

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LEONARDO WAGNER ENDLER

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO *BIOCHAR/NiO* VISANDO
O DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ARMAZENADORES DE ENERGIA

CURITIBA

2018

LEONARDO WAGNER ENDLER

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO *BIOCHAR/NiO* VISANDO
O DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ARMAZENADORES DE ENERGIA

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

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti
Coorientadora: Dra. Franciele Wolfart

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

E56s	<p>Endler , Leonardo Wagner Síntese e caracterização do nanocompósito biochar/nio visando o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia / Leonardo Wagner Endler . – Curitiba, 2018.</p> <p>Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.</p> <p>Orientador: Marcio Vidotti – Coorientador: Franciele Wolfart . -</p> <p>1. Nanocompósito (Materiais). 2. Biochar. 3. Biomassa. 4. Óxido de níquel. 5. Supercapacitores. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vidotti, Marcio . III. Título.</p> <p>CDD: 547.7</p>
------	---

Bibliotecária: Vanusa Maciel - CRB - 9/1928

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO BIOCHAR/NIO
VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS
ARMAZENADORES DE ENERGIA**

por

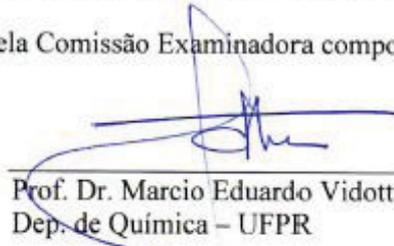
LEONARDO WAGNER ENDLER

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

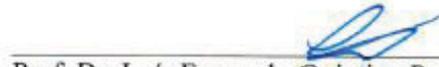
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

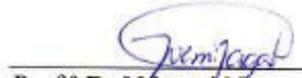
Orientador:



Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi
Dep. de Eng. Química – UTFPR



Prof.ª Dr.ª Noemi Nagata
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 20 de março de 2018.

*Aos meus pais Alvina e Carlos e a minha
namorada Estela Maris por todo o amor e
carinho nesta caminhada, dedico.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, um agradecimento especial ao meu orientador Marcio Vidotti pela oportunidade dada, pelos dois anos de boa convivência e de muitos ensinamentos e pelos puxões de orelha, devo muito o meu crescimento profissional e pessoal a você.

Ao professor Antônio Salvio Mangrich pela coorientação, pela vasta experiência que apresenta sobre o tema *biochar*, por me receber em seu grupo e pelas palavras de incentivo nos momentos difíceis.

A Fran, pela sua excelente coorientação, pela sua amizade e por todas as nossas discussões científicas quando íamos espairecer. Pela ajuda e dicas na parte experimental, dando um norte no desenvolvimento deste trabalho.

Todos os meus familiares, em especial a minha tia Agueda, por ter me recebido em seu apartamento durante o primeiro mês do mestrado. Aos meus sogros João e Jaque por todo carinho e atenção nestes cinco anos de convivência e ao “tio” Mário pela amizade e carinho.

Aos meus amigos de longa data pelos incentivos nos momentos mais difíceis desta caminhada.

Todos os professores do departamento de Química da UFPR que contribuíram para a minha formação. Agradeço as professoras Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata e Noemi Nagata e ao professor Luís F. Marchesi pelo aceite na avaliação deste trabalho na qualificação e na defesa.

Aos amigos do GPMin, especialmente à Ana Luiza, Ana Letícia, Sheila e Martín por toda a amizade, incentivo e ensinamentos durante esse tempo. Ao laboratório Labppam pelo acolhimento, em especial a Ju, pela ajuda e contribuição. Aos amigos de laboratório do grupo GCC.

Ao centro de microscopia eletrônica da UFPR, pelas imagens de MEV e MET e ao departamento de Física, pelas análises de DRX.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Aquele que tem um porquê para viver, pode enfrentar quase todos os como”.

