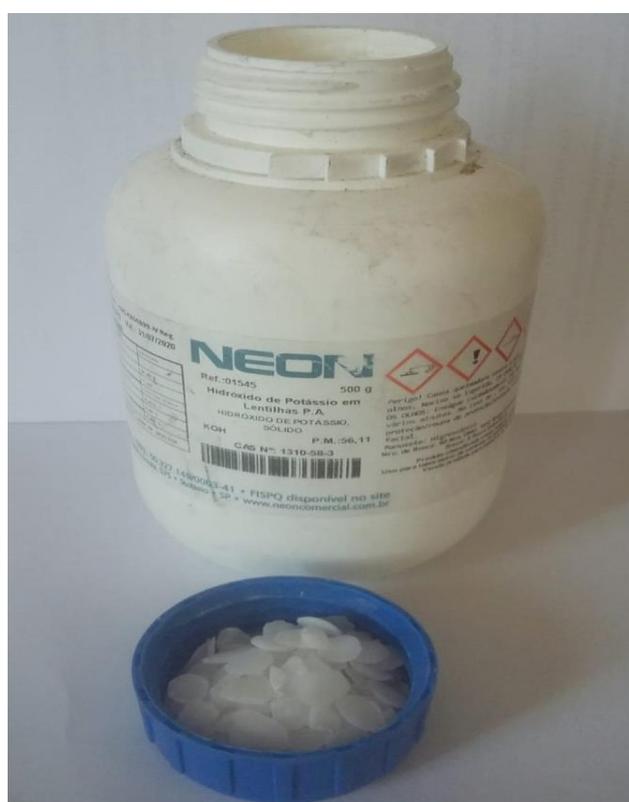


Fonte: elaboração Própria

3.1.2 Hidróxido de Potássio (KOH)

Na segunda etapa do procedimento experimental foi realizada a ativação química da cinza de serragem de madeira (CSM) produzida, utilizando o hidróxido de potássio (KOH), conhecido como potassa cáustica, classificado como uma base forte, higroscópico. Sólido branco que se apresenta na forma de lentilhas (figura 3.4), foi adquirido da empresa APRO QUÍMICA – Comércio de Produtos Químicos LTDA., localizada na cidade de Santa Maria/RS, produzido pela empresa NEON COMERCIAL, localizada em Suzano/SP.

Figura 3.4 – Hidróxido de Potássio



Fonte: elaboração própria

3.2 Métodos Experimentais

3.2.1 Etapa 1

Nesta primeira etapa descrita na tabela 3.1, é realizada a limpeza do material, a carbonização da serragem de madeira em diferentes temperaturas e tempos, assim como a moagem manual do produto que foi submetido a ensaios de caracterização.

Tabela 3.1- Procedimento Etapa 1

<i>Etapa</i>	<i>Fase</i>	<i>Processo</i>
<i>ETAPA 1</i>	1	Limpeza da SM
	2	Carbonização da SM em diferentes temperaturas e tempos
	3	Caracterização da CSM

Fonte: elaboração própria

Fase 1- Limpeza da SM

Inicialmente, peneirou-se a SM utilizando as peneiras de malha de 1,2 mm e 0,600 mm, respectivamente. A finalidade desse processo é a separação das diferentes granulometrias. Foi utilizada a serragem de madeira retida na peneira de 0,600 mm. Em seguida, o material peneirado foi lavado três vezes com água destilada com o objetivo de retirar as impurezas contidas no mesmo. Posteriormente, o material limpo foi colocado em uma estufa, para uma secagem total, na temperatura de 100°C por 24 horas.

A justificativa para a secagem do material em estufa é devido à quantidade excessiva de água absorvida pela SM. A secagem em temperatura ambiente demoraria em torno de dois a cinco dias para obter-se um material completamente seco. Visto que, com esse tempo de secagem natural, poderia se originar a presença de fungos devido à umidade excessiva na SM, portanto a utilização de uma estufa para a secagem é viável, facilitando no procedimento de forma rápida e eficaz.

Fase 2- Processo de carbonização da SM

Para a realização do processo de carbonização foi necessário a utilização de um forno mufla da marca ZEZIMAQ (figura 3.5), propriedade do laboratório de Bromatologia do Instituto Federal Farroupilha (IFFar) - Campus Alegrete. Para o processo de queima foram utilizados cadinhos de porcelana. Antes de iniciar essa etapa, os recipientes (cadinhos de porcelana) foram devidamente higienizados e secos em uma estufa a temperatura de 200°C por 15 minutos. Após o tempo de secagem, os cadinhos foram retirados da estufa com o apoio de uma pinça e foram

colocados em um dessecador para resfriamento a temperatura ambiente por cerca de 30 minutos.

Para a carbonização da SM foram utilizados três cadinhos de porcelana para a pesagem na qual foi depositada a SM. O método de pesagem consistiu inicialmente no peso do cadinho vazio, e depois o peso do cadinho com material, com capacidade em torno de 8 a 9 gramas. Nesse processo, utilizou-se uma balança analítica de alta precisão, da marca SHIMADZU, modelo AY220, com capacidade de 220g, com precisão de 0,01 mg.

Figura 3.5 – Forno laboratorial Mufla



Fonte: elaboração própria

O material (SM) foi carbonizado em um forno mufla (FM) em 3 diferentes temperaturas (300, 400 e 500°C) e em tempo controlado de queima de 40, 60 e 120 minutos para cada uma das três temperaturas. As amostras obtidas para cada uma das temperaturas e para os 3 tempos de permanência no forno, foram realizadas em triplicatas para confiabilidade dos resultados. Após a queima, a CSM obtida foi moída manualmente (tal como mostrado na figura 3.6) com o auxílio de um almofariz e pistilo. Os pós obtidos foram devidamente armazenados em recipientes plásticos e etiquetados conforme a temperatura e o tempo de queima.

Figura 3.6 - CSM obtida após a queima na temperatura de 400°C no tempo de 60 minutos



Fonte: elaboração própria

Fase 3 - Caracterização da CSM

A terceira fase da etapa 1 consiste na caracterização das 27 amostras de CSM obtidas foram utilizados os seguintes métodos de caracterização: fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia Raman e análise elementar CHN, com o propósito de ter informação da composição química e quantidade de carbono existente nas amostras.

As medidas de fluorescência de raios-X foram realizadas usando um espectrofotômetro ilustrado na figura 3.7, da marca BRUKER, modelo Turbo SD, localizado na Universidade Federal do Pampa, campus Caçapava do Sul, propriedade do laboratório de Lavra, Planejamento e Tratamento de Minérios – LATRAM.

O princípio de funcionamento da técnica FRX se baseia em um processo de fluorescência induzida por uma radiação altamente energética, no caso os raios-x. O mais importante nesse caso é que os raios-x excitam os elétrons dos níveis mais internos dos átomos, ou seja, o elétron é retirado deixando uma vacância no seu nível eletrônico de baixa energia, e logo a vacância é preenchida por um elétron de um

nível eletrônico de maior energia. Essa diferença de energia libera energia quântica na forma de um fóton de luz (Ferretti, 2009).

A FRX é bastante utilizada na área científica pela sua habilidade de determinar os elementos químicos contidos em uma determinada amostra de forma rápida, de baixo custo operacional, não destrutiva, e não se faz necessário o preparo elaborado de amostras. Além disso, estima-se que a FRX é a técnica mais utilizada em diversas áreas da ciência, como geologia, medicina, biologia e dentre outras (Santos et.al. 2013).

Esta técnica permite identificar a composição química presente no material, e devido a limitações do equipamento, os elementos com número atômico menor ou igual 12 ($Z < 12$) não são identificados, como por exemplo: carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N). Portanto, a análise FRX nas diferentes amostras de CSM teve como objetivo identificar os elementos químicos, assim como estabelecer a concentração em massa de cada um dos elementos detectados.

Figura 3.7 - Espectrofotômetro fluorescência de raios-X



Fonte: elaboração própria

Para complementar a fluorescência de raios-X, que devido a limitações do equipamento, não é possível obter informações a respeito da presença de elementos químicos como carbono, hidrogênio e nitrogênio, sendo assim, foi utilizado um analisador elementar CHN ilustrado na figura 3.8 da marca PERKIN ELMER série II,

disponível no laboratório de análise elementar, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), na cidade de Porto Alegre.

O analisador elementar CHN é um instrumento avançado que possibilita a quantificação de elementos químicos como carbono, hidrogênio e nitrogênio em compostos orgânicos existente em diferentes amostras, além disso permite identificar a proporção em percentual dos elementos em amostras sólidas, líquidas voláteis e viscosas (Thompson, 2008).

Para determinar o carbono, incluem-se o carbono orgânico e carbono inorgânico, que normalmente se apresentam na forma de carbonatos. No caso do hidrogênio, também estão contidos em materiais orgânicos em diferentes formas, e geralmente associado à água. O instrumento ainda permite determinar nitrogênio na forma de N_2 (Abreu et. al. 2009). Por esse motivo, a técnica foi usada para estabelecer a proporção de carbono nas diferentes amostras de CSM carbonizadas.

Figura 3.8 - Analisador Elementar CHN



Fonte: elaboração Própria

As amostras de CSM foram caracterizadas pela espectroscopia Raman (conforme ilustrado na figura 3.9) para o qual usou-se o microscópio Raman confocal

da marca HORIBA, modelo XploRA PLUS, da Universidade Federal do Pampa, campus Alegrete.

A espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução, não destrutiva, amplamente utilizada para caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos. A técnica nos fornece informações a respeito do material de forma rápida a partir da dispersão inelástica da luz da superfície da amostra (Pimenta, 2007).

Figura 3.9 – Espectroscopia Raman



Fonte: elaboração própria

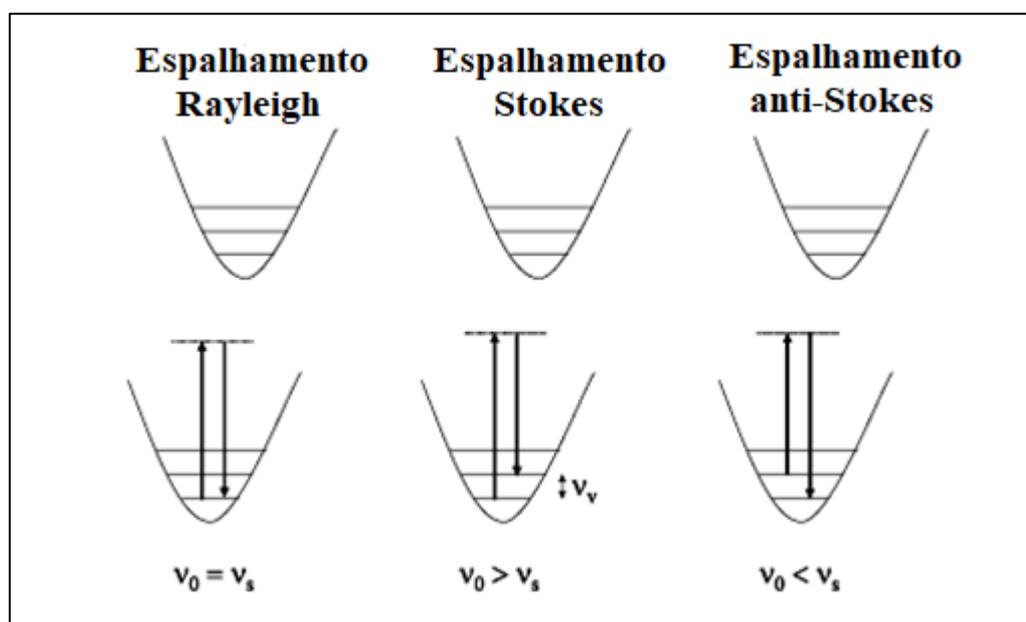
A análise Raman se baseia na detecção da luz monocromática em uma dada frequência. O princípio de funcionamento da espectroscopia Raman é bastante simples, na qual se utiliza uma fonte de laser que, ao interagir com uma determinada amostra, emite uma luz de mesma energia ou diferente da incidida (Heckley, 2014).

