

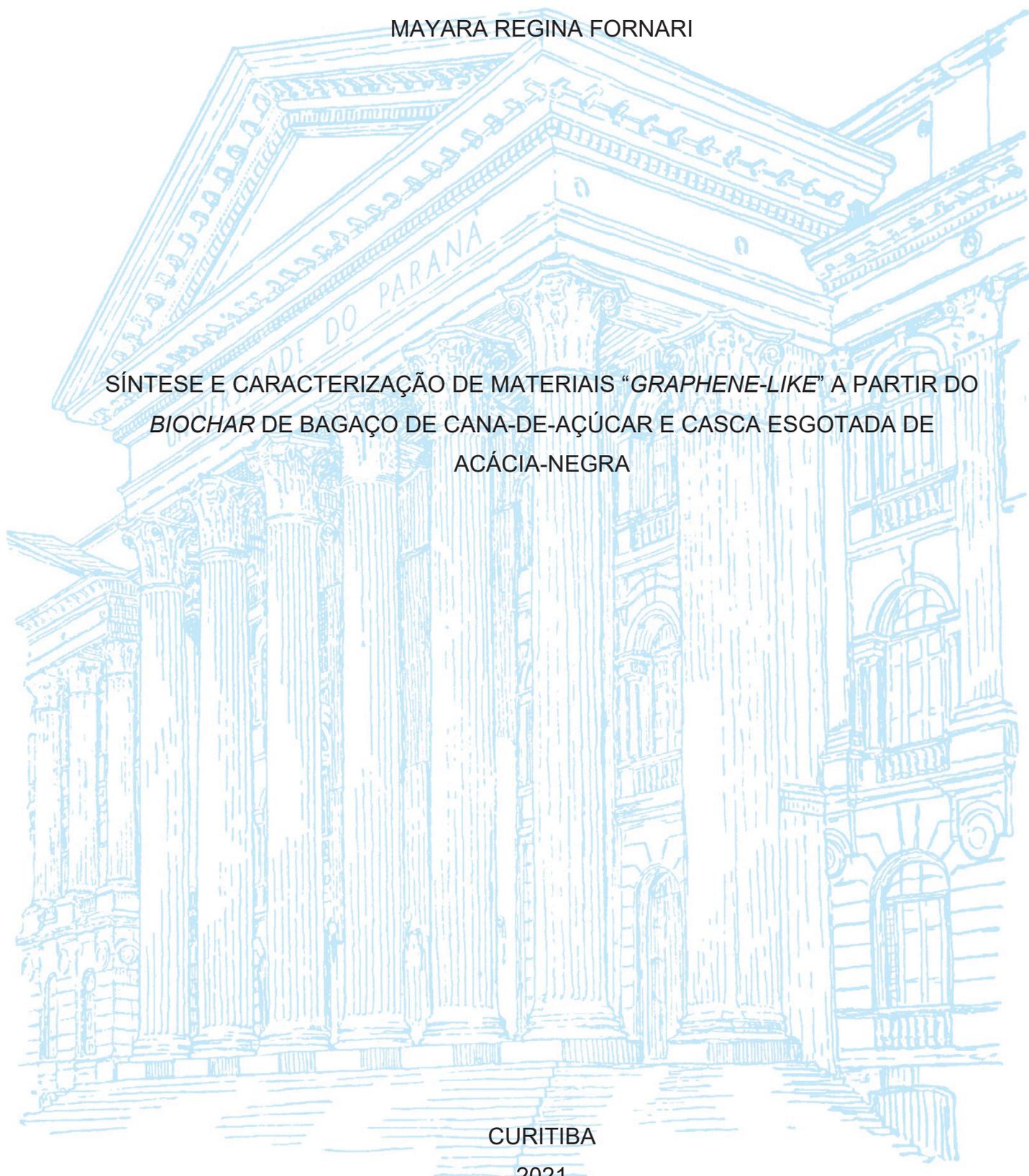
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAYARA REGINA FORNARI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS “GRAPHENE-LIKE” A PARTIR DO
BIOCHAR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CASCA ESGOTADA DE
ACÁCIA-NEGRA

CURITIBA

2021



MAYARA REGINA FORNARI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS “*GRAPHENE-LIKE*” A PARTIR DO
BIOCHAR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CASCA ESGOTADA DE
ACÁCIA-NEGRA

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich
Coorientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti
Dr^a Juliana Schultz

CURITIBA

2021

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Fornari, Mayara Regina

Síntese e caracterização de materiais “Graphene-Like” a partir do biochar do bagaço de cana-de-açúcar e casca de esgotada de acácia-negra. / Mayara Regina Fornari . – Curitiba, 2021.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich.

Coorientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti.

Coorientadora: Profa. Dra. Juliana Schultz.

1. Química. 2. Biomassa. 3. Agroindústria. 4. Resíduos. I. Mangrich, Antonio Salvio. II. Vidotti, Marcio. III. Schultz, Juliana. IV. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. V. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Junior CRB-9/1797

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MAYARA REGINA FORNARI** intitulada: **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS GRAPHENE-LIKE A PARTIR DO BIOCHAR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇUCAR E CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA NEGRA**, sob orientação do Prof. Dr. ANTONIO SALVIO MANGRICH, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 17 de Dezembro de 2021.



ANTONIO SALVIO MANGRICH
Presidente da Banca Examinadora



FRANCIELE WOLFART

Avaliador Externo (INSTITUTO FEDERAL FARROUPILHA)



MÁRCIO FERNANDO BERGAMINI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)



MÁRCIO FERES DE ARAUJO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Ofereço à Deus.

Dedico a minha família, por serem meu alicerce, meu porto seguro, por todo amor e apoio nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente queria agradecer à Deus, pelo dom da vida, por estar comigo em todos os momentos e por não ter me deixado desistir. Agradeço aos meus pais, por sempre terem me apoiado nos meus sonhos, entenderem minhas ausências e estarem comigo nessa luta. Agradeço a eles, pois mesmo sem ter condições, me ajudaram financeiramente no período que fiquei sem bolsa (13 meses) para poder me dedicar as disciplinas e experimentos. Agradeço o incentivo e apoio de sempre. Vocês são o grande motivo por estar aqui. Agradeço a minha irmã Emilly, que sempre está do meu lado quando mais preciso. Agradeço meus avós que também sempre estiveram na torcida e apoio durante toda essa jornada, e ao meu vô Izaias (*in memoria*) que sempre estará comigo em pensamentos. Agradeço a minha vó Maria Nelci, por ser uma pessoa cheia de luz e que faz o impossível por mim. E de um modo geral, a todos da minha família que acreditaram no meu sonho e de que alguma forma me ajudou.

Ao professor Mangrich, pela oportunidade ímpar de poder ter feito o doutorado com ele. Com certeza são ensinamentos para toda a vida, pela humildade em ensinar, por todo o conhecimento, pela amizade, pelo incentivo nos momentos mais difíceis. Por contribuir com o meu crescimento profissional, por ter aprendido com um dos maiores cientistas do país e especialistas em *biochar*. Obrigada por tudo professor, você com certeza é uma grande inspiração.

Ao professor Marcio Vidotti, pela oportunidade de trabalhar com eletroquímica e ser um dos grandes responsáveis pelo meu crescimento e desenvolvimento desse trabalho. Obrigada por me fazer entender, pelo menos um pouco, desse mundo de materiais e dispositivos eletroquímicos, nunca achei que fosse capaz de dizer: modifiquei um eletrodo. Agradeço a amizade, conselhos e por todo o resto nessa jornada, muito obrigada. Também agradecer o incentivo nessa nova etapa da vida de colocarmos em prática esse projeto.

A Juliana Schultz, pelos ensinamentos, correções, disposição e paciência em poder me ensinar tanto, desde como ligava uma mufla até como fazer fechamentos de projetos. Obrigada também por toda a amizade e conselhos.

A banca pela gentileza em aceitar prontamente o convite: ao Prof. Dr. Márcio Bergamini, ao Prof Dr. Marcio Peres, a Prof^a. Dr^a Franciele Wolfart e a Prof^a. Dr^a Marcela Oliveira. Muito obrigada!!! Com certeza vocês contribuíram muito para a

melhoria deste trabalho. Também queria agradecer a Prof^a Dr^a Franciele Wolfart, Prof Dr. Marcio Peres e Prof Dr. Frederico Soares pelas contribuições no meu exame de qualificação, que foram muito essenciais para melhoria do trabalho. Também um agradecimento especial ao Prof Dr. Marcio Peres por toda a contribuição durante esses anos e com as correções dos relatórios anuais.

Queria agradecer ao pessoal do LABPPAM que com certeza deixaram os meus dias mais leves. A menina perdida de outra área que veio do RS, mas que foi super bem acolhida. Obrigada pelas festinhas de aniversário, conversas, ensinamentos, discussões científicas, artigos, experimentos... pena que a pandemia deixou a convivência um pouco mais “rara”: Tassya Matos, Estela Cardoso, Mayara Gonçalves, Juliana Schultz, Patrícia Nascimento, Iohanna Ribeiro, Amanda Rocha, Aline Saint Clair e a Andreia Apolinário, o meu eterno obrigada. Também queria agradecer aos ICs do LABPPAM, principalmente ao Matheus Cerqueira, a Lídia Cecília, Paulo Veiga e ao Rafael Ribeiro, que de uma forma ou outra, me auxiliarem para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao GPMIn, pela estrutura dos testes eletroquímicos e a todos que de uma forma me ajudaram no desenvolvimento desse trabalho, seja nas horas de distrações, ensinamentos, aprendizados ou até mesmo conversas durante as esperas dos experimentos: Bruna Hryniewicz, Isabela Jasper, Larissa Bach, Gabriela de Alvarenga, Vanessa Klobukoski, Ana Caroline Jaski, Jéssica Schneider, Tatiana Valério, Jessica Isabela, Gustavo Cercal, Sabrina Hochheim, Rafael José, Ana Luiza, Leonardo Endler, Ana Leticia, Thais Rossi e Luzia Rejane. Em especial a Bruna Hryniewicz. que me ajudou muito, de todas as formas possíveis e impossíveis, e que isso seja apenas o início dessa parceria, o meu eterno obrigada!!! Também um agradecimento a Ana Luiza e ao Leonardo Endler pela ajuda no início do doutorado. Ao GCC, em especial a Yane Honorato, Patricia Soares, José Ferreira e ao Alex Teixeira.

Também queria agradecer pelas amizades que a PPGQ me presenteou, em especial a Vanessa Winiewski, Cristhian Oliveira, Magali Amorim, Luís Fernando, Lizie e o José Severino.

Ao pessoal da Resiburn, que “abraçaram” a ideia de executarmos esse trabalho, entender um pouco melhor esse processo e poder retribuir para o desenvolvimento sustentável do país: a Bruna, a Tatiana, o Andrei e ao Thiago.

Ao Dr. Thiago Costa pelas imagens de MEV dos eletrodos e EDS dos *biochars* que foram realizadas na fundação de Cultura em SC. E pela parceria de conversas, conselhos e que seja só o início de muitos artigos que estão por vir.

Um agradecimento as meninas do 103, Silvinha, a Laura, a Lílian, a Carol, a Diana, a Indiamara e a Brenda, que tornaram “minha família” durante toda essa jornada e claro, pela amizade do dia a dia.

Ao pessoal de Santa Maria, principalmente aos meus afilhados Rafaela e Henrique, que mesmo distância fisicamente, me fazem acreditar num mundo melhor e o sorriso deles, uma grande motivação. E claro, a amizade de longa data que sempre me apoiaram nos meus sonhos, Helena Oliveira, Regina Stacke, Tiarles dos Santos e Iranã Cassol. E um agradecimento especial também a Marília Bastos, por me incentivar a vir para Curitiba fazer o doutorado e me dar toda a assistência para isso.

Aos professores que de uma forma me apoiaram a estar aqui e por todos os ensinamentos durante esse doutorado, em especial a prof Dr^a Gláucia Pantano, prof Dr^a Andrea Oliveira e prof Dr^a Izabel Vidotti.

Ao programa de pós-graduação em Química da UFPR pela estrutura e oportunidade. E claro, um agradecimento a Fernanda e ao Marcelino por todo o suporte.

À universidade Federal do Paraná pela estrutura.

Aos técnicos que auxiliaram nas análises, em especial a Grazielli da Rocha, pelo suporte nas análises de FTIR.

Ao CME/UFPR pelas análises de MEV, MET e RAMAN.

Ao departamento de Física UFPR pelas análises de DRX.

A CAPES pela bolsa de estudo.

Ao CNPq pelo financiamento do projeto.

A todos que de forma direta ou indireta auxiliaram na realização deste trabalho.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Martin Luther King

RESUMO

No Brasil são geradas anualmente milhares de toneladas de resíduos de biomassa, e na maioria das vezes, acabam não tendo uma destinação apropriada, podendo causar grandes impactos ambientais. Neste trabalho, biomassas de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar e casca esgotada de acácia-negra foram pirolisados a altas temperaturas com o intuito de obter *biochars* com estruturas similares aos óxidos de grafeno, material com grande interesse comercial e propor uma destinação economicamente viável para esses resíduos. O bagaço de cana-de-açúcar e casca esgotada de acácia-negra foram submetidas ao pré-tratamento com água e ácido nítrico diluído, e posteriormente, pirolisadas a 900 °C por 2 h em atmosfera de vapor de isopropanol com N₂, obtendo as amostras BBCPTISO900 e BACPTISO900, respectivamente. Também realizou a pirólise dessas biomassas sem o pré-tratamento, apenas utilizando atmosfera de vapor de isopropanol com N₂, formando a BBCISO900 e BACISO900. Como forma de comparação, pirolisou as biomassas sem o pré-tratamento, utilizando apenas fluxo de N₂ durante o processo, obtendo as amostras BBC900 e BAC900. Esses materiais foram caracterizados por diversas técnicas, como a análise termogravimétrica (TG), análise elementar (CHNO), teor de cinzas, infravermelho, potencial Zeta, espectroscopia Raman, difração de raio X (DRX), área superficial específica pelo método B.E.T., microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Observou-se através das técnicas de caracterizações que todos os *biochars* produzidos apresentaram estruturas mais grafíticas em relação as biomassas de origem, aumento dos teores de carbono, presença de bandas da ligação de C=C de aromático, e banda G na espectroscopia de Raman. Em relação aos *biochars* pirolisados em atmosfera de vapor de isopropanol, apresentaram uma menor relação H/C indicando uma alta grafitização das amostras e maior estabilidade na relação O/C, apresentando características de material “*graphene-like*” ou óxidos de grafeno. Todos os *biochars* produzidos nesse trabalho foram utilizados para modificações de eletrodos de malha de aço juntamente com a poli(anilina) (PANI). Os eletrodos foram modificados através da técnica de galvanostática, totalizando a carga de 1,6 C cm⁻² e o desempenho eletroquímico foi avaliado por voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas galvanostáticas de carga e descarga (GCD), utilizando como eletrólito H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. Em relação ao desempenho eletroquímico, todos os eletrodos com *biochars* pirolisados em vapor de isopropanol, apresentam maiores capacitância específica (C_s), onde a amostra BBCISO900-PANI e BACPTISO900-PANI apresentaram aumento de 2,7 e 2,3 vezes, respectivamente, em relação a PANI. Ambos os eletrodos proporcionam um incremento na corrente capacitiva em relação a PANI, 60% para 71% (BBCISO900-PANI) e 80% (BACPTISO900-PANI). Também apresentam maiores C_s em relação a PANI, mesmo após 1000 ciclos de carga e descarga, indicando serem materiais com alto desempenho eletroquímico. Os *biochars* pirolisados em atmosfera de isopropanol também apresentaram um incremento na corrente da VC e maiores capacitâncias da dupla camada elétrica (Qdl) em relação a PANI, independente da biomassa precursora. De modo geral, a pirólise em atmosfera de isopropanol demonstrou ser um método eficaz, rápido, além de trazer características diferentes em relação ao *biochar* pirolisado apenas com N₂. Esses resultados são promissores para o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia com baixo custo, como os supercapacitores.

Palavras-chave: Supercapacitores. Armazenadores de energia. Óxido de grafeno natural. Biomassas. Resíduos agroindustriais

ABSTRACT

In Brazil, thousands of tons of biomass residues are generated annually, which in most cases, end up without a proper destination, causing significant environmental impacts. In this work, biomass wastes from sugarcane bagasse and black wattle exhausted bark were pyrolyzed at high temperatures to obtain biochars with structures similar to graphene oxide, a material with great commercial interest, and to propose a viable economical destination for this waste. The sugarcane bagasse and exhausted black wattle bark were pre-treated with water and diluted nitric acid, and then pyrolyzed at 900 °C for 2 in an isopropanol vapor atmosphere with N₂, obtaining the BBCPTISO900 and BACPTISO900 samples, respectively. The pyrolysis of these biomasses was also carried out without pre-treatment, only using the isopropanol vapor atmosphere with N₂, forming BBCISO900 and BACISO900. For comparison, the biomasses were pyrolyzed without pre-treatment using only N₂ flux during the process, obtaining BBC900 and BAC900 samples. These materials were characterized by various techniques, such as thermogravimetric analysis (TGA), elemental analysis (CHNO), ash content, infrared, Zeta potential, Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), specific surface area by the B.E.T. method, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). It was observed by the characterization techniques that all produced biochars presented more graphitic structures than the source biomass, increase in carbon contents, presence of C=C aromatic binding bands, and formation of the G band in the Raman spectroscopy. Biochars pyrolyzed in an isopropanol vapor atmosphere demonstrated a lower H/C ratio indicating a high graphitization of the samples, and greater O/C ratio stability, showing “graphene-like” or graphene oxides material characteristics. All biochars produced in this work were used to modify steel mesh electrodes with poly(aniline) (PANI). The electrodes were modified using the galvanostatic deposition, totaling a charge of 1.6 C cm⁻², and the electrochemical performance was evaluated by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and galvanostatic charge and discharge curves (GCD), using 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ as electrolyte. Regarding the electrochemical performance, all electrodes with biochars pyrolyzed in isopropanol vapor have higher specific capacitance (C_s), where the sample BBCISO900-PANI and BACPTISO900-PANI showed an increase of 2.7 and 2.3 times, respectively, in relation to PANI. Both electrodes provided an increase in capacitive current in relation to PANI, 60% to 71% (BBCISO900-PANI) and 80% (BACPTISO900-PANI). They also exhibited higher C_s than PANI, even after 1000 charge and discharge cycles, indicating to be materials with high electrochemical performance. The pyrolyzed biochars in an isopropanol atmosphere also showed an increase in the CV current and higher electrical double layer capacitances than PANI, regardless of the precursor biomass. In general, the pyrolysis in isopropanol atmosphere proved to be an efficient and fast method and generate different characteristics compared to biochar pyrolyzed with only N₂. The results are promising for the development of low-cost energy storage devices, such as supercapacitors.

Keywords: Supercapacitors. Energy Stores. Natural graphene oxide. Biomass. agro-industrial waste.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 - ESQUEMA DA ESTRUTURA E DOS COMPONENTES ORGÂNICOS MAJORITÁRIOS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....29
- FIGURA 2 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E VIAS ENVOLVIDAS NOS MECANISMOS PRIMÁRIOS DAS PRINCIPAIS ETAPAS DE CONVERSÃO DOS CONSTITUINTES DA BIOMASSA35
- FIGURA 3 - TÍPICAS CURVAS DE ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DA BIOMASSA: HEMICELULOSE, CELULOSE E LIGNINA ($2\text{ }^{\circ}\text{C MIN}^{-1}$)36
- FIGURA 4 - ESTRUTURA DOS CRISTALITOS TURBOESTRÁTICOS37
- FIGURA 5 - GRUPOS FUNCIONAIS OXIGENADOS QUE PODEM ESTAR PRESENTES NA SUPERFÍCIE DO *BIOCHAR*.38
- FIGURA 6 - ESTRUTURAS DO *BIOCHAR* EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE: (A) AUMENTO DA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS AROMÁTICAS; (B) AUMENTO GRADUAL DE LAMELAS DE ESTRUTURAS AROMÁTICAS CONJUGADAS; CRISTALITO TURBOESTRÁTICO (C) A ESTRUTURAS DE GRAFITE COM LAMELAS ORDENADAS ESPACIALMENTE39
- FIGURA 7 - ESQUEMA DO PAPEL DO PRÉ-TRATAMENTO NA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA41
- FIGURA 8 - COMPARAÇÕES ENTRE O *BIOCHAR/BIOCHAR* ESFOLIADO COM O ÓXIDO DE GRAFENO: A-B) MICROGRAFIAS DE MEV PARA ÓXIDO DE GRAFENO E *BIOCHAR* ESFOLIADO, RESPECTIVAMENTE; C) ESPECTROS RAMAN OBTIDOS PARA O ÓXIDO DE GRAFENO E D) *BIOCHAR* ESFOLIADO E *BIOCHAR* NATURAL; E-F) ESTRUTURAS MOSTRANDO A PRESENÇA DOS GRUPOS FUNCIONAIS NA SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE GRAFENO E DO *BIOCHAR*, RESPECTIVAMENTE45
- FIGURA 9 - DIAGRAMA DE RAGONE RELACIONANDO AS DENSIDADES DE ENERGIA E POTÊNCIA PARA OS DIFERENTES TIPOS DE DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA47
- FIGURA 10 – A) MECANISMO DE ARMAZENAMENTO DE CARGA EM MATERIAL TÍPICO DE UM EDLC. B) ARRANJO DAS CARGAS EM UM

CAPACITOR CONVENCIONAL. PERFIS: C) VOLTAMETRIA CICLICA E D) CURVAS DE GCD PARA: CAPACITOR, EDLCS E PSEUDOCAPACITORES.	48
FIGURA 11 - MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA	52
FIGURA 12 - REAÇÕES E ESTADOS DE OXIDAÇÃO DA PANI.....	53
FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO DA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE UM ELETRODO MODIFICADO* POR PANI E AS SEGUINTESTRUTURAS DA PANI.	54
FIGURA 14 - ESQUEMA DE PIRÓLISE UTILIZANDO O FLUXO DE N ₂ GASOSO E ISOPROPANOL E O CONDICIONAMENTO DAS BIOMASSAS EM RECIPIENTES DE TERRACOTA DENTRO DA MUFLA.	60
FIGURA 15 - ESQUEMA DE PIRÓLISE UTILIZANDO O N ₂ GASOSO E O CONDICIONAMENTO DAS BIOMASSAS EM RECIPIENTES DE TERRACOTA DENTRO DA MUFLA.	61
FIGURA 16 - RENDIMENTOS DOS <i>BIOCHARS</i> PRODUZIDOS A 900 °C.....	71
FIGURA 17 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA AS BIOMASSAS CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA: A) BMACPT E B) BMAC; BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: C) BNBCPT E D) BNBC OBTIDAS EM ATMOSFERA INERTE (N ₂) COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 10°C MIN ⁻¹	74
FIGURA 18 - COMPARAÇÃO VISUAL DAS BIOMASSAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO	76
FIGURA 19 - DIAGRAMA DE VAN-KREVELEN DAS BIOMASSAS E DOS <i>BIOCHARS</i> PRODUZIDOS A PARTIR DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	82
FIGURA 20 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO REFERENTE AS BIOMASSAS DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO	84
FIGURA 21 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO REFERENTE AOS <i>BIOCHARS</i> PRODUZIDOS A PARTIR DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	88
FIGURA 22 - DISPERSÃO DAS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> PRODUZIDOS A PARTIR A) DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E B) DO	

BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM UMA MISTURA DE DOIS COMPONENTES: ÁGUA E HEXANO.....	91
FIGURA 23 - ESPECTROS RAMAN REFERENTE AOS <i>BIOCHARS</i> PRODUZIDOS A PARTIR DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR, $\lambda_{\text{RADIACÃO}} = 533,1 \text{ NM}$	93
FIGURA 24 - EXEMPLO DO PROCEDIMENTO DE AJUSTE DAS CURVAS LORENTZIANAS DAS BANDAS D E G FEITOS PARA TODAS AS AMOSTRAS DE <i>BIOCHAR</i>	93
FIGURA 25 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (DRX) REFERENTE AS AMOSTRAS DE BIOMASSAS: A) DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E B) DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	96
FIGURA 26 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (DRX) REFERENTE AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> A) DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA B) DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	98
FIGURA 27 - IMAGENS DE MEV E EDS POR PONTO PARA OS <i>BIOCHARS</i> DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	101
FIGURA 28 - IMAGENS DE MEV E EDS POR PONTO PARA AS BIOMASSAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	102
FIGURA 29 - IMAGENS DE MEV E EDS POR PONTO PARA OS <i>BIOCHARS</i> DE CASCA ESGOTA DE ACÁCIA-NEGRA.....	103
FIGURA 30 - IMAGENS DE MEV E EDS POR PONTO PARA AS BIOMASSAS DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA.....	104
FIGURA 31 - GRÁFICO DE POTENCIAL ZETA X pH REFERENTE AOS <i>BIOCHARS</i> DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	108
FIGURA 32 – IMAGENS MEV DOS <i>BIOCHARS</i> PROVENIENTES DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	114
FIGURA 33 - IMAGENS MEV DOS <i>BIOCHARS</i> PROVENIENTES DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA.....	115
FIGURA 34 - IMAGENS MEV DAS BIOMASSAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR SEM (BMBC) E COM PRÉ-TRATAMENTO (BMBCPT)	116
FIGURA 35 - IMAGENS MEV DAS BIOMASSAS DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA SEM (BMAC) E COM PRÉ-TRATAMENTO (BMACPT)	117

FIGURA 36 - IMAGENS MET DO <i>BIOCHAR</i> DE ACÁCIA-NEGRA COM PRÉ-TRATAMENTO E PIRÓLISE EM ATMOSFERA DE ISOPROPANOL (BACPTISO900) COM AMPLIAÇÃO DE: A) 50000, B) C) D) 20000 VEZES.	119
FIGURA 37 - IMAGENS MET DO <i>BIOCHAR</i> DE ACÁCIA-NEGRA COM PIRÓLISE EM ATMOSFERA DE ISOPROPANOL (BACISO900) A 900°C, NAS AMPLIAÇÕES DE: A) 20000 B) 50000 C) E D) 20000 VEZES	119
FIGURA 38 - IMAGENS MET DO <i>BIOCHAR</i> DE ACÁCIA-NEGRA (BAC900) A 900°C COM DIFRATOGRAMA DE ELÉTRONS NAS AMPLIAÇÕES DE A) 10000 B) 4000 C) 20000 D) 10000 VEZES.....	120
FIGURA 39 - IMAGENS MET DO <i>BIOCHAR</i> DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM PRÉ-TRATAMENTO E PIRÓLISE EM ATMOSFERA DE ISOPROPANOL (BBCPTISO900) COM AMPLIAÇÃO DE: A) 2000 B) 5000 C) E D) 10000 VEZES.....	120
FIGURA 40 - IMAGENS MET DO <i>BIOCHAR</i> DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM PIRÓLISE EM ATMOSFERA DE ISOPROPANOL (BBCISO900) COM AMPLIAÇÃO DE: A) 10000 B) 50000 C) 20000E D) 10000 VEZES	121
FIGURA 41 - IMAGENS MET DO <i>BIOCHAR</i> DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BBC900) NAS AMPLIAÇÕES DE A) 25000 COM DIFRATOGRAMA DE ELÉTRON, B) 50000, C)10000, D)10000 VEZES.....	121
FIGURA 42- IMAGENS MET DAS ESFOLIAÇÕES EM PONTEIRA DE ULTRASSOM (P.U.) E BANHO DE ULTRASSOM (B.U.) PARA O <i>BIOCHAR</i> DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA (BAC900) EM ÁGUA POR 30 MINUTOS.....	124
FIGURA 43 - IMAGENS MET DAS ESFOLIAÇÕES EM PONTEIRA DE ULTRASSOM (P.U.) PARA O <i>BIOCHAR</i> DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA (BAC900) EM 25 % DE ETANOL EM ÁGUA (V : V) EM 30 E 10 MINUTOS.....	125
FIGURA 44 - IMAGENS DE MET APÓS A ESFOLIAÇÃO DE 30 MINUTOS EM BANHO DE ULTRASSOM COM H ₂ SO ₄ 1 MOL L ⁻¹ DAS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i>	127

FIGURA 45 – ANTES E APÓS A SONICAÇÃO EM BANHO DE ULTRASSOM COM H_2SO_4 1 MOL L^{-1} DAS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> EM DIFERENTES TEMPOS (0, 15, 30, 60 E 120 MINUTOS).....	128
FIGURA 46 - IMAGENS MEV DO ELETRODO MODIFICADO POR DEPOSIÇÃO GALVONOSTÁTICA (1,6 C CM^{-2}) COM 0,1 MOL L^{-1} DE ANILINA NAS AMPLIAÇÕES DE 580, 2000 E 60000.....	130
FIGURA 47 -IMAGENS MEV DO ELETRODO MODIFICADO POR DEPOSIÇÃO GALVONOSTÁTICA (1,6 C CM^{-2}) COM 0,8 MG ML^{-1} DE <i>BIOCHARS</i> DE CANA-DE-AÇÚCAR E 0,1 MOL L^{-1} DE ANILINA NAS AMPLIAÇÕES DE 580, 2000 E 60000.....	131
FIGURA 48 - IMAGENS MEV DO ELETRODO MODIFICADO POR DEPOSIÇÃO GALVONOSTÁTICA (1,6 C CM^{-2}) COM 0,8 MG ML^{-1} DE <i>BIOCHARS</i> DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E 0,1 MOL L^{-1} DE ANILINA NAS AMPLIAÇÕES DE 580, 2000 E 60000.	132
FIGURA 49 - IMAGENS MET DO ELETRODO MODIFICADO POR DEPOSIÇÃO GALVONOSTÁTICA (1,6 C CM^{-2}) COM 0,1 MOL L^{-1} DE ANILINA (PANI).	133
FIGURA 50 - IMAGENS MET DOS ELETRODOS MODIFICADOS POR DEPOSIÇÃO GALVONOSTÁTICA (1,6 C CM^{-2}) COM 0,8 MG ML^{-1} DE <i>BIOCHARS</i> DE CANA-DE-AÇÚCAR E 0,1 MOL L^{-1} DE ANILINA.....	134
FIGURA 51 - IMAGENS MET DOS ELETRODOS MODIFICADOS POR DEPOSIÇÃO GALVONOSTÁTICA (1,6 C CM^{-2}) COM 0,8 MG ML^{-1} DE <i>BIOCHARS</i> DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E 0,1 MOL L^{-1} DE ANILINA	135
FIGURA 52 - VOLTAMETRIAS CÍCLICAS (20º CICLO) DOS ELETRODOS MODIFICADOS NA PRESENÇA DE <i>BIOCHARS</i> PRODUZIDOS A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA + 0,1 MOL L^{-1} DE ANILINA. ELETRÓLITO USADO: H_2SO_4 , 1 MOL L^{-1} , $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$	136
FIGURA 53 - ANÁLISE DETALHADA DOS PICOS ANÓDICOS DOS VOLTAMOGRAMAS FIGURA 52.....	137
FIGURA 54 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA OS DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS E O CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA AJUSTAR OS RESULTADOS DE EIE.....	139

FIGURA 55- A) CURVAS GCD A 0,5 A G ⁻¹ (2° CICLO); B) CAPACITÂNCIAS ESPECÍFICAS; PARA TODOS OS ELETRODOS MODIFICADOS. ELETRÓLITO: H ₂ SO ₄ 1 MOL L ⁻¹	143
FIGURA 56 - A) RELAÇÃO ENTRE RETENÇÃO DE CAPACITÂNCIA E NÚMERO DE CICLOS (5 A g ⁻¹) E CURVAS GCD PARA OS 2°, 500° e 1000° CICLOS PARA OS ELETRODOS PANI (B), BBCISO900-PANI (C) E BACPTISO900-PANI (D).....	145
FIGURA 57-DIAGRAMA DE RAGONE OBTIDOS PARA OS ELETRODOS MODIFICADOS BACPTISO900-PANI, BBCISO900-PANI E PANI....	147
FIGURA 58 - VOLTAMETRIAS CÍCLICAS (2° CICLO) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA DE 10 – 100 mV S ⁻¹ DOS ELETRODOS MODIFICADOS E AS DECONVULÇÕES DA CORRENTE TOTAL NA CORRENTE CAPACITIVA (ÁREA AZUL) NA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 20 MV S ⁻¹ PARA A PANI, BBCISO900-PANI E BACPTISO900-PANI. ELETRÓLITO: H ₂ SO ₄ 1 MOL L ⁻¹	149
FIGURA 59 - POSSÍVEL INTERAÇÃO ENTRE MATERIAIS CARBONÁCEOS E POLIANILINA.	151
FIGURA 60 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO REFERENTE AOS ELETRODOS BACPTIS900-PANI, BBCISO900-PANI E PANI (A) REGIÃO ENTRE 4000-2500 CM ⁻¹ E EM (B) REGIÃO ENTRE 1800-700 CM ⁻¹	152
FIGURA 61 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA A AMOSTRA BBCPTISO900	179
FIGURA 62 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA A AMOSTRA BACPTISO900	179
FIGURA 63 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA A AMOSTRA BBCISO900	180
FIGURA 64 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA A AMOSTRA BACISO900	180
FIGURA 65 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA A AMOSTRA BBC900	181
FIGURA 66 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA A AMOSTRA BAC900	181

FIGURA 67 - TESTE COMPARATIVO ANTES DO INÍCIO DO TRABALHO ENTRE A PIRÓLISE CONVENCIONAL (SEM N ₂) E PIRÓLISE COM VAPOR DE ISOPROPANOL PARA O BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.	182
FIGURA 68 - IMAGENS DE MEV E EDS POR ÁREA (50µm ²) PARA OS ELEMENTOS DE CARBONO, OXIGÊNIO E CÁLCIO DA BIOMASSA DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA (BMAC).	183
FIGURA 69 - IMAGENS DE MEV E EDS POR ÁREA (50µm ²) PARA OS ELEMENTOS DE CARBONO, OXIGÊNIO E CÁLCIO DO BIOCHAR DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA (BAC900)	183
FIGURA 70 - IMAGENS DE MEV E EDS POR ÁREA (50µm ²) PARA OS ELEMENTOS DE CARBONO, OXIGÊNIO E SILÍCIO DA BIOMASSA DA CANA-DE-AÇÚCAR (BMBC).	184
FIGURA 71 - IMAGENS DE MEV E EDS POR ÁREA (50µm ²) PARA OS ELEMENTOS DE CARBONO, OXIGÊNIO E SILÍCIO DO BIOCHAR DE CANA-DE-AÇÚCAR (BBC900).	184
FIGURA 72 - IMAGENS MEV (ELÉTRONS SECUNDÁRIOS) DO ELETRODO DE MALHA DE AÇO SEM MODIFICAÇÃO NA AMPLIFICAÇÃO DE 1000.	185
FIGURA 73 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ELETRODO DE MALHA DE AÇO SEM MODIFICAÇÃO EM H ₂ SO ₄ 1 MOL L ⁻¹ (-0,5 – 0,7 V) COM VELOCIDADE de 20 mV S ⁻¹	186
FIGURA 74 - DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ONSET (E _{ON}) NAS VOLTAMETRIAS DOS ELETRODOS MODIFICADOS NESSE TRABALHO	187

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - NOMENCLATURAS DAS AMOSTRAS DE BIOMASSAS E <i>BIOCHARS</i> UTILIZADAS NESTE TRABALHO	61
TABELA 2 - TEMPERATURA MÉDIA E PERDA DE MASSA (%) OBTIDAS DAS CURVAS DE DTG DOS <i>BIOCHARS</i> PRODUZIDOS DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM ATMOSFERA INERTE (N ₂) COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 10°C MIN ⁻¹	77
TABELA 3 - TEORES DE C, H, N, O, CINZAS, RELAÇÕES H/C E O/C PARA AS BIOMASSAS DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E DOS <i>BIOCHARS</i> PRODUZIDOS	80
TABELA 4 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS DE FTIR PARA AS BIOMASSAS DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO	85
TABELA 5 - RELAÇÃO I _D /I _G E RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ESPECTROS RAMAN REFERENTE AOS <i>BIOCHARS</i> PRODUZIDOS A PARTIR DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR, λ _{RADIAÇÃO} = 533,1 NM.	94
TABELA 6 - ANÁLISE DOS TEORES DE CÁLCIO E SILÍCIO (EM MG KG ⁻¹) NAS BIOMASSAS E DOS <i>BIOCHARS</i> PRODUZIDOS DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	106
TABELA 7 - ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ASE), VOLUME MÉDIO DE POROS (VTP) E TAMANHO MÉDIO DE POROS (TMP) DOS <i>BIOCHARS</i> DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA	110
TABELA 8 - PARÂMETROS OBTIDOS ATRAVÉS DAS MEDIDAS DE EIE PARA TODOS OS ELETRODOS MODIFICADOS PRODUZIDOS	139
TABELA 9 - COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS ELETRODOS MODIFICADOS COM <i>BIOCHAR</i> -PANI NESTE TRABALHO COM MATERIAIS SIMILARES ENCONTRADOS NA LITERATURA.....	146

TABELA 10 - DENSIDADE DE ENERGIA E POTÊNCIA PARA TODOS OS ELETRODOS MODIFICADOS EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE	189
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA
ASE - ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA
B.E.T. – BRUNAUER, EMMETT E TELLER
B.U. - BANHO DE ULTRASSOM
BSE - ELETRONS RETROESPALHADOS
CME - CENTRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA
CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO
DE - DENSIDADE DE ENERGIA
DP - DENSIDADE DE POTÊNCIA
DRX - DIFRAÇÃO DE RAIOS X
dTG – DERIVADA DO TERMOGRAMA
EBC - *EUROPEAN BIOCHAR CERTIFICATION*
EDLC - DO INGLÊS *ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITORS*
EDS - ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA
EIE - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA
 E_{on} – POTENCIAL *ONSET*
ES - ELÉTRONS SECUNDÁRIOS
FTIR - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (DO INGLÊS, *FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY*)
GCD - GALVANOSTÁTICAS DE CARGA/DESCARGA
IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA
IBI - *INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE*
 I_D/I_G - RAZÃO ENTRE AS ÁREAS DAS BANDAS D E G
IUPAC - *INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY*
LPCVD - DO INGLÊS *LOW PRESSURE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION*
MET - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO
MEV – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
NDL – DISTRIBUIÇÃO DAS CARGAS NA DUPLA CAMADA ELÉTRICA
NLF - DISTRIBUIÇÃO DAS CARGAS NA MATRIZ POLIMÉRICA.
OCP - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO
P.U. - PONTEIRA DE ULTRASSOM

PANI - POLI(ANILINA)

pH_{iso} - POTENCIAL ISOELÉTRICO

QDL - CAPACITÂNCIA DE FASE CONSTANTE

QLF - CAPACITÂNCIA DE BAIXA FREQUÊNCIA

RCT - RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA

R_s - RESISTÊNCIA EM SÉRIE

TG - TERMOGRAVIMÉTRICA

TMP - TAMANHO DA LARGURA MÉDIA DOS POROS

VC - VOLTAMETRIA CÍCLICA

VTP - VOLUME TOTAL DE POROS

W_D - LARGURA TOTAL A MEIA ALTURA PARA AS BANDAS D

W_G - LARGURA TOTAL A MEIA ALTURA PARA AS BANDAS G

LISTA DE AMOSTRAS DESTE TRABALHO

BBC900 - *Biochar* de cana-de-açúcar 900 °C

BAC900 - *Biochar* de acácia-negra 900 °C

BBCISO900 - *Biochar* de cana-de-açúcar atmosfera de Isopropanol 900 °C

BACISO900 - *Biochar* de acácia-negra atmosfera de Isopropanol 900 °C

BBCPTISO900 - *Biochar* de cana-de-açúcar com pré-tratamento e em atmosfera de Isopropanol 900 °C

BACPTISO900 - *Biochar* de acácia-negra com pré-tratamento e em atmosfera de Isopropanol 900 °C

BMBC - Biomassa de cana-de-açúcar

BMAC - Biomassa de acácia-negra

BMBCPT - Biomassa de cana-de-açúcar com pré-tratamento

BMACPT - Biomassa de acácia-negra com pré-tratamento

LISTA DE SÍMBOLOS

™ - Marca registrada

β - Beta

ζ - Zeta

Θ - Theta

λ - Lambda

π - Pi

Ω - Ômega

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	26
2 REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1 BIOMASSAS	29
2.1.1 Bagaço de cana-de-açúcar	31
2.1.2 Casca esgotada de acácia – negra	32
2.2 <i>BIOCHAR</i>	34
2.2.1 Pré-tratamento nas biomassas	41
2.3 GRAFENO	42
2.4 SUPERCAPACITORES	46
2.5 POLIMEROS CONDUTORES	50
2.5.1 Polianilina	51
2.6 JUSTIFICATIVA	55
3 OBJETIVOS	58
3.1.1 Objetivo geral	58
3.1.2 Objetivos específicos	58
4 MATERIAL E MÉTODOS	59
4.1 PRODUÇÃO DO <i>BIOCHAR</i>	59
4.2 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS DE <i>BIOCHAR</i> E SEUS PRECURSORES	62
4.2.1 Rendimento da pirólise	62
4.2.2 Análise Termogravimétrica (TG)	62
4.2.3 Análise Elementar e Teor de Cinzas	62
4.2.4 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	63
4.2.5 Polaridade dos <i>biochars</i>	63
4.2.6 Espectroscopia Raman	63
4.2.7 Difração de Raios X (DRX)	64
4.2.8 Teor de Ca e Si	64
4.2.9 Potencial Zeta (ζ)	65
4.2.10 Área superficial específica (Método BET) e densidade aparente	65
4.2.11 Microscopia Eletrônica	66

4.3 ESFOLIAÇÕES DO <i>BIOCHAR</i> DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA	67
4.4 SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÕES	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS <i>BIOCHARS</i> E DOS SEUS PRECURSORES	70
5.1.1 Rendimento da pirólise	70
5.1.2 Análise Termogravimétrica (TG)	72
5.1.3 Análise Elementar e teor de cinzas	78
5.1.4 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	83
5.1.5 Polaridade dos <i>biochars</i>	90
5.1.6 Espectroscopia Raman	92
5.1.7 Difração de Raios X (DRX)	95
5.1.8 Teor de Ca e Si	105
5.1.9 Potencial Zeta (ζ)	107
5.1.10 Área superficial específica (Método B.E.T.) e densidade aparente	109
5.1.11 Microscopia Eletrônica	112
5.2 ESFOLIAÇÕES E CARACTERIZAÇÕES	123
5.3 SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÕES PARA SUPERCAPACITORES	128
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	155
6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	157
REFERÊNCIAS	158
APÊNDICES	178
APÊNDICE 1	179
APÊNDICE 2	182
APÊNDICE 3	183
APÊNDICE 4	185
APÊNDICE 5	186
APÊNDICE 6	187
APÊNDICE 7	189
ANEXO 1	190
ANEXO 2	191

1 INTRODUÇÃO

Em virtude de sua extensão territorial, o Brasil detém de diversas áreas cultiváveis, além de climas favoráveis – tropical e subtropical – ao desenvolvimento do plantio, que quando associados o tornam um local favorável à agricultura. Conseqüentemente, o país se tornou um grande produtor de resíduos de biomassa, que se origina principalmente das atividades agroindústrias, como os resíduos de madeira, casca de coco e bagaços de frutas (WELFLE, 2017). A maioria dessas biomassas não tem aplicação nas indústrias que os geram, visto que não são adequadas para um aproveitamento *in natura*. Apenas uma pequena parte desses resíduos são usados na geração de energia. Segundo a ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica), o país possui somente 557 termelétricas alimentadas com biomassa que correspondente a 9% da eletricidade consumida (ANEEL 2018). Assim, esses resíduos têm um acúmulo excessivo no ambiente, sendo em áreas das próprias unidades geradoras e em lixões, o que pode se tornar um potencial risco ao meio ambiente e a saúde humana (TRIPATHI *et al.*, 2016). Por exemplo, muitos desses resíduos tornam-se depósitos de retenção da água da chuva, podendo-se transformar em um criadouro do *Aedes aegypti*, o mosquito transmissor da dengue, da febre Chikungunya e do zika vírus. (DOUMER *et al.*, 2016).

Uma alternativa para amenizar tal situação é o reaproveitamento desses materiais em outras cadeias produtivas, a fim de diminuir a quantidade dos resíduos sólidos na natureza (REHRAH *et al.*, 2014). Com os avanços científicos foram desenvolvendo-se novas tecnologias que utilizam a biomassa residual como matéria-prima, como por exemplo, os processos de pirólise. A matéria orgânica (biomassa), quando submetida ao tratamento térmico de pirólise geram três tipos de materiais: o biogás, o bio-óleo e o biocarvão (*biochar*). A partir do tipo de biomassa e das condições de pirólise são obtidas distintas porcentagens de cada uma das três frações.

O *biochar* é o subproduto sólido da pirólise, que apresenta alto teor de carbono. Os átomos de carbono nessa fração se dispõem em duas principais configurações: compostos orgânicos aromático-alifáticos de estruturas complexas amorfas e estruturas similares ao grafeno empilhadas aleatoriamente (LEHMANN e JOSEPH, 2015). Ainda, há presença de heteroátomos como hidrogênio, oxigênio, enxofre, fósforo e alguns metais. Assim, os *biochars* apresentam diferentes

propriedades que são responsáveis pela sua ampla aplicabilidade como, por exemplo, utilizado como agente retentor de água em solos (BATISTA *et al.*, 2018), agente mitigante de emissões de gases estufa (MATOS *et al.*, 2021), processos fotocatalíticos para a degradação de contaminantes orgânicos (GONÇALVES *et al.*, 2020) e tratamento de água (VEIGA *et al.*, 2020).

O *biochar* devido as suas estruturas orgânicas complexas, também é considerado como um sistema de sequestro de carbono, principalmente quando aplicado como condicionante de solo (REZENDE *et al.*, 2011). Como as biomassas vegetais são renováveis e orgânicas, todo o CO₂ que é liberado durante sua degradação é consumido pela planta através da fotossíntese durante o seu ciclo de vida, tornando o balanço de emissões nulo. Assim, a renovação da biomassa ocorre através do ciclo do carbono, não afetando o efeito estufa (REZENDE *et al.*, 2011).

Além disso, visto a expansão acelerada do setor tecnológico por procura de fontes de energia alternativa, surge-se a necessidade de desenvolver sistemas que armazenem energia mais eficientemente e, simultaneamente, sejam mais rentáveis. Com essa premissa, o *biochar* começou a ser aplicado no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, como supercapacitores e sensores eletroquímicos, tornando-se um material em potencial para a substituição dos materiais a base de carbono (grafeno, nanotubos e carbono ativado) (GENOVESE *et al.*, 2015). O emprego do *biochar* em sistemas eletroquímicos é possível devido as suas características de materiais carbonáceos, principalmente a sua estrutura química aromática e porosa, que conferem a este material propriedades que o tornam próximo ao óxido de grafeno, de maneira que podemos classificá-lo como um "grafeno natural" ou "*graphene-like*".

No entanto, como comentado, o *biochar* também possui estruturas amorfas, ligações sp³ e carbono oxigenado. Essas estruturas acabam dificultando a percolação de elétrons, diferentemente do que ocorre no grafeno ou nanotubos (FINGOLO *et al.*, 2020). Consequentemente, tem-se uma limitação do uso do *biochar* onde a condutividade elétrica desempenha um papel importante. Muitos trabalhos na literatura buscam aumentar a condutividade desse material para poder aplicar em sistemas eletroquímicos de alto desempenho. Entretanto, para tornar o *biochar* um material condutor, a maioria dos trabalhos acabam realizando várias etapas de preparação desse material, tratamentos pré e pós pirólise, além de altos gastos com reagentes (FERREIRA *et al.*, 2019; FINGOLO *et al.*, 2020; GENOVESE *et al.*, 2015; PURKAIT *et al.*, 2017). Assim, a maioria desses processos acaba sendo inviáveis

financeiramente em aplicações em largas escalas ou acabam gerando grandes volumes de resíduos durante os tratamentos.

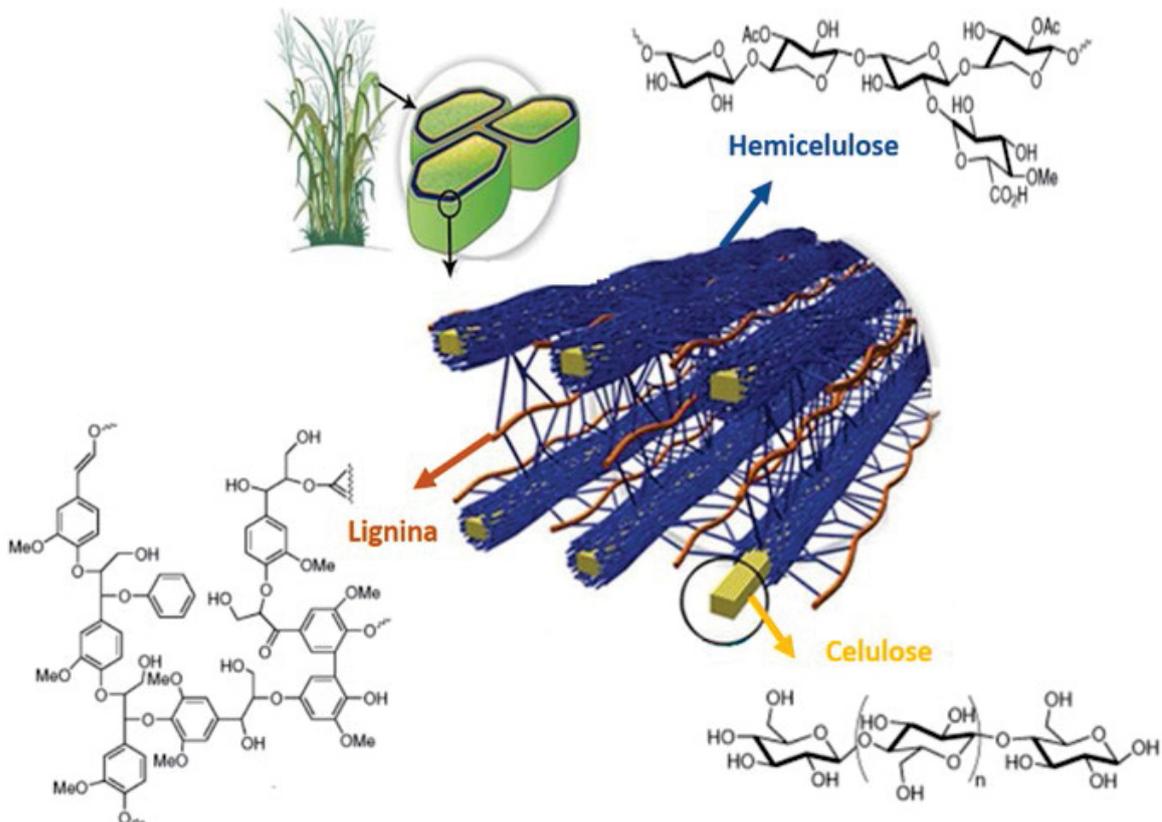
Em virtude dos fatos mencionados, este trabalho tem como propósito o reaproveitamento de biomassas através do processo de pirólise, a fim de sintetizar *biochars* que contenham propriedades desejáveis para sua aplicação em sistemas de armazenamento de energia, como os supercapacitores. Busca-se também um processo com baixo custo de execução e redução de resíduos na produção.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BIOMASSAS

A biomassa se caracteriza como todo tipo de matéria orgânica, seja de origem vegetal ou animal, biodegradável e não fossilizado. As suas principais fontes são os resíduos urbanos (residenciais e comerciais), industriais e agrícolas (SEYE, 2003). A biomassa de origem vegetal, proveniente de resíduos agroindustriais, é composta majoritariamente por celulose ($C_6H_{10}O_5$)_x, hemicelulose ($C_5H_8O_4$)_m e por lignina ($C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}$)_n, como observado na FIGURA 1, além de compostos inorgânicos (cinzas) (COLLARD e BLIN, 2014; YANG *et al.*, 2007). Dependendo das condições climáticas, geográficas e hídricas, as frações dos constituintes dos vegetais são alteradas, pois implicam diretamente nos tipos de biomassa cultivadas (DUSSELIER *et al.*, 2015; MARAFON, 2016).

FIGURA 1 - ESQUEMA DA ESTRUTURA E DOS COMPONENTES ORGÂNICOS MAJORITÁRIOS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.



FONTE: adaptado de BRANDT *et al.* (2013).

A celulose é a base estrutural da parede celular das plantas, consistindo aproximadamente em 40-60% de toda a biomassa, correspondendo ao polissacarídeo de maior abundância na natureza. É formada por glicose organizadas em cadeias lineares, tendo como unidade básica de construção a celobiose, um dímero de glicose unido por ligações glicosídicas β -(1→4), formando assim cadeias longas lineares e de elevada massa molecular (JUNG *et al.*, 2015). Essas cadeias longas são unidas por ligações de hidrogênio e van der Waals, que fazem com que a celulose seja compactada em microfibrilas. As ligações de hidrogênio entre as cadeias são possíveis devido a presença de grupos hidroxila na sua estrutura. Estas fortes ligações conferem a celulose uma estrutura mais rígida e fortemente compactadas (MOSIER *et al.*, 2005). A celulose na biomassa está presente tanto na forma cristalina quanto amorfa. A celulose cristalina está na maior parte da estrutura, enquanto uma pequena porcentagem das cadeias de celulose com baixo nível de organização estrutural, formam a parte amorfa (KUMAR *et al.*, 2009).

A hemicelulose é responsável por 25 a 35 % da composição da biomassa. A principal diferença entre a celulose e hemicelulose, é que na última, sua estrutura possui ramificações com cadeias laterais curtas e constituídas por diferentes açúcares. Estes monossacarídeos incluem as pentoses, as hexoses e os ácidos urônicos (JUNG *et al.*, 2015). A estrutura da hemicelulose pode ser tanto de um homopolímero ou quanto de um heteropolímero, formados por ligações glicosídicas β -(1→4) e, ocasionalmente, ligações glicosídicas β -(1→3) (KUMAR *et al.*, 2009). Em contraste com a celulose, os polímeros presentes nas hemiceluloses são facilmente hidrolisáveis. A hemicelulose é considerada um polissacarídeo amorfo, heterogêneo e ramificado, que interagem com a celulose, intercalada nas microfibrilas, dando estabilidade e flexibilidade à estrutura da biomassa (MOSIER *et al.*, 2005).

A lignina corresponde em torno de 10 – 25% da biomassa e não apresenta uma estrutura exata. Sua estrutura é considerada complexa, amorfa, de alto peso molecular e apresenta grupamentos aromáticos (JUNG *et al.*, 2015). Os principais monômeros formadores da lignina são três álcoois: p-hidroxifenila, guaiacila e siringila (KUMAR *et al.*, 2009). Essas unidades são unidas por ligações carbônicas e ligações éter, constituída pela repetição desses álcoois, mantendo os grupos oxigenados superficiais, como álcoois, carbonilas e ácidos carboxílicos. Devido a sua estrutura mais rígida, ela é responsável pelo suporte estrutural, pela resistência mecânica dos vegetais, impermeabilidade e na proteção dos tecidos contra o ataque de pragas e

doenças. Em geral, as plantas herbáceas, como as gramíneas, têm os menores teores de lignina, enquanto as madeiras têm os maiores teores (KUMAR *et al.*, 2009). Também temos diferentes estruturas das plantas devido as quantidades de grupos metoxil presentes nessas cadeias, dependendo de quanto de cada um dos três álcoois foi incorporado nas macromoléculas de lignina, tendo assim a madeira macia, a madeira dura ou mesmo as gramíneas (XU *et al.*, 2014).

O Brasil se tornou um grande produtor desses resíduos lignocelulósicos, gerando cerca de 330 milhões de toneladas métricas de biomassa por ano (FELFLI *et al.*, 2011). Projeta-se para 2030 um crescimento para 1402 milhões de toneladas (MORAES *et al.*, 2017). Tais resíduos, geralmente não possuem um descarte adequado e o seu acúmulo excessivo torna-se um potencial risco ao meio ambiente. Logo, o reaproveitamento da biomassa remanescente dos processos da agroindústria pode evitar a acumulação dos resíduos, contribuindo para o controle da poluição, proporcionando melhores condições de saúde pública e diminuindo o impacto econômico na construção de novos aterros.

Outro ponto relevante no reaproveitamento das biomassas é o sétimo princípio da química verde, que traz a necessidade de utilizar-se de fontes renováveis de matéria-prima (biomassa), sempre que possível (GOMES *et al.*, 2018; LENARDÃO *et al.*, 2003). Desse modo, uma alternativa é a reutilização desses materiais em outras cadeias produtivas, a fim de diminuir a quantidade dos resíduos na natureza. Com os avanços científicos desenvolveram-se novas tecnologias que usam como matéria-prima a biomassa residual, como o processo de pirólise.

Assim, neste estudo será empregado duas fontes de biomassas que são altamente utilizadas nas agroindústrias no Brasil e que têm potencial poluidor: a cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) e acácia-negra (*Acacia mearnsii de Wildemann*).

2.1.1 Bagaço de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma espécie de gramíneas perene, do gênero *Saccharum* e pertencente à família Poaceae. O Brasil é considerado o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo e segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) foram produzidos no país 655 milhões de toneladas desta cultura na safra 2020/21 (CONAB 2021). A cana-de-açúcar é altamente utilizada nas indústrias sucroalcooleira,

sendo que no Brasil a produção de etanol na safra 2020/21 foi de aproximadamente 29,7 bilhões de litros de etanol e 41,2 milhões toneladas de açúcar (CONAB 2021).

Após o processo de extração da sacarose, resta o bagaço como um dos principais resíduos. Segundo a Agência Embrapa de Informação Tecnológica a cada tonelada de cana processada, 280 kg de bagaço são gerados (ALCARDE, n.d.). No mundo, só na produção de etanol, é produzido entorno de 164 milhões de toneladas de bagaço por ano (GONÇALVES *et al.*, 2016). Devido as grandes quantidades de resíduos produzidos, são necessários descartá-los corretamente, pois podem gerar severos impactos ambientais.

O bagaço de cana tem sido reaproveitado principalmente para a produção de energia térmica (caldeiras), cogeração de energia, geração de etanol de segunda geração (2G), alimentação para o gado, preparação de pellets combustíveis e na produção de celulose (FINGOLO *et al.*, 2020). Entretanto, nem todo bagaço de cana é reaproveitado, existindo ainda um excedente que podem causar sérios problemas ambientais e/ou até mesmo problemas de estocagem desses resíduos, devido ao seu grande montante (CANILHA *et al.* 2007).

O bagaço de cana é fisicamente constituído por quatro frações: 45% de material fibroso, 49-51% de água, 2-3% de sólidos não solúveis e 2-3% de sólidos solúveis e extrativos (BATISTA, 2018; ALCARDE, n.d.). A sua composição química depende da interação de vários fatores, como a variedade da planta, o solo, o clima e a localização geográfica dos locais do cultivo. Basicamente, o bagaço é composto por 45% de celulose, 26% de lignina, 27% de hemicelulose e outros componentes de baixo peso molecular (CANILHA *et al.*, 2007).

Utilizando da sua composição, vários estudos têm sido realizados com o intuito de criar valor agregado para esse resíduo. Como por exemplo, a conversão térmica do bagaço em *biochars*, para diversas aplicações: suporte para fotocatalisadores (GONÇALVES *et al.*, 2020), retenção de água em solos (BATISTA *et al.*, 2018) e no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos (FINGOLO *et al.*, 2020).

2.1.2 Casca esgotada de acácia–negra

A acácia – negra é uma planta de origem australiana, da família *Fabacea* e à subfamília *Mimosoideae*, sendo assim considerado uma espécie de leguminosa.

Popularmente é conhecida como acácia-negra por possuir folhagem de cor verde escura quando adulta. Atualmente, o Brasil é o maior produtor do mundo, com 170 mil hectares plantados (TEODORO, 2020). No país, é a quarta espécie mais cultivada dentre as florestais para fins comerciais, tendo o seu maior cultivo no estado do Rio Grande do Sul.

A madeira da acácia-negra é utilizada na produção de celulose, madeira aglomerada e energia. No país vem sendo plantada, principalmente, com a finalidade de extração de taninos, visto que sua casca é constituída de 30% - 40% desse material (MATOS, 2018). De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) a produção de casca de acácia-negra no Brasil é de aproximadamente 62.946 toneladas (IBGE, 2015) e juntamente com a África do Sul, produzem 89% do tanino mundial (COSMO *et al.*, 2020). Os taninos são compostos polifenólicos hidrossolúveis, coloração marrom clara e uma viscosidade baixa, sendo considerado superior aos taninos naturais provenientes de outras espécies, por isso o seu grande interesse industrial (MATOS, 2018). Os taninos provenientes da casca de acácia-negra são utilizados em larga escala como matéria-prima na produção de fármacos, no curtimento do couro, corante, anticorrosivo, sanitizantes, na clarificação de cervejas e vinhos, entre outros (SUYENAGA *al.*, 2015; VIEIRA *et al.*, 2014).

A extração dos taninos em escala comercial ocorre por meio do processo de extração líquido - sólido, onde um ou mais componentes da fase sólida é separada por meio de um solvente apropriado. Podemos citar alguns métodos que são utilizados nessas extrações: fluido supercrítico, ultrassom, micro-ondas e água quente em autoclaves (HOYOS-MARTÍNEZ *et al.*, 2019). Após a extração, resta-se a casca esgotada de acácia-negra, considerado um rejeito industrial com pouco valor agregado. Esses resíduos geralmente são destinados à compostagem para a produção de fertilizante orgânico, para a produção de energia elétrica usada na própria fábrica (combustão) ou dispostos em aterros (LINHARES *et al.*, 2016). Esse último, acaba gerando grandes custos para as indústrias.

Dessa forma, busca-se destinos alternativos que visem uma melhor utilização desses resíduos, além de que nem todo o montante gerado é utilizado, o que se pode tornar um problema ambiental. Assim, através da pirólise, pode-se gerar o *biochar* como alternativa para uma destinação apropriada desses resíduos, com maior valor agregado, além de diminuir os grandes volumes de rejeitos nos aterros.

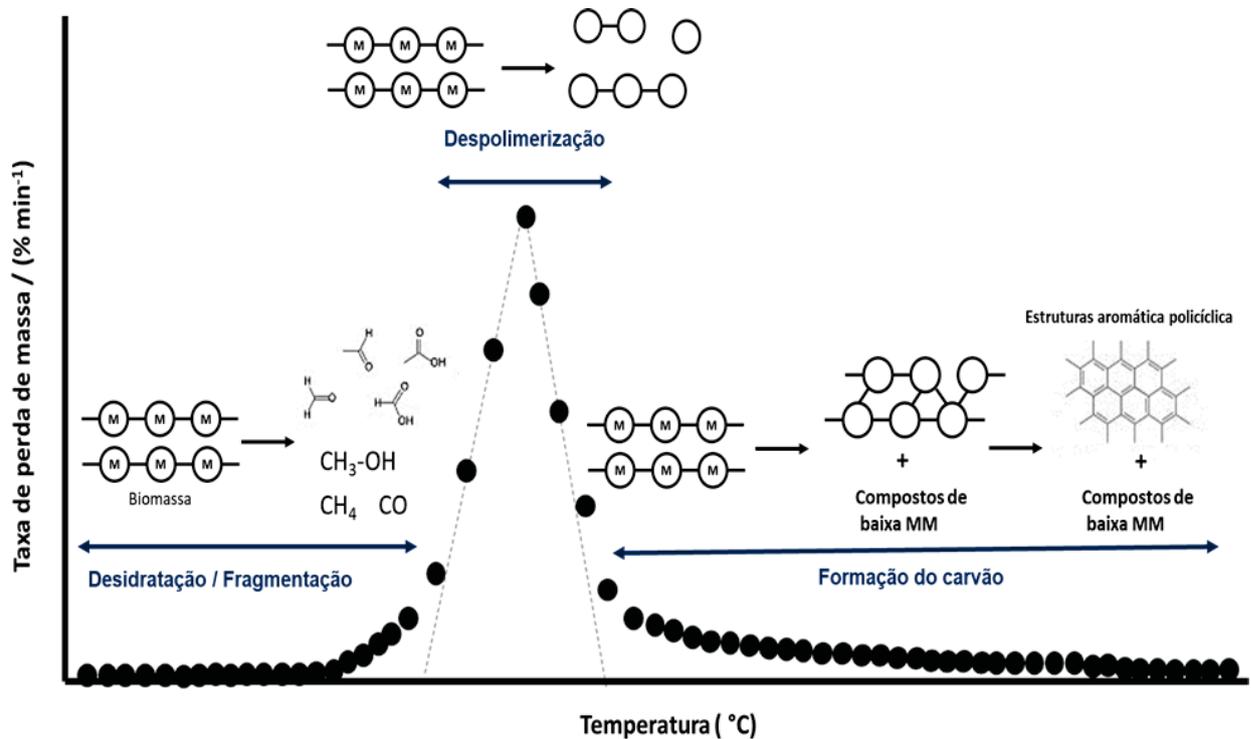
2.2 BIOCHAR

O *biochar* ou biocarvão, é um material sólido de coloração escura, subproduto da pirólise (ou carbonização) da biomassa em atmosfera limitada ou isenta de oxigênio, considerado como material rico em carbono. O *biochar* é considerado um material sustentável, visto que pode ser produzido a partir de materiais considerados como rejeitos, alguns potencialmente poluidores (BRIDGWATER, 2003). Seu forte uso ainda está na remediação de solos *in situ* e como condicionador orgânico para melhorar a fertilidade dos solos (ZIELIŃSKA *et al.*, 2015).

A pirólise é capaz de transformar os mais variados e heterogêneos tipos de biomassa em *biochar*, bio-óleo (fração líquida) e biogás (fração gasosa) (KOOKANA *et al.*, 2011). Durante o aquecimento da biomassa lignocelulósica, diferentes ligações químicas dos polímeros constituintes são quebradas, ocorrendo a liberação de compostos voláteis e reações de rearranjo dentro da matriz (COLLARD e BLIN, 2014). Essas reações são classificadas como mecanismos primários e podem ser divididas em três etapas diferentes: desidratação/fragmentação; despolimerização e formação do carvão, como exemplificado na FIGURA 2.

A primeira delas, a desidratação/fragmentação, ocorre a saída de moléculas de água e ruptura de ligações covalentes nos polímeros formadores da biomassa, resultando na liberação de gases com diferentes compostos orgânicos e de cadeia pequena (biogás). Na etapa de despolimerização, ocorre a quebra das ligações entre as unidades monoméricas dos polímeros. Assim, diminui-se o grau de polimerização das cadeias, até que as moléculas produzidas se tornem compostos voláteis (biogás) ou mesmo na fração líquida (bio-óleo), na forma de monômeros, dímeros ou trímeros (JACOBSON *et al.*, 2013). Como observado na FIGURA 2, é a etapa com a maior perda de massa. Na última etapa, formação do carvão ou carbonização, consiste no desenvolvimento do resíduo sólido. Essa etapa do processo geralmente ocorre as reações de rearranjo intra e intermolecular, resultando num sólido com maior grau de reticulação, estabilidade térmica e uma estrutura policíclica aromática. As principais fases dessa etapa são a formação de anéis benzênicos e a combinação desses anéis, formando uma estrutura policíclica. Essas reações de rearranjo são geralmente acompanhadas pela liberação de água ou de gases não condensáveis, formado por compostos de baixa massa molecular (COLLARD e BLIN, 2014; EDLER, 2018; LIMA, 2020).

FIGURA 2 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E VIAS ENVOLVIDAS NOS MECANISMOS PRIMÁRIOS DAS PRINCIPAIS ETAPAS DE CONVERSÃO DOS CONSTITUINTES DA BIOMASSA



FONTE: Adaptada de Collard e Blin, (2014) e Lima (2020).

