

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**LEONARDO COSTA DIAS**

**UTILIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DA CINZA DA  
CASCA DE ARROZ E GRAFENO PARA REMOÇÃO DE MOLÉCULAS DE  
INTERESSE AMBIENTAL DA ÁGUA**

**Caçapava do Sul  
2023**

**LEONARDO COSTA DIAS**

**UTILIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DA CINZA DA  
CASCA DO ARROZ E GRAFENO PARA REMOÇÃO DE MOLÉCULAS DE  
INTERESSE AMBIENTAL DA ÁGUA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jaqueline Pinto Vargas  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. M<sup>a</sup>. Mayara Bitencourt  
Leão

**Caçapava do Sul  
2023**

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

D581u Dias, Leonardo Costa

Utilização de nanocompósitos obtidos a partir da cinza da casca de arroz e grafeno para remoção de moléculas de interesse ambiental da água. / Leonardo Costa Dias.

52 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade Federal do Pampa, ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA, 2023.

"Orientação: Jaqueline Pinto Vargas".

1. Compósito adsorvente. 2. Remoção. 3. Safranina. 4. Sustentável. I. Título.

LEONARDO COSTA DIAS

**UTILIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DA CINZA  
DA CASCA DE ARROZ E GRAFENO PARA REMOÇÃO DE MOLÉCULAS  
DE INTERESSE AMBIENTAL DA ÁGUA**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de  
Engenharia Ambiental e Sanitária  
da Universidade Federal do Pampa,  
como requisito parcial para  
obtenção do Título de Bacharel em  
Engenharia Ambiental e Sanitária.

Trabalho de Conclusão de Curso, defendido e aprovado em: 07, Julho de 2023.  
Banca examinadora:

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Jaqueline Pinto Vargas - Orientadora  
(UNIPAMPA)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Carolina Ferreira de Matos Jauris  
(UFSM)

---

Eng. M<sup>º</sup>. Guilherme Pacheco Casa Nova  
(UNIPAMPA)



Assinado eletronicamente por **JAQUELINE PINTO VARGAS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 20/07/2023, às 17:58, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Carolina Ferreira de Matos Jauris, Usuário Externo**, em 21/07/2023, às 02:29, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **GUILHERME PACHECO CASA NOVA, Técnico de Laboratório Área**, em 21/07/2023, às 16:49, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1191623** e o código CRC **B2F46B6E**.

Dedico este trabalho aos meus exímios pais, Vivi, Pâmela e amigos, maiores incentivadores e fontes inesgotáveis de cumplicidade, amor e respeito.

## AGRADECIMENTO

É com muito carinho e apreço que escrevo estas linhas, pois aqui ficam registrados aqueles que, de certa forma, contribuíram para o início desta trajetória a qual teve um longo caminho percorrido.

A minha mãe Regina, que sempre apoiou minhas loucuras que chamo de decisões, já que elas me trouxeram até aqui. Obrigado por estar sempre tão presente mesmo morando no outro extremo do Brasil.

Ao meu pai Ricardo Dias, cuja singularidade encantou todos ao seu redor, não apenas por ser uma fonte inesgotável de conhecimento, mas por ganhar o respeito dos demais tendo a ousadia de ser ele mesmo. Agradeço toda a educação que meus pais me proporcionaram, porém minha maior gratidão é por terem moldado meu caráter para hoje eu ser o homem que sou. Meus esforços são destinados à nossa família prosperar.

A minha irmã e melhor amiga Vitória, pela cumplicidade estilo *Bonnie & Clyde*, e por vezes *Debi e Loide*. Uma das pessoas mais puras que conheço; ser de luz que veio ao mundo com a missão de me fazer feliz.

Aos meus amigos, pelas risadas proporcionadas, cervejas tomadas e em dias pesados torná-los mais ameno.

Não poderia deixar de agradecer minha namorada Pâmela, pelas inúmeras demonstrações de amor e respeito, almejando meu sucesso.

Busco também agradecer aos profissionais que compuseram a banca examinadora, Me. Eng. Guilherme Pacheco Casa Nova, se desdobrando para estar sempre presente e disposto a me ajudar, transcendendo nossa relação de mestre e pupilo para amizade plena.

A minha mentora Prof. Dr. Carolina Ferreira de Matos Jauris, pelo convite de participar do grupo de pesquisa GQMate e pela orientação da Prof<sup>a</sup>. Dra. Jaqueline Pinto Vargas que abraçou prontamente meu convite, e não menos importante, busco agradecer a minha coorientadora Prof. Ma. Mayara Bitencourt Leão, por toda paciência e respeito, ajudando-me a elaborar um trabalho “top”.

Novamente agradeço essas ilustres pessoas, os quais se disponibilizaram prontamente para assumirem este papel tão importante para um trabalho acadêmico e contribuíram muito para a conclusão da obra com seus apontamentos.

Agradeço à Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA, e a todos de uma forma direta ou indiretamente contribuíram para execução deste trabalho.

"Que o teu trabalho seja perfeito para que,  
mesmo depois da tua morte, ele permaneça."

Leonardo da Vinci

## RESUMO

A cinza da casca do arroz (CCA) é um produto residual que apresenta um grande potencial de aplicação em diversas áreas, incluindo o tratamento de água. A CCA pode ser utilizada como compósito adsorvente, que tem como principal objetivo a remoção de contaminantes presentes na água. Uma forma de aprimorar a eficiência desse material na adsorção é combinando com outros materiais adsorventes, como o grafeno ou seus derivados, formando um material compósito. Entre os contaminantes que podem ser removidos por esses sorventes, está a safranina, um corante orgânico amplamente utilizado na indústria têxtil, devido às suas propriedades de tingimento. Esse corante pode ser prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana se não for tratado adequadamente antes de ser descartado em corpos d'água. No presente trabalho, foi desenvolvido um novo compósito resultante da combinação de óxido de grafeno reduzido (rGO) e CCA, que foi caracterizado e aplicado na remoção de safranina. As caracterizações mostraram que o material compósito obtido, chamado de CCA-rGO, apresenta um comportamento sinérgico resultante da união dos materiais precursores CCA e rGO, indicando que há uma interação química entre ambos. O estudo cinético mostrou que o tempo necessário para o equilíbrio de adsorção é de 8 h para CCA e 25 h para rGO e CCA-rGO. Já as isotermas de adsorção mostraram uma capacidade sorviva de 148,89 mg/g para CCA-rGO, superior à adsorção de CCA (49,34 mg/g) e rGO (37,03 mg/g) individualmente. Além da excelente capacidade sorviva quando combinada ao rGO, a CCA apresenta outras vantagens como a facilidade de obtenção, baixo custo e ser um produto ambientalmente amigável. A utilização desse compósito adsorvente pode ser uma alternativa viável e eficiente para o tratamento de água contaminada com corantes, ajudando a minimizar os impactos ambientais e promovendo a sustentabilidade.

Palavras-Chave: Compósito adsorvente; remoção; safranina; sustentável.



## ABSTRACT

Rice husk ash (RCA) is a waste product that has great potential for application in several areas, including water treatment. CCA can be used as an adsorbent composite, which has as its main objective the removal of contaminants present in water. One way to improve the efficiency of this material in adsorption is combining it with other sorbent materials, such as graphene or its derivatives, forming a composite material. Among the contaminants that can be removed by these sorbents is safranin, an organic dye widely used in the textile industry due to its dyeing properties. This dye can be harmful to the environment and human health if not treated properly before being discarded in bodies of water. In the present work, a new composite resulting from the combination of reduced graphene oxide (rGO) and CCA was developed, which was characterized and applied in the removal of safranin. The characterizations showed that the material obtained, called CCA-rGO, presents a synergistic behavior resulting from the union of precursor materials CCA and rGO, indicating that there is a chemical interaction between both. The kinetic study showed that the time required for adsorption equilibrium is 8 h for CCA and 25 h for rGO and CCA-rGO. The adsorption isotherms showed a sorption capacity of 148.89 mg/g for CCA-rGO, higher than the adsorption of CCA (49.34 mg/g) and rGO (37.03 mg/g) individually. In addition to the excellent sorptive capacity when combined with rGO, CCA has other advantages such as ease of obtaining, low cost and being an environmentally friendly product. The use of this adsorbent composite can be a viable and efficient alternative for the treatment of water contaminated with dyes, helping to minimize environmental impacts and promoting sustainability.

Keywords: Adsorbent composite; removal; safranin; sustainable.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas para obtenção de óxido de grafeno reduzido a partir da oxidação do grafite. .....	22
Figura 2: Arroz em Casca Colhido em Área Mundial (Média 1994-2020).....	23
Figura 3: Participação na Produção de Arroz em Casca por Continente (Média 1994 -2020).	24
Figura 4: Produção Mundial de Arroz em Casca (Média 1994 – 2020). .....	24
Figura 5: Produção de Arroz em Casca listando os 10 maiores Produtores Mundiais.....	25
Figura 6: Representação geométrica em três dimensões e fórmula estrutural do corante catiônico safranina.....	28
Figura 7: Imagens macroscópicas dos materiais, cinza de casca de arroz (a); rGO após secagem em estufa (b); Nanocompósito resultante da síntese com óxido de grafeno reduzido e cinza de casca de arroz após secagem (c) e ampliada (d). .....	33
Figura 8: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais estudados sendo eles cinza de casca de arroz (a); óxido de grafeno reduzido (b) e nanocompósito CCA-rGO (c)...	35
Figura 9: Espectros de FTIR-ATR da cinza de casca de arroz (CCA), óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanocompósito CCA-rGO. ....	36
Figura 10: Curvas experimentais da cinética de equilíbrio para adsorção de corante safranina em cinza de casca de arroz (a); óxido de grafeno reduzido (b) e nanocompósito CCA-rGO (c). .....	39
Figura 11: Resultados de isotermas de equilíbrio para adsorção de corante safranina em cinza de casca de arroz (a); óxido de grafeno reduzido (b) e nanocompósito CCA-rGO (c). .....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Os parâmetros cinéticos para a adsorção de corante catiônico safranina por CCA, rGO e CCA-rGO.....	38
Tabela 2: Parâmetros da isoterma de adsorção de corante safranina em cinza de casca de arroz; óxido de grafeno reduzido e nanocompósito CCA-rGO. ....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCA – Cinza de Casca de Arroz

CCA-rGO - Cinza de Casca de Arroz e óxido de grafeno reduzido

CONAB - Companhia Nacional do Abastecimento

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ETA – Estação de tratamento de água

ETE – Estação de tratamento de esgoto

FAO – Organização para Alimentação e Agricultura (do inglês “*Food and Agriculture Organization*”)

FAOSTAT – Banco de Dados Estatístico Corporativo da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (do inglês “*Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database*”)

Gr-O – Óxido de grafite (do inglês “*Graphite Oxide*”)

GO – Óxido de grafeno (do inglês “*Graphene Oxide*”)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês “*International Union of Pure and Applied Chemistry*”)

MS – Ministério da Saúde

rGO – Óxido de grafeno reduzido (do inglês “*Reduced Graphene Oxide*”)

USDA - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (do inglês “*United States Department of Agriculture*”)

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês “*United States Environmental Protection Agency*”)



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA</b>	<b>18</b>
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
2.3	Justificativa	18
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>19</b>
3.1	Tratamento de água e esgoto	19
3.1.1	Adsorção	20
3.2	Materiais utilizados na adsorção	21
3.2.1	Grafeno	21
3.2.2	Cinza da Casca de Arroz	23
3.2.3	Materiais compósitos	26
3.3	Moléculas de interesse ambiental	27
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>30</b>
4.1	Síntese do óxido de grafite (Gr-O)	30
4.2	Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO)	30
4.3	Síntese da Cinza da Casca de Arroz (CCA)	30
4.4	Síntese do nanocompósito sustentável (CCA-rGO)	31
4.5	Caracterizações dos materiais	31
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
4.5.2	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	31
4.6	Aplicação dos materiais	31
4.6.1	Teste de solubilidade	31
4.6.2	Estudos de Adsorção	32
4.6.3	Estudo cinético	32
4.6.4	Isotermas de adsorção	32
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>33</b>
5.1	Caracterizações dos materiais	33
5.1.1	Aspecto físico dos materiais	33
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
5.1.3	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	35

<b>5.2</b>	<b>Aplicação dos materiais .....</b>	<b>38</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Estudo Cinético .....</b>	<b>38</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Isotermas de adsorção .....</b>	<b>40</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>42</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>43</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial para a sobrevivência humana, bem como para a sobrevivência de todas as outras espécies vivas. Além de ser um insumo significativo para a grande maioria de atividades econômicas, como agricultura e indústria, a água também tem um impacto significativo na saúde pública. Hoje, 4,2 bilhões de pessoas em todo o globo terrestre não têm acesso ao saneamento básico <sup>1</sup>, demonstrando a pressão sobre a demanda de água em função do crescimento populacional e da redução da quantidade e da qualidade dos mananciais<sup>2</sup>.