O espalhamento da luz ocorre em duas formas: espalhamento elástico e inelástico. No espalhamento elástico (Rayleigh), a energia que incide sobre a molécula é a mesma que a espalhada pela mesma molécula, quando esta é excitada desde o estado fundamental ao estado virtual e depois relaxada ao mesmo estado fundamental, ou seja, não sofre nenhuma alteração na energia e na frequência. No espalhamento inelástico ou efeito Raman há a subdivisão em dois tipos: no caso

Stokes é quando a energia emitida é menor que a incidente, e o outro caso é o anti-Stokes, onde a energia emitida é maior que a incidente (Rodrigues e Galzerani, 2012). A figura 3.10 ilustra o espalhamento da luz.

A aplicabilidade da espectroscopia Raman tem como objetivo principal identificar a presença de carbono amorfo na CSM, através da análise das bandas D e G as quais são características de materiais gráficos. Além disso, as CSM ativadas quimicamente também foram analisadas para identificar a banda 2D referente a presença de grafeno.

Figura 3.10- Espalhamento da luz



Fonte: disponível em maxwell.vrac.puc-rio.br/33005/33005_6.PDF

A figura 3.11 ilustra o equipamento da marca ZEISS, modelo EVO|MA10, propriedade do Grupo de Óptica, Micro e Nanofabricação de Dispositivos (GOMND) da Universidade Federal do Pampa, campus Alegrete.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV), consiste em sinais de maior interesse para a formação de imagem, são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (Maliska, 2015). Geralmente os instrumentos utilizam como fonte de elétrons um filamento de

tungstênio (W) aquecido, em uma faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. A aceleração do feixe de elétrons acontece devido à alta tensão existente entre o filamento e o ânodo. Logo, esse feixe é focalizado sobre a amostra em um sistema de três lentes eletromagnéticas com um spot de 4 nm (Dedavid et.al. 2007).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) serviu para visualizar a estrutura morfológica da cinza de serragem de madeira carbonizada em diferentes temperaturas.

Figura 3.11 –Microscópio eletrônico de varredura (MEV)



Fonte: elaboração própria

3.2.2 Etapa 2

Na segunda etapa (tabela 3.2) dessa pesquisa é abordada a síntese de grafeno produzido a partir da CSM, realizando a ativação química com o hidróxido de potássio (KOH). Após a caracterização CHN, a CSM escolhida foi aquela que

apresentou maior porcentagem de carbono, assim como a melhor temperatura e tempo de queima do material.

Tabela 3.2 – Procedimento da Etapa 2

<i>Etapa</i>	<i>Fase</i>	<i>Processo</i>
ETAPA 2	1	Ativação Química da CSM + KOH
	2	Agitação magnética e filtragem
	3	Caracterização do Grafeno

Fonte: elaboração própria

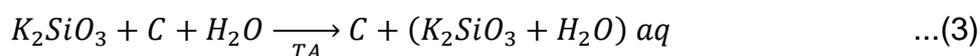
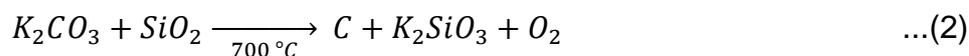
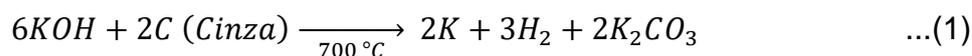
Fase 1- Ativação química da CSM com KOH

Para a síntese de grafeno, foi usado 1g de CSM (queimada a 400°C no tempo de 60 min), na qual foi misturada com 4 g de KOH (proporção de 1:4). As pastilhas de KOH foram trituradas para se obter o reagente na forma de pó. As lentilhas são depositadas em um saco plástico e trituradas; esse procedimento foi realizado da forma mais rápida possível, pois o KOH é higroscópico e tende a perder as suas propriedades.

A mistura foi depositada em um cadinho de alumina e tampado, e envolvido com lã cerâmica que posteriormente é adicionado dentro de um cadinho maior de alumínio. Com isso, para evitar a entrada de oxigênio dentro do sistema foi colocado uma camada de cinza descartada e, em seguida, o recipiente foi tampado.

Logo depois o cadinho foi posto em um forno mufla que foi levado até a temperatura de 850°C em diferentes tempos (30, 60, 90 e 120 minutos) com o objetivo de analisar o melhor tempo de ativação química do composto. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras de grafeno em diferentes temperaturas de 700, 750 e 800°C.

Perez (2019) e Sankar et. al. (2017) descreveram em seus trabalhos o processo de ativação química da cinza da casca de arroz + KOH através de reações químicas requemadas em alta temperatura.



As equações químicas descritas por Sankar et. al. (2017) acontecem em 3 estágios. A reação (1) mostra que, ao misturar a cinza da casca de arroz com KOH, a uma temperatura de 700°C, através de uma reação irreversível, após o tempo de ativação química ocorre a liberação de íons potássio (K⁺) e gás hidrogênio (3H₂), formando um novo produto, o carbonato de potássio (2K₂CO₃). Na segunda reação (2), o carbonato de potássio (K₂CO₃) interage juntamente com o óxido de silício (SiO₂), obtendo-se silicato de potássio (K₂SiO₃) e liberação de gás oxigênio (O₂) e carbono (C). A equação (3) mostra que, quando o silicato de potássio (K₂SiO₃) junta-se ao carbono (C) e a adição de água destilada (H₂O) à temperatura ambiente, o silicato de potássio é eliminado no processo de filtragem, restando somente o carbono ativado quimicamente.

Sendo assim, as reações químicas citadas acima são usadas como exemplo para a ativação química da cinza de serragem de madeira com KOH em alta temperatura, visto que, em sua composição química estariam contidas pequenas proporções de sílica. Para Liou e Wu (2009), o uso de uma base para o processo de ativação química facilita na remoção da Sílica (SiO₂) formando um novo produto, o silicato de potássio (K₂SiO₃), que é facilmente removido quando submetidos a ciclos de lavagem com água destilada.

Após cessado o tempo de ativação química de 60 minutos, o forno Mufla é desligado para resfriamento em temperatura ambiente por um período de 24 horas para, enfim, retirar o cadinho do interior do forno para o processo descrito na fase seguinte.

Fase 2 - Agitação magnética e filtragem do material

Em seguida, o material obtido é umedecido com água destilada para facilitar a remoção da CSM ativada com KOH. Logo após é dissolvido em 100 ml de água destilada e agitado por um período de 5 horas. O pH inicial da solução foi ajustado em 13 (característico de uma base forte) como mostra a figura 3.12.

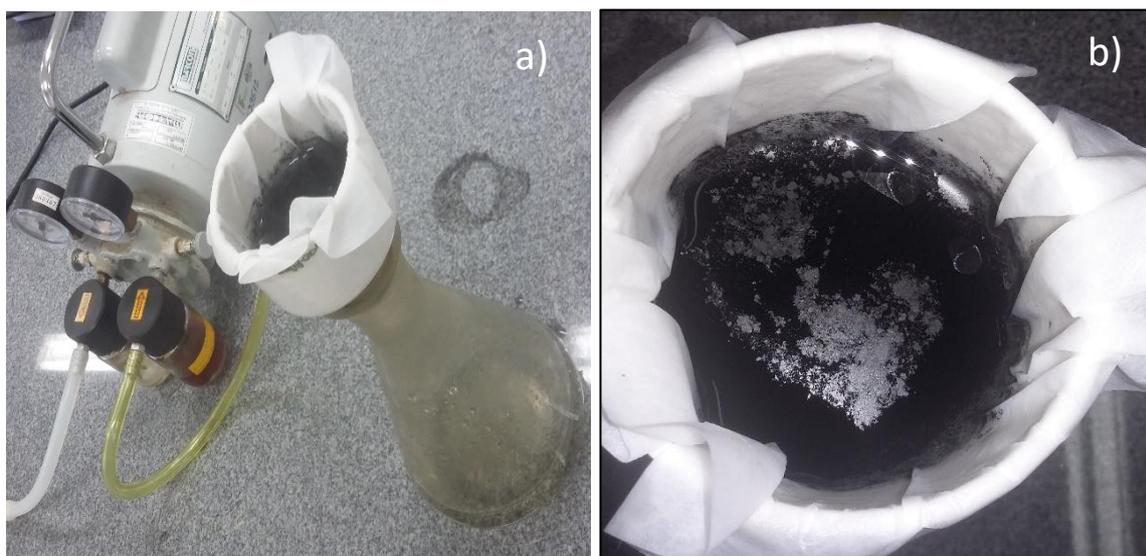
Figura 3.12 – Agitação magnética



Fonte: elaboração própria

Finalmente, as diversas amostras ativadas quimicamente, em forma de pó, foram adicionadas à 100 mL de água destilada como ilustra a figura 3.13 (a) e (b), agitando-se lentamente a solução, medindo-se um pH inicial de 13 devido ao KOH presente nas amostras. A mistura foi agitada a temperatura ambiente por um tempo de 5 horas, e após cessada a agitação foi realizada a filtragem a vácuo por 6 vezes. Durante o processo final de filtragem o pH resultante da solução foi 7. Por fim, as amostras foram secas a uma temperatura de 100°C por 24 horas, resultando em um material sólido (pó), a partir do qual foi obtido o grafeno, sendo posteriormente submetido aos diferentes métodos de caracterização.

Figura 3.13- Filtragem ($K_2SiO_3 + C$)



Fonte: elaboração própria

Fase 3 – Caracterização de grafeno

Na terceira fase da etapa 2 do processo que visa à obtenção de grafeno, as amostras produzidas com ativação química com KOH a 850°C nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos foram caracterizadas por espectroscopia Raman, a fim de verificar a presença dos espectros característicos do grafeno produzido a partir da CSM, (resultados serão apresentados no capítulo 4). Nesses espectros, espera-se bandas largas D e G localizadas em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ e 1580 cm^{-1} , as quais são as bandas características de materiais carbonosos. E principalmente a presença da banda 2D em $\sim 2690\text{ cm}^{-1}$, banda característica do grafeno.

CAPÍTULO 4

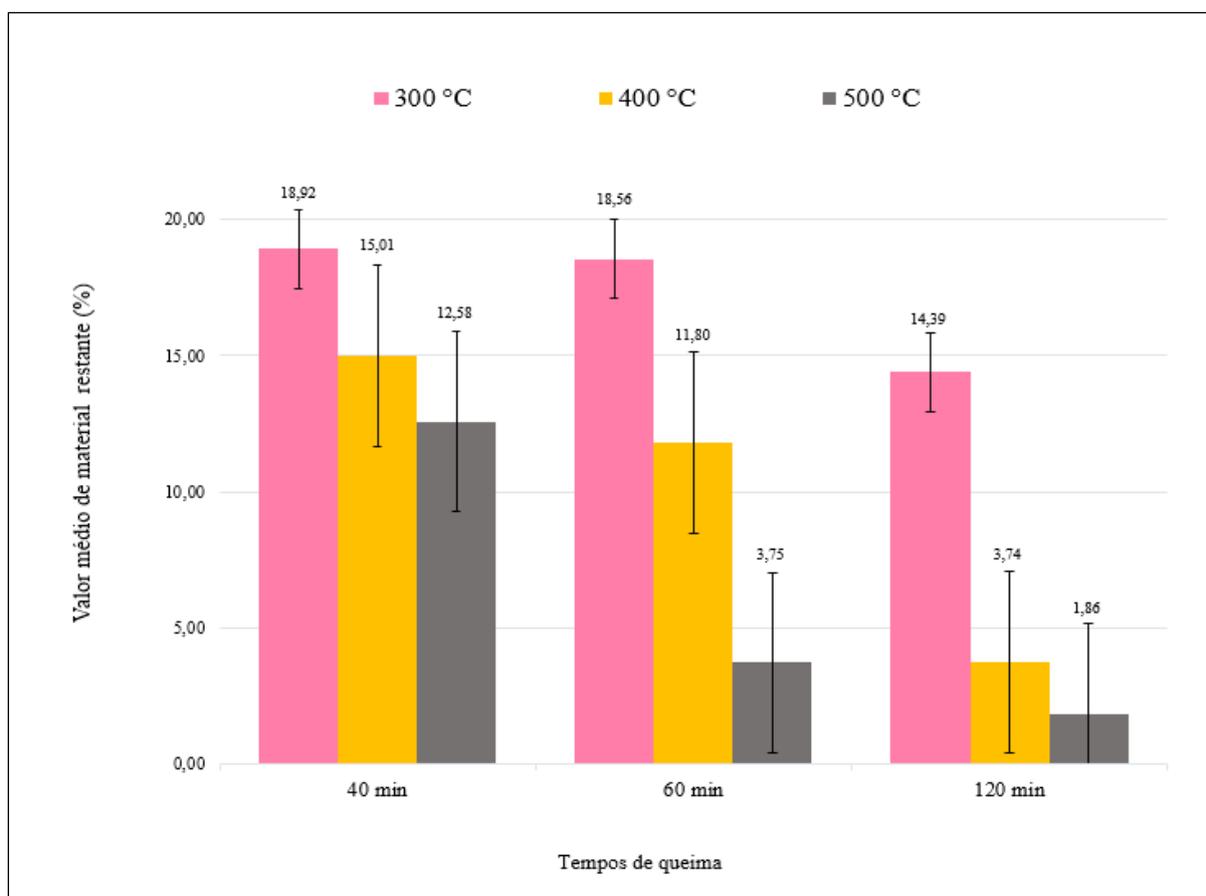
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Estimativa de Material Restante

Para o estudo da estimativa de material restante, o material foi pesado antes e após o processo de queima. As 27 amostras totais com aproximadamente 40,0 g de serragem de madeira foram submetidas a diferentes temperaturas de carbonização e tempo de permanência do material queimado em um forno laboratorial mufla.