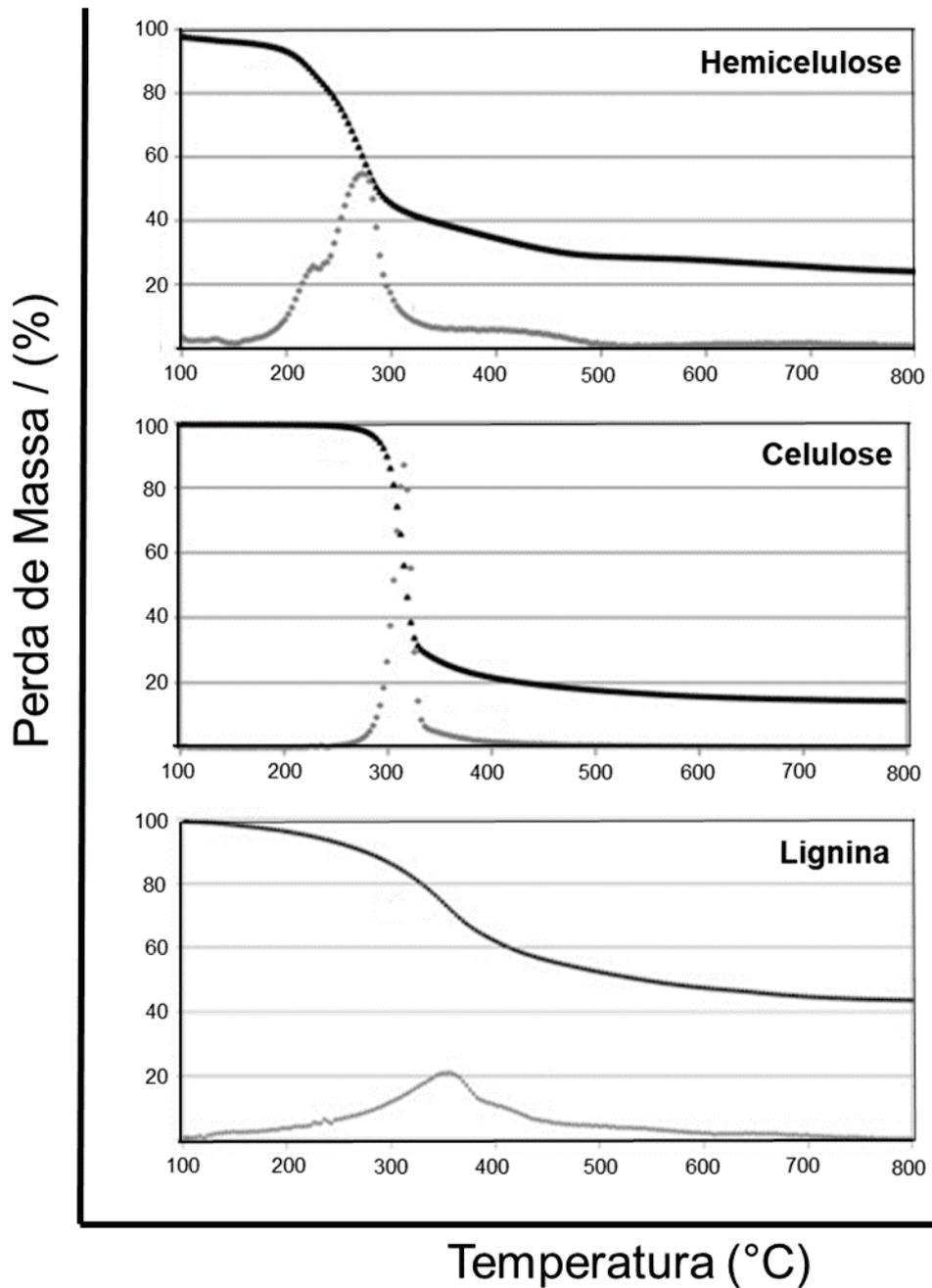
LEGENDA: M: monômero; MM: massa molecular.

Após a formação do sólido, alguns compostos voláteis instáveis podem sofrer conversões adicionais, sendo denominadas de mecanismos secundários (recombinação e craqueamento) (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010). Nas reações secundárias são produzidos compostos de cadeia pequena, CO e CO₂. Quando em temperaturas superiores a 500° C, o sólido obtido através da decomposição dos diferentes constituintes (lignina, hemicelulose e celulose) apresentam uma estrutura semelhante, que evolui para uma forma mais poliaromática condensada devido a liberação de gases como o CH₄, CO e H₂ (COLLARD e BLIN, 2014; SHARMA *et al.*, 2015)

Essa conversão da biomassa em *biochar* pelo tratamento térmico, pode ser descrita como a superposição de mecanismos primários e secundários, não havendo uma fronteira nítida de separação entre estes processos (LIMA, 2020). Ocorre um predomínio de cada um deles conforme a faixa de temperatura. Também, essas reações de mecanismos primários e secundários foram propostas a partir do estudo individual de cada polímero constituinte da biomassa (COLLARD e BLIN, 2014), como observado na FIGURA 3. Assim, quando utilizada a biomassa *in natura* na pirólise, as

interações entre seus constituintes podem causar alterações na ordem e na extensão desses mecanismos.

FIGURA 3 - TÍPICAS CURVAS DE ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DA BIOMASSA: HEMICELULOSE, CELULOSE E LIGNINA ($2\text{ }^{\circ}\text{C MIN}^{-1}$)

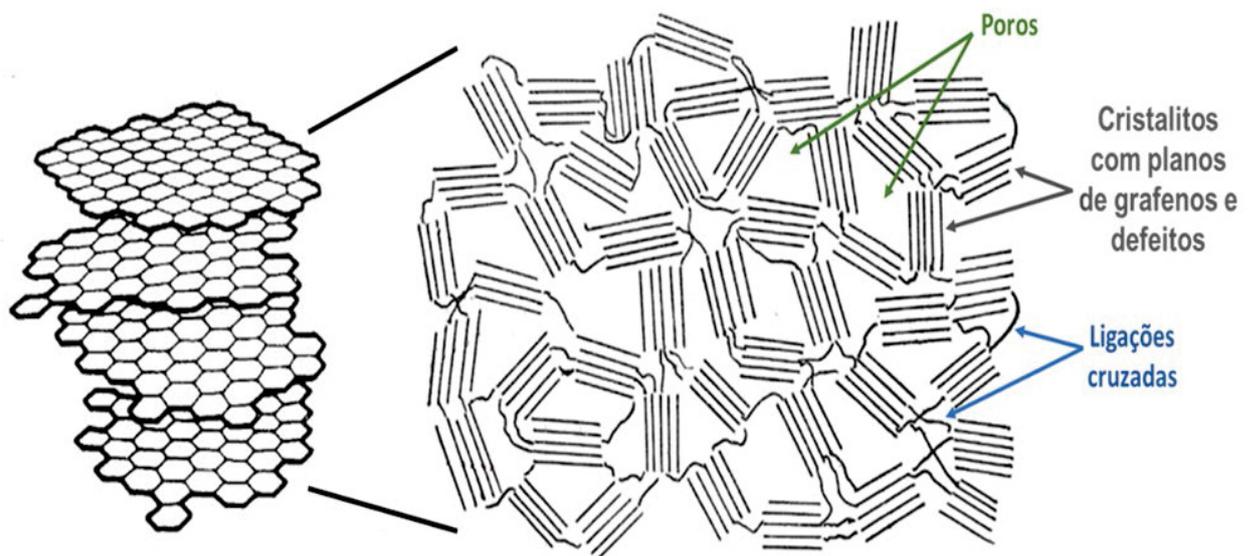


FONTE: Adaptada de Collard e Blin, (2014)

Deste modo, os *biochars* formados pela conversão térmica das biomassas lignocelulósicas, são compostos por estruturas complexas de matriz orgânica aromática -alifática, com caráter amorfo e compostos minerais (cálcio, magnésio,

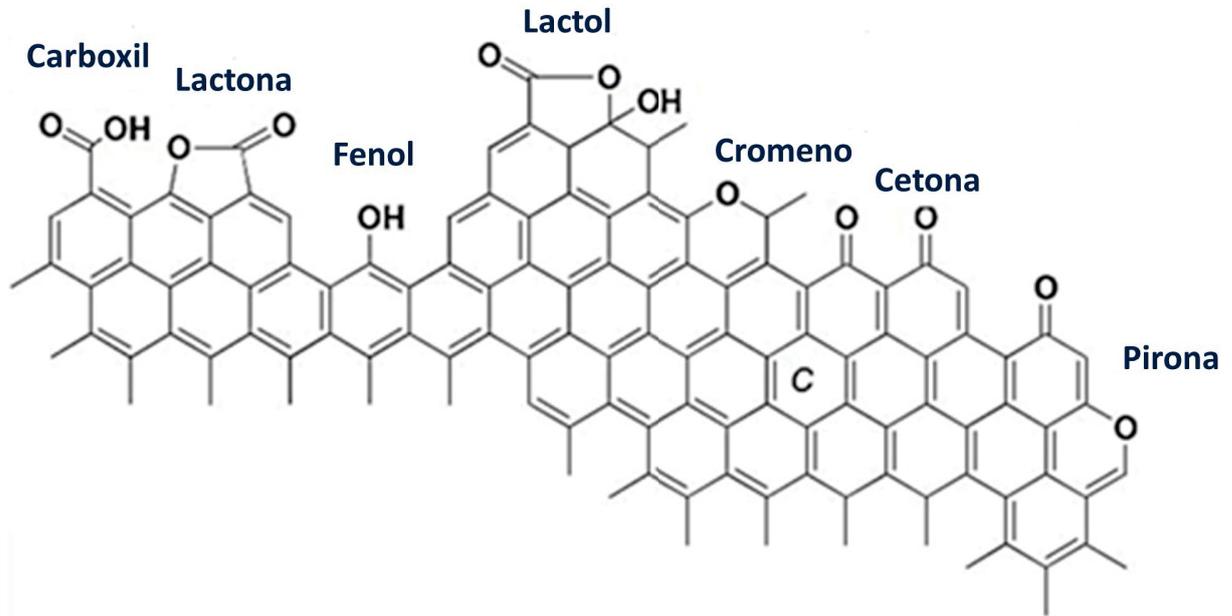
potássio) (TOMCZYK *et al.*, 2020). Outra estrutura formada nos *biochars* ($> 500^{\circ} \text{C}$) são os cristallitos turboestráticos ou também conhecidos como grafite turboestrático. São considerados como estruturas predominantemente carbônicas, dispostas sob a forma de folhas altamente condensadas e desorganizadas espacialmente, apresentando uma estrutura grafitica, como observado na FIGURA 4 (BOURKE *et al.*, 2007; NGUYEN *et al.*, 2010). Também na estrutura dos anéis aromáticos dos *biochars* são encontrados heteroátomos, como o oxigênio, o nitrogênio, o fósforo e o enxofre (BOURKE *et al.*, 2007). A presença desses átomos têm grandes contribuições na reatividade da superfície do *biochar*. Assim, esses materiais carbonáceos podem apresentar uma superfície altamente funcionalizada com um amplo espectro de grupos funcionais, principalmente grupos oxigenados, como observado na FIGURA 5. As superfícies também podem conter grupos funcionais em menores concentrações, como aminos, fosfatos, sulfurosos, dentre outros.

FIGURA 4 - ESTRUTURA DOS CRISTALITOS TURBOESTRÁTICOS



FONTE: adaptado de Franklin (1951).

FIGURA 5 - GRUPOS FUNCIONAIS OXIGENADOS QUE PODEM ESTAR PRESENTES NA SUPERFÍCIE DO *BIOCHAR*.



FONTE: Adaptado de MONTES-MORÁN *et al.*(2004).

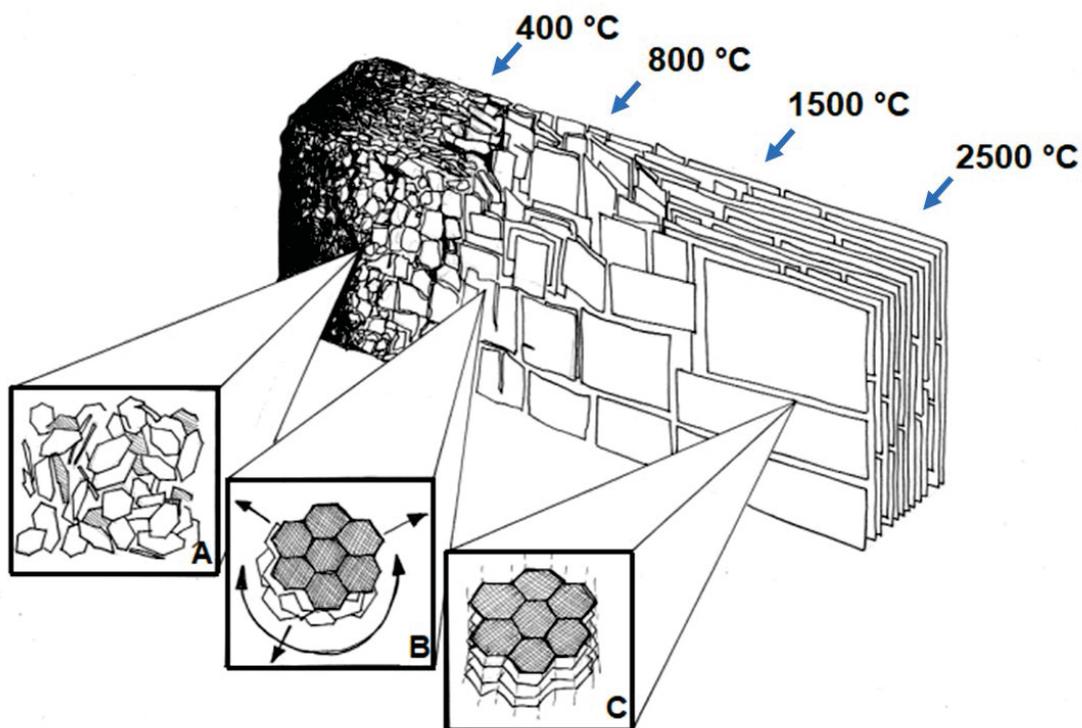
De um modo geral, as estruturas presentes no *biochar* são dependentes de diversas variáveis: tipo de biomassa utilizada; as temperaturas juntamente com os tempos de pirólise e as velocidades de aquecimento; as pressões parciais durante a carbonização; o recipiente de reação; os pré-tratamentos (como secagem, ácidos e bases); as condições da atmosfera com as entradas de gases auxiliares (inerte ou oxidante); os pós-tratamentos (por exemplo, a trituração, esfoliação e a ativação com ácido) e os manuseios. Assim, as características finais dos produtos dependem das variações desses diversos parâmetros ou a junção deles (CHEN *et al.*, 2011; LEHMANN e JOSEPH, 2015).

A temperatura influencia no grau de cristalinidade do produto, sendo que em altas temperaturas de pirólise ($> 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) são produzidos os *biochars* com maiores áreas superficiais (ASE) ($> 400\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) em relação aos formados em temperaturas inferiores (KEILUWEIT *et al.*, 2010; TANG *et al.*, 2013). Com o aumento da temperatura de pirólise, principalmente acima de 600°C , são liberadas espécies voláteis periféricas, tornando a estrutura mais condensada, como observado na FIGURA 6, devido à desidratação e desoxigenação do material (BOURKE *et al.*, 2007). Ou seja, as folhas poliaromáticas, compostas por unidades aromáticas básicas, empilham-se parcialmente umas sobre as outras, tornando-se mais ordenadas,

formando estruturas tridimensionais, os cristalitos turboestráticos (NGUYEN *et al.*, 2010). Conseqüentemente, o produto sólido da pirólise se torna mais recalcitrante (EVANGELOU *et al.*, 2015; KOOKANA, 2010). Quando formado em temperaturas mais baixas (< 550 °C), as estruturas de carbono geradas são predominantemente de carbono alifático, com uma estrutura altamente desordenada, menos condensadas e amorfas. As superfícies dos *biochars* nessas condições apresentam maiores concentrações de grupos orgânicos ácidos do que comparado aos produzidos em altas temperaturas (KEILUWEIT *et al.*, 2010).

Na produção de *biochar* também podem ser utilizados dois tipos de pirólise: rápida ou lenta. A pirólise rápida são curtos período de permanência (entre 5 e 10 segundos). Já a pirólise lenta é realizada durante longo período de reação (mínimo 30 minutos). Na pirólise lenta favorece o rendimento do *biochar* que chega 15 a 35 % do carbono da biomassa original. Entretanto, o rendimento do *biochar* diminui com o aumento da temperatura e as relações entre os rendimentos e temperaturas são alteradas com diferentes biomassas (BATISTA, 2018).

FIGURA 6 - ESTRUTURAS DO *BIOCHAR* EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE: (A) AUMENTO DA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS AROMÁTICAS; (B) AUMENTO GRADUAL DE LAMELAS DE ESTRUTURAS AROMÁTICAS CONJUGADAS; CRISTALITO TURBOESTRÁTICO (C) A ESTRUTURAS DE GRAFITE COM LAMELAS ORDENADAS ESPACIALMENTE



FONTE: adaptado de LEHMANN e JOSEPH (2015).

Já na pirólise rápida há o favorecimento da produção de biogás e bio-óleo (RINGER *et al.*, 2006; WRIGHT *et al.*, 2008). As variações de tempo de permanência do *biochar* na pirólise podem resultar na formação de um material com ampla faixa de pH, variando de levemente ácido até alcalino (CHAN e XU, 2009). A taxa de aquecimento é outro parâmetro que influencia no processo de pirólise e nas características dos *biochars* produzidos. Quando as taxas de aquecimento são menores que $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ocorre à quebra de ligações químicas mais fracas, favorecendo as reações de rearranjo e diminuindo a formação de compostos voláteis (BATISTA, 2018). Entretanto, quanto mais lenta a taxa de aquecimento, mais demorado torna-se o processo e maiores gastos de energia. Já nas taxas de aquecimento superiores a $100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ocorre a liberação de muitos compostos voláteis (SIEBENEICHLER *et al.*, 2017).

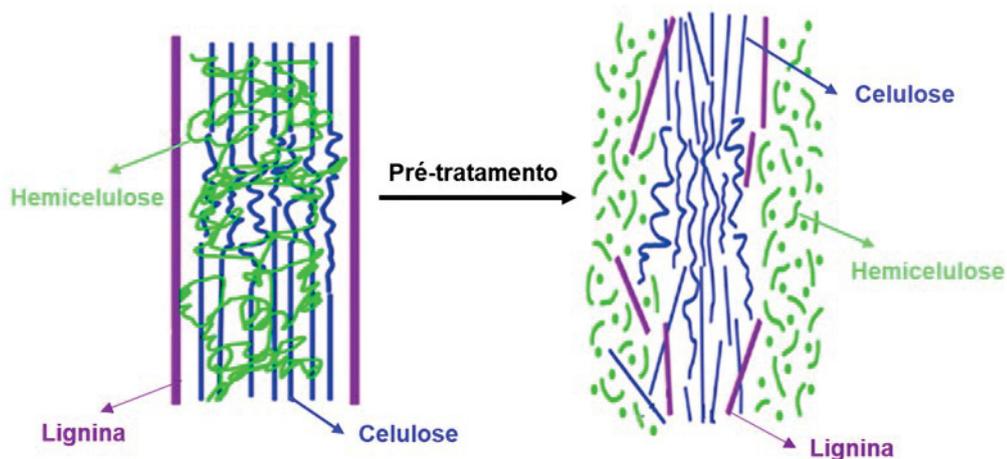
Outro ponto importante que também podem alterar as características dos *biochars* é a atmosfera de pirólise. Alguns autores como Lima (2020), Veiga *et al.* (2020) e Matos *et al.* (2021) apenas utilizam uma atmosfera reduzida de oxigênio para a formação do *biochar*. Entretanto, alguns trabalhos descrevem a utilização de gases ou vapores para diminuir a entrada de oxigênio ou até mesmo para alterar a estrutura do *biochar* obtido. Por exemplo, têm-se a utilização de argônio (GAO *et al.*, 2020; PURKAIT *et al.*, 2017), de nitrogênio (CASTRO-GUTIÉRREZ *et al.*, 2021; GENOVESE *et al.*, 2015) ou de dióxido de carbono (KIM *et al.*, 2019; MARX *et al.*, 2014). Recentemente, foi utilizado vapores de isopropanol durante o recozimento do biochar (segunda pirólise), como agente redutor para diminuir os grupamentos oxigenados e aumentar o grau de grafitação do *biochar* (FERREIRA *et al.*, 2019; FINGOLO *et al.*, 2020).

O tipo de biomassa utilizada como fonte de matéria-prima para a produção também influencia nas propriedades químicas e físicas dos *biochars*, como na quantidade dos minerais, carbono orgânico total, área superficial específica (ASE) e a porosidade, mesmo utilizando as mesmas condições de pirólises (WANG *et al.*, 2021). Outros fatores como o tipo de solo em que as biomassas foram cultivadas, as condições climáticas, safra e o tempo de colheita podem interferir na qualidade da matéria-prima para a pirólise. Portanto, a matéria-prima juntamente com as condições de pirólise são fatores importantes nas propriedades dos *biochars* resultantes.

2.2.1 Pré-tratamento nas biomassas

As biomassas também podem sofrer pré-tratamentos que podem influenciar nas características obtidas dos *biochars*. Os efeitos benéficos do pré-tratamento de materiais lignocelulósicos são reconhecidos há muito tempo, principalmente quando utilizados esses materiais para produção de energia. A degradação das biomassas lignocelulósicas acaba sendo difícil, principalmente devido a recalcitrância natural da sua estrutura. Assim, os principais objetivos do pré-tratamento são: rompimentos das estruturas da lignina e da hemicelulose, reduzir a cristalinidade da celulose e/ou aumentar a porosidade dos materiais lignocelulósicos. Na FIGURA 7, podemos observar uma esquematização da atuação do pré-tratamento nas biomassas lignocelulósicas (KUMAR *et al.*, 2009).

FIGURA 7 - ESQUEMA DO PAPEL DO PRÉ-TRATAMENTO NA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA



FONTE: adaptado de Kumar *et al.* (2009)

Diversos são os pré-tratamentos, e estes podem ser divididos em diferentes categorias como: físicos (ex: moagem e trituração), físico-químicos (ex: vapor e oxidação úmida), químicos (ex: ácido, bases, agentes oxidantes e solventes orgânicos), biológicos, elétricos ou combinações entre eles (PUTRO *et al.*, 2016). Conforme o tratamento realizado na biomassa lignocelulósica têm-se efeitos diferentes na composição química e na estrutura dos seus componentes (MOSIER *et al.*, 2005). Dentre os métodos químicos, temos a utilização de ácidos diluídos, que tem como proposta o aumento da área superficial, perturbação na estrutura da fração

amorfa (hidrolisar preferencialmente a hemicelulose e a lignina) e o enriquecimento do precursor em celulose cristalina (GENOVESE *et al.*, 2015; MOSIER *et al.*, 2005). As biomassas também são constituídas por elementos inorgânicos (K, Ca, Na, Si, P, Mg), os quais podem ser oxidados durante o pré-tratamento ácido, como o HNO₃, e removidas sob a forma de espécies solúveis (LIMA, 2020; SHARMA *et al.*, 2015). A presença desses elementos inorgânicos podem afetar algumas propriedades físico-químicas dos *biochars*, como por exemplo, a condutividade elétrica (FERREIRA *et al.*, 2019).

Devido à complexidade da estrutura das biomassas lignocelulósicas e da infinidade de possíveis interações (reações paralelas), não se tem uma definição exata das reações e dos produtos gerados durante o pré-tratamento. A hemicelulose, por exemplo, pode ser facilmente hidrolisada por ácidos diluídos devido ao seu baixo grau de polimerização, fragmentando-a em cadeias menores (GENOVESE *et al.*, 2015). Já a celulose é necessária condições muito mais extremas para ocorrer a sua hidrólise (KUMAR *et al.*, 2009). Assim, o pré-tratamento pode trazer diversos benefícios quando usado, mas é considerado um custo adicional ao processo. Portanto, é preciso usá-lo com cautela e buscar a maior eficiência para a diminuir custos e resíduos produzidos durante a etapa de preparo.

Diante do exposto, a produção de *biochar* utilizando a biomassa lignocelulósica residual pode fazer parte da política de gestão de resíduos sólidos, desde que sua produção também seja sustentável. O *biochar* pode ser usado com uma forma de minimizar a poluição ambiental de algumas biomassas e maximizar a utilização de recursos naturais. Devido à estrutura desse material carbonáceo ser dinâmica e possuir alta concentração de carbono, as aplicações em grande escala estão se tornando promissoras, principalmente na área tecnológica e ambiental. Em trabalhos mais recentes, devido à presença de grafenos e cristalitos turboestráticos nas estruturas dos *biochars*, esses podem ser aplicados na confecção de dispositivos eletrônicos, por exemplo, como sensores e supercapacitores (FINGOLO *et al.*, 2020; GENOVESE *et al.*, 2015; GEVAERD *et al.*, 2016; JIANG *et al.*, 2013).

2.3 GRAFENO

O grafeno é formado por hexágonos de átomos de carbono híbridos (sp²) com ligações de caráter predominantemente covalente com estrutura bidimensional. A

hibridização sp^2 ocorre no orbitais 2s, 2px e 2py no C e se misturam formando três ligações covalentes no plano (SOLDANO *et al.*, 2010). O grafeno é um alótropo sintético do carbono proveniente de um de seus alótropos naturais, a grafite (BALUCH *et al.*, 2008). Algumas das propriedades desse material que mais se destacam são: a sua espessura; sua resistência que chega a ser cerca de 200 vezes mais resistente que o aço; sua flexibilidade; sua força elástica e sua condutividade elétrica (NOVOSELOV *et al.*, 2007; ALLEN *et al.*, 2010; CHOI *et al.*, 2010; HU *et al.*, 2012; LEE *et al.*, 2017).

Devido as suas propriedades, o grafeno está frequentemente nos temas das pesquisas, possuindo ampla aplicabilidade em variadas áreas como na nanoquímica, na nanoengenharia e na nanobiologia. Na área ambiental o grafeno também tem grande destaque nas novas pesquisas, como adsorvente para remoção de íons de metais pesados (PAN *et al.*, 2020), nas reações fotocatalíticas (PAN *et al.*, 2020) e na remediação ambiental (WU *et al.*, 2020). O grafeno também pode ser utilizado no armazenamento de energia, como em supercapacitores (KORKMAZ e KARIPER, 2020).

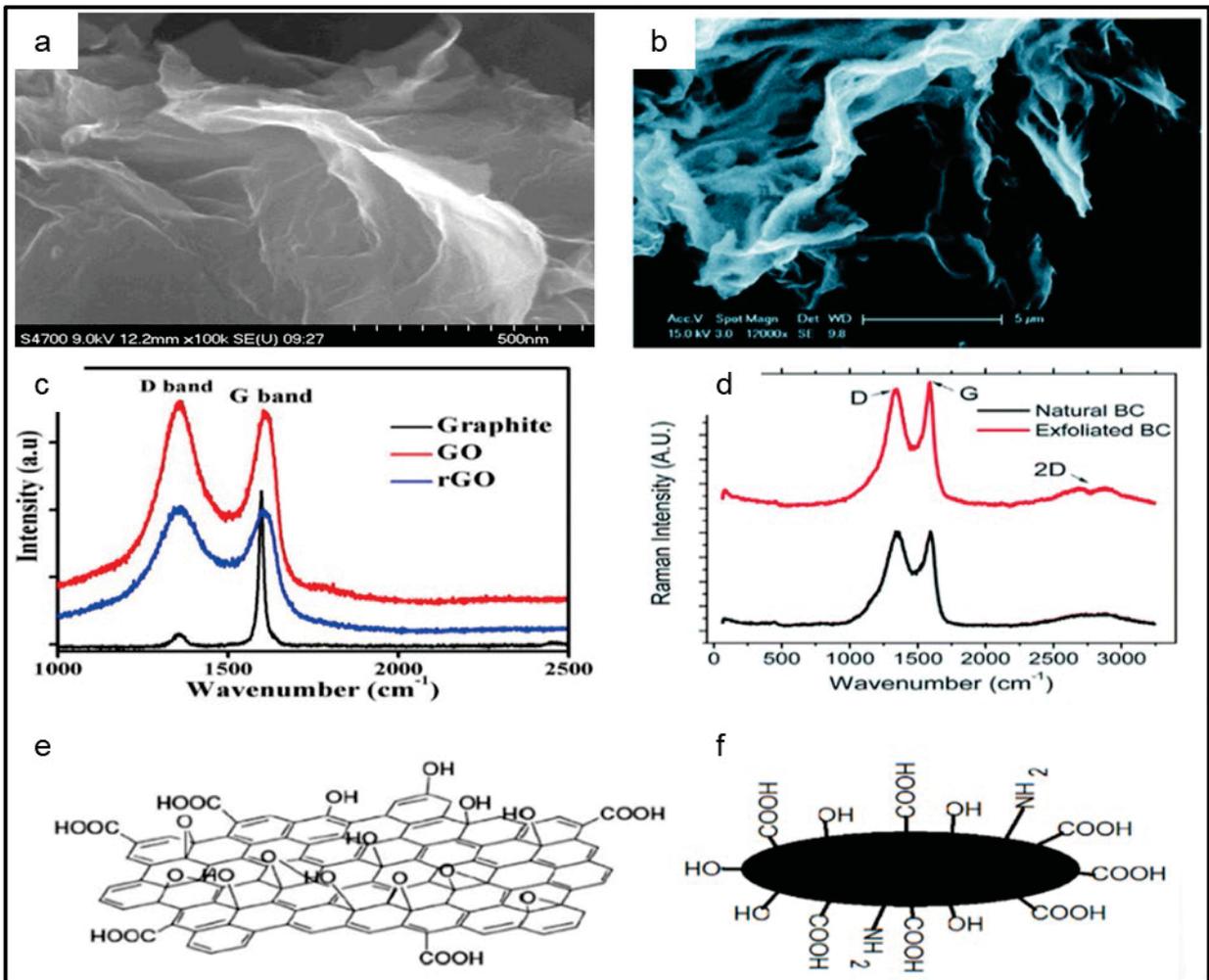
Em relação a síntese desse material carbonáceo, destaca-se a esfoliação das folhas de grafite por oxidação, nas quais são utilizados reagentes químicos como HNO_3 , $KMnO_4$ e H_2O_2 . Entretanto, o produto resultante geralmente contém diversos grupos funcionais (ex = -OH, COOH), sendo nomeado como óxido de grafeno. A síntese de grafeno e dos seus óxidos também é possível a partir do corte de nanotubos de carbono ou através da deposição química em fase vapor sobre metais ou superfícies de silício (JIAO *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2017; TERRONES *et al.*, 2010). Várias empresas pelo mundo já utilizam o grafeno e/ou seus óxidos nos seus produtos, como a *Graphene Services* (Singapura), *Log9Materials* (Índia), *NanoXplore* (Canadá) e *Aion* (Group GAC – China). Mesmo com diversas metodologias de síntese e pesquisas, ainda se tem muitos desafios para tornar a produção do material comercialmente viável e/ou baratear os custos e poderem ser produzidos em larga escala (WU *et al.*, 2020).

Um possível método de síntese para obtenção de estruturas de grafeno e seus compostos seria através da produção de *biochars*. As características do *biochar*, confere a este material propriedades similares ao óxido de grafeno, tanto estruturais quanto morfológicas, de maneira que podemos classificar o *biochar* como um "*grafeno natural*" ou "*graphene-like*". A FIGURA 8 apresenta comparações morfológicas e estruturais entre o óxido de grafeno (PERUMBILAVIL *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2012) e

biochar esfoliado (GENOVESE *et al.*, 2015) retiradas da literatura. Na FIGURA 8A-B são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o óxido de grafeno e *biochar* esfoliado, respectivamente. A partir das quais foi observado a similaridade na morfologia entre os materiais, mostrando que o *biochar* esfoliado apresenta uma estrutura do tipo nanofolhas (GENOVESE *et al.*, 2015), tal como o óxido de grafeno (NANOCS -GRAPHENE, n.d.). Na FIGURA 8C-D, mostra os espectros Raman obtidos para os óxidos de grafeno (PERUMBILAVIL *et al.*, 2015) e o *biochar* esfoliado e natural (GENOVESE *et al.*, 2015) respectivamente, a partir dos quais foi observado a presença das bandas D (1350 cm^{-1}), G (1575 cm^{-1}) e 2D ($\sim 2750\text{ cm}^{-1}$). A banda G corresponde as transições vibracionais permitidas para cristais de grafite, atribuídas às vibrações das ligações C=C sp^2 em cadeias alifáticas e anéis aromáticos, enquanto a banda D é associada a desordem ou defeitos estruturais na ligação sp^2 dos materiais carbonáceos. Bem como, a presença da banda 2D no espectro é característica das estruturas de grafeno, refletindo a transformação do carbono amorfo em grafítico (FERRARI e ROBERTSON, 2000). Na FIGURA 8E-F são sugeridas as estruturas do óxido de grafeno (BOSE *et al.*, 2011; CAMARGOS *et al.*, 2017) e as estruturas internas carbônicas e os grupos funcionais periféricos do *biochar* (REZENDE *et al.*, 2011) respectivamente, indicando a presença dos mesmos grupos funcionais em ambos os materiais. Assim, podemos observar semelhanças entre o óxido de grafeno e o *biochar*, sugerindo ser um material em potencial na substituição do grafeno, de maneira que consideramos o *biochar* como um "*grafeno natural*" ou "*graphene-like*" obtido a partir do tratamento pirolítico de biomassa.

Outro ponto importante, é essa presença de grupamentos funcionais na superfície desses materiais carbonáceos (FIGURA 8E-F), que favorece a interação com diferentes materiais para a formação de compósitos como, por exemplo, a adsorção de monômeros de polímeros condutores, que podem ser utilizados para fins eletroquímicos. Assim, o *biochar* pode ser usado na modificação de eletrodo, de modo similar ao que acontece com óxido de grafeno e polímeros condutores, como já relatado na literatura (ALMEIDA e FERREIRA, 2020; VARGAS *et al.*, 2017; CHEE *et al.*, 2016; BOSE *et al.*, 2011). Essa combinação pode resultar em materiais com maior área superficial eletroativa, aumento da sua capacidade de armazenamento de cargas, bem como a estabilidade durante os ciclos redox (CHEE *et al.*, 2016).

FIGURA 8 - COMPARAÇÕES ENTRE O *BIOCHAR/BIOCHAR* ESFOLIADO COM O ÓXIDO DE GRAFENO: A-B) MICROGRAFIAS DE MEV PARA ÓXIDO DE GRAFENO E *BIOCHAR* ESFOLIADO, RESPECTIVAMENTE; C) ESPECTROS RAMAN OBTIDOS PARA O ÓXIDO DE GRAFENO E D) *BIOCHAR* ESFOLIADO E *BIOCHAR* NATURAL; E-F) ESTRUTURAS MOSTRANDO A PRESENÇA DOS GRUPOS FUNCIONAIS NA SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE GRAFENO E DO *BIOCHAR*, RESPECTIVAMENTE



FONTE: CAMARGOS *et al.*, 2017; GENOVESE *et al.*, 2015; NANOCS -GRAPHENE, n.d.; PERUMBILAVIL *et al.*, 2015; REZENDE *et al.*, 2011; WU *et al.*, 2012

Assim, é notória a grande potencialidade do *biochar*, como fonte de energia renovável e sustentável, na substituição de materiais como o grafeno, na aplicação em sistemas eletroquímicos, como em sistemas de armazenamento de energia, no caso dos supercapacitores (FINGOLO *et al.*, 2020; GENOVESE *et al.*, 2015; KALYANI e ANITHA, 2013), devido as suas características similares.

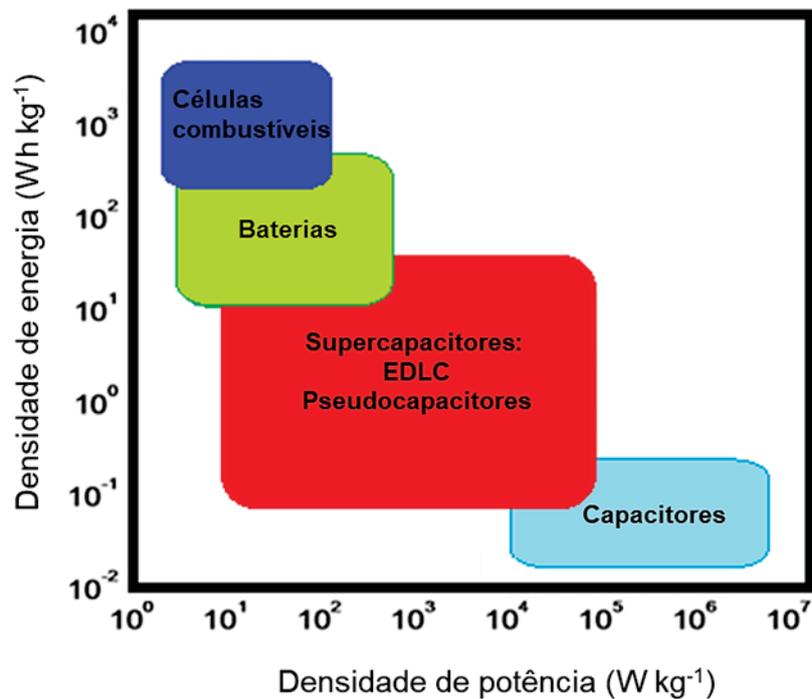
2.4 SUPERCAPACITORES

Devido ao rápido crescimento da população humana e conseqüentemente a necessidade de maior demanda por energia, a pesquisa por dispositivos de energia com alto desempenho foi intensificada (KORKMAZ e KARIPER, 2020). Além disso, pensando nas questões ambientais, a busca por energias renováveis tem ganhado grande destaque, principalmente no desenvolvimento de dispositivos sustentáveis e de baixo custo (WOLFART, 2016).

Os supercapacitores são dispositivos armazenadores de energia, que cada vez mais vem ganhando mercado e estão presentes no dia a dia da população. Os supercapacitores são encontrados em uma variedade de produtos, como câmeras, lanternas, reprodutores de mídia portáteis, baterias de carros, ônibus, aviões, painéis solares e moinhos de vento. Além de armazenar uma grande quantidade de energia, esses possuem vantagens como um rápido carregamento e estabilidade em longos ciclos de carga/descarga (HRYNIEWICZ, 2018).

Através do diagrama de Ragone (FIGURA 9) é possível relacionar os dispositivos armazenadores de energia por meio da relação entre as densidades de energia e potências. Por exemplo, as baterias possuem uma alta densidade de energia (capacidade de armazenamento de cargas) e uma baixa densidade de potência (entrega da energia acumulada), já os capacitores convencionais armazenam menores quantidade de cargas, mas são capazes de liberá-las mais rapidamente (KIM *et al.*, 2015). Já os supercapacitores, são materiais capazes de gerar densidades de potência maiores do que as baterias e maiores densidades de energia do que os capacitores convencionais (KIM *et al.*, 2015). Assim, os supercapacitores são dispositivos atrativos para atender às crescentes demandas por sistemas de armazenamento de energia no século XXI.

FIGURA 9 - DIAGRAMA DE RAGONE RELACIONANDO AS DENSIDADES DE ENERGIA E POTÊNCIA PARA OS DIFERENTES TIPOS DE DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

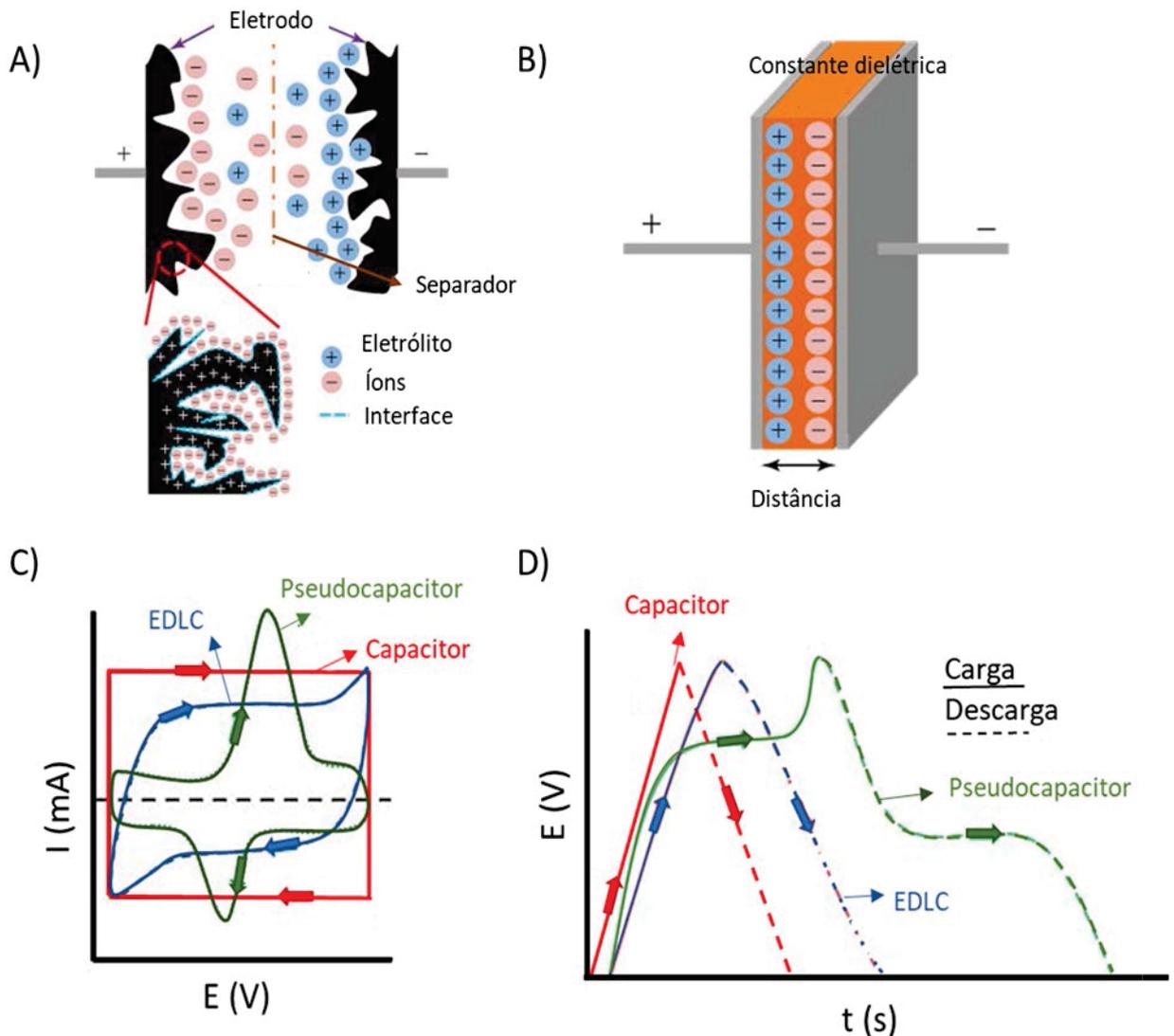


FONTE: adaptado de WOLFART (2016).

Os supercapacitores podem ser classificados de duas maneiras: capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLC - do inglês *Electric Double-Layer Capacitors*) e os pseudocapacitores. A capacitância de um EDLC surge a partir da acumulação de cargas devido à adsorção rápida de íons na interface eletrodo/solução, como observado na FIGURA 10A. Quando se aplica um potencial, acontece a migração dos íons da solução para os poros do eletrodo formando a dupla camada elétrica. É um mecanismo de armazenamento de energia similar ao do capacitor convencional (FIGURA 10B), onde a capacitância também surge do acúmulo de cargas. Contudo, o capacitor convencional tem sua energia armazenada entre as placas condutoras que são separadas por um material dielétrico. Já a capacitância para os EDLCs é determinada pelo tamanho da dupla camada elétrica e o seu desempenho depende principalmente das características do material, como alta área interfacial, rugosidade e porosidade. Os materiais carbonáceos (por exemplo: grafite, nanotubos de carbono, grafeno, óxidos de grafeno e carvão ativado) são comumente usados com esse tipo de mecanismo de armazenamento de energia, devido às propriedades físicas e químicas que apresentam, desde o baixo custo, variedade de forma (pós, compósitos, folhas, tubos...), facilidade de processabilidade e porosidade.

Além de apresentarem sítios eletroquimicamente ativos para uma variedade de reações redox (ZHANG e ZHAO, 2009). Assim, como relatado anteriormente, o *biochar* apresenta características satisfatórias na aplicação em supercapacitores EDLC, como reportado no trabalho de GENOVESE *et al.* (2015).

FIGURA 10 – A) MECANISMO DE ARMAZENAMENTO DE CARGA EM MATERIAL TÍPICO DE UM EDLC. B) ARRANJO DAS CARGAS EM UM CAPACITOR CONVENCIONAL. PERFIS: C) VOLTAMETRIA CICLICA E D) CURVAS DE GCD PARA: CAPACITOR, EDLCS E PSEUDOCAPACITORES.



FONTE: adaptado de Kim *et al.* (2015)

Já nos pseudocapacitores, a capacitância é resultado, principalmente, do processo de transferência de carga na interface eletrodo/solução, isto é, da corrente faradaica originada pelas reações redox. Adicionalmente, esses materiais também

apresentam uma capacitância gerada pelo carregamento da dupla camada elétrica. Os materiais ativos mais utilizados são os óxidos / hidróxidos de metais de transição, como o MnO_2 (ZHAO *et al.*, 2015), e os polímeros condutores, como a poli(anilina) (PANI) (ZHAO *et al.*, 2017). As reações faradaicas podem aumentar de 10-100 vezes a capacitância quando comparado aos materiais EDLCs (HRYNIEWICZ, 2018; KIM *et al.*, 2015). Entretanto, a densidade de potência nos pseudocapacitores tem uma maior limitação em relação aos EDLCs, visto que os processos faradaicos são naturalmente mais lentos do que processos capacitivos. As reações redox também podem influenciar na vida útil dos materiais pseudocapacitivos, pois sucessivos ciclos redox geram um desgaste mecânico no material e, como consequência, podem diminuir sua eletroatividade (LIMA, 2020).

A caracterização eletroquímica é fundamental para avaliar o comportamento dos dispositivos armazenadores de energia, podendo-se citar a voltametria cíclica (VC), curvas galvanostáticas de carga/descarga (GCD) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Podemos observar na FIGURA 10C o perfil ideal do voltamograma para capacitor, EDLC e pseudocapacitor. Outrossim, na FIGURA 10D, apresenta-se o perfil ideal das curvas GCD para os mesmos tipos de dispositivos armazenadores de energia. Pode-se observar que os perfis das curvas de VC e GCD se diferem entre o EDLC e pseudocapacitores. Nesse último, o perfil apresenta processos de oxirredução, sendo dependentes do potencial aplicado e do material depositado. Já nos eletrodos de EDLC, a voltametria possui um perfil quase retangular, se assemelhando ao capacitor, fugindo da idealidade em razão de fatores resistivos associados ao material.

Pelas técnicas eletroquímicas de caracterização, pode-se calcular a capacitância específica (C_s) do material, podendo ser através dos voltamogramas ou pelas curvas GCD. A C_s é a capacitância normalizada do material, que pode ser pela massa depositada, a área geométrica ou o volume (HRYNIEWICZ, 2018). De acordo ZHANG e PAN (2015) a C_s pode ser calculada utilizando curvas GCD de acordo com a Equação 1:

$$C_s = \frac{I \times \Delta T}{\Delta V \cdot m}$$

Equação 1

Onde, I é a corrente aplicada, ΔT é o tempo de descarga, ΔV é a janela de potencial e m é a massa de material depositado.

Como foi observado na FIGURA 9, a comparação dos supercapacitores com outros dispositivos de armazenamento de energia para possíveis aplicações comerciais, geralmente é realizada pelo do diagrama de Ragone. De tal modo que, a partir do parâmetro da C_s é possível calcular a densidade de energia (DE) e densidade de potência (DP), de acordo com as Equação 2 e 3, respectivamente (KIM *et al.*, 2015):

$$DE = \frac{1}{2} C_s (\Delta V)^2 \quad \text{Equação 2}$$

$$DP = \frac{DE}{\Delta T} \quad \text{Equação 3}$$

Onde C_s é a capacitância específica, ΔV é a janela de potencial utilizada e ΔT é o tempo de descarga da célula.

Assim, materiais com alta densidade de energia e potência estão sendo cada vez mais buscados, além de dispositivos com maior durabilidade. Muitos trabalhos combinam as vantagens dos EDLCs e PCs, como por exemplo nos compósito de PANI-MnO₂-grafeno (TOUNSI *et al.*, 2021), *biochar*/NiO (ENDLER *et al.*, 2020) e PANI/grafeno (BLÁHA *et al.*, 2021). No trabalho de Pal *et al.* (2021) foi observado que no compósito de PANI/grafeno teve-se o aumento da C_s e valores significativamente altos de densidade de energia e potência, quando comparado com os resultados separados desses materiais. Assim, tem-se como desafio a combinação dessas propriedades de forma satisfatória em apenas um dispositivo. Por isso, este trabalho tem como objetivo, o desenvolvimento de um compósito entre o *biochar* e PANI (polímero condutor), na busca de um dispositivo de armazenamento de energia com alto desempenho eletroquímico, como os supercapacitores.

2.5 POLÍMEROS CONDUTORES

Uma classe de material que pode aumentar o desempenho e são extensivamente aplicadas nas construções de dispositivos armazenadores de energia, mais especificamente em supercapacitores, são os polímeros condutores (NAIR *et al.*, 2009). Os polímeros condutores são assim denominados por possuírem

características elétricas e ópticas similares aos metais e semicondutores, combinadas à versatilidade mecânica e a processabilidade dos polímeros convencionais.

O desenvolvimento desses materiais de alto desempenho estão relacionados às suas propriedades estruturais, às condições controladas de síntese e ao nível de dopagem dos polímeros. A capacidade condutora desses polímeros é resultado da deslocalização eletrônica ao longo da cadeia polimérica, devido à presença de ligações simples e duplas alternadas formando um sistema π conjugado (SALANECK *et al.*, 1999). Entretanto, apenas essa propriedade não é capaz de explicar a elevada condutividade desta classe de material. É necessário que ocorra um processo de oxidação (ou redução, em alguns casos) parcial da estrutura polimérica, nos quais os elétrons π são removidos, sem que ocorra o rompimento de ligações σ da cadeia principal do polímero, convertendo o polímero de isolante a condutor. Quando ocorre a oxidação da cadeia polimérica, adquirindo cargas parciais positivas, ocorre o processo conhecido como *doping* ou dopagem, que pode se dar tanto por via química quanto eletroquímica (HEINZE *et al.*, 2010; MAIA *et al.*, 2000; YANG *et al.*, 2017). A eletroneutralidade da cadeia ocorre pela presença de contra íons, também conhecidos como dopantes (MAIA *et al.*, 2000).

Devido à essas características, os polímeros condutores são aplicados numa infinidade de materiais, como em biosensores (SOARES *et al.*, 2021), liberação controlada por cápsulas (JASPER, 2021), na extração eletroquimicamente controlada (de LAZZARI *et al.*, 2019) e em dispositivos de armazenamento de energia (HRYNIEWICZ *et al.*, 2020; SOARES *et al.*, 2021)

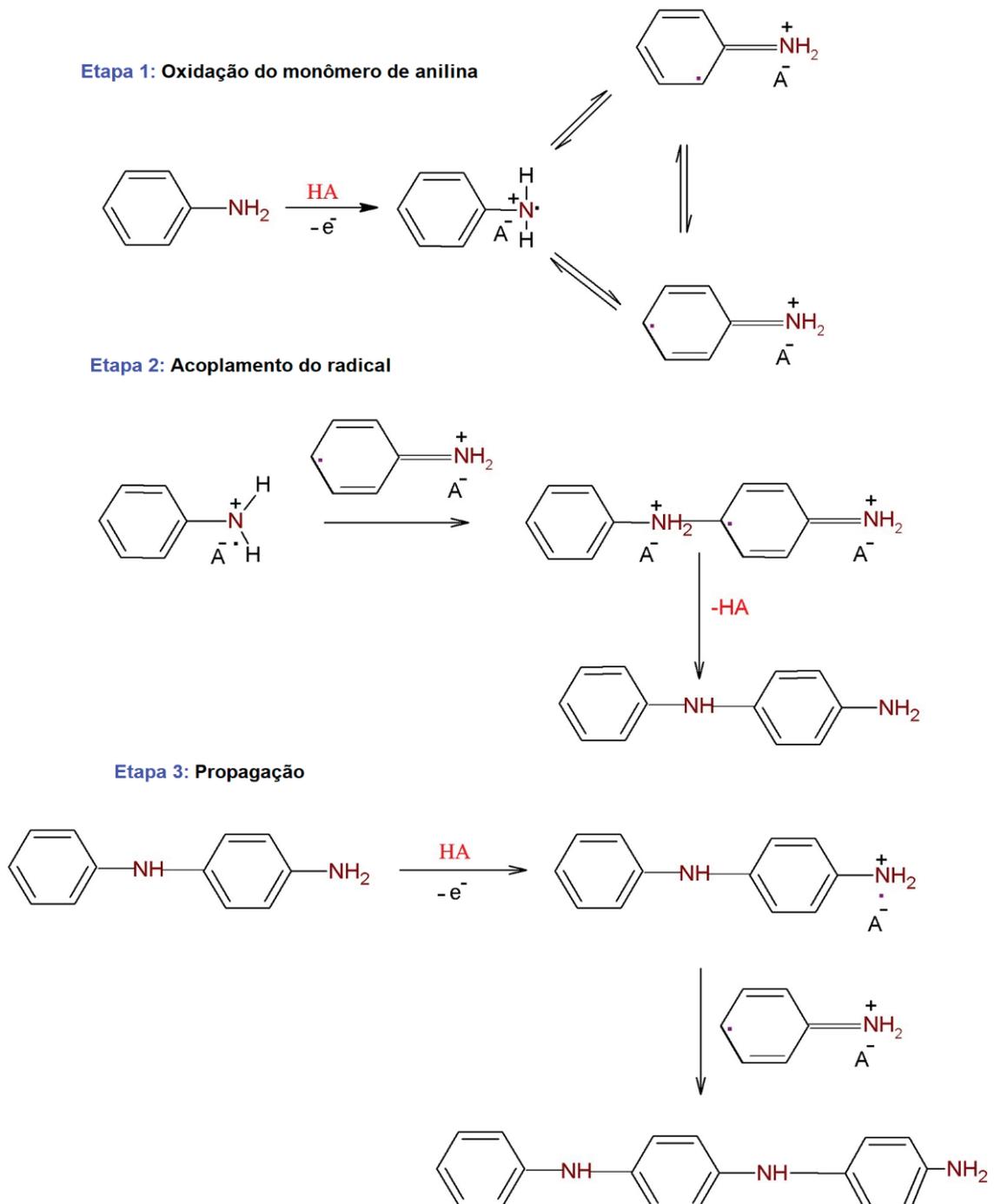
2.5.1 Polianilina

A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais extensamente estudados e relatados na literatura por envolver reagentes de baixo custo e facilidade de síntese, podendo ser obtida tanto quimicamente quanto eletroquimicamente, além de possuir boa estabilidade ao ar (ZHAO *et al.*, 2017).

Vários mecanismos de síntese de PANI foram propostos para os diferentes métodos de polimerização. Na FIGURA 11 é demonstrado um dos mecanismo de eletropolimerização descrito por Iqbal e Ahmad (2018) e também por Molapo *et al.* (2012), que envolve três estágios diferentes. No primeiro estágio, ocorre a oxidação do monômero no eletrodo, da anilina neutra ao cátion radical. Após, inicia-se a

formação de oligômeros solúveis nas camadas de difusão e a deposição desses oligômeros quando a cadeia se torna grande, seguido do processo de nucleação. Os oligômeros formados têm menor potencial de oxidação que a anilina, e a reação continua até o crescimento do polímero final, obtendo-se cadeias mais longas de materiais polimerizados.

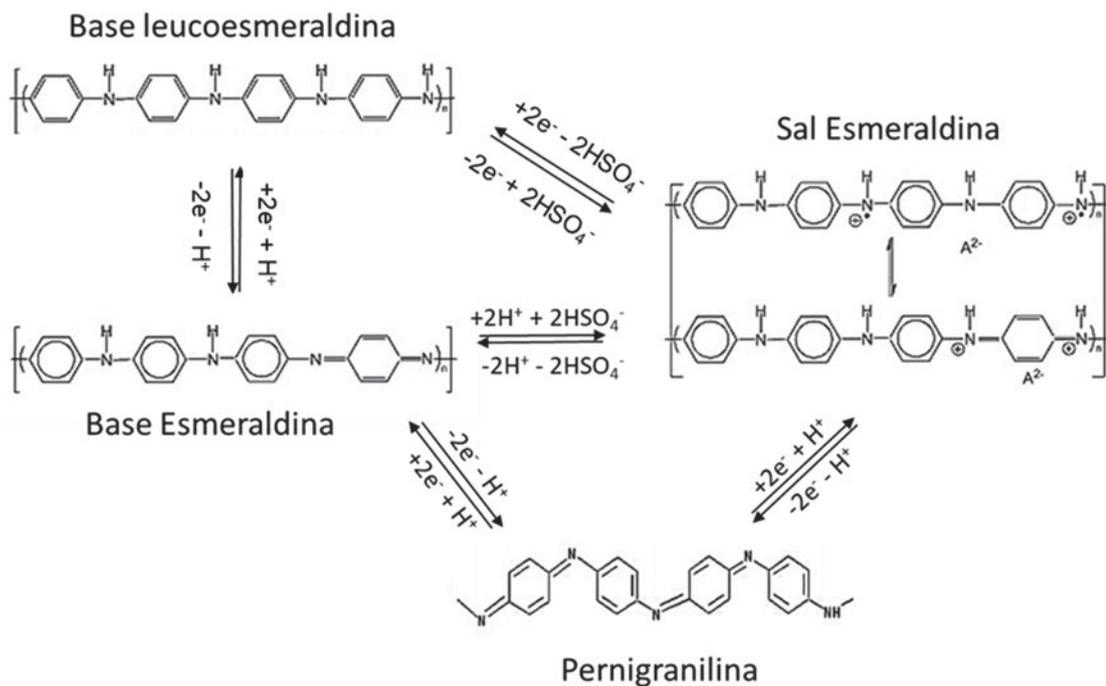
FIGURA 11 - MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA



FONTE: adaptado de Molapo *et al.* (2012)

A PANI possui uma característica interessante que é da possibilidade de ser dopada por protonação. A reação de protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imínicos ($-N=$) quando utilizado ácidos (H^+) como dopantes, gerando portadores de carga positivas deslocalizadas na cadeia, consequentemente aumentando a condutividade do polímero e mantendo a quantidade de elétrons π constante (QUINTANILHA *et al.*, 2014). Assim, a protonação na estrutura da base esmeraldina a converte na espécie conhecida como sal esmeraldina (FIGURA 12), forma condutora da PANI. De tal modo que, a condutividade desse polímero acaba sendo influenciada pelo grau de protonação da cadeia e a extensão da oxidação (LIMA, 2020).

FIGURA 12 - REAÇÕES E ESTADOS DE OXIDAÇÃO DA PANI



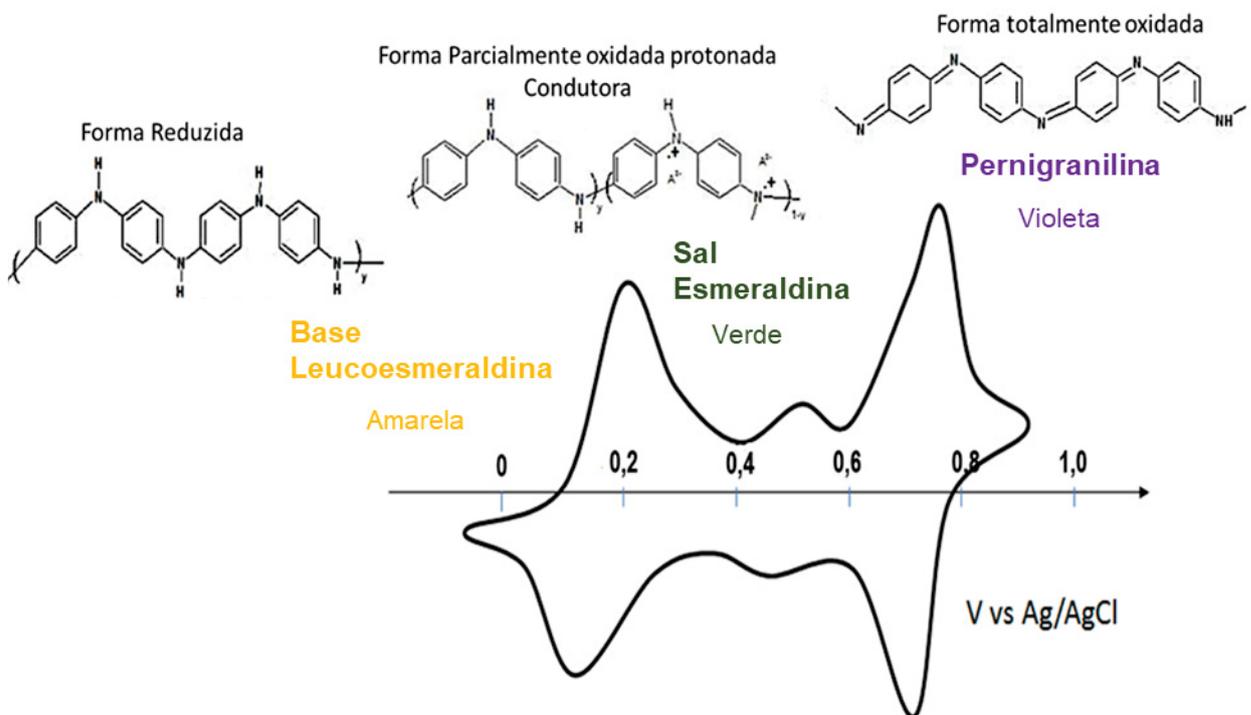
FONTE: adaptado QUINTANILHA (2015)

A PANI também pode apresentar outras estruturas, e consequentemente outros estados de oxidação da sua cadeia, como observado nas FIGURAS 12 e 13. De uma forma geral, as estruturas da PANI são: a base leucoesmeraldina (amarela) que está na forma totalmente reduzida; a base esmeraldina (azul) que se apresenta parcialmente oxidada desprotonada; o sal esmeraldina (verde) que está na forma

parcialmente oxidada protonada (condutora) e a pernigranilina (violeta), estrutura totalmente oxidada (isolante) (QUINTANILHA, 2015).

Os processos de oxidação e redução da PANI podem ser observados através da voltametria cíclica (FIGURA 13), onde é representado os picos característicos da transição leucoesmeraldina → esmeraldina → pernigranilina. Um pico intermediário em torno de 0,5 V também é demonstrado, onde autores como Tawde *et al.* (2001), Mažeikie e Malinauskas (2002) e Petrovski *et al.* (2017) atribuem aos produtos de degradações que são formados pela hidrólise da PANI (como benzoquinona/hidroquinona e/ou superoxidação da PANI) ou da própria reticulação do polímero. Ressalta-se que essa degradação não é favorável à condutividade da PANI, provocando alterações na conformação dos orbitais π e conseqüentemente levando a uma diminuição de sua condutividade (QUINTANILHA, 2015; BARROS *et al.*, 2012).

FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO DA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE UM ELETRODO MODIFICADO* POR PANI E AS SEGUINTE ESTRUTURAS DA PANI.



FONTE: adaptado de MAŽEIKIENĖ e MALINAUSKAS (2002).

*Eletrodo modificado por ciclagem de potencial (40 vezes) entre -0,2 e 0,9 V em uma solução contendo 0,03 mol L⁻¹ de anilina e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

A condutividade da PANI também pode ser alterada pelo seu grau de protonação, da conformação e de fatores estruturais, que são influenciados pelas condições de polimerização (ZHAO *et al.*, 2017). A protonação, por exemplo, pode ser limitada pela difusão do dopante até os grupamentos imina (-N=) da cadeia, e do tamanho do ânion do dopante, além da própria morfologia da matriz polimérica.

Contudo, a PANI se destaca pela sua alta pseudocapacitância específica teórica (2000 F g^{-1}) (ZHAO *et al.*, 2017), principalmente, na área de desenvolvimento de materiais para armazenamento de energia. Vale ressaltar que essa pseudocapacitância, além de depender do grau de protonação da cadeia, também pode ser alterada com a exposição dos sítios do polímero. Pois, no estado *bulk*, têm-se sítios internos, que muitas vezes não entram em contato direto com o eletrólito, e conseqüentemente, não chegam a sofrer as reações redox, apresentando uma diminuição da sua eletroatividade, onde os valores de capacitância específica real são inferiores ao valor teórico.

Assim, muitos trabalhos buscam o sinergismo dos compósitos de carbono-PANI, para o aumento da capacitância, aumento da vida útil e melhores desempenho desses materiais para aplicações de dispositivos armazenadores de energia (BLÁHA *et al.*, 2021; PAL *et al.*, 2021; PETROVSKI *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2017). Apesar disso, a maioria dos trabalhos na literatura, a PANI foi sintetizada com custo relativamente alto, matérias-primas escassas e processos complexos ou demorados. Necessitando assim, de pesquisas para o desenvolvimento de compósitos de *carbono*-PANI com um baixo custo de produção e com alto desempenho eletroquímico.

2.6 JUSTIFICATIVA

Carvões amorfos são materiais comuns na natureza, sendo facilmente obtidos em processos de combustão incompleta e de pirólise, como o negro de fumo. Apesar de ter uma certa similaridade estrutural com grafite e grafeno, quimicamente são mais complexos, devido ao grau de oxidação bastante variável. Sua estrutura é muito menos regular que a de grafeno e/ou grafite, embora predominem os domínios aromáticos polinucleares. O *biochar* surge como um substituto aos derivados de carbono, trazendo vantagens de ser sustentável e de baixo custo, apesar disso, mantém a porosidade de materiais carbonáceos e auxilia na manutenção da

estabilidade dos processos redox dos materiais eletroativos, como os nanotubos de carbono e o grafeno. Entretanto, geralmente os *biochars* obtidos possuem maiores teores de cinzas e grupamentos funcionais em sua estrutura, sendo algumas de suas desvantagens da sua utilização em materiais eletroativos.

Embora a porosidade, estrutura e a química da superfície sejam características importantes para o desempenho capacitivo dos eletrodos de carbono, outros fatores, como o custo do material e o impacto ambiental, são determinantes ao se considerar possíveis aplicações industriais. Na literatura, a maioria dos trabalhos desenvolvidos que utilizam o *biochar* como material carbonáceo para dispositivos armazenadores de energia, possuem várias etapas para a sua execução. Podemos citar os trabalhos de Fingolo *et al.*, (2020); Ferreira *et al.*, (2019); Genovese *et al.*, (2015) e Purkait *et al.*, (2017). Essas etapas vão desde pré-tratamento ácidos e/ou básicos, lavagens até pH neutro, com duas pirólises no processo, pós-tratamento com diversas etapas ou esfoliações severas, deixando o processo muitas vezes inviável comercialmente. Além de possuírem várias etapas para o preparo desses materiais, acabam tendo elevados custos energético e de reagentes. Assim, o objetivo deste trabalho de tese é a produção de um *biochar* com características condutoras, estruturas de materiais “*graphene-like*” e uma redução da porção amorfa, utilizando uma síntese simples, baixo custo de produção e com a geração minimizada de resíduos.

Nos trabalhos de Ferreira *et al.* (2019) e Fingolo *et al.* (2020), foi possível a síntese de materiais carbonáceo com elevada condutividade, onde tiveram uma remoção drástica de grupamentos oxigenados, aumento da hidrofobicidade e maior grafitização do *biochar*, utilizando o vapor de isopropanol durante a pirólise. Esse vapor de isopropanol foi utilizado em uma segunda pirólise, como um “recozimento” do *biochar*. Em contrapartida, no trabalho de Genovese *et al.* (2015), ressaltam que as funcionalidades do oxigênio podem participar das reações redox (corrente faradaica) e conseqüentemente, aumentar o armazenamento de energia por meio da pseudocapacitância.