Um dos problemas relacionados à água, é a presença de contaminantes, e são muitos os poluentes potencialmente prejudiciais à qualidade das águas. A poluição pode ser causada por matéria orgânica, nutrientes e muitas substâncias químicas que ou são produzidas para utilização deliberada, como pesticidas e fármacos, ou são formadas de forma indireta em processos de produção <sup>3</sup>. A água, sendo um excelente solvente, conserva-se em contato com seus constituintes ambientais, dissolvendo muitas partículas e carregando outras em suspensão. Ainda mais, estima-se que cerca de 4 bilhões de metros cúbicos de contaminantes, principalmente de efluentes industriais, uso agrícolas, lixo doméstico e outras fontes, contaminam o ar e água a cada ano <sup>4</sup>. Esses contaminantes são quaisquer substâncias sintéticas ou naturais com potencial adverso ao meio ambiente e à saúde humana, como por exemplo, corantes, fármacos e surfactantes <sup>5</sup>. A safranina, por exemplo, foi um dos primeiros corantes utilizados, sendo amplamente utilizado pela indústria têxtil no tingimento de couros, panos, tecidos além de ser um eficaz inibidor de corrosão para cobre e aço <sup>6</sup>.

As tecnologias tradicionais são ineficazes na remoção de contaminantes orgânicos, como a safranina e corantes sintéticos das águas residuais, porque a maioria desses compostos são muito resistentes à luz e agentes oxidantes suaves <sup>7</sup>. Hoje, a recorrente presença desses compostos em rios e lagos tem se tornado uma das principais problemáticas globais e evidenciam a ineficiência dos tratamentos de água convencionais empregados <sup>8</sup>.

Nesse contexto, inúmeras técnicas têm sido desenvolvidas para mitigar/reduzir a poluição de corpos hídricos, dentre elas a adsorção <sup>9,10,11</sup>. Nesta técnica, ocorre um fenômeno de transferência de massa no qual as moléculas do contaminante acumulam-se na camada interfacial de uma fase fluida e uma fase sólida, sendo uma técnica simples, com baixo custo de manutenção e alta taxa de remoção <sup>12</sup>. Acima de tudo, a eficiência da técnica relaciona-se aos materiais adsorventes utilizados já que nesse processo as interações adsorvente/adsorbato envolvem processos físico-químicos, portanto, devem possuir certas propriedades como alta capacidade de adsorção, extensa área superficial e seletividade <sup>13</sup>.



Dentre os inúmeros métodos e materiais adsorventes já utilizados no tratamento de águas contaminadas, destaca-se o óxido de grafeno (GO). O GO é um nanoadsorvente derivado da oxidação incompleta do grafite, estrutura composta por monofolhas de carbonos hibridizados em  $sp^2$  com bases decoradas principalmente por grupos funcionais oxigenados também localizados perto das bordas <sup>14</sup> proporcionando-lhe peculiaridades por apresentar novas propriedades quando comparados à escala macroscópica<sup>15</sup>. Devido às suas propriedades anfifílicas, este nanomaterial pode interagir com compostos orgânicos e íons metálicos de forma eficiente <sup>16</sup>. No que se refere aos seus potenciais adsorptivos, trabalhos elucidam que o caráter adsorptivo do GO pode ser otimizado/potencializado pela funcionalização do material. Em outras palavras, este método baseia-se na adição de novos grupos estruturais à cadeia principal, resultando em um material que contém características e propriedades melhoradas, apresentando efeitos sinérgicos na adsorção <sup>17</sup>.

Um material que pode ser utilizado com o intuito de otimizar a forma de tratamento de águas contaminadas, usando novos materiais promissores, é a cinza da casca de arroz (CCA), um resíduo agroindustrial decorrente do processo de combustão da casca de arroz e que contém uma alta porcentagem de sílica <sup>18</sup>, que pode ser uma excelente fonte alternativa para a funcionalização do nanocompósito à base de GO, amplificando a varredura de contaminantes, *a posteriori* reduzindo o acúmulo de um resíduo nocivo à saúde humana. Portanto, o presente estudo está inserido nesse contexto, tendo como objetivo o desenvolvimento de nanocompósitos sustentáveis combinando a cinza da casca de arroz e óxido de grafeno, para a obtenção de um nanocompósito adsorvente, utilizado na remoção de moléculas de interesse ambiental da água.

## **2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA**

### **2.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de um nanocompósito sustentável obtido a partir da combinação de cinzas da casca do arroz e óxido de grafeno reduzido, para ser aplicado como adsorvente na remoção de moléculas de interesse ambiental da água.

### **2.2 Objetivos específicos**

- a) Desenvolver um nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e cinza da casca de arroz;
- b) Caracterizar o material através de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho;
- c) Determinar a eficiência do material na adsorção de moléculas de interesse ambiental.

### **2.3 Justificativa**

Devido às suas propriedades como solvente e capacidade de transportar partículas, a água contém naturalmente uma variedade de impurezas, que juntos determinam a sua qualidade. É essencial que sejam desenvolvidos métodos de produção seguros de água para consumo humano devido à presença de várias substâncias presentes na água em concentrações que possam ser perigosas para a saúde pública. Portanto, para purificar a água hoje, novas tecnologias são necessárias, e essas tecnologias exigem novos materiais. Em particular, os materiais de carbono e o grafeno são promissores devido às suas excepcionais propriedades físico-químicas únicas, que lhes dão uma excelente capacidade sortiva. Além disso, a despeito do potencial adsorção, devido ao caráter adsorvente do GO ser potencializado pela funcionalização do material, incorporá-lo a CCA, uma fonte extremamente rica em sílica, o qual pode interagir com compostos orgânicos e íons metálicos, amplificando a capacidade de sorção no tratamento de águas contaminadas, além de utilizar um resíduo agroindustrial a fim de reduzir o impacto ambiental através de um método inovador.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Tratamento de água e esgoto

Segundo von Sperling <sup>19</sup>, a água devido às suas propriedades de solvente e à sua capacidade de transportar partículas, incorpora a si diversas impurezas, as quais definem a sua qualidade, que pode ser afetada por fenômenos naturais e antrópicos. Portanto, sua qualidade pode ser representada através de diversos parâmetros, que traduzem as principais características físicas, químicas e biológicas. São muitos os poluentes potenciais que podem depreciar a qualidade das águas dos rios, lagos e águas costeiras e marinhas. Estações de tratamentos são desenvolvidas para remover resíduos convencionais como sólidos e matéria orgânica <sup>20</sup>.

Por vezes, esse tratamento acaba negligenciando contaminantes não regulamentados, como fármacos, cuja presença está principalmente nos efluentes das estações de tratamento de esgoto que por sua vez não possuem valores limites permitidos nas legislações atuais, sendo retratado por inúmeros trabalhos acadêmicos como a principal fonte de contaminantes emergentes em mananciais. Tais contaminantes, mesmo que em concentrações baixas, devido sua diluição, se tornam um alto risco à saúde da população por muitos destes compostos atuam como interferentes do sistema endócrino de diversos seres vivos <sup>21</sup>.

A poluição também pode ser causada por nutrientes provenientes de resíduos domésticos, como matérias orgânicas, óleos, detergentes. Além disso, um grande número de substâncias químicas, como os pesticidas ou hidrocarbonetos, gerados em processos de combustão, assim como metais pesados e corantes são poluentes comuns em fontes de água. Nesse sentido, estima-se que cerca de 4 bilhões de metros cúbicos de contaminantes, provenientes, principalmente, de efluentes industriais, uso agrícola, dejetos domésticos e outros, atinjam a água a cada ano <sup>4</sup>.

Visando a saúde humana, as águas destinadas ao consumo humano implicam na existência de tratamento para torná-la potável. O tratamento de água numa ETA convencional é realizado para promover a higiene, como remoção de bactérias, protozoários e microrganismos em geral, redução de impurezas e teores de compostos orgânicos elevados, correção da cor, redução da corrosividade, dureza, turbidez, ferro, manganês, odor e sabor, através dos processos unitários, como coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, fluoretação e ajuste de pH <sup>22; 23</sup>.

Então, a disponibilidade de água potável está ameaçada pela poluição da água exigindo técnicas seguras de purificação de água para consumo, visto que essas ameaças deixaram mais de 67% da população mundial com escassez econômica de água <sup>24</sup>. A portaria GM/MS N° 888/2021 <sup>25</sup>, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estipula valores limiares para diversas substâncias químicas que são prejudiciais à saúde humana, incluindo metais pesados, agrotóxicos e desinfetantes.

Em princípio, técnicas seguras de purificação de água para consumo são desenvolvidas com o intuito da remoção de inúmeras substâncias que possam estar presente no meio, ainda mais pelo surgimento de novas substâncias nocivas ao homem. A remediação deste novo cenário poluidor nos submete a procurar formas não convencionais que sejam mais eficazes.

### **3.1.1 Adsorção**

A adsorção, trata-se de uma técnica simples, com baixo custo de execução e manutenção, assim como, alta taxa de remoção. Essa técnica consiste no fenômeno de transferência de massa no qual moléculas adsorvidas acumulam-se na camada interfacial de uma fase fluida com uma fase sólida. Sendo assim, é habitual conceituar que o adsorvente é o material em que ocorre a adsorção na sua superfície e o adsorbato é a substância, sejam partículas sólidas, líquidas ou gasosas, que se prendem à superfície do adsorvente <sup>12</sup>.

Com base nos tipos de interface entre o adsorbato e os adsorventes, ela pode ser classificada em fisissorção e quimissorção. Na adsorção física, ou fisissorção, envolve um mecanismo de adsorção reversível caracterizado por forças físicas fracas de van der Waals, um processo multicamada não específico que ocorre em todo o adsorvente, dependente da área de superfície e natureza do adsorbato. Já na quimissorção, ou adsorção química, ocorre um mecanismo de adsorção irreversível caracterizado por fortes ligações químicas entre a interfase adsorbato-adsorvente, ocorrendo assim uma significativa transferência de elétrons <sup>26</sup>.

Acima de tudo, sua simplicidade e facilidade de operação deram-lhe muita atração, sendo aplicada em diversas áreas como, remoção de metais em sua forma iônica da solução; purificação do efluente do processo para controle da poluição da água; remoção de odor, sabor e cor do abastecimento de águas municipais e remoção de impurezas do óleo e solventes de limpeza; purificação de impurezas dos produtos farmacêuticos e outros químicos <sup>27</sup>.

Portanto, as interações adsorvente/adsorbato nessa técnica, envolvem processos químicos e físicos, assim a eficiência do processo relaciona-se aos materiais adsorventes empregados. Estes materiais devem possuir propriedades como seletividade, extensa área superficial e alta taxa de eficiência de adsorção<sup>13</sup>. Isto é, desenvolver um compósito adsorvente de amplo espectro com alta eficiência para purificação de água, dessalinização e separação molecular, ainda parece um desafio<sup>28; 29</sup>. O foco em adsorventes economicamente amigáveis como alternativa ao carvão ativado tem sido explorado com frequência<sup>30</sup>.

## **3.2 Materiais utilizados na adsorção**

Diversos trabalhos têm demonstrado o estudo com materiais adsorventes para ânions e cátions destacando-se: argilas<sup>31</sup>; leveduras<sup>32</sup>; bactérias<sup>33</sup>; carvão ativado<sup>34</sup>; bagaço de cana-de-açúcar<sup>35</sup>; resíduos agroindustriais<sup>36</sup> e o grafeno<sup>37</sup>. Destaca-se aqui o grafeno, que devido suas propriedades ímpares como flexibilidade mecânica, estabilidade térmica e química e especialmente sua grande área de superfície específica tem se tornado um potencial candidato como um adsorvente de alto desempenho.

### **3.2.1 Grafeno**

O carbono é o elemento mais abundante para a vida, tendo também muita importância no desenvolvimento de aparelhos tecnológicos e síntese de medicamentos. Sua estrutura pode se arranjar de diversas formas possibilitando uma ampla gama de propriedades físicas e químicas<sup>38</sup>. O carbono é encontrado na forma de três alótropos naturais, o diamante com hibridização  $sp^3$  e o grafite mineral com hibridização  $sp^2$ , possuindo propriedades únicas e distintas e o carbono amorfo. Por conceito, pode ser criado outros alótropos do carbono a partir desta hibridização alterando suas formas de ligações como, fulerenos<sup>39</sup>, os nanotubos de carbono<sup>40</sup> e o grafeno<sup>41</sup>.