Na figura 4.1, mostra-se a comparação do rendimento do material restante nas diferentes temperaturas e tempos a partir dos dados coletados durante a pesagem da serragem *in natura* e após a queima.

Figura 4.1 - Comparação do material restante em diferentes temperaturas e tempos



Fonte: elaboração própria

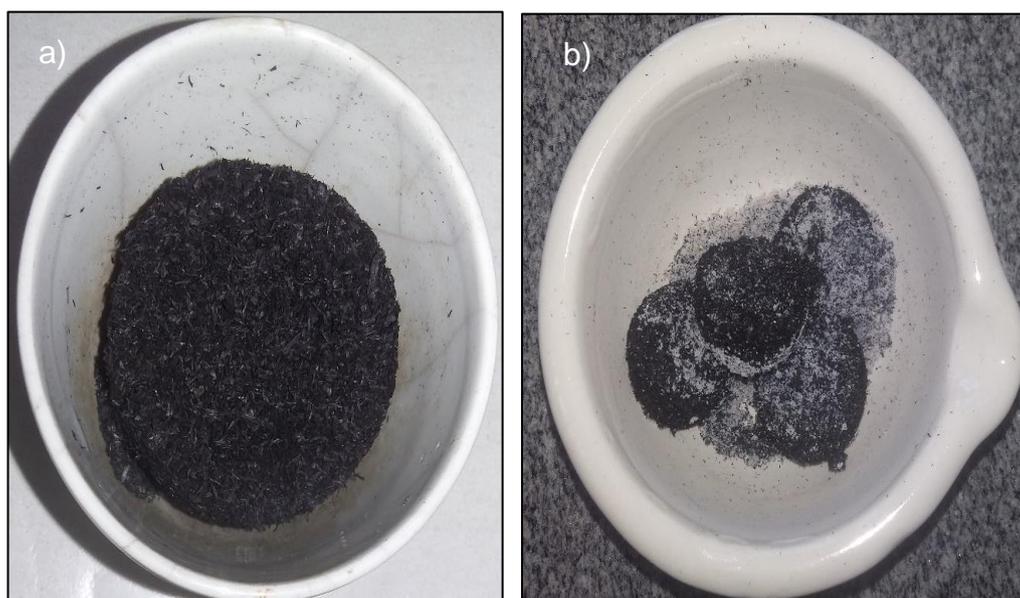
No gráfico ilustrado na figura 4.1 são apresentados os valores médios em percentual de massa restante após os métodos de queima utilizados para a obtenção da cinza de serragem de madeira. Observa-se que as amostras que foram carbonizadas na faixa de temperatura de 300, 400 e 500°C em um tempo de 40 minutos apresentaram maiores percentuais de material restante cerca de 18,92%, 15,01% e 12,58% respectivamente, em comparação as outras faixas de temperaturas e tempos. O que explica esse maior rendimento de material restante é o menor tempo de queima.

Analisando o gráfico na figura 4.1, pode-se observar que as amostras queimadas nas temperaturas de 300°C e 400°C em um tempo de permanência no forno por um período de 60 minutos apresentou um percentual de rendimento de material restante em torno de 18,56% e 11,80% respectivamente. Comparando o tempo de 40 minutos em relação ao de 60 minutos nessas faixas de temperaturas, houve pouca diferença na porcentagem de material restante; portanto, pode-se concluir que, utilizando esses tempos tanto nas temperaturas de 300°C ou de 400°C, a quantidade de material restante será praticamente a mesma.

O material queimado à temperatura de 500°C nos tempos de 60 e 120 minutos apresentaram os piores resultados, 3,75% e 1,86%, em comparação aos demais ensaios, resultando em uma maior queima de material como pode ser observado no gráfico na figura 4.1; essa variação entre um ensaio e outro indicam que, a partir dessa faixa de temperatura, o material tende a eliminar a matéria orgânica, Pouey (2006).

A partir desse estudo pode-se observar que, quanto maior a faixa de temperatura e tempo de permanência do material no forno mufla, menor será a quantidade de material restante. As amostras que foram carbonizadas em uma temperatura de 500°C por 120 minutos resultaram em uma cinza de coloração escura com partes brancas, como mostra a figura 4.2 (b). Para Pouey (2006), a coloração escura (figura 4.2 (a)) da cinza carbonizada é um grande indicador da presença de carbono existente no material, já uma cinza com coloração clara está relacionada com a queima excessiva de matéria orgânica diminuindo o rendimento de carbono.

Figura 4.2 - CSM queimada a: (a) 400°C em 60 min. e (b) 500°C em 120 min.



Fonte: elaboração própria

4.2 Fluorescência de raios-X (FRX) e análise elementar CHN

As análises usando a técnica de FRX foram necessárias para verificar a composição química da cinza de serragem de madeira. Os resultados mostraram uma variedade de óxidos citados na tabela 4.1, tais como: dióxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) respectivamente para todas as amostras analisadas.

Tabela 4.1 – Análise da composição química da CSM por FRX

COMPOSIÇÃO QUÍMICA			
Nomenclatura	Fórmula Molecular	Nomenclatura	Fórmula Molecular
Dióxido de Silício	SiO_2	Enxofre*	S
Óxido de Cálcio	CaO	Óxido de Ferro	Fe_2O_3
Óxido de Magnésio	MgO	Óxido de Manganês	MnO
Óxido de Alumínio	Al_2O_3	Ródio**	Rh
Óxido de Potássio	K_2O	Cádmio**	Cd
Cloro*	Cl	Estrôncio**	Sr

* Atribuído a ruídos externos

** Associado a erros de leitura do equipamento

Fonte: elaboração própria

Na tabela 4.2 são apresentados valores médios dos melhores resultados obtidos a partir da análise por FRX das amostras que foram carbonizadas em diferentes temperaturas em tempo controlado de 60 minutos.

Tabela 4.2 - Melhores resultados da CSM por FRX

Nomenclatura	Fórmula molecular	CSM		
		300-60	400-60	500-60
Óxido de Magnésio	MgO	2,67	1,75	1,53
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	3,45	3,45	3,44
Dióxido de Silício	SiO ₂	2,03	2,27	0,91
Óxido de Potássio	K ₂ O	0,46	0,69	1,32
Óxido de Cálcio	CaO	2,87	4,24	9,77
Óxido de Manganês	MnO	0,07	0,16	0,17
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	0,20	0,51	0,94

Fonte: elaboração própria

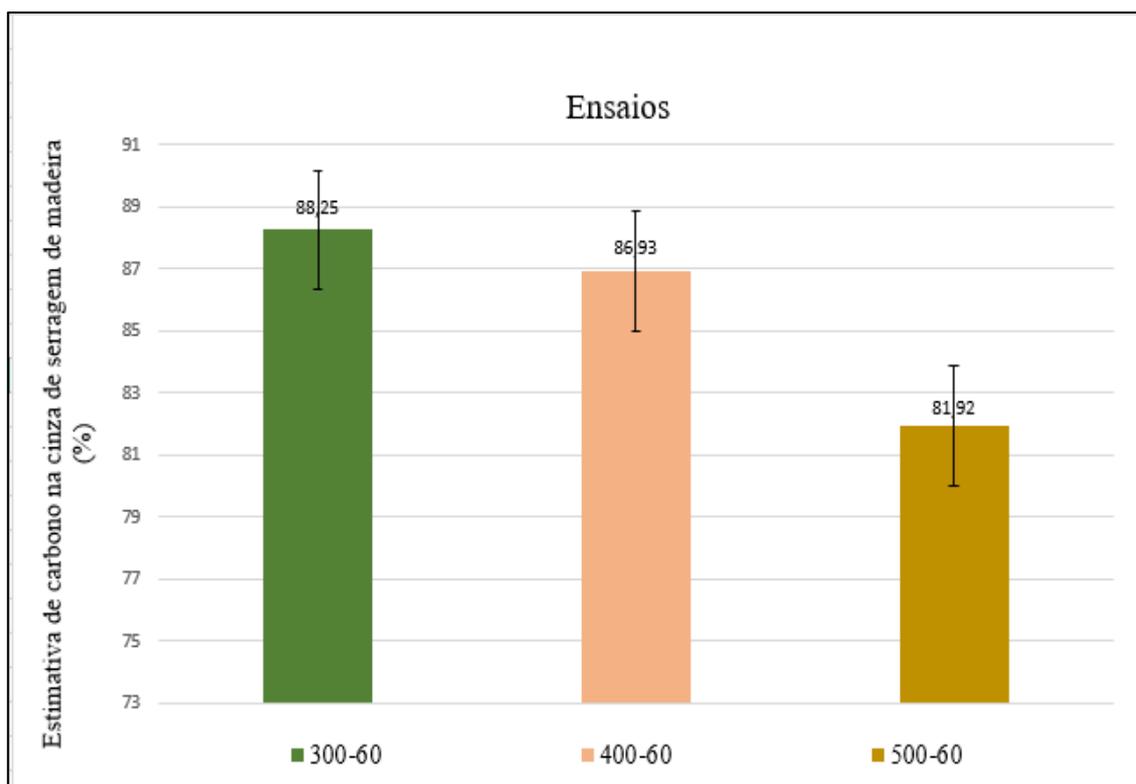
Observando a tabela 4.2 é possível verificar que os compostos químicos apresentados mostram valores em percentual relativamente baixos, justificando então um acentuado valor na estimativa de carbono nas amostras produzidas a uma temperatura de 300 e 400°C. Já, a uma temperatura de 500°C, alguns compostos sofrem um acréscimo e outros um decréscimo; isso se deve ao aumento da temperatura e tempo de queima, ou seja, toda a matéria orgânica é consumida em altas temperaturas fazendo com que o rendimento de carbono diminua.

Akhavan e Bijanzad (2014), usando essa mesma técnica, obtiveram a presença dos mesmos elementos químicos mostrados na tabela 4.1, mas com concentrações diferentes. Por isso, quatro dos elementos encontrados foram descartados, como o enxofre (S), devido aos ruídos e a interferências externas durante o processo de caracterização, e elementos como o ródio (Rh), cádmio (Cd) e Estrôncio (Sr) foram desconsiderados por erros de leitura do equipamento.

Considerando que, devido a limitações do equipamento, elementos como carbono, hidrogênio e nitrogênio não foram quantificados; a partir dos dados coletados, foi realizada a diferença do somatório das porcentagens dos elementos detectados pela técnica FRX para se fazer a estimativa de carbono presentes nas amostras de CSM. Portanto, deve ser considerado que, nos resultados, estariam

contidos elementos com número atômico $Z < 12$, como hidrogênio e nitrogênio. A figura 4.3 mostra a comparação da estimativa de carbono das melhores amostras que foram queimadas nas faixas de temperaturas de 300, 400 e 500°C em tempo de 60 minutos, que posteriormente foram submetidas à análise elementar CHN.