Desse modo, foi optado neste trabalho, pela utilização do vapor de isopropanol, um agente redutor mediano, que pudesse aumentar a grafitização do *biochar* e ainda manter alguns grupamentos funcionais na sua superfície quando utilizado diretamente na biomassa, formando assim um material com características de óxidos de grafeno ou “*graphene-like*”. Esses grupos funcionais presentes nas

superfícies dos *biochars* também são importantes para a formação do compósito *biochar*-PANI, devido às interações eletrostáticas entre eles e as ligações de hidrogênio que são formadas. Outro ponto importante, é que quando utilizado o vapor de isopropanol diretamente na biomassa, diminui o custo e tempo de preparo. Ademais, podem se minimizarem as utilizações de pré e pós-tratamentos para obter um material carbonáceo com alta condutividade. Também neste trabalho de tese foi optado por altas temperaturas de pirólise (900 °C) para beneficiar a formação de estruturas mais aromáticas e uma pirólise lenta para o favorecimento do rendimento de *biochar* e teores de carbono, tendo como tempo de residência de 2 horas.

Diante do exposto, este trabalho explora uma rota de pirólise sob vapores de isopropanol diretamente na biomassa tentando viabilizar o uso de *biochars* para aplicações que demandam condutividade elétrica, principalmente em dispositivos armazenadores de energia como os supercapacitores. Busca-se assim, fornecer um material baseado em estruturas de óxidos de grafeno, que possui uma relevância no cenário científico e econômico atual, a partir de resíduos, fazendo com que seja agregado valor econômico a materiais que são simplesmente descartados. Outro ponto explorado neste trabalho, é a modificação de eletrodos com *biochar*-PANI para o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia com baixo custo de produção e redução de resíduos gerados no processo.

3 OBJETIVOS

3.1.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar quimicamente e morfologicamente os *biochars* produzidos a partir da casca esgotada de acácia-negra (*Acacia mearnsii de Wildemann*) e do bagaço da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) em busca de estruturas similares a grafenos ou seus óxidos para o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia, como os supercapacitores.

3.1.2 Objetivos específicos

- Analisar a composição química das biomassas e dos *biochars* através da espectroscopia na região do Infravermelho, Raman, difração de raio X e análises térmicas;
- Analisar a estrutura morfológica dos *biochars* formados a partir da acácia-negra e do bagaço da cana-de-açúcar através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão;
- Avaliar a utilização de pré-tratamento de ácido diluído nas biomassas precursoras;
- Avaliar a utilização do vapor de isopropanol na produção de *biochars* com características condutoras;
- Sintetizar eletroquimicamente eletrodos modificados com *biochar*-PANI;
- Caracterizar quimicamente e morfologicamente os eletrodos modificados com *biochar*-PANI;
- Caracterizar os eletrodos modificados com *biochar*-PANI através de técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e testes de carga e descarga;
- Avaliar a aplicação dos *biochars* produzidos no desenvolvimento de supercapacitores.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PRODUÇÃO DO *BIOCHAR*

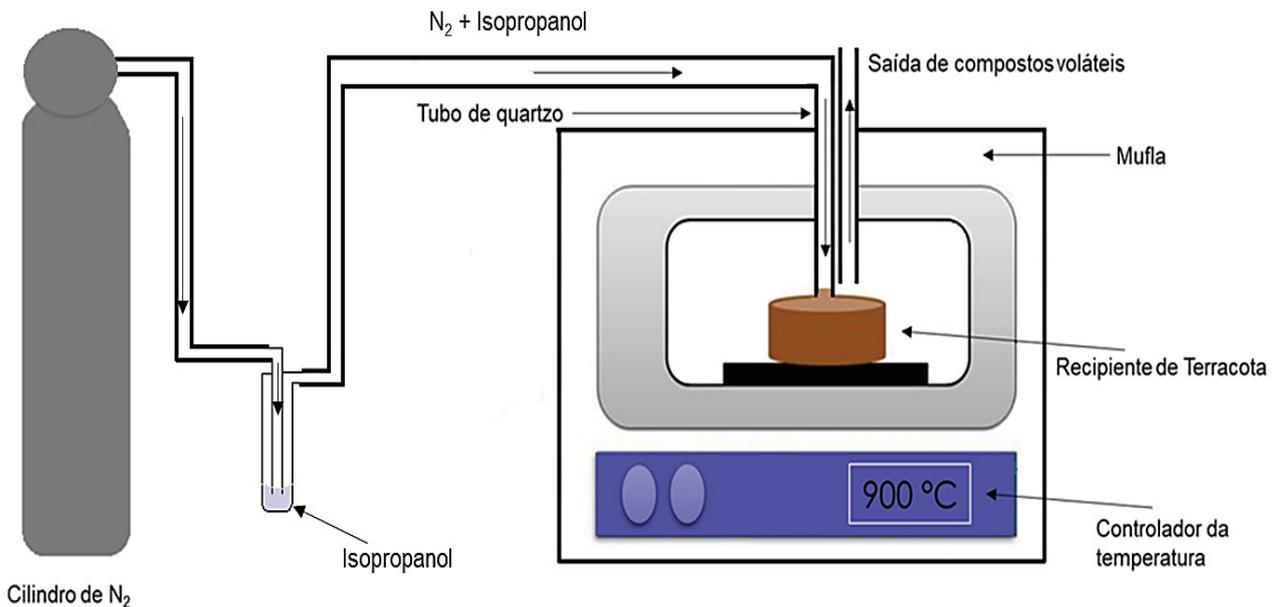
As biomassas utilizadas neste trabalho para a produção dos *biochars* foram a casca esgotada de acácia-negra (BMAC) e o bagaço de cana-de-açúcar (BMBC). A primeira foi cedida por uma empresa de Montenegro no estado do Rio Grande do Sul e a segunda foi cedida por uma empresa açucareira sediada no município de Juçara no Paraná.

As biomassas primeiramente foram secas em uma estufa (Gehaka) a 105 °C por 24 h, após foram moídas em um moinho de facas (Fortinox, Star FT-50) e peneiradas a 80 mesh. Foi realizado um pré-tratamento nas matérias-primas (adaptado de GENOVESE *et al.*, 2015), onde 40 g de cada biomassa foram deixadas em contato com 500 mL de água destilada durante 24 h em temperatura ambiente. Posteriormente, foram filtradas em filtro qualitativo e deixadas por 24 horas em solução de HNO₃ (0,1 mol L⁻¹ – P.A Neon). Após, foram novamente filtradas, lavadas e secas a 105 °C por 48 horas. A lavagem foi breve, utilizando 100 mL de água destilada para cada biomassa, para minimizar a quantidade de resíduos formados.

As biomassas pré-tratadas foram pirolisadas a 900°C (mufla EDG, 7000) com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e com patamar de 2 horas (GENOVESE *et al.*, 2015). Para a diminuição da presença de oxigênio durante a pirólise, o material foi acondicionado em recipiente de terracota (FIGURA 14) e vedado com argila. Através do tubo de quartzo, encaixado na abertura do recipiente dentro da mufla, foi conectado uma mangueira acoplada ao sistema de fluxo de isopropanol (P.A. - Êxodo Científica) e gás de N₂. (adaptado de FINGOLO *et al.*, 2020). O fluxo estava equipado a um frasco, onde continha isopropanol e era borbulhado N₂ gasoso, conforme FIGURA 14. Assim, a mangueira conduzia o N₂ e vapor saturado de isopropanol para a amostra, durante toda a pirólise. Antes do início da pirólise deixou o fluxo por 5 minutos e permaneceu até o final. O resfriamento até a temperatura ambiente deu-se com a taxa natural do forno desligado. A pirólise das biomassas ocorreu no Laboratório de Processos e Projetos Ambientais (LABPPAM) na Universidade Federal do Paraná. Após, todo o material sólido obtido (*biochar*) foi tamisado na malha de 80 mesh. Esses materiais foram denominados de BBCPTISO900 e BACPTISO900, provenientes do bagaço de cana-de-açúcar e casca esgotada de acácia-negra, respectivamente. O

mesmo processo foi repetido para ambas as biomassas, mas sem o pré-tratamento, mantendo as condições de pirólises com isopropanol, resultando nas amostras denominadas BBCISO900 e BACISO900.

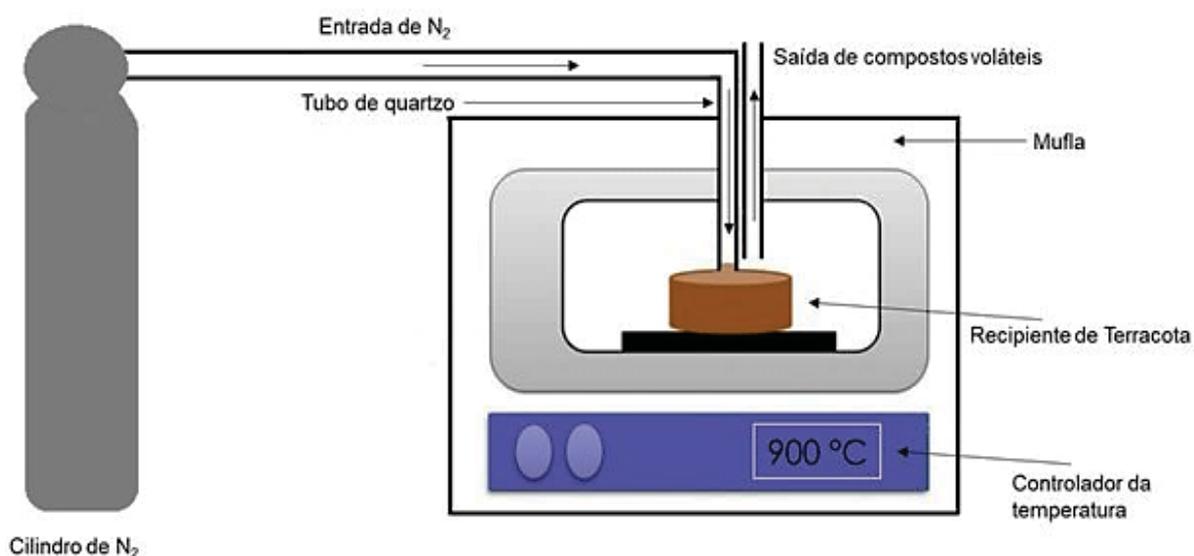
FIGURA 14 - ESQUEMA DE PIRÓLISE UTILIZANDO O FLUXO DE N₂ GASOSO E ISOPROPANOL E O CONDICIONAMENTO DAS BIOMASSAS EM RECIPIENTES DE TERRACOTA DENTRO DA MUFLA.



FONTE: A autora (2021).

Como forma de comparação, pirolisou-se as biomassas sem pré-tratamento e sem atmosfera de vapor de isopropanol. Primeiramente, as biomassas foram secas, moídas e peneiradas como descrito anteriormente. Através de um tubo de quartzo (FIGURA 15) encaixado na abertura do recipiente dentro da mufla, foi conectado a uma mangueira acoplada ao cilindro de N₂. O gás inerte foi colocado diretamente em contato com a amostra durante 5 minutos antes do início da pirólise, com o intuito da total remoção de O₂. O N₂ permaneceu até o final da pirólise. O resfriamento da mufla até a temperatura ambiente deu-se com a taxa natural do forno desligado. Após a pirólise, todo o material obtido foi tamisado na malha de 80 mesh para melhor homogeneização do material. Dessa forma foram obtidos o *biochar* de casca esgotada de acácia-negra (BAC900) e o *biochar* de bagaço de cana-de-açúcar (BBC900). Para melhor visualização, encontra-se na TABELA 1 as nomenclaturas das amostras produzidas.

FIGURA 15 - ESQUEMA DE PIRÓLISE UTILIZANDO O N₂ GASOSO E O CONDICIONAMENTO DAS BIOMASSAS EM RECIPIENTES DE TERRACOTA DENTRO DA MUFLA.



FONTE: A autora (2021)

TABELA 1 - NOMENCLATURAS DAS AMOSTRAS DE BIOMASSAS E *BIOCHARS* UTILIZADAS NESTE TRABALHO

Amostra	Nomenclatura
<i>Biochar</i> de cana-de-açúcar 900 °C	BBC900
<i>Biochar</i> de acácia-negra 900 °C	BAC900
<i>Biochar</i> de cana-de-açúcar atmosfera de isopropanol 900 °C	BBCISO900
<i>Biochar</i> de acácia-negra atmosfera de isopropanol 900 °C	BACISO900
<i>Biochar</i> de cana-de-açúcar com pré-tratamento e em atmosfera de isopropanol 900 °C	BBCPTISO900
<i>Biochar</i> de acácia-negra com pré-tratamento e em atmosfera de isopropanol 900 °C	BACPTISO900
Biomassa de cana-de-açúcar	BMBC
Biomassa de acácia-negra	BMAC
Biomassa de cana-de-açúcar com pré-tratamento	BMBCPT
Biomassa de acácia-negra com pré-tratamento	BMACPT

FONTE: A autora (2021).

4.2 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS DE *BIOCHAR* E SEUS PRECURSORES

4.2.1 Rendimento da pirólise

Os rendimentos dos *biochars* foram definidos pelas razões entre as massas obtidas após as pirólises (massa final) e as massas das biomassas secas (massa inicial), multiplicadas por 100 para os resultados em termos de porcentagens, conforme a Equação 4

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Massa final} \times 100}{\text{Massa inicial}} \quad \text{Equação 4}$$

Os *biochars* foram pesados após o seu resfriamento. Nas biomassas com pré-tratamento, as massas iniciais foram determinadas após as lavagens e secas à 105 °C por 48 horas.

4.2.2 Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas (TG e dTG), para observar a mudança da massa em função da temperatura, foram obtidas em equipamento TA Instruments, o modelo Q500 sob atmosfera de N₂. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹ na faixa de temperatura de 25 - 900°C, utilizando ~ 2 mg de cada amostra. Essas análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química (USP). Todas as amostras foram peneiradas em granulometria de 80 mesh.

4.2.3 Análise Elementar e Teor de Cinzas

A concentração total do carbono, hidrogênio e nitrogênio (C H N) foram obtidos através do analisador elementar (PerkinElmer 2400 series II), onde as amostras foram sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes foram quantificados em um detector de condutividade térmica. Essas análises realizaram-se na Central Analítica do Instituto de Química (USP) em

duplicata. Para se chegar ao teor de oxigênio realizou-se o cálculo, conforme a Equação 5:

$$\% O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \% \text{ cinzas}) \quad \text{Equação 5}$$

Os teores em porcentagem de C, O e H obtidos com a análise foram divididos pela respectiva massa atômica do referido elemento para o cálculo das razões atômicas, O/C e H/C.

O teor de cinzas foi determinado em duplicata e obtido pelo método da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D1762-84 (2007), sendo considerado teste padrão para análise química do carvão vegetal.

4.2.4 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram registrados em espectrofotômetro Bruker Vertex 70 no modo transmitância, utilizando-se pastilhas obtidas pela prensagem de aproximadamente 99 mg de KBr (Sigma-Aldrich, grau espectroscópico) com 1 mg de amostra. Para cada espectro, acumularam-se 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Essas análises foram realizadas no Departamento de Química (UFPR).

4.2.5 Polaridade dos *biochars*

Como uma forma de observar a hidrofobicidade dos materiais, num tubo contendo tampa pesou-se 5 mg dos *biochars* produzidos, adicionou-se 3 mL de água (polar) e 3 mL de hexano (apolar). Após agitou-se manualmente durante 1 minuto e observou-se o comportamento durante 30 minutos, sendo fotografado depois desse período. A temperatura no dia do experimento foi de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.6 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas através de equipamento Microscópico Raman Confocal (Witec Alpha 300R). A obtenção dos

espectros foi realizada com as amostras de *biochar* em pó na região de 0 a 4000 cm^{-1} . O comprimento de onda utilizado foi de 533,1 nm, sendo que cada espectro foi obtido com 50 acumulações de 2 segundos. Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME/UFPR). Os valores de I_D/I_G foram obtidos com base em cálculos da média das áreas integradas sob as curvas de pelo menos 5 espectros Raman para cada amostra, que foram obtidos pela deconvolução Lorentziana das bandas correspondentes, utilizando o programa Origin 8.5®.

4.2.7 Difração de Raios X (DRX)

Na identificação das estruturas cristalinas dos materiais foram realizadas a difração de Raio X (DRX). Utilizou-se 2 g das amostras que foram analisadas em um difratômetro XDR-7000 Shimadzu utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com parâmetros elétricos de 40 kV e 20 mA. O passo de varredura foi de $2,00^\circ \text{ min}^{-1}$ com os ângulos variando de 10° a 80° (2θ). Essas análises foram realizadas no Departamento de Física (UFPR).

O índice de cristalinidade (I_{Cr}) das amostras de biomassas foram calculados conforme a Equação 6 (GAO *et al.*, 2018; TSERKI *et al.*, 2005):

$$I_{Cr}(\%) = \frac{I_{(002)} - I_{am}}{I_{(002)}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde I_{002} é a intensidade máxima para a porção cristalina em aproximadamente $2\theta = 22,6^\circ$ e I_{am} é a intensidade atribuída à porção amorfa em $2\theta = 16^\circ$.

4.2.8 Teor de Ca e Si

Para a determinação de Ca nas amostras, primeiramente foi realizado uma digestão com HCl + HNO_3 na proporção 1:2. O equipamento utilizado para a quantificação foi absorção atômica (Agilent Technologies SSAA Atomic Absortion Spectrometer G8430A MY14380001) utilizando o gás acetileno. A faixa para a leitura foi de 422,7 nm. A curva de calibração for realizada conforme o padrão MRC Inorganic Ventures IV-STOCK-8 R2-MEB693529 100 ug mL^{-1} . Já para o teor de Si, as amostras

foram digeridas com ácido fluorídrico. O gás utilizado na absorção atômica foi o óxido nítrico e a faixa de leitura foi de 251,6 nm. A curva de calibração para a determinação do Si foi realizada conforme o MRC Inorganic Ventures N2-SI672215 1.000,0 mg L⁻¹. A determinação de Ca e Si foi realizada no laboratório da Teclab de São José dos Pinhais – PR.

4.2.9 Potencial Zeta (ζ)

Para a análise do potencial Zeta, todas as amostras de *biochar* foram secas em uma estufa (Gehaka, modelo G3, Brasil) a 105 ° C durante 24 h. Após, deixou-se sob agitação 5 mg de amostra em 50 mL de solução de KCl (0,01 mol L⁻¹) a 25 °C em uma incubadora com agitação a 150 rpm, durante 24 h (BATISTA *et al.*, 2018). O equipamento utilizado para análise foi o Microtrac Stabino Particle Charge Tritation Analyzer no Departamento de Química (UFPR). A estabilidade das amostras foi determinada variando os tempos em 1200, 200 e 60 segundos. Neste equipamento, tem-se um pistão que oscila na suspensão (com amostra) dentro de um copo equipado com os eletrodos. Este movimento desloca a carga na superfície das partículas e o potencial é medido através dos eletrodos. Soluções de NaOH e HCl (0,01 mol L⁻¹) foram usadas para variar o pH de 3 a 8. A cada 200 s foram gotejados 40 μ L de uma solução de NaOH para elevar o pH até 8, e solução de HCl para baixar o pH até 3. Assim, foi obtido um gráfico de potencial zeta em função do pH. A partir deste gráfico, pode-se determinar o potencial isoelétrico (potencial elétrico no plano hidrodinâmico de cisalhamento igual a zero - pH_{iso}) das amostras.

4.2.10 Área superficial específica (Método BET) e densidade aparente

Para a determinação da área superficial específica, volume de poros e tamanho médio de poros, utilizou-se a técnica de adsorção de nitrogênio a 77 K, o qual baseia-se na determinação do volume de gás adsorvido, por meio de adsorções e dessorções em diferentes pressões relativas empregando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e BJH (Barret, Joyner e Halenda). Antes das análises, todas as amostras passaram por um processo de desgaseificação, na temperatura de 150 °C por um período de 2 horas. Essas análises foram realizadas na Universidade Federal do Paraná no setor de Palotina no equipamento Quantachrome NOVA 2000e- Surface

Area e Pore Size Analyzer. Realizou-se tanto nos *biochars* quanto nas biomassas precursoras.

A densidade aparente dos materiais foi determinada pelo método da “proveta”, adaptado de BARBOSA (2016). No lugar da proveta foi utilizado o balão volumétrico. Assim, adicionou-se o material no balão (10 mL) e bateu-se o fundo sobre bancada do laboratório até volume constante. O procedimento foi realizado em duplicata. A densidade foi calculada dividindo-se a massa do *biochar* pelo volume do balão. O volume do balão foi determinado através da pesagem da água no dia da análise (10 vezes) e considerado a densidade da água à 24 °C (temperatura ambiente).

4.2.11 Microscopia Eletrônica

As morfologias das superfícies das amostras foram observadas através do sistema de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada no CME/UFPR. As imagens foram obtidas no equipamento JEOL JSM 6360 – LV com uma voltagem de 15kV em alto vácuo e detector de elétrons secundários (ES). As amostras em pó foram aderidas a fitas de dupla fase de cobre e metalizadas com ouro no equipamento Balzers Union FL 9496 SCD 030. Os espectros de área de espectroscopia de raio X por energia dispersiva (EDS) foram realizados no mesmo equipamento onde tem-se acoplado um espectrômetro de energia dispersiva Thermo, modelo 200. Os espectros de EDS por ponto foram realizados no Phenon-X, localizado na Fundação Catarinense de Cultura/SC.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram efetuadas no microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL JEM 1200EX-II no CME/UFPR, com potencial de funcionamento de 120 kV. As amostras foram preparadas dispersando 5 mg em 10 mL de água no banho de ultrassom durante 2 minutos. Após foram gotejadas 20 µL da dispersão das amostras em uma grade de cobre de 400 mesh (Ted Pella, Inc) revestidos com filme de FORMVAR™ e carbono amorfo de aproximadamente 10 nm de espessura (*grids*). Os *grids* foram congelados em uma mistura de etanol e água e posteriormente foram mantidos no dessecador até as análises serem efetuadas.

4.3 ESFOLIAÇÕES DO *BIOCHAR* DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA

Realizou-se alguns testes de esfoliação do *biochar* para posterior confecção dos eletrodos de trabalho. Utilizou-se para estes testes o ultrassom (Sonificador Sonics Vibra-Cell VCX 130) de ponta (P.U.) de titânio com frequência de 20 kHz e variou-se o meio de dispersão, o tempo e a amplitude da sonicação. Também foi utilizado o banho de ultrassom (Ultrasonic Cleaner Unique USC1450 – B.U.), frequência de 25 kHz e potência de 50 W. Para isso, foram realizados seis testes principais:

- Teste 1: 30 minutos de sonicação (P.U.) do *biochar* em água com amplitude de 50%
- Teste 2: 30 minutos de sonicação (P.U.) do *biochar* em água com amplitude de 25%
- Teste 3: 30 minutos de sonicação do *biochar* em água em banho de ultrassom.
- Teste 4: 30 minutos de sonicação (P.U.) do *biochar* em 25% de etanol (P.A. - QUIMIDROL) em água (v:v) com amplitude de 25%
- Teste 5: 30 minutos de sonicação (P.U.) do *biochar* em 25% de etanol em água (v:v) com amplitude de 50%
- Teste 6: 10 minutos de sonicação (P.U.) do *biochar* em 25% de etanol em água (v:v) com amplitude de 50%

Todas as amostras foram pesadas na relação de 5 mg de *biochar* de acácia-negra (BAC900) para 10 mL de solução. Após a sonicação, as dispersões foram gotejadas (20 µL) em *grids*. Os *grids* foram congelados em uma mistura de etanol e água (não entrando em contato com a amostra) e posteriormente foram mantidos no dessecador até as análises de MET serem realizadas, conforme já descritas.

Realizou a caracterização por MET de todos os *biochars* produzidos neste trabalho, após a esfoliação em banho de ultrassom com H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ (P.A Neon). Pesou-se 0,8 mg mL⁻¹ de *biochar* e sonificou-se em banho de ultrassom por 30 minutos em 10 ml de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. Após, foi diluído 1:10 em água destilada e a solução diluída foi gotejada no *grid*, como relatado anteriormente.

4.4 SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÕES

Os eletrodos de trabalho nesse estudo foram as malhas de aço flexíveis (inox 316, 400 mesh), sendo previamente limpos por imersão de acetona e 15 minutos em banho de ultrassom com etanol (P.A. - QUIMIDROL). Após lavou-se com água destilada e secou-se em estufa. Diversos testes foram realizados com o objetivo de modificar eletroquimicamente os eletrodos apenas com os *biochars* produzidos, entretanto foi inexecuível. Assim, devido as propriedades dos polímeros condutores, foi utilizado a polianilina (PANI) na síntese para auxiliar na modificação dos eletrodos.

Alguns testes preliminares foram realizados com soluções contendo diferentes concentrações entre os materiais sintetizados e o monômero anilina. A síntese eletroquímica da PANI (polianilina) ocorreu da seguinte maneira: diferentes quantidades de *biochar* peneirado a 80 mesh (variando-se de 0,4 a 4 mg mL⁻¹) foram pesados e deixados por 30 minutos no banho de ultrassom (como descrito no item 4.3) com 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (P.A Neon) para a esfoliação e dispersão do material. Após, foi adicionada anilina bidestilada (variando de 0,08 a 0,50 mol L⁻¹ – P.A Sigma-Aldrich), agitando até a dissolução e aferiu se o volume para 25 mL. Resultados não apresentados nesse trabalho.

A deposição do material foi diretamente no eletrodo de malha de aço (inox 316, 400 mesh) utilizado como eletrodo de trabalho (área geométrica de 1 cm²) ocorreu através da técnica galvanostática, onde também se variou o tempo e a corrente aplicada (adaptada de LIMA, 2020). Posteriormente o eletrodo modificado foi seco a temperatura ambiente, lavado com água destilada até a remoção do material fracamente adsorvido e seco em estufa a 50 °C. Eletrodos apenas com PANI também foram confeccionados nas mesmas condições. A deposição também foi realizada com a agitação magnética do *biochar* em solução de H₂SO₄, mas o eletrodo modificado apresentou muita heterogeneidade, não sendo utilizado nesse trabalho.

O potenciostato utilizado nos experimentos foi o Autolab PGSTAT204 usando células eletroquímicas de três eletrodos. Em todos os experimentos, uma espiral de platina foi utilizada como contra eletrodo e Ag/AgCl/Cl⁻_{sat} como eletrodo de referência. Todas as caracterizações eletroquímicas foram realizadas no eletrólito H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. Os eletrodos modificados primeiramente foram caracterizados com VC na velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ com 20 ciclos. Após, foram caracterizados por

VC em diferentes velocidades de varredura ($10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$). As medidas de EIE foram realizadas aplicando como potencial dc, o potencial de circuito aberto (OCP), o potencial ac foi de $0,01 \text{ V}$ com uma variação de frequência de 10 kHz a 10 mHz . Antes das medidas, o eletrodo foi polarizado aplicando o potencial dc por 500 segundo para garantir as análises em condições estacionárias. As análises foram realizadas em triplicatas. Os resultados de EIE foram tratados usando o software Zview, ajustando o modelo de circuito equivalente utilizado, os valores máximos de erro obtidos durante os ajustes foram de até 5% . As curvas GCD foram realizadas em diferentes densidades de corrente em relação a massa depositada no eletrodo, no intervalo de potencial de $0,5$ até $0,45 \text{ V}$. A massa do material depositado no eletrodo foi medida por diferença de peso em uma microbalança Mettler Toledo XSE205DU. Para as curvas GCD com 1000 ciclos foi utilizado o potenciostato IviumStat XRe, variando o potencial de 0 até $0,45 \text{ V}$ e utilizando a densidade de corrente de 5 A g^{-1} .

As morfologias das superfícies dos eletrodos modificados foram caracterizadas por MEV e MET. A amostragem para análise de MEV foi realizada diretamente no eletrodo de malha de aço após a síntese eletroquímica e sem metalização do material. O microscópio utilizado foi o Phenon-X com uma voltagem de 15 kV em alto vácuo e detector de elétrons retroespalhados (BSE), localizado na Fundação Catarinense de Cultura-SC (Florianópolis). Nas análises de MET, os eletrodos modificados foram cortados em $0,3 \times 0,3 \text{ cm}$ e colocados diretamente no equipamento. As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL JEM 1200EX-II no CME/UFPR com potencial de funcionamento de 120 kV .

Os eletrodos confeccionados nesse trabalho foram macerados juntamente com KBr (Sigma-Aldrich, grau espectroscópico) para as suas caracterizações químicas. Posteriormente, a mistura de KBr com a amostra extraída do eletrodo foi prensado para a formação da pastilha. Os espectros de infravermelho foram registrados em espectrofotômetro Bruker Vertex 70 no modo transmitância. Para cada espectro, acumularam-se 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Essas análises foram realizadas no Departamento de Química (UFPR).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS *BIOCHARS* E DOS SEUS PRECURSORES

5.1.1 Rendimento da pirólise

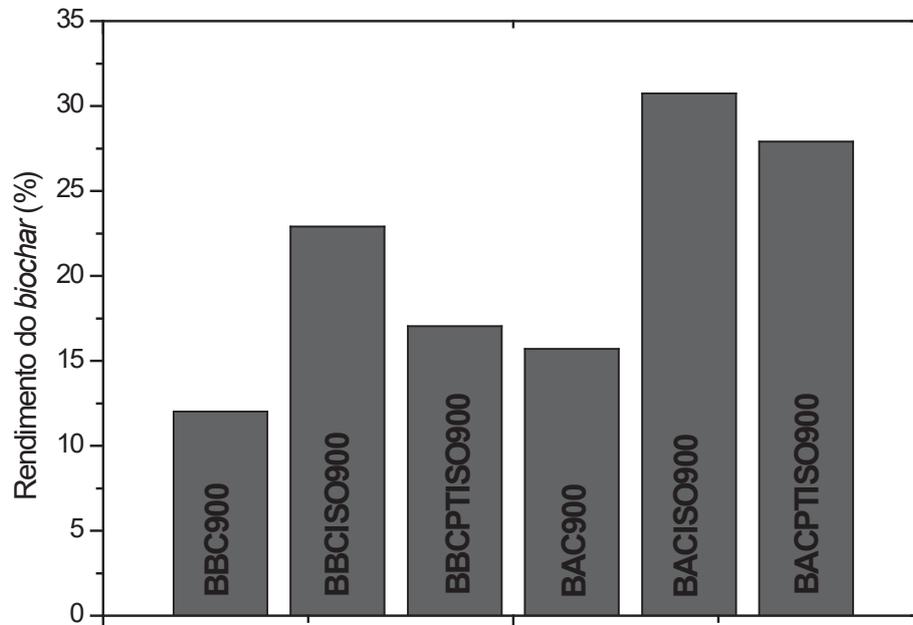
As biomassas selecionadas nesse estudo, o bagaço de cana-de-açúcar e a casca esgotada de acácia-negra, são consideradas como rejeitos industriais, que anualmente são geradas em milhares de toneladas. Quando esses resíduos são mal destinados, causam grandes problemas ambientais. Também foram escolhidas por serem biomassas de baixo custo e plantas com classificações botânicas distintas (seções 2.1.1 e 2.1.2) para analisar o comportamento delas frente a altas temperaturas.

Nesse trabalho, os subprodutos sólidos obtidos após a pirólises dessas biomassas tiveram diferentes rendimentos, mesmo utilizando a mesma temperatura e taxa de aquecimento, como observado na FIGURA 16. Nas amostras provenientes da biomassa de casca esgotada de acácia-negra os rendimentos foram: BAC900 de 15,69%, BACISO900 de 30,75% e BACPTISO900 de 27,91%. Já para os *biochars* provenientes do bagaço de cana-de-açúcar foram: BBC900 de 12,02%, BBCISO900 de 22,9%; BBCPTISO900 de 17,4%.

Assim, os *biochars* produzidos em temperaturas elevadas tendem a ter rendimentos menores (% massa), devido às decomposições (degradações) dos constituintes das biomassas para formarem componentes gasosos não condensáveis (ex = CO, CO₂ ou CH₄) e bio-óleo. Outros trabalhos na literatura também observam menores rendimentos em altas temperatura. No trabalho de Veiga *et al.* (2020), que utilizaram o capim elefante, uma espécie de gramínea, foram obtidos um rendimento em torno de 18,3% a 900 °C e 2 h de patamar. Já no trabalho de Lima (2020) usando a casca esgotada de acácia-negra, o rendimento foi de 18,8% também utilizando a temperatura de 900 °C e 2 h de patamar. Assim, os *biochars* apresentam menor rendimento em altas temperaturas, mesmo utilizando pirólise lenta, condição que favorece a formação do subproduto sólido (IGALAVITHANA *et al.*, 2017). Quando a taxa de aquecimento é lenta, tem-se um maior tempo para as reações de rearranjo ocorrer (mecanismos secundários), favorecendo a produção do sólido. Já na pirólise

rápida, muitas ligações químicas são rompidas simultaneamente, tendo-se o favorecimento, principalmente, da liberação de gás (COLLARD e BLIN, 2014).

FIGURA 16 - RENDIMENTOS DOS BIOCHARS PRODUZIDOS A 900 °C



FONTE: A autora (2021)

A relação rendimento/temperatura do *biochar* também é alterada com diferentes biomassas. Em relação as biomassas de origem, observou-se maior rendimento para a casca esgotada de acácia-negra em relação ao bagaço de cana-de-açúcar, quando comparado com o mesmo tratamento. Uma possível explicação, é que a casca esgotada possui maiores teores de lignina, levando a maiores rendimentos (BATISTA, 2018; KUMAR *et al.*, 2009). Segundo Brito e Barrichelo (1977), os *biochars* provenientes das biomassas com maiores teores de lignina foram os que apresentaram os maiores rendimentos, visto que a lignina é o componente da matriz lignocelulósica mais resistente a decomposição térmica quando comparado à celulose e hemiceluloses, devido sua estrutura complexa, como também observado na FIGURA 3.

Em relação a atmosfera de pirólise, pode-se observar que os *biochars* com isopropanol apresentaram maior rendimento em relação a pirólise apenas com N₂ independentemente da biomassa precursora. Quando comparada a amostra BACISO900 com a BAC900 e a BBCISO900 com a BBC900, tem-se quase o dobro

de rendimento do material carbonáceo, sendo um resultado interessante quando pensado em larga escala de produção. No trabalho de Marx *et al.* (2014), ao utilizar álcoois como metanol, isopropanol e etanol, os *biochars* produzidos obtiveram maiores rendimentos, mesmo tendo sido obtidos de maneira hidrotermal. Esse resultado foi atribuído ao fato de que esses álcoois possuem boas propriedades de solubilidade para despolimerizar o material vegetal, levando à formação de mais compostos aromáticos e condensação em sólidos. Esse fato, pode ser uma das justificativas do aumento do rendimento dos *biochars* nesse trabalho, quando utilizado o vapor de isopropanol.

Em relação ao rendimento dos *biochars* com o pré-tratamento da biomassa precursora, BACPTISO900 e BBCPTISO900, obtiveram menores porcentagens em relação aos *biochars* BACISO900 e BBCISO900. Durante o pré-tratamento com ácido nítrico, minerais presentes na matriz da biomassa podem ter sido solubilizados, onde os íons H_3O^+ substituíram cátions na matriz, liberando-os para a solução (LIMA, 2020). Devido a presença dos íons nitrato (NO_3^-) nessa solução, formou-se os seus respectivos sais de nitratos e eliminados na etapa na lavagem ou mesmo durante o descarte do sobrenadante. Conseqüentemente, diminuído a formação de materiais inorgânicos (cinzas) e apresentando menores rendimentos dos *biochars*.

5.1.2 Análise Termogravimétrica (TG)

As biomassas estudadas nesse trabalho foram submetidas às análises termogravimétricas (TG) para poder observar as perdas de massas em função da variação de temperatura, tendo como objetivo analisar as modificações químicas que ocorrem durante o tratamento térmico. Na FIGURA 17, observa-se as curvas de TG e suas derivadas (dTG) para as biomassas com e sem pré-tratamento: BMBCPT (A), BMBC (B), BMACPT (C) e BMAC (D), sendo através das dTG que podemos indicar a temperatura máxima de cada processo. Vale ressaltar que essas análises foram realizadas em atmosfera de N_2 , não sendo possível adicionar o vapor de isopropanol.

A análise de TG pode ser complexa, pois quando observada a conversão com todos os constituintes da biomassa, as reações podem ocorrer simultaneamente, dificultando a atribuição para cada evento de perda de massa, ou atribuí-lo a um processo e/ou unicamente a um dos componentes da matéria-prima (LIMA, 2020). Como apresentado na seção 2.2, as reações que ocorrem na pirólise, basicamente

são classificadas em dois mecanismos, os primários e os secundários, sendo que os primários ocorrem em três etapas diferentes: desidratação/fragmentação; despolimerização e formação do carvão (FIGURA 2).

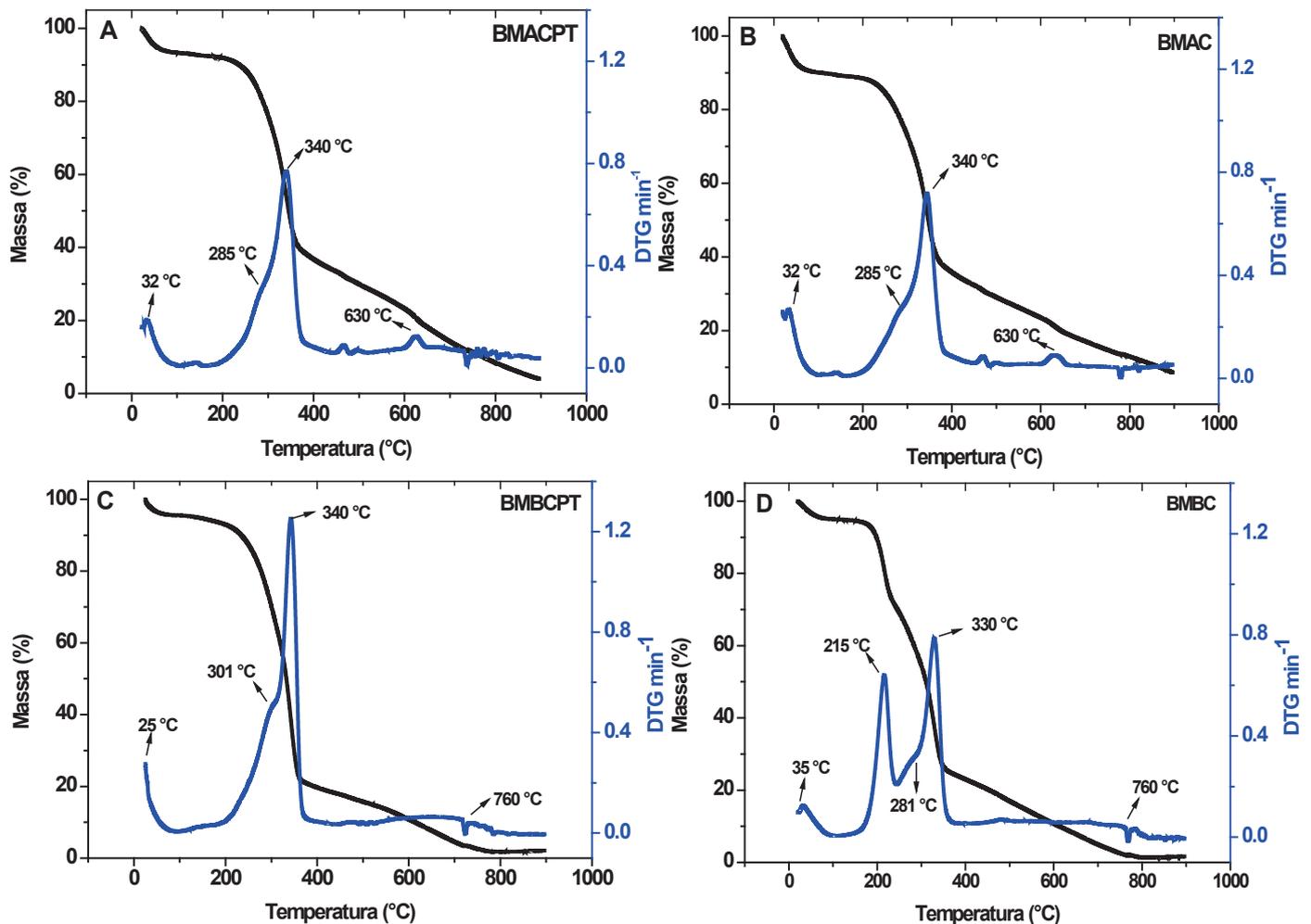
Na FIGURA 17, em relação a biomassa de acácia-negra, não foi observado diferenças entre os termogramas com e sem pré-tratamento, BMACPT (A) e BMAC (B), respectivamente. Os termogramas apresentaram a primeira perda de massa abaixo de 100 °C, relacionado a perda de água do material (desidratação), correspondendo a menos de 5 % da massa. A segunda perda de massa por volta de 285 °C, de forma discreta (“ombro”) refere-se à degradação dos grupos com oxigênio da superfície do material como os presentes na hemicelulose e celulose, e a liberação de gases de baixa massa molecular como aldeídos e ácidos carboxílicos (MATOS, 2014). Ressalta-se que a casca esgotada de acácia-negra já passou por extrações dos seus taninos, processo realizado em autoclaves, utilizando calor e umidade e conseqüentemente, partes desses biopolímeros podem ter sido removidos da biomassa no processo de extração (MATOS, 2018). Em aproximadamente 340 °C, sendo a perda de massa mais acentuada e definida, está relacionada a despolimerização da celulose restante e início da decomposição da lignina (MATOS, 2018). Essa degradação corresponde a 55% da perda de massa. Em razão da proximidade dos processos em 285 °C e 340 °C, o primeiro pode surgir como um “ombro” associado ao segundo (COLLARD E BLIN, 2014).

A partir dos 400 °C, os eventos podem estar relacionados a decomposição da lignina remanescente, ocorrendo a liberação de compostos com massa molecular elevada e formação do carvão. Esses compostos requerem um maior intervalo de temperatura para a degradação, devido a sua complexidade, tendo o máximo de perda de massa em aproximadamente 630 °C (BREBU e VASILE, 2010). Então, quando a biomassa chega aos 900 °C, temos que as principais reações térmicas já ocorreram (fragmentação, despolimerização e a carbonização/formação de carvão), ficando apenas estruturas mais resistentes, podendo citar estruturas aromáticas e cinzas, como os compostos inorgânicos não voláteis (MATOS, 2018). Os teores de resíduos observados no final foram de 4,22% para BMACPT e 8,76% para BMAC.

Assim, podemos observar que nos termogramas para as biomassas da acácia-negra, não foram observadas diferenças visuais, exceto em relação a quantidade final de resíduos, onde a BMACPT teve menores valores. Essa menor taxa de resíduo pode estar associada à remoção parcial de elementos minerais, como

descrito anteriormente. Essa menor porcentagem de elementos minerais nas amostras com pré-tratamento, pode influenciar no desempenho eletroquímico, pois a presença de minerais pode levar a defeitos estruturais e dificultar a condutividade do material.

FIGURA 17 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA AS BIOMASSAS CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA: A) BMACPT E B) BMAC; BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: C) BMBCPT E D) BMBC OBTIDAS EM ATMOSFERA INERTE (N₂) COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 10°C MIN⁻¹.



FONTE: A autora (2021).

Em relação aos termogramas para a biomassa de bagaço de cana-de-açúcar, com e sem pré-tratamento, BMBCPT(C) e BMBC (D), respectivamente, pode se observar diferenças entre elas. Em ambos os termogramas foram observados o primeiro estágio de perda de massa por volta dos 50 °C e está relacionado com a

desidratação da amostra, correspondendo em torno de 5% de perda de massa. O segundo evento em aproximadamente em 215 °C, apenas evidenciado na amostra BMBC (sem pré-tratamento), pode ser atribuído ao início da termodegradação da hemicelulose, dos extrativos presentes no material e de compostos de baixa massa molar através de reações de desidratação, quebrando as ligações menos estáveis e a liberação de gases (CUNHA *et al.*, 2007; TAN *et al.*, 2015; ENDLER, 2018). Essa perda de massa corresponde a 23% da amostra BMBC. No trabalho de Collard e Blin (2014), é descrito que a degradação da biomassa lignocelulósica provavelmente se inicia pela hemicelulose, devido, principalmente, à sua estrutura amorfa e ramificada.

Em seguida, tem-se um evento de perda de massa de forma discreta (“ombro”) em 281 °C na amostra BMBC e 301,13 °C para BMBCPT, como também foram observados nos termogramas para acácia-negra. Essa termodegradação está associada a despolimerização da hemicelulose remanescente e celulose. A próxima etapa de perda de massa, com dTG bem acentuada e definida, é atribuída a despolimerização das cadeias de celulose resistente e o início da degradação da lignina (GAMBARATO e SILVA, 2017), sendo que para a amostra BMBC tem-se como evento máximo na temperatura de 330,8 °C e uma perda de massa de 47 % e na BMBCPT em 340,8 °C correspondente a 74 %. A partir de 350°C para ambas as biomassas de bagaço de cana, tem-se uma perda de massa até a temperatura de 760 °C, que está relacionada a degradação da fração da lignina. Para a BMBCPT tem-se uma perda de massa em torno de 20 % e para BMBC de 23 %. Após, ambas possuem uma taxa de resíduos em torno de 2%.

Comparando de forma mais detalha os termogramas das biomassas de bagaço de cana-de-açúcar com e sem pré-tratamento, pode-se ressaltar que o tratamento com ácido diluído alterou a estrutura da biomassa, de maneira considerável, onde o evento em 212 °C não foi notado para a BMBCPT. Também foi observado que a termodegradação ocorreu em faixa maior de temperatura para a amostra com pré-tratamento (BMBC - 281 °C e BMBCPT - 301,13 °C), indicando que esse material pode ter um teor reduzido de hemicelulose (GAMBARATO e SILVA, 2017). No evento na faixa de 330,8 °C (BMBC) - 340,8 °C (BMBCPT), relacionado a degradação da celulose, observa-se que a dTG se tornou mais intensa para a amostra tratada e com maior perda de massa, podendo estar relacionado a maiores frações de celulose presente. Assim, pode-se indicar que o pré-tratamento removeu principalmente partes da estrutura da hemicelulose e deixou o material rico em

celulose, como também relatado no trabalho de Genovese *et al.* (2015). Esse resultado corrobora com a imagem visual das biomassas antes e após o pré-tratamento como apresentado na FIGURA 18, onde o bagaço de cana-de-açúcar apresentou uma diferença visual na coloração e na acácia-negra não foi visualizado essa diferença.

FIGURA 18 - COMPARAÇÃO VISUAL DAS BIOMASSAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO



FONTE: A autora (2021).

No trabalho de Lima (2020), também utilizando pré-tratamento de ácido diluído (HNO_3 1 mol L^{-1}), foi notado nos termogramas que o pré-tratamento alterou a estrutura da biomassa, onde o ácido contribuiu na fragmentação/remoção da hemicelulose e favoreceu a retirada de espécies inorgânica, para as biomassas de

casca esgotada de acácia-negra, pinus e eucalipto, corroborando com os resultados encontrados nesse trabalho.

Os *biochars* sintetizados nesse trabalho também foram submetidos a análise TG, onde podemos avaliar a estabilidade estrutural desses materiais (MIMMO *et al.*, 2014). Na TABELA 2 e no Apêndice 1, temos as representações das TG e as DTG para os *biochars* produzidos nesse trabalho. A degradação desses materiais ocorreu de maneira diferente da biomassa *in natura*. De acordo com Tan *et al.* (2015), a perda de massa que ocorre a baixas temperaturas (25 - 200 °C) é atribuída à liberação e evaporação da água da matriz do *biochar*, relacionada a umidade higroscópica. No presente trabalho, a faixa de temperatura desse primeiro processo variou de 31 °C à 37,23 °C, com taxas de 3,48 a 8,48 % da perda de massa.

A degradação da matéria volátil dos materiais carbonáceos ocorre em temperaturas superiores a 200 °C, dependendo da estabilidade estrutural (MIMMO *et al.*, 2014), sendo relacionado ao segundo evento de perda de massa. Os padrões de perda de peso dos *biochars* se diferem de acordo com sua estabilidade estrutural. Quando esse evento ocorre em temperatura mais baixa (<400 °C) o *biochar* possui uma estabilidade estrutural menor do que quando ocorre numa temperatura mais alta (> 400 °C) (AHMAD *et al.*, 2014). Em relação ao carbono orgânico contido no material, quanto mais organizado sistematicamente com estruturas aromáticas altas, maior a estabilidade e, portanto, sua degradação ocorre em temperaturas superiores (AHMAD *et al.*, 2014).

TABELA 2 - TEMPERATURA MÉDIA E PERDA DE MASSA (%) OBTIDAS DAS CURVAS DE DTG DOS *BIOCHARS* PRODUZIDOS DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM ATMOSFERA INERTE (N₂) COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 10°C MIN⁻¹.

Amostras	Processo 1		Processo 2		Resíduo (%)
	T (°C)	Perda de massa (%)	T (°C)	Perda de massa (%)	
BBCPTISO900	35,27	7,13	679,18°	78,73	14,14
BBCISO900	31,00	4,32	666, 21	80,76	14,92
BBC900	35,75	6,37	680,24°	64,90	28,73
BACPTISO900	39,64	3,48	640,59	58,33	38,19
BACISO900	36,43	5,75	638,53	48,36	45,89
BAC900	47,23	8,48	645,71	35,26	56,25

FONTE: A autora (2021).

De modo geral, todos os *biochars* produzidos nesse trabalho, apresentaram alta estabilidade, visto que as temperaturas máximas nas dTG foram superiores a 638 °C. Essa estabilidade pode estar relacionada a alta temperatura de pirólise, patamar de 2 h e taxa de aquecimento lenta (10 °C min⁻¹), favorecendo a formação de carvão e das reações de mecanismos secundários, formando estruturas poliaromáticas condensadas (COLLARD e BLIN, 2014; SHARMA *et al.*, 2015). Em relação aos sólidos residuais ou frações não voláteis, os *biochars* provenientes da casca esgotada de acácia-negra, obtiveram maiores teores.

5.1.3 Análise Elementar e teor de cinzas

A análise elementar pode trazer informações importantes sobre a constituição dos materiais, principalmente em relação aos maiores constituintes da biomassa (C, H e O) e uma avaliação do grau de degradação do material orgânico após o processo de pirólise. Esses constituintes geralmente são volatilizados durante os estágios da decomposição térmica, como foi observado na FIGURA 17 da TG.

Na TABELA 3, na maioria das amostras, pode-se observar que o teor de C (%) aumentou nos *biochars* em relação as suas biomassas precursoras. Concomitantemente, também foi observado a diminuição da porcentagem de O e de H após a pirólise. Essa diminuição é consequência de reações que ocorrem durante o processo térmico, caracterizando a pirólise como um fenômeno drástico de desidratação, descarboxilação e condensação. As perdas de H e O estão relacionadas com a perda de água inicialmente, hidrocarbonetos, vapores, CO e CO₂ (ANTAL e GRØNLI, 2003; WEBER e QUICKER, 2018). Em relação ao N, parte dele também é perdida através de compostos voláteis como o NO₂, em menor quantidade em relação ao H e O (ANTAL e GRØNLI, 2003). Entretanto, mesmo que parte do N é volatilizado, pode-se observar na TABELA 3, maiores concentrações nos *biochars* que nas biomassas precursoras. Esse aumento nos teores, pode estar relacionado pela incorporação de N em estruturas mais complexas e resistentes ao calor que não foram volatilizadas durante a pirólise (AL-WABEL *et al.*, 2013; MATOS *et al.*, 2021).

Em relação a presença de cinzas, pode-se observar um aumento dos teores nos *biochars* quando comparado com as biomassas precursoras. Esses teores são decorrentes da presença de componentes inorgânicos na estrutura da biomassa como silicatos, carbonatos, sulfatos e fosfatos, além de outros nutrientes (Ca, Na, Mg, K e

Fe). Durante a pirólise esses minerais não são volatilizados na temperatura utilizada e conseqüentemente, permanecem na estrutura do *biochar*. Não foi observada uma diferença entre os tratamentos e os teores de cinzas. Em relação a biomassa precursora, pode-se observar maiores taxas nos *biochars* provenientes da acácia-negra, onde sua biomassa apresenta maiores valores, possivelmente devido a presença de mais minerais na sua estrutura. Esse resultado corrobora com os TGs dos *biochars* onde eles também apresentam maiores teores de resíduos. Vale ressaltar, que todas as pirólises foram realizadas na presença de N₂, minimizando a entrada de O₂, podendo ter minimizado outros efeitos. No Apêndice 2, podemos observar a diferença visual entre o *biochar* pirolisado em atmosfera de isopropanol e outro apenas em atmosfera reduzida de oxigênio (sem N₂), em relação a presença de cinzas.

Nos *biochars* produzidos em atmosfera de vapor de isopropanol, podemos observar que todos obtiveram maiores teores de C, BBCPTISO900 (69,59%), BBCISO900 (74,68%), BACPTISO900 (70,15%) e BACISO900 (72,25%) em relação aos pirolisados apenas em N₂, BBC900 (56,16%) e BAC900 (58,24%). Já em relação aos teores de O, podemos observar uma redução nos *biochars* pirolisados com isopropanol: de 33,41% (BBC900) e 23,25% (BAC900) para teores de 21,50% (BBCPTISO900), 15,96% (BBCISO900), 15,89% (BACPTISO900) e 12,1% (BACISO900). Em relação ao H, também foi observado que seus teores tiveram uma redução com a utilização de isopropanol. Esses resultados eram esperados, visto que o vapor de isopropanol foi utilizado durante a pirólise com o intuito de aumentar a aromatização da estrutura, aumentar o teor de carbono e a diminuir grupamentos oxigenados que podem conter hidrogênio na estrutura dos materiais (FERREIRA *et al.*, 2019; FINGOLO *et al.*, 2020).

Através das relações entre H/C e O/C também podemos acompanhar o processo de carbonização que ocorreu nas biomassas, visto que durante a pirólise tem-se a remoção de diferentes elementos (C, H, O) em gases e outros compostos voláteis (BREWER *et al.*, 2012), como comentado anteriormente. Essas relações de O/C e H/C nos *biochars*, correlaciona-se diretamente com a aromaticidade, biodegradabilidade e polaridade desses materiais carbonáceos (USMAN *et al.*, 2015). Observa-se que as razões elementares H/C e O/C diminuem nos *biochars* em relação a sua biomassa precursora, indicando que ocorreu a formação de compostos mais aromáticos durante a pirólise.

TABELA 3 - TEORES DE C, H, N, O, CINZAS, RELAÇÕES H/C E O/C PARA AS BIOMASSAS DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E DOS *BIOCHARS* PRODUZIDOS

Amostras	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)	Cinza (%)	H/C	O/C
BBCPTISO900	69,59±0,22	0,94±0,00	1,03±0,01	21,50±0,13	6,95±0,07	0,16±0,00	0,41±0,01
BBCISO900	74,68±0,46	1,49±0,64	0,84±0,05	15,96±0,08	7,05±0,11	0,24±0,10	0,28±0,00
BBC900	56,16±0,11	2,06±0,03	0,73±0,04	33,41±0,66	7,65±0,78	0,44±0,01	0,79±0,01
BMBC	43,64±0,09	5,53±0,09	0,22±0,03	48,43± 0,32	2,20±0,28	1,52±0,03	1,48±0,01
BMBCPT	44,39±0,14	5,87±0,16	0,45±0,03	47,80±0,47	1,50±0,14	1,59±0,04	1,44±0,02
BACPTISO900	70,15±0,25	0,80±0,07	1,67±0,04	15,89±0,08	11,50±0,14	0,14±0,00	0,30±0,00
BACISO900	72,25±0,18	0,66±0,02	1,38±0,03	12,12±0,22	13,60±0,42	0,11±0,00	0,22±0,00
BAC900	58,24±0,29	1,56±0,15	1,7±0,14	23,25±0,51	15,25±0,21	0,32±0,03	0,53±0,01
BMAC	44,93±0,09	6,27±0,08	1,30±0,02	42,91±0,16	4,60±0,00	1,67±0,02	1,27±0,01
BMACT	46,11±0,01	5,96±0,10	1,40±0,03	42,88±0,07	3,65±0,07	1,55±0,03	1,24±0,00

FONTE: A autora (2021).

De acordo com Meyer *et al.* (2017) sobre a padronização do *biochar*, o consenso internacional adquirido pela *International Biochar Initiative* (IBI) e pela *European Biochar Certification* (EBC) classifica todas as amostras deste trabalho como *biochar* por apresentarem razões H/C $\leq 0,7$. Através da relação molar de H/C também podemos determinar o grau de aromaticidade desses materiais (MATOS *et al.*, 2021; USMAN *et al.*, 2015). Partindo do pressuposto que a relação molar H/C $\leq 0,3$ sugere estruturas de anéis aromáticos altamente condensados e que a razão H/C $\geq 0,7$ indica a presença de estruturas não-condensadas (MATOS *et al.*, 2021; USMAN *et al.*, 2015), podemos observar que todos os *biochars* pirolisados em atmosfera de isopropanol apresentaram menores relações (H/C $\leq 0,3$). Sendo um indicativo que esses materiais carbonáceos pirolisados com vapor de isopropanol, independente da biomassa precursora, possuem estruturas de anéis aromáticos altamente condensados, sendo um resultado interessante para aplicações em dispositivos armazenadores de energia, como substitutos para os óxidos de grafeno. Já os *biochars* apenas pirolisados em N₂, tiveram uma relação de H/C $\geq 0,3$, sendo um indicativo de estruturas menos aromáticas. No trabalho de Zhang *et al.* (2017) também obteve razão H/C em torno de 0,3 para os *biochars* de carvalho, pinho, cana-de-açúcar e casca de amendoim a 900 °C, sendo consistentes com os resultados obtidos nesse estudo.

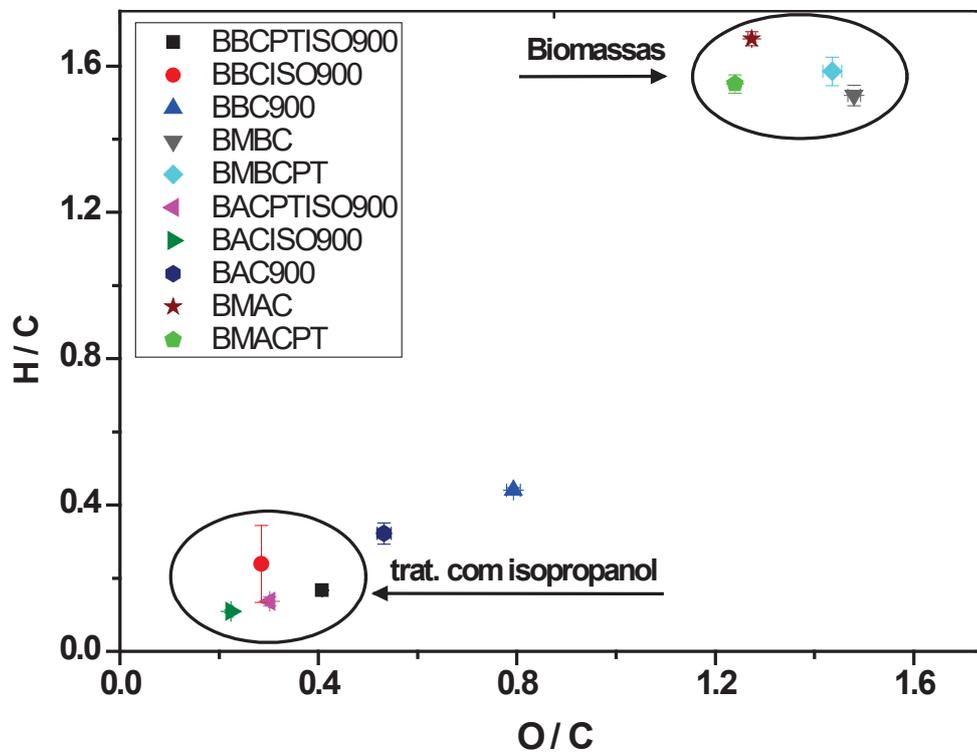
Já a razão O/C é considerada como um indicador de estabilidade do *biochar*, onde o padrão EBC, considera como material estável valores máximos de 0,4 (MEYER *et al.*, 2017). Pode-se observar que os *biochars* pirolisados em atmosfera de isopropanol, obtiveram valores menores e próximos de 0,4, indicando estabilidade desses materiais. Já os *biochars* pirolisados apenas em atmosfera de N₂, apresentam valores superiores, sendo de 0,53 e 0,79 para as amostras BAC900 e BBC900, respectivamente. Entretanto, quando comparado com os TGs dessas amostras, todos os *biochars* apresentam estabilidade, onde tiveram sua termodegradação em temperaturas superiores a 600 °C.

Na FIGURA 19, tem-se o diagrama de Van Krevelen, que é amplamente utilizado para entender essa perda seletiva dos elementos C, H e O durante as reações de desidratação e carbonização, relacionado as razões de H/C e O/C (MATOS *et al.*, 2021; VEIGA *et al.*, 2020). De um modo geral, observa-se que os *biochars* produzidos, independente do tratamento, tiveram uma mudança significativa nas suas relações, se distanciando das biomassas precursoras. Também pode-se observar que os *biochars* pirolisados com isopropanol obtiveram as menores razões de H/C e O/C, se diferenciando entre os *biochars* produzidos apenas com N₂. Assim, os *biochars* pirolisados em isopropanol tiveram maiores teores de carbono, menores relações H/C e O/C indicando a formação de anéis aromáticos altamente estáveis, como nas estruturas de grafeno e/ou cristalitos turboestrático. Esses resultados são interessantes quando pensando na aplicação desses materiais carbonáceos em sistemas eletroquímicos.

A utilização de álcoois durante a pirólise é recente para produção de *biochars*, não existindo muitos estudos sobre o mecanismo de reações, sendo apenas dois trabalhos encontrados na literatura (FERREIRA *et al.*, 2019; FINGOLO *et al.*, 2020). Vale ressaltar, que esses trabalhos utilizaram o vapor de isopropanol em uma segunda pirólise, como um recozimento do *biochar*. Segundo Ferreira *et al.* (2019), esse recozimento promoveu o enriquecimento em espécies de C aromático e/ou grafitico e uma diminuição na quantidade de grupamentos oxigenados na estrutura, corroborando com os resultados observados nesse trabalho, onde teve-se a diminuição dos teores de oxigênio nas amostras pirolisadas com isopropanol. Ferreira *et al.* (2019) sugerem que a pirólise sob o vapor de isopropanol promoveu uma remoção de grupos de carbono oxigenados devido a dois fatores: pela redução química das funcionalidades contendo oxigênio por oxidação das moléculas de álcool

e/ou pela deposição de C (principalmente aromático) na superfície dos *biochars*, como ocorre na deposição de vapor químico de baixa pressão (LPCVD - do inglês *low pressure chemical vapor deposition*). Nesse sistema de LPCVD o gás / vapor injetado se difunde e reage com a superfície do substrato criando o material da fase sólida, sendo uma técnica utilizada para sínteses de vários materiais, como silício monocristalino (TSUCHIYA, 2008) ou até mesmo para grafeno (KHAN *et al.*, 2017).

FIGURA 19 - DIAGRAMA DE VAN-KREVELEN DAS BIOMASSAS E DOS *BIOCHARS* PRODUZIDOS A PARTIR DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR



FONTE: A autora (2021)

Outros trabalhos foram encontrados na literatura utilizando vapores de álcoois para materiais carbonáceos como óxidos de grafeno e nanotubos. No trabalho de Su *et al.* (2010), relatam que a utilização de vapor de álcool no recozimento foi mais eficaz na redução das folhas de óxidos de grafeno do que o uso de H₂ em altas temperatura ou até mesmo do que a hidrazina. Observaram que a alta eficiência de restauração do carbono sp² dos óxidos de grafeno estava fortemente relacionada à presença de vapores de álcool.

No trabalho de Maruyama *et al.* (2002) utilizando álcoois para sintetizar nanotubos de carbono de parede única, também foi observada a formação não só de um material de parede simples como também de alta pureza, devido a presença de vapores de álcoois. Esses autores, relatam que os radicais OH dissociados das moléculas de álcool são capazes de atacar os átomos de carbono da estrutura com uma ligação pendente para formar CO. Então, as sementes de carbono amorfo são removidas com eficiência em seu estágio inicial, e promovendo ligações mais aromáticas. Conseqüentemente, o radical OH proíbe a geração de outros produtos, e apenas os nanotubos simples pode sobreviver a está condição, formando um material de alta pureza. Já no trabalho de Su *et al.* (2010) relata que a redução com vapor de álcool puro pode produzir alguns carbonos amorfos devido à recombinação do excesso de radicais de carbono decompostos do álcool. Assim, a utilização de fluxos de gás, como N₂ ou H₂, podem suprir a formação de carbono amorfo.

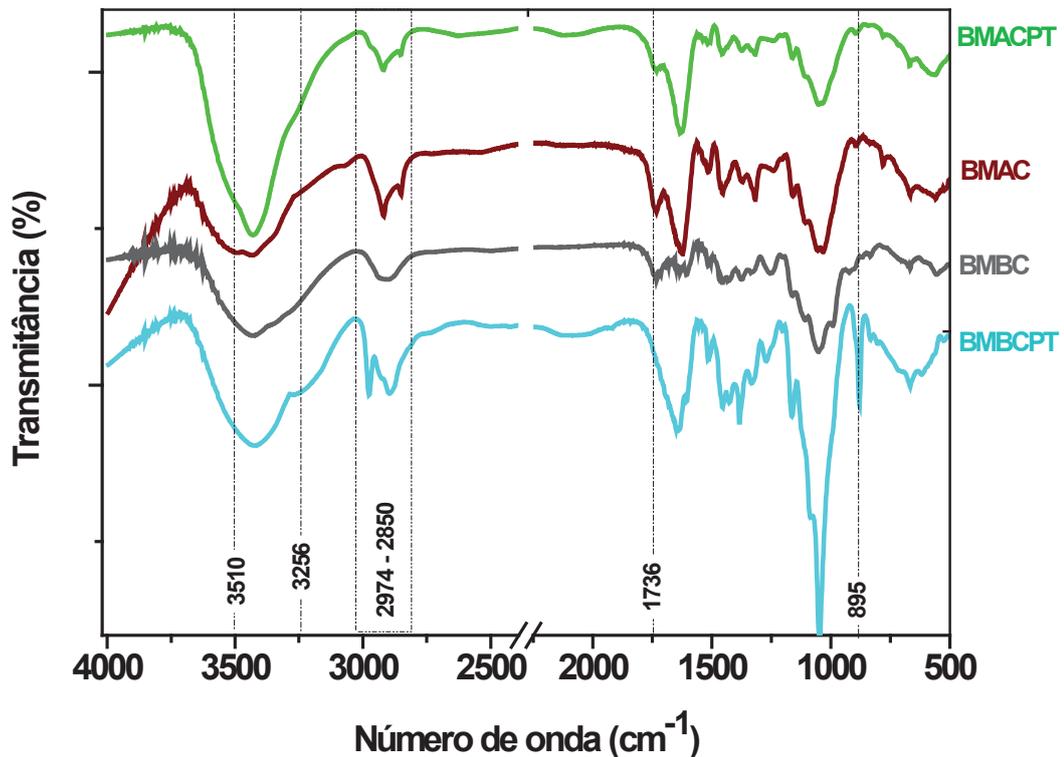
Desse modo, a utilização de vapores de álcoois, como o isopropanol, tem se demonstrado eficiente para aumentar os teores de C aromático, reduzir a presença de elementos como o H e O na estrutura e conseqüentemente, diminuir as razões H/C e O/C, como observado nesse trabalho. Entretanto, vale ressaltar que no presente estudo a utilização de vapor de isopropanol ocorreu diretamente na biomassa *in natura* durante a pirólise, onde várias reações de mecanismos primários e secundários ocorrem, sendo um ambiente complexo para prever as reações detalhadamente.