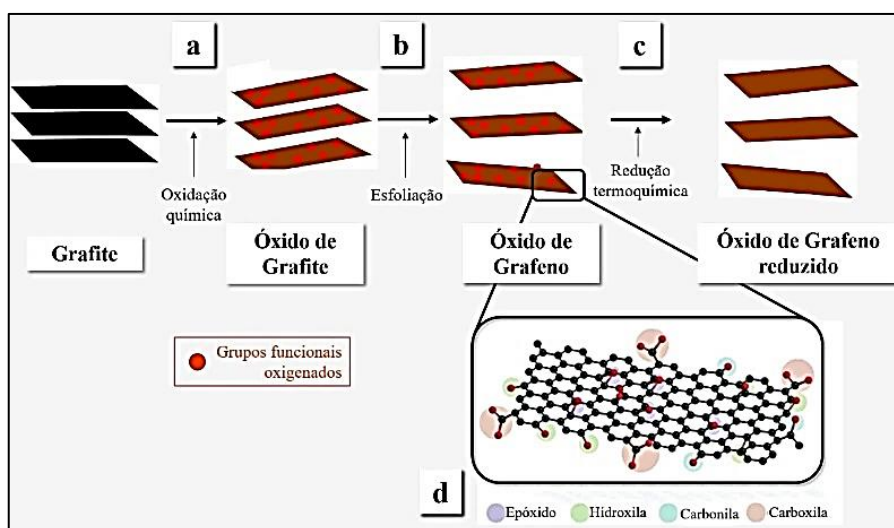
O grafeno é uma das formas cristalinas do carbono, é um material bidimensional constituído unicamente por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , ligados em hexágonos perfeitos, considerado mais forte que o diamante, e possui o título de material mais fino do mundo por ter espessura de uma monocamada atômica, sendo além disso flexível e duro<sup>15</sup>. Este cristal bidimensional combina propriedades únicas, como alta mobilidade eletrônica em temperatura ambiente ( $250.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )<sup>42</sup>, condutividade térmica na ordem de  $5000 \text{ W/mK}$ <sup>43</sup>, grande área de superfície ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>44</sup>, alto módulo de elasticidade ( $1 \text{ TPa}$ )<sup>45</sup>.

A estrutura do grafite é o resultado de um empilhamento das folhas de grafeno e o seu isolamento é feito através da oxidação química do grafite. A oxidação do grafite, representada na Figura 1, consiste em, através de métodos químicos e térmicos, obter como produto o óxido de grafite (Gr-O), onde átomos de carbono  $sp^2$  são oxidados a  $sp^3$ , e diversos grupamentos funcionais oxigenados (hidroxilas, epoxilas, carboxilas e carbonilas) são adicionados à estrutura do material.

O método utilizado é denominado método de Hummers-Offeman <sup>46</sup>, e consiste na geração do agente oxidante  $Mn_2O_7$  através da reação entre  $H_2SO_4$  e  $KMnO_4$ . Em seguida a obtenção do Gr-O, é disperso para separação das folhas bidimensionais, frequentemente utilizando técnicas sonoquímicas, onde o produto final consiste em dispersões de óxido de grafeno (GO). A partir de métodos químicos utilizando agentes redutores, o óxido de grafeno disperso é reduzido, produzindo o óxido de grafeno reduzido (rGO).

O grafeno tem se tornado um potencial candidato como um adsorvente de alto desempenho devido às suas excelentes propriedades, como flexibilidade mecânica, estabilidade térmica e química, alta mobilidade dos portadores de carga e especialmente sua grande área de superfície específica, no entanto, o grafeno puro como adsorvente fornece apenas as forças de van der Waals para se ligar aos adsorbatos. Desta forma, este material não é um bom adsorvente para todos contaminantes. Todavia, a capacidade de adsorção do grafeno pode ser significativamente aumentada através da adição de grupos funcionais ou de outros materiais. Estudos recentes mostram que a adsorção pode ser melhorada introduzindo grupos funcionais mais polares <sup>47</sup>. A adaptação desse tipo de abordagem na presença da cinza da casca do arroz é um dos objetivos do projeto.

Figura 1: Etapas para obtenção de óxido de grafeno reduzido a partir da oxidação do grafite.

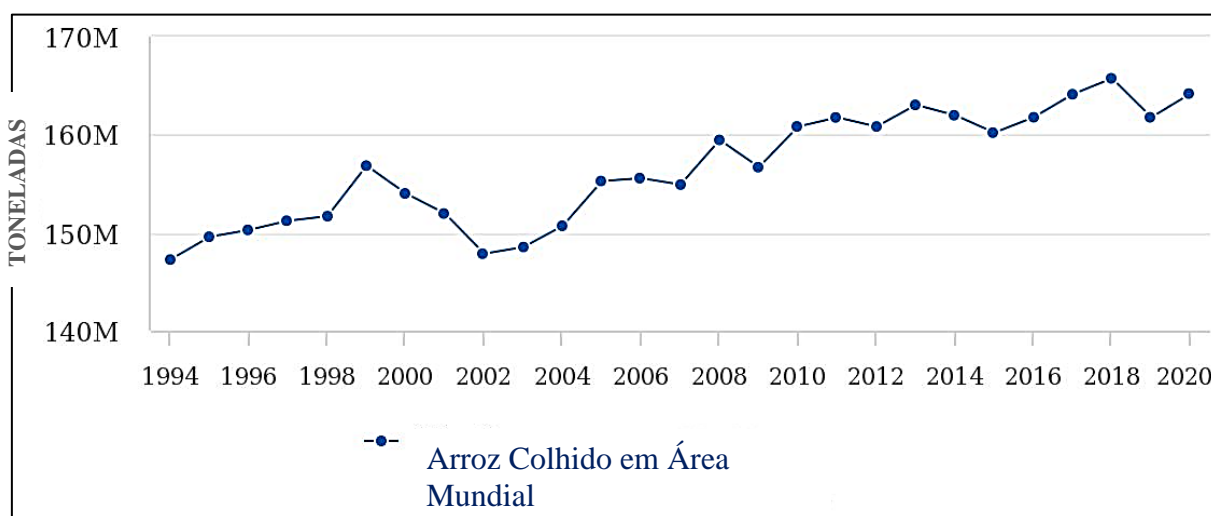


Fonte: Leão, 2020 <sup>14</sup>.

### 3.2.2 Cinza da Casca de Arroz

A espécie de arroz (*Oryza sativa L.*) é uma monocotiledônea da família das *Poaceae*, reconhecida como uma planta semiaquática, tendo seus indícios de domesticação remetidos a mais de 7.000 anos na Ásia <sup>48</sup>. O arroz, destaca-se por sua grande produção e área de cultivo (Figura 2) em relação a outros grãos, desta forma, o arroz possui um papel estratégico tanto em nível econômico quanto social <sup>49</sup>.

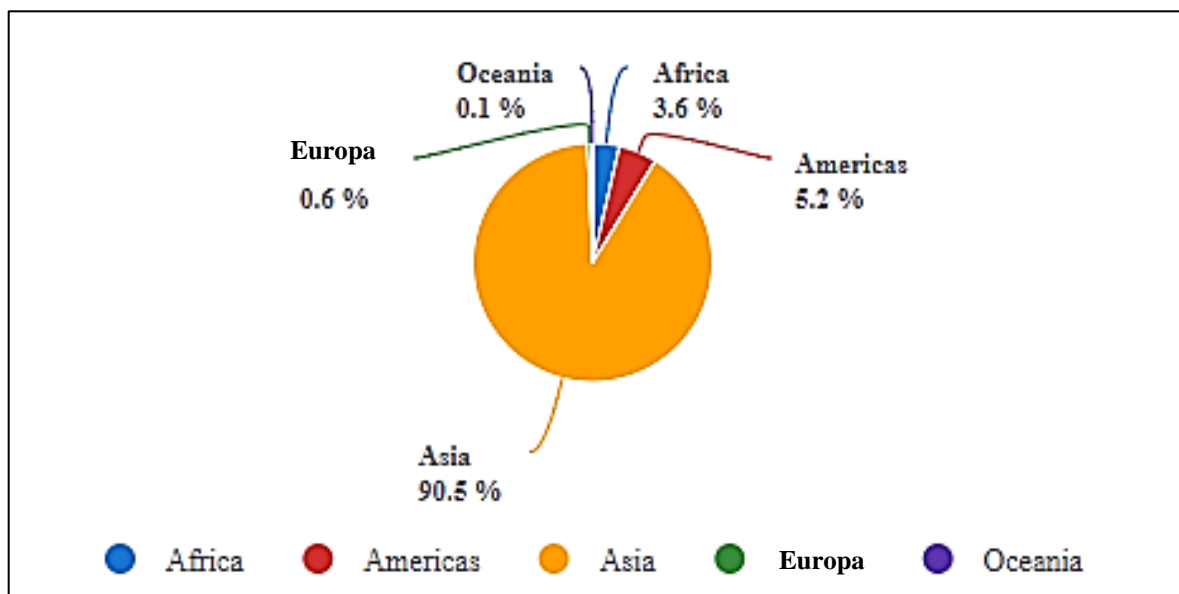
Figura 2: Arroz em Casca Colhido em Área Mundial (Média 1994-2020).



Fonte: FAOSTAT (JUL 12, 2022).

Na Figura 3, são apresentados os continentes que têm produção de arroz e destacadamente, a Ásia é o maior produtor mundial, que detém uma produção mundial equivalente a 90,5%. Segue-se a América, com 5,2%, em seguida a África, com 3,6%, a Europa, com 0,6% e a Oceania com, 0,1% da produção mundial de arroz. Na Oceania, sobressai a Austrália, que sozinha produz 635,1 mil toneladas <sup>49</sup>. A Ásia possui os 9 maiores produtores mundiais de arroz. China detém o primeiro lugar com uma produção equivalente a 30% do continente, seguida por Índia (214 milhões de toneladas), Indonésia (173 milhões de toneladas), Bangladesh (83 milhões de toneladas), Vietnã (56 milhões de toneladas), Tailândia (44 milhões de toneladas), Myanmar (32 milhões de toneladas) e Filipinas (19 milhões de toneladas), segundo os dados disponibilizados no site da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura <sup>49</sup>.

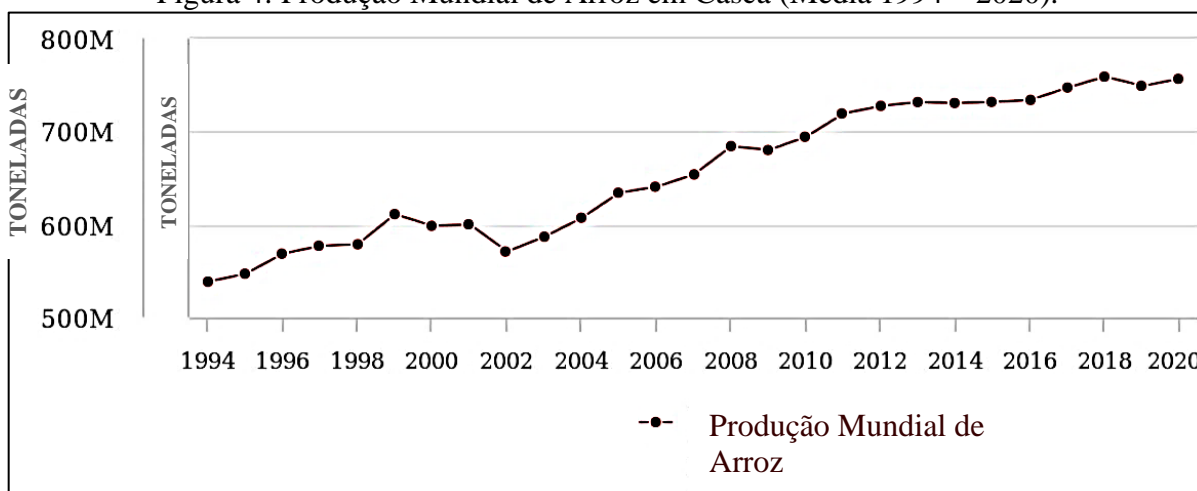
Figura 3: Participação na Produção de Arroz em Casca por Continente (Média 1994 -2020).



Fonte: FAOSTAT (JUL 12, 2022).

Ainda, segundo os dados da FAO (Figura 4 e Figura 5), observa-se que, em 2020, a produção mundial de arroz em casca foi de 756,7 milhões de toneladas colhidas em uma área de 164,0 milhões de hectares, com uma produtividade média de 4.608 kg/ha. O Brasil está em décimo lugar com uma produção que representa 1,5% da totalidade mundial, já na América Latina, a produção de 27,3 milhões de toneladas de arroz representa 43% de participação do Brasil <sup>50</sup>.

Figura 4: Produção Mundial de Arroz em Casca (Média 1994 – 2020).