Figura 4.3 – Estimativa de carbono para as amostras carbonizadas nas temperaturas de 300, 400 e 500°C no tempo de 60 minutos



Fonte: elaboração própria

A partir desse estudo da estimativa de carbono, a amostra que apresentou maior porcentagem de carbono foi queimada a uma temperatura de 300°C no tempo de 60 minutos, cerca de $88,25 \pm 0,53\%$ de Carbono. O gráfico, na figura 4.3, exhibe que a amostra queimada na temperatura de 400°C no tempo de 60 minutos também apresentou um alto valor em percentual de carbono cerca de $86,93 \pm 0,58\%$, assim como a amostra de 500°C com $81,92 \pm 1,25\%$, que resultou em uma porcentagem mais baixa em comparação às demais amostras.

Para complementar os dados obtidos por FRX a técnica de análise elementar CHN foi utilizada. As três melhores amostras citadas anteriormente na tabela 4.2 foram devidamente caracterizadas por CHN com o intuito de quantificar a porcentagem em massa de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) presentes na

cinza de serragem de madeira. Na tabela 4.3 estão descritos os valores médios das porcentagens de C, H e N encontrados na CSM.

Analisando os dados de CHN com os dados da estimativa de carbono pela técnica de FRX, os resultados divergem principalmente na amostra 500-60 que apresentou um valor de 0,00% de C, H e N; mas as amostras 300-60 e 400-60 obtiveram alto teor de carbono, estando de acordo com estimativa de carbono mostrado na figura 4.3. A tabela 4.3 mostra os valores obtido por análise CHN.

Tabela 4.3 – Análise Elementar CHN da CSM

Amostra	Composição Química		
	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
300-60	86,06±0,10	3,52±0,30	0,02±0,01
400-60	68,71±0,60	2,17±0,04	0,16±0,03

Fonte: elaboração própria

Oyedotun (2018) descreve que uma característica da análise pela fluorescência de raios-X é a interferência originada pelo efeito inter elementar, que pode ocasionar a diminuição ou a intensificação de um sinal característico de uma determinada amostra, detectando um valor errôneo de concentração. Logo, a discordância entre as duas técnicas é atribuída ao equipamento FRX.

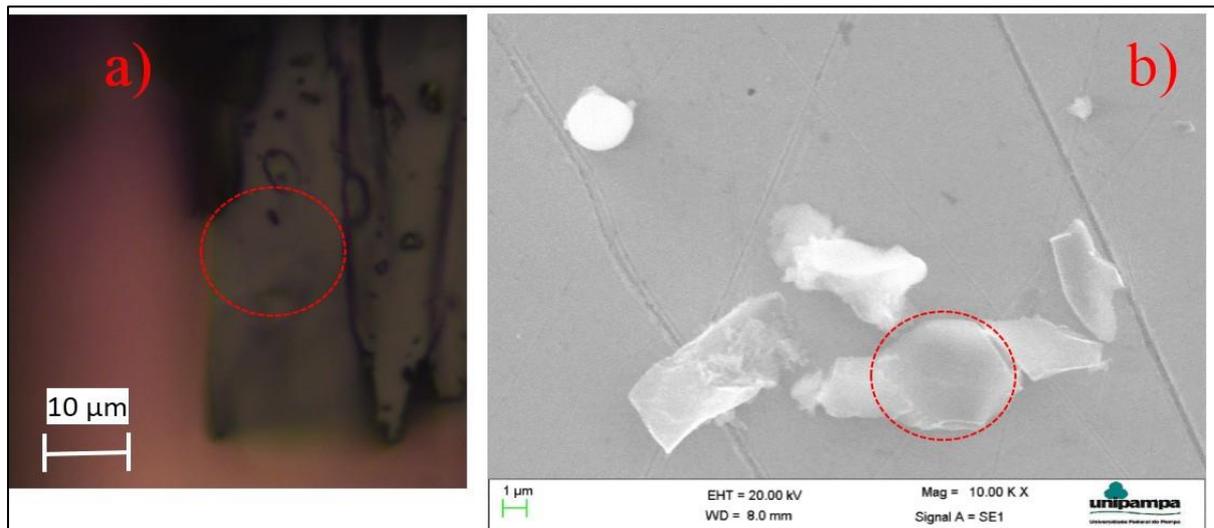
Como descrito anteriormente o equipamento fluorescência de raios-X permite a leitura de elementos com número atômico $Z > 12$, a partir do Magnésio. É uma técnica de análise qualitativa, ou seja, ele mostra todos os elementos presentes na amostra, porém não é preciso em relação às quantidades de cada elemento; assim sendo, elementos como carbono, hidrogênio e nitrogênio não podem ser mensurados.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a caracterização Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV) as amostras de CSM e grafeno foram depositadas sobre a superfície de substratos de SiO₂ (filme de ouro), usando o método tradicional de esfoliação micromecânica. A figura 4.4 (a) mostra a imagem óptica da CSM depositada sobre o substrato de SiO₂, carbonizada na temperatura de 400°C/60 min., o círculo vermelho mostra a região onde foi realizada a medida Raman.

Em tanto que, a figura 4.4 (b) mostra a imagem MEV da amostra de grafeno produzida na temperatura de 850°C/60 min., depositada sobre o substrato de filme de ouro e sobre a qual foi realizada a medida Raman. A resolução da imagem foi obtida em magnitude (Mag) de 10.00 K vezes, com voltagem de aceleração (EHT) de 20.00 kV e distância de trabalho (WD) de 8 mm.

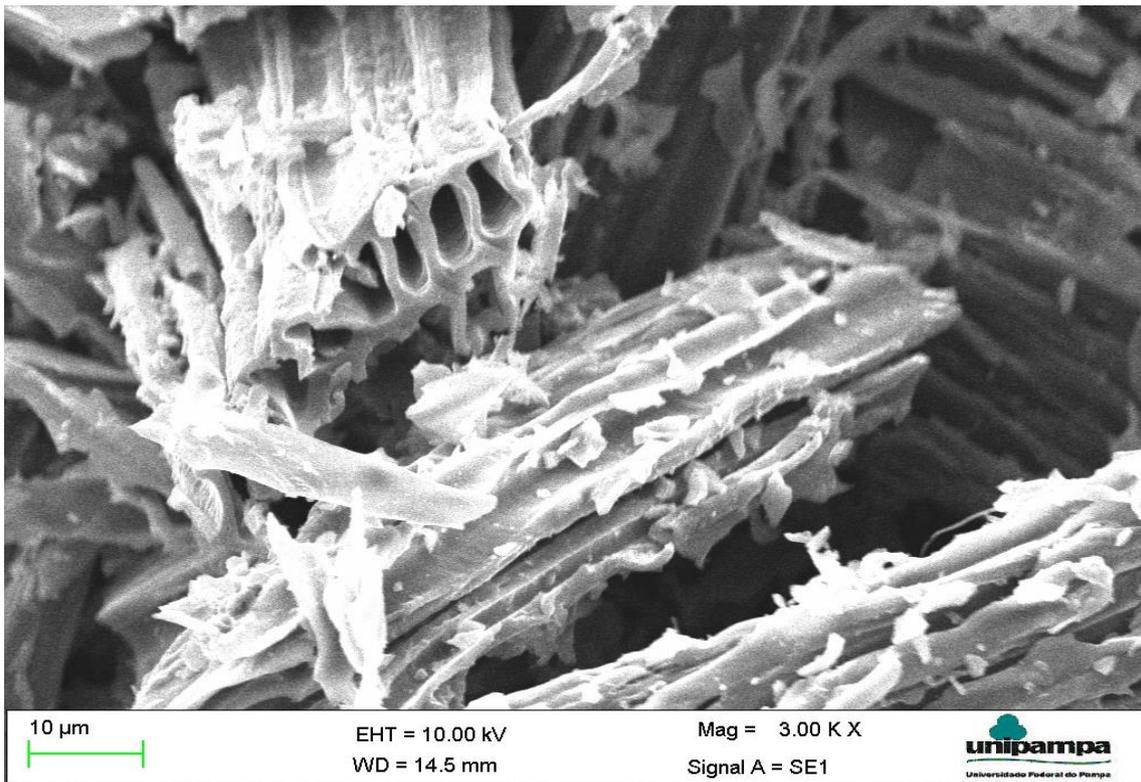
Figura 4.4 – (a) Imagem óptica da CSM carbonizada à 400°C/ 60 minutos, (b) Imagem MEV do grafeno produzido à 850°C/60 minutos.



Fonte: elaboração própria

A imagem MEV mostrada na figura 4.5, revela claramente a morfologia da CSM sem o processo de ativação química, exibindo uma estrutura porosa característica do material, essa porosidade facilita no processo de reação química entre a CSM e KOH. Os parâmetros de obtenção da imagem são: magnitude (Mag) de 3.00 K vezes, distância de trabalho (WD) de 14,5mm e voltagem de aceleração de (EHT) 10.00 kV

Figura 4.5 – Imagem MEV da CSM carbonizada à 400°C/60 minutos



Fonte: elaboração própria

Muitos estudos concentram-se na ativação química com compostos alcalinos, especialmente com KOH, devido a formação de estruturas altamente desenvolvidas. O processo começa como uma reação sólido-sólido, seguido de uma reação líquido-sólido a temperaturas mais elevadas. Durante fase de aquecimento, o potássio penetra nas camadas de carbono, criando uma estrutura lamelar de camadas carbono-potássio-carbono (Correa et. al., 2017).

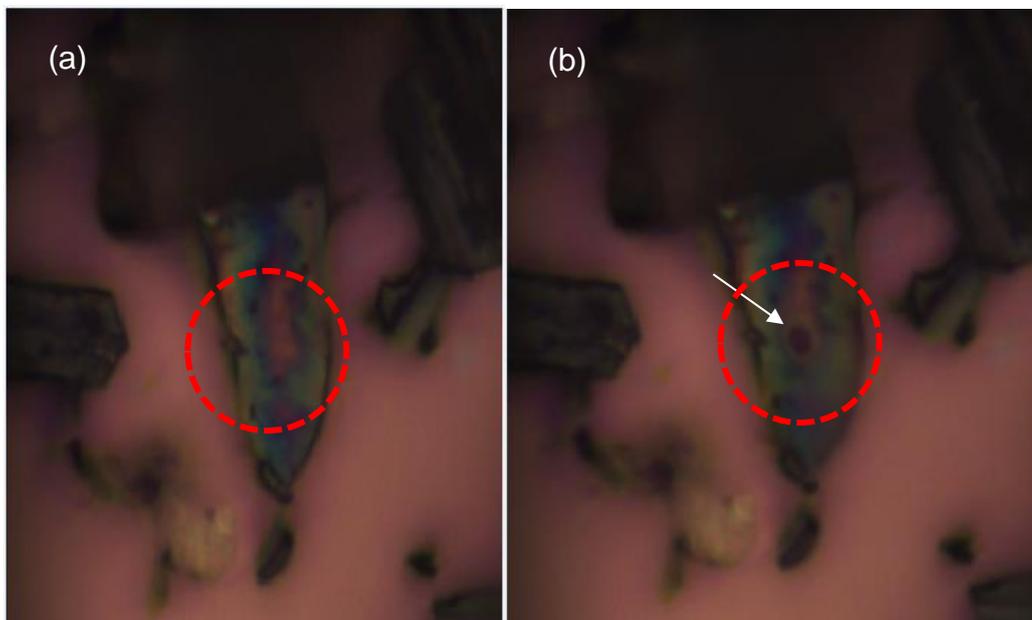
Lillo-Rodenas et al. (2004) apresentaram um mecanismo para a interação entre KOH e carbono, porém esta reação não pode ser comprovada termodinamicamente a baixas temperaturas. Desta forma, torna-se mais eficaz realizar a carbonização seguida pela ativação (processo de duas etapas), ao invés de apenas uma etapa de ativação (Marsh et.al, 2006).

4.4 Caracterização da CSM por espectroscopia RAMAN

As 27 amostras obtidas de cinza de serragem de madeira, que foram queimadas em diferentes faixas de temperaturas e tempos, foram devidamente analisadas por espectroscopia Raman com o objetivo de obter informações a respeito das vibrações dos átomos de carbono, em particular as bandas características de materiais carbonosos (banda D e G).