5.1.4 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de obter informações a respeito dos grupos funcionais presentes na superfície das amostras das biomassas e dos *biochars* foram realizadas análises de FTIR. Na FIGURA 20 estão apresentados os espectros das amostras de biomassas de acácia-negra e cana-de-açúcar com e sem pré-tratamento. De modo geral, apesar de serem biomassas distintas e com e sem pré-tratamento, apresentaram características similares, principalmente na região entre 1795 e 500 cm⁻¹. Essa região apresenta diversas bandas que podem indicar: vibração de grupamentos carbonilas R₂C=O; absorção de grupos carbonilas de aldeído, vibração angular fora do plano da ligação C–H de aromáticos; absorção da ligação C-H angular fora do plano; indicação de compostos aromáticos; vibração angular no plano da

ligação C–O, estiramento axial da ligação C–O de compostos fenólicos e estiramento Si–O de silicatos (MATOS, 2018; UCHIMIYA *et al.*, 2011a, 2011b). Assim, se torna complexo realizar com precisão as atribuições de todas as bandas, além de que na literatura apresentam diferentes grupos químicos associados a mesmos sinais (LIMA, 2020).

FIGURA 20 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO REFERENTE AS BIOMASSAS DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO



FONTE: A autora (2021)

Como uma forma de melhorar o entendimento, as principais banda observadas no FTIR foram detalhadas na TABELA 4. Nota-se que mesmo os espectros sendo similares, a biomassa de casca esgotada de acácia-negra apresenta bandas em 3510 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1258 cm^{-1} , 783 cm^{-1} que não estão presentes na biomassa de bagaço de cana-de-açúcar. Também foi observado bandas em 2974 cm^{-1} , 2891 cm^{-1} , 1604 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} , 1325 cm^{-1} , 835 cm^{-1} presente apenas no bagaço. Sendo que todas essas bandas estão principalmente relacionadas com a estrutura da lignina. Demonstrando assim, que as biomassas possuem constituições diferentes e a lignina é um biopolímero que possui sua constituição alterada conforme

o vegetal (XU *et al.*, 2014). Espectros similares foram encontrados no trabalho de Matos *et al.* (2021) utilizando as biomassas *in natura* de bagaço de cana e casca esgotada de acácia-negra.

TABELA 4 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS DE FTIR PARA AS BIOMASSAS DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO

Posição Experimental (cm ⁻¹)	Teórico (cm ⁻¹)	Atribuição	Biopolímero/ Grupo Funcional	Amostra encontrada
3510	3563 ^a	Ligação de hidrogênio intramolecular em grupo fenólico	Lignina	BMAC
3420 - 3433	3421 ^{ab}	Modos de alongamento O-H intramolecular	Celulose e lignina	BMACPT BMAC BMBC BMBCPT
3256	3274 ^{ac}	Estiramentos O-H intermolecular	Celulose	BMBCPT
2974	2965 ^a	Alongamento C-H	Grupamentos metil e metileno (Celulose, hemicelulose e lignina)	BMBCPT
2920	2935 ^c	Estiramento assimétrico C – H	Lignina e hemicelulose	BMACPT e BMAC
2891	2885 ^c	Estiramento simétrico C – H	Lignina e hemicelulose	BMBCPT e BMBC
2850	2840 ^b	Estiramento C – H	Lignina	BMACPT e BMAC
1736	1730 ^{bc}	Estiramento C=O de cetona/aldeído	Hemicelulose	BMACPT BMAC BMBC
1650	1682 ^b	Alongamento C=O	Lignina	BMACPT BMAC BMBCPT BMBC
1604	1600-1595 ^c	Estiramento C=C (estrutura aromático) Estiramento C=O	Anéis aromáticos ou cetonas conjugadas em componentes aromáticos da lignina	BMBC e BMBCPT
1520	1500 ^{ab}	Vibração de anel aromático	Lignina	BMACPT BMAC BMBC BMBCPT
1448	1440 ^c	Alongamento C=C; curvatura -C-H ₂	Carboidrato de lignina	BMBC BMBCPT
1423	1425 ^{ab}	Deformação C- H no plano	Lignina (madeira)	BMACPT BMAC BMBC BMBCPT
1387	1380 ^b	Dobramento C-H	Celulose, hemicelulose, lignina	BMACPT BMAC BMBC BMBCPT
1325	1327 ^b	C-O anel aromático	Lignina	BMBC BMBCPT

1258	1270 ^b	Vibração de anel aromático	Lignina (Guacil)	BMACPT BMAC
1228	1215 ^b	Estiramento C-C + C-O	Lignina	BMACPT BMAC BMBC BMBCPT
1163	1160 ^b	Alongamento assimétrico C-O-C	Celulose, hemicelulose	BMACPT BMAC BMBC BMBCPT
1105	1110 ^c 1100 ^d	Alongamento simétrico C–O(C-O-C); silicatos	Lignina, celulose, hemicelulose; estrutura mineral	BMACPT BMAC BMBC BMBCPT
1047	1041 ^a 1030 ^b	C-H aromáticos Alongamento simétrico C–O-C	Celulose e hemicelulose; grupos metoxi da lignina	BMACPT BMAC BMBC BMBCPT
895	897 ^a -900 ^e	C-H fora do plano na posição do alongamento do anel	Celulose (ligação β)	BMACPT BMAC BMBCPT
835	830 ^f	Deformação angular C-H fora do plano aromático	Lignina	BMBC BMBCPT
783	781 ^c	Vibração do anel de piridina e deformação C–H	Piridina (lignina)	BMACPT e BMAC
658	600 ^d 600 ^g	Silicatos; Vibrações da ligação C-H em compostos aromáticos	Estrutura mineral; lignina	BMACPT BMAC BMBC BMBCPT

(^aPopescu *et al.*, 2010; ^bXu *et al.*, 2014; ^cCantrell *et al.*, 2012; ^dFrancioso *et al.*, 2011; ^eAdel *et al.*, 2010; ^fZhu *et al.*, 2015; ^gBavariani *et al.*, 2019)

Já em relação ao pré-tratamento da biomassa antes da pirólise, que teve como objetivo a fragmentação da porção amorfa e enriquecer o material em celulose cristalina, observou-se algumas diferenças nos espectros (bandas demarcadas), principalmente em relação a cana-de-açúcar. Nessa biomassa, notou-se o desaparecimento da banda em 1736 cm⁻¹ após o tratamento ácido, que é atribuída ao estiramento C=O de cetona e aldeído na hemicelulose (CANTRELLI *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2014). Esse resultado corrobora com o TG onde foi observado o desaparecimento de um evento que estava relacionado com a hemicelulose, indicando uma degradação nesse biopolímero. Também foi visualizado o aparecimento das bandas em 3256 cm⁻¹ (estiramentos O-H intermolecular da celulose), 2974 cm⁻¹ (alongamento C-H) e 895 cm⁻¹ (C-H fora do plano na estrutura da celulose) na amostra de cana-de-açúcar com pré-tratamento, indicando que a estrutura foi alterada da biomassa com o tratamento (CANTRELL *et al.*, 2012; POPESCU *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2014). Esse aparecimento

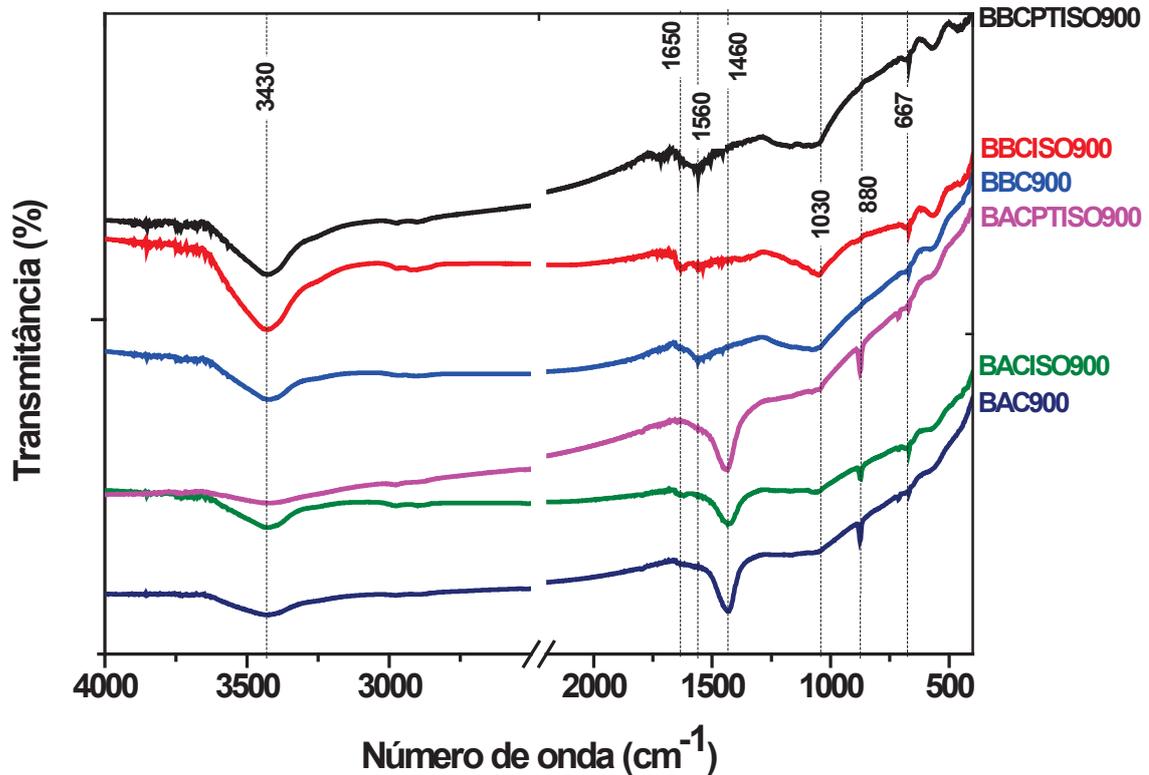
de bandas, principalmente relacionado a celulose, podem ser indícios da maior exposição desse biopolímero após o tratamento como também observado na TG.

Na acácia-negra, observou-se o desaparecimento da banda em 3510 cm^{-1} após o pré-tratamento, que está relacionado a ligação de hidrogênio intramolecular em grupamentos fenólicos presentes na lignina (POPESCU *et al.*, 2010), sendo um indício da mudança na estrutura dessa biomassa após o tratamento ácido. Quando comparado ao termograma dessas biomassas, também não foi observado diferenças nos perfis após o tratamento ácido. Essas sutis mudanças na estrutura orgânica dessa biomassa podem estar relacionado ao tratamento anterior, na extração de taninos, que já havia modificado a composição química na casca de acácia-negra.

Segundo Kumar *et al.* (2009) e Putro *et al.* (2016), a utilização de ácidos diluídos tem apresentado resultados com êxito no tratamento de materiais lignocelulósicos, principalmente em relação a degradação da hemicelulose e lignina, corroborando com os resultados desse trabalho. Também apresenta vantagens em relação a utilização de ácidos concentrados, onde geralmente esses últimos são tóxicos, corrosivos, perigosos e necessitam de reatores resistentes à corrosão, tornando o pré-tratamento com custos elevados (KUMAR *et al.*, 2009). No trabalho de Ang *et al.* (2013), foi verificado o desempenho do pré-tratamento de bases (NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$) e de ácidos (H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4 , CH_3COOH e HNO_3) na casca de arroz, apresentando espectros semelhantes ao desse trabalho, quando utilizado ácido. Nesse trabalho, os autores também relatam que no tratamento ácido, a biomassa apresentou uma redução no teor de hemicelulose, onde um dos principais papéis desse tratamento é a hidrólise da hemicelulose amorfa.

Seguindo para a análise dos espectros de FTIR para os *biochars* produzidos nesse trabalho, na FIGURA 21 fica evidente a modificação do perfil apresentado em relação às biomassas precursoras. De modo geral, houve a perda de grupos funcionais presentes na matriz lignocelulósica, principalmente na região 1800 a 950 cm^{-1} que corresponde a grupamentos como -OH, C-H, C=O e C-O-C, como observado na TABELA 4. As características estruturais indicadas pelos espectros de FTIR comprovam que durante a pirólise ocorreu os processos de desidratação e despolimerização das biomassas formando um material carbonáceo com propriedades diferentes que a matéria-prima. Esse resultado corrobora com os termogramas dos *biochars*, onde também apresentaram perfil diferentes que sua matriz lignocelulósica.

FIGURA 21 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO REFERENTE AOS *BIOCHARS* PRODUZIDOS A PARTIR DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR



FONTE: A autora (2021).

A banda localizada na região de 3430 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de estiramento de grupos O-H, de água, fenóis, álcoois ou ácidos orgânicos atribuídas a presença de grupos O-H residuais (MAHAMAD *et al.*, 2015). Em todos os *biochars* produzidos há uma evidente perda da intensidade ou desaparecimento das bandas associados ao estiramento simétrico e assimétrico de C-H de alifáticos na região próxima de 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} em relação a biomassa precursora (UCHIMIYA *et al.*, 2011a, 2011b). Esse resultado corrobora com as análises elementares, onde foi observado a diminuição da porcentagem de H presente nos *biochars* em relação a biomassa de origem, podendo ser indícios das quebras de ligações alifáticas da matriz lignocelulósica.

Nas amostras BBCISO900 e BACISO900 tem-se uma pequena banda localizado a 1650 cm^{-1} que pode ser atribuído a vibração C=O de carboxílicos e carbonilas (GENOVESE *et al.*, 2015; MORENO-CASTILLA *et al.*, 2000). A vibração molecular em $1550\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$, presente nas amostra BBCPTISO900, BBCISO900, BBC900 pode ser atribuída ao estiramento do grupamento C=C de compostos policíclicos aromáticos ($1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) (FIGUEREDO *et al.*, 2014). Já nas amostras

de *biochar* de acácia-negra, têm-se a presença da banda em 1460 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação C=C de vibrações dos esqueleto carbônico de anéis aromáticos ($1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) (SAYĞILI e GÜZEL, 2015). Outros autores como Genovese *et al.* (2015), Moreno-Castilla *et al.* (2000) e Fuente *et al.* (2003) também atribuem as bandas na faixa de 1400 a 1650 cm^{-1} à deformação da ligação C=C em fenóis, bem como à deformação O–H carboxilas, quinona ou cetona conjugada. Sendo que o número de onda pode ser afetado por diferentes grupos periféricos (FUENTE *et al.*, 2003).

No trabalho de Veiga *et al.* (2020), utilizando diferentes temperaturas de pirólises (350 a 900 °C), notou-se que nos espectros dos *biochars* as bandas atribuídas a grupamentos oxigenados se tornaram menos intensas ou desapareceram com o aumento da temperatura, indicando que altas temperaturas (900 °C) tem-se uma ruptura de várias ligações oxigenadas. No trabalho de Ferreira *et al.* (2019) também relatam a remoção de funcionalidades oxigenadas dos *biochars* devido ao aumento das temperaturas na pirólise sob atmosfera inerte. No trabalho de Lima (2020) utilizando biomassas de acácia-negra, observou-se a permanência de alguns grupamentos oxigenados na estrutura e presença das ligações C=C, utilizando uma temperatura de 900 °C . Assim, ainda pode-se ter a permanência de alguns grupamentos oxigenados na estrutura dos *biochars* desse trabalho, não podendo atribuir uma única banda a uma ligação presente na estrutura, principalmente por serem amostras com estruturas complexas e diferentes grupos periféricos que pode afetar o número de onda. Também foi observado a presença de O nas análises elementares, indicando a existência de grupamentos oxigenados na estrutura dos *biochars*.

Nas amostras provenientes da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar também apresentaram uma banda na região de 1030 cm^{-1} que pode ser atribuída a deformação da ligação C-H de aromático (POPESCU *et al.*, 2010). Também foi observado a presença de banda na região 880 cm^{-1} nos *biochars* de acácia-negra que pode estar relacionado a flexão de ligação simples C-H fora do plano de aromáticos (ZHU *et al.*, 2015). Em todos os *biochars* mesmo que de maneira sutil, têm-se a presença da banda na região de 667 cm^{-1} referente à vibrações da ligação C-H em compostos aromáticos e heteroaromáticos (BAVARIANI *et al.*, 2019). Francioso *et al.* (2011) também atribuem essa banda na região de 600 cm^{-1} a absorções correspondentes a grupos Si-O que estão presente nas cinzas. De um modo geral, os

biochars sintetizados nesse trabalho apresentaram bandas que podem ser relacionadas as vibrações das ligações em anéis aromáticos, indicando a formação de estruturas mais condensadas (ANGIN, 2013; HOSSAIN *et al.*, 2011), sendo importante na condutividade do material, como será tratado nas próximas seções.

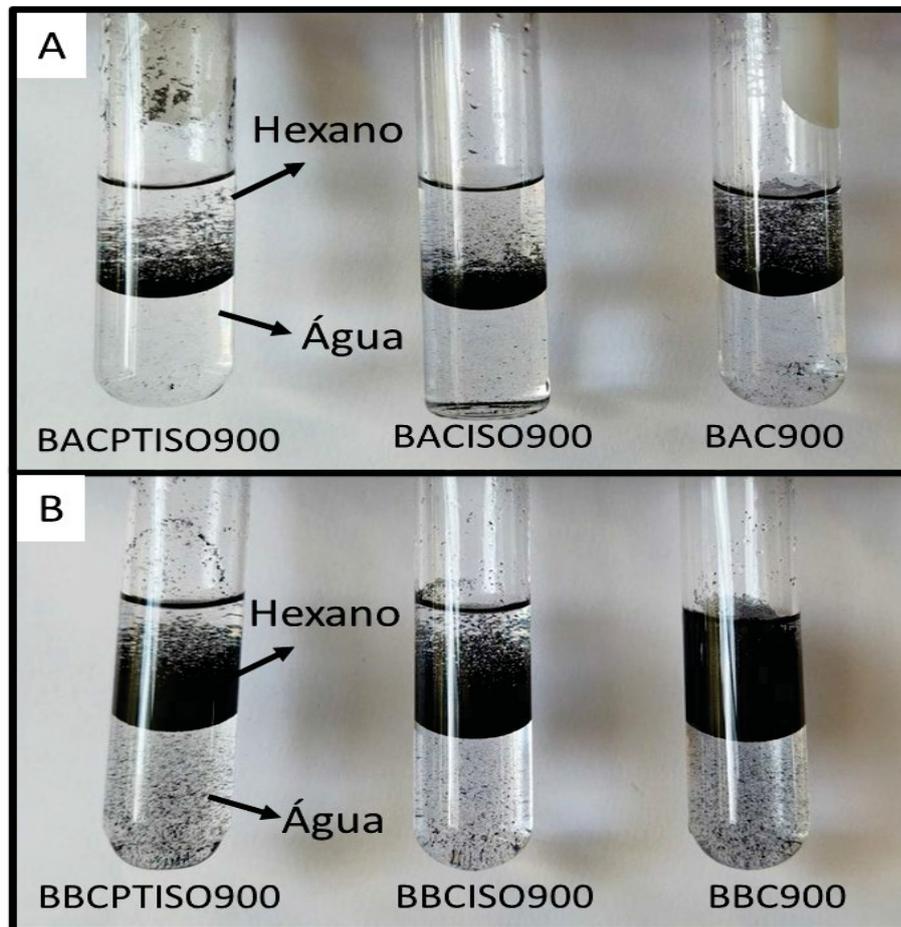
Em relação aos pré-tratamentos com ácido diluído e atmosfera de isopropanol, não foram notadas diferenças entre os perfis dos *biochars* nos espectros de FTIR. As alterações podem ser atribuídas as biomassas de origem, onde suas constituições influenciaram nas características químicas dos *biochars*. Uma possível explicação, é que devido a utilização de alta temperatura de pirólise, naturalmente ocorre a eliminação de grupos funcionais do *biochar* e condensação da estrutura do material, podendo mascarar algum efeito dos tratamentos nos espectros.

5.1.5 Polaridade dos *biochars*

Como comentado anteriormente, a utilização de vapor de isopropanol diretamente na biomassa durante a pirólise, tem-se como objetivo de promover maior grafitação da amostra, diminuir a presença de carbono amorfo e grupamentos oxigenados na estrutura do material carbonáceo (FERREIRA *et al.*, 2019; FINGOLO *et al.*, 2020) e conseqüentemente, aumentar a hidrofobicidade do *biochar*. Como uma forma de observar a hidrofobicidade desses materiais sintetizados nesse trabalho, submeteu-os a um sistema de dois componentes: água (polar) e hexano (apolar).

Observa-se na FIGURA 22 que todos os *biochars* produzidos nesse trabalho, tiveram maior afinidade com o hexano, componente apolar do sistema, indicando que possuem propriedades hidrofóbicas. Essa característica era esperada devido à alta temperatura de pirólise e da perda de alguns grupamentos funcionais durante a carbonização (VEIGA *et al.*, 2020), como observado nos espectros de FTIR. Segundo Liu *et al.* (2013), *biochars* pirolisados em maiores temperaturas apresentaram maiores hidrofobicidades e resistência à umidade quando armazenado.

FIGURA 22 - DISPERSÃO DAS AMOSTRAS DE *BIOCHARS* PRODUZIDOS A PARTIR A) DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E B) DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM UMA MISTURA DE DOIS COMPONENTES: ÁGUA E HEXANO.



FONTE: A autora (2021)

Visualmente, não foi possível observar diferença entre os *biochars* pirolisados em atmosfera de isopropanol e apenas N₂. Em relação a biomassa precursora, pode-se observar que os *biochars* provenientes da cana-de-açúcar tiveram partes que interagiram com a água, podendo indicar que uma pequena fração desses materiais possuem característica hidrofílicas. Já para os *biochars* de acácia-negra, a interação com a água foi praticamente inexistente. Entretanto, não foi possível determinar o tamanho médio das partículas desses materiais entre as frações polares e apolares.

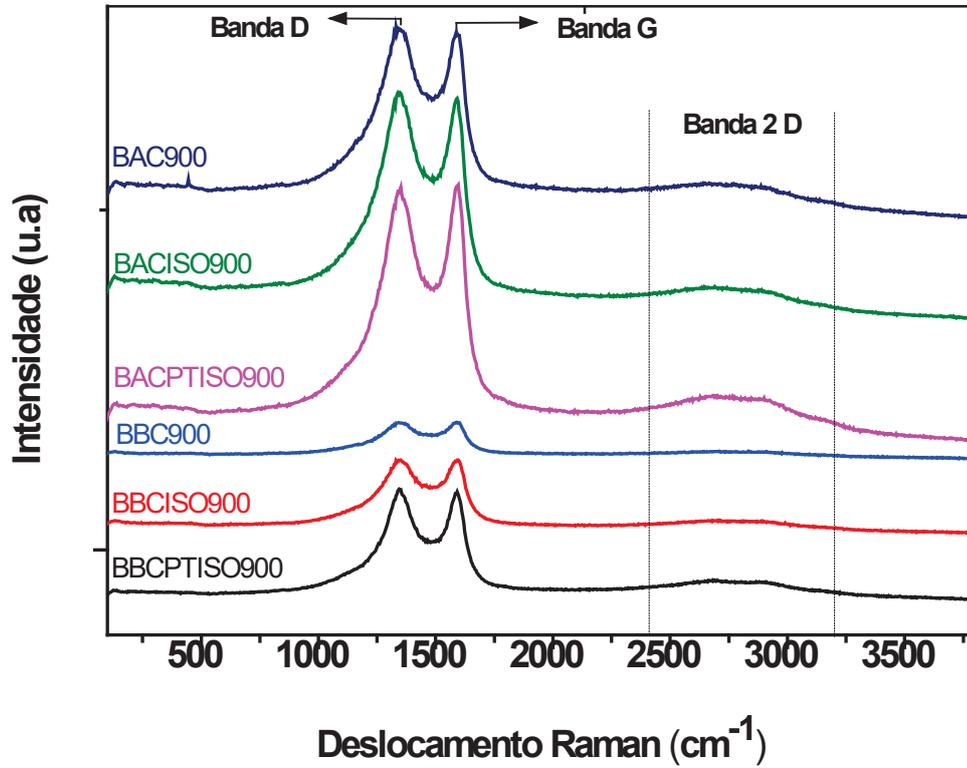
No trabalho de Ferreira *et al.* (2019) foi observado que após o recozimento com isopropanol, as partículas de *biochar* se tornam menos polares e, portanto, apresentam maior afinidade ao tolueno (parte apolar do sistema), corroborando com os resultados do atual estudo.

5.1.6 Espectroscopia Raman

Outra técnica utilizada frequentemente para estudar as propriedades e as características estruturais de materiais à base de carbono é a espectroscopia Raman. Na FIGURA 23 estão apresentados os espectros Raman dos *biochars*, provenientes da casca esgotada de acácia-negra e do bagaço de cana-de-açúcar. Pode-se observar a presença da banda D (entre 1300 e 1400 cm^{-1}), conhecida como a banda de defeitos ou de desordem. Essa banda está relacionada a presença de grupamentos funcionais e/ou com defeitos estruturais na ligação sp^2 dos materiais carbonáceos, como por exemplo quebra das ligações sp^2 na formação de ligações sp^3 por grupos oxigenados. Conforme discutido nos espectros de FTIR pode se ter a presença bandas relacionada a grupamentos oxigenados, assim como na análise elementar que exibiu teores de O (12 a 33%) e de cinzas (7 a 15%) nos *biochars*, sendo algumas das contribuições para os defeitos nas estruturas desses materiais. Quando se tem uma estrutura de grafite perfeita, esse pico é ausente (DEHKHODA, 2016). Já a banda G, (entre 1500 e 1600 cm^{-1}) chamada de banda da grafite, é atribuída às vibrações das ligações C=C sp^2 em cadeias alifáticas e anéis aromáticos. A presença dessa banda nas amostras, indica a presença de estrutura grafitica (CHIU e NG, 2012), corroborando com os espectros do FTIR, onde se teve a presença de bandas relacionadas as ligações em aromáticos.

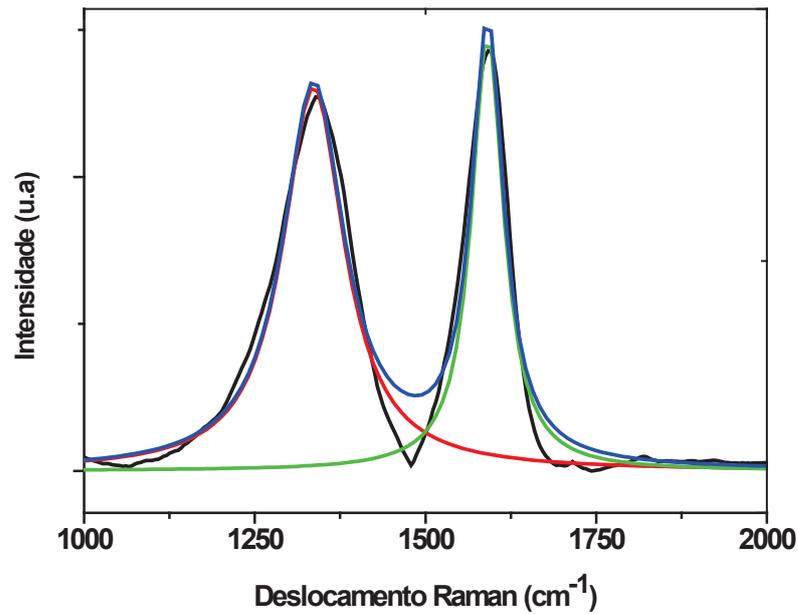
Realizou-se as deconvoluções das bandas D e G dos espectros, conforme a FIGURA 24, obtendo a correlação I_D/I_G . Em estruturas grafiticas, os maiores valores de I_D/I_G estão diretamente relacionados com uma maior quantidade de defeitos nessas estruturas (CANÇADO *et al.*, 2011). Assim, a amostra de *biochar* de acácia esgotada sem tratamento teve a maior média (BAC900), seguida da BACISO900, BBC900, BBCPTISO900, BACPTISO900 e BBCISO900, conforme apresentado na TABELA 5. Devido as diferenças nas razões I_D/I_G entre as amostras com ou sem isopropanol serem pequenas, não são possíveis conclusões decisivas sobre as alterações do grau de grafitização quando levado em consideração apenas esse parâmetro, como também relatado no trabalho de Fingolo *et al.* (2020). Nota-se que essa análise foi realizada nos *biochars* logo após a pirólise, sem qualquer tipo de tratamento.

FIGURA 23 - ESPECTROS RAMAN REFERENTE AOS *BIOCHARS* PRODUZIDOS A PARTIR DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR, $\lambda_{\text{RADIÇÃO}} = 533,1$ NM.



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 24 - EXEMPLO DO PROCEDIMENTO DE AJUSTE DAS CURVAS LORENTZIANAS DAS BANDAS D E G FEITOS PARA TODAS AS AMOSTRAS DE *BIOCHAR*



FONTE: A autora (2021).

TABELA 5 - RELAÇÃO I_D/I_G E RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ESPECTROS RAMAN REFERENTE AOS *BIOCHARS* PRODUZIDOS A PARTIR DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR, $\lambda_{\text{RADIACÃO}} = 533,1 \text{ NM}$.

Amostras	I_D/I_G	$W_D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$W_G \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Banda D $\text{(cm}^{-1}\text{)}$	Banda G $\text{(cm}^{-1}\text{)}$
BBCPTISO900	1,60±0,20	95,38±4,87	56,19±1,22	1340,07±1,03	1591,67±3,79
BBCISO900	1,52±0,10	99,94±5,44	62,85±3,78	1340,99±1,99	1591,33±1,37
BBC900	1,68±0,09	109,20±3,25	57,71±0,16	1336,67±1,47	1588,76±2,36
BACPTISO900	1,55±0,10	107,85±3,91	58,19±1,38	1338,49±0,66	1591,85±1,50
BACISO900	1,70±0,10	109,46±1,52	57,72±1,90	1336,31±1,22	1590,88±0,19
BAC900	1,90±0,09	120,52±4,97	57,16±1,60	1335,41±1,22	1591,00±0,63

FONTE: A autora (2021).

No trabalho de Lima (2020), onde os espectros Raman foram coletados focando o laser sobre cada floco (individual) de *biochars* de pinus (900 °C – 2 h de patamar) após sonificados, ainda apresentaram uma relação I_D/I_G maiores que no presente estudo, variando entre 2,48 e 3,28. Em relação ao trabalho de Su *et al.* (2010), obtendo óxido de grafeno reduzido a partir do recozimento da grafite em diversas atmosferas (vapor de hidrazina, recozimento de H_2 , etanol e etanol/Ar), obteve a relação I_D/I_G próximo de 1,4 na temperatura de 1000 ° C, sendo um valor próximos ao encontrado em alguns *biochars* do atual estudo a 900 ° C.

Na TABELA 5, também é possível observar a posição das bandas D e G para os *biochars* e a largura dessas bandas (W_D e W_G). De modo geral, nota-se que o parâmetro W_D é mais largo que W_G , o que sugere ainda uma predominância de defeitos estruturais e de bordas nos *biochars* desse estudo, se assemelhado a estrutura dos óxidos de grafeno (ZHANG *et al.*, 2015), como demonstrado na FIGURA 8(C-D) do item 2.3. Quando comparado o W_D dos *biochars* pirolisados com e sem vapor de isopropanol com as respectivas biomassas, observa-se que a utilização desse álcool auxiliou no estreitamento dessa banda (menores valores), podendo indicar uma diminuição nos defeitos das estruturas.

Os espectros Raman, principalmente nas amostras BACPTISO900, BAC900 e BBCPTISO900, também apresenta uma banda em aproximadamente 2790 cm^{-1} conhecida como banda 2D, característica das estruturas de grafeno, refletindo a transformação do carbono amorfo em gráfitico (FERRARI e ROBERTSON, 2000). Essa banda é presente em materiais com mais camadas de grafeno ou seus derivados, sendo um indicativo da formação das estruturas aromáticas organizadas. Purkait *et al.* (2017) produziram materiais com estruturas de óxido de grafeno,

utilizando tratamentos pré ou pós-pirólise de biomassa, e obtiveram espectros semelhantes aos dos *biochars* produzidos neste trabalho. No entanto, a presença da banda 2D para os materiais sintetizados nesse estudo evidenciou a presença de estruturas aromáticas organizadas que podem ser semelhantes ao óxido de grafeno, sem a necessidade de drásticos tratamentos adicionais antes ou após a pirólise. No trabalho de Genovese *et al.* (2015) também foi encontrado espectros análogos com os produzidos nesse estudo, com *biochar* de palha de milho a 900 °C.

Assim, pelos espectros Raman, FTIR e análise elementar, pode-se observar que durante a pirólise ocorreu uma reestruturação das ligações, obtendo um material com estruturas mais aromáticas, mas ainda com defeito nas ligações sp^2 (presença de grupamentos funcional e cinzas), que pode apresentar uma estrutura parecida com a de material “*graphene-like*” ou óxido de grafeno.

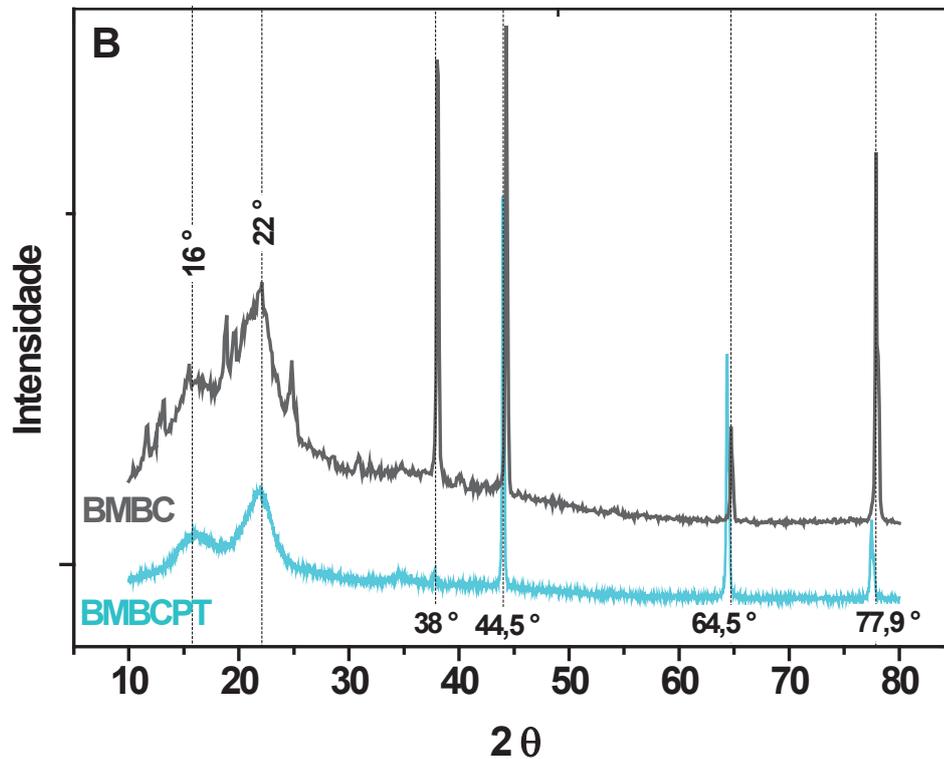
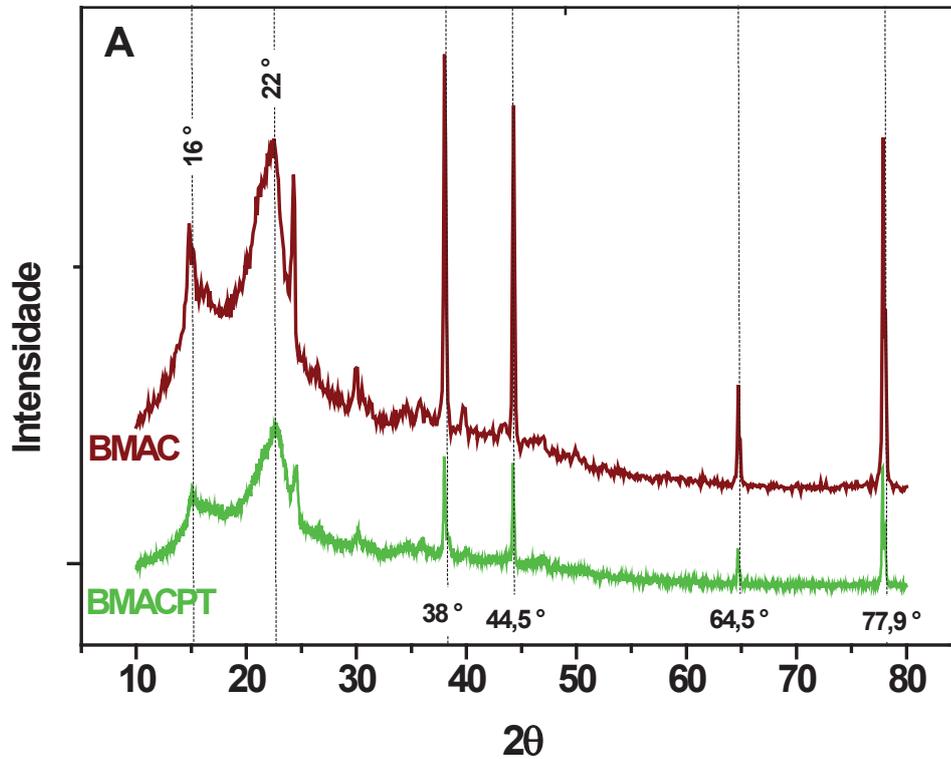
5.1.7 Difração de Raios X (DRX)

Na busca para verificar a cristalinidade dos materiais produzidos foram realizadas análises de DRX. Nos difratogramas da FIGURA 25 estão apresentadas as amostras das biomassas com ou sem pré-tratamento. De modo geral, observa-se um pico em 16 ° (2θ) atribuído à estrutura cristalina típica da celulose I_α triclinica e em 22 ° da celulose I_β monoclinica (MA *et al.*, 2017). Segundo Tserki *et al.* (2005), o pico em torno de 16 °, que parece com um “ombro”, também pode estar relacionado a materiais amorfos como lignina, hemiceluloses e celulose amorfa.

Quando comparamos o difratograma com ou sem pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar, podemos observar que o pré-tratamento diminuiu o ruído, principalmente na região de 10°- 30°. Quando observado o índice de cristalinidade (I_{Cr}), teve um aumento de 30 % da biomassa *in natura* para 40,5% após o pré-tratamento. Na casca esgotada de acácia-negra o aumento do I_{Cr} foi de 22,9 % para 39,1 %. Indicando, assim, que o pré-tratamento aumentou a cristalinidade de ambas as biomassas. Tserki *et al.* (2005) relataram que o grau de cristalinidade no DRX aumenta à medida que os polímeros de lignina e hemicelulose são removidos, sendo outro indício que o pré-tratamento alterou a estrutura da biomassa, como relatado no FTIR e TG. Castoldi *et al.* (2017) utilizando biomassas de serragem de *Eucalyptus grandis* e casca de arroz com e sem pré-tratamento obtiveram difratogramas semelhantes ao desse trabalho. No trabalho de Ang *et al.* (2013) usando casca de

arroz pré-tratada com HCl também teve a cristalinidade aumentada da biomassa quando compara com a não tratada, corroborando com os resultados desse estudo.

FIGURA 25 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (DRX) REFERENTE AS AMOSTRAS DE BIOMASSAS: A) DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E B) DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.

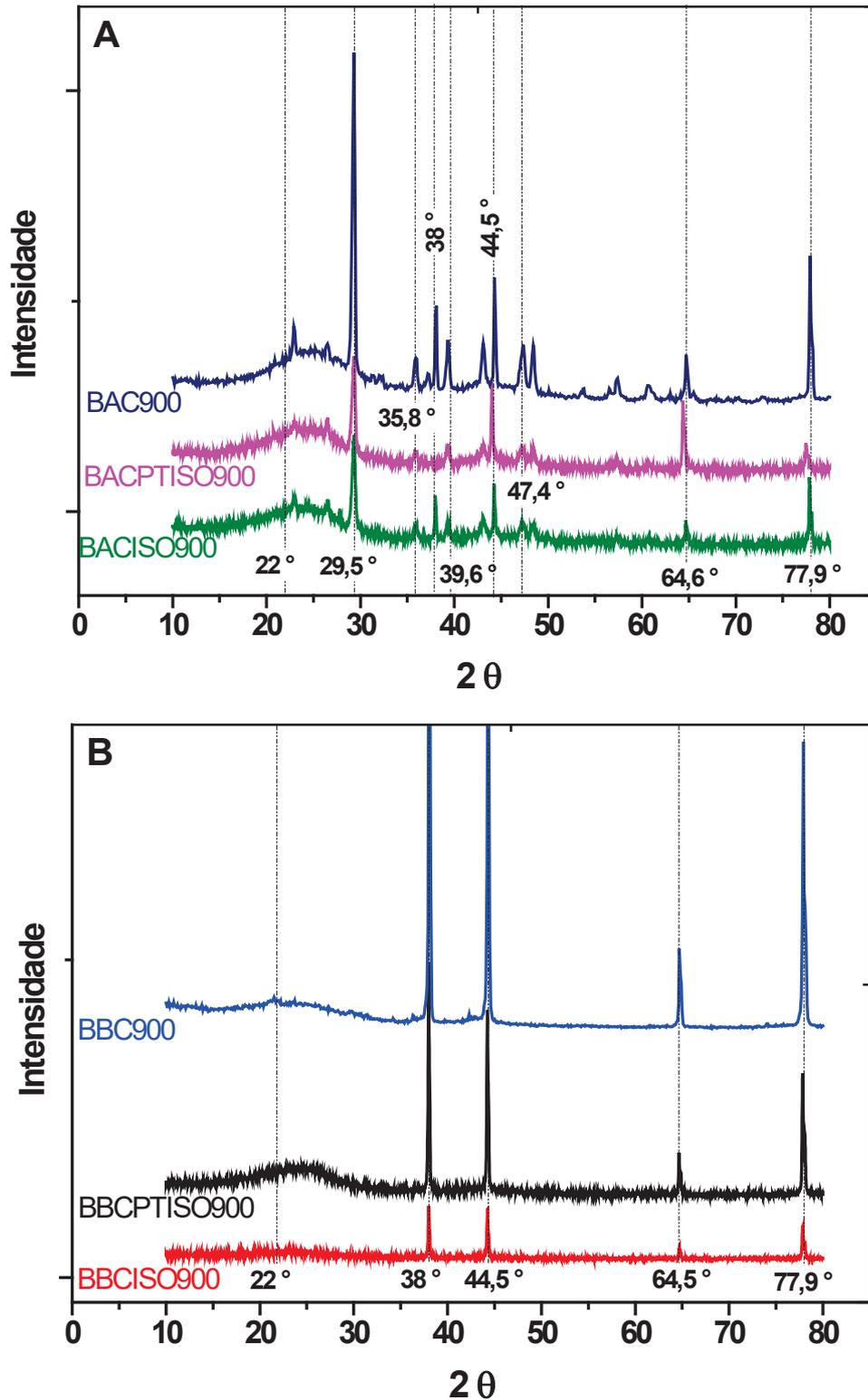


FONTE: A autora (2021)

O efeito da modificação química por pré-tratamentos em materiais lignocelulósicos em relação a sua cristalinidade foi investigado por vários pesquisadores, como no trabalho de Marcovich *et al.* (2001) e Tserki *et al.* (2005). Relata-se que o reagente primeiro reage com as extremidades da cadeia na superfície, pois não consegue se difundir na região cristalina. Resulta-se na abertura de algumas cadeias de celulose ligadas por ligações de hidrogênio. Assim, ocorre a formação de algumas novas celulosas amorfas devido essa degradação. Conseqüentemente, o reagente se difunde nesta parte amorfa recém produzida, reagindo com a celulose e expondo a parte cristalina da biomassa, simultaneamente. Podendo ser uma das explicações de como o ácido reage na biomassa, aumentando a cristalinidade desses materiais.

Na FIGURA 26, são apresentados os difratogramas dos *biochars* produzidos nesse trabalho. Observa-se que os picos em 16° e 22° tenderam a desaparecer, uma vez que a amostra foi degradada sem a presença de O₂. À medida que a temperatura de pirólise aumenta, os picos de celulose progressivamente tendem a perder a intensidade para os *biochars*, indicando uma diminuição gradual da cristalinidade da celulose ou sua degradação em outros produtos (KEILUWEIT *et al.*, 2010). Quando comparado com as TGs dos *biochars*, observa-se que não teve eventos relacionados a decomposição desse biopolímero, podendo ser um indício que ocorreu sua degradação. Nota-se o aparecimento de um sinal na região de 25 ° após a pirólise. Segundo Smith *et al.* (2017), atribui-se a sinais fracos de carbono amorfo que podem se relacionam com a face (002) da grafite, apresentando esse “alargamento” do sinal. Em todos os *biochars* produzidos tem-se esse alargamento, sendo que na amostra BBCISO900 esse sinal é menos pronunciado.

FIGURA 26 - DIFRATOGRAMA DE RAIÓ-X (DRX) REFERENTE AMOSTRAS DE *BIOCHARS* A) DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA B) DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR



FONTE: A autora (2021).

Observa-se que em todos os difratogramas apresentados, tanto nas biomassas (com ou sem pré-tratamento), quando em todos os *biochars*, tem-se os

picos em 44,5 °, 64,6 ° e 77,9 °, que podem ser indicativos da presença de carbeto de silício (SiC) (MATOS *et al.*, 2021; VEIGA *et al.*, 2020; KALINKE, 2015; YAO *et al.*, 1995). O pico em 38 ° também é indicativo do SiC (MATOS *et al.*, 2021; VEIGA *et al.*, 2020; KALINKE, 2015; YAO *et al.*, 1995) entretanto, não foi possível observar na amostra BACPTISO900. Observou-se também que em todas as amostras de *biochars* apresentaram uma sobreposição de dois picos na região de 44 °, que pode correspondendo a grafite (100) em 44,3 ° e SiC em 44,5 ° (MA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2017). No trabalho de Endler (2018) a biomassa e os *biochars* produzidos da casca esgotada de acácia-negra também apresentam picos em $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ, 78^\circ$ que foram relacionados ao suporte de alumínio, utilizado na realização do experimento.

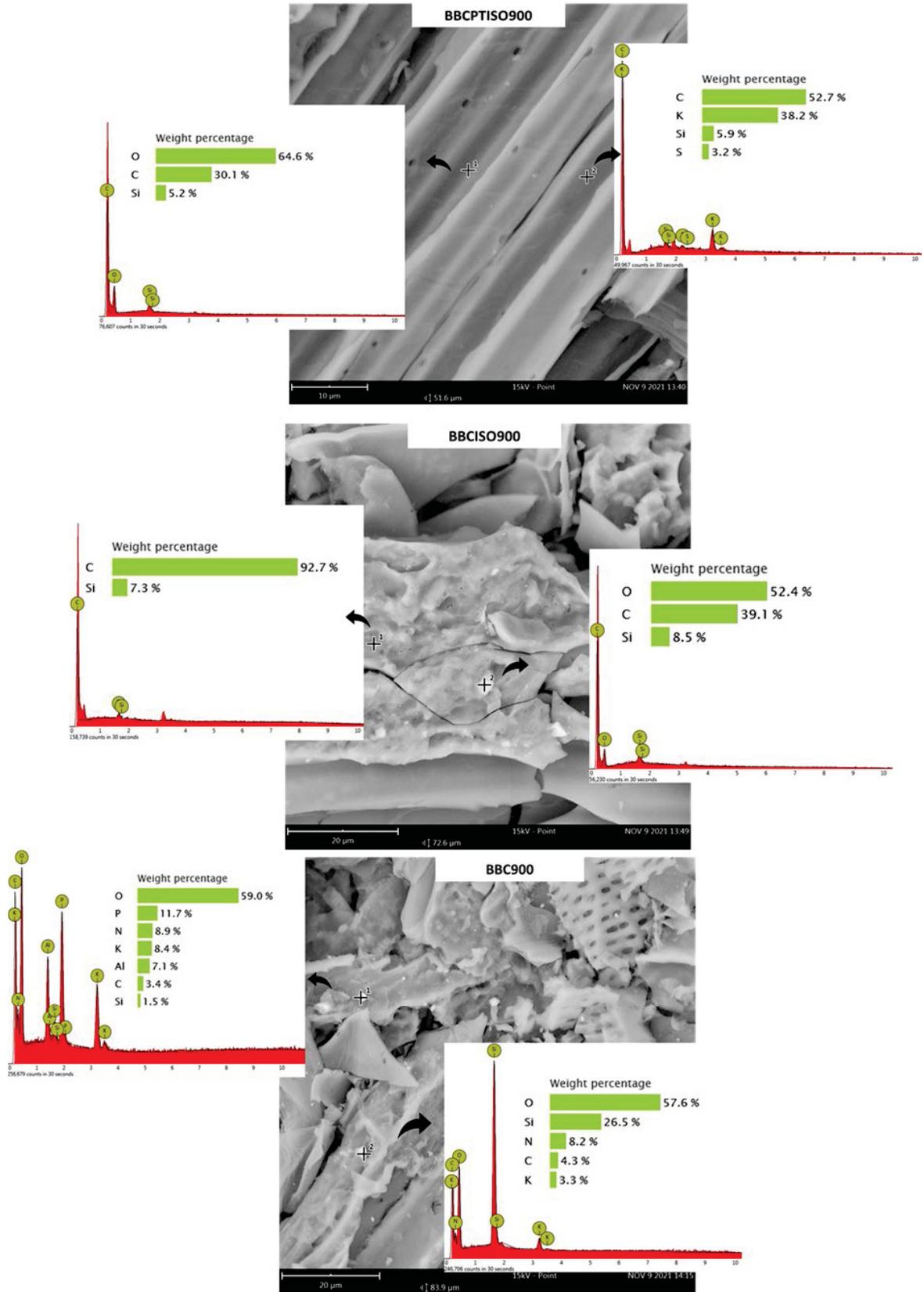
Ao comparar com as análises de EDS nas FIGURAS 27 E 28 (Apêndice 3 apresenta-se alguns EDS por área), ficou evidente a presença de Si nas biomassas da cana-de-açúcar e nos respectivos *biochars*, corroborando com os resultados apresentados no DRX. A cana-de-açúcar é uma planta classificada como gramínea que são espécies que possuem Si na sua estrutura vegetal e mesmo após a pirólise a 900 °C, essas estruturas são mantidas. De modo geral, o Si é absorvido pelas plantas na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4) e se acumula principalmente nos tecidos de suporte das plantas, como no caule e nas folhas (LIMA FILHO *et al.*, 2019). Deste modo, a cana-de-açúcar é considerada uma planta acumuladora de Si nos seus tecidos.

Nos difratogramas dos *biochars* de acácia-negra, outros picos que podem indicar uma reorganização estrutural após a pirólise foram evidenciados, diferenciando de sua biomassa original. Picos próximos a 39,6 ° e 47,4 °, podem ser identificados como característicos da fase romboédrica da grafite, indicando a existência da organização cristalina romboédrica, ou seja, empilhamento diferente dos planos basais que o hexagonal (RODRIGUES *et al.*, 2013; VIEIRA *et al.*, 2017). Na região de 77,9 °, também pode ser atrelado a carbono grafite ou ao SiC, como já mencionado (GAY e MARCÉ, 1965). Os picos em 29,5 ° e 35,8 ° pode estar associada a calcita ($CaCO_3$), como relatado no trabalho de Endler *et al.* (2020) em *biochars* produzidos a partir da casca esgotada de acácia-negra. O elemento Ca também foi observado nos EDS da biomassa de acácia-negra e nos seus *biochars*, como apresentado nas FIGURAS 29 e 30 (Apêndice 3 apresenta-se alguns EDS por área). Também foram encontrados outros picos de menores intensidades que podem estar relacionados com a estrutura do mineral presente no vegetal, visto que é uma matriz

complexa, tais como contendo potássio, magnésio, alumínio e ferro (YAO *et al.*, 1995; KALINKE, 2015). Resultados análogos de difratograma também foram encontrados nos trabalhos de Veiga *et al.* (2020) e Matos *et al.* (2021), utilizando a casca esgotada de acácia-negra, bagaço de cana-de-açúcar e outras fontes de biomassas.

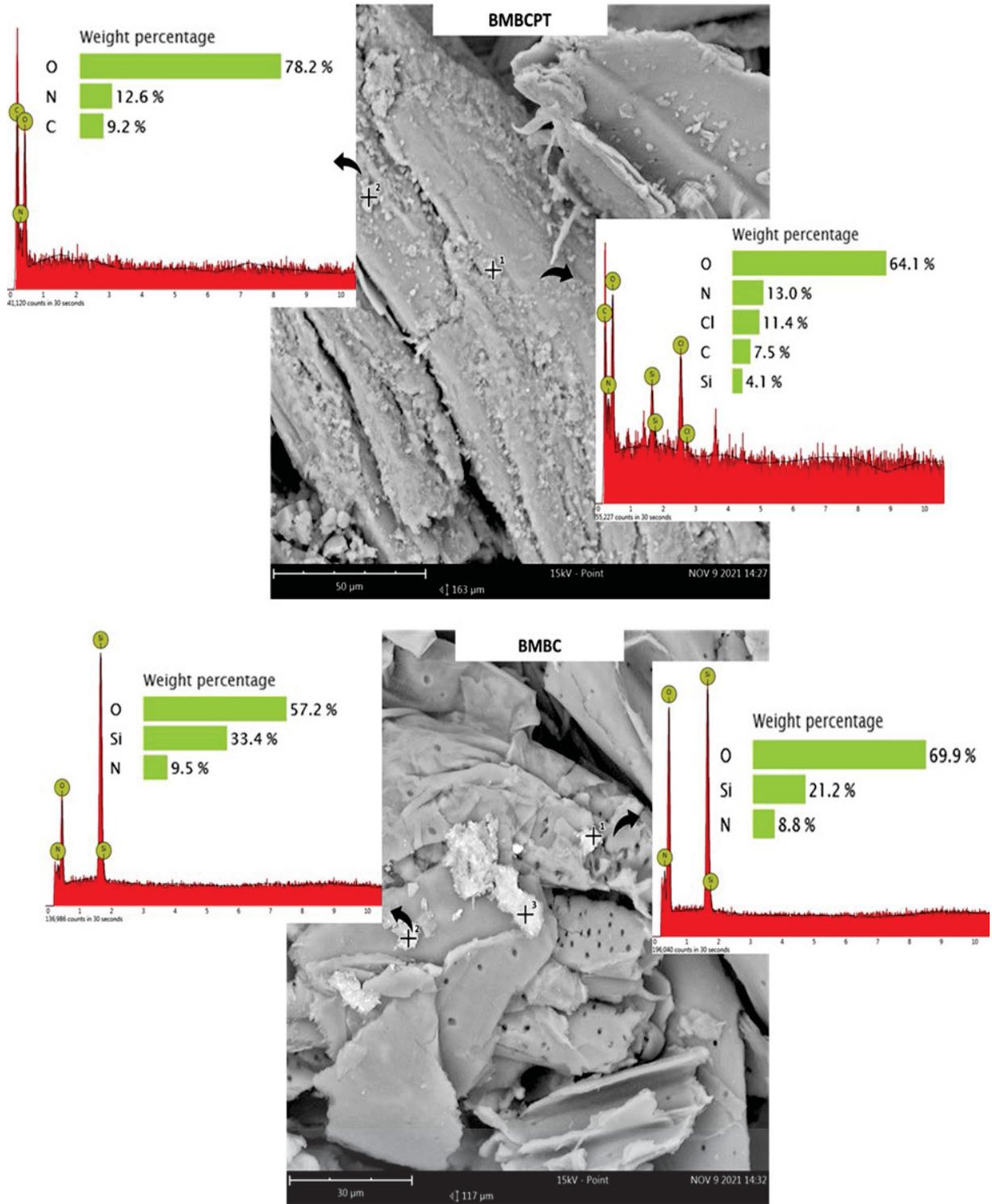
Assim, pode se observar que os materiais carbonáceos provenientes do bagaço de cana, independente do tratamento, mantiveram-se estruturas cristalina da matriz da biomassa. Já os *biochars* provenientes da acácia-negra, tiveram a formação de outras estruturas cristalinas, principalmente indicativos de carbono grafite, um resultado interessante para a aplicação em dispositivos armazenadores de energia, como mencionado anteriormente.

FIGURA 27 - IMAGENS DE MEV E EDS POR PONTO PARA OS *BIOCHARS* DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.



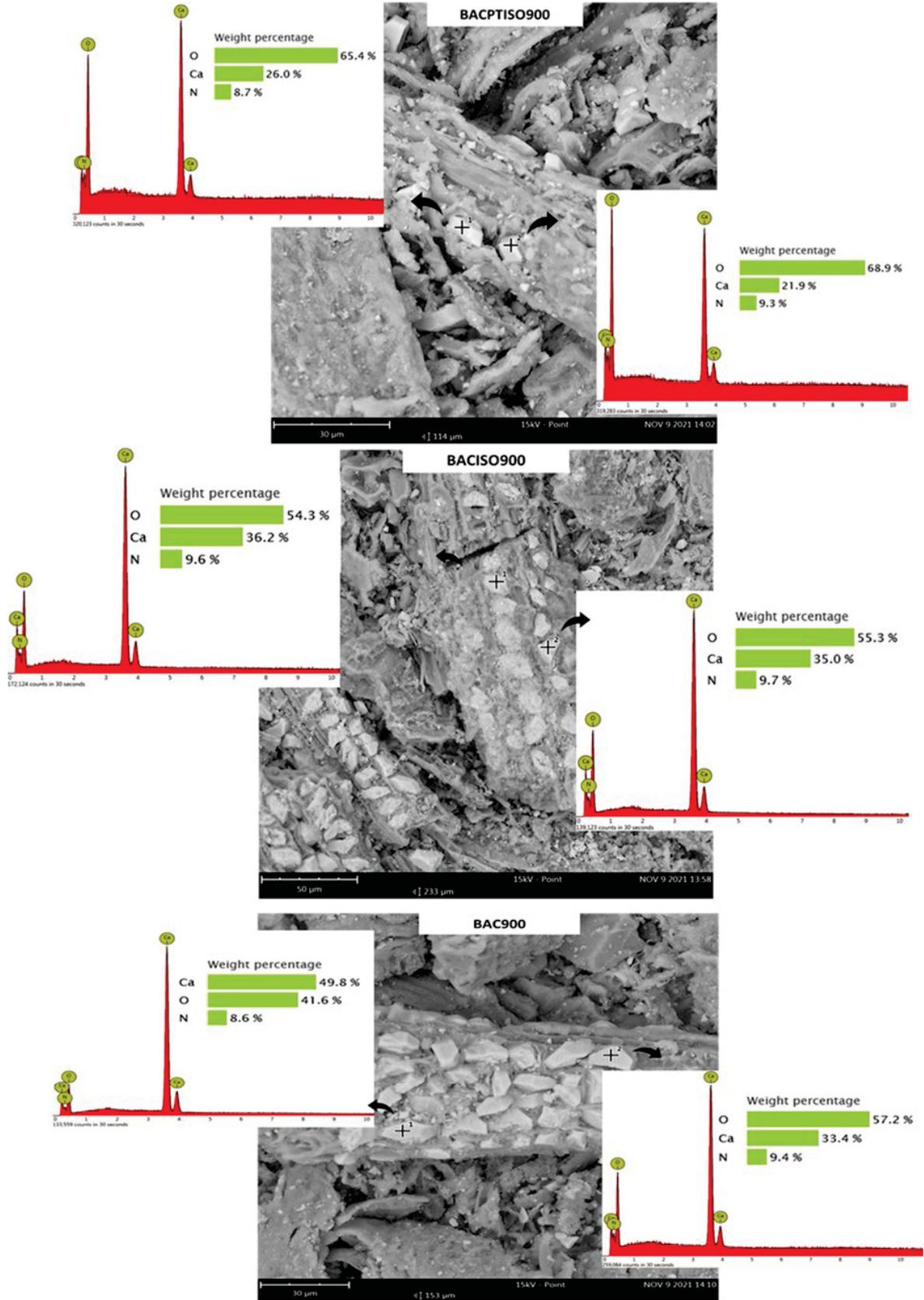
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 28 - IMAGENS DE MEV E EDS POR PONTO PARA AS BIOMASSAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.



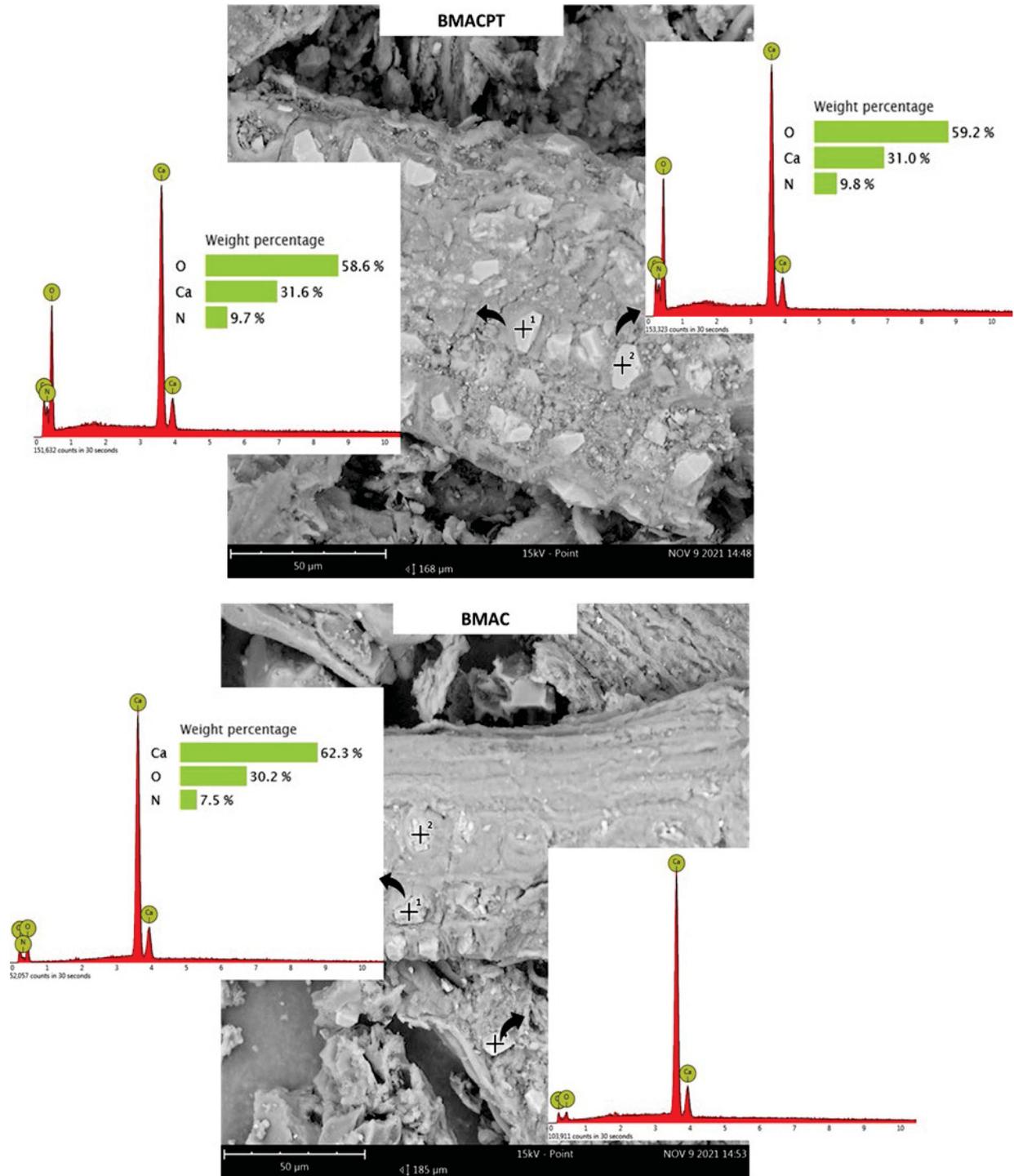
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 29 - IMAGENS DE MEV E EDS POR PONTO PARA OS *BIOCHARS* DE CASCA ESGOTA DE ACÁCIA-NEGRA



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 30 - IMAGENS DE MEV E EDS POR PONTO PARA AS BIOMASSAS DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA



FONTE: A autora (2021).

5.1.8 Teor de Ca e Si

Os elementos Ca e Si foram quantificados nas amostras, como uma forma de observar a eficácia do pré-tratamento na remoção desses minerais na constituição da matriz lignocelulósica. Esses elementos foram escolhidos, visto que foram observadas suas presenças no DRX, FTIR e no EDS, tanto nas biomassas quanto nos *biochars*. Esses elementos também podem influenciar no desempenho eletroquímico dos materiais, como será comentado na seção 5.3.

Na TABELA 6, podemos observar que o pré-tratamento diminui os teores desses elementos para ambas as biomassas e conseqüentemente, para os respectivos *biochars*. Portanto, o pré-tratamento de HNO₃ auxiliou na oxidação e eliminação de partes desses minerais como o Ca, Si e outros, proveniente da biomassa de origem. No trabalho de Liu e Bi (2011), utilizando diferentes tratamentos para as biomassas de *Switchgrass* (*Panicum virgatum*) e casca de pinheiro, relatam que a utilização de ácidos diluídos e água podem ser eficientes no pré-tratamento para a remoção de elementos inorgânicos, como o Ca e Si. Na biomassa *Switchgrass*, classificada como gramínea, assim como a cana-de-açúcar, possui tecidos menos densos que a madeira e os elementos inorgânicos contidos foram mais fáceis de serem removidos. Os autores conseguiram uma solubilização de 23% de Ca no pré-tratamento com água por 48 h. Já em HNO₃ 0,01 mol L⁻¹ foi possível remover 36,5 % das cinzas contidas. No atual estudo, a junção dos pré-tratamentos em água (24 h) e HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ (24 h) teve uma remoção de 58,4% para o Ca e 41,5 % para o Si na gramínea. Liu e Bi (2011) também descreve que a lixiviação de água foi menos eficiente na madeira (casca de pinus), sendo capaz de remover menos de 10% dos constituintes inorgânico, principalmente devido ao seu baixo teor de metais solúveis em água na sua constituição. Assim, o pré-tratamento com ácido foi muito mais eficaz, tendo uma lixiviação de 35,48% do conteúdo inorgânico da cinza (entre eles Ca e Si) em HNO₃ 0,01 mol L⁻¹ e 67,38% em HCl 0,05 mol L⁻¹. No atual trabalho, teve uma remoção de 56,0 % para o Ca e 38,1 % para o Si para a casca esgotada de acácia-negra. Assim, a combinação de tratamentos pode ser interessante para ambas as biomassas.

TABELA 6 - ANÁLISE DOS TEORES DE CÁLCIO E SILÍCIO (EM MG KG⁻¹) NAS BIOMASSAS E DOS *BIOCHARS* PRODUZIDOS DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Amostras	Ca (mg kg ⁻¹)	Si (mg kg ⁻¹)
BBCPTISO900	1.080,0	10.559,9
BBCISO900	1.555,1	29.300,7
BBC900	1.649,1	19.648,0
BMBC	913,2	7.151,8
BMBCPT	380,2	4.182,9
BACPTISO900	44.905,8	11.240,9
BACISO900	65.055,0	12.800,9
BAC900	67.077,2	14.021,4
BMAC	10.931,3	4.977,3
BMACPT	4.806,5	3.081,2

FONTE: A autora (2021).