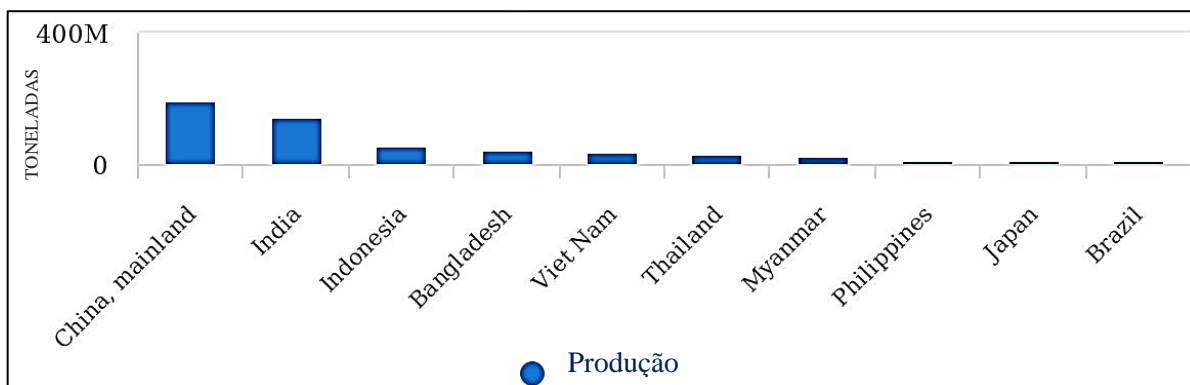


Fonte: FAOSTAT (JUL 12, 2022).



No Brasil, a orizicultura irrigada proveniente do ecossistema várzeas é responsável por 80% da produção nacional e consiste na maior parcela da produção de arroz do Brasil, onde é considerada um estabilizador da safra nacional por não ser tão dependente das condições climáticas <sup>51</sup>. No Brasil, a produção do cereal totalizou 11.766 mil toneladas na safra 2020/21 <sup>52</sup>. O país é o maior produtor e consumidor mundial de arroz fora da Ásia tendo o Rio Grande do Sul como seu principal estado produtor. A produção de arroz no estado corresponde 70,3% da produção brasileira <sup>52</sup> e a produtividade média das lavouras gaúchas alcançou a média de 8.683 kg por hectare, maior que a média do Brasil, que é de 7.007 kg por hectare <sup>52</sup>.

Figura 5: Produção de Arroz em Casca listando os 10 maiores Produtores Mundiais.



Fonte: FAOSTAT (JUL 12, 2022).

Após a colheita, o arroz passa por uma série de operações técnicas de classificação, com o objetivo de disponibilizar aos consumidores um padrão de qualidade. O refinamento é composto por 12 etapas: limpeza, descascamento, separação pela câmara de palha, separação de marinho, separação de pedras, brunição, polimento, classificação do tamanho dos grãos, com padronização via seleção eletrônica, limpeza, empacotamento e, por último, o enfardamento <sup>53</sup>.

Durante o beneficiamento do arroz é gerada uma variedade de resíduos e subprodutos, alguns possuem valor comercial, outros não. Lorenzetti et al. <sup>54</sup> dissertam sobre os principais resíduos desses processos são: o farelo e os grãos quebrados, mais conhecidos como quirera, e a casca do arroz. Estes resíduos, por sua vez, podem ser reaproveitados de inúmeras formas. Os autores <sup>54</sup> ilustram que o farelo pode ser transformado em ração para animais, grãos quebrados servem como matéria prima na produção de farinha, já a casca de arroz pode ser usada como fonte energética.

A Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) informa que a produção mundial anual de arroz é de aproximadamente 756,7 milhões de toneladas, com 25% em massa ou 189 milhões de toneladas desta produção presentes como casca de arroz. Suksiripattanapong et al.<sup>55</sup> explicam que a casca do arroz é um subproduto agrícola renovável proveniente da moagem do arroz em quantidades enormes, possuindo a maior proporção de sílica dentre todos os resíduos em grãos<sup>56</sup>.

Como o subproduto do arroz é o mais volumoso, as cascas de arroz têm sido aplicadas como adsorventes na remoção de fosfato de águas residuais<sup>36</sup>, bem como alternativa a queima, segundo Suksiripattanapong et al.<sup>55</sup> a casca de arroz por ser combustível é usada como biomassa em caldeiras e gerador de energia, devido à sua alta potência calórica (~16.720 kJ/kg)<sup>55</sup> e do ponto de vista ecológico e econômico é apropriado, visto que o resíduo final é a cinza da casca do arroz, que pode ser usada como componente principal de massas cerâmicas, como concretos<sup>57; 58; 59</sup>; vítreos<sup>60; 61</sup> e biocerâmicas<sup>62; 63</sup> fechando um ciclo na industrialização do arroz.

A casca de arroz na queima dá 14-20% de cinza em relação peso que contém 90% sílica, acima de tudo sob condições controladas de queima, podem ser produzidas sílica amorfa com tamanho ultrafino, alta reatividade e grande área de superfície. De acordo com Chandrasekhar et al.<sup>64</sup> cada aplicação requer propriedades específicas como pureza química para sintetizar materiais avançados, reatividade para concreto e alta área de superfície e porosidade para uso como adsorvente e catalisador<sup>64</sup>. A presença de elevado teor de sílica na cinza obtida da casca de arroz torna a CCA uma fonte natural e renovável desse mineral de considerável valor.

### **3.2.3 Materiais compósitos**

Callister et al 2002<sup>65</sup>, define compósito como “qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades”. Deste modo, os materiais compósitos são materiais heterogêneos e multifásicos, sendo compostos por dois materiais distintos na forma e na composição química que na sua essência são insolúveis entre si e juntos possuem propriedades complementares, orientadas pelo princípio da ação combinada. Esse princípio define que as melhores combinações de materiais são feitas por uma escolha racional de dois materiais distintos para uma composição resultante.

Portanto, formam um terceiro e novo material, com propriedades superiores, ou melhores, às propriedades de seus constituintes. Os nanocompósitos, por sua vez, promovem um aumento de eficiência por interações a nível atômico ou molecular. Muitos estudos concentraram-se em melhorar o desempenho dos adsorventes utilizando materiais compósitos. Huang et al.<sup>66</sup> usaram sílica-gel e carvão ativado como um compósito adsorvente e relataram uma ótima capacidade de adsorção.

Neste contexto, o material carbonáceo rico em sílica amorfa que utiliza como precursor um rejeito agrícola, a cinza da casca do arroz, é muito abundante no Brasil o que torna a CCA uma fonte natural e renovável, somado ao grafeno, um cristal bidimensional que combina propriedades únicas, como grande área de superfície ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ), e é anfifílico quando funcionalizado, obtêm uma superfície que pode interagir com moléculas orgânicas, o que o torna mais atraente pela alta seletividade do compósito ampliando a janela de adsorção.

### **3.3 Moléculas de interesse ambiental**

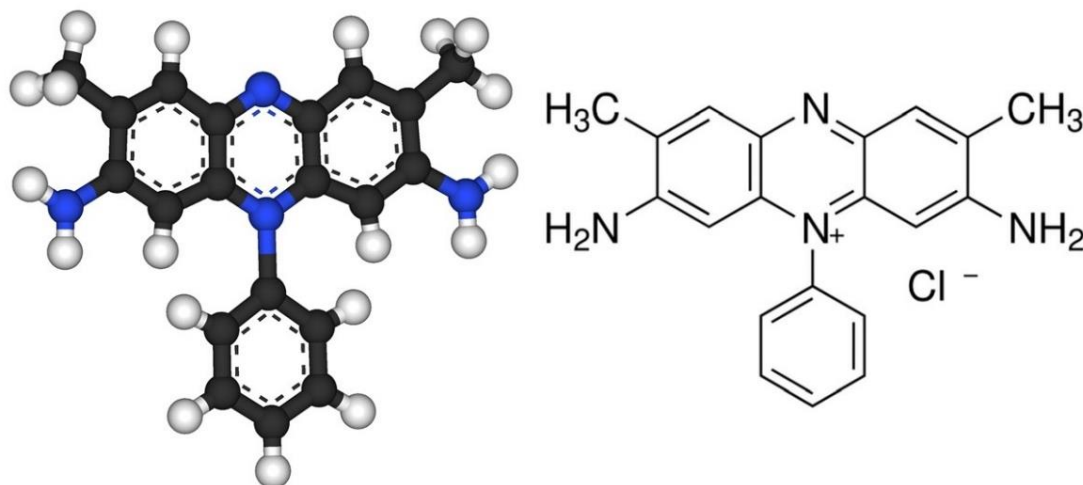
O crescimento da indústria e da população nas últimas décadas aumentou a quantidade de poluentes antrópicos que são lançados no meio ambiente, contaminando as águas<sup>67</sup>. Os recursos hídricos devem ser protegidos porque são necessários para a atividade residencial e agrícola. Entre muitas outras fontes de contaminação, o mesmo corpo de água é usado para o descarte de esgoto e efluentes industriais, derramamento de óleo de petroleiros, lodo de esgoto e uso excessivo de fertilizantes e pesticidas para proteger as plantações. Esses descartes levantam preocupações ambientais, devido aos problemas de contaminação da água, tornando-se uma ameaça aos nichos aquáticos e serem impróprios para uso humano<sup>68</sup>.

Os corantes artificiais são substâncias químicas que são adicionadas aos alimentos, medicamentos e produtos químicos industriais para melhorar sua aparência visual. A maioria desses compostos são moléculas orgânicas complexas que devem ser resistentes a uma variedade de coisas, como por exemplo, a ação detergente. Esses corantes são geralmente designados por números ou nomes como "Amarelo 5", "Rojo 40", "safranina" ou dimetil safranina ou vermelho básico 2.

Estruturalmente, a safranina é complexa, possui três anéis benzênicos nas extremidades e um anel central pirazínico contendo cátion  $\text{N}^+$ . Devido à estrutura aromática dos anéis centrais, a molécula de safranina é cromófora. Por essa característica, esse corante é classificado na categoria II, estrutura representada na Figura 6.

A fórmula química do corante safranina é  $C_{20}H_{19}N_4Cl$  e sua nomenclatura IUPAC é 3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenil-fenazínio-cloro-dimetil-safranina. Devido ao grupo catiônico básico, a safrinha liga-se através de ligações iônicas com grupos de carga oposta presentes nas fibras, que facilita sua utilização na indústria alimentícia e farmacêutica <sup>69</sup>.

Figura 6: Representação geométrica em três dimensões e fórmula estrutural do corante catiônico safranina.



Fonte: O autor, 2023.

O corante safranina é usado em histologia para corar tecidos com anéis de DNA e RNA, bem como em microscopia para aumentar o contraste entre as células <sup>70</sup>. Em alimentos, é utilizado principalmente para colorir carnes, peixes e queijos. Foi um dos primeiros corantes feitos e é usado em materiais como couro, pano, papel, além de ser um eficaz inibidor de corrosão para cobre, alumínio e aço <sup>6</sup>.

Embora os corantes artificiais sejam amplamente utilizados na indústria, há uma crescente preocupação acerca de seus efeitos na saúde humana. Vários estudos têm mostrado que alguns corantes podem causar reações alérgicas, distúrbios de comportamento em crianças, hiperatividade, câncer e outras doenças <sup>71</sup>. Por essa razão, a Food and Drug Administration (FDA) dos EUA tem regulamentado o uso de corantes artificiais e exige que sejam indicados nos rótulos das embalagens.

Com relação à safranina, existem poucos estudos que tenham avaliado seus efeitos na saúde. No entanto, outro corante catiônico, como o Rojo 40, tem sido associado a hiperatividade e reações alérgicas em crianças <sup>72</sup>. Por essa razão, muitos países proibiram o uso do Rojo 40 em produtos alimentícios. Apesar disso, a safranina continua sendo permitida na maioria dos países e é considerada segura em quantidades limitadas.

Extinguir o uso de corantes é impossível, mas os efeitos adversos provocados pelas emissões relacionadas a efluentes de corante são alarmantes, a presença de pequenas quantidades de corantes na água é altamente visível e indesejável. A maioria destes são tóxicos e incentivam efeitos mutagênicos e carcinogênicos, que são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana <sup>73</sup>. Assim, ao serem lançados nos corpos hídricos sem nenhum tratamento adequado, devido a coloração da água gerada por esses efluentes, afeta a transparência da água, a solubilidade de oxigênio nos corpos receptores, a diminuição da penetração de luz solar e leva a consequente alteração dos processos de fotossíntese.

No entanto, as tecnologias tradicionais são ineficazes na remoção da safranina e corantes sintéticos das águas residuais porque a maioria desses compostos são muito resistentes à luz e agentes oxidantes suaves, fazendo tratamentos biológicos, químicos e físicos convencionais ineficaz <sup>74</sup>. Um dos métodos que tem sido considerado eficaz para tratamento de efluentes contendo corantes, é o processo de adsorção <sup>75</sup>. As interações adsorvente/adsorbato nesse processo, envolvem processos físicos e químicos, assim a eficácia da técnica relaciona-se, estritamente, aos materiais adsorventes utilizados. Estes materiais devem possuir propriedades como seletividade, alta capacidade de adsorção e extensa área superficial <sup>13</sup>.

Dentre os diversos materiais adsorventes já utilizados no tratamento de águas contaminadas, destaca-se o óxido de grafeno reduzido (rGO), a despeito de seus potenciais adsorptivos, estudos demonstraram que o caráter adsorvente do rGO pode ser potencializado pela funcionalização do material <sup>17</sup>, assim a adição da CCA na criação de um compósito amplificaria a janela de varredura de contaminantes o qual pode interagir com compostos orgânicos e íons metálicos.

## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 Síntese do óxido de grafite (Gr-O)**

O óxido de grafite (Gr-O) utilizado na síntese dos materiais foi preparado da oxidação química do grafite. Para isso, o volume de 60 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado foram adicionados ao balão de fundo redondo de capacidade de 500 mL contendo 1,0 g de grafite (Sigma-Aldrich, < 20 μm). Essa mistura foi mantida sob agitação magnética e baixa temperatura com um banho de gelo por exatos 15 minutos. Após concluído este tempo, foram adicionados à mistura reacional, 3,5 g de KMnO<sub>4</sub>. Em seguida, removeu-se o banho de gelo do sistema e agitou-se magneticamente por mais duas horas à temperatura ambiente. Passado esse tempo, a mistura retornou ao banho de gelo, para a adição de 200 mL de água destilada, mantendo a agitação magnética por mais 10 minutos. Em seguida, adicionou-se o volume de 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) ao sistema para obter a precipitação do óxido de grafite oxidado (Gr-O). O Gr-O foi filtrado, lavado conforme a ordem apresentada: primeiramente com 500 mL de água destilada, 250 mL de uma solução de HCl 10%, 250 mL de etanol, 250 mL de acetona e mais duas vezes com aproximadamente 1 litro água destilada.

### **4.2 Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO)**

O óxido de grafeno reduzido, posteriormente chamado apenas de rGO, utilizado no desenvolvimento do nanocompósito sustentável, foi sintetizado partindo do óxido de grafeno já esfoliado em banho de ultrassom e utilizando o agente redutor ácido ascórbico (Synth, 99% de pureza) na concentração de 25 mmol/L. Na síntese, foram adicionados o agente redutor e 150 mL da dispersão de GO, com concentração média de 1,24 mg/mL, em um balão de fundo redondo, que foi mantido em refluxo por 3h. Ao final do processo, o material obtido foi filtrado por filtração a vácuo, lavado por 3 vezes (volume total 800 mL) de água destilada à 80°C e mantido em estufa, para secagem, durante 24 horas à temperatura de 60°C.

### **4.3 Síntese da Cinza da Casca de Arroz (CCA)**

O material em questão, cinza da casca de arroz, foi cedida pela indústria URBANO Arroz, LTDA, São Gabriel-RS. Segundo as informações fornecidas pela empresa, faz-se a queima da casca entre 700-800°C, por um tempo estimado de 3-6 horas. Neste trabalho, esta cinza será identificada como CCA (cinza da casca de arroz).

#### **4.4 Síntese do nanocompósito sustentável (CCA-rGO)**

A obtenção do nanocompósito sustentável (CCA-rGO) foi sintetizado partindo do óxido de grafeno já esfoliado em banho de ultrassom e utilizando o agente redutor  $\text{NaBH}_4$ . Para a síntese, foram adicionados um volume de 120 mL de óxido de grafeno, concentração média de 1,24 mg/mL, em um balão de fundo redondo de capacidade de 500 mL contendo 0,120g de CCA e 0,48g do agente redutor  $\text{NaBH}_4$ , após a adição dos reagentes, o sistema foi mantido em refluxo por 3 horas. Ao final do processo, obtém-se um sólido que foi filtrado por filtração a vácuo, lavado por 3 vezes (volume total 800 mL) de água destilada a  $80^\circ\text{C}$  e mantido em estufa, para secagem, durante 24 horas à temperatura de  $60^\circ\text{C}$ .

#### **4.5 Caracterizações dos materiais**

##### **4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia da superfície adsorvente foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM-3000 (Tóquio, Japão). As micrografias foram analisadas em aumentos de 200x, 500x e 1000x.

##### **4.5.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)**

Os dados de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foram conduzidos nas amostras secas no modo de refletância total atenuada (ATR) usando um espectrômetro PerkinElmer Spectrum-Two FTIR (Perkin Elmer, EUA), na faixa de número de comprimento de onda de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , acumulando 64 varreduras.

#### **4.6 Aplicação dos materiais**

##### **4.6.1 Teste de solubilidade**

Testes preliminares foram realizados para observar o comportamento de solubilidade da CCA *in natura* em contato com água. Em um béquer de capacidade de 250 mL adicionou-se 100 mL de água, em seguida 0,005g de CCA. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 hora e eventualmente agitando para maior contato com toda a solução. Findado o tempo estipulado observou-se que a CCA não se diluiu no meio aquoso, assim concluiu-se que o CCA se mantém estável.

#### 4.6.2 Estudos de Adsorção

Estudos de adsorção foram realizados para determinar a capacidade de adsorção dos três materiais para o corante catiônico safranina. A concentração final de safranina na solução foi quantificada usando um espectrofotômetro Kasuaki IL-593 UV-Vis com o auxílio do software *UV Professional* em um comprimento de onda de 520 nm. As capacidades sortivas foram determinadas utilizando a equação (1):

$$Q_e = \frac{(C_e - C_f) * V}{m} \quad (1)$$

Onde  $Q_e$  é a capacidade de adsorção (mg/g),  $C_e$  é a concentração inicial (mg/L),  $C_f$  é a concentração final (mg/L),  $V$  é o volume (L), e  $m$  é a massa (g).

#### 4.6.3 Estudo cinético

Para o estudo de cinética,  $0,0100\text{g} \pm 0,0008\text{ g}$  de cada um dos três materiais foi mantido em contato com uma solução de 10 mL de safranina 10 mg/L. A capacidade adsorptiva dos materiais foi determinada a cada 30 minutos durante o tempo necessário para se atingir o equilíbrio e os resultados foram plotados como tempo x  $q_t$ .

#### 4.6.4 Isotermas de adsorção

Para a construção das isotermas, foram utilizados  $0,0100 \pm 0,0008\text{ g}$  de cada material em 10 mL de solução de safranina com concentrações variando entre 0 e 250 mg/L para CCA e rGO, e até 500 mg/L para CCA-rGO. Ao final de 24 horas de contato, a concentração de safranina na solução foi determinada e a capacidade adsorção foi calculada. Os gráficos  $C_e$  x  $Q_e$  foram plotados.



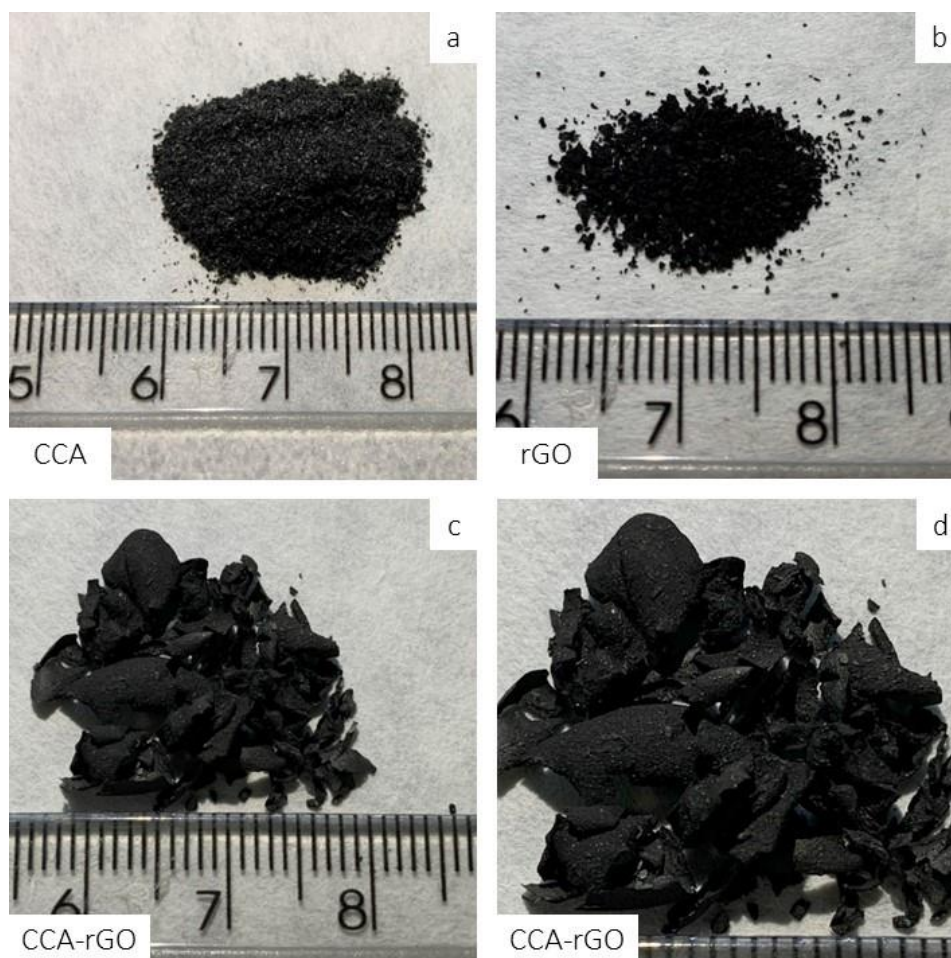
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterizações dos materiais

#### 5.1.1 Aspecto físico dos materiais

As fotografias dos materiais obtidos nesse trabalho são apresentadas na Figura 7. As imagens (a) e (b) trazem, respectivamente, a amostra CCA *in natura* com a carbonização feita de forma controlada, concedida pela indústria URBANO Arroz, LTDA, São Gabriel-RS e o rGO após retirada da bomba de vácuo e secagem em estufa, já as imagens (c) e (d) mostram a amostra CCA-rGO retirada do refluxo, filtrada e seca em estufa em seguida uma ampliada do mesmo material anterior, respectivamente.

Figura 7: Imagens macroscópicas dos materiais, cinza de casca de arroz (a); rGO após secagem em estufa (b); Nanocompósito resultante da síntese com óxido de grafeno reduzido e cinza de casca de arroz após secagem (c) e ampliada (d).



Fonte: O autor, 2023.

Nota-se que a CCA possui coloração preta predominante, com algumas partículas de cor cinza claro resultantes da maior oxidação do carbono durante a queima, sua granulometria é menor que os demais materiais já que durante a queima é produzida sílica amorfa ultrafina presente na cinza, assim se deve seu aspecto na forma de pó, corroborando com uma elevada área de superfície específica e elevada pureza <sup>76</sup> (Figura 7-a). A imagem macroscópica do rGO (Figura 7-b) também apresenta coloração preta predominante devido a sua síntese ter como matéria prima o grafite; a olho nu é observada uma granulometria mais acentuada comparada a CCA, porém sua densidade é mais baixa.

Já nas (Figura 7-c) e (Figura 7-d) temos o nanocompósito CCA-rGO, apresenta uma característica porosa, laminar e alongada, uma representação mutualística dos dois materiais citados anteriormente, sendo um *crossover*, aparentando coloração negra com pontos cinza claro. Adicionalmente, verifica-se que o material CCA-rGO apresenta uma estrutura mais coesa, que permite sua aplicação em meios aquosos com mais facilidade, pois evita que o mesmo seja carregado.

Com o intuito de observar mudanças na morfologia e estrutura dos materiais, os materiais sintetizados foram, ainda, caracterizados através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

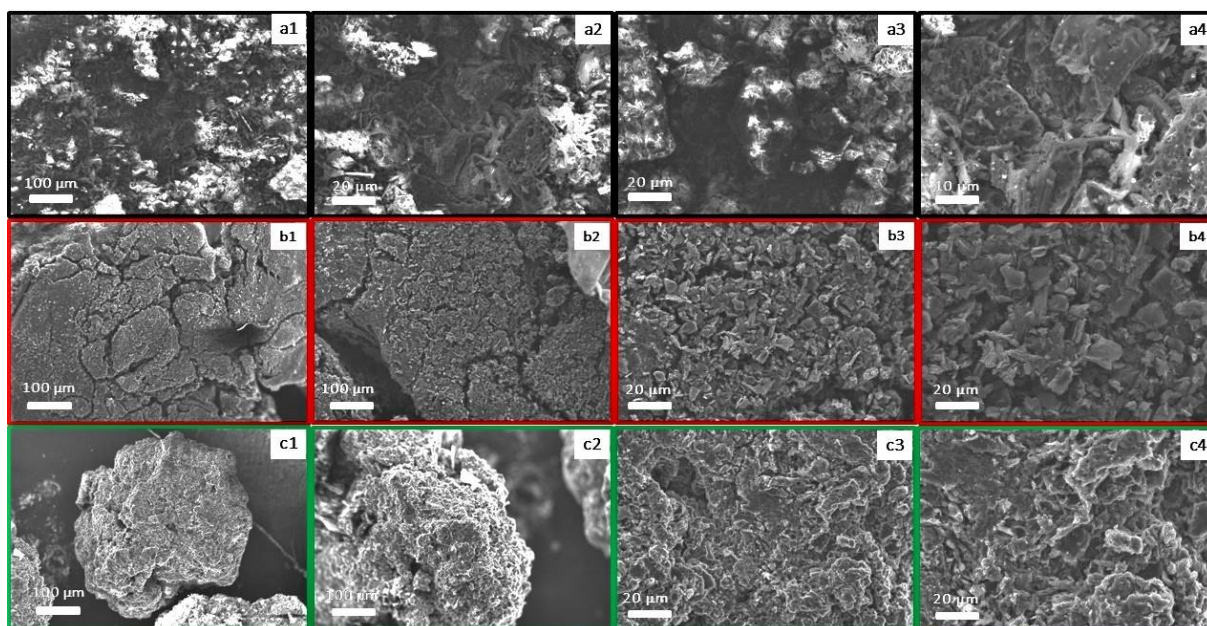
### **5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia (tamanho dos poros e organização estrutural) das amostras foi estudada por meio da microscopia eletrônica de varredura. O microscópio eletrônico de varredura possibilita a observação de estruturas com elevado índice de detalhamento da amostra, baseando-se na interação de elétrons incidentes sobre a matéria.