As CSM foram depositadas sobre a superfície de substratos de SiO_2 , utilizando o método de esfoliação micromecânica. Para a confiabilidade dos dados coletados, foram realizados, em média, 10 medidas em regiões diferentes da mesma amostra. A figura 4.4 mostra a imagem óptica das regiões (em círculos vermelhos) das amostras esfoliadas antes figura 4.6 (a) e, após figura 4.6 (b), as medidas Raman. Para os espectros Raman detectados foi utilizado um laser de comprimento de onda de 532 nm, usando uma lente objetiva de 100x com tempo de aquisição de 2 segundos e 3 acumulações.

Figura 4.6 – CSM depositada em substrato de SiO_2 , usando o método de esfoliação micromecânica, (a) antes e (b) após a medida Raman.

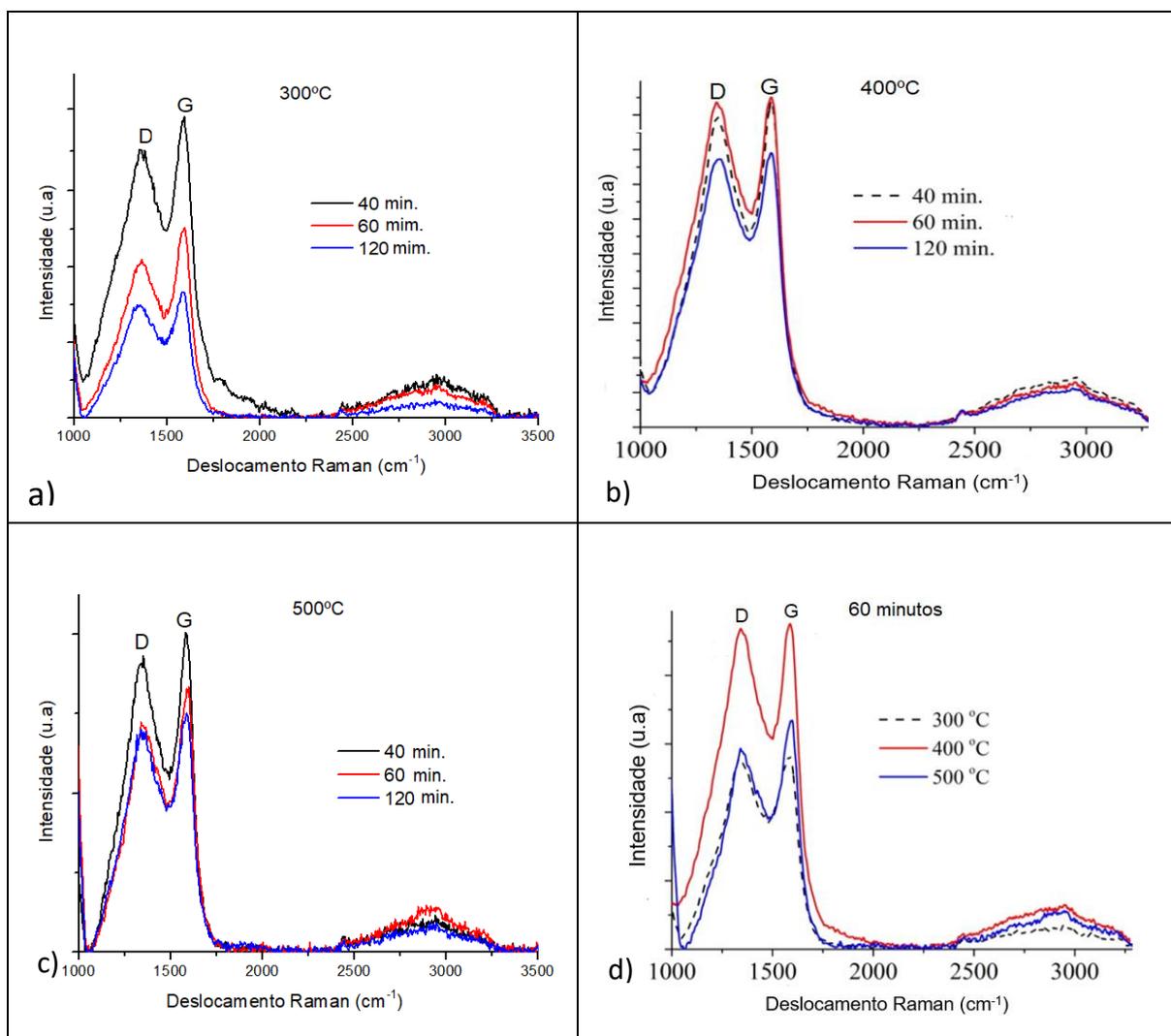


Fonte: elaboração própria

Na figura 4.7 (a), (b) e (c) são demonstrados os valores médios dos espectros Raman da CSM analisadas anteriormente em diferentes faixas de temperaturas (300,

400 e 500°C) e tempo controlado (40, 60 e 120 minutos). A partir dessa análise, pode observar na figura 4.7 que todas as amostras exibiram as bandas D e G, as quais são característicos de materiais carbonosos, a banda D, localizada na região de ~ 1350 cm^{-1} , e a banda G na região de ~ 1580 cm^{-1} . A forma dos espectros mostra que existe a presença de carbono em todos os ensaios realizados nas diferentes temperaturas e tempo de queima, estando assim de acordo com a estimativa de carbono mostrado na figura 4.3.

Figura 4.7 – Espectros Raman das amostras carbonizadas em diferentes temperaturas: 300, 400 e 500°C



Fonte: elaboração própria

A figura 4.7 (d) apresenta a comparação dos espectros Raman dos melhores resultados obtidos da CSM carbonizada no tempo de 60 minutos em diferentes temperaturas. Observa-se que na temperatura de 400°C os picos das bandas D e G

mostram-se mais intensos comparado as outras temperaturas, onde o pico D está atribuído a defeitos na estrutura de carbono, e o pico G estruturas gráficas (Supriyanto et. al. 2018).

A banda G corresponde à ligação de carbono-carbono com ligação do tipo sp^2 ; enquanto, a banda D está diretamente relacionada à desordem da rede cristalina de materiais com carbono amorfo (Pimenta et. al., 2007). Estas bandas também foram observadas em cinzas obtidas de casca de arroz, bagaço e cascas de coco (Supriyanto et. al. (2018).

4.5 Caracterização Raman do grafeno em diferentes tempos de ativação química

A partir dessas informações, a amostra 400-60 foi submetida à caracterização por análise elementar CHN, que resultou em um alto valor em percentual de 68,71% de carbono. Após a descoberta desses dados foi realizada a ativação química com o KOH, com uma proporção de 1g de CSM escolhida para 4g de KOH (1:4), que foi novamente levado a uma temperatura de 850°C em diferentes tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos. O objetivo da queima em diferentes tempos foi com a finalidade de analisar qual seria o melhor tempo para obter grafeno nessa faixa de temperatura, visto que outros autores somente reportam na faixa de 850°C e tempo de 120 minutos.

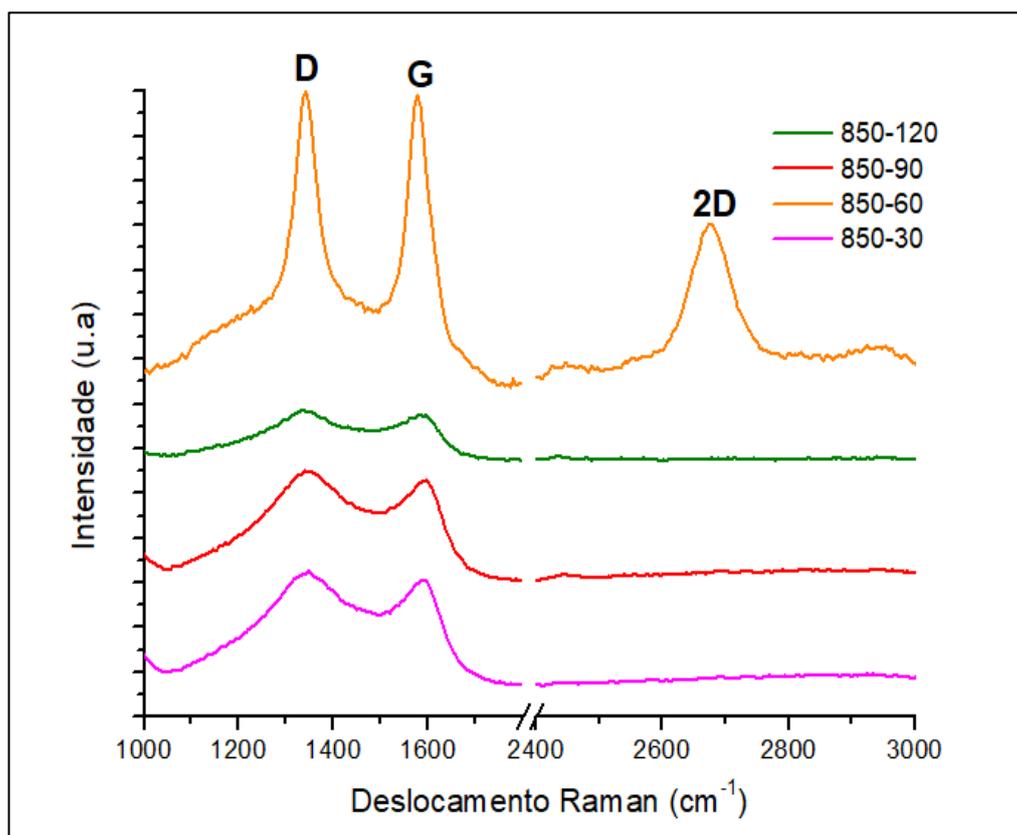
A amostra escolhida para a síntese de grafeno foi carbonizada a 400°C em tempo controlado de 60 minutos. A cinza usada como matéria-prima para produção de grafeno mostrou-se adequada devido à alta porcentagem de carbono, segundo os dados obtidos pela técnica de análise elementar CHN e também por apresentar quantidades minoritárias de óxido de silício que é devidamente removido após a ativação química com KOH.

Posteriormente, todas as amostras queimadas na temperatura de 850°C, e tempos de 30, 60, 90 e 120 min; ativadas quimicamente com KOH; foram caracterizadas por espectroscopia Raman, através da técnica de esfoliação micromecânica onde foi depositado uma fina camada do material sobre a superfície de um substrato de SiO_2 .

Na figura 4.8, mostra-se uma comparação dos espectros Raman obtidos das médias de todos os tempos de ativação. Em todos os tempos de ativação,

apareceram a bandas D na região de $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ e a banda G em $\sim 1578 \text{ cm}^{-1}$, sendo mais estreitas no tempo de 60 min. Por outro lado, somente amostras com tempo de permanência de 60 minutos apresentaram a banda 2D posicionada na região de $\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$, em comparação com as demais amostras. A banda 2D é uma banda secundária da banda D e aparece devido a um processo de dupla ressonância de dois fônons (Ni et. al. 2008).

Figura 4.8 – Comparação dos espectros Raman da CSM ativada quimicamente com KOH a 850°C nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos



Fonte: elaboração própria

Ainda no gráfico ilustrado na figura 4.8 as amostras ativadas quimicamente nos tempos de 30, 90 e 120 minutos na temperatura de 850°C não apresentaram a banda 2D que corresponde à presença de grafeno. As bandas largas observadas nos espectros 850-120, 850-90 e 850-30 representam um alto grau de desordem da rede cristalina de carbono amorfo. (Lobo et. al. 2005).

Os resultados obtidos estão em concordância com resultados encontrados por outros pesquisadores na obtenção de grafeno a partir de biomassas. Perez (2019) obteve grafeno através da cinza de casca de arroz ativada quimicamente com KOH

a uma temperatura de 850°C, porém, a 120 minutos. Seitzhanova et.al. (2018) também obteve camadas de grafeno a partir da cinza de casca de arroz ativada com KOH seguida de um processo de remoção da sílica.