Friedrich Nietzsche

RESUMO

Partindo de uma metodologia simples de co-precipitação envolvendo sais de níquel e biomassa foi produzido um nanocompósito de *biochar* e óxido de níquel. A biomassa utilizada foi a casca esgotada da Acácia Negra sendo o material pirolisado a 700 °C. Por motivo de comparação, foram produzidos dois *biochars* partindo da biomassa *in natura* e modificada quimicamente adicionando solução de hidróxido de sódio (NaOH). As caracterizações destes materiais constataram a influência do tratamento alcalino utilizado à biomassa, ocasionando a remoção parcial da hemicelulose presente. Através de análises espectroscópicas, foi observado as bandas relacionadas à formação do NiO no nanocompósito, sendo confirmado a formação do NiO por análises de Difração de Raios-X (DRX). Além disso, devida à biomassa e a condição de pirólise utilizada neste trabalho, houve a formação da calcita, como visto nos difratogramas de DRX e nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A formação do nanocompósito foi confirmada através das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), o qual apresentou as nanopartículas de NiO homogeneamente dispostas sobre a matriz do *biochar*. As mesmas imagens proporcionaram a visualização estruturas sobrepostas como se fossem folhas. Realizado um comparativo dos eletrodos contendo o *biochar* e grafite em pó por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), o *biochar* apresentou melhores valores de Resistência de Transferência de carga (Rct) e maior quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica (QdL). Testes iniciais por Voltametria Cíclica (VC) demonstraram que o nanocompósito pode ser aplicado em dispositivos armazenadores de energia devido ao sinergismo das propriedades capacitiva do *biochar* com as propriedades faradáicas do NiO. Foram elaborados eletrodos modificados em forma de pastilhas na proporção 70/30 (m/m) de *biochar* e PVDF. Os perfis voltamétricos obtidos demonstraram a sua possível aplicabilidade em supercapacitores. Fazendo um comparativo por EIS, o nanocompósito apresentou uma distribuição mais homogênea de suas cargas e maior quantidade de carga armazenada. Foram desenvolvidos dois dispositivos dos eletrodos modificados contendo o nanocompósito, um simétrico e outro assimétrico. Os resultados obtidos a partir dos testes de Carga e Descarga demonstraram a aplicabilidade do material em supercapacitores tendo valores de capacitância específica, densidade de energia e de potência comparáveis com valores da literatura.

Palavras-chave: Nanocompósito. *Biochar*. Óxido de níquel. Supercapacitores.

ABSTRACT

Starting from a simple methodology of co-precipitation involving salts of nickel and biomass, it was produced a biochar / nickel oxide (NiO) nanocomposite. The bark of Acacia was used to produce the composite material using pyrolysis at 700 °C. For comparison reason, two biochar samples were produced from both biomass *in natura* and chemically modified by sodium hydroxide treatment. The characterizations of these materials showed the influence of the alkaline treatment, causing the partial removal of the hemicellulose. The nanocomposite was characterized by spectroscopic analysis and the results showed bands attributed to the formation of NiO, corroborated by X-Ray Diffraction analysis (XRD). Furthermore, due to biomass and pyrolysis treatment, the formation of calcite was observed, as seen in the XRD analysis and in the Scanning Electron Microscopy (SEM) images. The formation of the nanocomposite was confirmed through Transmission Electron Microscopy (TEM) images, which presented nanoparticles of NiO homogeneously arranged on the biochar matrix, furthermore overlapping structures of biochar sheets were also observed. A comparative electrochemical study between biochar and graphite powder electrodes using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) demonstrated that the biochar present better values of charge transfer resistance (R_{ct}) and more charges stored in the double electric layer. Initial tests by Cyclic Voltammetry (CV) demonstrated that the nanocomposite can be applied in energy storage devices due the synergism between biochar and NiO. Modified electrodes have been developed in shape of tablets in the proportion of 70/30 (w/w) containing biochar and PVDF. The voltammetric profile showed the potential applicability in supercapacitors. Comparing the different biochars by EIS, the nanocomposite presented a more homogeneous distribution of charges and higher amount of charge stored. Two devices were developed from the modified electrodes containing the nanocomposite, one symmetric and another asymmetric. Through charge and discharge tests the results showed a potential application of this nanocomposite in supercapacitors, having specific capacitance, power and energy density values comparable to the literature.