Na TABELA 6, observa-se que os minerais se tornam mais concentrados nos *biochars*, devido ao aumento da perda de matéria orgânica durante a pirólise (ZHANG *et al.*, 2017). De modo geral, podemos visualizar que os *biochars* de acácia-negra possuem maiores teores de Ca e Si do que os provenientes da cana-de-açúcar, corroborando com os teores de cinzas e porcentagem de resíduos nos termogramas. Outras semelhanças entre essas análises também podem ser observadas. A amostra BBPTISO900 apresentou os menores teores de Ca (1.080,0 mg kg⁻¹) e Si (1.559,9 mg kg⁻¹), também foi a que exibiu a menor média de teor de cinzas (6,95 %) e resíduos no termograma (14,14 %). Já a que apresentou os maiores teores, com exceção do Si, foi a amostra BAC900, sendo 67.077,2 mg kg⁻¹ de Ca, 15,25 % de teor de cinza e 56,25 % de resíduos no termograma.

No trabalho de Zhang *et al.* (2017) ao analisar a composição mineral do *biochar* de bagaço de cana-de-açúcar a 900 °C, obteve concentrações menores de Ca (700 mg kg⁻¹) e para a biomassa *in natura* de 160 mg kg⁻¹. Essas variações podem estar associadas a variedade da planta e ao solo do seu cultivo, visto que o trabalho citado foi desenvolvido na Austrália. No trabalho de Matos (2018) foi encontrado porcentagens expressivas de Si nos *biochars* e nas biomassas de cana-de-açúcar pela técnica de EDS. Também a autora encontrou o Ca como o mineral de maior predominância para a casca esgotada da acácia corroborando com os resultados desse estudo.

5.1.9 Potencial Zeta (ζ)

O potencial Zeta (ζ) é o potencial na superfície no plano hidrodinâmico de cisalhamento de uma partícula movendo-se sob um campo elétrico (BATISTA *et al.*, 2018). Esse potencial está relacionado à carga da superfície presente na amostra quando submetida a diferentes pHs e como a partícula pode interagir (repelindo ou atraindo) com outras partículas ou íons na suspensão circundante, podendo trazer informações importantes sobre a superfície do *biochar* e como ele pode se comportar em soluções.

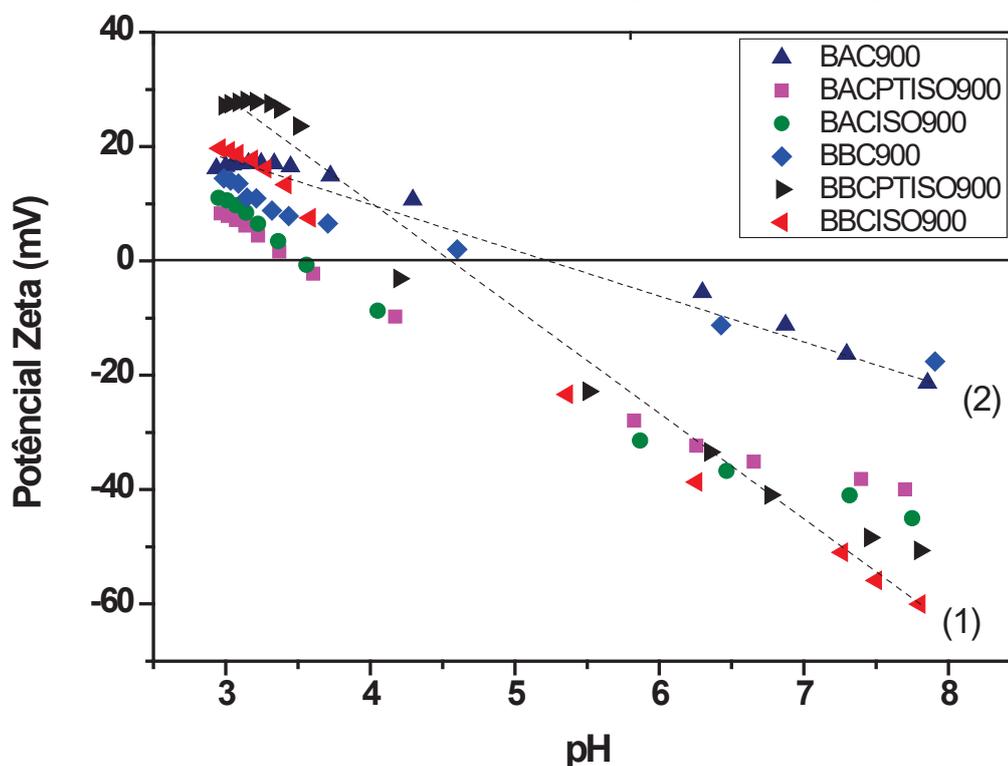
Na FIGURA 31 está apresentada o gráfico dos potenciais Zeta em função do pH para as amostras de *biochars* produzidas nesse trabalho. Para todas as amostras de *biochar*, notou-se que os valores de potencial Zeta se tornaram mais negativos com o aumento do pH (faixa alcalina), que pode repelir as moléculas com carga negativa (TAHERAN *et al.*, 2016). No entanto, essas cargas se tornam positivas em meio ácido, que podem ser associadas a atração eletrostática dos prótons na superfície do material. Essas cargas provavelmente são derivadas dos grupos funcionais da superfície ácida do *biochar* como $-\text{COO}^-$ e $-\text{OH}$ (GONÇALVES *et al.*, 2020; QIAN e CHEN, 2014).

De modo geral, o potencial Zeta tem a tendência de aumentar (valores mais positivos) com o aumento da temperatura de pirólise (SULIMAN *et al.*, 2016). Segundo Qian e Chen (2014), os *biochars* produzidos por pirólise lenta, tendem a permanecer na sua estrutura grupamentos ácidos ($-\text{COO}^-$ e $-\text{OH}$) mesmo em altas temperaturas e esses grupos ácidos da superfície ionizam-se, carregando negativamente a superfície do material. Assim, as amostras de *biochars* mostraram potenciais Zeta negativos em um amplo valor de pH, indicando a presença dessas cargas negativas na sua superfície (SULIMAN *et al.*, 2016; MUKHERJEE *et al.*, 2011), sendo que a pirólise lenta pode ter influenciado nesse resultado.

Observa-se que a curva de potencial Zeta cai abruptamente com o aumento do pH da solução eletrolítica nos *biochars* pirolisados em atmosfera de isopropanol, evidenciado pelas maiores inclinações das curvas para essas amostras (linha de tendência 1). Esses *biochars* também apresentaram uma maior variação no potencial Zeta, sendo de 27,4 a - 60 mV enquanto os pirolisados apenas com N_2 (linha de tendência 2), tiveram uma variação de 16,2 a - 21,3 mV. Esse resultado pode indicar que as amostras pirolisadas em atmosfera de isopropanol, por apresentarem maior

quantidade de cargas superficiais, são consideradas mais estáveis, onde geralmente são estimados valores mínimos de potencial Zeta de ± 30 mV (KALINKE, 2019 HONARY e ZAHIR, 2013). Esse resultado corrobora com os apresentados na análise elementar, onde os *biochars* pirolisados em vapor de isopropanol também apresentaram maior estabilidade na relação O/C. No trabalho de Taheran *et al.* (2016), também obtiveram um perfil semelhante para *biochar* de pinheiro e carvão ativado e relataram que as interações π - π poderiam estar contribuindo com as cargas na superfície dos materiais. Assim, esse resultado também pode ser um indício que nos *biochars* com isopropanol possuem mais ligações π - π na sua estrutura.

FIGURA 31 - GRÁFICO DE POTENCIAL ZETA X pH REFERENTE AOS *BIOCHARS* DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR



FONTE: A autora (2021).

A partir do gráfico (FIGURA 31), também foi possível determinar os valores para os pontos isoeletrônicos (pH_{iso}), pH da solução de equilíbrio no qual o potencial zeta é zero. Todos os *biochars* apresentaram cargas superficiais positivas em pH ácido, sendo na seguinte ordem o pH_{iso} : BACPTISO900 ($\text{pH } 3,5$) = BACISO900 ($\text{pH } 3,5$) < BBCISO900 ($\text{pH } 4,0$) < BBCPTISO900 ($\text{pH } 4,10$) < BBC900 ($\text{pH } 4,9$) < BAC900 ($\text{pH } 5,6$). Esses valores de pH_{iso} , podem estar relacionados com a dissociação dos grupos

de superfície carboxílicos, que ocorre em valores de pH na faixa de 2 a 6 (HARRY *et al.*, 2006). Quanto menor o valor do pH_{iso} , maior seria a presença de grupamentos ácidos (MUKHERJEE *et al.*, 2011). No trabalho de Qian e Chen (2014) com *biochars* de casca de arroz produzidos a altas temperaturas, encontraram um pH_{iso} de 4,0, valor próximo aos encontrados nesse trabalho.

Observa-se que nos *biochars* produzidos com vapor de isopropanol apresentaram os menores valores de pH_{iso} . No primeiro momento, esse resultado não era esperado, visto que a utilização de isopropanol tinha como finalidade a remoção de grupamentos oxigenados, tornando o pH_{iso} em maiores valores quando comparado com os *biochars* pirolisados apenas em N_2 . Uma possível explicação, é que o isopropanol pode ter auxiliado na grafitação das amostras (como observado na relação H/C e menores valores de W_D) e diminuindo a presença de O (apresentou menores porcentagens de O) na estrutura, entretanto mantendo grupamentos funcionais, como os carboxílicos, na sua superfície. Quando comparado com os testes de polaridades dessas amostras (FIGURA 22) os *biochars* pirolisados em atmosfera de isopropanol apresentaram maiores interações na interface água/hexano, indicativo das presenças das frações com grupamentos mais polares nas suas superfícies, como os oxigenados. Os *biochars* pirolisados apenas em N_2 apresentaram-se mais dispersos no meio apolar. Esse resultado é interessante quando pensado para a modificação de eletrodos, onde os grupamentos na superfície auxiliam na dispersão do material em água e poderem interagir com o polímero na formação de compósitos, enquanto que a estrutura gráfica pode levar a um maior aumento da condutividade do material (GENOVESE *et al.*, 2015).

5.1.10 Área superficial específica (Método B.E.T.) e densidade aparente

A porosidade, a área superficial específica (ASE) e o volume total de poros (VTP) são propriedades físicas importantes que são formadas nos *biochars* durante o processo de pirólise. Na TABELA 7, podemos observar que os *biochars* apresentaram um aumento da ASE quando relacionado com a biomassa precursora e um aumento no VTP o que levou a uma redução no tamanho da largura média dos poros (TMP). Esse resultado está associado a volatilização dos grupos funcionais devido a temperatura elevada, aumentando a liberação de substâncias gasosas / volatilizadas, como observado nas perdas de massas nos termogramas (YAASHIKAA *et al.*, 2019).

Todas as amostras de *biochars* produzidas apresentaram uma predominância de microporos na sua estrutura, que de acordo com a IUPAC, os microporos são poros com diâmetro menores que 2 nm (LEE, 2008).

TABELA 7 - ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ASE), VOLUME MÉDIO DE POROS (VTP) E TAMANHO MÉDIO DE POROS (TMP) DOS *BIOCHARS* DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA

Amostras	ASE (m ² g ⁻¹)	VTP (cm ³ g ⁻¹)	TMP (nm)	Densidade (g cm ⁻³)
BBCPTISO900	481,84	0,287	1,19	0,12±0,01
BBCISO900	369,86	0,221	1,2	0,19±0,02
BBC900	799,51	0,491	1,23	0,19±0,01
BMBC	1,65	0,004	4,78	0,23±0,02
BMBCPT	3,38	0,004	2,56	0,17±0,03
BACPTISO900	308,08	0,186	1,21	0,41±0,02
BACISO900	179,98	0,129	1,45	0,47±0,01
BAC900	465,16	0,296	1,27	0,52±0,01
BMAC	3,24	0,004	2,34	0,54±0,03
BMACPT	7,65	0,011	2,89	0,47±0,03

FONTE: A autora (2021).

No trabalho de Mendonça *et al.* (2017) também foi observado um aumento na ASE quando utilizando altas temperaturas, atingindo valores de 590 m² g⁻¹, principalmente devido à criação de microporos. Os autores justificaram esse aumento à decomposição do conteúdo orgânico amorfo dentro da estrutura da biomassa, levando à formação de poros baseados nas estruturas aromáticas defeituosas. Esse fenômeno, pode ter ocorrido durante a pirólise à alta temperatura no atual trabalho, visto que os materiais carbonáceos apresentaram estruturas aromáticas com defeitos e todos os *biochars* apresentaram tamanho médio menores que 2 nm (microporos).

Em relação aos *biochars* provenientes do bagaço de cana-de-açúcar, apresentaram uma maior ASE em relação a acácia-negra, dando destaque a BBC900 que teve ASE próxima a 800 m² g⁻¹. Uma possível explicação, que nas biomassas e nos *biochars* de acácia-negra apresentaram maiores teores de cinzas, além de Ca e Si, e esses elementos podem ter influenciado na formação de poros na matriz carbonácea durante a pirólise, contribuindo para a obstrução dos poros, como também relatado por Song e Guo (2012) e Angelo *et al.* (2014).

Nos *biochars* com pré-tratamento (BBCPTISO900 - 481,84 m² g⁻¹ e BACPTISO900 - 308,08 m² g⁻¹) esperava-se que as ASE tivessem apresentado maiores valores quando comparados aos sem tratamento (BBC900 - 799,51 m² g⁻¹ e BAC900 - 465,16 m² g⁻¹), visto que o pré-tratamento com ácido diluído e água, tem o intuito de hidrolisar preferencialmente a hemicelulose e a lignina e melhor expor as nanoarquiteturas intrínsecas da celulose, tendo uma maior exposição dos poros internos (GENOVESE *et al.*, 2015). No trabalho de Genovese *et al.* (2015), a utilização de pré-tratamento e esfoliações nos *biochars* pirolisados 900 °C apresentou uma de ASE de 543,7 m² g⁻¹ em relação a 7,9 m² g⁻¹ do *biochar* natural produzido sem quaisquer modificações pré ou pós-tratamento. Entretanto, nesse estudo os *biochars* que apresentam maiores valores foram os sem tratamento. Um fato que pode ter influenciado nesse resultado foi a utilização do vapor de isopropanol como tratamento durante a pirólise. No trabalho de Marx *et al.* (2014) também relataram que os *biochars* da casca de girassol apresentaram uma ASE inferior a 500 m² g⁻¹ utilizando diferentes solventes e gases (N₂, CO₂, água e álcoois de diferentes cadeias) na formação dos carbonáceos em autoclaves.

A amostra BBC900 também apresentou um maior valor de VTP em relação as demais. Esse resultado, tanto da ASE quanto o VTP, pode ser promissor para o desenvolvimento de materiais adsorptivos, como apresentado no trabalho de Veiga *et al.* (2020). Quando comparado com os dados da literatura esse *biochar* BBC900 apresenta uma ASE próxima dos apresentados para carvão ativado, que geralmente variam entre 500 - 1500 m² g⁻¹ (LOPES *et al.*, 2015; GONÇALVES *et al.*, 2016). No trabalho de Carrier *et al.* (2012) produzindo *biochars* a partir da cana-de-açúcar a 900 °C, obtiveram ASE de 452 m² g⁻¹, sendo inferior a BBCPTISO900 e BBC900 obtidos nesse trabalho. O autor também ativou os *biochars* obtendo carvões ativados que apresentaram uma ASE de 661 m² g⁻¹, ainda sendo um valor menor que a BBC900.

A ASE também é de extrema importância na aplicação do *biochar* no desenvolvimento de supercapacitores. Visto que nos EDLC utilizam a energia armazenada na interface eletrodo/eletrólito e o desempenho desse tipo de supercapacitores está relacionado diretamente com a área interfacial do material. Durante a aplicação do potencial, ocorre a migração dos íons da solução para os poros do eletrodo formando a dupla camada elétrica, sendo que a capacitância é determinada pelo tamanho desta dupla camada (KIM *et al.*, 2015).

A densidade, assim como a porosidade e a ASE são propriedades físicas fundamentais que podem ajudar a entender como o *biochar* se move e interage com o meio (BREWER *et al.*, 2014). Ainda não se tem método padronizado para a sua determinação em *biochars*, mas um método que pode ser utilizado é o da “proveta”, que é um método simples e rápido (BARBOSA, 2016), sendo o utilizado nesse trabalho. A densidade aparente tem a tendência de diminuir com o aumento da temperatura de pirólise devido ao desenvolvimento de novos poros no material carbonáceo e baixo peso das partículas (IGALAVITHANA *et al.*, 2017; LEHMANN e JOSEPH, 2015).

Quando comparado as biomassas com o pré-tratamento, observa-se que a densidade diminuiu, onde a BMBC apresentou valores de $0,23 \text{ g cm}^{-3}$ e BMBCPT de $0,17 \text{ g cm}^{-3}$ para o bagaço de cana-de-açúcar, e da BMAC de $0,54 \text{ g cm}^{-3}$ que diminuiu para $0,47 \text{ g cm}^{-3}$ com o pré-tratamento (BMACPT). Sendo outro indício que o pré-tratamento alterou a constituição da matriz lignocelulósica. Em relação aos *biochars*, a densidade aparente do *biochars* provenientes das biomassas com pré-tratamento, também apresentaram as menores densidades. De modo geral, os *biochars* provenientes da casca esgotada da acácia-negra apresentaram maiores valores que em relação aos do bagaço de cana-de-açúcar, possivelmente devido a sua maior densidade de partícula e teores de cinzas. Esse resultado corrobora com os TGs, nos quais os *biochars* de acácia-negra obtiveram maiores conteúdos de resíduos, com as análises elementares em que exibiram maiores teores de cinzas e altas concentrações de Ca nas estruturas.

No trabalho de Brewer *et al.* (2014) observaram uma densidade aparente variando de $0,25 - 0,60 \text{ g cm}^{-3}$ em *biochars* produzido por pirólise lenta em uma faixa de temperatura de $350-700 \text{ }^\circ \text{C}$ de biomassas de gramas e madeiras, onde esses últimos apresentaram maiores valores, corroborando com os resultados obtidos no atual estudo. Segundo Brewer *et al.* (2014), a densidade e a porosidade do *biochar* variam principalmente com o tipo de biomassa utilizada.

5.1.11 Microscopia Eletrônica

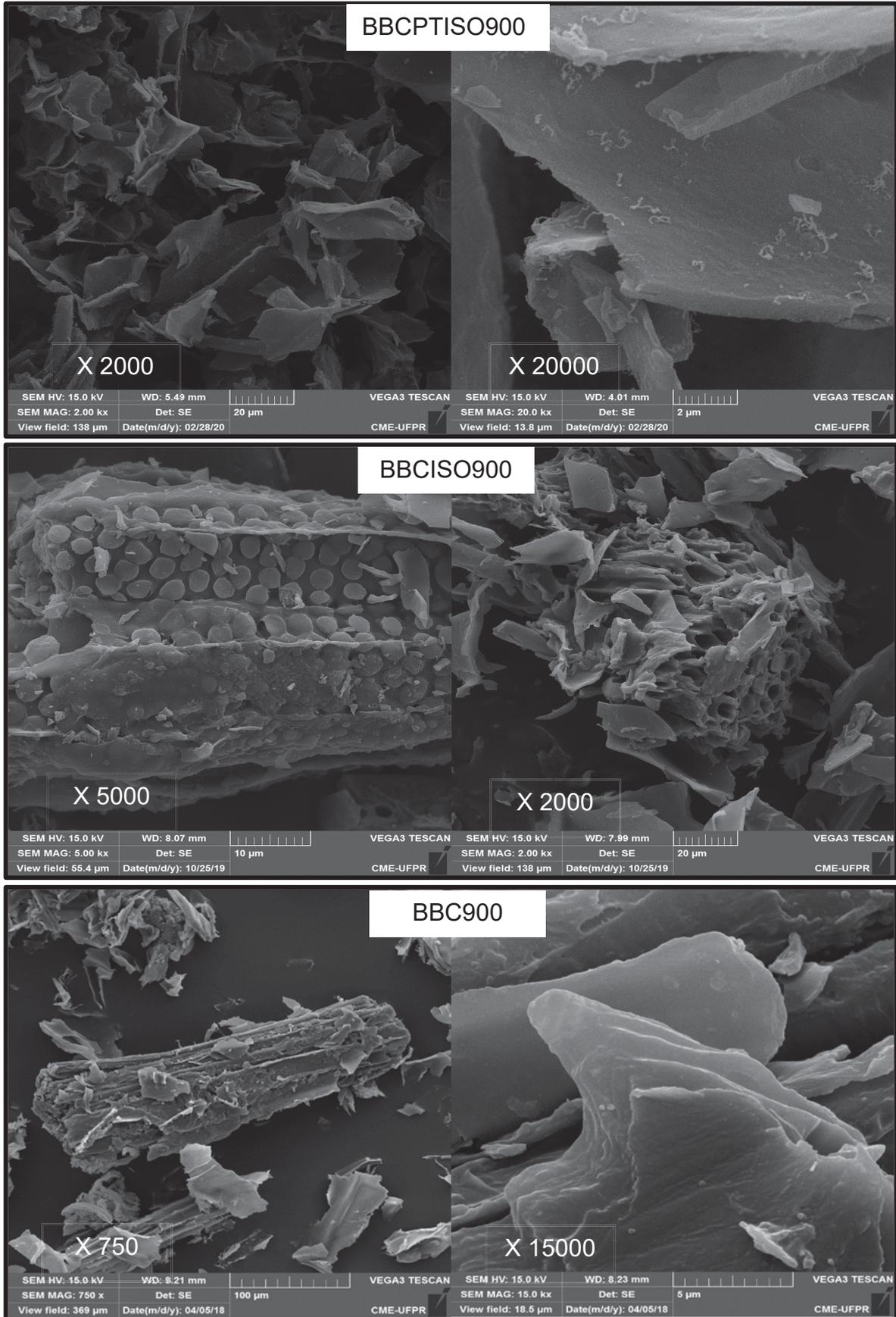
Com o objetivo de visualizar as propriedades texturais e morfológicas, principalmente após a pirólise em relação a sua biomassa de origem com e sem pré-tratamento foi utilizado a microscopia eletrônica, tanto de varredura (MEV) quanto de

transmitância (MET). Nas imagens de MEV dos *biochars*, FIGURAS 32 e 33, podem se observar estruturas mais degradadas e/ou contraídas, possivelmente pela maior volatilização e degradação dos componentes da matriz lignocelulósica em função da elevada temperatura, como foi observado nas curvas das análises de TGs das biomassas com grandes perdas de massas.

No trabalho de Zeng *et al.* (2015), produzindo *biochars* a partir de pallets de madeira variando a temperaturas de pirólise de 600 a 2000 °C, foram observados que os materiais se apresentavam cada vez mais torcido e áspero com o aumento da temperatura. Os autores explicam que essa tendência de morfologia é explicada pela liberação de voláteis e orgânicos de tamanho intermediário devido ao aumentando da temperatura, além de aumentar as fissuras e poros. No trabalho de Fu *et al.* (2012) também relatou-se que em temperaturas superiores a 600 °C os *biochars* começam a apresentar rachaduras e quebras na superfície carbonizada que está ligada ao resultado da liberação violenta de espécies voláteis, corroborando com as imagens observadas nesse estudo.

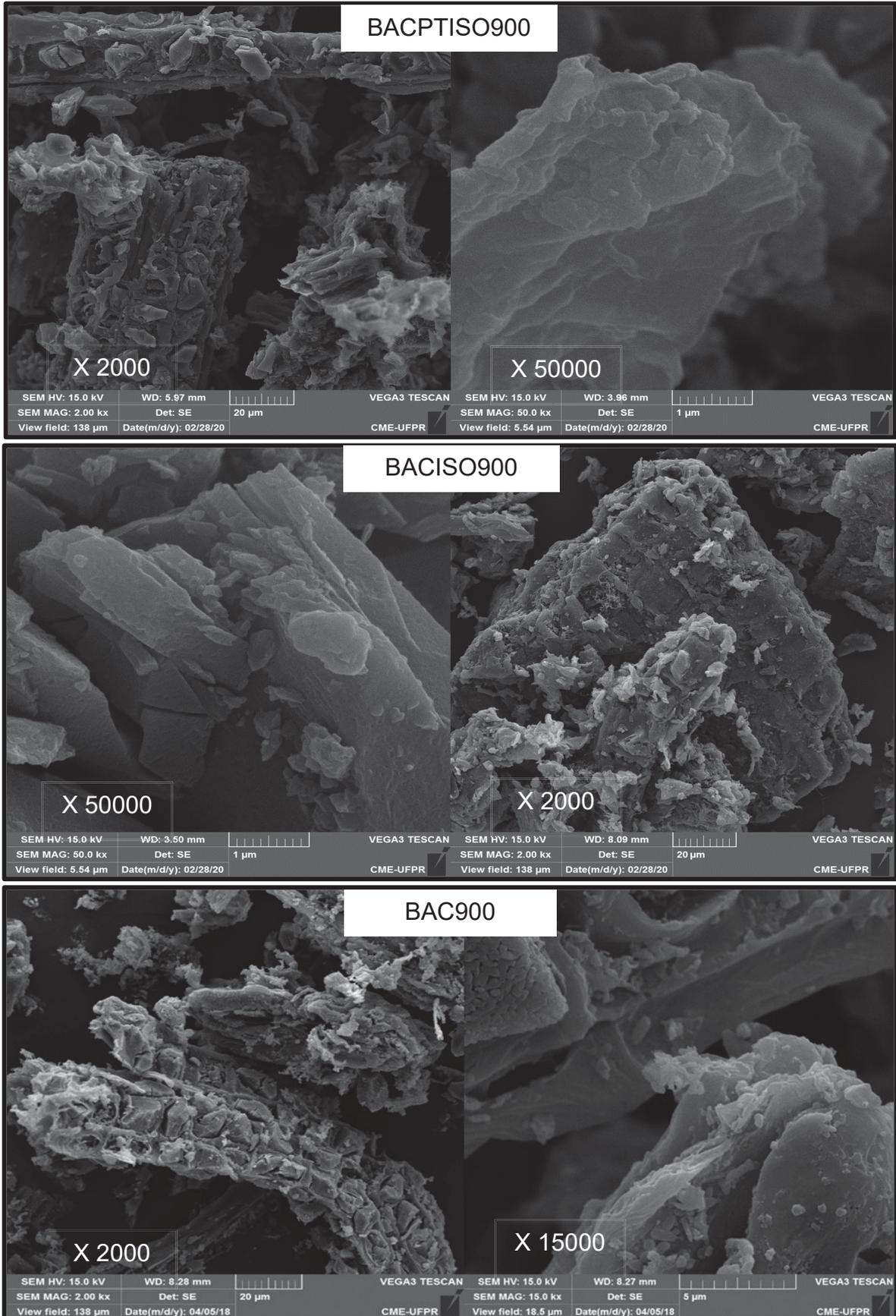
Outro fator importante observado nessas imagens de MEV é que os *biochars* apresentam semelhança entre si, quando comparamos com as biomassas de origem (FIGURAS 34 e 35). De modo geral, mesmo após a pirólise por 2h a 900 °C, com ou sem pré-tratamento na biomassa, com ou sem atmosfera de isopropanol, a estrutura da biomassa ainda é um fator importante para as características do *biochar*, mais uma vez, demonstrando a importância das caracterizações dos *biochars* com diferentes matérias-primas. Esse resultado corrobora com o FTIR, onde os *biochars* provenientes da mesma biomassa apresentaram perfis semelhantes. No DRX, também foi possível observar que a biomassa de origem influenciou nas características dos *biochars*, onde apresentam semelhanças nas estruturas cristalinas dos carbonáceos produzidos. No trabalho de Veiga *et al.* (2020) também foi observado que os *biochars* mesmo após 900 °C por 2 horas apresentaram características morfológicas da biomassa *in natura*, indicando uma forte influência da biomassa nas propriedades do *biochar*, como também relatado por Lehmann e Joseph (2015).

FIGURA 32 – IMAGENS MEV DOS *BIOCHARS* PROVENIENTES DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR



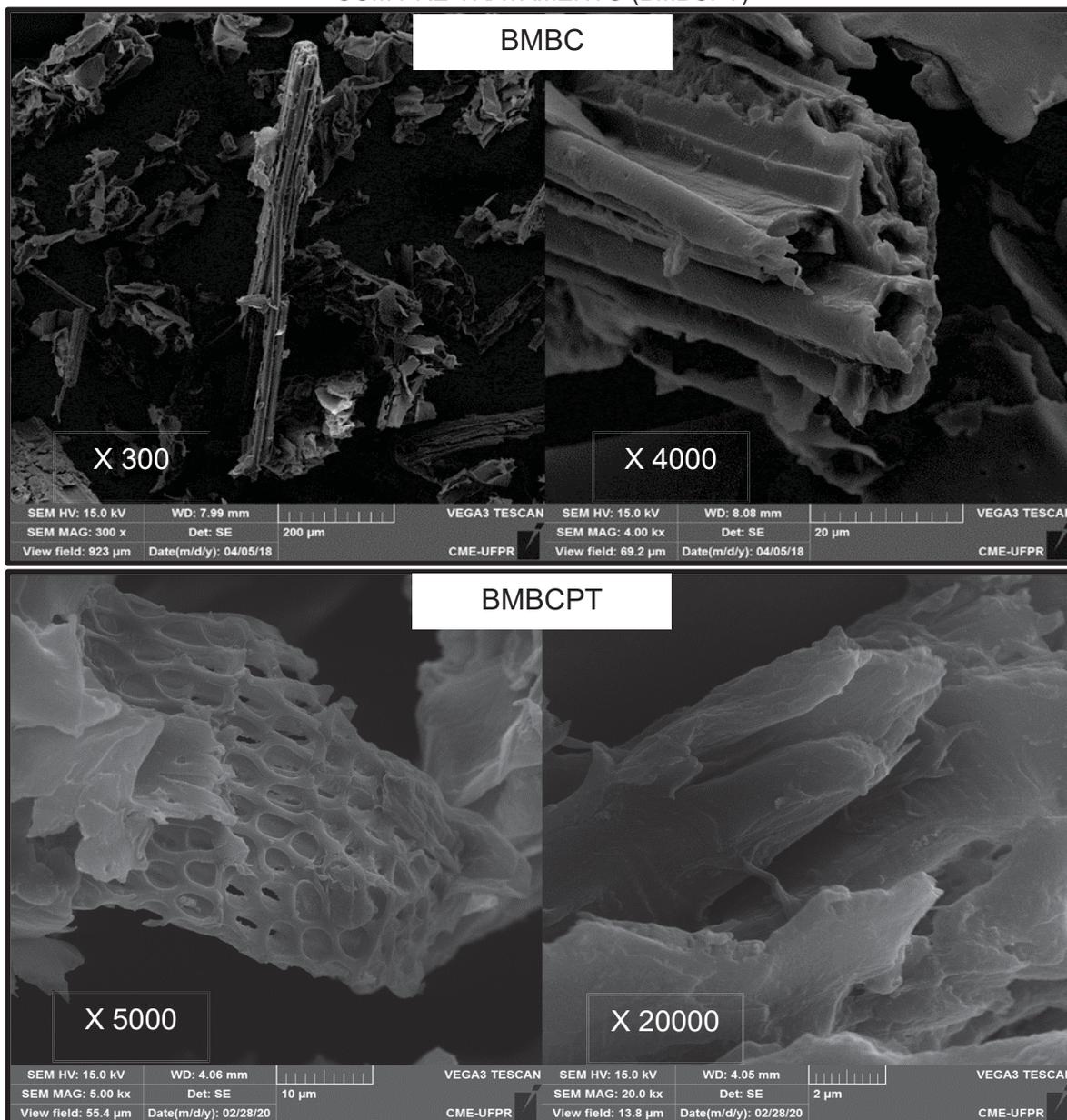
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 33 - IMAGENS MEV DOS *BIOCHARS* PROVENIENTES DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA



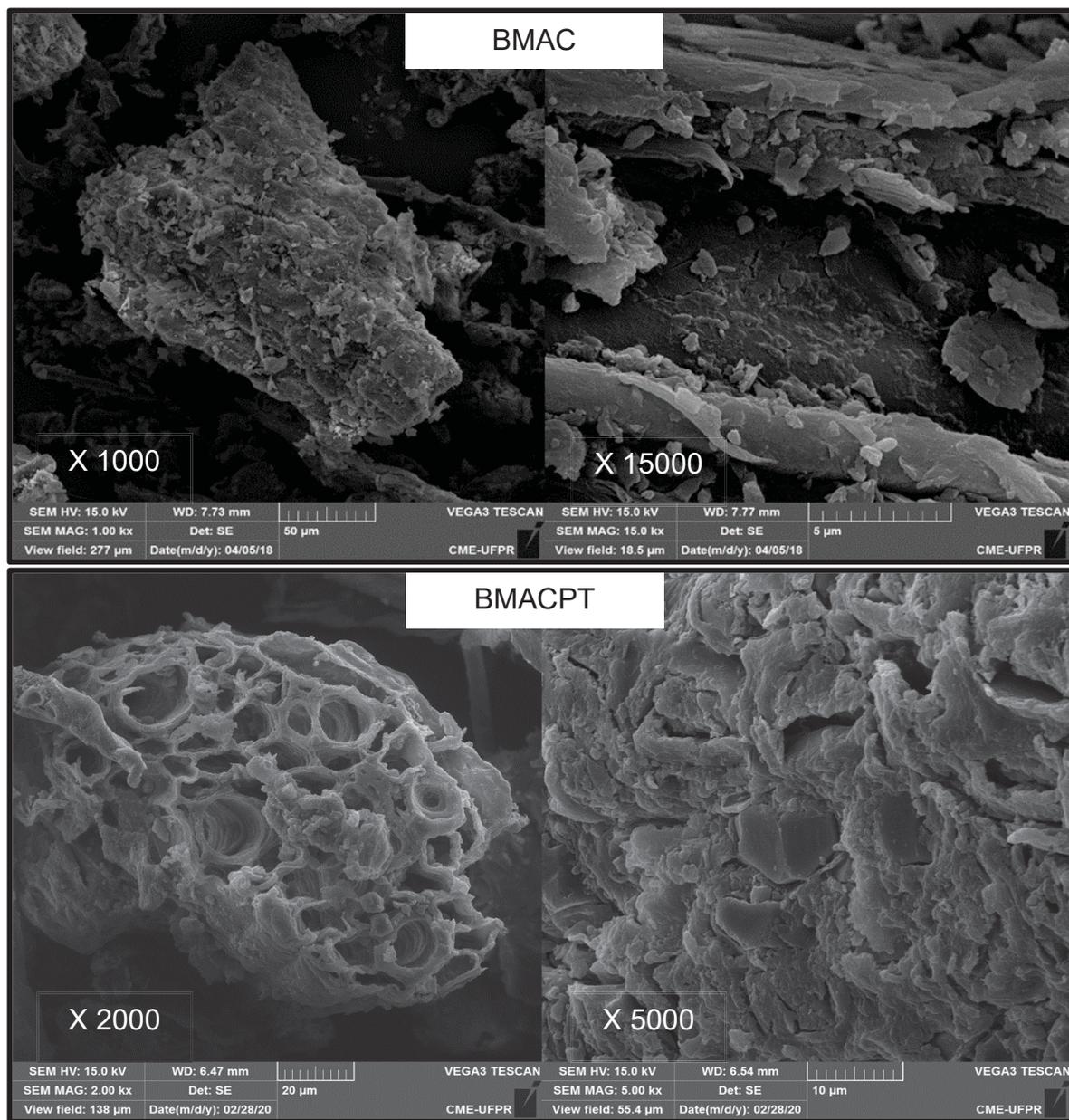
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 34 - IMAGENS MEV DAS BIOMASSAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR SEM (BMBC) E COM PRÉ-TRATAMENTO (BMBCPT)



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 35 - IMAGENS MEV DAS BIOMASSAS DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA SEM (BMAC) E COM PRÉ-TRATAMENTO (BMACPT)



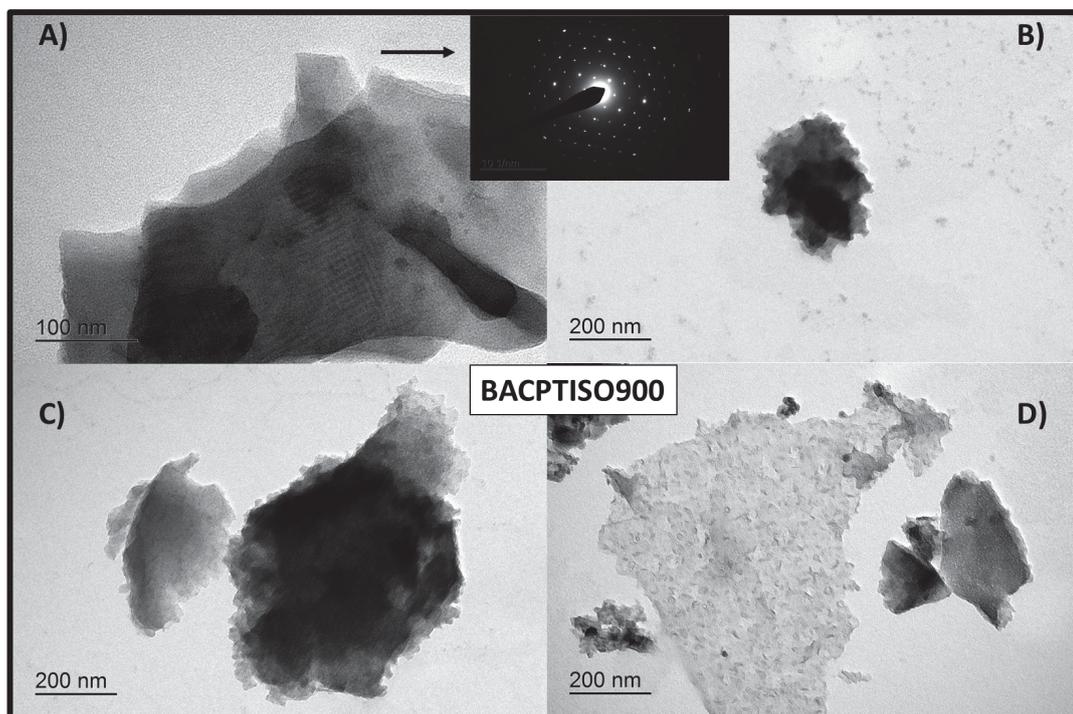
FONTE: A autora (2021).

Em relação as micrografias de MET (FIGURAS 36, 37, 38, 39, 40, 41), pode se perceber que os *biochars* sintetizados nesse trabalho não estão completamente esfoliados, visto que foram apenas dispersos em água no banho de ultrassom (2 minutos). Assim, ainda é visível em algumas partes os restos da estrutura original e/ou porções das folhas de carbono relativamente espessas, principalmente nas amostras BAC900 e BBC900. Esse resultado se assemelha com o trabalho de Genovese *et al.* (2015), quando compara-se *biochars* de palha de milho pirolisados a 900 °C sem esfoliação. No entanto, em diversas áreas, os materiais aparecem com estruturas de

“folhas” finas de carbono, dando destaque as amostras BACPTISO900, BBCPTISO900 e BBCISO900. Em algumas partes essa “folhas” se assemelham às morfologias relatadas em estudos de MET de grafeno e óxido de grafeno reduzido (CAMARGOS *et al.*, 2017; PURKAIT *et al.*, 2017). Visualmente, observou-se uma tendência dos *biochars* pirolisados em atmosfera de isopropanol, apresentaram mais padrões de “folhas” empilhadas do que quando comparada aos pirolisados apenas em N₂. Nas amostras BBPTISO900 (FIGURA 39A-B) e BBC900 (FIGURA 41B-C) também foram observadas as presenças de poros e/ou defeitos nas suas estruturas internas.

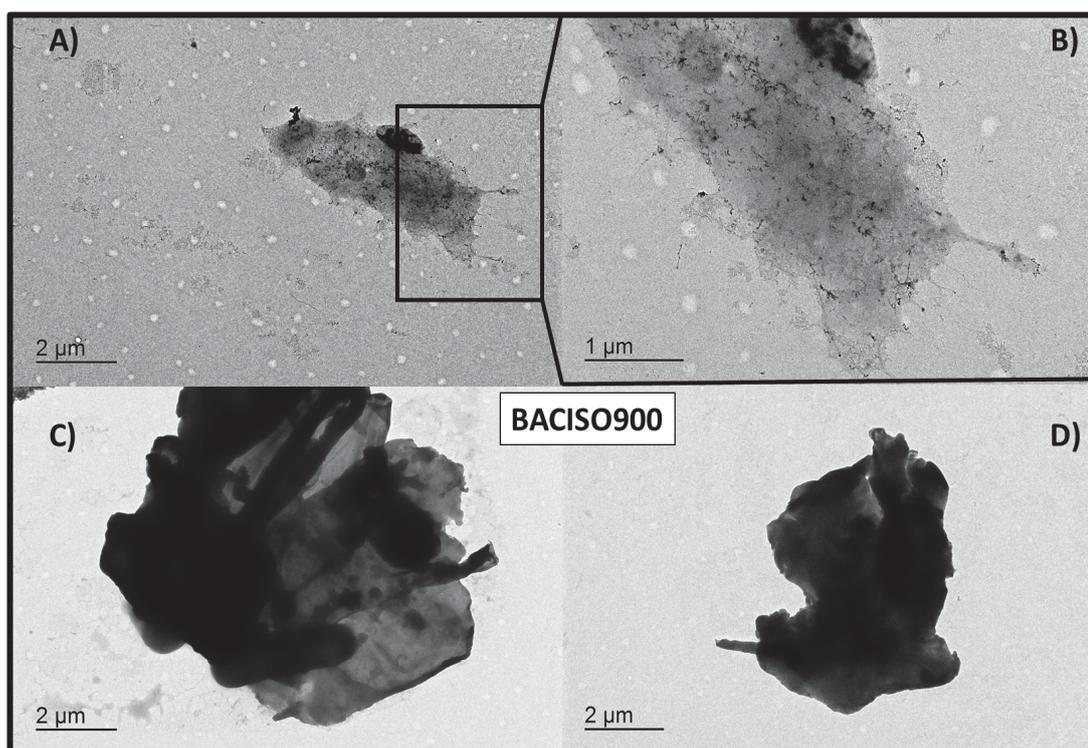
Outro aspecto analisado foi a cristalinidade por meio da difração de elétrons. Em resalto para as amostras BACPTISO900 e BAC900, apresentaram um padrão de difração de elétrons com conjuntos bem definidos de pontos em formato hexagonal, característicos de folhas de grafeno com alta cristalinidade (CZIGÁNY e HULTMAN, 2010; VEIGA *et al.*, 2020). Mesmo que seja uma análise pontual, a presença desses padrões evidencia que a pirólise a altas temperaturas foi eficaz na aromatização das estruturas de carbono como observado também no Raman (presença da banda G) e FTIR (C=C de aromáticos).

FIGURA 36 - IMAGENS MET DO *BIOCHAR* DE ACÁCIA-NEGRA COM PRÉ-TRATAMENTO E PIRÓLISE EM ATMOSFERA DE ISOPROPANOL (BACPTISO900) COM AMPLIAÇÃO DE: A) 50000, B) C) D) 20000 VEZES.



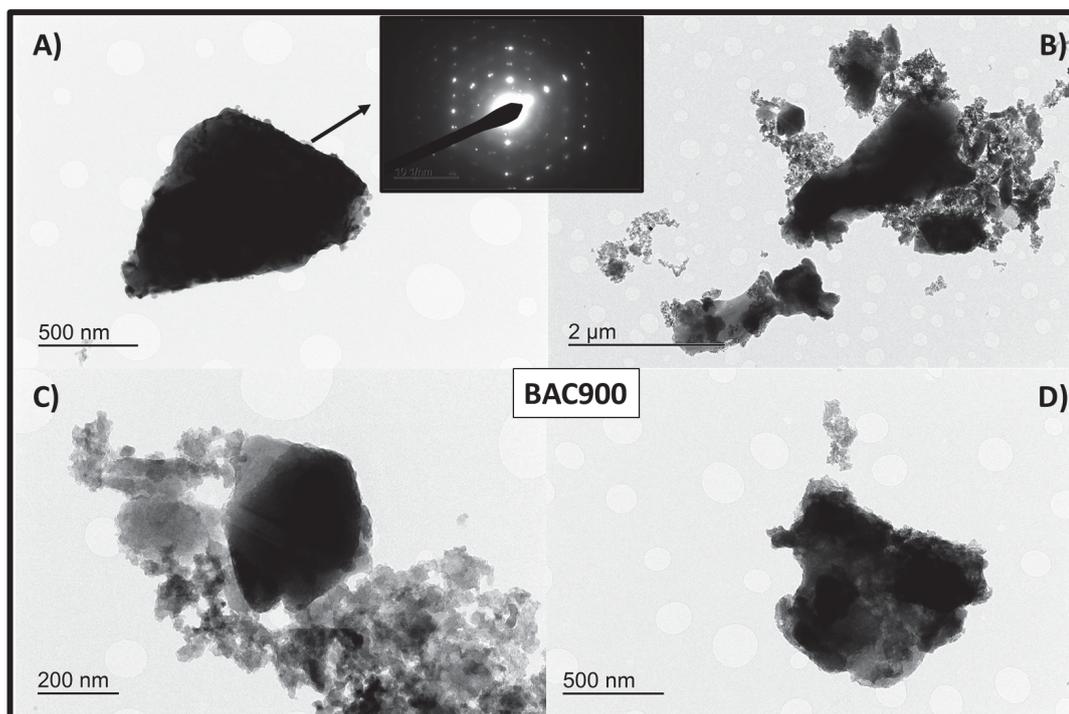
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 37 - IMAGENS MET DO *BIOCHAR* DE ACÁCIA-NEGRA COM PIRÓLISE EM ATMOSFERA DE ISOPROPANOL (BACISO900) A 900°C, NAS AMPLIAÇÕES DE: A) 20000 B) 50000 C) E D) 20000 VEZES



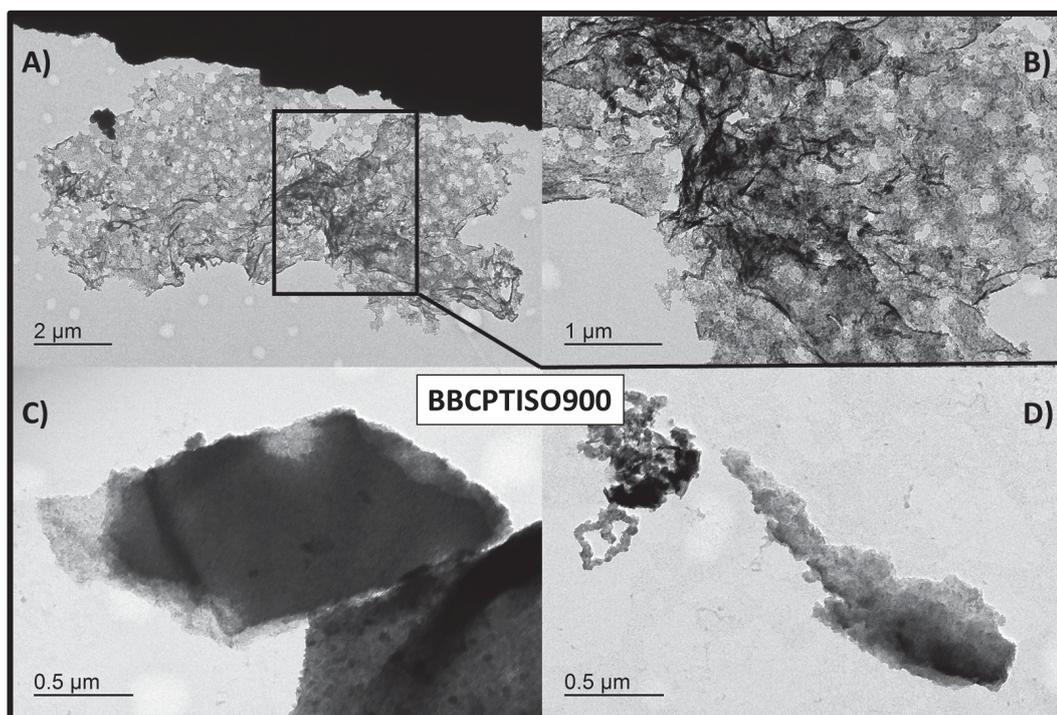
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 38 - IMAGENS MET DO *BIOCHAR* DE ACÁCIA-NEGRA (BAC900) A 900°C COM DIFRATOGRAMA DE ELÉTRONS NAS AMPLIAÇÕES DE A) 10000 B) 4000 C) 20000 D) 10000 VEZES



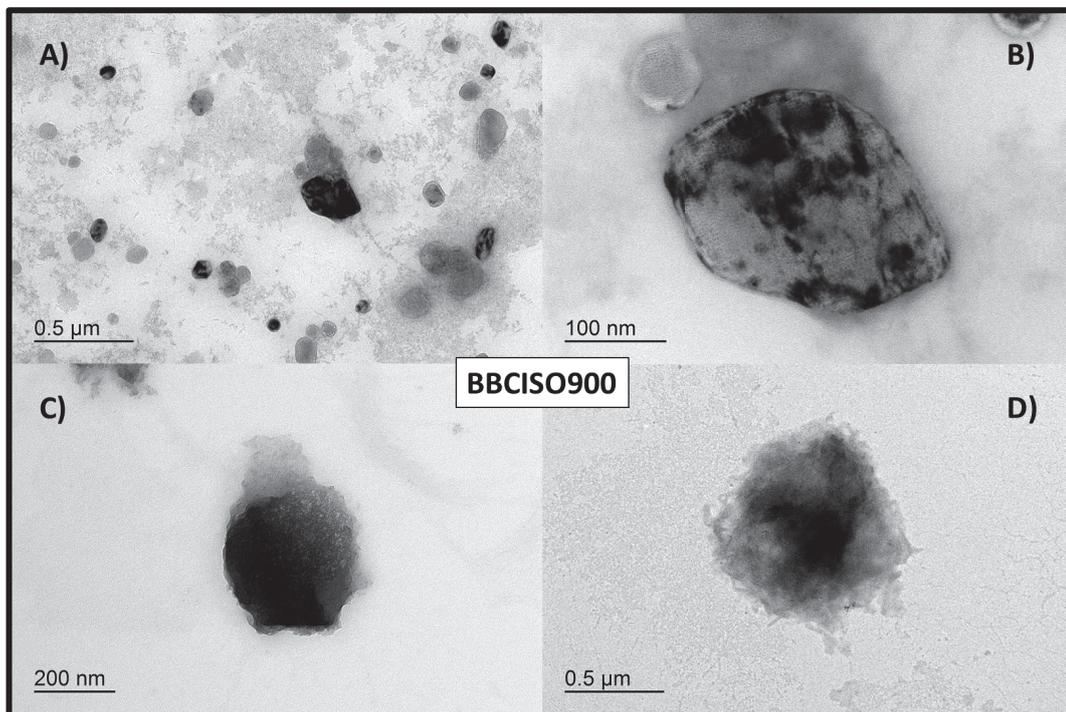
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 39 - IMAGENS MET DO *BIOCHAR* DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM PRÉ-TRATAMENTO E PIRÓLISE EM ATMOSFERA DE ISOPROPANOL (BBCPTISO900) COM AMPLIAÇÃO DE: A) 2000 B) 5000 C) E D) 10000 VEZES



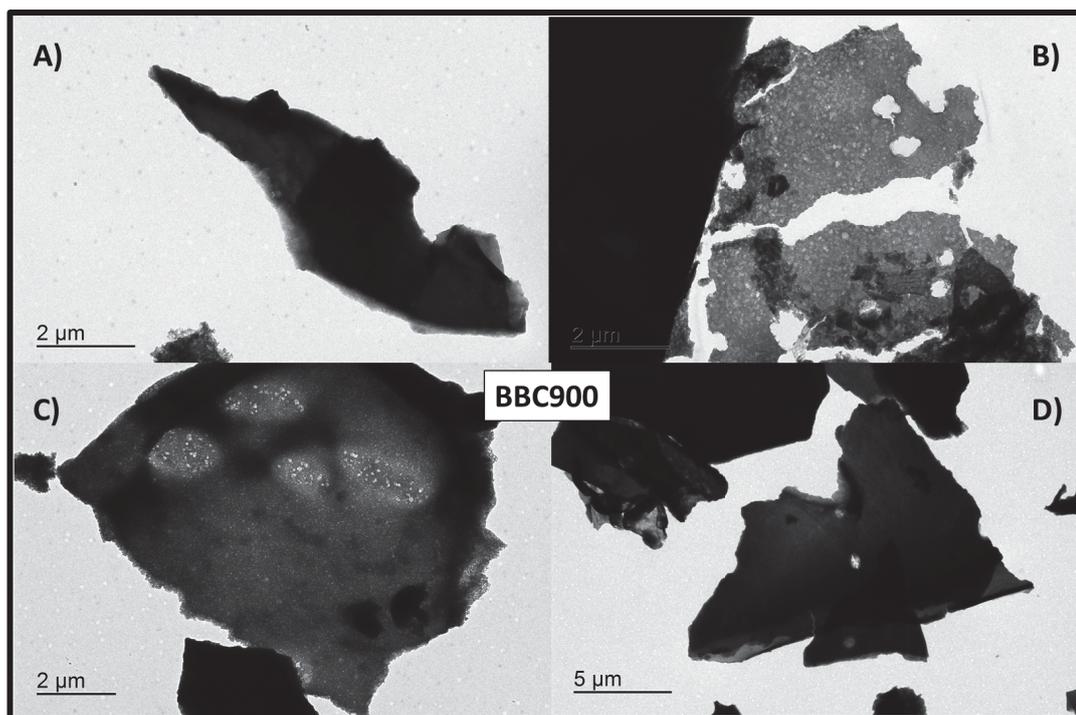
FONTE: A autora (2021)

FIGURA 40 - IMAGENS MET DO *BIOCHAR* DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM PIRÓLISE EM ATMOSFERA DE ISOPROPANOL (BBCISO900) COM AMPLIAÇÃO DE: A) 10000 B) 50000 C) 20000E D) 10000 VEZES



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 41 - IMAGENS MET DO *BIOCHAR* DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BBC900) NAS AMPLIAÇÕES DE A) 25000 COM DIFRATOGRAMA DE ELÉTRON, B) 50000, C)10000, D)10000 VEZES



FONTE: A autora (2021).

Assim, pelas técnicas de caracterizações apresentadas nesse trabalho foram observados que o pré-tratamento de ácido diluído, sem aquecimentos e lavagens severas foi eficiente para modificar a estrutura da biomassa. No bagaço de cana-de-açúcar fica evidente no TG com o desaparecimento do evento em 215 °C relacionado a hemicelulose, ao aparecimento de bandas atribuídas a celulose e maior cristalinidade no DRX, além de menores teores de minerais. Na casca esgotada de acácia-negra, foi menos evidente a modificação na matriz lignocelulósica. Observou-se um aumento na cristalinidade dessa biomassa após o pré-tratamento, indícios da remoção de partes amorfas da constituição, além de apresentar menores teores de minerais após o tratamento. Segundo Luo *et al.* (2015), a atmosfera de produção e o tipo de biomassa, são fatores importantes para determinarem as propriedades dos *biochars*, que são materiais carbonáceos de estruturas complexas.

Em relação aos *biochars* produzidos por pirólise em atmosfera de isopropanol, observou-se que foram encontrados maiores teores de C e uma menor relação H/C, podendo indicar uma maior grafitação da estrutura. Esses *biochars* também apresentaram bandas que podem estar relacionados a grupamentos oxigenados no FTIR e a presença de grupamentos carboxílico no potencial Zeta. Uma possível explicação, é que o vapor de isopropanol pode ter auxiliado na grafitação e diminuindo as estruturas alifáticas contendo O (exemplo: -C-O-C-), como observado no trabalho de Ferreira *et al.* (2019) e Fingolo *et al.* (2020), mas mantendo alguns grupamentos oxigenados na superfície do material. Esse resultado pode levar a um melhor desempenho destes materiais em relação aos *biochars* pirolisados apenas em N₂, uma vez que a estrutura gráfica é bastante condutora e tem-se a diminuição de grupamentos que poderia interromper a condutividade. Ademais, a presença de estruturas oxigenadas na superfície do material pode levar a um incremento da quantidade de íons adsorvidos na dupla camada elétrica.

Assim sendo, os resultados de caracterização química e física desses *biochars* demonstraram propriedades importantes para o desenvolvimento de novos materiais, principalmente para dispositivos armazenadores de energia, sensores e/ou de materiais adsorventes.

5.2 ESFOLIAÇÕES E CARACTERIZAÇÕES

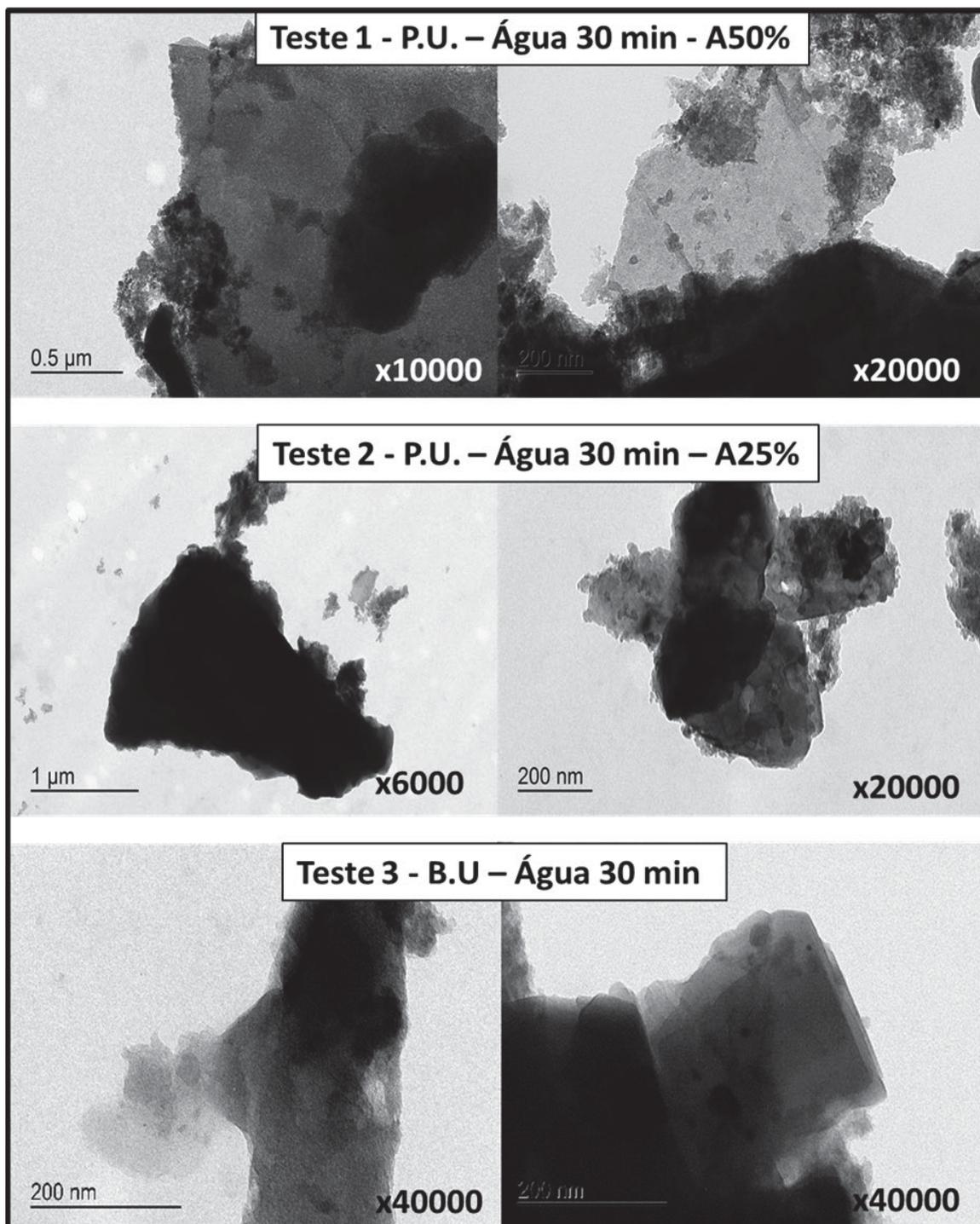
Como observado na seção 5.1, os *biochars* apresentam uma estrutura turboestrática com algumas similaridades aos óxidos de grafeno ou “graphene-like”. Comumente em trabalhos com esses carbonáceos tem-se a esfoliação desses materiais, para a geração do óxido de grafeno e organização das estruturas (de OLIVEIRA *et al.*, 2018; GENOVESE *et al.*, 2015; LÓPEZ *et al.*, 2016; PURKAIT *et al.*, 2017). Sendo assim, adotou-se o conceito de promover a separação das partículas de *biochar* em unidades menores e menos espessas através da esfoliação desses materiais, visando um melhor desempenho eletroquímico e estabilidade no meio (GENOVESE *et al.*, 2015). Essa etapa pode ocorrer de diversas formas, como com o uso de micro-ondas (HASSAN *et al.*, 2009; MEHL *et al.*, 2014), banhos ultrassônicos (STANKOVICH *et al.*, 2007), ponta de ultrassom (GAO *et al.*, 2020; PURKAIT *et al.*, 2017), entre outros. Sendo que nesse trabalho, optou-se por testes de esfoliação utilizando o banho e a ponta de ultrassom.

Nas FIGURAS 42 e 43 têm-se as micrografias de MET obtidas para os testes realizados, como descrito na seção 4.3. Todos ainda apresentaram regiões com diferentes contrastes, onde nessa técnica de microscopia eletrônica, o contraste está associado a espessura da amostra. Ou seja, nas regiões mais escuras possuem mais materiais espessos e nas regiões mais claras, têm-se materiais mais esfoliados, associados a menos quantidades de folhas empilhadas (LIMA, 2020). Ademais, nessa técnica de microscopia eletrônica nas regiões mais escuras também podem indicar maiores números atômicos dos elementos presentes na constituição da amostra, onde materiais com muitas cinzas (elementos minerais) aparecem com coloração mais escura que regiões com presença de C e H. De um modo geral, essas regiões escuras podem ser tanto a espessura do material e/ou a presença de elementos com maiores números atômicos. Nos testes 5 e 6 (com 25% de etanol em água v:v) observa-se principalmente a presença de estruturas heterogêneas e “fragmentadas”, com diversos tamanhos de partículas, indicando que o etanol não auxiliou na esfoliação dos materiais produzidos nesse trabalho.

Ao comparar os testes contendo apenas água em ponteira de ultrassom (P.U.) e banho de ultrassom (B.U.) por 30 minutos (1, 2 e 3) não observou diferenças visuais, apresentado estruturas em partes de materiais esfoliados e outras mais espessas. Assim, por ser um equipamento de fácil acesso e menor custo (MEHL *et al.*, 2014),

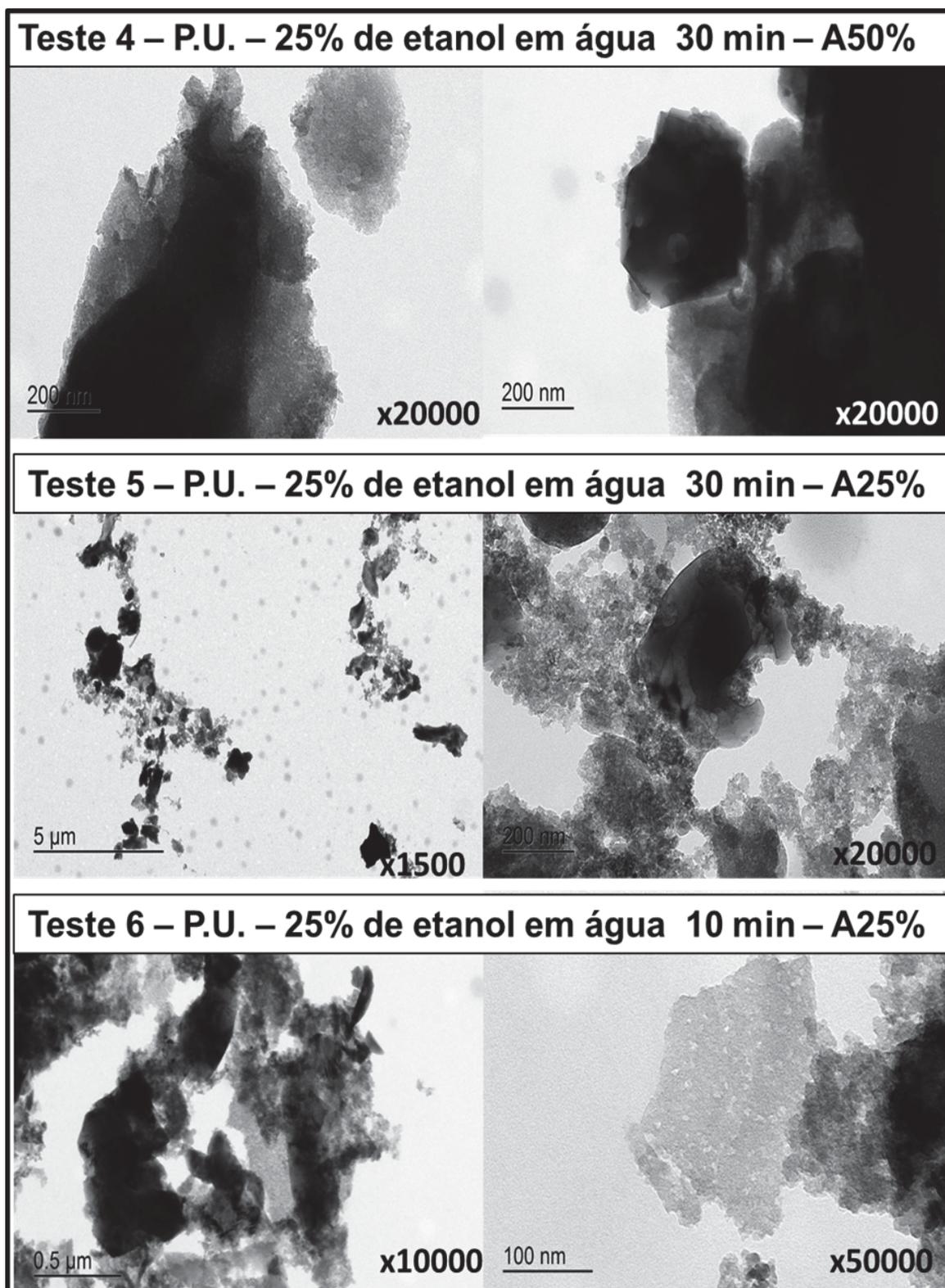
optou-se como método de banho de ultrassom para as esfoliação dos materiais pirolisados nesse trabalho.

FIGURA 42- IMAGENS MET DAS ESFOLIAÇÕES EM PONTEIRA DE ULTRASSOM (P.U.) E BANHO DE ULTRASSOM (B.U.) PARA O *BIOCHAR* DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA (BAC900) EM ÁGUA POR 30 MINUTOS.



FONTE: A autora (2021).