Após a escolha do melhor tempo de ativação química a uma temperatura de 850°C, foram realizados outros testes com o objetivo de analisar se, com o mesmo tempo de ativação (60 min.), seria possível obter grafeno em outras faixas de temperaturas, tais como: 700, 750 e 800°C.

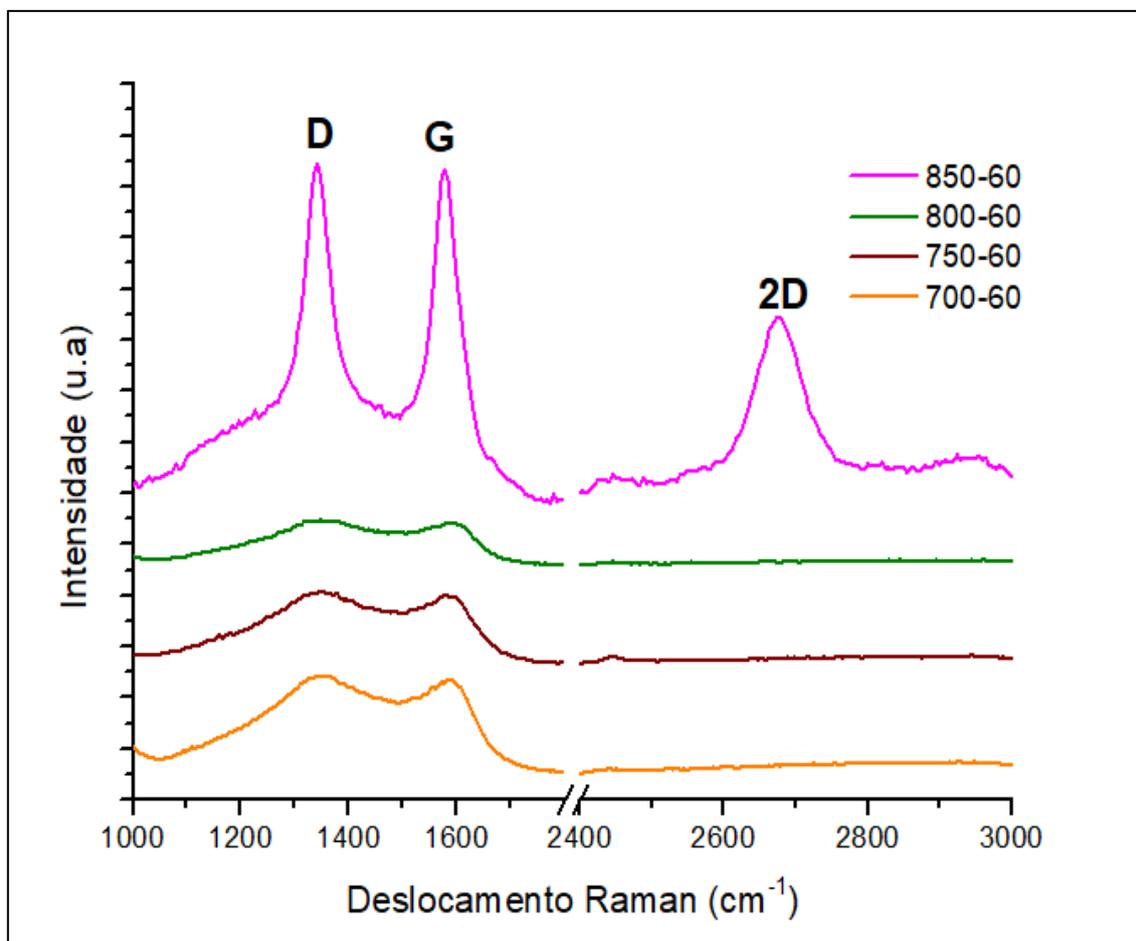
4.6 Caracterização Raman do grafeno em diferentes temperaturas

Para os testes em diferentes temperaturas foram utilizados os mesmos parâmetros usados para a obtenção de grafeno em diferentes tempos. As amostras 700-60, 750-60 e 800-60 obtidas após a ativação química com KOH na proporção de 1:4 (1g de CSM para 4g de KOH) respectivamente, foram depositadas sobre a superfície de um substrato de SiO₂ usando a técnica de esfoliação micromecânica para posteriormente serem analisadas por espectroscopia Raman.

Na figura 4.9, mostra-se a comparação dos valores médios dos espectros Raman obtidos nas diferentes temperaturas de ativação. Percebe-se que, em todas as faixas de temperaturas, aparecem as bandas D localizadas entre 1340 cm⁻¹ e 1349 cm⁻¹ e banda G localizada entre 1547cm⁻¹ e 1560 cm⁻¹. Sendo que, somente na temperatura de 850°C, apresenta-se a banda 2D.

Nas CSM ativadas quimicamente nas faixas de temperaturas de 700°C, 750°C e 800°C não resultaram no aparecimento do pico característico de grafeno (banda 2D geralmente localizada na região de ~2690 cm⁻¹), mas picos indicando a presença de carbono amorfo podem ser vistos nos espectros.

Figura 4.9 – Comparação dos espectros Raman em diferentes temperaturas (700, 750, 800 e 850°C) no tempo de 60 minutos.



Fonte: elaboração própria

Perez (2019) também utilizou as diferentes faixas de temperaturas de 700, 750, 800 e 850°C durante 120 minutos para determinar a melhor temperatura de ativação química da cinza de casca de arroz (CCA) com KOH. No entanto, pode observar em sua pesquisa que somente na temperatura de 850°C por um tempo de 120 min. se obteve grafeno com espectros bem definidos nas bandas D, G e 2D.

Muramatsu et. al. (2014) também transformou a casca de arroz em cinza, que foi utilizada para a obtenção de grafeno a partir da ativação química com KOH a uma temperatura de 850°C resultando no aparecimento das bandas D e G. Ao comparar os espectros Raman da cinza de casca de arroz (CCA) com a CCA ativada quimicamente pode-se observar que as larguras dos picos das amostras de grafeno forma mais estreitas. Além das bandas D e G, uma intensa banda 2D foi localizada em torno de 2680 cm^{-1} indicando a presença de grafeno de alta cristalinidade.

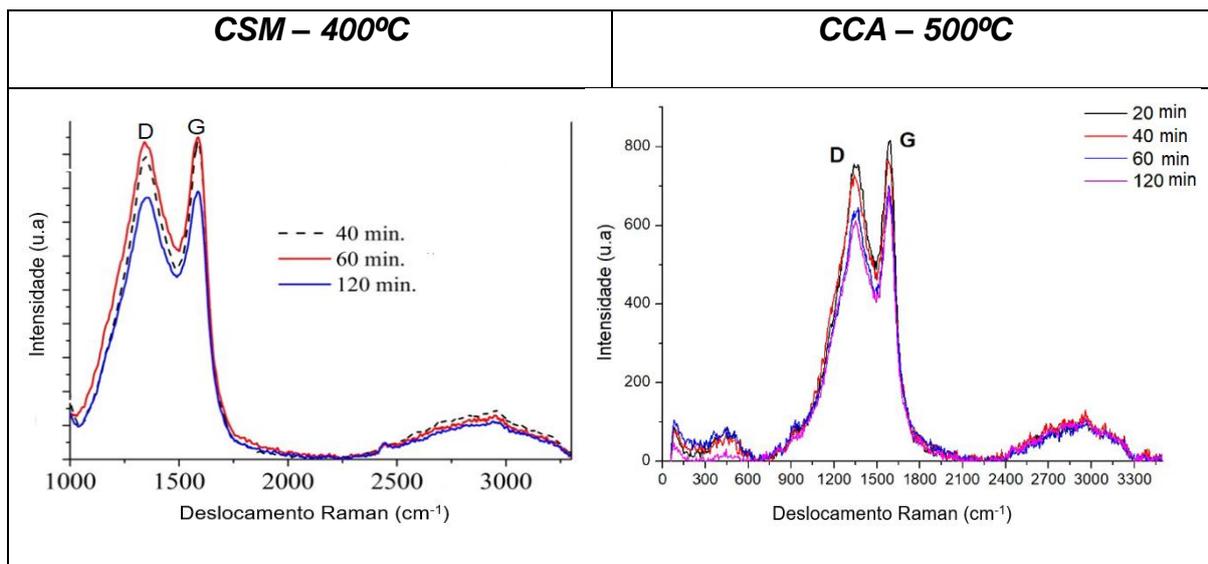
4.7 Comparação de grafeno produzido por cinza de serragem de madeira (CSM) e casca de arroz (CCA)

Neste tópico será mostrado uma comparação da CSM e CCA, assim como o grafeno produzido a partir da CSM e CCA.

Perez (2019) sintetizou grafeno a partir da CCA utilizando diferentes tempos de carbonização (20,40,60 e 120 minutos), bem como, determinou o melhor método de queima, entre três fornos (forno mufla (FN), forno tubular horizontal a vácuo (FC) e forno tubular horizontal com fluxo contínuo de gás nitrogênio (FN)). Além disso, também determinou a temperatura ideal de carbonização da casca de arroz (400, 500, 600, 700°C) com o propósito de obter uma cinza com alto teor de carbono. Outro fator importante realizado nesta pesquisa foi determinar a melhor temperatura de CCA para o processo de ativação química com KOH para a obtenção de grafeno.

Dentre os métodos de carbonização estudados por Perez (2019), destaca-se que a utilização do forno mufla (FN) é o mais ideal, pelo fato de ser um método simples e barato em relação aos outros métodos de queima. O mesmo método foi utilizado para a obtenção da cinza de serragem de madeira (CSM). A Figura 4.10 apresenta a comparação dos espectros Raman dos melhores resultados da CSM e CCA carbonizadas em diferentes temperaturas e tempos.

Figura 4.10 – Comparação dos espectros Raman da CSM e CCA



Fonte: elaboração própria

Pode-se observar que nas análises Raman nas diferentes faixas de temperaturas dos materiais estudados, ambos apresentaram as bandas D (~1340 cm⁻¹) e G (~1590 cm⁻¹) característicos de materiais grafíticos. Logo, os materiais são adequados para a produção de grafeno devido ao alto teor de carbono nas amostras de cinza casca de arroz e serragem de madeira.

A CSM comparada a CCA apresenta menores porcentagens de sílica aproximadamente 2,27% enquanto que na CCA 48,90%. Uma vantagem para se usar a cinza de serragem de madeira para a síntese de grafeno é o baixo percentual de impurezas, justificando altos teores de carbono no material. Além disso, não se faz necessário elevar a taxa de temperatura para a obtenção da cinza. Na tabela 4.4 são apresentados os prós e os contras das amostras de grafeno obtidas através desses materiais.