A Figura 8-a1 ilustra a cinza da casca do arroz, com magnitude de 200x, onde pode ser observado que devido a CCA já ter sido submetida a uma calcinação, suas partículas possuem formato alongado e contorcido <sup>77</sup>, provocado pelo processo de queima, o aspecto brilhoso remete a presença de sílica amorfa com alta pureza no material. Para o rGO observa-se nas Figura 8-b3 e Figura 8-b4 presença de folhas formadas a partir da oxidação química do grafite seguida da esfoliação mecânica do óxido de grafite. Não são observadas áreas que apresentem visível empilhamento das folhas de rGO. Essa estrutura é essencial para obtenção de maiores áreas superficiais específicas.

No CCA-rGO percebe-se uma microestrutura que une as características da CCA e do rGO. nas Figura 8-c1 e c2 observa-se um grão, que corrobora o aspecto físico do material no sentido de apresentar-se como um material com estrutura mais coesa. Nas Figuras c3 e c4 é possível visualizar uma estrutura folhosa com pontos homogeneamente distribuídos que apresentam o aspecto brilhoso da CCA, indicando uma estrutura mesclada de CCA e rGO.

Figura 8: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais estudados sendo eles cinza de casca de arroz (a); óxido de grafeno reduzido (b) e nanocompósito CCA-rGO (c).



Fonte: O autor, 2023.

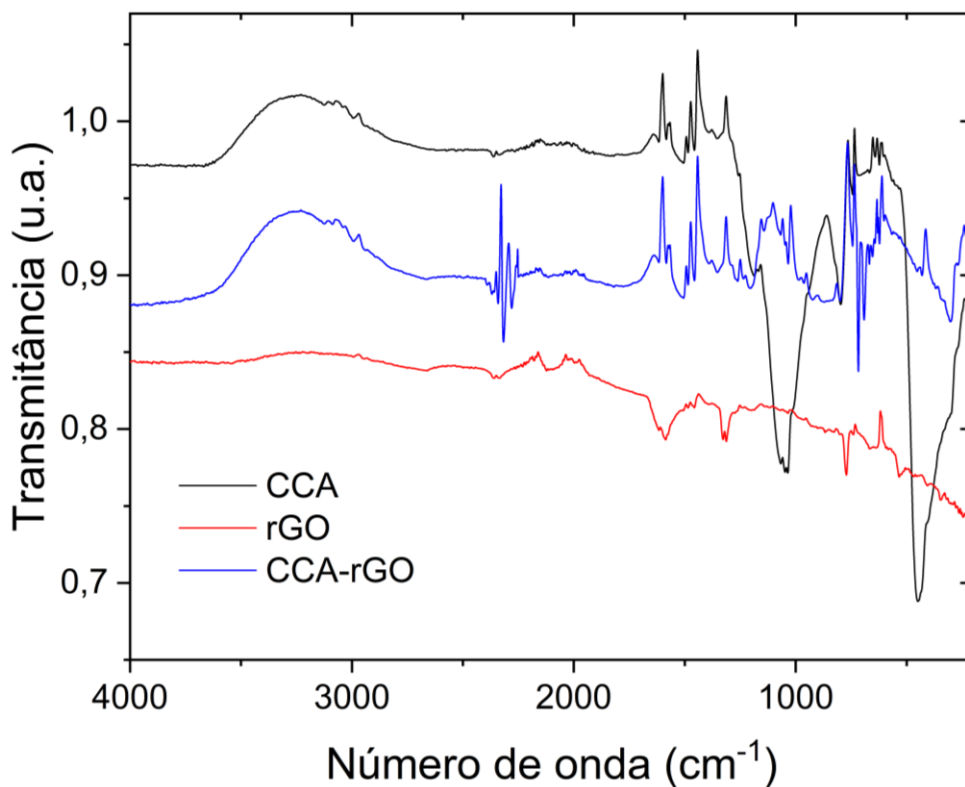
### 5.1.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A caracterização por FTIR permite a determinação qualitativa e semiquantitativa dos grupamentos funcionais presentes nos materiais. Esta técnica analítica mede a absorção da radiação infravermelha de ligações químicas entre átomos, permitindo a fácil identificação de grupos funcionais. A absorção da radiação excita os elétrons das ligações para um estado de vibração mais alto, causando movimentos de flexão ou alongamento das ligações moleculares. A intensidade da absorbância é diretamente proporcional à concentração de um grupo funcional ao analisar misturas, tornando a espectroscopia de infravermelho especialmente adequada para fins semiquantitativos <sup>78</sup>.

Podemos ver no espectro em preto os picos relacionados a CCA, representada na Figura 9. Segundo os dados da literatura, a banda de absorção para  $\text{SiO}_2$  está na faixa de número de onda de  $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  <sup>79</sup>. As bandas aparentes nas faixas de  $778\text{-}799$  e  $1035\text{-}1125\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao alongamento e à vibração assimétrica de alongamento de  $\text{Si-O-Si}$  <sup>80</sup>. A sílica amorfa derivada da CCA apresenta picos de vibração de estiramento de absorção em  $1055\text{ cm}^{-1}$  <sup>81</sup> e  $1051\text{ cm}^{-1}$  <sup>82</sup>. Singh et al., 2022 <sup>83</sup> observaram a vibração de estiramento simétrica e assimétrica da ligação  $\text{Si-O-Si}$  a  $794\text{ cm}^{-1}$  e  $1109\text{ cm}^{-1}$  para nanopartículas amorfas de sílica.

A Figura 9 mostra que os picos de absorção neste estudo são encontrados em  $1050\text{ cm}^{-1}$  e  $720\text{ cm}^{-1}$  para a CCA. Estes picos indicam uma rede de sílica altamente condensada contendo principalmente siloxano assimétrico ( $\text{Si-O-Si}$ ) produzida a partir de CCA que passou por um processo de calcinação. Deduz-se que, devido ao método de síntese utilizando ácido afeta principalmente a rede assimétrica de siloxano na sílica, removendo impurezas solúveis, portanto a sílica da CCA-rGO possui uma absorbância muito maior do que a sílica de CCA na região assimétrica do siloxano.

Figura 9: Espectros de FTIR-ATR da cinza de casca de arroz (CCA), óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanocompósito CCA-rGO.



Fonte: O autor, 2023.

Segundo o trabalho de Wang et al., 2011<sup>84</sup>, constatou-se aumento nas temperaturas de pirólise do negro de fumo foi acompanhado por uma diminuição nas intensidades da banda  $2920\text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $1710\text{ cm}^{-1}$  (C=O) e  $1620\text{ cm}^{-1}$  (C=C), devido à retirada de oxigênio e decomposição térmica. Em suma, o número de grupos funcionais O-H, C-H, C=O e C=C diminuiu com o aumento das temperaturas de queima, corroborando com os resultados encontrados da CCA que passou por pirólise controlada entre  $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$ .

Podemos ver no espectro em vermelho os picos relacionados ao rGO, representada na Figura 9. Na literatura<sup>85</sup> vemos que o óxido de grafite (GO) possui as características  $3060$ ,  $1643$ ,  $1433$ ,  $1091$  e  $599\text{ cm}^{-1}$  devido ao alongamento C-H, alongamento C=C, flexão C-H, alongamento C-O e curvatura fora do plano OH, respectivamente<sup>86</sup>. Esses picos foram significativamente reduzidos o que indicou que o GO foi esfoliado com sucesso para rGO estudado. Quando a intensidade desses picos no GO diminui no rGO, indica a remoção de oxigênio contendo grupos funcionais até certo ponto<sup>87</sup>, e isso pode ser notado no rGO do estudo.

Comparando com o óxido de grafeno de Leão et al., 2022<sup>88</sup>, a banda  $3440\text{ cm}^{-1}$  foi mais realçada em GO como sinal de oxidação de grafite para GO, mas nitidamente reduzida como sinal de redução de GO para rGO. O  $\text{CO}_2$  é apresentado no pico de  $2349\text{ cm}^{-1}$ , encontrado no rGO pode ser relacionado à porosidade e natureza higroscópica do grafite. As bandas atingem picos em  $\sim 2140\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2000\text{-}1990\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1648\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 750\text{ cm}^{-1}$  no espectro do rGO devido ao fraco estiramento C=C, médio estiramento C=C, forte estiramento C=C, médio dobramento C-H e forte dobramento C-H, respectivamente.

O material CCA-rGO, representada na Figura 9 com coloração azul, evidencia característica de um compósito, possuindo característica dos seus dois materiais constituintes. De forma interessante, no compósito observa-se que há uma diminuição da intensidade das dos dois materiais iniciais, indicando que há uma interação química entre ambos.

## 5.2 Aplicação dos materiais

### 5.2.1 Estudo Cinético

Com o objetivo de obter o tempo de equilíbrio de adsorção do adsorvato nos adsorventes, foi feito o estudo da cinética de adsorção da safranina. Os resultados são mostrados na Figura 10 e Tabela 1. Os dados obtidos foram ajustados de forma não-linear com os modelos cinéticos de ordem geral, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. De acordo com os valores de  $R^2_{adj}$  e o SD (Tabela 1), pode-se inferir que o modelo cinético que melhor se ajusta aos dados da CCA é o de ordem geral, e ao rGO e CCA-rGO é o de pseudo-segunda ordem.

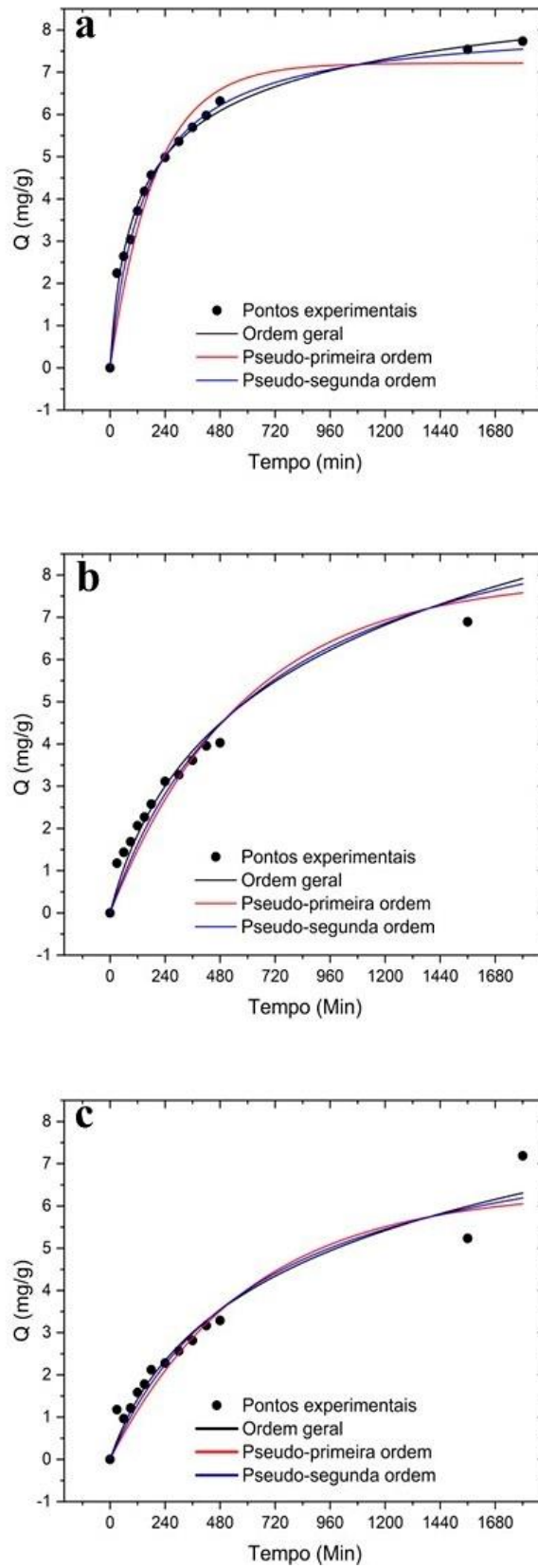
De maneira geral, dois dos materiais apresentaram comportamento semelhante no processo de adsorção. Os materiais rGO e CCA-rGO apresentaram um tempo de equilíbrio de cerca de 25 horas. Ao mesmo tempo, a CCA foi o material com o menor tempo de equilíbrio de adsorção, com cerca de 8 horas. Assim, observa-se que o rGO pode retardar o processo de adsorção quando agregado com a CCA, de forma que o nanocompósito apresenta a necessidade de um maior tempo de contato com a solução para remover o corante estudado.