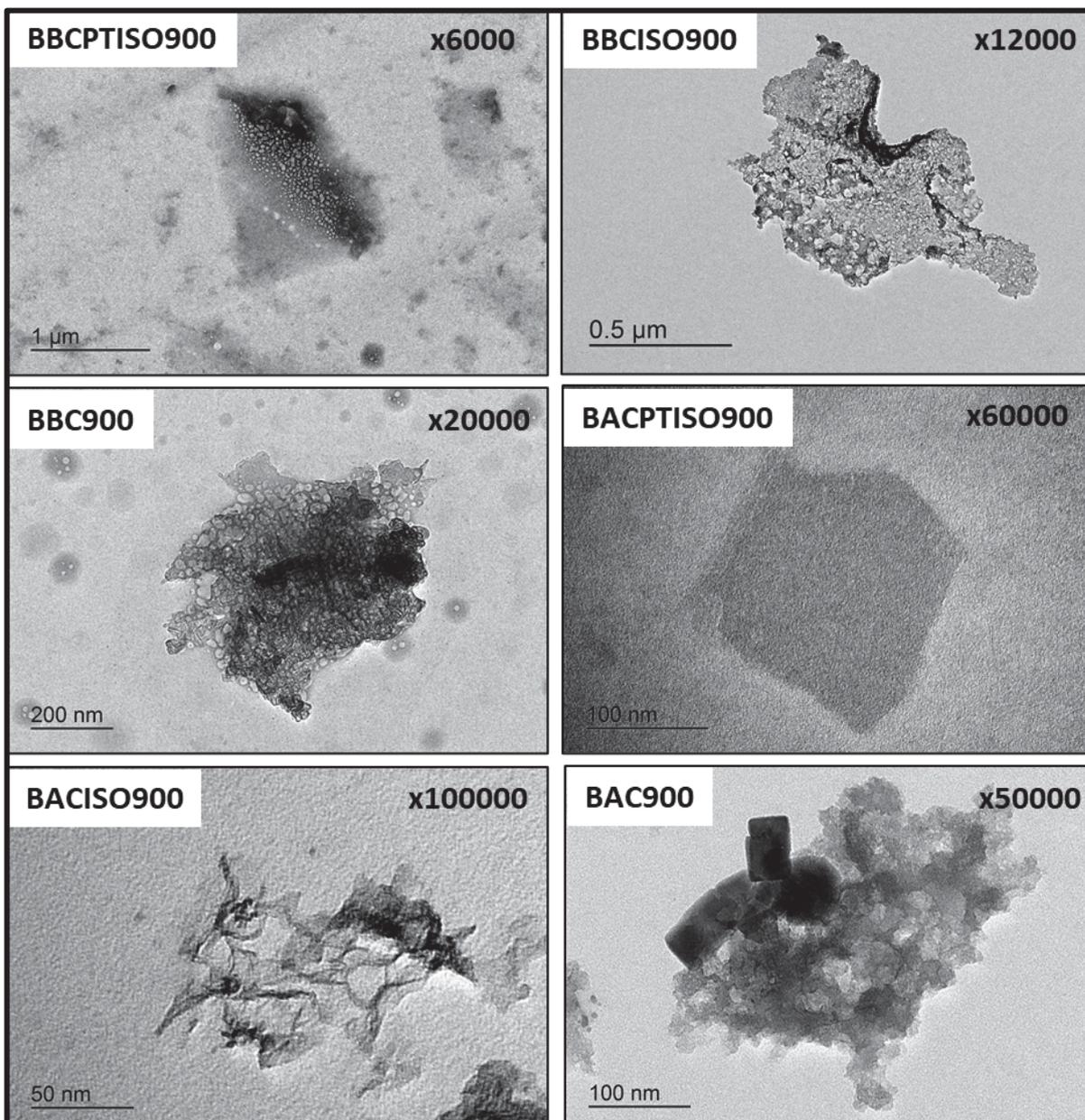
FIGURA 43 - IMAGENS MET DAS ESFOLIAÇÕES EM PONTEIRA DE ULTRASSOM (P.U.) PARA O BIOCHAR DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA (BAC900) EM 25 % DE ETANOL EM ÁGUA (V : V) EM 30 E 10 MINUTOS.



FONTE: A autora (2021).

Devido a polimerização da anilina (monômero utilizado) ocorrer em meio ácido e como forma de otimizar o processo, optou-se por sonicar os *biochars* em H_2SO_4 1 mol L^{-1} (LIMA, 2020) em banho de ultrassom. A FIGURA 44, têm-se os *biochars* produzidos após a esfoliação em H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Observa-se estruturas mais finas e com aspecto mais homogêneo, quando comparadas anteriormente com as FIGURAS 42 e 43. Os *biochars* após a sonificação, principalmente os BBCISO900, BACPTISO900 e BACISO900, apresentaram semelhanças texturais aos óxidos de grafeno, como relatado no trabalho de Hadi *et al.* (2018). Resultado promissor para o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia. Assim, para a utilização dos *biochars* na modificação de eletrodos nesse trabalho, foi determinado o tempo de 30 minutos em banho de ultrassom com H_2SO_4 1 mol L^{-1} . No trabalho de Su *et al.* (2010), também apresentaram bons resultados através de sonicação em H_2SO_4 concentrado, onde teve-se separação dos flocos de grafite em flocos com o tamanho desejado para obtenção de grafeno.

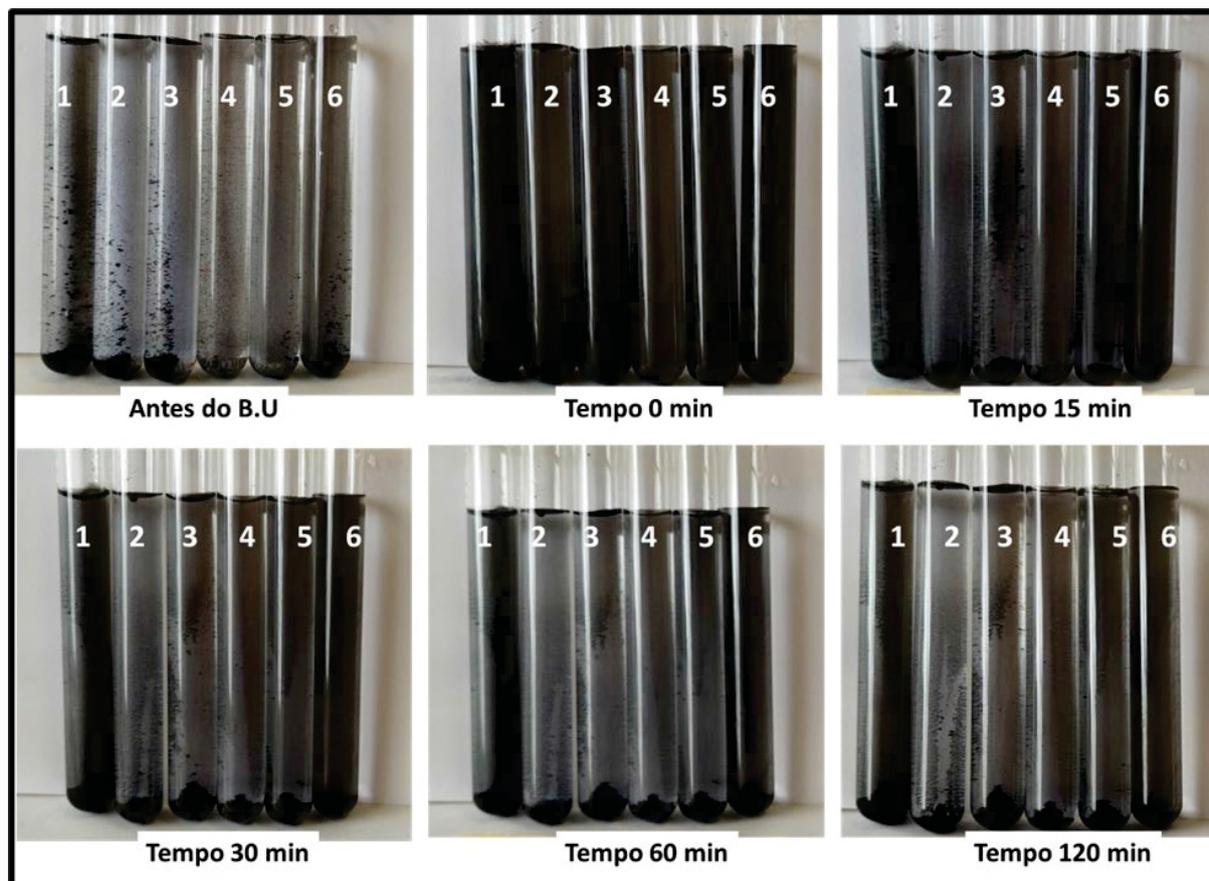
FIGURA 44 - IMAGENS DE MET APÓS A ESFOLIAÇÃO DE 30 MINUTOS EM BANHO DE ULTRASSOM COM H_2SO_4 1 mol L^{-1} DAS AMOSTRAS DE *BIOCHARS*



FONTE: A autora (2021).

Observou-se também o tempo em que as amostras ficam dispersas após o tratamento no banho de ultrassom. Na FIGURA 45, todas as amostras se demonstraram dispersa na solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , principalmente durante os 15 minutos após a sonicação. Esse resultado é importante, visto que a deposição na malha de aço, demora em média de 15 minutos e para isso é preciso estarem dispersas durante esse tempo. Também observou que mesmo após 120 minutos, parte dos *biochars* ainda se mantiveram em suspensão, sendo provavelmente as menores partículas e/ou a parte mais esfoliada.

FIGURA 45 – ANTES E APÓS A SONICAÇÃO EM BANHO DE ULTRASSOM COM H_2SO_4 1 MOL L^{-1} DAS AMOSTRAS DE *BIOCHARS* EM DIFERENTES TEMPOS (0, 15, 30, 60 E 120 MINUTOS).



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: 1 – BBCPTISO900; 2 - BBCISO900; 3 - BBC900; 4 – BACPTISO900; 5 - BACISO900; 6 - BAC900

5.3 SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÕES PARA SUPERCAPACITORES

As sínteses eletroquímicas se destacam, em relação à química, por apresentarem algumas vantagens, como a alta sensibilidade, seletividade e estabilidade, além de gerar poucos resíduos e apresentar custo moderado (OLIVEIRA *et al.*, 2020). A síntese eletroquímica da PANI ocorreu pela oxidação da anilina sobre um eletrodo de malha de aço flexível, de fácil manuseio e descartável. Esse método possui a vantagem de não necessitar de agente oxidante ou iniciador, como na síntese química, além de permitir a formação de um polímero com maior grau de pureza (HRYNIEWICZ e VIDOTTI, 2018). A PANI sintetizada eletroquimicamente consiste em

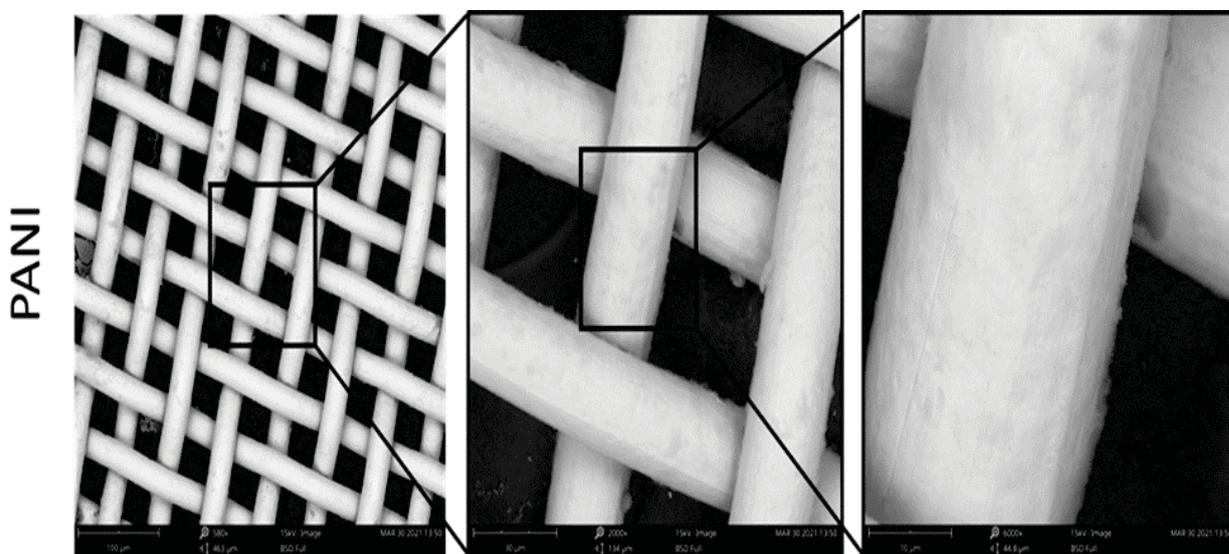
dois tipos de camadas. A primeira é formada nos estágios iniciais de crescimento e apresenta uma estrutura mais compacta, enquanto a segunda apresenta uma estrutura menos densa (BAZITO, 2002). Nos estágios iniciais de crescimento, obedece a uma nucleação progressiva em 2D e no meio da solução de H₂SO₄ como eletrólito de suporte também ocorre um mecanismo em 3D (KANG, 1998). A taxa de eletrodeposição do material no eletrodo pode ser influenciada pela concentração do eletrólito, pelo tipo de ânion, pela morfologia, pela solubilidade da polianilina e outros fatores (MATTOSO, 1996). Sendo que a morfologia do polímero também depende do método de síntese, concentração do monômero e eletrólito suporte.

Assim, diversos estudos prévios foram realizados para modificar os eletrodos com *biochar*-PANI ou PANI, onde pudesse observar a resposta do material sintetizado. Um dos primeiros testes realizados foi a variação da carga aplicada para a deposição do material no eletrodo de malha de aço, variando o tempo (mantendo a área geométrica do eletrodo de trabalho) da deposição galvanostática e, conseqüentemente, a carga depositada (0,8 C cm⁻² - 2,4 C cm⁻²). Também foi variada a concentração de *biochar* (0,4 mg mL⁻¹ – 4 mg mL⁻¹) e da anilina (0,08 mol L⁻¹ – 0,5 mol L⁻¹). De tal modo que determinou-se que as condições ideais deste estudo seriam: a carga depositada de 1,6 C cm⁻², 0,8 mg mL⁻¹ de *biochar* e 0,1 mol L⁻¹ de anilina, tentando demonstrar o maior efeito da presença dos *biochars* nos eletrodos modificados.

Como forma de observar a morfologia dos eletrodos modificados nesse trabalho, foram realizadas micrografias de MEV. A micrografia da malha de aço sem modificação, se encontra no Apêndice 4. Na FIGURA 46, está apresentado o eletrodo modificado apenas com PANI, que apresentam um filme depositado sobre as malhas de aço. Na FIGURA 47, estão os MEV dos eletrodos modificados com *biochars* provenientes do bagaço de cana-de-açúcar e na FIGURA 48 da casca esgotada de acácia-negra. Nos eletrodos modificados com *biochar*, há a presença de estruturas foliares grandes e irregulares, sendo indício da deposição do carbonáceo no eletrodo, indicando que a eletrodeposição foi eficiente. Estas estruturas estão mais presentes nos eletrodos modificados com *biochars* pirolisados em atmosfera de isopropanol quando comparados aos eletrodos modificados BBC900-PANI e BAC900-PANI, podendo ser um indício de uma maior interação entre o *biochar* e o polímero. Também se observa que os eletrodos BBCISO900-PANI e BACPTISO900-PANI foram os que mais apresentam materiais carbonáceo imobilizados, podendo ser um indício da maior

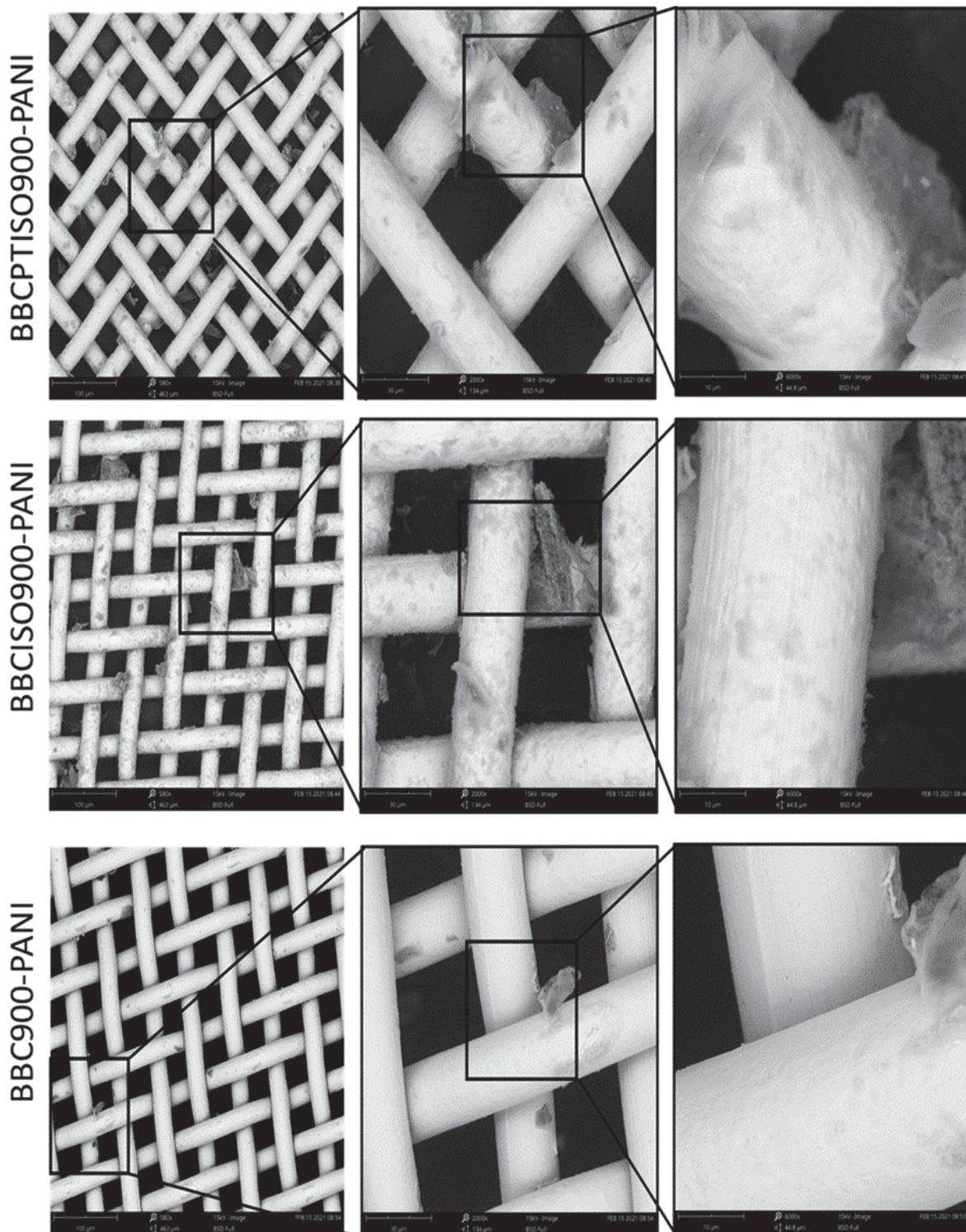
interação entre esses materiais. De modo geral, a maior imobilização dos *biochars* pirolisados em atmosfera de vapor de isopropanol nos eletrodos, podem estar associados a maior presença de ligações π - π (amostras com estruturas mais aromáticas como apresentado nas relações H/C) e de grupamentos oxigenados na sua superfície, como observado no potencial zeta e FTIR, tendo um favorecimento na interação com o polímero e aumentando a imobilização desses carbonáceos.

FIGURA 46 - IMAGENS MEV DO ELETRODO MODIFICADO POR DEPOSIÇÃO GALVONOSTÁTICA ($1,6 \text{ C CM}^{-2}$) COM $0,1 \text{ MOL L}^{-1}$ DE ANILINA NAS AMPLIAÇÕES DE 580, 2000 E 60000.



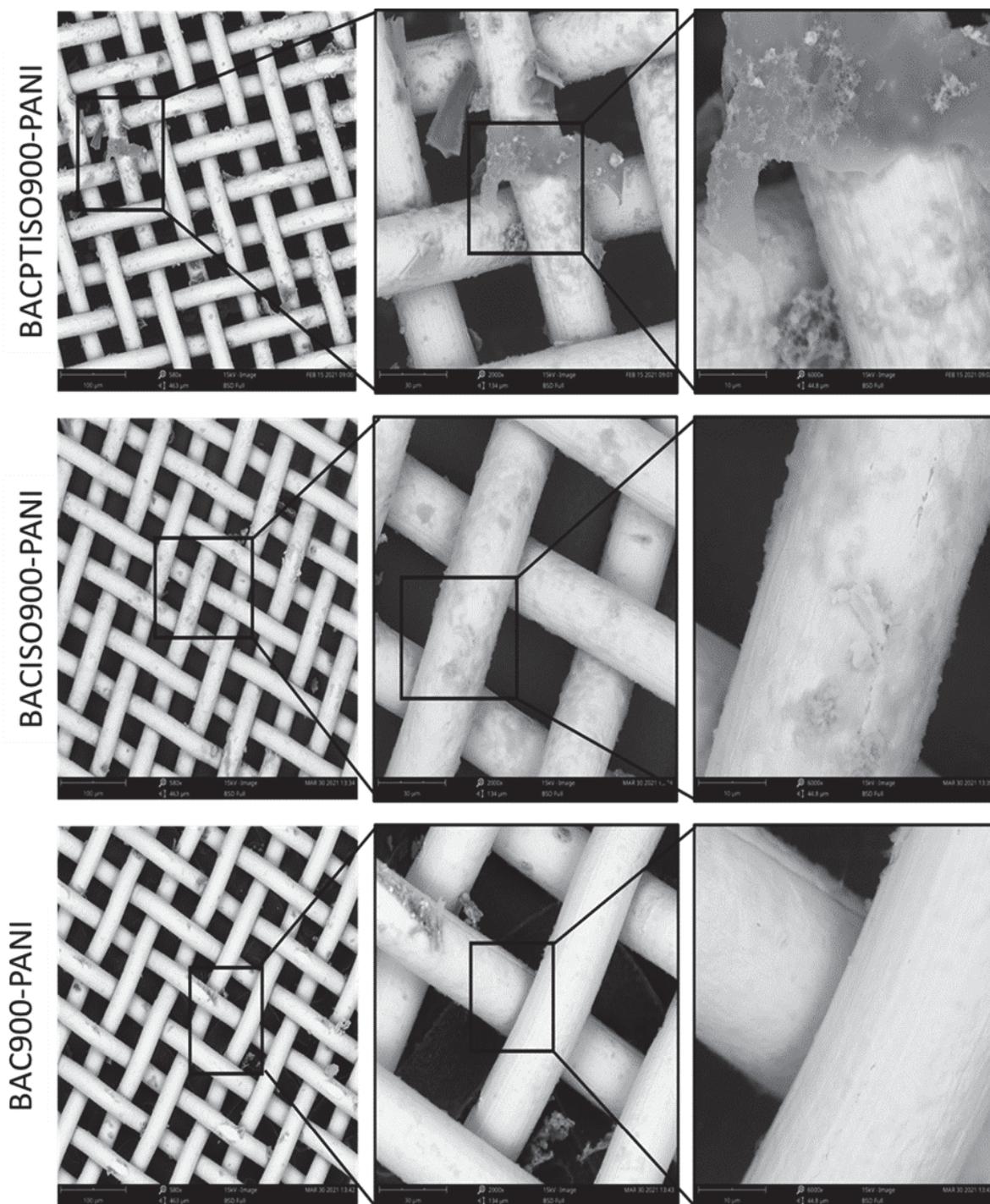
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 47 -IMAGENS MEV DO ELETRODO MODIFICADO POR DEPOSIÇÃO GALVONOSTÁTICA ($1,6 \text{ C CM}^{-2}$) COM $0,8 \text{ MG ML}^{-1}$ DE *BIOCHARS* DE CANA-DE-AÇÚCAR E $0,1 \text{ MOL L}^{-1}$ DE ANILINA NAS AMPLIAÇÕES DE 580, 2000 E 60000.



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 48 - IMAGENS MEV DO ELETRODO MODIFICADO POR DEPOSIÇÃO GALVONOSTÁTICA ($1,6 \text{ C CM}^{-2}$) COM $0,8 \text{ MG ML}^{-1}$ DE *BIOCHARS* DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E $0,1 \text{ MOL L}^{-1}$ DE ANILINA NAS AMPLIAÇÕES DE 580, 2000 E 60000.

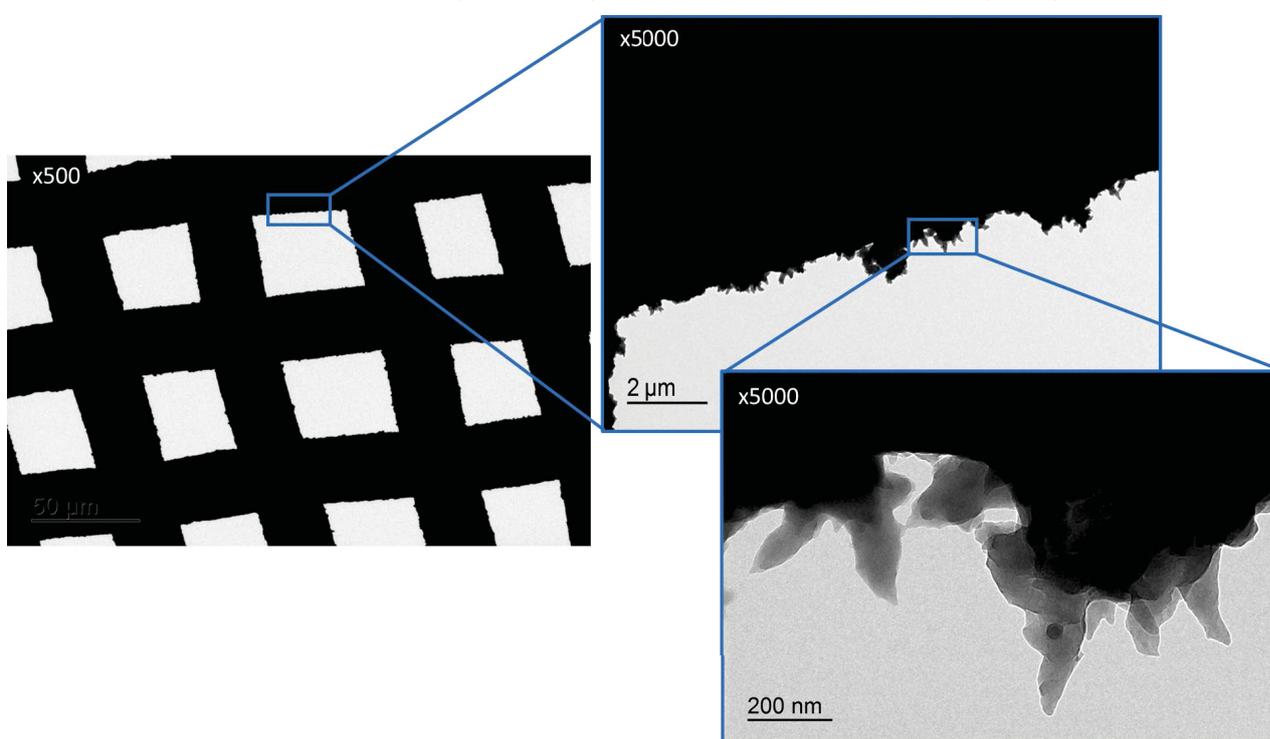


FONTE: A autora (2021).

Como uma forma de observar detalhadamente a morfologia dos eletrodos, foram realizadas micrografias de MET. Na FIGURA 49, está representado o eletrodo modificado apenas com a PANI, sendo possível observar as estruturas das fibras eletrosintetizadas em aspecto “*worm-like*”, como relatada por Petrovski *et al.* (2017).

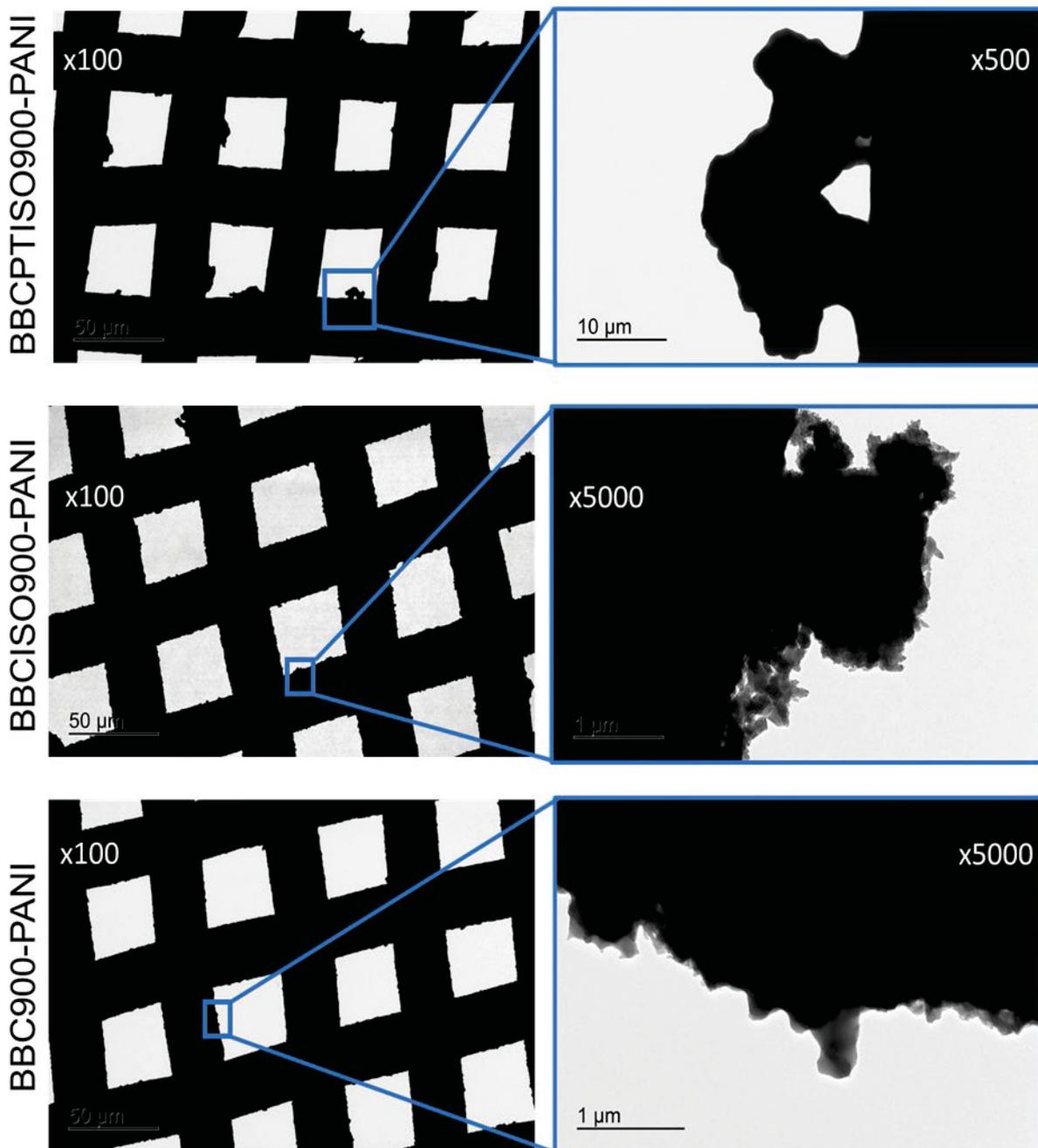
Segundo Yang *et al.* (2017), na síntese da PANI com solução de H_2SO_4 , o ânion HSO_4^- consegue se transferir mais rapidamente e facilmente, que os ânions de outros ácidos (ClO_4^- , PO_4^{3-} , H_2PO_4^-) e assim os oligômeros e monômeros de anilina têm mais acesso às cadeias de polímero inicialmente formadas nessa solução. Assim, o H_2SO_4 é favorável para a polimerização de filmes homogêneos de PANI e a formação de nanofibras como observado no MEV e MET deste trabalho. Nas micrografias das FIGURAS 50 e 51, podemos observar que o filme de PANI também cresce sobre os *biochars*, podendo ou não aumentarem suas áreas eletroativas em relação ao polímero. Por meio dessa caracterização foi possível visualizar a imobilização desses *biochars* produzidos nos eletrodos de malha de aço. Entretanto mesmo pesando os eletrodos antes e após as modificações, não foi possível observar uma diferença entre as massas dos eletrodos com *biochar*-PANI e apenas PANI. Ou seja, não foi possível determinar a quantidade de *biochar* que foi depositado nos eletrodos por essa medida.

FIGURA 49 - IMAGENS MET DO ELETRODO MODIFICADO POR DEPOSIÇÃO GALVONOSTÁTICA ($1,6 \text{ C CM}^{-2}$) COM $0,1 \text{ MOL L}^{-1}$ DE ANILINA (PANI).



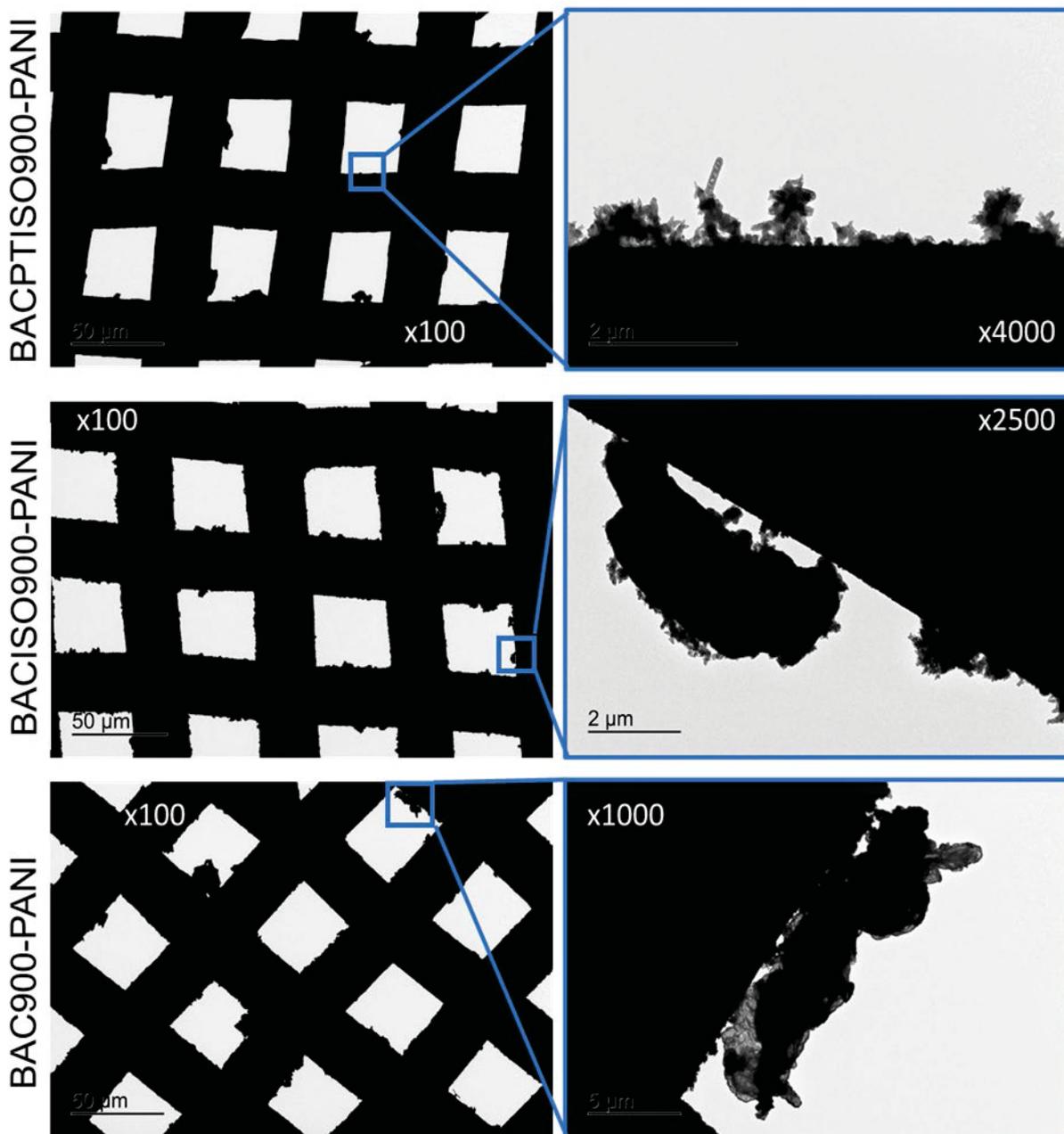
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 50 - IMAGENS MET DOS ELETRODOS MODIFICADOS POR DEPOSIÇÃO GALVONOSTÁTICA ($1,6 \text{ C CM}^{-2}$) COM $0,8 \text{ MG ML}^{-1}$ DE *BIOCHARS* DE CANA-DE-AÇÚCAR E $0,1 \text{ MOL L}^{-1}$ DE ANILINA.



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 51 - IMAGENS MET DOS ELETRODOS MODIFICADOS POR DEPOSIÇÃO GALVONOSTÁTICA ($1,6 \text{ C CM}^{-2}$) COM $0,8 \text{ MG ML}^{-1}$ DE BIOCHARS DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E $0,1 \text{ MOL L}^{-1}$ DE ANILINA

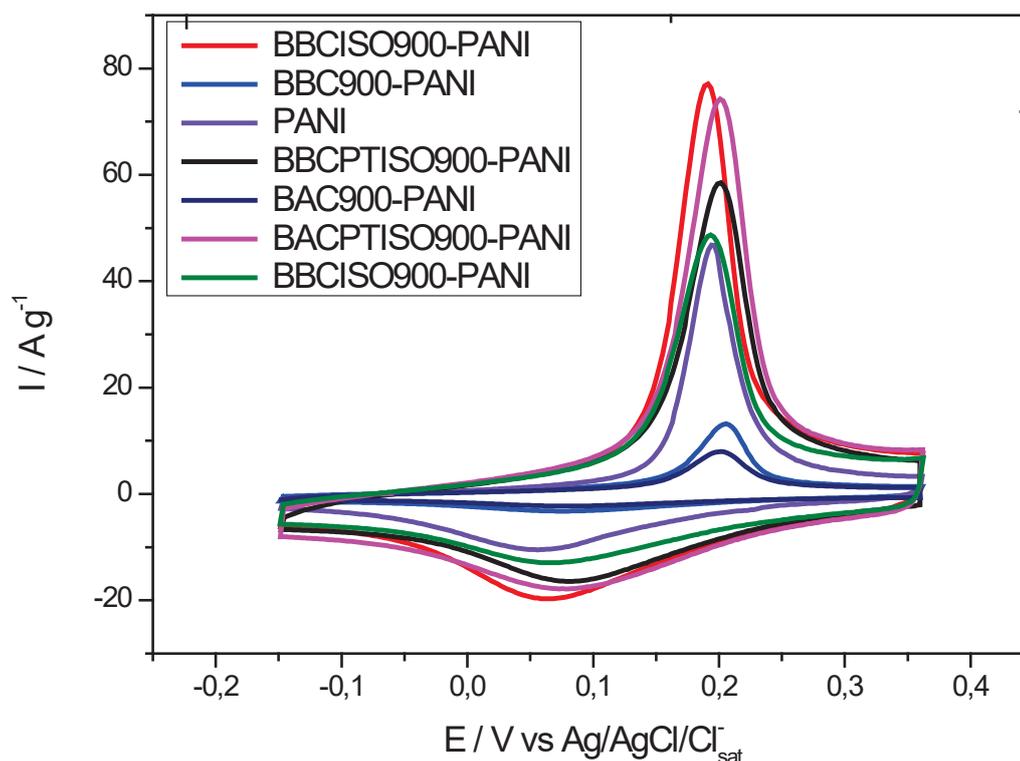


FONTE: A autora (2021).

Após as modificações dos eletrodos de malha de aço, utilizou-se a técnica de VC para compreender o comportamento eletroquímico, como mostra a FIGURA 52. Por apresentarem um comportamento estável, foram apenas representados o último ciclo (20°) de cada voltamograma na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e a corrente normalizada pela massa de material depositado. O perfil voltamétrico do eletrodo de

malha de aço sem modificação em H_2SO_4 1 mol L^{-1} encontra-se no Apêndice 5 e indica ausência de atividade redox no intervalo de potencial entre -0,3 e 0,7 V.

FIGURA 52 - VOLTAMETRIAS CÍCLICAS (20º CICLO) DOS ELETRODOS MODIFICADOS NA PRESENÇA DE *BIOCHARS* PRODUZIDOS A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA + 0,1 MOL L^{-1} DE ANILINA. ELETRÓLITO USADO: H_2SO_4 , 1 MOL L^{-1} , $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



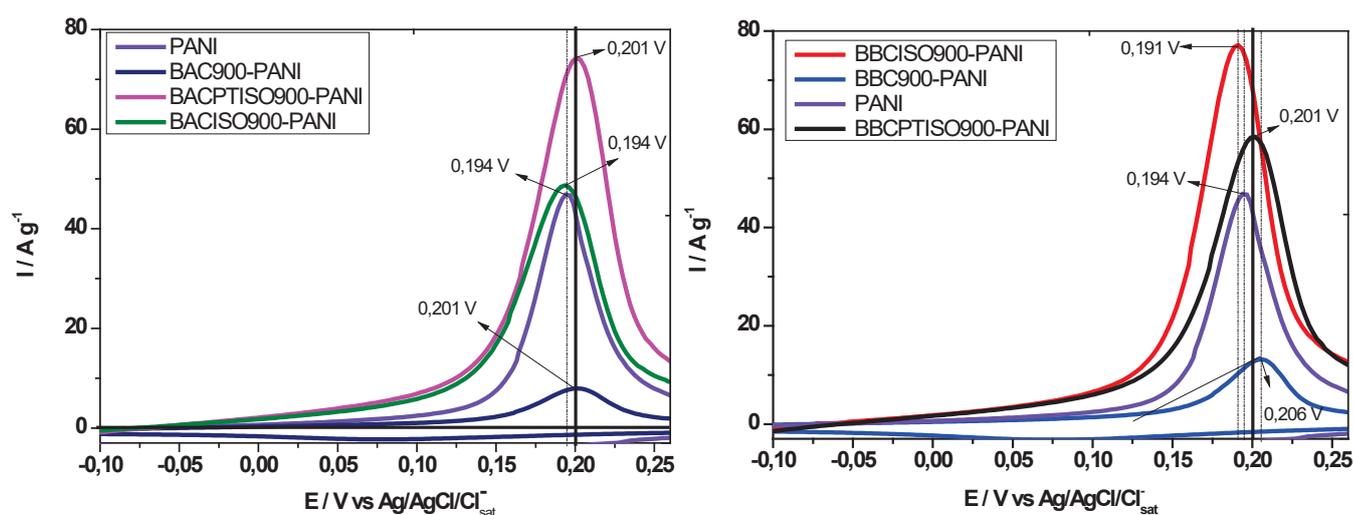
FONTE: A autora (2021).

O perfil voltamétrico demonstrou um pico centrado em torno de 0,2 V, característico da transição do estado leucoesmeraldina para a esmeraldina (TAWDE *et al.*, 2001). Observa-se que no processo anódico é mais acentuado (formato de um “pico”) e apresenta uma onda catódica ampla com cauda, sendo assimétricos com grandes diferenças nos potenciais de pico (KANG, 1998). Essa assimetria entre os processos pode ser causada pela mudança de estrutura entre os movimentos locais e estendidos do polímero, o trabalho mecânico durante as reação redox, a propagação da zona condutora e/ou o rearranjo estrutural da polianilina durante a reação redox (KANG, 1998). Perfis voltamétricos similares também foi relatado no trabalho de Lima (2020), utilizando compósitos de *biochar*/PANI.

Na FIGURA 53, estão presentes as VCs de maneira amplificada nos processos anódicos e separados por biomassa. Observou-se que os pico de oxidação

nos eletrodos modificados possuem valores muito próximos entre BBCISO900-PANI (0,191 V), BACISO900-PANI (0,194 V) e da PANI (0,194 V), enquanto os eletrodos BACPTISO900-PANI (0,201 V), BBCPTISO900-PANI (0,201V), BAC900-PANI (0,201 V) e BBC900-PANI (0,206 V) apresentaram os picos em maiores potenciais. Outro ponto que podemos observar, nas FIGURAS 52 e 53, são os aumentos das densidades de correntes dos eletrodos BBCISO900-PANI, BBCPTISO900-PANI, BACISO900-PANI e BACPTISO900-PANI em relação ao polímero ou mesmo em relação aos eletrodos modificados com *biochars* pirolisados em atmosfera de N₂. Podendo indicar que os materiais pirolisados em vapor de isopropanol apresentaram um maior sinergismo com a PANI, como observado nas imagens de MEV, exibindo uma maior condutividade que em relação aos outros eletrodos. Esse aumento nas densidades de corrente é esperado quando utilizado materiais carbonáceos na modificação de eletrodos, como nanotubos de carbono, grafeno e óxido de grafeno (KIM *et al.*, 2015). Como comentado na seção 5.1, os *biochars* produzidos em atmosfera de isopropanol apresentam maiores teores de C, menores teores de O e uma menor relação H/C, indicando uma maior aromaticidade nas estruturas desses materiais, podendo favorecer no aumento da densidade de corrente nos voltamogramas, principalmente na corrente capacitiva.

FIGURA 53 - ANÁLISE DETALHADA DOS PICOS ANÓDICOS DOS VOLTAMOGRAMAS FIGURA 52



FONTE: A autora (2021).

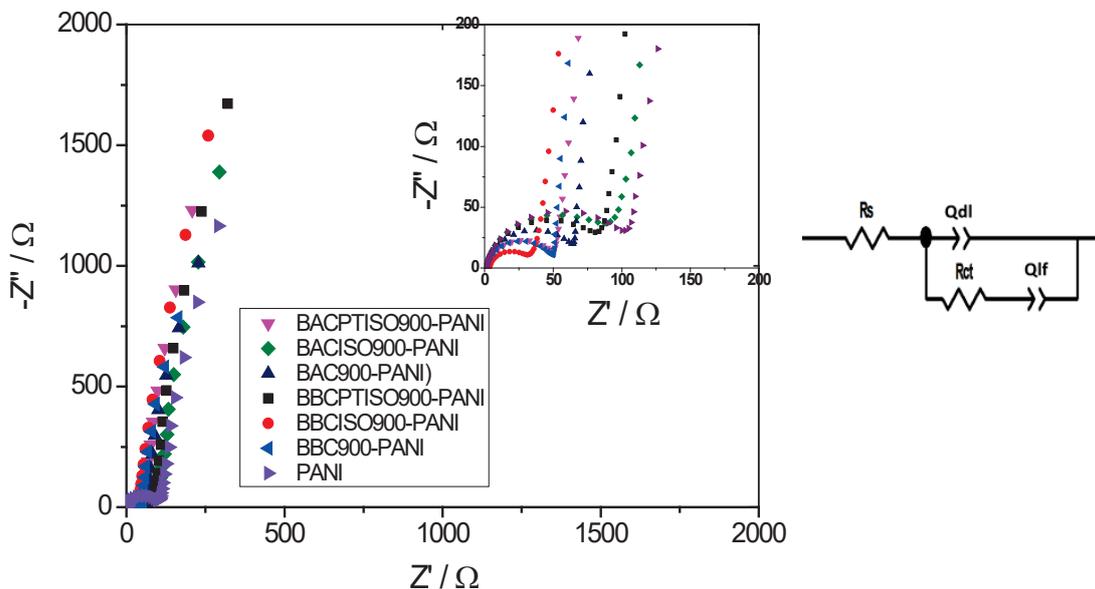
Em relação ao início das ondas voltamétricas de oxidação, foram determinadas ao traçar uma reta tangente à linha base e outra ao pico de oxidação,

sendo que o potencial onde se cruzam é chamado de potencial *onset* (E_{on}) (Apêndice 6). Observa-se uma tendência em que os eletrodos modificados com *biochar* pirolisados em isopropanol apresentam menores potenciais do início do pico. O eletrodo BBCISO900-PANI apresentou o menor E_{on} (0,140 V), seguido do BACPTISO900-PANI (0,144 V), BACISO900-PANI (0,144 V), BBCPTISO900-PANI (0,148 V) e BAC900-PANI (0,148 V), sendo valores muito próximos entre eles. Já a PANI (0,152 V) e o BBC900-PANI (0,158 V) apresentaram os maiores valores de E_{on} . Esta região da VC está associada aos processos de transferência de carga na interface do eletrodo/solução. Portanto, os processos de oxidação iniciados em potenciais mais baixos indicam que as transferências de carga ocorrem mais facilmente, isto é, em menores potenciais. De modo geral, observa-se que os *biochars* pirolisados em vapor de isopropanol obtiveram uma maior facilidade de transferência de carga em relação a apenas a PANI. Como também observado no MEV, esses eletrodos tiveram uma maior imobilização dos materiais carbonáceos, que pode ter auxiliado na transferência de carga, podendo ser um indício de uma maior interação entre os *biochar* pirolisados em atmosfera de isopropanol e o polímero.

Medidas de EIE também foram realizadas para melhor caracterizar a resposta dos eletrodos modificados. Na FIGURA 54, temos uma representação dos diagramas de Nyquist, onde se observa uma resposta característica de polímeros condutores: um semicírculo, que vai de altas a médias frequências e em baixas frequências uma reta (MARCHESI *et al.*, 2015). Os resultados de EIE foram devidamente ajustados usando o circuito equivalente apresentado na FIGURA 54 e os valores calculados para cada parâmetro está reportado na TABELA 8, sendo considerado a média para cada eletrodo e o desvio padrão. O circuito é composto por uma resistência em série (R_s), que representa a somatória da resistência da solução, das conexões elétricas e da resistência intrínseca do material eletroativo depositado, localizado na região inicial do semicírculo correspondente às altas frequências. Em série, há a presença de um elemento de fase constante (CPE) relacionado com a capacitância da dupla camada elétrica (Q_{dl}) e, portanto, a capacidade de armazenamento de carga do material analisado. Em paralelo, há a resistência de transferência de carga (R_{ct}), que está relacionada com a resistência de transferir carga na interface eletrodo/eletrólito e, portanto, com os processos faradaicos interfaciais. Por último, o circuito apresenta outro CPE relacionado com a capacitância de baixa frequência (Q_{lf}) que podem estar associados com a intercalação de cargas que mantém a neutralidade da matriz

polimérica durante os processos redox e ocorre nas regiões de baixas frequências (MARCHESI *et al.*, 2015; SOARES, 2019).

FIGURA 54 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA OS DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS E O CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA AJUSTAR OS RESULTADOS DE EIE.



FONTE: A autora (2021).

TABELA 8 - PARÂMETROS OBTIDOS ATRAVÉS DAS MEDIDAS DE EIE PARA TODOS OS ELETRODOS MODIFICADOS PRODUZIDOS

Amostra	R_s ($k\Omega g^{-1}$)	Q_{dl} ($F s^{n-1} g^{-1}$)	ndl	R_{ct} ($k\Omega g^{-1}$)	Q_{lf} ($F s^{n-1} g^{-1}$)	n_{lf}
BBCPTISO900-PANI	$0,56 \pm 0,12$	$0,55 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,00$	$401,00 \pm 31,06$	$44,22 \pm 1,53$	$0,94 \pm 0,01$
BBCISO900-PANI	$0,83 \pm 0,27$	$0,52 \pm 0,06$	$0,90 \pm 0,01$	$176,15 \pm 9,95$	$41,62 \pm 4,51$	$0,92 \pm 0,00$
BBC900-PANI	$5,29 \pm 0,71$	$0,09 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,01$	$528,5 \pm 72,59$	$10,65 \pm 4,62$	$0,94 \pm 0,01$
BACPTISO900-PANI	$0,93 \pm 0,07$	$0,55 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,00$	$286,95 \pm 20,61$	$36,56 \pm 2,54$	$0,93 \pm 0,01$
BACISO900-PANI	$1,03 \pm 0,41$	$0,38 \pm 0,08$	$0,88 \pm 0,01$	$361,67 \pm 18,00$	$20,4 \pm 1,17$	$0,93 \pm 0,01$
BAC900-PANI	$4,56 \pm 0,70$	$0,06 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,01$	$300,60 \pm 25,40$	$5,39 \pm 0,55$	$0,94 \pm 0,01$
PANI	$3,55 \pm 0,40$	$0,20 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,01$	$241,15 \pm 29,69$	$13,82 \pm 1,47$	$0,94 \pm 0,01$

FONTE: A autora (2021).

A fim de comparação, o eletrólito e as conexões elétricas foram mantidos as mesmas para todas as medidas, assim, as diferenças nos valores de R_s dos eletrodos modificados podem ser relacionadas com a resistência intrínseca da amostra. Deste

modo, os eletrodos modificados BBC900-PANI e BAC900-PANI demonstraram maiores resistências, enquanto os eletrodos modificados com *biochars* pirolisados em vapor de isopropanol apresentaram os menores valores, demonstrando que provavelmente existe uma interação entre os dois materiais, que resulta em uma menor resistência intrínseca no compósito, sendo um resultado interessante para desenvolvimento de supercapacitores.

Na TABELA 8 os resultados de R_{ct} foram apresentados normalizados pela massa dos eletrodos. Observa-se que o eletrodo BBCISO900-PANI apresentou o menor valor de R_{ct} , corroborando com a VC, onde o início do processo de oxidação ocorreu em potenciais ligeiramente menores. Ademais, o eletrodo BBC900-PANI apresentou o maior valor de R_{ct} , também corroborando com os voltamogramas. No trabalho de Pal *et al.* (2021) foi relatado que a presença de camadas de grafeno altamente condutoras entre as cadeias poliméricas da PANI fornece um caminho condutor, facilitando o processo de transferência de carga, visto que a existência de camadas de grafeno entre as cadeias do polímero facilita a penetração dos íons eletrolíticos na matriz da PANI para a utilização máxima dos eletrodos. Esse fenômeno pode estar associado ao resultado obtido para o eletrodo BBCISO900-PANI.

Em relação ao elemento de fase Qdl, pela normalização dos dados pela massa depositada, pode se observar que os eletrodos com *biochar* pirolisado em atmosfera de isopropanol apresentaram maiores valores em relação ao polímero puro e aos *biochars* sem algum tratamento. Esse parâmetro é relacionado a capacitância da dupla camada elétrica, e tem relação com a área interfacial e a morfologia do material depositado (MARCHESI *et al.*, 2015), podendo indicar que os eletrodos modificados BACPTISO900-PANI, BACISO900-PANI, BBCPTISO900-PANI e BBCISO900-PANI tiveram uma contribuição dos *biochars* na morfologia e organização das cadeias poliméricas, favorecendo o armazenamento de energia na dupla camada elétrica. Quando relacionado com a ASE dos *biochars*, seria esperado que a amostra BBC900-PANI tivesse o maior valor de Qdl. Possivelmente, durante a deposição, alguns sítios ativos e poros acabaram sendo ocultados, diminuindo o armazenamento da dupla camada elétrica. Entretanto, segundo Julien *et al.* (1998) a adsorção do polímero não se limita a pequenos poros, mas sim à superfície externa da partícula, sendo um indício que só a ASE do *biochar* não é crucial para o desenvolvimento de supercapacitores, mas também sua estrutura e constituição.

Os valores de Qlf indicaram um aumento no processo intercalação de cargas nos eletrodos modificados com *biochar* em atmosfera de isopropanol em relação ao polímero puro. Ou seja, teve um favorecimento na intercalação dos íons do eletrólito na matriz polimérica para garantir a eletroneutralidade, podendo estar associado aos processos redox que são acompanhados pela entrada e saída de íons, como o H^+ e HSO_4^- e SO_4^{2-} . Maiores valores de Qlf indicam maior quantidade de material intercalado e, assim, maior pseudocapacitância (LIMA, 2020). Possivelmente, a presença do *biochar* auxiliou na formação da estrutura polimérica, tornando-a menos compacta, facilitando a penetração dos íons eletrolíticos na matriz da PANI (PAL *et al.*, 2021). Uma possível explicação do aumento dos valores de Qlf para os eletrodos modificados com *biochars* pirolisados em vapor de isopropanol é a presença das estruturas gráficas que podem, de alguma forma, favorecer um estado mais oxidado do polímero condutor, fazendo com que mais íons precisem ser intercalados para manter a eletroneutralidade do material. Esse resultado é importante, uma vez que as reações redox na PANI ocorrem com a intercalação e desintercalação de íons (FIGURA 12) sendo cruciais para um bom desempenho eletroquímico desses materiais.

Em relação aos elementos ndl e nlf, seus valores podem variar de zero a um, sendo que a unidade representa um eletrodo perfeitamente plano e uma intercalação de cargas homogênea, respectivamente. É possível verificar que todos os eletrodos modificados possuem valores próximos de ndl e nlf, indicando uma certa homogeneidade dos materiais e da intercalação de cargas, não sendo distinguível em relação aos compósitos e o polímero.

No trabalho de Lima (2020), também foi observado na modificação de eletrodos com *biochar* e PANI, que a combinação entre esses materiais gerou um compósito com melhor desempenho eletroquímico quando comparado apenas ao polímero. Esses materiais tiveram uma maior capacidade de armazenamento de cargas, aumento de condutividade, aumento da mobilidade dos elétrons no material e um arranjo morfológico no compósito que facilitou os processos difusivos devido a interação química e um sinergismo entre os dois componentes, corroborando com o observado nesse estudo.

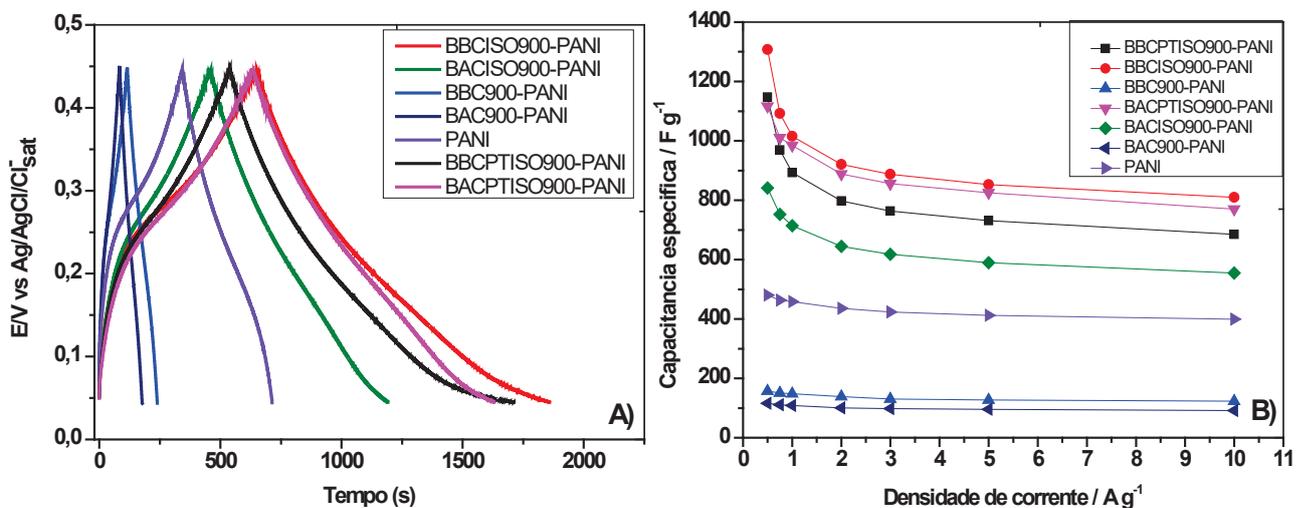
Os eletrodos modificados nesse trabalho também foram avaliados em relação às suas propriedades de armazenamento de energia através de testes de GCD. Os testes foram realizados em diferentes densidades de corrente ($0,5 - 10 \text{ A g}^{-1}$) para

todos os eletrodos, onde o potencial variou 0,4 V, contemplando os processos redox observados na VC. Na FIGURA 55A estão demonstradas as curvas representativas de GCD na densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$. Quando analisamos os perfis das curvas GCD de um EDLC, pode-se observar o desvio da linearidade e um comportamento menos simétrico do que de um capacitor ideal (FIGURA 10D), onde esse último, apresenta um perfil linear e simétrico, assemelhando-se a um triângulo (WOLFART, 2016). Já os supercapacitores com propriedades pseudocapacitivas apresentam comportamento assimétrico e não linear das curvas GCD e os processos faradaicos contribuem para o aumento do tempo de descarga (WOLFART, 2016). Assim, os perfis apresentados na FIGURA 55A, podem ser relacionados a supercapacitor com propriedades pseudocapacitivas, sendo principalmente justificado pela presença de um polímero condutor na sua composição.

Um detalhe muito importante observado no perfil das curvas GCD é a ausência da queda ôhmica, que está relacionada a perda de energia e, conseqüentemente, a perda da eficiência do dispositivo, tanto nos eletrodos com compósitos de *biochar*-PANI quanto apenas na PANI. Outro parâmetro analisado foi a capacitância específica (C_s) para todos os eletrodos modificados em diferentes densidades de correntes, apresentados na FIGURA 55B, conforme a Equação 1.

Observa-se que as maiores capacitâncias obtidas foram para os eletrodos de BBCISO900-PANI (1308 F g^{-1} a $0,5 \text{ A g}^{-1}$) e BACPTISO900-PANI (1116 F g^{-1} a $0,5 \text{ A g}^{-1}$). Já o eletrodo com o polímero puro obteve uma C_s de 480 F g^{-1} a $0,5 \text{ A g}^{-1}$. Assim, pode se observar um aumento da C_s de 2,7 e 2,3 vezes, respectivamente, em relação a PANI, sendo um resultado muito promissor para o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia. Estes resultados corroboram com os valores de capacitância obtidos na EIE, pois os eletrodos contendo os *biochars* BBCISO900 e BACPTISO900 apresentaram os maiores valores de Q_{dl} e Q_{lf} , além de baixos valores de R_{ct} e R_s . Em relação aos outros eletrodos modificados com *biochars* pirolisados em atmosfera de isopropanol, também foi observado um aumento da C_s em relação a apenas a PANI. Já os eletrodos contendo *biochars* pirolisados apenas em N_2 obtiveram valores de C_s inferiores ao do polímero.

FIGURA 55- A) CURVAS GCD A 0,5 A G⁻¹ (2° CICLO); B) CAPACITÂNCIAS ESPECÍFICAS; PARA TODOS OS ELETRODOS MODIFICADOS. ELETRÓLITO: H₂SO₄ 1 MOL L⁻¹.



FONTE: A autora (2021)

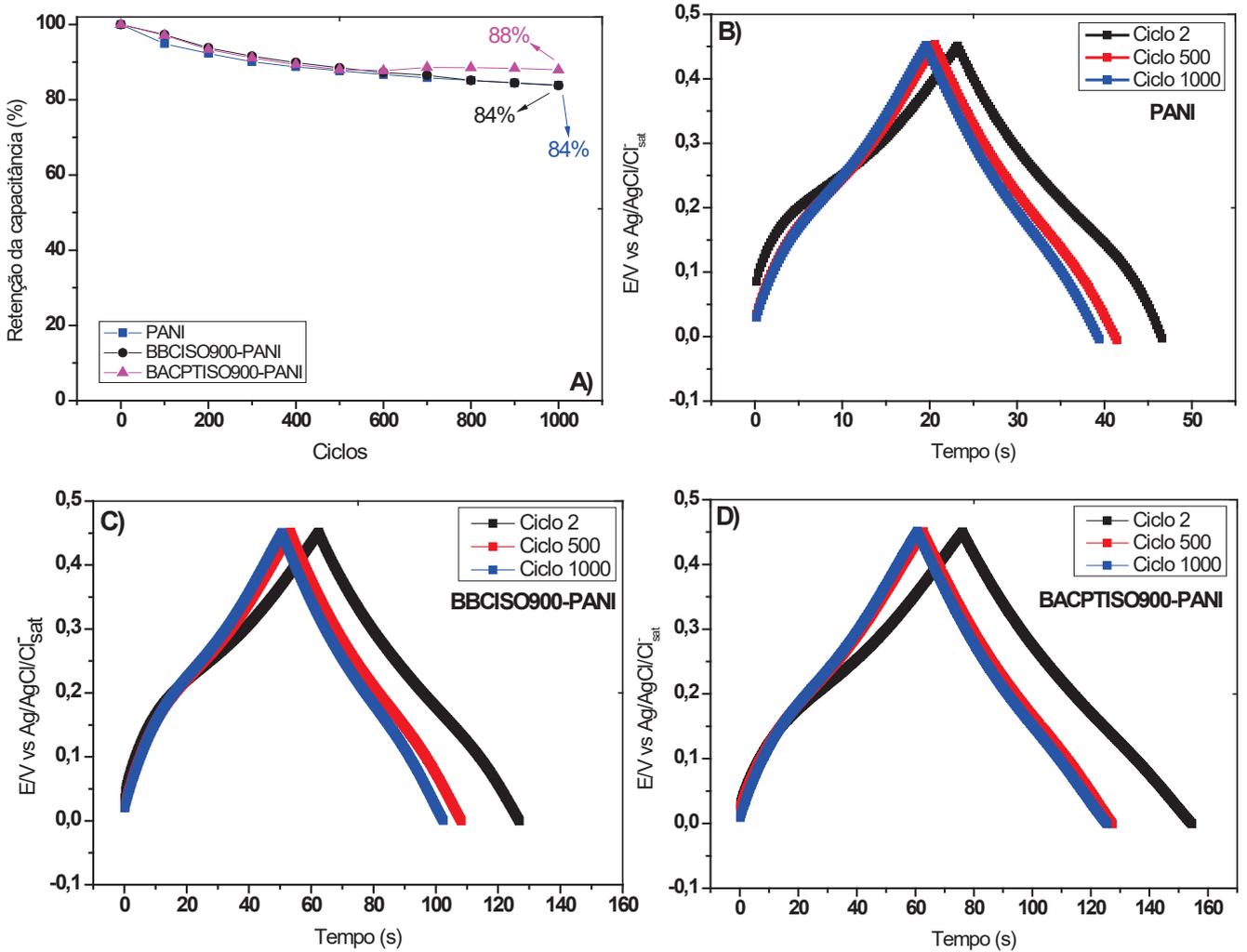
A comparação direta dos valores de C_s obtidos neste trabalho com outros eletrodos encontrados na literatura não é simples, visto que muitos parâmetros podem afetar o valor da capacitância, como exemplo, a normalização (por área, massa), a técnica empregada para a modificação do eletrodo, a concentração do eletrólito etc. Entretanto, buscou-se na literatura alguns trabalhos com a modificação de eletrodos PANI/carbonáceos para comparação. No trabalho de Liu *et al.* (2015), o *biochar* de serragem de madeira após um pré-tratamento de ativação com boro e uma polimerização química e lenta da PANI apresentou uma C_s de 372 F g⁻¹ a 2 A g⁻¹. Zhao *et al.* (2017) relataram uma C_s de 368 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ no compósito de óxido de grafeno e PANI. Javed *et al.* (2018) relataram um valor de C_s de 412 F g⁻¹ para nanocompósito PANI/óxido de grafeno (1,0 A g⁻¹). Assim, pode se observar que a C_s apresentada para os eletrodos modificados com *biochar* pirolisado em atmosfera de isopropanol apresentaram maiores valores em comparação com os demais trabalhos, evidenciando o excelente desempenho desses materiais. Além disso, o eletrodo de malha de aço utilizado como substrato para a modificação desses eletrodos é flexível e leve, sendo uma vantagem para o desenvolvimento de dispositivos flexíveis (HRYNIEWICZ, 2018).

Testes de durabilidade de 1000 ciclos de carga e descarga foram realizados para os eletrodos BACPTISO900-PANI, BBCISO900-PANI e PANI e apresentados na FIGURA 56A em uma densidade de corrente de 5 A g⁻¹. Os testes de durabilidade são importantes para verificar o comportamento dos materiais a serem aplicados em

dispositivos armazenadores de energia, após diversos ciclos de carga e descarga. O eletrodo BACPTISO900-PANI obteve uma retenção de capacitância de 88 % após 1000 ciclos de GCD, permanecendo com uma C_s de $719,25 \text{ F g}^{-1}$. Já os eletrodos de PANI e BBCISO900-PANI não demonstraram uma diferença na retenção da capacitância após os 1000 ciclos, chegando a um valor de 84 %. Entretanto, o eletrodo BBCISO900-PANI (600 F g^{-1}) apresentou uma C_s superior ao eletrodo contendo apenas a PANI ($218,84 \text{ F g}^{-1}$) após os 1000 ciclos. Esses resultados demonstram uma boa estabilidade para esses materiais, como também relatado por Chauhan *et al.* (2016). No trabalho de Sivaraman *et al.* (2010), foi obtida uma capacidade de retenção de 84% da PANI após 1000 ciclos com eletrólito de H_2SO_4 (1 mol L^{-1}), sendo iguais ao encontrado nesse estudo para o eletrodo modificado apenas com o polímero. Outro ponto importante, que mesmo após 1000 ciclos, os eletrodos modificados não apresentam queda ôhmica, como observado na FIGURA 56B, C e D. Esses resultados são satisfatórios levando em consideração a aplicação em dispositivos armazenadores de energia.