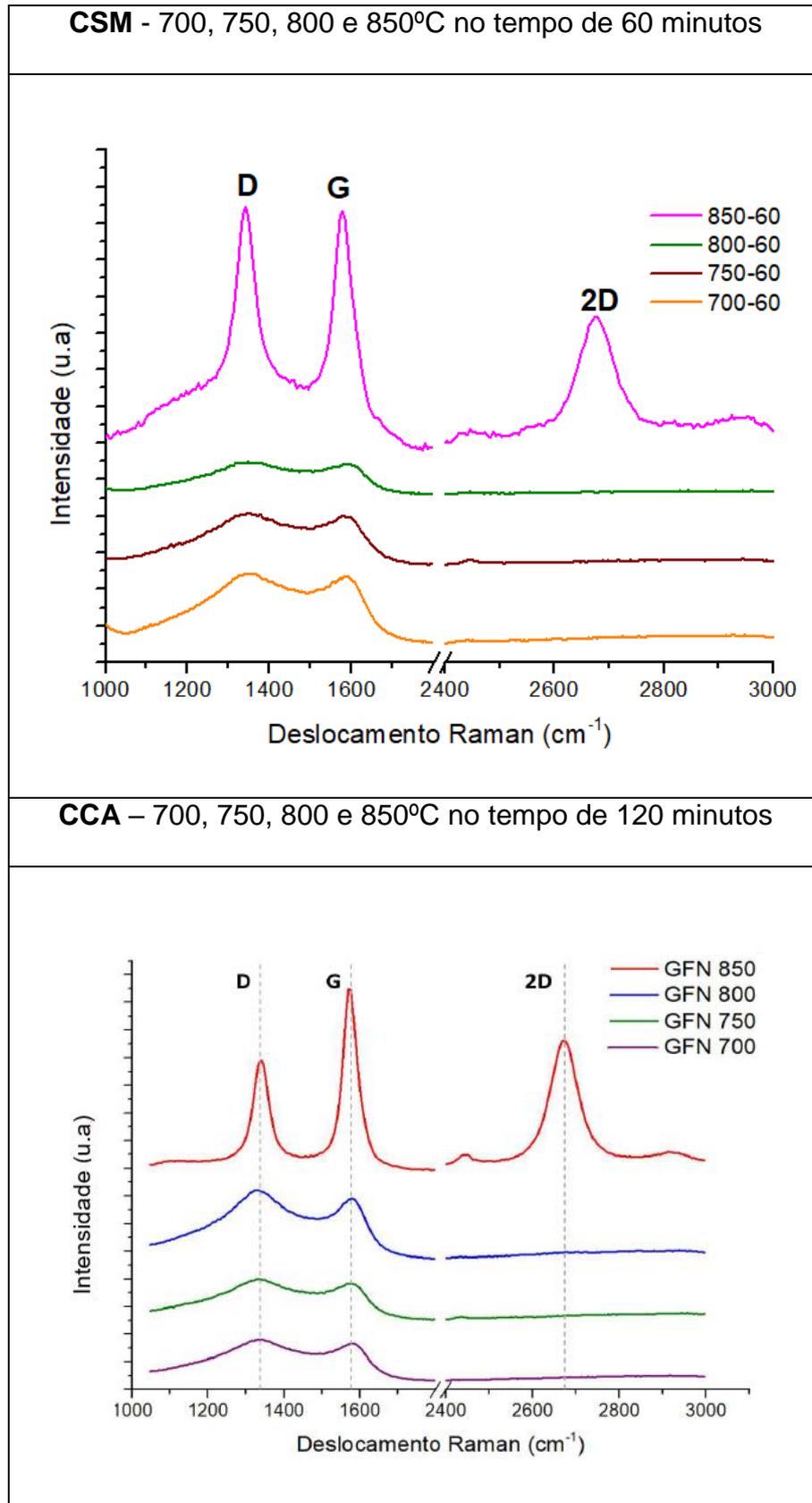
Tabela 4.4 – Prós e contras do grafeno obtido a partir de CSM e CCA

Prós	Facilidade de produção
	Matéria prima renovável
	Uso de reagente barato
	Instrumentação barata,
	Fácil limpeza de impurezas
	Alta porcentagem de carbono
	Baixas temperaturas para a produção de cinzas (CSM)
Contras	Facilidade de operação usando um forno laboratorial mufla
	Falhas nas ligações de C-C
	Resíduos de cinza, não sendo somente grafeno
	Necessidade de altas temperaturas para a obtenção da cinza (CCA)
	Resíduos de sílica e cinza no final do processo
Não é monocamada	

Fonte: elaboração própria

A figura 4.11 demonstra a comparação dos espectros Raman da CSM e CCA ativadas quimicamente com KOH nas temperaturas de: 700, 750, 800 e 850°C, no tempo de 60 e 120 minutos respectivamente.

Figura 4.11 – Comparação dos espectros Raman do grafeno obtido de CSM obtidos em diferentes temperaturas e tempos e CCA



Fonte: elaboração própria

Observa-se que dentre as faixas de temperaturas estudadas para CSM e CCA, somente se obteve grafeno na temperatura de 850°C, mas com tempos de ativação química diferentes. No entanto, as cinzas ativadas quimicamente nas temperaturas de 700, 750 e 800°C após a análise por espectroscopia Raman não exibiram a banda 2D, que caracteriza a presença de grafeno, mas, porém, podem ser observados picos referentes a fase amorfa do carbono (bandas D e G).

Embora existam, prós e contras, deve-se levar em consideração que diante dos resultados obtidos entre os materiais analisados, ainda assim, o uso de biomassas como matéria prima para a síntese de grafeno tem sido uma alternativa sustentável e barata visando diminuir os impactos ambientais causados durante o processo de produção.

CAPÍTULO 5

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste tópico são apresentados as conclusões e os objetivos gerais e específicos que foram alcançados durante o estudo. Além disso, alguns tópicos são abordados para possíveis trabalhos futuros, baseados nos resultados obtidos nesta pesquisa.

5.1 Conclusões

- ✓ Pode-se inferir que, de todas as faixas de temperaturas estudadas, os melhores resultados obtidos foram para as amostras carbonizadas nas temperaturas de 300°C e 400°C. Notou-se que conforme o aumento da temperatura e do tempo estipulado de queima a quantidade de material restante tende a diminuir devido à queima excessiva de matéria orgânica.
- ✓ Os diferentes tempos de queima observados contribuíram para a escolha da melhor cinza de serragem de madeira. As amostras obtidas em um tempo de 60 minutos nas temperaturas de 300°C e 400°C resultaram em uma alta porcentagem de carbono; já amostras carbonizadas no tempo de 120 minutos apresentaram valores baixos no rendimento de carbono principalmente nas amostras de 500°C.
- ✓ Os resultados obtidos mostram que o material escolhido para a obtenção da cinza de serragem de madeira apresenta grande potencial para a síntese de grafeno, a baixo custo, sem emissão de gases poluentes ao meio ambiente de forma limpa e ecológica.
- ✓ A cinza ativada quimicamente com hidróxido de potássio na qual foi queimada a uma temperatura de 850°C em diferentes tempos 30, 60, 90 e 120 minutos, resultou em grafeno somente no tempo de 60 minutos.
- ✓ Os resultados dos testes em diferentes temperaturas mostraram que somente na temperatura de 850°C em um tempo de ativação de 60 minutos se obteve grafeno.

- ✓ A proporção de 1g de CSM para 4g de KOH mostrou-se como um fator importante na síntese de grafeno a uma temperatura de 850°C; outros autores obtiveram grafeno usando diferentes proporções de material e reagente.

5.2 Sugestões de trabalhos futuros

A utilização de biomassas para a produção de nanomateriais tem se destacado devido à sua facilidade de produção a baixo custo. Essa pesquisa teve como objetivo transformar resíduos provenientes de madeiras como a serragem de madeira para a fabricação de novos materiais com alto potencial para o desenvolvimento de materiais com alto valor agregado como o grafeno.

Testes preliminares de adsorção utilizando o grafeno produzido a partir da cinza de serragem de madeira apresentaram excelentes resultados. A eficiência desses resultados, poderiam ser usados para o tratamento de efluentes contendo resíduos farmacêuticos. Tal como apresentado na seguinte tabela.

GRAFENO A PARTIR DE CSM								
	Adsorbado	Massa Carvão(g)	C0 [ppm]	ABS C0	ABS FINA	%Rem	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
1	Nipazol	0,0302	300	15,9	0,056	99,6478	1,056604	197,9758
2	Nipagin	0,0298	300	40,44	0,312	99,2285	2,31454	199,7889
3	Cafeína	0,0297	300	15,52	0,074	99,5232	1,430412	201,057
4	Resorcina	0,0302	300	5,24	0,647	87,6527	37,04198	174,144
5	Timol	0,0297	300	2,91	0,052	98,2131	5,360825	198,410
6	Isoquinolina	0,0300	300	13,8	0,025	99,8188	0,543478	199,6377
7	Hidroquinona	0,0301	300	7,81	0,1	98,7196	3,841229	196,783
8	Fenol	0,03	300	4,98	1,577	68,3333	95	136,6667
9	2-Nitrofenol	0,0299	300	4,89	0,013	99,7342	0,797546	200,1354
10	Tetraciclina	0,0303	300	6,24	0,161	97,4199	7,740385	192,911
11	Pirocatecol	0,0299	300	6,5	0,694	89,3231	32,03077	179,2436
13	Laranja Reativo	0,0301	300	3,94	0,064	98,3756	4,873096	196,0976
14	Azul de Propicio	0,0302	300	2,34	0,009	99,6154	1,153846	197,9114

Fonte: elaboração própria

A partir dos resultados encontrados nesse trabalho, podemos depreender que o material e o método utilizado apresentam grande capacidade para o processo de obtenção de grafeno. Sendo assim, algumas sugestões de trabalhos futuros são apresentadas para melhorar o processo de síntese de grafeno.

- ✓ Ativação química da cinza de serragem de madeira com diferentes reagentes químicos como: hidróxido de sódio (NaOH) ou cloreto de zinco (ZnCl₂).
- ✓ Realizar a caracterização das amostras de grafeno com diferentes técnicas, como por exemplo: Difração de raios-X (DRX, espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR).
- ✓ Analisar a relação I_D/I_G das bandas D, G e 2D das amostras de grafeno.
- ✓ Aplicação do grafeno produzido a partir da cinza de serragem de madeira em biossensores.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.S., LICKS A. S. L., FALLAVENA, VERA L. V., AZEVEDO CARLA M. N., PIRES, MARÇAL J. R. **Avaliação da Análise Elementar de Carbono para Carvões Brasileiros**. X Salão de Iniciação Científica – PUCRS, 2009.

AKHAVAN, O. & BIJANZAD, KEYVAN & MIRSEPAH, ALI. (2014). **Synthesis of graphene from natural and industrial carbonaceous wastes**. RSC Advances. 4. 20441-20448. 10.1039/c4ra01550a.

ANEEL - **Agência Nacional de Energia Elétrica**. *Banco de Informações de Geração da Agência Nacional de Energia Elétrica – BIG*. 2012. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>>. Acesso em: nov. 2012.

ARVINTE, A., SESAY, A.M. **Graphene Applications in Biosensors and Diagnostics**. Biosensors and Nanotechnology: Applications in Health Care Diagnostics, First Edition. Edited by Zeynep Altintas. (2018).

BAHAMONDE, P., JANIRE & NGUYEN, HANG & FANOURLAKIS, S., & RODRIGUES, D. (2018). **Recent advances in graphene-based biosensor technology with applications in life sciences**. Journal of Nanobiotechnology. 16. 75. 10.1186/s12951-018-0400-z.

BEAMS, R.; CANÇADO, L.G.; NOVOTNY, L. **Raman characterization of defects and dopants in graphene**. Journal of Physics, m. 27. 2015.

BARIN, G.B. **Otimização de parâmetros de processos para a obtenção de monocamadas de grafeno e estruturas grafite/grafeno-like**. Tese (doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Sergipe, 2014.

BERND, M.G.S, BRAGANÇA, S.R, HECK, N., & FILHO, L.C.P DA S. (2017). **Synthesis of carbon nanostructures by the pyrolysis of wood sawdust in a tubular reactor**. *Jornal de Pesquisa e Tecnologia de Materiais*, 6 (2), 171–177.

BONACCORSO, F., LOMBARDO, A., HASAN, T., SUN, Z., COLOMBO, L. E., FERRARI, A.C., (2012). **Production and processing of graphene and 2d crystals**. *Materials Today*, 15 (12), 564–589. doi: 10.1016 / s1369-7021 (13) 70014-2

BRASIL. **Empresa de Pesquisa Energética (EPE)**. *Balanco Energético Nacional 2015: Ano Base 2014 – Relatório Síntese*. Rio de Janeiro: EPE, 2015.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. Secretaria de Mudanças Climáticas e Qualidade Ambiental. Aproveitamento de resíduos e subprodutos florestais, alternativas tecnológicas e propostas de políticas ao uso de resíduos florestais para fins energéticos: Projeto PNUD BRA 00/20. Curitiba - PR, 2009.

CAO, Q., XIE, K. C., LV, Y. K., & BAO, W. R. (2006). **Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob**. *Bioresource Technology*, 97(1), 110–115.

CERQUEIRA, P. H. A.; VIEIRA, G. C.; BARBERENA, I. M.; MELO, L. C.; FREITAS, Chae, H.K., D.Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, *Nature* **2004**, 427, 523–527.

CHEN, YUE & ZHU, YANCHAO & WANG, ZICHEN & LI, YING & WANG, LILI & DING, LILI & GAO, XIAOYAN & MA, YUEJIA & GUO, YUPENG. (2011). **Application Studies of Activated Carbon Derived from Rice Husk Produced by Chemical-Thermal Process – a Review**. *Advances in colloid and interface science*. 163. 39-52. 10.1016/j.cis.2011.01.006.