Key-words: Nanocomposite. Biochar. Nickel oxide. Supercapacitors.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 – Relação do número de trabalhos publicados por ano usando a palavra-chave “biochar composite supercapacitor”. Busca efetuada no dia 01/03/2018. Base de dados de busca: <https://www.sciencedirect.com/>.18
- FIGURA 2 – Esquema dos estudos que serão realizados neste trabalho para a formação do compósito biochar/NiO (Parte I), Caracterizações que serão realizadas nos materiais obtidos (Parte II) e possível aplicabilidade do compósito formado (Parte III).19
- FIGURA 3 - Arranjo espacial dos componentes presentes na biomassa, celulose (verde), hemicelulose (azul) e lignina (vermelho). (a) Hexoses e pentoses constituintes da hemicelulose, (b) principais unidades aromáticas presentes na lignina e (c) estrutura química da celulose. Fonte: Adaptado de Brandt e colaboradores (2013), Moon e colaboradores (2011) e Budziak e colaboradores (2004).22
- FIGURA 4 – Produção (a) de mudas (b) para cultivo da Acácia Negra. Colheita (c) das árvores de forma automatizada realizada pela empresa Tanac.S.A. Fonte: Adaptado de Mangrich e colaboradores (2014).24
- FIGURA 5 – Esquema referente à formação do *biochar* a partir da pirólise da biomassa. Legenda: MM: Massa Molecular. Fonte: Adaptado de Collard e Blin (2014).25
- FIGURA 6 – (a) Diferentes estruturas obtidas pelos *biochars* de acordo com o aumento da temperatura nas condições de pirólise desses materiais. (b) Decrescimento do rendimento na formação do *biochar* de acordo com o aumento da temperatura. Fonte: Adaptado de Keiluweit e colaboradores (2010).26
- FIGURA 7 – Possíveis funcionalizações presentes no *biochar*, na qual apresentam grupamentos ácidos sendo os grupamentos carboxil, lactona, fenol e lactol e os grupamentos básicos que são os grupamentos cromeno, cetona e pirona. Fonte: Adaptado de Montes-Morán e colaboradores (2004).27
- FIGURA 8 – Mudanças estruturais dos *biochars* quando pirolisados em diferentes temperaturas. Em (a) se tem a formação de estruturas desorganizadas e amorfas, em (b) se tem a organização dos anéis benzênicos de forma turbostrática e em (c) se

tem a formação idealizada do *biochar* formando folhas desses anéis benzênicos semelhantes a folhas de grafeno. Fonte: Adaptado de Lehmann e Joseph (2009). .28

FIGURA 9 – Imagens de MET confirmando a formação do nanocompósito $\text{Ni}^{2+}/\text{Biochar}$ (a) e íons ferro ($\text{Fe}^{2+};\text{Fe}^{3+}$)/*Biochar* (b) tendo essas nanopartículas tamanho aproximado de 29 nm (c). Fonte: Adaptado de Richardson e colaboradores (2010) e Khan e colaboradores (2015).30

FIGURA 10– Diagrama de Ragone relacionando os valores de densidade de Energia e Potência para os diferentes dispositivos armazenadores de energia. Fonte: Adaptado de Dubal e colaboradores (2015).31

FIGURA 11 - (a) Arranjo das cargas em um capacitor convencional. (b) Carregamento das cargas na dupla camada elétrica do material, típico de um supercapacitor. Adaptado de Kim e colaboradores (2015a).32

FIGURA 12 – Esquema indicando as propriedades relacionadas aos pseudocapacitores. Adaptado de Zhong e colaboradores (2015).32

FIGURA 13 - Voltamogramas cíclicos (a), (b) e (c) e curvas de carga e descarga (d) (e) e (f) de bateria de LiFePO_4 (a) e (d), supercapacitor de Co_3O_4 (b) e (e) e supercapacitor de *biochar* exfoliado (c) e (f). Adaptado de Dubal e colaboradores(2015), Yang e colaboradores (2013) e Genovese e colaboradores (2015).33