No trabalho de Chauhan *et al.* (2016) com testes de 500 ciclos de carga-descarga, os eletrodo de filme oxido de grafeno reduzido/PANI obtiveram uma retenção de capacitância de 73,5% (275 para 202 F g^{-1}) na densidade de corrente de 1 A g^{-1} . No mesmo trabalho, os autores sintetizam eletrodo de PANI/oxido de grafeno que reteve cerca de 80,46% da capacitância inicial após 1000 ciclos de carga/descarga, com uma C_s de $355,2 \text{ F g}^{-1}$ a $0,5 \text{ A g}^{-1}$ em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , sendo resultados inferiores ao apresentado no atual estudo. Li *et al.* (2015), sintetizaram um compósito de óxido de grafeno/PANI que apresentou uma capacitância específica de 676 F g^{-1} ($1,0 \text{ A g}^{-1}$) em solução de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 . Os autores atribuíram o excelente desempenho ao efeito sinérgico das nanofibras de óxido de grafeno e PANI. Entretanto o resultado obtido por Li *et al.* (2015) foi inferior ao apresentado pelos eletrodos sintetizados nesse trabalho de BACPTISO900-PANI e BBCISO900-PANI. Outros trabalhos encontrados na literatura estão apresentados na TABELA 9.

FIGURA 56 - A) RELAÇÃO ENTRE RETENÇÃO DE CAPACITÂNCIA E NÚMERO DE CICLOS (5 A g⁻¹) E CURVAS GCD PARA OS 2°, 500° e 1000° CICLOS PARA OS ELETRODOS PANI (B), BBCISO900-PANI (C) E BACPTISO900-PANI (D)



FONTE: A autora (2021).

TABELA 9 - COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS ELETRODOS MODIFICADOS COM *BIOCHAR*-PANI NESTE TRABALHO COM MATERIAIS SIMILARES ENCONTRADOS NA LITERATURA

Material/Eletrodo modificado	Densidade de corrente	C _s (F g ⁻¹)	Densidade de Energia (Wh Kg ⁻¹)	Densidade de potência (W Kg ⁻¹)	Capacidade de retenção / n° de ciclos	Referência
PANI-BAWDC*	2 A g ⁻¹	372	45,2	876	-	(LIU <i>et al.</i> , 2015)
Nanotubos de carbono/PANI	0,25 A g ⁻¹	201	4,4	103	80% de retenção 6000 ciclos	(MIAO <i>et al.</i> , 2016)
Óxido de grafeno/PANI	1 A g ⁻¹	1095	24,3	281000	91,1% de retenção 1000 ciclos	(CHAUHAN <i>et al.</i> , 2016)
Poliestireno/polianilina /óxido de grafeno	0,5 A g ⁻¹	180	49	352,8	-	(CHAUHAN <i>et al.</i> , 2016)
Nanocompósitos de sílica mesoporosa envoltas em óxido de grafeno com fios de PANI.	1 A g ⁻¹	412	57,2	500	-	(JAVED <i>et al.</i> , 2018)
<i>Biochar</i> da serragem da madeira dopado com nitrogênio/PANI	2 A g ⁻¹	347	44,4	922	76% de retenção 1000 ciclos	(YU <i>et al.</i> , 2015)
Fe ₃ O ₄ /Carbono/PANI	2,5 A g ⁻¹	322,5	-	-	87,7% de retenção 3000 ciclos	(WU <i>et al.</i> , 2016)
<i>Biochar</i> de camélia ativada e dopada com enxofre	2 A g ⁻¹	125,42	34,54	1600	92,51% de retenção 4000 ciclos (5 A g ⁻¹)	(XIA <i>et al.</i> , 2022)
<i>Biochar</i> magnético de caule de banana/PANI	10 mV s ⁻¹	315,7	39,4	-	-	(THOMAS <i>et al.</i> , 2020)
<i>Biochar</i> de casca de caranguejo ativado com HCl	5 A g ⁻¹	220	-	-	97,93% de retenção 5000 ciclos	(GAO <i>et al.</i> , 2018)
<i>Biochar</i> magnético de casca de Durian/PANI	10 mV s ⁻¹	615	76,88	-	-	(THINES <i>et al.</i> , 2016)
<i>Biochar</i> /PANI BACPTISO900/PANI	5 A g ⁻¹	857,5	16,7	925,2	88% de retenção 1000 ciclos	Este trabalho
<i>Biochar</i> /PANI BBCISO900/PANI	5 A g ⁻¹	825,5	15,7	925,2	84 % de retenção 1000 ciclos	Este trabalho

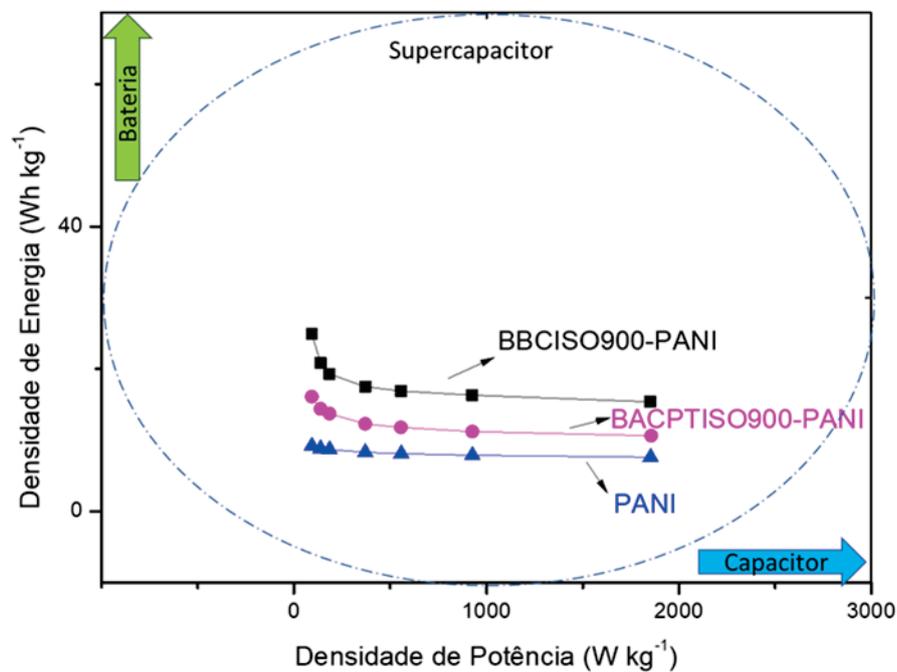
FONTE: A autora (2021)

*BAWDC = carbono proveniente da madeira ativada e dopado com boro

Calculou-se também os valores de DE e DP para os eletrodos BACPTISO900-PANI, BBCISO900-PANI e PANI de acordo com as EQUAÇÕES 2 e 3 e os resultados são apresentados em um diagrama de Ragone na FIGURA 57. Os cálculos de DE e DP para os demais eletrodos sintetizados nesse trabalho estão apresentados no Apêndice 7. Conforme mostrado pelo diagrama, os eletrodos com *biochar* e PANI apresentaram valores superiores de DE em comparação a apenas a PANI, sendo os

valores de 24,9 Wh kg⁻¹ para BBCISO900-PANI, 16,1 Wh kg⁻¹ para BACPTISO900-PANI e 9,2 Wh kg⁻¹ para PANI. Isso significa que os eletrodos com *biochars* conseguem armazenar uma maior quantidade de energia do que apenas a PANI. Em relação a DP, os valores registrados para cada amostra são relativamente próximos, 1851,9 W kg⁻¹, 1857,3 W kg⁻¹ e 1852,9 W kg⁻¹, respectivamente. Mesmo alguns trabalhos relatando maiores valores de DP e DE (TABELA 9), vale ressaltar que nesse estudo foi utilizado *biochars* com tratamentos brandos ou sem nenhum tratamento, com pouco custo e reaproveitamento de biomassas.

FIGURA 57-DIAGRAMA DE RAGONE OBTIDOS PARA OS ELETRODOS MODIFICADOS BACPTISO900-PANI, BBCISO900-PANI E PANI



FONTE: A autora (2021)

Nesses três eletrodos modificados, BBCISO900-PANI, BACPTISO900-PANI e PANI, também foram analisadas as curvas voltamétricas em diferentes velocidades de varredura, onde foram deconvoluídas para separar a contribuição da corrente capacitiva em relação a corrente dos processos faradaicos, conforme a Equação 7 (WANG *et al.*, 2017):

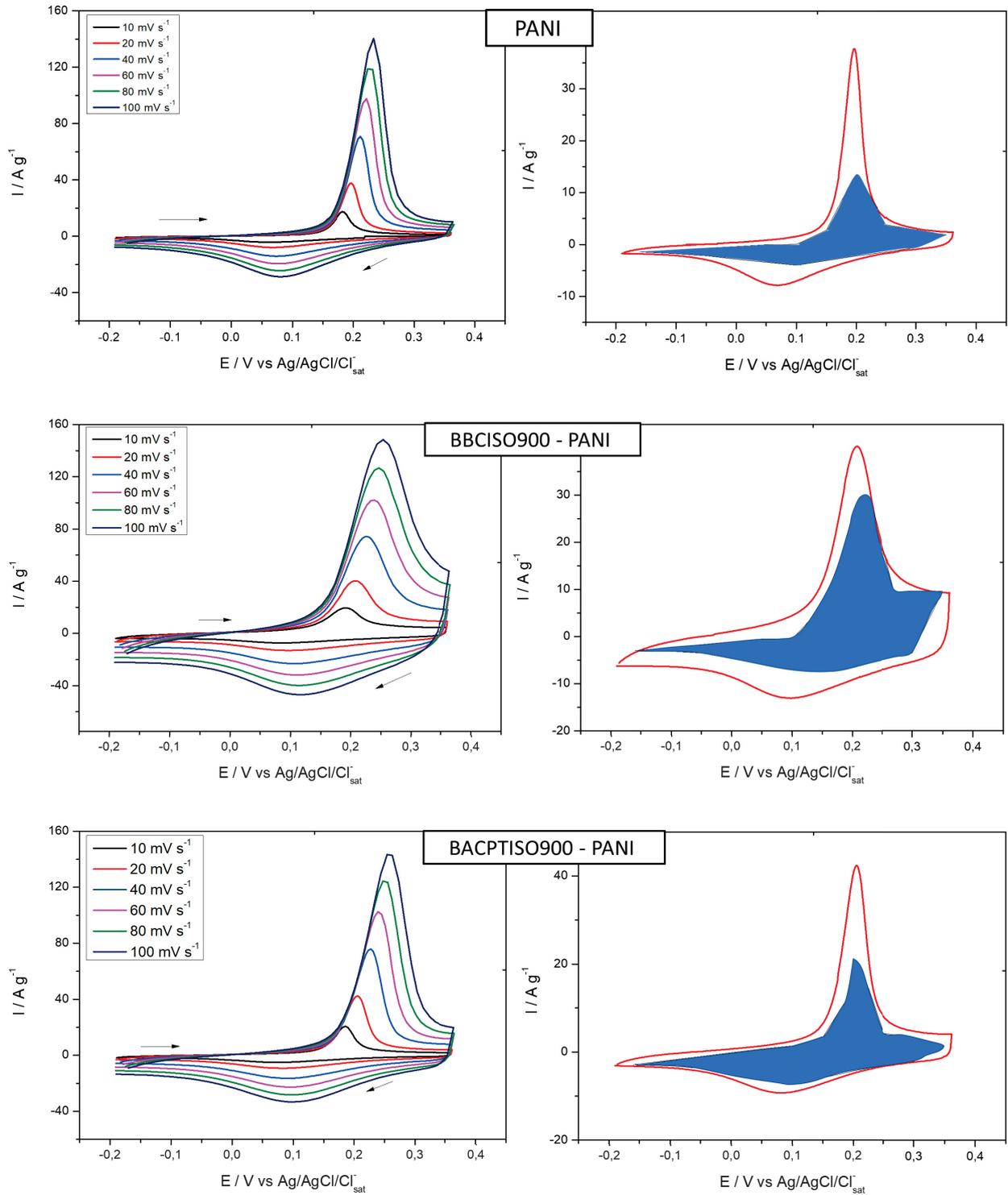
$$\frac{i(V)}{v^{1/2}} = k_1 \cdot v^{1/2} + k_2$$

Equação 7

Sendo que o $I(V)$ é a corrente em um potencial fixo, $k_1v^{1/2}$ e k_2 correspondem, respectivamente, às contribuições do efeito capacitivo e dos processos controlados pela difusão e v é a velocidade de varredura do voltamograma (variando de $0,01 \text{ V s}^{-1}$ – $0,1 \text{ V s}^{-1}$). Assim, através de um gráfico de $\frac{I(V)}{v^{1/2}}$ versus $v^{1/2}$ foram obtidos os valores de k_1 e a corrente proveniente dos efeitos capacitivo foi calculada (WANG *et al.*, 2017).

Na FIGURA 58 são mostradas as VC com as diferentes velocidades de varredura e a contribuição da corrente capacitiva através da área sombreada num voltamograma de 20 mV s^{-1} . Assim, integrando as áreas, é possível observar que o eletrodo apenas modificado com PANI possui uma contribuição de 60% de corrente capacitiva. Já os eletrodos modificados com BBCISO900-PANI e BACPTISO900-PANI, tiveram uma contribuição de 71% e 80%, respectivamente. Ou seja, apresentou um aumento considerável na corrente capacitiva com as presenças dos materiais BBCISO900 e BACPTISO900. Esses dois compósitos se demonstraram promissores para o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia, visto que tiveram um aumento da corrente capacitiva e densidade de corrente, aumento da C_s , aumento dos valores de Q_{dl} e Q_{lf} e menores valores de R_s em relação a apenas o polímero.

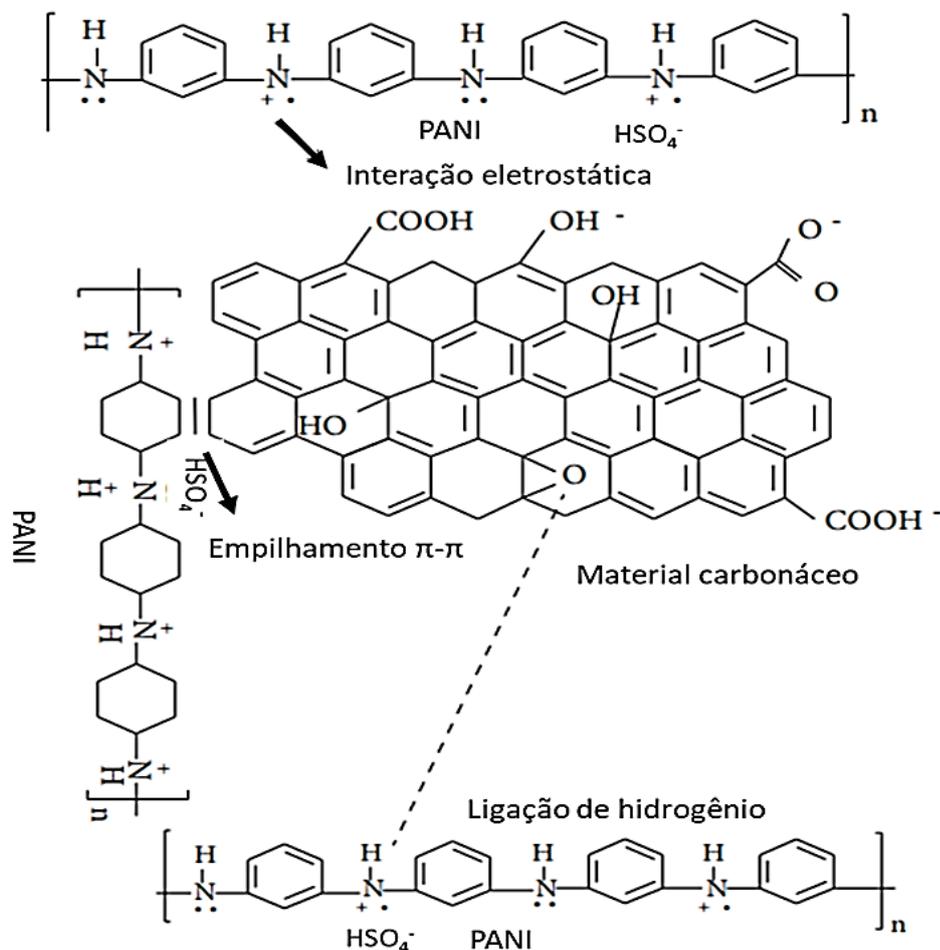
FIGURA 58 - VOLTAMETRIAS CÍCLICAS (2º CICLO) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA DE 10 – 100 mV s^{-1} DOS ELETRODOS MODIFICADOS E AS DECONVULÇÕES DA CORRENTE TOTAL NA CORRENTE CAPACITIVA (ÁREA AZUL) NA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 20 mV s^{-1} PARA A PANI, BBCISO900-PANI E BACPTISO900-PANI. ELETRÓLITO: H_2SO_4 1 MOL L^{-1} .



FONTE: A autora (2021).

A condutividade elétrica dos materiais de carbono, como o *biochar*, depende muito de sua composição química e da hibridização da estrutura carbonácea (TOMCZYK *et al.*, 2020). Os materiais poliaromáticos ou grafiticos são compostos de carbonos hibridizados sp^2 , que têm elétrons π deslocalizados e esse recurso dá origem à condutividade elétrica nesses materiais (FINGOLO *et al.*, 2020). Portanto, o aumento na quantidade de porções poliaromáticas, conseqüentemente influencia positivamente na condutividade elétrica de materiais carbonáceos. Como observado na relação H/C, os materiais pirolisados em atmosfera de isopropanol obtiveram as menores relações quando comparado aos *biochars* sem o tratamento, podendo indicar uma maior grafitização nas suas estruturas. Assim, pode ser um indicativo que a pirólise sob uma atmosfera de isopropanol aumenta o grau de grafitização do material carbonáceo e com a combinação sinérgica com a PANI, aumenta-se a condutividade, o armazenamento na dupla camada elétrica e a C_s , além de diminuir as resistências (R_s e R_{ct}) do compósito. Esse resultado pode ter sido evidente devido às interações π - π entre a PANI e o *biochar* pirolisado com vapor de isopropanol, que aceleram o transporte de elétrons entre a estrutura grafitica e a PANI, como sugerido por Zhao *et al.* (2017), no seu trabalho com compósito de PANI e óxidos de grafeno. No trabalho de Lima (2020) utilizando *biochar* de pinus a 900 °C com taxa de aquecimento de 2 horas, também observou uma interação entre os orbitais p deslocalizados da PANI com o material carbonáceo, através da técnica de espectroscopia Raman, que resultou num melhor comportamento eletroquímico pelo aumento de condutividade. Vargas *et al.* (2017) e Wang *et al.* (2010) propuseram que a interação entre os materiais carbonáceos e a PANI pode ser em três principais interações, como observado na FIGURA 59, sendo empilhamento π - π , interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio.

FIGURA 59 - POSSÍVEL INTERAÇÃO ENTRE MATERIAIS CARBONÁCEOS E POLIANILINA.

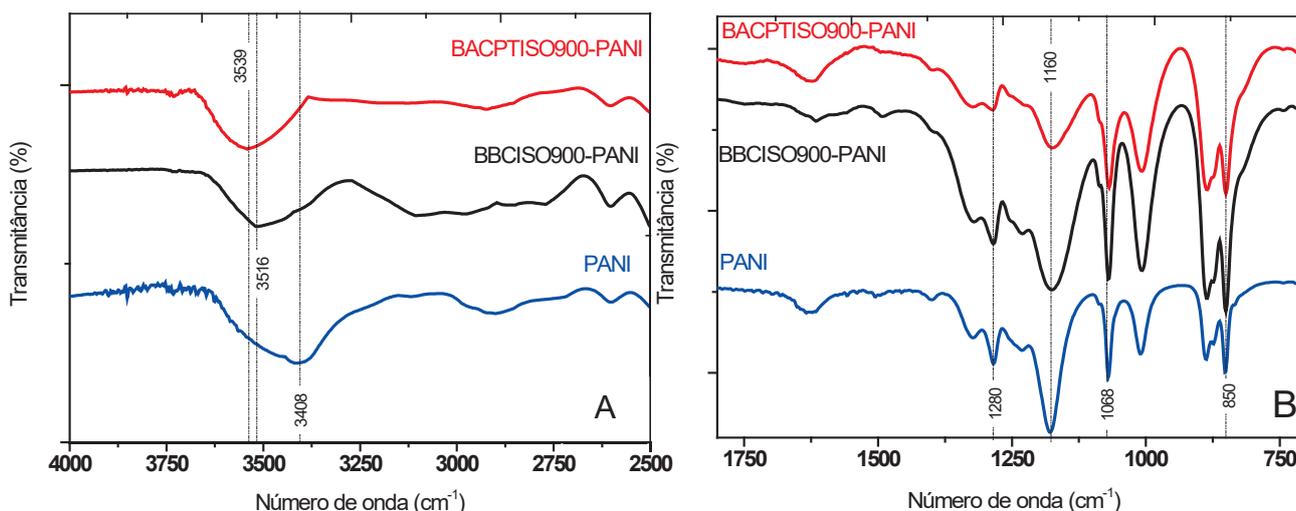


FONTE: adaptado de Vargas *et al.* (2017)

Assim, a fim de investigar melhor as relações entre BACPTISO900-PANI, BBCISO900-PANI e PANI, realizou-se infravermelho desses eletrodos, como apresentado na FIGURA 60, e para uma melhor visualização foi dividido em dois espectros. De modo geral, os espectros apresentam similaridade entre eles. Entretanto, na região de $3539\text{-}3408\text{ cm}^{-1}$, observa-se um deslocamento dessa banda para regiões de maiores comprimentos de onda nos eletrodos com *biochar*. Nessa região, as bandas são atribuídas ao estiramento de O-H proveniente do *biochar* e estiramento N-H da PANI, e esse deslocamento pode estar relacionado à ligação de hidrogênio entre N-H da PANI e possíveis grupos oxigenados do *biochar*, conforme descrito no trabalho de Vargas *et al.* (2017), quando investigaram a interação de óxido de grafeno e PANI. Esses autores também sugerem que essa interação com O-H possivelmente são de carboxil ou epóxi, não sendo relacionado a

grupamentos hidroxil. Esse resultado corrobora com o observado no potencial zeta, onde essas amostras apresentaram um pH_{iso} relacionado com ácidos carboxílicos e podendo ser um indício das interações que ocorreram entre os *biochars* e a PANI.

FIGURA 60 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO REFERENTE AOS ELETRODOS BACPTISO900-PANI, BBCISO900-PANI E PANI (A) REGIÃO ENTRE 4000-2500 cm^{-1} E EM (B) REGIÃO ENTRE 1800-700 cm^{-1}

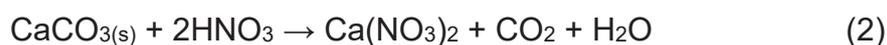
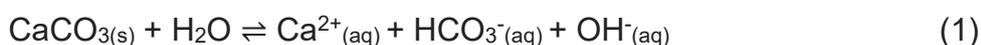


FONTE: A autora (2021)

Outras bandas que estão presentes na estrutura do polímero, como a flexão da ligação C–H do anel quinoide em 1160 cm^{-1} , alongamento C–N das aminas aromáticas secundárias em 1280 cm^{-1} e a C–H de aromáticos fora do plano do anel 1,4-dissubstituído em 850 cm^{-1} , revelando a estrutura característica da PANI dopada condutora (LIU *et al.*, 2011). A banda em 1160 cm^{-1} também pode ser atribuída as fortes interações π - π entre as redes conjugadas da PANI e material carbonáceo (MIAO *et al.*, 2016). Observa-se nos espectros o alargamento dessa banda nos eletrodos com *biochars* em relação a apenas o polímero, podendo indicar que ocorreu uma interação entre as ligações π - π dos materiais (MIAO *et al.*, 2016; PAL *et al.*, 2021). No trabalho de Vargas *et al.* (2017), atribui-se a banda próximo de 1068 cm^{-1} ao empilhamento π - π e ligações de hidrogênio com grupos de oxigênio do carbonáceo. No espectro, observa-se um aumento da intensidade dessa banda quando comparado com outras bandas, sendo indícios da interação π - π do *biochar* com o polímero. Assim, mesmo que de maneira sutil, observa-se que ocorreu interação entre os *biochars* BACPTISO900 e BBCISO900 com a PANI, e como consequência, apresentaram menor resistência intrínseca do material, maiores

correntes capacitivas e faradaicas e maior armazenamento de cargas, demonstrando um sinergismo entre esses materiais. Os resultados obtidos no FTIR corroboram com outros encontrados na literatura que investigaram a interação PANI e materiais carbonáceos (LIU *et al.*, 2011; MIAO *et al.*, 2016; PAL *et al.*, 2021; VARGAS *et al.*, 2017) e como demonstrado na FIGURA 59.

De modo geral, foi evidente que o *biochar* produzido sem atmosfera de isopropanol não apresentou um comportamento eletroquímico eficiente junto com a PANI, porém com a utilização do álcool durante a pirólise, observou-se resultados promissores para o desenvolvimento de um compósito *biochar*-PANI potencialmente aplicável em dispositivos armazenadores de energia, como os supercapacitores. Resultado também observado no trabalho de Fingolo *et al.* (2020) que utilizou o isopropanol durante o recozimento de materiais carbonáceos. Em relação aos *biochars* obtidos após o pré-tratamento da biomassa, não foi observado um padrão, visto que na casca esgotada de acácia-negra, a amostra BACPTISO900 apresentou melhores resultados que a BACISO900, diferentemente do observado para o bagaço de cana-de-açúcar, onde a amostra BBCISO900 exibiu melhor desempenho eletroquímico que a BBCPTISO900. Esses resultados podem estar relacionados as composições das biomassas e ao tratamento anterior, visto que a acácia-negra passou pelo processo de extração de taninos. Outro ponto que pode ser relacionado, que na biomassa e *biochar* de acácia-negra possuem incrustações de Ca (por exemplo, CaCO_3), como foi observado no DRX, no EDS e nas altas concentrações encontradas desse elemento, e devido ao pré-tratamento com água e ácido nítrico, parte dessas estruturas podem ter sido solubilizadas e removidas da superfície, conforme as reações 1 e 2, respectivamente, como mencionado na seção 5.1.8.



Segundo Endler (2018), a calcita presente no *biochar* de acácia-negra pode prejudicar a sua eletroatividade. Assim, com o pré-tratamento ocorreu uma remoção parcial dessas estruturas e pode ter auxiliado nos melhores resultados do BACPTISO900 em relação aos outros *biochars* provenientes da casca esgotada de acácia-negra.

Já em relação aos *biochars* com bagaço de cana-de-açúcar, o mecanismo pode ser mais complexo. Tanto no DRX e EDS das biomassas e dos *biochars* provenientes de cana-de-açúcar foi observado Si na sua estrutura. Alguns autores da literatura como Mauad e colaboradores (2013), relata que plantas como a cana-de-açúcar podem acumular Si em duas camadas: uma camada mais externa, que corresponde a sílica-cutícula, e uma mais interna que corresponde a sílica-celulose. Assim, devido ao pré-tratamento ácido, parte dessas estruturas podem ter sido fragmentadas, como observado na diminuição dos teores de Si para o *biochar* BBCPTISO900. Ou seja, o pré-tratamento pode ter removido parte do Si da superfície do bagaço, que pode interferir na eletroatividade do material pirolisado. Segundo Korenblit *et al.* (2010) o uso de precursores inorgânicos, como SiC, pode ajudar a aumentar o transporte de íons nos eletrodos e melhorar as características de energia do EDLC. Outro trabalho encontrado na literatura, de Ferreira *et al.* (2019), também relata que a remoção de Si na estrutura da cana-de-açúcar pode impactar nas propriedades físico-químicas, visto que a sílica é um aditivo comum usado em polímeros. Assim, pode ser um indício da melhor resposta eletroquímica do eletrodo modificado com BBCISO900 em relação ao BBCPTISO900, em que o pré-tratamento pode ter removido parte desse material eletroativo.

De modo geral, os *biochars* pirolisados em atmosfera de isopropanol apresentaram melhores resultados frente ao eletrodo modificado apenas com o polímero ou na presença dos *biochars* sem o tratamento. Este é o primeiro trabalho que utiliza isopropanol diretamente na pirólise da biomassa, diminuindo o custo de processo para grande escala. Além disso, os materiais produzidos são bastante interessantes do ponto de vista da aplicação em supercapacitores, reforçando as vantagens da inserção do material carbonáceo na matriz polimérica da PANI, em razão da melhora de condutividade e ampliação do tempo de vida útil dos eletrodos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho foi possível observar que o pré-tratamento com ácido diluído, de fácil execução e poucos resíduos gerados, alterou a estrutura da matriz lignocelulósica nas biomassas de bagaço de cana-de-açúcar e casca esgotada de acácia-negra. No bagaço de cana-de-açúcar fica evidente essa alteração pelo termograma onde se têm o desaparecimento do evento em 215 °C relacionado a hemicelulose, ao aparecimento de bandas atribuídas a celulose no FTIR e maior cristalinidade no DRX. Já na casca esgotada de acácia-negra, foi menos evidente a modificação na matriz lignocelulósica, apresentando um aumento na cristalinidade após o pré-tratamento no DRX, indicando a remoção de partes amorfas da sua constituição. Lembrando que essa biomassa já passou pela extração de taninos, e durante esses processos ocorreu a modificação na sua estrutura, podendo ser uma explicação da sutil mudança observada após o pré-tratamento de ácido. Ambas as biomassas também apresentaram menores teores de Ca e Si após o pré-tratamento, indicando que HNO₃ também auxiliou na solubilidade dos minerais da sua matriz.

Após a pirólise, independente de tratamento, foram observados *biochars* com estrutura mais aromáticas, com presença de bandas D e G na espectroscopia Raman, menor presença de grupamentos pelo FTIR e hidrofobicidade. Mostrando que em altas temperaturas ocorre a formação de um material com estruturas mais condensadas. Observou-se diferenças nos *biochars* em relação a sua matéria-prima, principalmente nos teores de resíduos da TG, nas cinzas, na quantificação de Ca e Si, cristalinidade do material (DRX), no FTIR e MEV. Assim, mesmo após a pirólise por 2h a 900 °C, com ou sem pré-tratamento na biomassa, com ou sem atmosfera de isopropanol, a estrutura da biomassa ainda é um fator importante para as características do *biochar*.

Em relação a pirólise dessas biomassas em atmosfera de isopropanol, foram observados *biochars* com maiores teores de C, menor porcentagem de O e menor relação H/C na sua constituição, podendo indicar uma maior grafitação desses materiais. Esses *biochars* também apresentaram maior estabilidade do que os pirolisados apenas em N₂, tanto pelo potencial Zeta quanto na relação O/C. No potencial Zeta os *biochars* pirolisados em vapor de isopropanol apresentaram pH_{iso} que pode indicar a presença de grupamentos carboxílicos na sua estrutura e bandas no FTIR que podem ser atribuídas a grupamentos oxigenados (e/ou ligações de

aromáticos). Uma possível explicação, é que o vapor de isopropanol pode ter auxiliado na grafitação e diminuindo as estruturas alifáticas contendo O (exemplo: ligações -C-O-C-) na sua estrutura, mantendo ainda alguns grupamentos oxigenados na superfície do material. Visto que ainda apresentaram uma certa porcentagem de O. Quando aplicados esses materiais em sistemas eletroquímicos, observa-se melhor desempenho que em relação aos *biochars* pirolisados apenas em N₂. Pois, quando os grupamentos oxigenados estão presentes na superfície, podem auxiliar na corrente faradaica e na melhor interação com o polímero condutor. Já quando a presença de grupamentos alifáticos está na estrutura, a condução do elétron no material é interrompida, tornando-o menos condutor.

Todos os *biochars* pirolisados com vapor de isopropanol, apresentam maiores C_s, incremento na corrente da VC e maiores capacitâncias da dupla camada elétrica em relação ao polímero PANI, independente da biomassa precursora. Os resultados desses compósitos são promissores para o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia de baixo custo, como os supercapacitores. Os eletrodos que mais se destacaram em relação ao polímero, foram BBCISO900-PANI e BACPTISO900-PANI. Ambos aumentam a corrente capacitiva, de 60% (PANI) para 71% e 80%, respectivamente. Também apresentam maiores C_s em relação a PANI, mesmo após 1000 ciclos de carga e descarga, indicando serem materiais com alto desempenho eletroquímico. De um modo geral, a pirólise em atmosfera de isopropanol demonstrou ser um método eficaz, rápido, além de trazer características diferentes em relação ao *biochar* pirolisado apenas com N₂. Em relação aos *biochars* com pré-tratamento, foi observado uma melhor resposta eletroquímica apenas para acácia-negra. Uma possível explicação foi que após o tratamento ácido, o *biochar* apresentou menores teores de Ca, que pode influenciar na sua condutividade.

Os *biochars* produzidos nesse trabalho, dando destaque aos pirolisados com vapor de isopropanol, possuem características atraente. Mesmo não apresentarem uma estrutura idêntica ao grafeno ou aos seus óxidos, obteve um material de alto desempenho, com poucas etapas de preparo, sustentável e baixo custo em comparação com outros materiais carbonáceos. Assim, poderia ser aplicado no desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia, como uma ótima alternativa para substituir, pelo menos parcialmente, materiais baseados em combustíveis fósseis, como o negro de fumo.

6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido à pandemia Sars-Cov-2 muitas caracterizações não foram possíveis de serem realizadas durante a execução desse trabalho, principalmente dos eletrodos modificados, como análises de espectroscopia Raman. Assim, como uma recomendação para trabalhos futuros, a investigação mais aprofundada da interação entre os *biochars* e a PANI. Além de uma caracterização mais aprofundada nos *biochars* após a esfoliação, como análises de espectroscopia Raman, tamanho médio de partículas e imagens no microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução. Também se recomenda estudos das interações entre as diversas polaridades dos *biochars* e as suas imobilizações nos eletrodos, além da uniformização do tamanho da partícula do material carbonáceo (menores tamanhos) na deposição. Outros estudos que podem ser realizados são das confecções de eletrodos modificados com *biochar* para aplicações em sensores eletroquímicos.

Outras recomendações para trabalhos futuros, seria a utilização de outros álcoois (por exemplo, etílico e propanol) e outros solventes durante a pirólise para tentar produzir *biochars* com estruturas mais aromáticas, menos carbono amorfo e maior eficiência nos materiais eletroativos, como dispositivos armazenadores de energia e sensores. Pode-se recomendar a utilização de outras biomassas, visto que nesse trabalho, as biomassas apresentaram diferentes propriedades. Também a investigação de outras condições de pirólises, com maiores tempos de permanência e taxas de aquecimentos.

REFERÊNCIAS

- ADEL, A.M., EI-WAHAB, Z.H.A., IBRAHIM, A.A., AL-SHEMY, M.T. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. *Bioresource Technology*, 101, 2010, 4446–4455. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.047>
- AHMAD, M., MOON, D.H., VITHANAGE, M., KOUTSOSPYROS, A., LEE, S.S., YANG, J.E., LEE, S.E., JEON, C., OK, Y.S. Production and use of biochar from buffaloweed (*Ambrosia trifida* L.) for trichloroethylene removal from water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 89, 2014, 150–157. <https://doi.org/10.1002/jctb.4157>
- ALCARDE, A. R. Agência Embrapa de Informação Tecnológica (AGEITEC), n.d. Disponível em <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_108_22122006154841.html> Acesso 30 setembro 2021
- ALLEN, M.J., TUNG, V.C., KANER, R.B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* 110, 2010, 132–145. <https://doi.org/10.1021/cr900070d>
- ALMEIDA, D.A.L., FERREIRA, N.G. Fabrication of binary composites from polyaniline deposits on carbon fibers heat treated at three different temperatures: Structural and electrochemical analyses for potential application in supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics* 239, 2020, 122101. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122101>
- AL-WABEL, M.I., AL-OMRAN, A., EL-NAGGAR, A.H., NADEEM, M., USMAN, A.R.A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology* 131, 2-13, 374–379. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.165>
- AMONETTE, J. JOSEPH, S. Characteristics of biochar: microchemical properties. J. Lehmann, S. Joseph (Eds.). *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, Earthscan, London, 2009, 33-52
- ANEEL - Aneel Matriz Energética do Brasil. 2018. Disponível em <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.cfm>>. Acesso 20 setembro 2021
- ANG, T.N., NGOH, G.C., CHUA, A.S.M. Comparative study of various pretreatment reagents on rice husk and structural changes assessment of the optimized pretreated rice husk. *Bioresource Technology, Biorefineries* 135, 2013, 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.045>
- ANGELO, L.C., MANGRICH, A.S., MANTOVANI, K.M., DOS SANTOS, S.S. Loading of VO²⁺ and Cu²⁺ to partially oxidized charcoal fines rejected from Brazilian metallurgical industry. *J Soils Sediments* 14, 2014, 353–359. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0764-5>

ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology* 128, 2013, 593–597. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.150>

ANTAL, M.J., GRØNLI, M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 2003, 1619–1640. <https://doi.org/10.1021/ie0207919>

BALUCH, A.S., WILSON, B., MILLER, J.C. Patenting Graphene: Opportunities and Challenges. *Nanotech. L. & Bus.* 5, 2008, 289.

BARBOSA, C. F. Caracterização de biocarvões de palha de café e casca de eucalipto produzidos a 350 e 600 °C. 76 f. Dissertação (Mestrado em Produção vegetal) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2016

BARROS, S.B.A., LEITE, C.M. DA S., DE BRITO, A.C.F., DOS SANTOS JÚNIOR, J.R., ZUCOLOTTI, V., EIRAS, C. Multilayer films electrodes consisted of cashew gum and polyaniline assembled by the layer-by-layer technique: electrochemical characterization and its use for dopamine determination. *International Journal of Analytical Chemistry*. 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/923208>

BAVARIANI, M.Z, RONAGHI, A., GHASEMI-FASAEI, R. Influence of pyrolysis temperatures on FTIR analysis, nutrient bioavailability, and agricultural use of poultry manure biochars. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 50, 2019, 1–10. <https://doi.org/10.1080/00103624.2018.1563101>

BATISTA, E.M.C.C., SHULTZ, J., MATOS, T.T.S., FORNARI, M.R., FERREIRA, T.M., SZPOGANICZ, B., DE FREITAS, R.A., MANGRICH, A.S. Effect of surface and porosity of biochar on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome. *Scientific Reports* 8, 2018, 10677. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28794-z>

BATISTA, E. M. C. C. *Biochar* como ligante macromolecular no solo visando aumentar a capacidade de retenção de água nos solos do nordeste do Brasil. 162 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Paraná, 2018

BAZITO, F.C. Estudo espectroeletróquímico de um copolímero alternado de PANi e PPS. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, 2002.

BLÁHA, M., BOUŠA, M., VALEŠ, V., FRANK, O., KALBÁČ, M. Two-dimensional CVD-graphene/polyaniline supercapacitors: synthesis strategy and electrochemical operation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13, 2021, 34686–34695. <https://doi.org/10.1021/acami.1c05054>

BOSE, S., KIM, N.H., KUILA, T., LAU, K., LEE, J.H. Electrochemical performance of a graphene–polypyrrole nanocomposite as a supercapacitor electrode. *Nanotechnology* 22, 2011, 295202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/29/295202>

BOURKE, J., MANLEY-HARRIS, M., FUSHIMI, C., DOWAKI, K., NUNOURA, T., ANTAL, M.J. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? A model of the chemical structure of carbonized charcoal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2007, 5954–5967. <https://doi.org/10.1021/ie070415u>

BRANDT, A., GRÄSVIK, J., HALLETT, J.P., WELTON, T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chem.* 15, 2013, 550–583. <https://doi.org/10.1039/C2GC36364J>

BREBU, M., VASILE, C. Thermal degradation of lignin – A review. *Cellulose Chem. Technol.*, 44 (9), 2010, 353-363

BREWER, C.E., CHUANG, V.J., MASIELLO, C.A., GONNERMANN, H., GAO, X., DUGAN, B., DRIVER, L.E., PANZACCHI, P., ZYGOURAKIS, K., DAVIES, C.A. New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass and Bioenergy* 66, 2014, 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.059>

BREWER, C.E., HU, Y.-Y., SCHMIDT-ROHR, K., LOYNACHAN, T.E., LAIRD, D.A., BROWN, R.C. Extent of pyrolysis impacts on fast pyrolysis biochar properties. *J. Environ. Qual.* 41, 2012, 1115–1122. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0118>

BRIDGWATER, A.V., Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal, Chemreactor - 15 S.I.* 91, 2003, 87–102. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0)

BRITO, J.O., BARRICHELO, L.E.G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: I. Densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. *IPEF.* n.14, 1977, 9-20

CAMARGOS, J.S.F, SEMMER, A.D.O., DA SILVA, S.N. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. *JCEC* 3, 2017, 1118–1130. <https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss8pp1118-1130>

CANÇADO, L.G., JORIO, A., FERREIRA, E.H.M., STAVALE, F., ACHETE, C.A., CAPAZ, R.B., MOUTINHO, M.V.O., LOMBARDO, A., KULMALA, T.S., FERRARI, A.C. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett.* 11, 2011, 3190–3196. <https://doi.org/10.1021/nl201432g>

CANILHA, L.; CARVALHO, W.; ROCHA, G.J.M.; ALMEIDA E SILVA, J.B.; GIULIETTI, M. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. 47º CBQ. 2007 Disponível em <<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/11/11-570-713.htm>>. Acesso 12 novembro 2021.

CANTRELL, K.B., HUNT, P.G., UCHIMIYA, M., NOVAK, J.M., RO, K.S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology* 107, 2012, 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.084>

CARRIER, M., HARDIE, A.G., URAS, Ü., GÖRGENS, J., KNOETZE, J. (HANSIE). Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 96, 2012, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.016>

CASTOLDI, R., CORREA, V.G., DE MORAIS, G.R., DE SOUZA, C.G.M., BRACHT, A., PERALTA, R.A., PERALTA-MUNIZ MOREIRA, R.F., PERALTA, R.M. Liquid nitrogen pretreatment of eucalyptus sawdust and rice hull for enhanced enzymatic

saccharification. *Bioresource Technology* 224, 2017, 648–655. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.099>

CASTRO-GUTIÉRREZ, J., DE OLIVEIRA JARDIM, E., CANEVESI, R.L.S., SILVESTRE-ALBERO, J., KRIESTEN, M., THOMMES, M., CELZARD, A., FIERRO, V. Molecular sieving of linear and branched C6 alkanes by tannin-derived carbons. *Carbon* 174, 2021, 413–422. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.061>

CHAUHAN, N.P.S., MOZAFARI, M., CHUNDAWAT, N.S., MEGHWAL, K., AMETA, R., AMETA, S.C. High-performance supercapacitors based on polyaniline–graphene nanocomposites: Some approaches, challenges and opportunities. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 36, 2016, 13–29. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.003>

CHEE, W.K., LIM, H.N., ZAINAL, Z., HUANG, N.M., HARRISON, I., ANDOU, Y. Flexible graphene-based supercapacitors: A Review. *J. Phys. Chem. C* 120, 2016, 4153–4172. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10187>

CHEN, B., CHEN, Z., LV, S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology* 102, 2011, 716–723. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.067>

CHIU, K.-L., NG, D.H.L. Synthesis and characterization of cotton-made activated carbon fiber and its adsorption of methylene blue in water treatment. *Biomass and Bioenergy* 46, 2012, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.023>

CHOI, W., LAHIRI, I., SEELABOYINA, R., KANG, Y.S. Synthesis of graphene and its applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35, 2010, 52–71. <https://doi.org/10.1080/10408430903505036>

COLLARD, F.X., BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38, 2014, 594–608. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>

CONAB - Companhia Nacional De Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar, Brasília, DF, v. 8, n. 1, agosto 2021.

COSMO, B.M.N, GALERIANI, T.M., NOVAKOSKI, F.P. Cultivo de acácias: acácia australiana e acácia negra. *Rev. Agron. Bras.* 4, 2020. <https://doi.org/10.29372/rab202002>

CUNHA, T.J.F., MADARI, B.E., BENITES, V. DE M., CANELLAS, L.P., NOVOTNY, E.H., MOUTTA, R. DE O., TROMPOWSKY, P.M., SANTOS, G. DE A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da amazônia (Terra Preta). *Acta Amaz.* 37, 2007, 91–98. <https://doi.org/10.1590/S0044-59672007000100010>

CZIGÁNY, Z., HULTMAN, L. Interpretation of electron diffraction patterns from amorphous and fullerene-like carbon allotropes. *Ultramicroscopy* 110, 2010, 815–819. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.02.005>

de LAZZARI, A.C., SOARES, D.P., SAMPAIO, N.M.F.M., SILVA, B.J.G., VIDOTTI, M. Polypyrrole nanotubes for electrochemically controlled extraction of atrazine, caffeine and progesterone. *Microchim Acta* 186, 2019, 398. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3545-z>

de OLIVEIRA, M., POLETTO, M., SEVERO, T.C. Rota química para produção de óxido de grafeno a partir de oxidação do grafite comercial 3, 5, 2018.

DEHKHODA, A.M. Effect of activated biochar porous structure on the capacitive deionization of NaCl and ZnCl₂ solutions. *Microporous and Mesoporous Materials* 12, 2016.

DOUMER, M.E., ABATE, G., MESSERSCHMIDT, I., ASSIS, L.M., MARTINAZZO, R., SILVEIRA, C.A.P. Effect of chemical activation on surface properties of oil shale by-product. *Química Nova*. 2016. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160051>

DUSSELIER, M., MASCAL, M., SELS, B.F. Imaging Surveillance and Survival for Surgically Resected. *NSCLC* 200, 2015, 165–187. <https://doi.org/10.1007/128>

ENDLER, L.W., WOLFART, F., MANGRICH, A.S., VIDOTTI, M., MARCHESI, L.F. Facile method to prepare biochar–NiO nanocomposites as a promisor material for electrochemical energy storage devices. *Chem. Pap.* 74, 2020, 1471–1476. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00987-4>

ENDLER, L. W. Síntese e caracterização do nanocompósito biochar/NiO visando o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2018

EVANGELOU, M.W.H., FELLET, G., JI, R., SCHULIN, R. Phytoremediation and biochar application as an amendment, in: ANSARI, A.A., GILL, S.S., GILL, R., LANZA, G.R., NEWMAN, L. (Eds.), *Phytoremediation: management of environmental contaminants*, Volume 1. Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 253–263. https://doi.org/10.1007/978-3-319-10395-2_17

FELFLI, F.F., MESA P, J.M., ROCHA, J.D., FILIPPETTO, D., LUENGO, C.A., PIPPO, W.A. Biomass briquetting and its perspectives in Brazil. *Biomass and Bioenergy* 35, 2011, 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.011>

FERRARI, A.C., ROBERTSON, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* 61, 2000, 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>

FERREIRA, G.F., PIEROZZI, M., FINGOLO, A.C., DA SILVA, W.P., STRAUSS, M. Tuning sugarcane bagasse biochar into a potential carbon black substitute for polyethylene composites. *J Polym Environ* 27, 2019, 1735–1745. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01468-1>

FIGUEREDO, N.A., COSTA, L.M. da, SIEBENEICHLER, E.A., PASSOS, R.R., TRONTO, J. Caracterização química e mineralógica de carvões vegetais coletados em diferentes ambientes. *Rev. Árvore* 38, 2014, 993–1001. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622014000600004>

FINGOLO, A.C., BETTINI, J., DA SILVA CAVALCANTE, M., PEREIRA, M.P., BUFON, C.C.B., SANTHIAGO, M., STRAUSS, M. Boosting electrical conductivity of sugarcane cellulose and lignin biocarbons through annealing under isopropanol vapor. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8, 2020, 7002–7010. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00320>

FRANCIOSO, O., SANCHEZ-CORTES, S., BONORA, S., ROLDÁN, M.L., CERTINI, G. Structural characterization of charcoal size-fractions from a burnt *Pinus pinea* forest by FT-IR, Raman and surface-enhanced Raman spectroscopies. *Journal of Molecular Structure* 994, 2011, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.03.011>

FRANKLIN, R.E., RANDALL, J.T. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 209, 1951, 196–218. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0197>

FU, P., HU, S., XIANG, J., SUN, L., SU, S., WANG, J. Evaluation of the porous structure development of chars from pyrolysis of rice straw: Effects of pyrolysis temperature and heating rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 98, 2012, 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.08.005>

FUENTE, E., MENÉNDEZ, J.A., DíEZ, M.A., SUÁREZ, D., MONTES-MORÁN, M.A. Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds. *J. Phys. Chem. B* 107, 2003, 6350–6359. <https://doi.org/10.1021/jp027482g>

GAMBARATO, B. Tratamento organosolv aplicado ao bagaço de cana para utilização na descontaminação de soluções contendo zinco. *Cadernos UniFOA* 12, 2017, 37–48.

GAO, J., ZHENG, C., TAN, T., LIU, S., JI, H. Enhanced saccharification of rice straw using combined ultra-high pressure and ionic liquid microemulsion pretreatments. *3 Biotech* 8, 2018, 208. <https://doi.org/10.1007/s13205-018-1216-0>

GAO, M., WANG, W.-K., ZHENG, Y.-M., ZHAO, Q.-B., YU, H.-Q. Hierarchically porous biochar for supercapacitor and electrochemical H₂O₂ production. *Chemical Engineering Journal* 402, 2020, 126171. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126171>

GAO, Y., ZHANG, Y., LI, A., ZHANG, L. Facile synthesis of high-surface area mesoporous biochar for energy storage via in-situ template strategy. *Materials Letters* 230, 2018, 183–186. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.106>

GENOVESE, M., JIANG, J., LIAN, K., HOLM, N. High capacitive performance of exfoliated biochar nanosheets from biomass waste corn cob. *J. Mater. Chem. A* 3, 2015, 2903–2913. <https://doi.org/10.1039/C4TA06110A>

GEVAERD, A., DE OLIVEIRA, P.R., MANGRICH, A.S., BERGAMINI, M.F., MARCOLINO-JUNIOR, L.H. Evaluation of antimony microparticles supported on biochar for application in the voltammetric determination of paraquat. *Materials Science and Engineering: C* 62, 2016, 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.020>

GOMES, R.N., LIMA, P.S., KURIYAMA, S.N., NETO, A.A.F. Desenvolvimento da química verde no cenário industrial brasileiro. *RFE* 12, 2018, 80. <https://doi.org/10.17648/2446-4775.2018.580>

GONÇALVES, G. da C., PEREIRA, N.C., VEIT, M.T. Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses. *Biomass and Bioenergy* 85, 2016, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.12.013>

GONÇALVES, M.G., DA SILVA VEIGA, P.A., FORNARI, M.R., PERALTA-ZAMORA, P., MANGRICH, A.S., SILVESTRI, S. Relationship of the physicochemical properties of novel ZnO/biochar composites to their efficiencies in the degradation of sulfamethoxazole and methyl orange. *Science of The Total Environment* 748, 2020, 141381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141381>

HADI, A., ZAHIRIFAR, J., KARIMI-SABET, J., DASTBAZ, A. Graphene nanosheets preparation using magnetic nanoparticle assisted liquid phase exfoliation of graphite: The coupled effect of ultrasound and wedging nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry* 44, 2018, 204–214. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.028>

HARRY, I.D., SAHA, B., CUMMING, I.W. Effect of electrochemical oxidation of activated carbon fiber on competitive and noncompetitive sorption of trace toxic metal ions from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 304, 2006, 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.08.012>

HEINZE, J., FRONTANA-URIBE, B.A., LUDWIGS, S. Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts. *Chem. Rev.* 110, 2010, 4724–4771. <https://doi.org/10.1021/cr900226k>

HONARY, S., ZAHIR, F. Effect of Zeta potential on the properties of nano-drug delivery systems - A Review (Part 1). *Trop. J. Pharm Res* 12, 2013, 255–264. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v12i2.19>

HOSSAIN, M.K., STREZOV, V., CHAN, K.Y., ZIOLKOWSKI, A., NELSON, P.F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management* 92, 2011, 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.008>

HRYNIEWICZ, B.M., BACH-TOLEDO, L., VIDOTTI, M. Harnessing energy from micropollutants electrocatalysis in a high-performance supercapacitor based on PEDOT nanotubes. *Applied Materials Today* 18, 2020, 100538. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100538>

HRYNIEWICZ, B.M., VIDOTTI, M. PEDOT Nanotubes electrochemically synthesized on flexible substrates: Enhancement of supercapacitive and electrocatalytic properties. *ACS Appl. Nano Mater.* 1, 2018, 3913–3924. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b00694>

HRYNIEWICZ, B. M. Síntese de nanotubos de polímeros condutores e estudo de suas propriedades supercapacitivas e eletrocatalíticas. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2018.

HU, X., MU, L., WEN, J., ZHOU, Q. Immobilized smart RNA on graphene oxide nanosheets to specifically recognize and adsorb trace peptide toxins in drinking water.

Journal of Hazardous Materials 213–214, 2012, 387–392.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.012>

IBGE - Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura, IBGE, 2015. Disponível em <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-da-extracao-vegetal-e-da-silvicultura.html?et&t=downloads>>. Acesso em 12 outubro 2021.

IGALAVITHANA, A.D., MANDAL, S., NIAZI, N.K., VITHANAGE, M., PARIKH, S.J., MUKOME, F.N.D., RIZWAN, M., OLESZCZUK, P., AL-WABEL, M., BOLAN, N., TSANG, D.C.W., KIM, K.-H., OK, Y.S. Advances and future directions of biochar characterization methods and applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 47, 2017, 2275–2330.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1421844>

IQBAL, S., AHMAD, S. Recent development in hybrid conducting polymers: Synthesis, applications and future prospects. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 60, 2018, 53–84. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.038>

JACOBSON, K., MAHERIA, K.C., KUMAR DALAI, A. Bio-oil valorization: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23, 2013, 91–106.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.036>

JASPER, I. Nanocápsulas de polipirrol e polianilina: síntese e imobilização eletroquímica. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2021

JAVED, M., ABBAS, S.M., SIDDIQ, M., HAN, D., NIU, L. Mesoporous silica wrapped with graphene oxide-conducting PANI nanowires as a novel hybrid electrode for supercapacitor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 113, 2018, 220–228.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.10.037>

JIANG, J., ZHANG, L., WANG, X., HOLM, N., RAJAGOPALAN, K., CHEN, F., MA, S. Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta* 113, 2013, 481–489.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.121>

JIAO, L., ZHANG, L., WANG, X., DIANKOV, G., DAI, H. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* 458, 2009, 877–880.
<https://doi.org/10.1038/nature07919>

JULIEN, F., BAUDU, M., MAZET, M. Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon. *Water Research* 32, 1998, 3414–3424.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00109-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00109-2)

JUNG, S.-J., KIM, S.-H., CHUNG, I.-M. Comparison of lignin, cellulose, and hemicellulose contents for biofuels utilization among 4 types of lignocellulosic crops. *Biomass and Bioenergy* 83, 2015, 322–327.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.10.007>

KALINKE, C. Avaliação da potencialidade eletroanalítica de *biochar*, obtido em diferentes temperaturas, em eletrodos modificados para determinação de espécies de

interesse. 143 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015

KALINKE, C. *Biochar* quimicamente ativado: obtenção, caracterização e aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. 218 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019

KALYANI, P., ANITHA, A. Biomass carbon e its prospects in electrochemical energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 2013, 4034–4045. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.048>

KANG, E. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. *Progress in Polymer Science* 23, 1998, 277–324. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00030-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00030-0)

KEILUWEIT, M., NICO, P.S., JOHNSON, M.G., KLEBER, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44, 2010, 1247–1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>

KHAN, S., ALI, J., HARSH, HUSAIN, M., ZULFEQUAR, M. Synthesis of graphene by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) method, in: JAIN, V.K., RATTAN, S., VERMA, A. (Eds.), *Recent trends in materials and devices*, springer proceedings in physics. Springer International Publishing, Cham, 2017, 119–123. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29096-6_15

KIM, B.K., SY, S., YU, A., ZHANG, J. Electrochemical Supercapacitors for energy storage and conversion, in: *Handbook of Clean Energy Systems*. American Cancer Society, 2015, 1–25. <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces112>

KIM, Y., OH, J.-I., VITHANAGE, M., PARK, Y.-K., LEE, J., KWON, E.E. Modification of biochar properties using CO₂. *Chemical Engineering Journal* 372, 2019, 383–389. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.170>

KOOKANA, R.S. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review. *Soil Res.* 48, 2010, 627. <https://doi.org/10.1071/SR10007>

KOOKANA, R.S., SARMAH, A.K., VAN ZWIETEN, L., KRULL, E., SINGH, B. Biochar Application to soil. In: *Advances in agronomy*. Elsevier, 2011, 103–143. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385538-1.00003-2>

KORENBLIT, Y., ROSE, M., KOCKRICK, E., BORCHARDT, L., KVIT, A., KASKEL, S., YUSHIN, G. High-rate electrochemical capacitors based on ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon. *ACS Nano* 4, 2010, 1337–1344. <https://doi.org/10.1021/nn901825y>

KORKMAZ, S., KARIPER, İ.A. Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage* 27, 2020, 101038. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101038>

KUMAR, P., BARRETT, D.M., DELWICHE, M.J., STROEVE, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2009, 3713–3729. <https://doi.org/10.1021/ie801542g>

LEE, H.C., LIU, W.-W., CHAI, S.-P., MOHAMED, A.R., AZIZ, A., KHE, C.-S., HIDAYAH, N.M.S., HASHIM, U. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. *RSC Adv.* 7, 2017, 15644–15693. <https://doi.org/10.1039/C7RA00392G>

LEE, Y. S. *Self-Assembly and Nanotechnology: a force balance approach*. John Wiley & Sons: 2008. – Capítulo 9

LEHMANN, J., JOSEPH, S. *Biochar for environmental management: science, Technology and Implementation*. Routledge. 2015

LENARDÃO, E.J., FREITAG, R.A., DABDOUB, M.J., BATISTA, A.C.F., SILVEIRA, C. da C. “Green chemistry”: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova* 26, 2003, 123–129. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100020>

LI, J., XIE, H., LI, Y. Electrochemical performance of graphene oxide/polyaniline composite for supercapacitor electrode. *J Nanosci Nanotechnol* 15, 2015, 3280–3283. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9635>

LIMA, A. L. L. Desenvolvimento de compósitos formados a partir de materiais graphite-like e (poli)anilina e estudo de suas propriedades supercapacitivas. 146 f. Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2015.

LIMA FILHO, O. F., NEVES, E. S. VAREIRO, W. P. O., SILVA, W. M. Determinação de silício em tecido vegetal com abertura das amostras em digestor com aquecimento por micro-ondas. *Circular Técnica* 48, Dourados, 2019

LINHARES, F. DE A., MARCÍLIO, N.R., MELO, P.J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. *Scientia cum Industria* 4, 2016, 74–79.

LIU, D., YU, S., SHEN, Y., CHEN, H., SHEN, Z., ZHAO, S., FU, S., YU, Y., BAO, B. Polyaniline coated boron doped biomass derived porous carbon composites for supercapacitor electrode materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 2015, 12570–12579. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02507>

LIU, S., LIU, X., LI, Z., YANG, S., WANG, J. Fabrication of free-standing graphene/polyaniline nanofibers composite paper via electrostatic adsorption for electrochemical supercapacitors. *New J. Chem.* 35, 2011, 369–374. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00718H>

LIU, X., BI, X.T. Removal of inorganic constituents from pine barks and switchgrass. *Fuel Processing Technology* 92, 2011, 1273–1279. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.016>

LIU, Z., QUEK, A., KENT HOEKMAN, S., BALASUBRAMANIAN, R. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel* 103, 2013, 943–949. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.069>

LOPES, A.S.C., de CARVALHO, S.M.L., BRASIL, D.S.B., MENDES, R.A., LIMA, M.O. Surface Modification of commercial activated carbon (CAG) for the adsorption of benzene and toluene. *AJAC* 06, 2015, 528–538. <https://doi.org/10.4236/ajac.2015.66051>

LÓPEZ, M. DEL P.L., PALOMINO, J.L.V., SILVA, M.L.S., IZQUIERDO, A.R. Optimization of the synthesis procedures of graphene and graphite oxide. *Recent Advances in Graphene Research*, 2016. <https://doi.org/10.5772/63752>

LUO, L., XU, C., CHEN, Z., ZHANG, S. Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types. *Bioresource Technology* 192, 2015, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.054>

MA, Z., YANG, Y., MA, Q., ZHOU, H., LUO, X., LIU, X., WANG, S. Evolution of the chemical composition, functional group, pore structure and crystallographic structure of bio-char from palm kernel shell pyrolysis under different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 127, 2017, 350–359. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.07.015>

MA, Z., YANG, Y., WU, Y., XU, J., PENG, H., LIU, X., ZHANG, W., WANG, S. In-depth comparison of the physicochemical characteristics of bio-char derived from biomass pseudo components: Hemicellulose, cellulose and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 140, 2019, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.015>

MAHAMAD, M.N., ZAINI, M.A.A., ZAKARIA, Z.A., Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. *International Biodeterioration & Biodegradation, CESE-2014 – Challenges in Environmental Science and Engineering Series Conference* 102, 2015, 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.009>

MAIA, D.J., de PAOLI, M.-A., ALVES, O.L., ZARBIN, A.J.G., NEVES, S. das. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova* 23, 2000, 204–215. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000200011>

MARAFON, A.C. Geração de Energia. 2016. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.29341.51687>

MARCHESI, L.F., JACUMASSO, S.C., QUINTANILHA, R.C., WINNISCHOFER, H., VIDOTTI, M. The electrochemical impedance spectroscopy behavior of poly(aniline) nanocomposite electrodes modified by Layer-by-Layer deposition. *Electrochimica Acta* 174, 2015, 864–870. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.077>

MARCOVICH, N.E., REBOREDO, M.M., ARANGUREN, M.I. Modified woodflour as thermoset fillers: II. Thermal degradation of woodflours and composites. *Thermochimica Acta* 372, 2001, 45–57. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00425-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00425-7)

MARUYAMA, S., KOJIMA, R., MIYAUCHI, Y., CHIASHI, S., KOHNO, M. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chemical Physics Letters* 360, 2002, 229–234. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00838-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00838-2)

MARX, S., CHIYANZU, I., PIYO, N. Influence of reaction atmosphere and solvent on biochar yield and characteristics. *Bioresource Technology* 164, 2014, 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.067>

MATOS, T.T.S., FORNARI, M.R., MANGRICH, A.S., SCHULTZ, J., CARDOSO BATISTA, E.M.C., RIBEIRO, R.O.C., ROMÃO, L.P.C., YAMAMOTO, C.I., GRASEL, F.S., BAYER, C., DIECKOW, J., BITTENCOURT, J. de A. Low temperature production of biochars from different biomasses: Effect of static and rotary lab reactors and application as soil conditioners. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, 2021, 105472. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105472>

MATOS, T. T. S. “Biochars” em diferentes escalas de produção: estudo do efeito em solo e na emissão de óxido nitroso para atmosfera. 127 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2018.

MATOS, T. T. S. Avaliação de biocarvões obtidos da acácia-negra (*Acacia mearnsii de Wildemann*) como adsorventes na remoção de pesticidas em água. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2014.

MAUAD, M., CRUSCIOL, C.A.C., GRASSI FILHO, H., MACHADO, S.R. Deposição de sílica e teor de nitrogênio e silício em arroz. *Sem. Ci. Agr.* 34, 2013, 1653–1662. <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2013v34n4p1653>

MAŽEIKIENĖ, R., MALINAUSKAS, A. Electrochemical stability of polyaniline. *European Polymer Journal* 38, 2002, 1947–1952. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00103-9)

MEHL, H., MATOS, C.F., NEIVA, E.G.C., DOMINGUES, S.H., ZARBIN, A.J.G. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite. *Química Nova* 37, 2014, 1639–1645. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140252>

MENDONÇA, F.G. de, CUNHA, I.T. da, SOARES, R.R., TRISTÃO, J.C., LAGO, R.M. Tuning the surface properties of biochar by thermal treatment. *Bioresource Technology* 246, 2017, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.099>

MEYER, S., GENESIO, L., VOGEL, I., SCHMIDT, H.-P., SOJA, G., SOMEUS, E., SHACKLEY, S., VERHEIJEN, F.G.A., GLASER, B. Biochar standardization and legislation harmonization. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 25, 2017, 175–191. <https://doi.org/10.3846/16486897.2016.1254640>

MIAO, F., SHAO, C., LI, X., LU, N., WANG, K., ZHANG, X., LIU, Y. Polyaniline-coated electrospun carbon nanofibers with high mass loading and enhanced capacitive performance as freestanding electrodes for flexible solid-state supercapacitors. *Energy* 95, 2016, 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.013>

MIMMO, T., PANZACCHI, P., BARATIERI, M., DAVIES, C.A., TONON, G. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus × giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. *Biomass and Bioenergy* 62, 2014, 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.01.004>

MOLAPO, K.M., NDANGILI, P.M., AJAYI, R.F., MBAMBISA, G., MAILU, S.M., NJOMO, N., MASIKINI, M., BAKER, P., IWUOHA, E.I. Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 2012, 17.

MONTES-MORÁN, M.A., SUÁREZ, D., MENÉNDEZ, J.A., FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon*, 42, 2004, 1219–1225. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>

MORAES, S.L, MASSOLA, C.P., SACCOCCIO, E.M.M., da SILVA, D.P., GUIMARÃES, Y.B.T. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. *Revista IPT Tecnologia e Inovação* 1. 2017. <https://doi.org/10.34033/2526-5830-v1n4-5>

MORENO-CASTILLA, C., LÓPEZ-RAMÓN, M.V., CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon* 38, 2000, 1995–2001. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00048-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00048-8)

MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y.Y., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 96, 2005, 673–686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>

MUKHERJEE, A., ZIMMERMAN, A.R., HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma* 163, 2011, 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.04.021>

NAIR, S., HSIAO, E., KIM, S.H. Melt-welding and improved electrical conductivity of nonwoven porous nanofiber mats of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) grown on electrospun polystyrene fiber template. *Chem. Mater.* 21, 2009, 115–121. <https://doi.org/10.1021/cm8029449>

NANOCS -GRAPHENE, n.d. Disponível em <<http://www.nanocs.com/graphene.htm>> Acesso em 28 março 2022.