Tabela 1: Os parâmetros cinéticos para a adsorção de corante catiônico safranina por CCA, rGO e CCA-rGO.

Modelo cinético		CCA	rGO	CCA-rGO
Ordem geral	$q_e$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )	11,747	85,435	44,510
	$K_N(\text{min}^{-1} (\text{g mg}^{-1})^{n-1})$	$1,097 \times 10^{-6}$	$2,239 \times 10^{-54}$	$5,111 \times 10^{-30}$
	n	4,574	26,905	16,675
	$R^2_{adj}$	0,991	0,963	0,942
	SD	0,202	0,442	0,441
Pseudo-primeira ordem	$q_e$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )	7,214	7,933	6,362
	$K_1(\text{min}^{-1})$	0,005	0,001	0,001
	$R^2_{adj}$	0,973	0,990	0,992
	SD	0,236	0,189	0,141
Pseudo-segunda ordem	$q_e$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )	8,185	10,697	8,482
	$K_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$8,003 \times 10^{-4}$	$1,392 \times 10^{-4}$	$1,766 \times 10^{-4}$
	$R^2_{adj}$	0,982	0,998	0,998
	SD	0,251	0,102	0,065

Fonte: O autor, 2023.

Figura 10: Curvas experimentais da cinética de equilíbrio para adsorção de corante safranina em cinza de casca de arroz (a); óxido de grafeno reduzido (b) e nanocompósito CCA-rGO (c).



Fonte: O autor, 2023

## 5.2.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção para os materiais estudados são mostradas na Figura 11 e os parâmetros isotérmicos para cada um dos ajustes não lineares são apresentados na Tabela 2. Os resultados experimentais tiveram seus dados ajustados pelos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Sips. A partir da avaliação dos valores de  $R^2_{adj}$  e SD, percebe-se que o modelo isotérmico com melhor ajuste foi o modelo de Freundlich, e para nanocompósito Langmuir obteve o melhor ajuste.

De acordo com o modelo isotérmico de Langmuir, o valor de  $Q_{máx}$  foi de 148,89 mg/g para CCA-rGO, 49,34 mg/g para CCA e 37,03 mg/g para rGO. Com esses valores, observa-se que apesar do processo adsorptivo ser mais lento para a CCA-rGO, o mesmo material apresenta maiores capacidades adsorptivas. Observa-se que o material compósito apresenta um comportamento sinérgico resultante da união dos materiais CCA e rGO.

Os diferentes modelos ajustados para CCA ou rGO (Freundlich) e CCA-rGO (Langmuir) indicam diferentes comportamentos adsorptivos. Enquanto o modelo de Langmuir, que rege a adsorção em monocamada, é encontrado no compósito, o modelo de Freundlich representa a adsorção multicamada e é verificado como o principal mecanismo nos demais materiais.

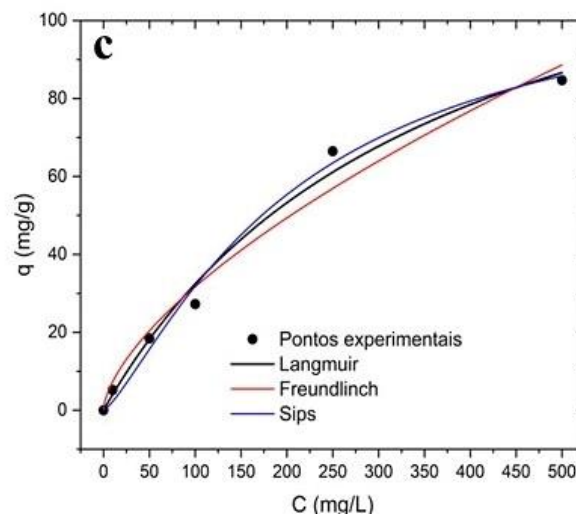
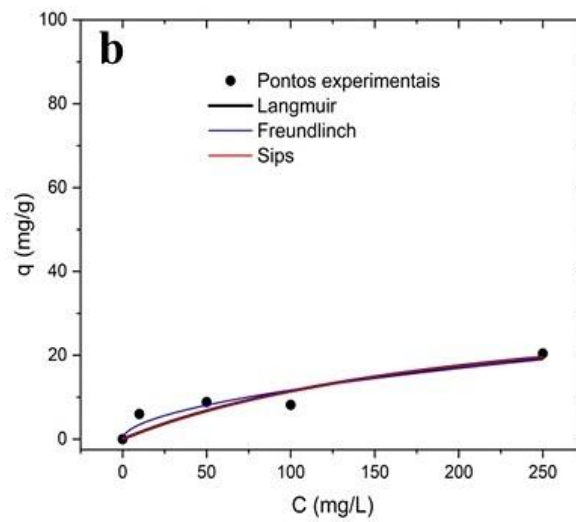
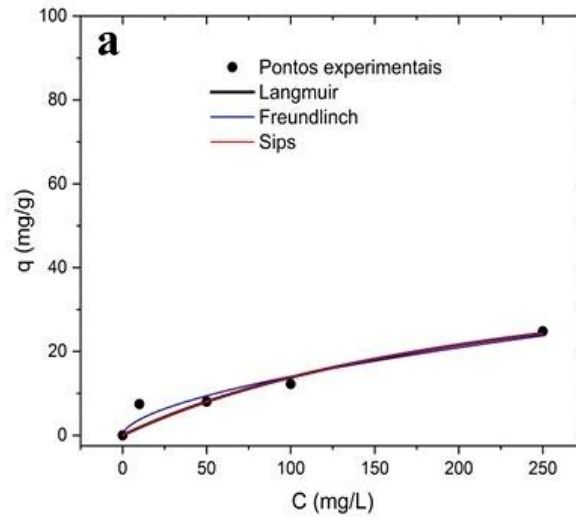
Tabela 2: Parâmetros da isoterma de adsorção de corante safranina em cinza de casca de arroz; óxido de grafeno reduzido e nanocompósito CCA-rGO.

Modelo Isotérmico		CCA	rGO	CCA-rGO
Langmuir	$Q_{máx}$ ( <b>g mg<sup>-1</sup></b> )	49,339	37,035	148,897
	$K_L$ ( <b>L mg<sup>-1</sup></b> )	0,003	0,004	0,002
	$R^2_{adj}$	0,863	0,786	0,987
	SD	3,370	3,432	3,908
Freundlich	$n_F$	1,740	1,889	1,565
	$K_F$ ( <b>g mg<sup>-1</sup>(mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n<sub>F</sub></sup></b> )	0,996	1,022	1,673
	$R^2_{adj}$	0,919	0,869	0,971
	SD	2,585	2,677	5,810
Sips	$Q_{máx}$ ( <b>g mg<sup>-1</sup></b> )	49,339	37,035	113,553
	$K_S$ ( <b>L mg<sup>-1</sup></b> )	0,003	0,004	0,001
	$R^2_{adj}$	0,795	0,679	0,986
	SD	4,127	4,203	4,001

Fonte: O autor, 2023.



Figura 11: Resultados de isotermas de equilíbrio para adsorção de corante safranina em cinza de casca de arroz (a); óxido de grafeno reduzido (b) e nanocompósito CCA-rGO (c).



Fonte: O autor, 2023

## 6 CONCLUSÃO

O método de síntese pelo qual foi obtido o material utilizado neste trabalho, com cinza de casca de arroz somados ao óxido de grafeno reduzido, resulta em um nanocompósito fisicamente bem estruturado, com presença de grupamentos funcionais oxigenados que, de forma conjunta, colaboram para uma boa capacidade de sorção do corante safranina. A caracterização realizada permitiu inferir sobre os mecanismos de interação material-analito. O estudo cinético mostrou que o tempo necessário para o equilíbrio de adsorção é de 8 h para CCA e 25 h para rGO e CCA-rGO. Já as isotermas de adsorção mostraram uma capacidade sortiva de 148,89 mg/g para CCA-rGO, superior à adsorção de CCA (49,34 mg/g) e rGO (37,03 mg/g) individualmente.

Portanto, o compósito foi mais eficiente e possui capacidade de remover a safranina em meios aquosos, corroborando com os estudos teóricos que mostram que a presença de grupamentos funcionais oxigenados é mais eficiente na adsorção. Além da excelente capacidade sortiva quando combinada ao rGO, a CCA apresenta outras vantagens como a facilidade de obtenção, baixo custo e ser um produto ambientalmente amigável. A utilização desse compósito adsorvente pode ser uma alternativa viável e eficiente para o tratamento de água contaminada com corantes, ajudando a minimizar os impactos ambientais e promovendo a sustentabilidade.

## 7 REFERÊNCIAS

- 1 - UN\_NEUS\_CENTRE. Mais de 4,2 bilhões de pessoas vivem sem acesso a saneamento básico. @UN\_News\_Centre, 2020-11-19 2020.
- 2 - SOARES, B. E. C. J. R. B. C.; N°, D.-E. Desenvolvimento sustentável e biodiversidade. 33, p. 73, 2004.
- 3 - KIM, Y. P.; SHIM, S.-G.; MOON, K. C.; HU, C.-G. *et al.* Monitoring of Air Pollutants at Kosan, Cheju Island, Korea, during March–April 1994 %J Journal of Applied Meteorology. 37, n. 10, p. 1117-1126, 01 Oct. 1998 1998.
- 4 - FREITAS, V. P.; BRÍGIDO, B. M.; BADOLATO, M. I. C.; ALABURDA, J. J. R. d. I. A. L. Padrão físico-químico da água de abastecimento público da região de Campinas. 61, n. 1, p. 51-58, 2002.
- 5 - GHUMRA, D. P.; AGARKOTI, C.; GOGATE, P. R. J. P. S.; PROTECTION, E. Improvements in effluent treatment technologies in Common Effluent Treatment Plants (CETPs): Review and recent advances. 147, p. 1018-1051, 2021.
- 6 - KHAN, F. J. M. T. C. Statistical applications for photocatalytic dye degradation and sorption models study assess by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoadsorbent. 17, p. 100330, 2020.
- 7 - WANG, S.; BOYJOO, Y.; CHOUEIB, A.; ZHU, Z. J. W. r. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. 39, n. 1, p. 129-138, 2005.
- 8 - XIANG, W.; QU, R.; WANG, X.; WANG, Z. *et al.* Removal of 4-chlorophenol, bisphenol A and nonylphenol mixtures by aqueous chlorination and formation of coupling products. 402, p. 126140, 2020.
- 9 - WEI, K.; YIN, H.; PENG, H.; LU, G. *et al.* Bioremediation of triphenyl phosphate in river water microcosms: Proteome alteration of *Brevibacillus brevis* and cytotoxicity assessments. 649, p. 563-570, 2019.

- 10 - CAO, N.; LYU, Q.; LI, J.; WANG, Y. *et al.* Facile synthesis of fluorinated polydopamine/chitosan/reduced graphene oxide composite aerogel for efficient oil/water separation. **Chemical Engineering Journal**, 326, p. 17-28, 2017.
- 11 - IAKOVLEVA, E.; SILLANPÄÄ, M.; MAYDANNIK, P.; LIU, J. T. *et al.* Manufacturing of novel low-cost adsorbent: Co-granulation of limestone and coffee waste. **Journal of environmental management**, 203, p. 853-860, 2017.
- 12 - RIGUETO, C. V. T.; NAZARI, M. T.; DE SOUZA, C. F.; CADORE, J. S. *et al.* Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: an overview of opportunities and challenges. 35, p. 101231, 2020.
- 13 - CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. C. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. 43, n. 15, p. 3132-3143, 2005.
- 14 - KÖHLER, M. H.; LEÃO, M. B.; BORDIN, J. R.; MATOS, C. F. d. Three-Dimensional and Lamellar Graphene Oxide Membranes for Water Purification. *In: Two-Dimensional (2D) Nanomaterials in Separation Science*: Springer, 2021. p. 87-111.
- 15 - PASTRANA-MARTÍNEZ, L.; MORALES-TORRES, S.; GOMES, H.; SILVA, A. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono! **Química**, 128, p. 21-27, 2013.
- 16 - ALAM, S. N.; SHARMA, N.; KUMAR, L. J. G. Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). 6, n. 1, p. 1-18, 2017.
- 17 - CHEMINSKI, T.; DE FIGUEIREDO NEVES, T.; SILVA, P. M.; GUIMARAES, C. H. *et al.* Insertion of phenyl ethyleneglycol units on graphene oxide as stabilizers and its application for surfactant removal. 7, n. 2, p. 102976, 2019.