FIGURA 14 – (a) Casca esgotada *in natura* e (b) Casca esgotada após tratamento mecânico.38

FIGURA 15 – Esquema utilizado para a realização da pirólise neste trabalho.38

FIGURA 16 – (A) Pastilha produzida para a sua utilização como eletrodo de trabalho, (B) posicionamento da pastilha, (C) montagem da célula eletroquímica e (D) célula eletroquímica montada composta de três eletrodos tendo como eletrodo de trabalho (a) a pastilha de *biochar*, contra eletrodo (b) uma placa de platina e o eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$ (c).44

FIGURA 17 – Espectro FTIR da **CE** (preto), **CE-NaOH** (vermelho) e **CE-Ni(OH)₂** (azul).45

FIGURA 18 – Curvas de TG(a) e dTG (b) para a **CE** (preto), **CE-NaOH** (vermelho) e **CE-Ni(OH)₂** (azul) com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, sob atmosfera inerte de N₂.47

FIGURA 19 – Espectro FTIR do **BC-CE** (preto), **BC-NaOH** (vermelho) e **BC-NiO** (azul).50

FIGURA 20 – Difractogramas dos *biochars* **BC-CE** (Preto), **BC-NaOH** (Vermelho) e **BC-NiO** (Azul).51

Figura 21 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com ampliação de 5.000 vezes, para as amostras (A) **BC-CE**, (B) **BC-NaOH**, (C) **BC-NiO** e (D) Grafite em pó.....53

FIGURA 22 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra **BC-CE** (A), **BC-NaOH** (B), **BC-NiO** (C) e do grafite em pó (D).....56

FIGURA 23 – Espectro Raman das amostras **BC-CE** (preto), **BC-NaOH** (vermelho), **BC-NiO** (azul) e do grafite em pó (verde). Os espectros Raman foram efetuados utilizando um laser de $\lambda=533,1$ nm (a) e um laser de $\lambda=632,1$ nm (b).....57

FIGURA 24 – Voltametrias cíclicas em 1,00 mmol L⁻¹ de ferrocianeto/ferrocianato de potássio realizada em diferentes velocidades de varredura no intervalo de potencial de 0,2 a 1,0 V usando o eletrodo modificado de pasta de carbono com (a) 75% de *biochar* e 25% de grafite em pó, (b) 50% de *biochar* e 50 % de grafite em pó, (c) 25 % de *biochar* e 75% de grafite em pó e (d) 0% *biochar* e 100% de grafite em pó. ...60

FIGURA 25 – Comparativo dos diferentes eletrodos de trabalho elaborados de pasta de carbono utilizando diferentes proporções de **BC-CE** e grafite em pó com um eletrodo de trabalho de platina em solução 1,00 mmol L⁻¹ de ferricianeto/ferrocianato de potássio no intervalo de potencial de -0,2 à 1,0 V e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹61

FIGURA 26 – Voltamogramas dos eletrodos de pasta de carbono com diferentes proporções de **BC-CE** e grafite em pó em solução de 1,00 mmol L⁻¹ de ferricianeto/ferrocianato de potássio no intervalo de potencial de 0,2 à 1,0 V e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹62

FIGURA 27 – Diagrama de Nyquist para os eletrodos modificados de pasta de carbono utilizando diferentes proporções de grafite em pó e **BC-CE**. Inserido na figura se tem o CEE utilizado para o ajuste dos dados e o diagrama de Nyquist excluindo os pontos obtidos do eletrodo que continha 100 % de grafite em pó.63

FIGURA 28 – Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura da amostra BC-NiO em solução de NaOH 1,00 mol L⁻¹ no intervalo de potencial de 0,2 a 0,9 V utilizando eletrodo modificado de pasta de carbono com (a) 75% de *biochar* e 25 % de grafite em pó, (b) 50 % de *biochar* e 50% de grafite em pó e (c) 25 % de *biochar* e 75 % grafite em pó e em (d) 5% de *biochar* e 95% de grafite em pó.....66