NGUYEN, B.T., LEHMANN, J., HOCKADAY, W.C., JOSEPH, S., MASIELLO, C.A. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2010, 3324–3331. <https://doi.org/10.1021/es903016y>

NOVOSELOV, K.S., JIANG, Z., ZHANG, Y., MOROZOV, S.V., STORMER, H.L., ZEITLER, U., MAAN, J.C., BOEBINGER, G.S., KIM, P., GEIM, A.K. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science* 315, 2007, 1379–1379. <https://doi.org/10.1126/science.1137201>

OLIVEIRA, R.D., PSCHIEDT, J., SANTOS, C.S., FERREIRA, R.T., MARCINIUK, G., GARCIA, J.R., VIDOTTI, M., MARCHESI, L.F., PESSOA, C.A. Electrochemical performance of pH sensor based on LbL films of polyaniline-gum Arabic nanocomposite and graphene oxide. *J. Electrochem. Soc.* 167, 2020, 047505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab721d>

PAL, R., GOYAL, S.L., RAWAL, I., GUPTA, A.K., RUCHI. Efficient energy storage performance of electrochemical supercapacitors based on polyaniline/graphene

nanocomposite electrodes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 154, 2021, 110057. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110057>

PAN, X., JI, J., ZHANG, N., XING, M. Research progress of graphene-based nanomaterials for the environmental remediation. *Chinese Chemical Letters* 31, 2020, 1462–1473. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.10.002>

PERUMBILAVIL, S., SANKAR, P., PRIYA ROSE, T., PHILIP, R. White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Appl. Phys. Lett.* 107, 2015, 051104. <https://doi.org/10.1063/1.4928124>

PETROVSKI, A., PAUNOVIĆ, P., AVOLIO, R., ERRICO, M.E., COCCA, M., GENTILE, G., GROZDANOV, A., AVELLA, M., BARTON, J., DIMITROV, A. Synthesis and characterization of nanocomposites based on PANI and carbon nanostructures prepared by electropolymerization. *Materials Chemistry and Physics* 185, 2017, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.008>

POPESCU, C.-M., POPESCU, M.-C., VASILE, C. Structural changes in biodegraded lime wood. *Carbohydrate Polymers* 79, 2010, 362–372. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.015>

PURKAIT, T., SINGH, G., SINGH, M., KUMAR, D., DEY, R.S. Large area few-layer graphene with scalable preparation from waste biomass for high-performance supercapacitor. *Sci Rep* 7, 2017, 15239. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15463-w>

PUTRO, J.N., SOETAREDJO, F.E., LIN, S.-Y., JU, Y.-H., ISMADJI, S. Pretreatment and conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals. *RSC Adv.* 6, 2016, 46834–46852. <https://doi.org/10.1039/C6RA09851G>

QIAN, L., CHEN, B. Interactions of aluminum with biochars and oxidized biochars: implications for the biochar aging process. *J. Agric. Food Chem.* 62, 2014, 373–380. <https://doi.org/10.1021/jf404624h>

QUINTANILHA, R.C., ORTH, E.S., GREIN-IANKOVSKI, A., RIEGEL-VIDOTTI, I.C., VIDOTTI, M. The use of gum Arabic as “Green” stabilizer of poly(aniline) nanocomposites: A comprehensive study of spectroscopic, morphological and electrochemical properties. *Journal of Colloid and Interface Science* 434, 2014, 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.006>

QUINTANILHA, R. C. A utilização de goma arábica como agente estabilizante de nanocompósitos de poli(anilina). Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2015.

REHRAH, D., REDDY, M.R., NOVAK, J.M., BANSODE, R.R., SCHIMMEL, K.A., YU, J., WATTS, D.W., AHMEDNA, M. Production and characterization of biochars from agricultural by-products for use in soil quality enhancement. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 108, 2014, 301–309. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.008>

REZENDE, E.I.P., ANGELO, L.C., SANTOS, S.S., MANGRICH, A.S. Biochar e Carbon Sequestration. *Revista Virtual de Química* 3, 2011. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110046>

RINGER, M., PUTSCHE, V., SCAHILL, J., Large-scale pyrolysis oil production: A technology assessment and economic analysis (No. NREL/TP-510-37779). National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO., US. 2006. <https://doi.org/10.2172/894989>

RODRIGUES, S., MARQUES, M., SUÁREZ-RUIZ, I., CAMEAN, I., FLORES, D., KWIECINSKA, B. Microstructural investigations of natural and synthetic graphites and semi-graphites. *International Journal of Coal Geology* 111, 2013, 67–79. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.06.013>

SALANECK, W.R., FRIEND, R.H., BRÉDAS, J.L. Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron–lattice coupling. *Physics Reports* 319, 1999, 231–251. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(99\)00052-6](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(99)00052-6)

SAYĞILI, H., GÜZEL, F. Performance of new mesoporous carbon sorbent prepared from grape industrial processing wastes for malachite green and congo red removal. *Chemical Engineering Research and Design* 100, 2015, 27–38. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.05.014>

SAYURI, E., MORISSO, F., OLIVEIRA, C.T. Acácia-negra: potenciais usos de reaproveitamento. *Revista Conhecimento Online* 1, 6, 2015

SEYE, O. Análise de Ciclo de Vida Aplicada ao Processo Produtivo de Cerâmica Estrutural Tendo Como Insumo Energético Capim Elefante. 2003.

SHARMA, A., PAREEK, V., ZHANG, D. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50, 2015, 1081–1096. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.193>

SIEBENEICHLER, E.A., COSTA, L.M. da, FIGUEREDO, N.A., TRONTO, J., ROCHA, P.A. Influência de temperatura e taxas de aquecimento na resistência mecânica, densidade e rendimento do carvão da madeira de *Eucalyptus cloeziana*. *Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)* 8, 2017.

SIVARAMAN, P., KUSHWAHA, R.K., SHASHIDHARA, K., HANDE, V.R., THAKUR, A.P., SAMUI, A.B., KHANDPEKAR, M.M. All solid supercapacitor based on polyaniline and crosslinked sulfonated poly[ether ether ketone]. *Electrochimica Acta* 55, 2010, 2451–2456. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.009>

SMITH, M.W., PECHA, B., HELMS, G., SCUDIERO, L., GARCIA-PEREZ, M. Chemical and morphological evaluation of chars produced from primary biomass constituents: Cellulose, xylan, and lignin. *Biomass and Bioenergy* 104, 2017, 17–35. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.05.015>

SOARES, A.L., HRYNIEWICZ, B.M., DELLER, A.E., VOLPE, J., MARCHESI, L.F., SOUTO, D.E.P., VIDOTTI, M. Electrodes based on PEDOT nanotubes decorated with gold nanoparticles for biosensing and energy storage. *ACS Appl. Nano Mater.* 4, 2021, 9945–9956. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02677>

SOLDANO, C., MAHMOOD, A., DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon* 48, 2010, 2127–2150. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058>

SONG, W., GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94, 2012, 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.018>

STANKOVICH, S., DIKIN, D.A., PINER, R.D., KOHLHAAS, K.A., KLEINHAMMES, A., JIA, Y., WU, Y., NGUYEN, S.T., RUOFF, R.S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 45, 2007, 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>

SU, C.-Y., XU, Y., ZHANG, W., ZHAO, J., LIU, A., TANG, X., TSAI, C.-H., HUANG, Y., LI, L.-J. Highly efficient restoration of graphitic structure in graphene oxide using alcohol vapors. *ACS Nano* 4, 2010, 5285–5292. <https://doi.org/10.1021/nn101691m>

SULIMAN, W., HARSH, J.B., ABU-LAIL, N.I., FORTUNA, A.-M., DALLMEYER, I., GARCIA-PEREZ, M. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and Bioenergy* 84, 2016, 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.11.010>

SUYENAGA, E.S., NUNES, A.J.S., SILVEIRA, M., KREUTZ, O.C., MORISSO, F., OLIVEIRA, C.T., MOURA, A.B.D. Acácia-negra: potenciais usos de reaproveitamento. *Revista Conhecimento Online* 1, 7, 2015, 2-7

TAHERAN, M., NAGHDI, M., BRAR, S.K., KNYSTAUTAS, E.J., VERMA, M., RAMIREZ, A.A., SURAMPALLI, R.Y., VALERO, J.R. Adsorption study of environmentally relevant concentrations of chlortetracycline on pinewood biochar. *Science of The Total Environment* 571, 2016, 772–777. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.050>

TAN, X., LIU, Y., ZENG, G., WANG, X., HU, X., GU, Y., YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* 125, 2015, 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>

TANG, J., ZHU, W., KOOKANA, R., KATAYAMA, A. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 116, 2013, 653–659. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2013.05.035>

TAWDE, S., MUKESH, D., YAKHMI, J.V. Redox behavior of polyaniline as influenced by aromatic sulphonate anions: cyclic voltammetry and molecular modeling. *Synthetic Metals* 125, 2001, 401–413. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00483-0](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00483-0)

TEODORO, A. Acácia negra: No pódio das mais demandadas. *Revista Campo & Negócios*. 2020. Disponível em <<https://revistacampoenegocios.com.br/acacia-negra-no-podio-das-mais-demandadas/>> Acesso em 10 dezembro 2021.

TERRONES, M., BOTELLO-MÉNDEZ, A.R., CAMPOS-DELGADO, J., LÓPEZ-URÍAS, F., VEGA-CANTÚ, Y.I., RODRÍGUEZ-MACÍAS, F.J., ELÍAS, A.L., MUÑOZ-SANDOVAL, E., CANO-MÁRQUEZ, A.G., CHARLIER, J.-C., TERRONES, H. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* 5, 2010, 351–372. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.06.010>

THINES, K.R., ABDULLAH, E.C., RUTHIRAAN, M., MUBARAK, N.M., TRIPATHI, M. A new route of magnetic biochar based polyaniline composites for supercapacitor electrode materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 121, 2016, 240–257. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.004>

THOMAS, D., FERNANDEZ, N.B., MULLASSERY, M.D., SURYA, R. Iron oxide loaded biochar/polyaniline nanocomposite: Synthesis, characterization and electrochemical analysis. *Inorganic Chemistry Communications* 119, 2020, 108097. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108097>

TOMCZYK, A., SOKOŁOWSKA, Z., BOGUTA, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Rev Environ Sci Biotechnol* 19, 2020, 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>

TOUNSI, A., HABELHAMES, F., SAYAH, A., BAHLOUL, A., LAMIRI, L., NESSARK, B. Electrosynthesis of a ternary composite film polyaniline-MnO₂-graphene in a one-step. *Ionics*, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04316-2>

TRIPATHI, M., SAHU, J.N., GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 55, 2016, 467–481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>

TSERKI, V., MATZINOS, P., KOKKOU, S., PANAYIOTOU, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36, 2005, 965–974. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.11.010>

TSUCHIYA, T. Silicon and Related Materials, in: *Comprehensive Microsystems*. Elsevier, 2008, 1–23. <https://doi.org/10.1016/B978-044452190-3.00002-1>

UCHIMIYA, M., CHANG, S., KLASSON, K.T. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials* 190, 2011a, 432–441. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.063>

UCHIMIYA, M., WARTELLE, L.H., KLASSON, K.T., FORTIER, C.A., LIMA, I.M. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *J. Agric. Food Chem.* 59, 2011b, 2501–2510. <https://doi.org/10.1021/jf104206c>

USMAN, A.R.A., ABDULJABBAR, A., VITHANAGE, M., OK, Y.S., AHMAD, MAHTAB, AHMAD, MUNIR, ELFAKI, J., ABDULAZEEM, S.S., AL-WABEL, M.I. Biochar production from date palm waste: Charring temperature induced changes in composition and surface chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 115, 2015, 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.08.016>

VAN de VELDEN, M., BAEYENS, J., BREMS, A., JANSSENS, B., DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy* 35, 2010, 232–242. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.04.019>

VARGAS, L.R., POLI, A.K., DUTRA, R. DE C.L., SOUZA, C.B. DE, BALDAN, M.R., GONÇALVES, E.S., VARGAS, L.R., POLI, A.K., DUTRA, R. DE C.L., SOUZA, C.B. DE, BALDAN, M.R., GONÇALVES, E.S. Formation of composite polyaniline and graphene oxide by physical mixture method. *Journal of Aerospace Technology and Management* 9, 2017, 29–38. <https://doi.org/10.5028/jatm.v9i1.697>

VEIGA, P.A.S., SCHULTZ, J., MATOS, T.T. S., FORNARI, M.R., COSTA, T.G., MEURER, L., MANGRICH, A.S. Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: Optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 148, 2020, 104823. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104823>

VIEIRA, M.A., FRASSON, C.M.R., COSTA, T.L.G., CIPRIANO, D.F., SCHETTINO JR., M.A., CUNHA, A.G., FREITAS, J.C.C., VIEIRA, M.A., FRASSON, C.M.R., COSTA, T.L.G., CIPRIANO, D.F., SCHETTINO JR., M.A., CUNHA, A.G., FREITAS, J.C.C. Estudo através de RMN de ^{13}C no estado sólido sobre a síntese de óxido de grafite utilizando diferentes precursores grafíticos. *Química Nova* 40, 2017, 1164–1171. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170129>

VIEIRA, M.C., LELIS, R.C.C., RODRIGUES, N.D. Chemical properties of tannic extracts from bark of *Pinus oocarpa* and their use as adhesive. *CERNE* 20, 2014, 47–54. <https://doi.org/10.1590/S0104-77602014000100006>

WANG, F., WU, X., YUAN, X., LIU, Z., ZHANG, Y., FU, L., ZHU, Y., ZHOU, Q., WU, Y., HUANG, W. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. *Chem. Soc. Rev.* 46, 2017, 6816–6854. <https://doi.org/10.1039/C7CS00205J>

WANG, H., HAO, Q., YANG, X., LU, L., WANG, X. Effect of graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 2010, 821–828. <https://doi.org/10.1021/am900815k>

WANG, W., BAI, J., LU, Q., ZHANG, G., WANG, D., JIA, J., GUAN, Y., YU, L. Pyrolysis temperature and feedstock alter the functional groups and carbon sequestration potential of *Phragmites australis*- and *Spartina alterniflora*-derived biochars. *GCB Bioenergy* 13, 2021, 493–506. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12795>

WEBER, K., QUICKER, P. Properties of biochar. *Fuel* 217, 2018, 240–261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>

WELFLE, A., 2017. Balancing growing global bioenergy resource demands - Brazil's biomass potential and the availability of resource for trade. *Biomass and Bioenergy* 105, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.011>

WOLFART, F. Eletrodos armazenadores de energia baseados em compósitos de polipirrol, imidazol e hidróxido de níquel. 155 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Paraná, 2016

WRIGHT, M.M., BROWN, R.C., BOATENG, A.A. Distributed processing of biomass to bio-oil for subsequent production of Fischer-Tropsch liquids. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2, 2008, 229–238. <https://doi.org/10.1002/bbb.73>

WU, Q., CHEN, M., CHEN, K., WANG, S., WANG, C., DIAO, G. Fe₃O₄-based core/shell nanocomposites for high-performance electrochemical supercapacitors. *J Mater Sci* 51, 2016, 1572–1580. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9480-4>

WU, X., HU, J., QI, J., HOU, Y., WEI, X. Graphene-supported ordered mesoporous composites used for environmental remediation: A review. *Separation and Purification Technology* 239, 2020, 116511. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116511>

WU, Z.-S., ZHOU, G., YIN, L.-C., REN, W., LI, F., CHENG, H.-M. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy* 1, 2012, 107–131. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.11.001>

XIA, C., SURENDRAN, S., JI, S., KIM, D., CHAE, Y., KIM, J., JE, M., HAN, M.-K., CHOE, W.-S., CHOI, C.H., CHOI, H., KIM, J.K., SIM, U. A sulfur self-doped multifunctional biochar catalyst for overall water splitting and a supercapacitor from *Camellia japonica* flowers. *Carbon Energy*, 2022. <https://doi.org/10.1002/cey2.207>

XU, C., ARANCON, R.A.D., LABIDI, J., LUQUE, R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. *Chem. Soc. Rev.* 43, 2014, 7485–7500. <https://doi.org/10.1039/C4CS00235K>

YAASHIKAA, P.R., SENTHIL KUMAR, P., VARJANI, S.J., SARAVANAN, A. Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. *Bioresource Technology* 292, 2019, 122030. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122030>

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D.H., ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 2007, 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

YANG, W., XU, H., LI, Y., WANG, W. Fabrications of polyaniline films by pulse electrodeposition in acidic solutions with different anions and their thermoelectric performances. *Journal of Elec Materi* 46, 2017, 4815–4824. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5461-5>

YAO, B., DING, B., WANG, A., XING, Z., HU, Z. Preparation of a bulk A1-Fe(Mo, Si, B) nanostructured alloy under high pressure. *Physica B* 6, 1995.

YU, S., LIU, D., ZHAO, S., BAO, B., JIN, C., HUANG, W., CHEN, H., SHEN, Z. Synthesis of wood derived nitrogen-doped porous carbon–polyaniline composites for supercapacitor electrode materials. *RSC Advances* 5, 2015, 30943–30949. <https://doi.org/10.1039/C5RA01949D>

ZENG, K., MINH, D.P., GAUTHIER, D., WEISS-HORTALA, E., NZIHO, A., FLAMANT, G. The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. *Bioresource Technology* 182, 2015, 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.112>

ZHANG, H., CHEN, C., GRAY, E.M., BOYD, S.E. Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy. *Biomass and Bioenergy* 105, 2017, 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.024>

ZHANG, J., LÜ, F., ZHANG, H., SHAO, L., CHEN, D., HE, P. Multiscale visualization of the structural and characteristic changes of sewage sludge biochar oriented towards potential agronomic and environmental implication. *Sci Rep* 5, 2015, 9406. <https://doi.org/10.1038/srep09406>

ZHANG, L.L., ZHAO, X.S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.* 38, 2009, 2520–2531. <https://doi.org/10.1039/B813846J>

ZHANG, S., PAN, N., Supercapacitors Performance Evaluation. *Advanced Energy Materials* 5, 2015, 1401401. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401401>

ZHANG, Y., MA, Z., ZHANG, Q., WANG, J., MA, Q., YANG, Y., LUO, X., ZHANG, W. Comparison of the physicochemical characteristics of bio-char pyrolyzed from moso bamboo and rice husk with different pyrolysis temperatures. *BioResources* 12, 2017, 4652–4669. <https://doi.org/10.15376/biores.12.3.4652-4669>

ZHAO, J.C., WANG, J., XU, J.L. Synthesis and electrochemical characterization of mesoporous MnO₂. *Journal of Chemistry*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/768023>

ZHAO, Q., CHEN, J., LUO, F., SHEN, L., WANG, Y., WU, K., LU, M. Vertically oriented polyaniline-graphene nanocomposite based on functionalized graphene for supercapacitor electrode. *Journal of Applied Polymer Science* 134, 2017. <https://doi.org/10.1002/app.44808>

ZHU, L., LEI, H., WANG, L., YADAVALLI, G., ZHANG, X., WEI, Y., LIU, Y., YAN, D., CHEN, S., AHRING, B. Biochar of corn stover: Microwave-assisted pyrolysis condition induced changes in surface functional groups and characteristics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 115, 2015, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.07.012>

ZIELIŃSKA, A., OLESZCZUK, P., CHARMAS, B., SKUBISZEWSKA-ZIĘBA, J., PASIECZNA-PATKOWSKA, S. Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 112, 2015, 201–213. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.025>

APÊNDICES

APÊNDICE 1. CURVAS DE TG E DTG PARA AS *BIOCHARS* DE CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

APÊNDICE 2. TESTE COMPARATIVO ANTES DO INÍCIO DO TRABALHO ENTRE A PIRÓLISE CONVENCIONAL (SEM N₂) E PIRÓLISE COM VAPOR DE ISOPROPANOL PARA O BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.

APÊNDICE 3. EDS POR ÁREA DOS *BIOCHARS* DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA E DA BIOMASSA DE ORIGEM.

APÊNDICE 4. IMAGENS MEV (ELÉTRONS SECUNDÁRIOS) DO ELETRODO DE MALHA DE AÇO SEM MODIFICAÇÃO NA AMPLIFICAÇÃO DE 1000.

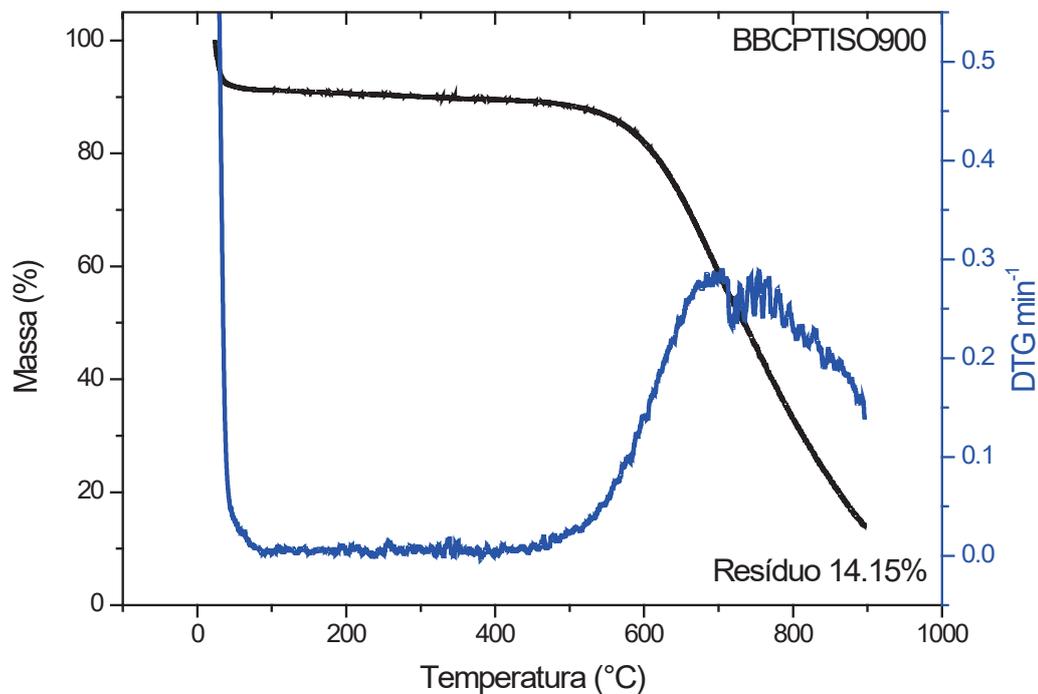
APÊNDICE 5. VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ELETRODO DE MALHA DE AÇO SEM MODIFICAÇÃO EM H₂SO₄ 1 MOL L⁻¹ (-0,5 – 0,7 V) COM VELOCIDADE de 20 mV S⁻¹.

APÊNDICE 6. DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ONSET (E_{ON}) NAS VOLTAMETRIAS DOS ELETRODOS MODIFICADOS NESSE TRABALHO.

APÊNDICE 7. DENSIDADE DE ENERGIA E POTÊNCIA PARA TODOS OS ELETRODOS MODIFICADOS EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE.

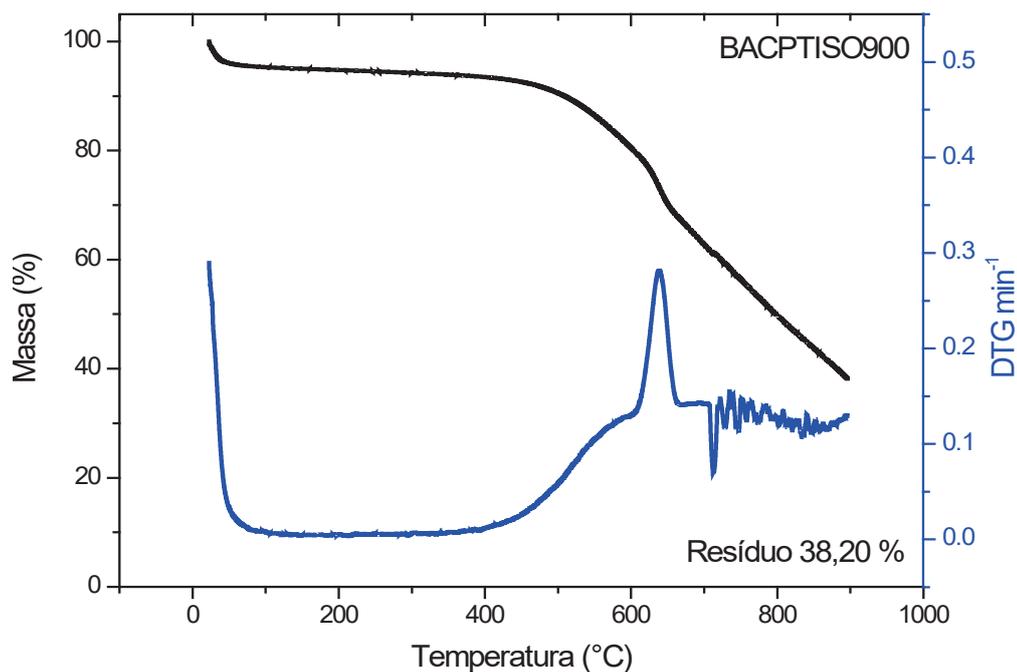
APÊNDICE 1

FIGURA 61 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA AMOSTRAS BBCPTISO900



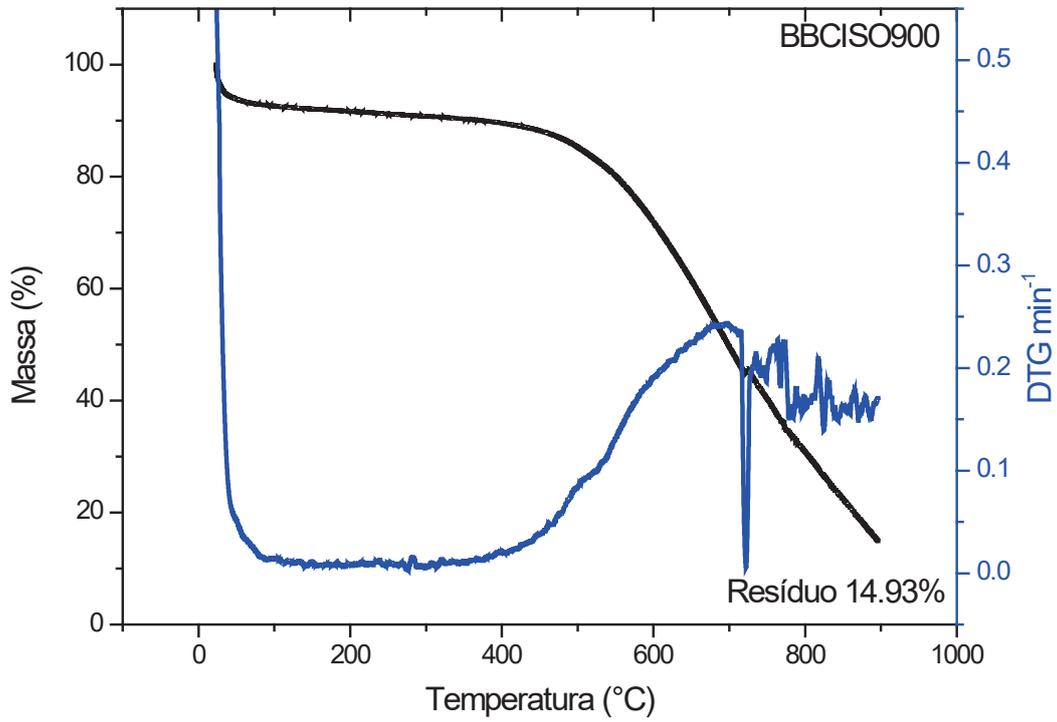
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 62 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA AMOSTRAS BACPTISO900



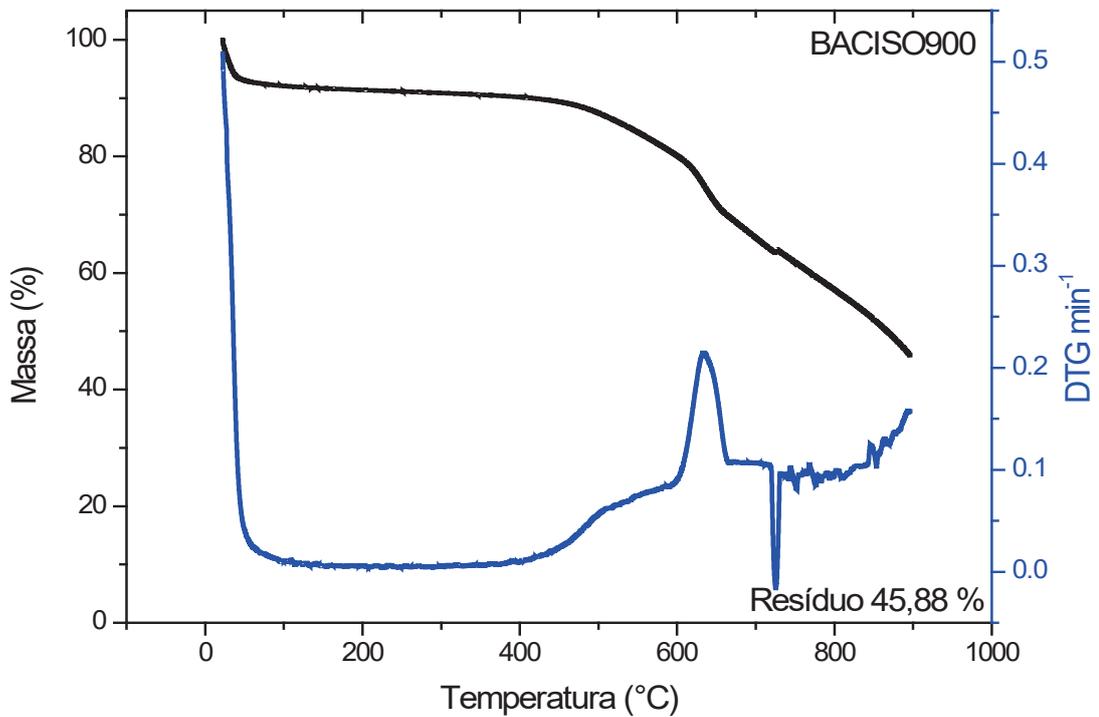
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 63 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA A AMOSTRA BBCISO900



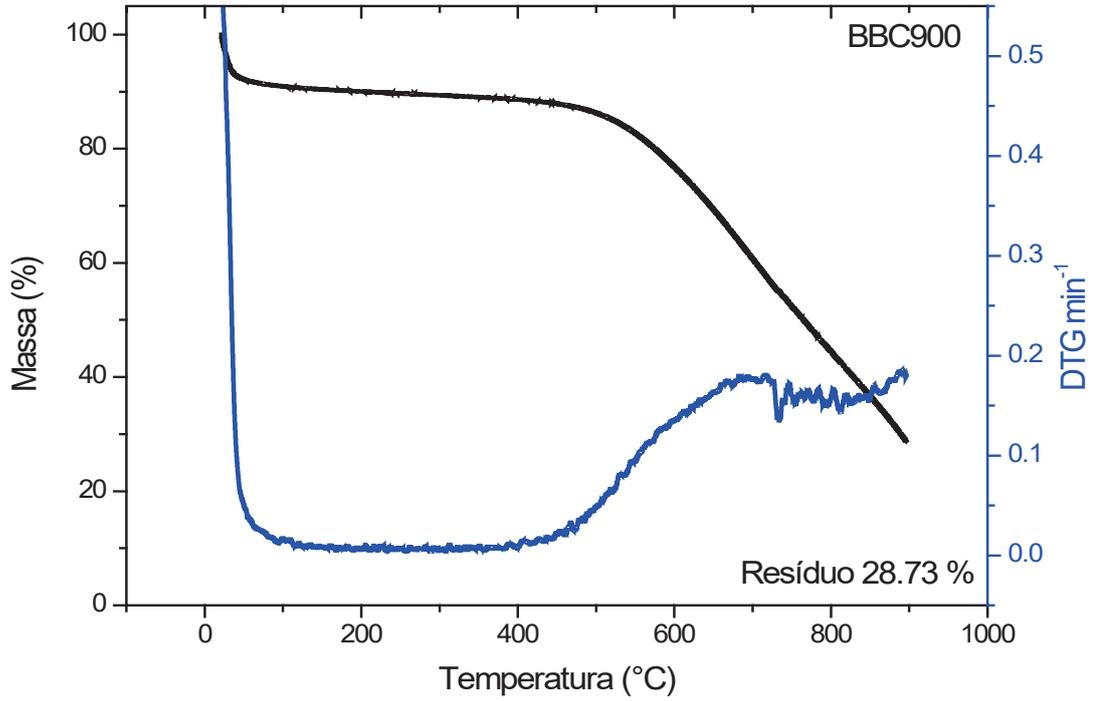
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 64 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA A AMOSTRA BACISO900



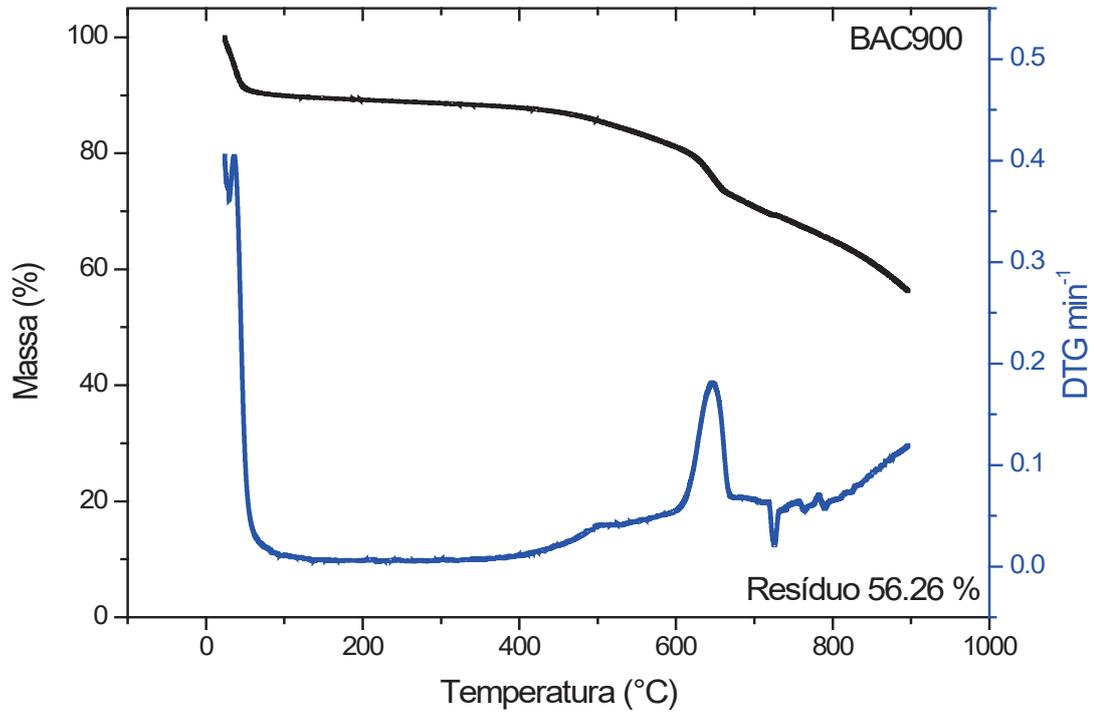
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 65 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA A AMOSTRA BBC900



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 66 - CURVAS DE TG (CURVA PRETA) E DTG (CURVA AZUL) PARA A AMOSTRA BAC900



FONTE: A autora (2021).

APÊNDICE 2

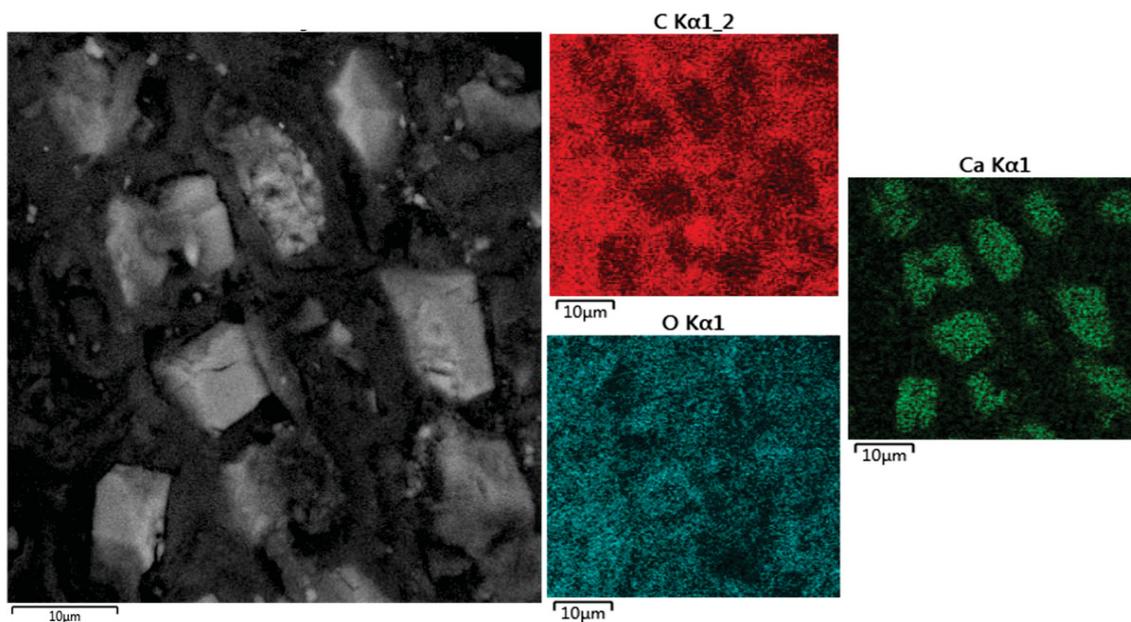
FIGURA 67 - TESTE COMPARATIVO ANTES DO INÍCIO DO TRABALHO ENTRE A PIRÓLISE CONVENCIONAL (SEM N₂) E PIRÓLISE COM VAPOR DE ISOPROPANOL PARA O BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.



FONTE: A autora (2021).

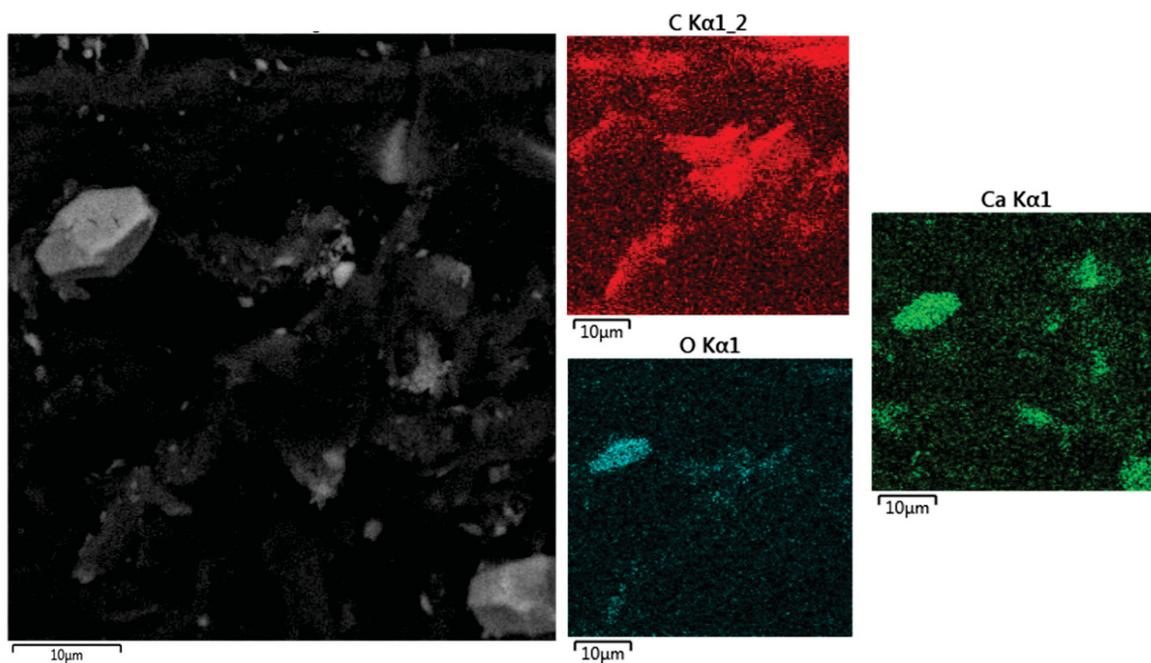
APÊNDICE 3

FIGURA 68 - IMAGENS DE MEV E EDS POR ÁREA (50 μm^2) PARA OS ELEMENTOS DE CARBONO, OXIGÊNIO E CÁLCIO DA BIOMASSA DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA (BMAC).



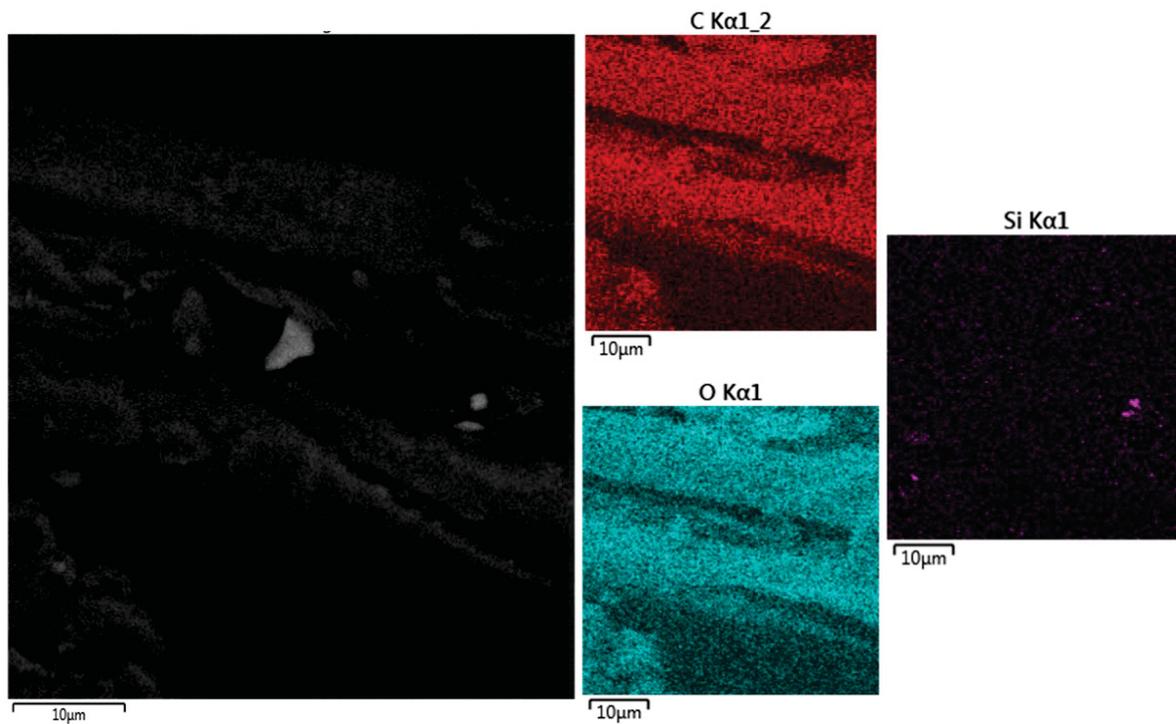
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 69 - IMAGENS DE MEV E EDS POR ÁREA (50 μm^2) PARA OS ELEMENTOS DE CARBONO, OXIGÊNIO E CÁLCIO DO BIOCHAR DA CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA-NEGRA (BAC900)



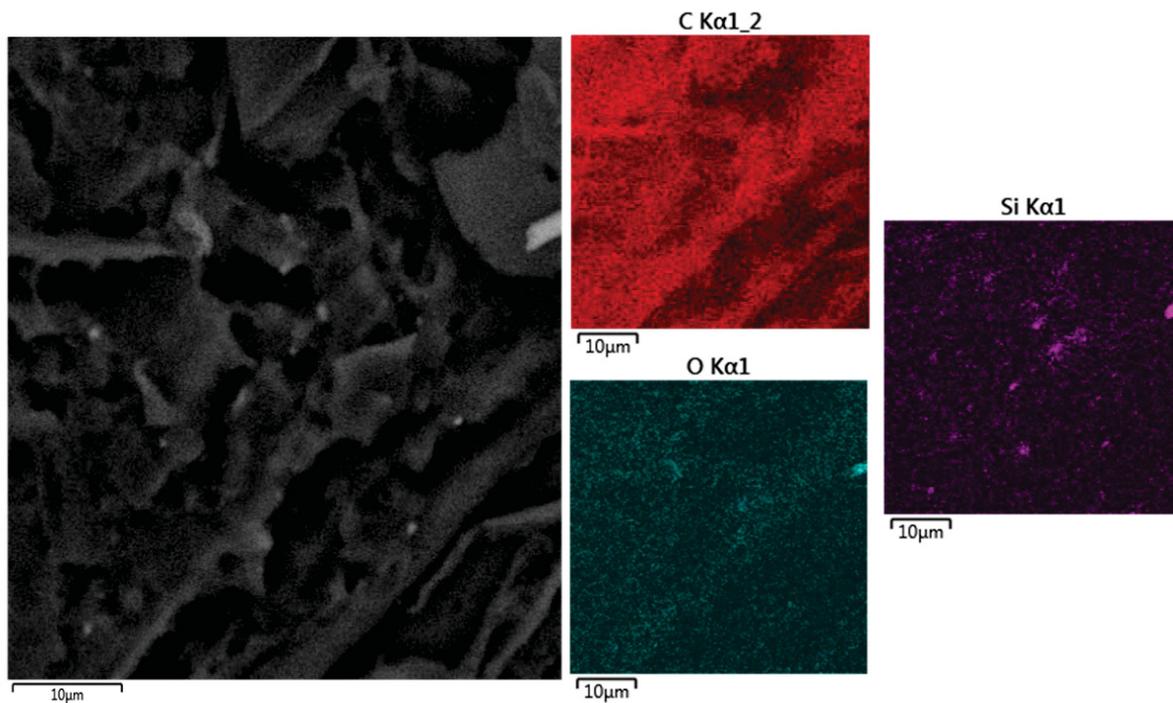
FONTE: A autora (2021).

FIGURA 70 - IMAGENS DE MEV E EDS POR ÁREA (50 μm^2) PARA OS ELEMENTOS DE CARBONO, OXIGÊNIO E SILÍCIO DA BIOMASSA DA CANA-DE-AÇÚCAR (BMBC).



FONTE: A autora (2021).

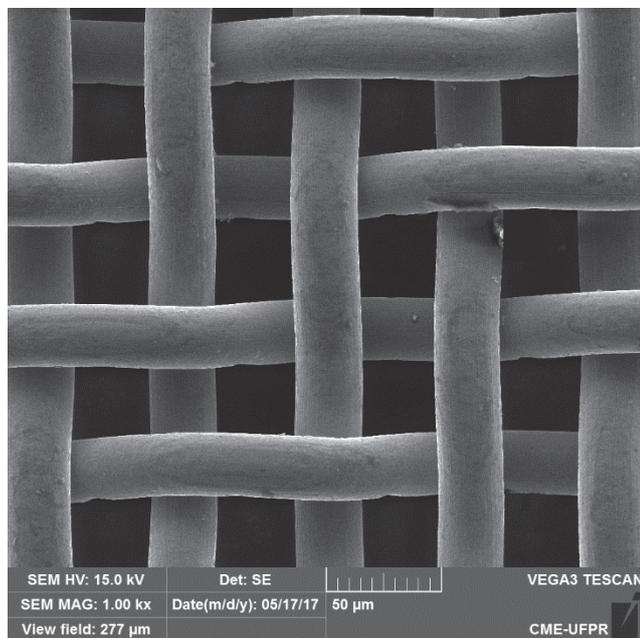
FIGURA 71 - IMAGENS DE MEV E EDS POR ÁREA (50 μm^2) PARA OS ELEMENTOS DE CARBONO, OXIGÊNIO E SILÍCIO DO BIOCHAR DE CANA-DE-AÇÚCAR (BBC900).



FONTE: A autora (2021).

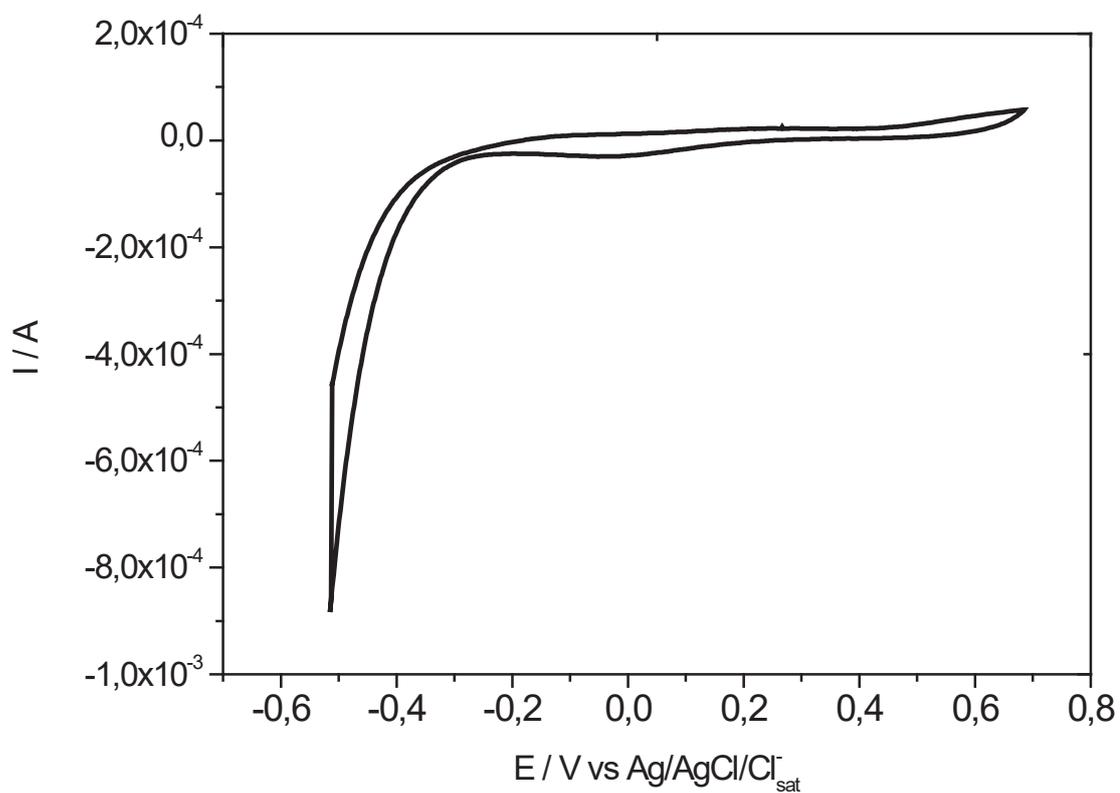
APÊNDICE 4

FIGURA 72 - IMAGENS MEV (ELÉTRONS SECUNDÁRIOS) DO ELETRODO DE MALHA DE AÇO SEM MODIFICAÇÃO NA AMPLIFICAÇÃO DE 1000.



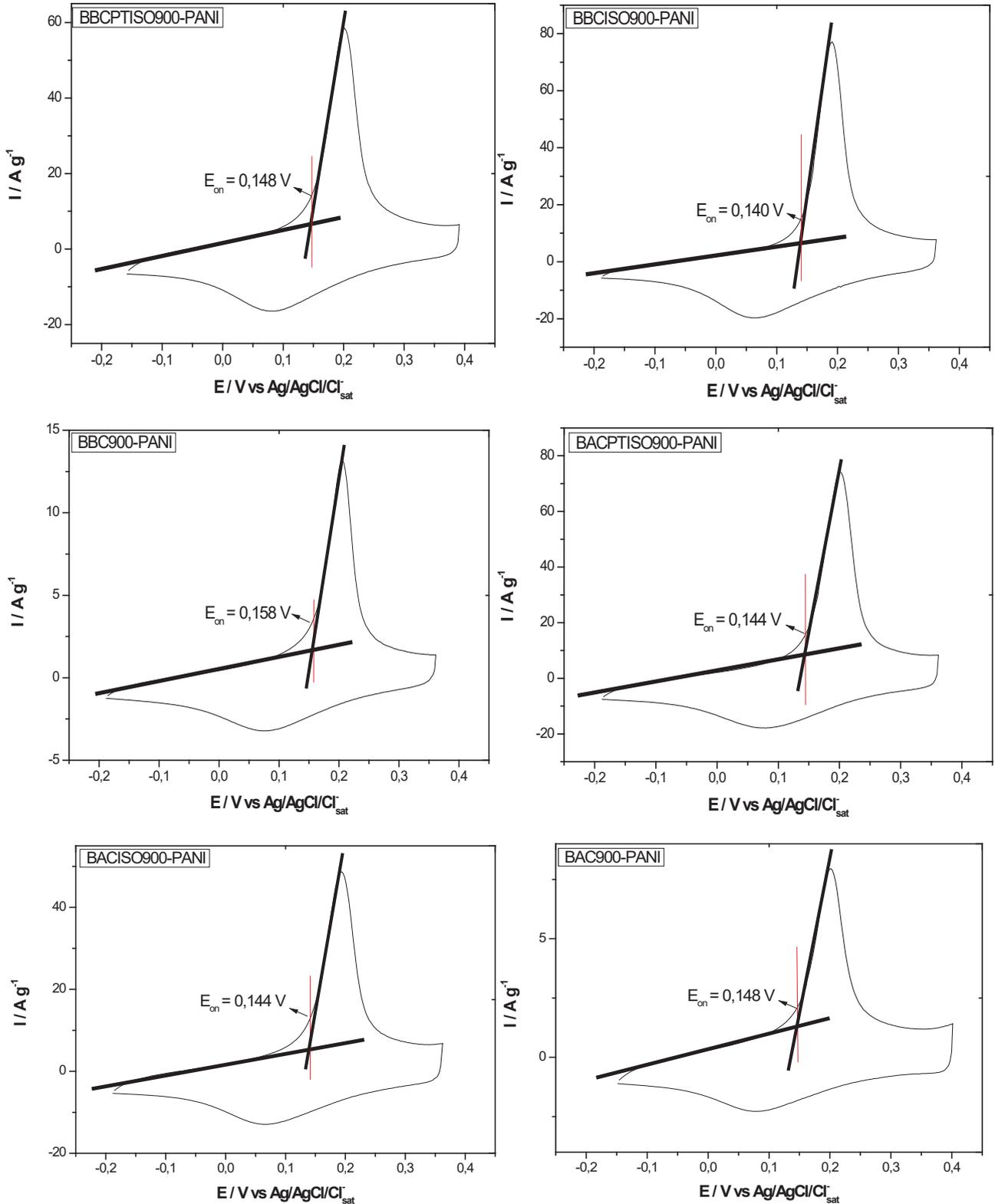
FONTE: A autora (2021).

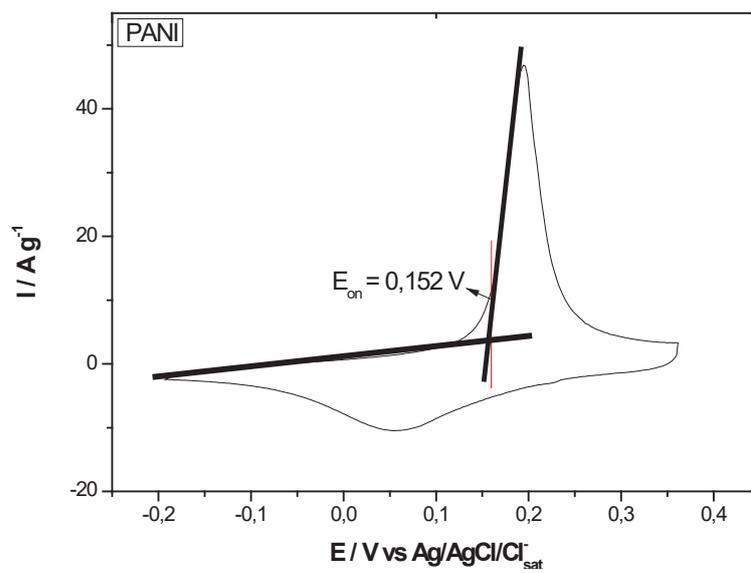
APÊNDICE 5

FIGURA 73 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ELETRODO DE MALHA DE AÇO SEM MODIFICAÇÃO EM H_2SO_4 1 MOL L^{-1} (-0,5 – 0,7 V) COM VELOCIDADE de 20 mV S^{-1} 

FONTE: A autora (2021).

APÊNDICE 6

FIGURA 74 - DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ONSET (E_{on}) NAS VOLTAMETRIAS DOS ELETRODOS MODIFICADOS NESSE TRABALHO



FONTE: A autora (2021).

APÊNDICE 7

TABELA 10 - DENSIDADE DE ENERGIA E POTÊNCIA PARA TODOS OS ELETRODOS MODIFICADOS EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE

	BBCPTISO900-PANI		BBCISO900-PANI		BBC900-PANI		BACPTISO900-PANI		BACISO900-PANI		BAC900-PANI		PANI	
	DE Wh kg ⁻¹	DP W kg ⁻¹	DE Wh kg ⁻¹	DP W kg ⁻¹	DE Wh kg ⁻¹	DP W kg ⁻¹	DE Wh kg ⁻¹	DP W kg ⁻¹	DE Wh kg ⁻¹	DP W kg ⁻¹	DE Wh kg ⁻¹	DP W kg ⁻¹	DE Wh kg ⁻¹	DP W kg ⁻¹
0,5 A g ⁻¹	21,9	92,8	24,9	92,5	3,0	92,9	21,3	92,6	16,1	92,7	2,2	92,8	9,2	92,8
0,75 A g ⁻¹	18,4	138,8	20,8	138,9	2,9	139,1	19,3	139,0	14,4	139,1	2,1	138,9	8,8	138,8
1 A g ⁻¹	17,0	185,2	19,3	185,1	2,8	185,3	18,8	185,5	13,7	185,5	2,1	185,8	8,7	185,3
2 A g ⁻¹	15,2	370,5	17,5	370,2	2,7	371,7	16,9	370,5	12,3	371,1	1,9	371,2	8,3	370,8
3 A g ⁻¹	14,6	556,5	16,9	555,4	2,5	426,9	16,4	557,9	11,8	556,3	1,9	555,4	8,1	557,3
5 A g ⁻¹	13,8	923,3	16,3	926,4	2,4	529,4	15,7	925,2	11,2	926,8	1,8	919,0	7,9	928,1
10 A g ⁻¹	13,1	1853,7	15,4	1851,9	2,4	901,2	14,8	1857,3	10,6	1857,3	1,8	1865,6	7,6	1852,9

FONTE: A autora (2021).

ANEXO 1

RELAÇÃO DAS DISCIPLINAS CURSADAS

Disciplinas	Créditos	Período	Conceito
TÓPICOS ESPECIAIS			
EM QUÍMICA II - QUÍMICA INORGÂNICA NO AMBIENTE	4	2º Semestre - 2017	A
SEMINÁRIOS D1	1	2º Semestre - 2017	B
NANOQUÍMICA E NANOMATERIAIS	4	2º Semestre - 2017	B
TÓPICOS ESPECIAIS			
EM QUÍMICA II - PRINCÍPIOS DA QUÍMICA	4	1º Semestre - 2018	A
SEMINÁRIOS D2	1	1º Semestre - 2018	A
CÓLÓIDES E QUÍMICA DE SUPERFÍCIES	4	2º Semestre - 2018	A
ELETROQUÍMICA E INTERFACES	4	2º Semestre - 2018	A
PRÁTICA DE DOCÊNCIA EM QUÍMICA	1	1º Semestre - 2019	A
QUÍMICA INORGÂNICA AVANÇADA	4	1º Semestre - 2019	A
INOVAÇÃO E EMPREENDEDORISMO	2	1º Semestre - 2020	A
Total de Crédito		29	

OBS: 16 créditos validados do mestrado, totalizando 45 créditos

ANEXO 2

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados

✓ BATISTA, ESTELA M. C. C.; SHULTZ, JULIANA; MATOS, TASSYA T. S.; **FORNARI, MAYARA R.**; FERREIRA, THUANY M.; SZPOGANICZ, BRUNO; DE FREITAS, RILTON A.; MANGRICH, ANTONIO S. Effect of surface and porosity of *biochar* on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome. *Scientific Reports*, v. 8, p. 1-9, 2018.

✓ **FORNARI, M. R.**; BASTOS, M. C.; SILVEIRA, F. M.; VARGAS, J. P. R.; FERNANDES, G.; SANTANNA, M. A.; RHEINHEIMER, D.S. Efluentes urbanos na água do Rio Marau (Brasil). *Bitácora Urbano Territorial*, v. 28 n. 3, p.121-130, 2018.

✓ MATOS, T. T. S.; MANGRICH, A. S.; CARDOSO, E. M. C.; SCHULTZ, J.; **FORNARI, M. R.**; WISNIEWSKI, ALBERTO; CARREGOSA, INGRID S. C. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy as a tool for the characterization of *biochar* from guava waste. *Journal of Soils and Sediments*, v.19, p. 286–295, 2019

✓ RHEINHEIMER, D.S.; **FORNARI, M. R.**; BASTOS, M.C.; FERNANDES, G.; SANTANNA, M.A.; CALEGARI, A.; CANALLI, L.B.S.; CANER, L.; LABANOWSKI, J., TIECHER. T. Phosphorus distribution after three decades of different soil management and cover crops in subtropical region. *Soil and Tillage Research*, v. 192, p. 33-41, 2019

✓ VEIGA, P.A.S.; SCHULTZ, J.; MATOS, T.T.S.; **FORNARI, M.R.**; COSTA, T.G.; MEURER, L.; MANGRICH, A.S. Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 148, 104823, 2020

✓ SCHULTZ, J.; CAPOBIANCO, G.; DA SILVA VEIGA, P.A.; **FORNARI, M.R.**; ANTONANGELO, A.R.; TEBCHERANI, S.M.; MANGRICH, A.S.; PIANARO, S.A. Sustainable activated carbon obtained as a by-product of the sugar and alcohol industry for removal of amoxicillin from aqueous solution. *Energ. Ecol. Environ.* 2020.

✓ GONCALVES, M. G.; VEIGA, P. A. S.; **FORNARI, M. R.**; PERALTA-ZAMORA, P.; MANGRICH, A. S.; SILVESTRI, S. Relationship of the physicochemical properties of novel ZnO/biochar composites to their efficiencies in the degradation of sulfamethoxazole and methyl orange. *Science of the Total Environment*, p. 141381, 2020

✓ BORGATTO A. D., A.; **FORNARI, M. R.**; SCHULTZ, J.; MATOS, T.T.S.; MANGRICH, A.S. New Technology for Removal of Sulfur from Fuel Oil. *Revista Virtual de Química*, v. 12, 2020.

✓ MATOS, T.T.S.; **FORNARI, M. R.**; MANGRICH, A.S.; SCHULTZ, J.; CARDOSO BATISTA, E. M.C.; RIBEIRO, R.O.C.; ROMÃO, L.P.C.; YAMAMOTO, C.S.I.; GRASEL, F.S.; BAYER, C; DIECKOW, J.; BITTENCOURT, J.A. Low temperature production of biochars from different biomasses: effect of static and rotary lab reactors and application as soil conditioners. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, p. 105472, 2021.

Artigo aceito

LIMA, A. L. L.; Silva, R.; Klobukoski, V.; Soares, F.; Fornari, M. R.; Mangrich, A. S.; Vidotti, M. E. Ultrasonic-assisted synthesis of nanosized graphite obtained from biomass and its assembly in polyaniline-composite material for energy storage. *Energy & Fuels*. 2022

Capítulo de livro

Lima, Lucas dos Santos, MATOS, Tassya Thaiza Silva, Sant'Anna, Silva, Mércia Vieira da Silva, **Fornari, Mayara Regina**, Mangrich, Antonio Salvio, Sussuchi, Eliana Midori. *Biocarvão em Processos Adsorptivos in: Biocarvão e suas aplicações – Submetido.*

Patente

FORNARI, M.R.; HRYNIEWICZ, B.M.; VALERIO, T.L. VIDOTTI, M.; MANGRICH, A.S. Processo de produção de biocarvão condutor a partir da pirólise derivada de biomassas, resíduos têxteis, sólidos urbanos e da saúde, Brasil.

Número do registro: BR 102021021483-0

Data de depósito: 26 de outubro de 2021

Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial

Resumos em eventos

Orais:

- MANGRICH, A. S.; MATOS, T. T. S.; SCHULTZ, J.; CARDOSO, E. M. C.; **FORNARI, M. R.** Preparo e utilização de biocarvões (*biochar*) em processos tecnológicos. In: XII Encontro brasileiro de substâncias húmicas e matéria orgânica natura, 2017, Sinop. Livro de Resumos XII EBSH, 2017. p. XII-XVII.
- RIBEIRO, R. O. C.; MANGRICH, A.S.; **FORNARI, M.R.**; MATOS, T.T.S. Produção de biocarvão a partir de resíduos agroindustriais para aplicação em solos. Anais EVINCI - EINTI 2018: Ciências Exatas, da Terra e Engenharias [livro de resumos]. – Curitiba, PR: UFPR, 2018, p. 141
- MATOS, TASSYA T. S.; SCHULTZ, J.; CARDOSO, E. M. C.; **FORNARI, MAYARA R.** ROMAO, L. P. C.; RIBEIRO, R. O.C.; MANGRICH, A.S. Upgrading from the lab to a pilot plant and an industrial bath process in the production of *biochar* from three types of Brazilian biomasses residues. In: 19th International Conference of Humic Substances and their Contribution to the Climate Change Mitigation, 2018, Varna. 19th International Conference of Humic Substances and their Contribution to the Climate Change Mitigation, 2018. p. 355-356.
- **FORNARI, M. R.**; MANGRICH, A. S; VIDOTTI, M. M.; SCHULTZ, J.; LORENZEN, A. L.; MATOS, T. T. S; BATISTA, E. M. C. C. Síntese de materiais “graphene-like” a partir da biomassa de casca esgotada da acácia-negra. In: XXV Encontro de Química da Região Sul, 2018, Londrina. XXV Encontro de Química da Região Sul, 2018
- **FORNARI, M. R.**; SCHULTZ, J.; SILVA, L. C.; VIDOTTI, M.; MANGRICH, A. S. Characterization of graphene-like materials from sugarcane bagasse. 42^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Joinville, 27 a 30 de maio de 2019.
- **FORNARI, M. R.**; MATOS, T. T. S; SCHULTZ, J.; CERQUEIRA, M. H.; CARDOSO, E. M. C.; VIDOTTI, M.; MANGRICH, A. S. Synthesis and characterization of “natural graphene” materials from the biochar of agro-industrial waste. 20th IHSS (20th International Conference of Humic Substances); Estes Park, Colorado, in 2021 (online).

Pôster:

- **FORNARI, MAYARA R.;** SILVA, L. C.; MANGRICH, A. S.; VIDOTTI, M.; SCHULTZ, J. Caracterização do *biochar* de casca esgotada da acácia-negra. In: I Simpósio Paranaense de Microscopia eletrônica e Microanálise, 2018, Curitiba. I Simpósio Paranaense de Microscopia eletrônica e Microanálise, 2018

Revista:

- **FORNARI, MAYARA R.** Trabalho publicado na revista Ciência UFPR. Divulgação científica. Microuniversos em preto e branco: imagens intrigantes reveladas por microscópios - Sedas. Edição 05, vol 4, n1 / julho-dezembro 2019 (Referente as sínteses químicas de óxidos de Manganês e *biochar*).

Prêmios:

- Prêmio IHSS Travel Award the Congress International Humic Substances Society (IHSS). Estes Park, Colorado, 2021. Com o trabalho: Synthesis and characterization of “natural graphene” materials from the biochar of agro-industrial waste.
- Tratamento de resíduos através do biocarvão – I Concurso Inovação e Sustentabilidade da Comissão de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável da Câmara dos Deputados – Edição 2021. Data da entrega: 14 de dezembro de 2021 em Brasília.

Editais:

- O projeto “**Resiburn – Transformando resíduos em tecnologia**” foi aprovado para participar da 2º edição do Garage UFPR, um programa de pré-incubação de empresas, promovido pela Agência de Inovação da UFPR. O projeto busca colocar em escala industrial a pirólise de resíduos com a tecnologia desenvolvida nessa tese. Período de 05 de abril - 16 de agosto de 2021
- O projeto “**Resiburn – Transformando resíduos em tecnologia**” também foi aprovado no edital do 2º ciclo do Ideiaz, promovido pelo Sepec / Ministério da Economia, Sebrae e Anprotec, que visa atender projetos em fase inicial de desenvolvimento e inovadores. Período de 11 de outubro – 17 de dezembro de 2021.