DU, Q.S., LI, D. P., LONG, S.Y., TANG, P.D., DU, F.L., HUANG, H.L., HUANG, R.-B. (2018). **Graphene like porous carbon with wood-ear architecture prepared from specially pretreated lignin precursor**. *Diamond and Related Materials*, 90, 109-115. doi: 10.1016 / j.diamond.2018.10.011

FERRETTI, M. (2009). **Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais**. *Revista CPC, São Paulo*, n. 7, pp. 74-98, nov. 2008/abr. 2009

GEIM, A. K. **Graphene: status and prospects**. *Science*, v.324. p.1530 -1543, 2009

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

GUO, Y., ZHAO, J., ZHANG, H., YANG, S., QI, J., WANG, Z., & XU, H. (2005). **Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions**. *Dyes and Pigments*, 66(2), 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.09.014>

HECKLEY, E. M., TOTO, J. J., & VENEGAS, J. M. (2014). **Structural Changes of Hydrothermally Treated Biochar with Ball-Milling**. Retrieved from <https://digitalcommons.wpi.edu/mqp-all/826>

HENRIQUE, M. A. **Estudo cinético da decomposição térmica de nanocristais de celulose de caroço de manga, eucalipto e celofane**. Dissertação (Mestrado em química) - Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, Brasil. 2014.

HORTAL, G. J. A. FIBRAS PAPELERAS. BARCELONA: EDICIONS UPC; 2007. Jawaid M, Abdul Khalil HPS. **Celulósica /da fibra sintética polímero reforçado**.

HU, XUN & GHOLIZADEH, MORTAZA. (2019). **Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage**. *Journal of Energy Chemistry*. 39. 10.1016/j.jechem.2019.01.024.AS

ISMAIL, M. S., YUSOF, N., YUSOP, M.Z.M., ISMAIL, A.F., JAAFAR, J., AZIZ, F., KARIM, Z.A. (2019). **Synthesis and characterization of graphene derived from rice husks**. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences* Vol. 15, No. 4 (2019) 516-521

ISODA, N., RODRIGUES, R., SILVA, A., GONÇALVES, M., MANDELLI, D., FIGUEIREDO, F. C. A., & CARVALHO, W. A. (2014). **Optimization of preparation conditions of activated carbon from agriculture waste utilizing factorial design.** *Powder Technology*, 256, 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.02.029>

KHEZAMI, L., CHETOUANI, A., TAOUK, B. R. CAPART, **Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: cellulose, lignin, xylan,** *Powder Technol.* 157 (2005) 48e56, <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2005.05.009>

KLEMM, D., PHILIPP, B., HEINZE, T., HEINZE, U., WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry,** *Wiley-VCH*, Weinheim. 1998.

KLEMM, DIETER & HEUBLEIN, BRIGITTE & FINK, HANS-PETER & BOHN, ANDREAS. (2005). **Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material.** *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. 44. 3358-93. [10.1002/anie.200460587](https://doi.org/10.1002/anie.200460587).

KLOCK. U; ANDRADE, A. S. **Química da madeira.** 4ª. Edição revisada. Curitiba, 2013.

KOSYNKIN D.V., HIGGINBOTHAM, A.L., SINITSKII A., LOMEDA J.R., DIMIEV A., PRICE, K., TOUR J.M. **Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons.** *Nature (London)* 458 (2009) 872.

KUSUMA, H. (2018). **Graphene Oxide from Indonesian Biomass: Synthesis and Characterization.** *Bioresources*. 13. [10.15376/biores.13.3.4832-4840](https://doi.org/10.15376/biores.13.3.4832-4840). 20.

L. C. **Análise dos Resíduos Madeireiros Gerados Pelas Serrarias do Município de Eunápolis - BA.** *Floresta e Ambiente, Seropédica – RJ*, v.19, n. 4, p. 506-510, 2012.

LE VAN, K., & LUONG THI, T. T. (2014). **Activated carbon derived from rice husk by não activation and its application in supercapacitor.** *Progress in Natural Science: Materials International*, 24(3), 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.05.012>

LILLO-RODENAS, M.A., JUAN-JUAN, J., CAZORLA D., LINARES-SOLANO, A. **About reactions occurring during chemical activation with hydroxides,** *Carbon* N. Y. 42 (2004) 1365e1369, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.008>

LIU, T. H., & WU, S. J. (2009). **Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base- and acid-treated conditions.** *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 693–703. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.056>

LIU, FEI & WU, JUNSHU & CHEN, KUNFENG & XUE, DONGFENG. (2010). **Morphology Study by Using Scanning Electron Microscopy.** *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*.

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.

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.

MARSH, H., RODRÍGUEZ-REINOSO, F., **Activated Carbon**, Elsevier, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50020-0>

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. . **Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene**. *Nano Res.* 1. 273-291. 10.1007

NI, ZHENHUA & WANG, YING & YU, TING & SHEN, ZEXIANG. (2008) /s12274-008-8036-1.

OLUPOT, P. W., CANDIA, A., MENYA, E., & WALOZI, R. (2016). **Characterization of rice husk varieties in Uganda for biofuels and their techno-economic feasibility in gasification**. *Chemical Engineering Research and Design*, 107, 63–72.

OYEDOTUN, T.D.T. (2018). **X-ray fluorescence (XRF) in the investigation of the composition of earth materials: a review and an overview**, *Geology, Ecology, and Landscapes*, DOI: 10.1080/24749508.2018.1452459

PAIXÃO, C.P.S., FERREIRA, E., STACHIW, R. (2014). **Produção e destinação dos resíduos gerados em serrarias no município de Rolim de Moura – RO**. Revista Brasileira de Ciências da Amazônia, v. 3, n. 1, p. 47-56

PEREZ, D. M; ARMAS, L. E. G; SEVERO, L. S; CAMPANELLI, D. A. "Análise da produção de grafeno através da carbonização da cinza de casca do arroz", p. 1001-1007. In: Anais do XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. São Paulo: Blucher, 2019.

PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., CANÇADO, L.G., JORIO, A., SAITO, R. (2007). **Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy**. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (11), 1276–1290. doi: 10.1039 / b613962k

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.

PREILIPPER, U. E. M., DALFOVO, W. C. T., ZAPPAROLI, I. D., MAROUBO, L. A., & MAINARDES, E. L. (2016). **Aproveitamento do resíduo madeireiro na produção de energia termoeletrica no município de Marcelândia-MT**. *Desenvolvimento e Meio Ambiente*, 36. doi:10.5380/dma.v36i0.39802

PUMERA M. **Graphene in biosensing**. *Mater Today*. 2011; 14:308–15.

PUMERA, M.; AMBROSI, A.; BONANNI, A.; CHNG, E. L. K.; POH, H. L. **Graphene for eletrochemical sensing and biosensing. Trends in analytical chemistry.** Vol. 29. No. 9, 2010.

RAGHAVAN, N., SAKTHIVEL, T., VENUGOPAL, G. (2017). **A short review on preparation of graphene from waste and bioprecursors.** Applied Materials Today. 7. 246-254. 10.1016/j.apmt.2017.04.005.

RAJA, M., ANGULAKSHMI, N., & STEPHAN, A. M. (2016). **Sisal-derived activated carbons for costeffective lithium–sulfur batteries.** *RSC Adv.*, 6(17), 13772–13779.

RAMOS, L.P. **The Chemistry Involved in the Steam Treatment of Lignocellulosic Materials.** *Quím. Nova*, v.26, n.6, p.863-871, 2003.

RODRIGUES A. G., GALZERANI, J.C. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 4, 4309 (2012)

RUSSEL, J. B. **Química Geral.** 2 ed. Volume 2. São Paulo: Makron Books. 1994. 1268p.

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.

SANTOS, E.S, GAMA, E.M, FRANÇA, R.S, SOUZA, A.S, MATOS, R.P (2013). **Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na determinação de espécies químicas.** *Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia*, v.9, n.17; p.3413.

SANTOS, FERNANDO & QUEIROZ, JOSÉ & COLODETTE, JORGE & FERNANDES, SERGIO & GUIMARAES, VALERIA. (2012). **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol.** *Química Nova*. 35. 10.1590/S0100-40422012000500025.

SEGUNDO, J. E. D.V., Vilar, E. O. (2017). **Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2 (2016) 54–57 ISSN 1809-8797

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.

SEVERO, ELIAS TAYLOR DURGANTE; CALONEGO, FRED WILLIAMS E SANSIGOLO, CLÁUDIO ANGÉLI. **Composição Química da Madeira**

de Eucalyptus citriodora em Função das Direcções Estruturais. Silva Lus. [online]. 2006, vol.14, n.1, pp.113-126. ISSN 0870-6352.

SEVERO, L; ARMAS, L; PEREZ, D; RODRIGUES, J; CAMPANELLI, D. (2019). **Caracterização da cinza de serragem de madeira por fluorescência de raios-x e espectroscopia Raman.** 875-881. 10.5151/cobecic2019-EMN21.

SHAMS, S. SAQIB & ZHANG, LI & HU, RENHAO & ZHANG, RUOYU. (2015). **Synthesis of graphene from biomass: A green chemistry approach.** Materials Letters. 161. 476-479. 10.1016/j.matlet.2015.09.022.

SHEN, DEKUI & XIAO, RUI & GU, SAI & ZHANG, HUIYAN. (2013). **The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass.** 10.5772/51883.

SINCLAIR, R.C, SUTER, J.L e COVENEY, P.V (2019). **Micromechanical exfoliation of graphene on the atomistic scale.** *Phys.Chem.Chem.Phys.* doi: 10.1039 / c8cp07796g

SUHAS, CARROTT, P. J. M., & RIBEIRO CARROTT, M. M. L. (2007). **Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review.** *Bioresource Technology.*

SUN, Y., WU, Q., SHI, G. **Graphene based new energy materials.** *Energy & Environmental Science*, 4, 1113- 1132, 2011.

SUPRIYANTO, G., RUKMAN, N.K, NISA, A.K., JANNATIN, M., PIERE, B., ABDULLAH, FAHMI, M.Z., KUSUMA, H.S. (2018). **Graphene oxide from Indonesian biomass: Synthesis and characterization.** *BioResources* 13(3), 4832-4840

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

TUOTO, M. (2009). **Levantamento sobre a geração de resíduos provenientes da atividade madeireira e proposição de diretrizes para políticas, normas e condutas técnicas para promover o seu uso adequado.** Projeto PNUD BRA 00/20- Apoio as Políticas Públicas na Área de Gestão e Controle Ambiental.

VISWANATHAN, B., NEEL, P., & VARADARAJAN, T. (2009). **Methods of activation and specific applications of carbon materials.** National Centre for Catalysis Research, Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Madras. Chennai 600 036.

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, S. KASKEL, **KOH activation of carbon-based materials for energy storage,** *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23710, <http://dx.doi.org/10.1039/ c2jm34066f>.

WANG, SHURONG & DAI, GONGXIN & HAIPING, YANG & LUO, ZHONGYANG. (2017). **Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review.** *Progress in Energy and Combustion Science.* 62. 33-86. 10.1016/j.pecs.2017.05.004.

XU, L., WEN, Y., PANDIT, S., MOKKAPATI, V.R.S.S, MIJAKOVIC, I., LI, Y., LIU, G. (2019). **Graphene-based biosensors for the detection of prostate cancer protein biomarkers: a review**. *BMC Chemistry*, 13 (1). doi: 10.1186 / s13065-019-0611-x

YE, R., CHYAN, Y., ZHANG, J., LI, Y., HAN, X., KITTRELL, C., & TOUR, JM (2017). **Laser-Induced Graphene Formation on Wood**. *Advanced Materials*, 29 (37), 1702211. doi: 10.1002 / adma.201702211

YI, MIN & SHEN, ZHIGANG. (2015). **A review on mechanical exfoliation for scalable production of graphene**. *J. Mater. Chem. A*. 3. 10.1039/C5TA00252D.

YU, JIE & PATERSON, NIGEL & KOKOT-BLAMEY, JOHN & MILLAN, MARCOS. (2017). **Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass**. *Fuel*. 191. 140–149. 10.1016/j.fuel.2016.11.057.