FIGURA 29 – Voltamogramas obtidos a diferentes velocidades de varredura (10 mv s⁻¹ – 100 mv s⁻¹) em NaOH 1,00 mol L⁻¹ no intervalo de potencial de -0,3 v à 0,7 V para os eletrodos de (a) **BC-CE**, (b) **BC-NaOH** e (c) **BC-NiO**. Em (d) se tem o gráfico relacionando a capacitância específica de acordo com a velocidade de varredura utilizada.68

FIGURA 30 - CGCD em diferentes densidades de corrente (0,1 – 1,0 A g⁻¹) realizados em solução de NaOH 1,00 mol l⁻¹ dos eletrodos **BC-NiO** tendo um sistema convencional (a) contendo um contra eletrodo de platina e em um sistema simétrico (b) tendo como contra eletrodo a própria pastilha de **BC-NiO**. Em (c) se tem os resultados de capacitância específica utilizando os sistemas simétrico e convencional em diferentes densidades de corrente e em (d) é mostrado um comparativo das curvas CGCD do sistema convencional e simétrico utilizando uma densidade de corrente igual a 0,1 A g⁻¹.....70

FIGURA 31 - Diagrama de Ragone relacionando os valores calculados de energia e potência para a amostra BC-NiO no sistema simétrico e assimétrico com os valores encontrados em literatura (KIM et al., 2015b) para supercapacitores, materiais e capacitores.72

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1 – Teores médios de elementos encontrados na *Acacia mearnsii* de Wild. Fonte: Adaptado de Freddo e colaboradores (2009).....23
- TABELA 2 – Reagentes utilizados para o preparo das soluções e os seus respectivos graus de pureza.37
- TABELA 3 - Diferentes porcentagens de grafite em pó e *biochar* na elaboração dos eletrodos de pasta de carbono, na qual, 100% de massa será igual à 50,00 mg. a quantidade de óleo mineral foi fixada em 80 μ L.....42
- Tabela 4 - Diferentes porcentagens de grafite em pó e **BC-NiO** na elaboração dos eletrodos de pasta de carbono, na qual, 100% de massa será igual à 50,00 mg. A quantidade de óleo mineral foi fixada em 80 μ L.....43
- TABELA 5 – Bandas encontradas nos espectros FTIR (FIGURA 17) das biomassas com as suas respectivas atribuições e grupamentos funcionais.....46
- TABELA 6 – Perda de massa (TG) observados nas curvas de TG da Figura 18 (a) das amostras **CE**, **CE-NaOH** e **CE-Ni(OH)₂** nos intervalos de temperatura em que ocorrem os diferentes processos nas biomassas.....48
- TABELA 7– Temperatura média obtida das curvas de dTG representadas na FIGURA 18 (b) das amostras **CE**, **CE-NaOH** e **CE-Ni(OH)₂** nos intervalos de temperatura em que ocorrem os diferentes processos nas biomassas.49
- TABELA 8 – Parâmetros obtidos a partir das análises de eis dos eletrodos modificados por pasta de carbono utilizando diferentes proporções de grafite em pó e **BC-CE**.64
- TABELA 9 – Comparativo do desempenho obtido do eletrodo **BC-NiO** no sistema simétrico e assimétrico com trabalhos semelhantes da literatura.71