- 18 - KAZMI, S. M.; ABBAS, S.; SALEEM, M. A.; MUNIR, M. J. *et al.* Manufacturing of sustainable clay bricks: Utilization of waste sugarcane bagasse and rice husk ashes. **Construction and building materials**, 120, p. 29-41, 2016.
- 19 - VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. **Belo Horizonte: UFMG**, 452, 2005.
- 20 - SUMPTER, J. P. Pharmaceuticals in the Environment: Moving from a Problem to a Solution. *In: Green and sustainable pharmacy*: Springer, 2010. p. 11-22.
- 21 - SAÚDE, B. M. d. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] União**, n. 239, p. 39-46, 2011.
- 22 - GARCIA, R. d. C. D. Avaliação da substituição do cloro gás pela produção eletrolítica de hipoclorito de sódio in loco em estação de tratamento de água de grande porte. 2018.
- 23 - LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Átomo, 2008. 8576700832.
- 24 - HASAN, M. K.; SHAHRIAR, A.; JIM, K. U. Water pollution in Bangladesh and its impact on public health. **Heliyon**, 5, n. 8, p. e02145, 2019.
- 25 - BRASIL. Portaria GM/MS nº 888/2021. 4 de maio de 2021.
- 26 - GHALY, M.; EL-DARS, F. M.; HEGAZY, M.; RAHMAN, R. A. Evaluation of synthetic Birnessite utilization as a sorbent for cobalt and strontium removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, 284, p. 1373-1385, 2016.
- 27 - RASHED, M. N. Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. **Organic pollutants-monitoring, risk and treatment**, 7, p. 167-194, 2013.

- 28 - HUANG, H.; SONG, Z.; WEI, N.; SHI, L. *et al.* Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes. **Nature communications**, 4, n. 1, p. 1-9, 2013.
- 29 - PERREAULT, F.; DE FARIA, A. F.; ELIMELECH, M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, 44, n. 16, p. 5861-5896, 2015.
- 30 - RAJABI, M.; MIRZA, B.; MAHANPOOR, K.; MIRJALILI, M. *et al.* Adsorption of malachite green from aqueous solution by carboxylate group functionalized multi-walled carbon nanotubes: determination of equilibrium and kinetics parameters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 34, p. 130-138, 2016.
- 31 - BOSCO, S. D.; JIMENEZ, R.; VIGNADO, C.; FONTANA, J. *et al.* Removal of Mn (II) and Cd (II) from wastewaters by natural and modified clays. 12, p. 133-146, 2006.
- 32 - FERREIRA, J.; SILVA, F.; ALSINA, O.; OLIVEIRA, L. *et al.* Study of balance and kinetics of Pb<sup>2+</sup> biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. 30, p. 1188-1193, 2007.
- 33 - SELATNIA, A.; BOUKAZOULA, A.; KECHID, N.; BAKHTI, M. *et al.* Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. 19, n. 2, p. 127-135, 2004.
- 34 - BUENO, C. I. d. C.; CARVALHO, W. A. J. Q. N. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. 30, p. 1911-1918, 2007.
- 35 - KARNITZ JR, O.; GURGEL, L. V. A.; DE MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R. *et al.* Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. 98, n. 6, p. 1291-1297, 2007.
- 36 - MOR, S.; CHHODEN, K.; RAVINDRA, K. Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater. **Journal of Cleaner Production**, 129, p. 673-680, 2016.

- 37 - RAO, C. e. N. e. R.; SOOD, A. e. K.; SUBRAHMANYAM, K. e. S.; GOVINDARAJ, A. J. A. C. I. E. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. 48, n. 42, p. 7752-7777, 2009.
- 38 - HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. **Nature materials**, 9, n. 11, p. 868-871, 2010.
- 39 - KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F. *et al.* C60: Buckminsterfullerene. **nature**, 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.
- 40 - IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **nature**, 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- 41 - NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.-e. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- 42 - NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **nature**, 438, n. 7065, p. 197-200, 2005.
- 43 - BALANDIN, A. A.; GHOSH, S.; BAO, W.; CALIZO, I. *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano letters**, 8, n. 3, p. 902-907, 2008.
- 44 - ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X. *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced materials**, 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.
- 45 - LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **science**, 321, n. 5887, p. 385-388, 2008.
- 46 - HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
- 47 - ZAMBARE, R. S.; DHOPTA, K. B.; PATWARDHAN, A. V.; NEMADE, P. R. Polyamine functionalized graphene oxide polysulfone mixed matrix membranes with improved hydrophilicity and anti-fouling properties. **Desalination**, 403, p. 24-35, 2017.

- 48 - SHARMA, S. **Origin, Antiquity and History**. CRC Press, Science Publishers, 2010.
- 49 - FAO, F. Food and agriculture organization of the United Nations. **Rome, URL: <http://faostat.fao.org>**, 2018.
- 50 - DA SILVA, O. F.; WANDER, A. E. O feijão-comum no Brasil: passado, presente e futuro. **Embrapa Arroz e Feijão-Documentos (INFOTECA-E)**, 2013.
- 51 - ABASTECIMENTO, C.-C. N. d. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. **CONAB**, 1, n. 2, 2013.
- 52 - COÊLHO, J. D. Arroz: produção e mercado. 2021.
- 53 - SANTOS, T. P. B.; CALIARI, M.; EIFERT, E. d. C., 2013, **Características físicas dos grãos de arroz translúcidos e gessados**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 8., 2013, Santa Maria. Avaliando ....
- 54 - LORENZETT, D.; NEUHAUS, M.; SCHWAB, N. Waste management and the rice beneficiation industry. **Revista Gestão Industrial**, 8, n. 1, p. 219-232, 2012.
- 55 - SUKSIRIPATTANAPONG, C.; KUA, T.-A.; ARULRAJAH, A.; MAGHOOL, F. *et al.* Strength and microstructure properties of spent coffee grounds stabilized with rice husk ash and slag geopolymers. **Construction and Building Materials**, 146, p. 312-320, 2017.
- 56 - COSTA, J. A. S.; PARANHOS, C. M. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. **Journal of Cleaner Production**, 192, p. 688-697, 2018.
- 57 - HWANG, C.-L.; HUYNH, T.-P. Investigation into the use of unground rice husk ash to produce eco-friendly construction bricks. **Construction and Building Materials**, 93, p. 335-341, 2015.



- 58 - KUNCHARIYAKUN, K.; ASAVAPISIT, S.; SOMBATSOMPOP, K. Properties of autoclaved aerated concrete incorporating rice husk ash as partial replacement for fine aggregate. **Cement and concrete composites**, 55, p. 11-16, 2015.
- 59 - STOCHERO, N.; MARANGON, E.; NUNES, A.; TIER, M. Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash and steel fibres. **Ceramics International**, 43, n. 16, p. 13875-13880, 2017.
- 60 - NAYAK, J.; KUMAR, S.; BERA, J. Sol-gel synthesis of bioglass-ceramics using rice husk ash as a source for silica and its characterization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 356, n. 28-30, p. 1447-1451, 2010.
- 61 - RUENGSR, S.; INSIRIPONG, S.; SANGWARANATEE, N.; KAEWKHAO, J. Development of barium borosilicate glasses for radiation shielding materials using rice husk ash as a silica source. **Progress in Nuclear Energy**, 83, p. 99-104, 2015.
- 62 - HOSSAIN, S. S.; MATHUR, L.; BHARDWAJ, A.; ROY, P. K. A facile route for the preparation of silica foams using rice husk ash. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, 16, n. 3, p. 1069-1077, 2019.
- 63 - SIQUEIRA, E.; YOSHIDA, I.; PARDINI, L.; SCHIAVON, M. Preparation and characterization of ceramic composites derived from rice husk ash and polysiloxane. **Ceramics international**, 35, n. 1, p. 213-220, 2009.
- 64 - CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P.; MAJEED, J. Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash. **Journal of materials science**, 41, n. 23, p. 7926-7933, 2006.
- 65 - CALLISTER, W. J. E. S. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução-LTC-Livros técnicos e Científicos*. 2002.
- 66 - HUANG, H.; OIKE, T.; WATANABE, F.; OSAKA, Y. *et al.* Development research on composite adsorbents applied in adsorption heat pump. 30, n. 10, p. 1193-1198, 2010.

- 67 - QUESADA, H. B.; DE ARAÚJO, T. P.; VARESCHINI, D. T.; DE BARROS, M. A. S. D. *et al.* Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: a review on composite adsorbents for the removal of water contaminants. 164, p. 2535-2549, 2020.
- 68 - MUSHTAQ, N.; SINGH, D. V.; BHAT, R. A.; DERVASH, M. A. *et al.* Freshwater contamination: sources and hazards to aquatic biota. p. 27-50, 2020.
- 69 - YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. J. A. i. c. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. 209, p. 172-184, 2014.
- 70 - HÖFLING, J. F.; GONÇALVES, R. B. **Microscopia de luz em microbiologia: morfologia bacteriana e fúngica.** Artmed Editora, 2009. 8536315962.
- 71 - RAWAT, D.; MISHRA, V.; SHARMA, R. S. J. C. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. 155, p. 591-605, 2016.
- 72 - MORENO, A.; FIGUEROA, D.; HORMAZA, A. J. P. I. Diseño estadístico para la remoción eficiente del colorante rojo 40 sobre tusa de maíz. 7, n. 2, p. 9-19, 2012.
- 73 - ADDITIVES, J. F. W. E. C. o. F.; ORGANIZATION, W. H. **Evaluation of certain food additives and contaminants: sixty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.** World Health Organization, 2004. 9241209224.
- 74 - CARDOSO, N. F. Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada com adsorvente. 2010.
- 75 - GE, Q.; LIU, H. J. C. E. J. Tunable amine-functionalized silsesquioxane-based hybrid networks for efficient removal of heavy metal ions and selective adsorption of anionic dyes. 428, p. 131370, 2022.

76 - DE SOUZA, M.; YAMAMOTO, J. J. C. Mulita a partir de hidróxido de alumínio e de sílica da casca de arroz. 45, p. 34-37, 1999.

77 - AMICK, J. A. J. J. o. t. E. S. Purification of rice hulls as a source of solar grade silicon for solar cells. 129, n. 4, p. 864, 1982.

78 - VALAND, R.; TANNA, S.; LAWSON, G.; BENGTSTRÖM, L. J. F. A. *et al.* A review of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy used in food adulteration and authenticity investigations. 37, n. 1, p. 19-38, 2020.

79 - POST, P.; WURLITZER, L.; MAUS-FRIEDRICHS, W.; WEBER, A. P. J. N. Characterization and applications of nanoparticles modified in-flight with silica or silica-organic coatings. 8, n. 7, p. 530, 2018.

80 - PREMPEH, C. O.; FORMANN, S.; SCHLIERMANN, T.; DIZAJI, H. B. *et al.* Extraction and characterization of biogenic silica obtained from selected agro-waste in Africa. 11, n. 21, p. 10363, 2021.

81 - AZAT, S.; KOROBEINYK, A.; MOUSTAKAS, K.; INGLEZAKIS, V. J. J. o. c. p. Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan. 217, p. 352-359, 2019.

82 - UMEDA, J.; KONDOH, K. J. I. c.; PRODUCTS. High-purification of amorphous silica originated from rice husks by combination of polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal. 32, n. 3, p. 539-544, 2010.

83 - SINGH, G.; DIZAJI, H. B.; PUTTUSWAMY, H.; SHARMA, S. J. S. Biogenic nanosilica synthesis employing agro-waste rice straw and its application study in photocatalytic degradation of cationic dye. 14, n. 1, p. 539, 2022.

84 - WANG, L.; WANG, X.; ZOU, B.; MA, X. *et al.* Preparation of carbon black from rice husk by hydrolysis, carbonization and pyrolysis. 102, n. 17, p. 8220-8224, 2011.

85 - FANIYI, I.; FASAKIN, O.; OLOFINJANA, B.; ADEKUNLE, A. *et al.* The comparative analyses of reduced graphene oxide (RGO) prepared via green, mild and chemical approaches. 1, p. 1-7, 2019.

86 - ZHU, C.; GUO, S.; FANG, Y.; DONG, S. J. A. n. Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. 4, n. 4, p. 2429-2437, 2010.

87 - ESFANDIAR, A.; AKHAVAN, O.; IRAJIZAD, A. J. J. o. M. C. Melatonin as a powerful bio-antioxidant for reduction of graphene oxide. 21, n. 29, p. 10907-10914, 2011.

88 - LEÃO, M. B.; ROSA, P. C.; DALLA CORTE, C. L.; MATOS, C. F. J. M. C. *et al.* Eco-friendly, non-toxic and super adsorbent hydrogels based on graphene. 288, p. 126408, 2022.