LISTA DE SIGLAS

- AC – Carvão ativado
- BC-CE – *Biochar* produzido a partir da biomassa *in natura*
- BC-NaOH – *Biochar* produzido utilizando tratamento com solução NaOH
- BC-NiO – Nanocompósito *biochar*/NiO
- C – Capacidade
- C_n – Capacitância Específica
- CE – Casca esgotada
- CEE – Circuito Elétrico Equivalente
- CE-NaOH – Casca esgotada com solução de NaOH
- CE-Ni(OH)₂ – Casca esgotada com hidróxido de níquel
- CNT – Nanotubo de carbono
- DRX – Difração de Raios-X
- EDLC – Capacitor eletroquímico de dupla camada
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva
- EIS – Espectroscopia de Impedância eletroquímica
- FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier
- JCPDS - *Joint Committe on Powder Diffraction Standards*
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MWCNT – Nanotubo de múltiplas paredes de carbono
- PVDF - Fluoreto de polivinilideno
- Qdl – Capacitância da dupla camada elétrica
- Qlf – Capacitância em baixas frequências
- Rct – Resistência de transferência de carga
- Rs – Resistência em série
- XPS – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1. FATORES HISTÓRICOS	20
2.2. BIOMASSA.....	21
2.3. PIRÓLISE.....	24
2.4 FORMAÇÃO DE COMPÓSITOS ENVOLVENDO BIOCHAR E ÓXIDO DE NÍQUEL.....	28
2.5 APLICAÇÕES DO COMPÓSITO BIOCHAR/NiO EM DISPOSITIVOS ARMAZENADORES DE ENERGIA.....	30
3. OBJETIVOS	36
4. MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1. REAGENTES	37
4.2. METODOLOGIA DE PIRÓLISE	37
4.3. SÍNTESE DOS BIOCHARS.....	39
4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	40
4.5. ANÁLISES ELETROQUÍMICAS	41
4.5.1 Eletrodos Modificados de Pasta de Carbono	41
4.5.2 Avaliação da eletroatividade dos biochars.....	42
4.5.3 Avaliação da eletroatividade do composto BC-NiO.....	42
4.6 TESTES VISANDO SUA APLICABILIDADE EM SUPERCAPACITORES	43
5.1 PARTE-I – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	45
5.1.1 Caracterização das biomassas.....	45
5.1.2 Caracterização dos biochars	50
5.1.1 Considerações Finais PARTE I	58
5.2 PARTE II – CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS	58
5.2.2 Considerações Parciais - PARTE II	67
5.3 PARTE III - TESTES PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM SUPERCAPACITORES	68
5.3.1 Considerações Parciais - Parte III	72
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	74
REFERÊNCIAS	76
APÊNDICES.....	85
APÊNDICE 1	86

APÊNDICE 2.....	94
APÊNDICE 3.....	95
APÊNDICE 4.....	96
ANEXO I.....	97
ANEXO II.....	98

1. INTRODUÇÃO

O conceito de química verde engloba o desenvolvimento de produtos menos impactantes ao meio ambiente através de uma nova conduta química na melhoria e no desenvolvimento desses processos. Neste contexto a produção de *biochar* a partir de rejeitos e coprodutos industriais, pode ser uma alternativa limpa, sendo esse material amplamente aplicado na prevenção ambiental, na descontaminação de solos, mares e oceanos (VAZ, 2010).

Por formar estruturas ricas em carbono, o *biochar* pode ser uma alternativa para a formação de compósitos com óxidos/hidróxidos de metais de transição, ocasionando uma melhora em seu comportamento, elevando a sua área superficial e podendo atuar como um material base na formação desses materiais. Neste contexto, será utilizado o óxido/hidróxido de níquel, material que vem sendo estudado e já está bem consolidado (VIDOTTI; TORRESI; CÓRDOBA-TORRESI, 2010), com o intuito de se formar um compósito com o *biochar*, para o desenvolvimento de materiais que possam futuramente ser utilizados em dispositivos de energia.

A formação do compósito *biochar* com óxido/hidróxido de níquel pode ocasionar a formação de nanopartículas (RICHARDSON et al., 2010), formando assim um nanocompósito. A crescente demanda na busca de materiais em escala nanométrica se dá pelas mudanças significativas ocasionadas na estrutura do nanomaterial ainda mais se combinada com outro material para a formação de um nanocompósito, através de propriedades sinérgicas utilizando as singulares do *biochar* e dos óxidos/hidróxidos de níquel (ZARBIN, 2007). Portanto, unindo as propriedades encontradas, é esperada a formação de um compósito para aplicações em dispositivos armazenadores de energia.

O contínuo aumento no uso de dispositivos eletrônicos portáteis e a grande demanda dos consumidores por esses materiais ocasiona a necessidade do desenvolvimento de materiais elétricos sustentáveis, exigindo o aparecimento de novos dispositivos armazenadores de energia. Neste contexto o desenvolvimento de supercapacitores vem atraído o interesse de pesquisadores, pelo fato desses materiais apresentarem alta densidade de potência, rápida capacidade de recarga e longa vida em ciclagem contínua (SIMON; GOGOTSI, 2008; WOLFART et al., 2016).

O desenvolvimento de compósitos envolvendo *biochar* com diferentes materiais apresenta uma crescente relevância científica na última década como avaliado através da compilação de dados utilizando a plataforma *ScienceDirect* (<https://www.sciencedirect.com/>) como ilustrado na FIGURA 1, o qual mostra o número de publicações na última década (2008-2018), utilizando como palavras-chave “*biochar composite supercapacitor*”.

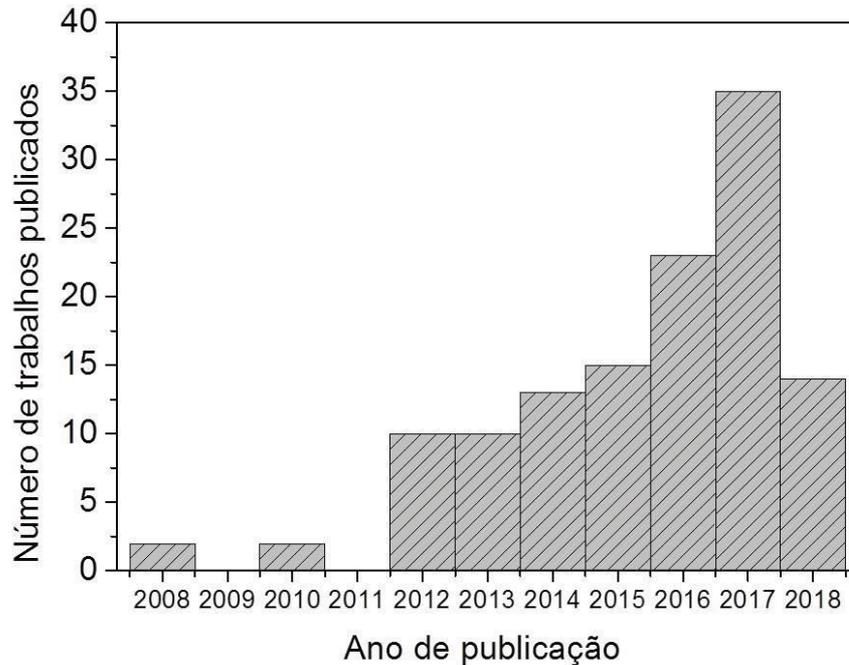


FIGURA 1 – Relação do número de trabalhos publicados por ano usando a palavra-chave “*biochar composite supercapacitor*”. Busca efetuada no dia 01/03/2018. Base de dados de busca: <https://www.sciencedirect.com/>.

Os resultados da busca demonstram o crescente aumento na produção desses materiais sendo aplicados em supercapacitores, visto que no final do primeiro trimestre de 2018 foram publicados praticamente metade dos artigos publicados no ano anterior, sendo o desenvolvimento desses materiais crescente, demonstrando a relevância deste trabalho no meio científico.

Os tópicos abordados neste trabalho estão representados no esquema da FIGURA 2. Em (I) estão apresentados o estudo relacionado a biomassa, condição de pirólise e a formação dos *biochars*. Em (II) serão analisadas as propriedades estruturais dos materiais formados através de análises espectroscópicas, térmicas, morfológicas. No mesmo tópico será analisado o desempenho eletroquímico do material tendo como comparativo o grafite em pó utilizado comercialmente. O tópico III irá abordar as possíveis aplicabilidades dos materiais em supercapacitores.

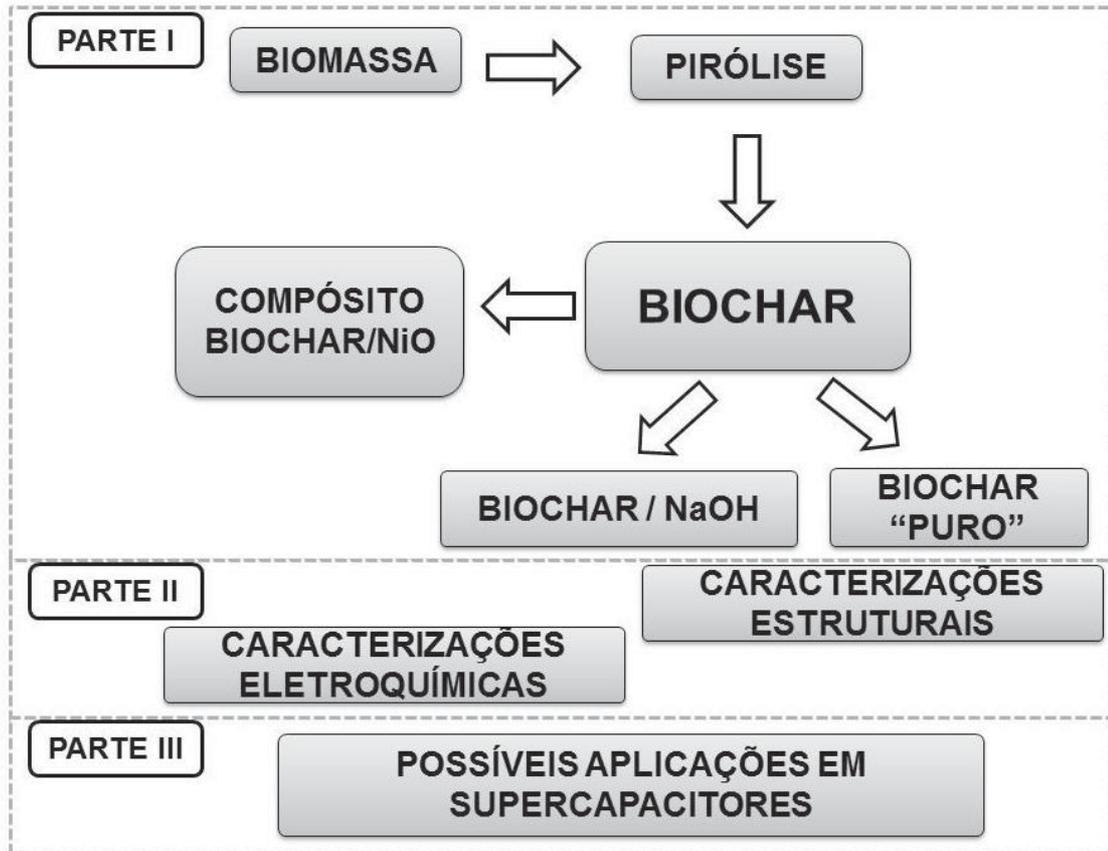


FIGURA 2 – Esquema dos estudos que serão realizados neste trabalho para a formação do compósito biochar/NiO (Parte I), Caracterizações que serão realizadas nos materiais obtidos (Parte II) e possível aplicabilidade do compósito formado (Parte III).

2. REVISÃO DE LITERATURA

Os conceitos abordados nesta revisão de literatura serão os fatores históricos envolvidos na descoberta do *biochar*, a sua metodologia de obtenção, sendo realizado um estudo caracterizando os componentes presentes nas biomassas e as condições de pirólise, a formação de compósitos envolvendo *biochar* e óxidos/hidróxidos de metais de transição, relacionando-os com os nanocompósitos e as suas possíveis aplicações em dispositivos armazenadores de energia.

2.1. FATORES HISTÓRICOS

Historicamente, o *biochar* foi descoberto pelo avanço de desbravadores no século XIX a região amazônica que analisaram seu solo, notando uma característica diferente da comum começando pela sua coloração, sendo muito mais escurecida do que os solos típicos da região, sendo esse solo escurecido nomeado como “Terra Preta de Índio” (LEHMANN; GAUNT; RONDON, 2006; REZENDE et al., 2011).

Os solos da região Amazônica são arenosos, argilosos, com pouca quantidade de nutrientes, altamente intemperizados, com baixa capacidade de troca catiônica, baixa fertilidade e conseqüentemente, com baixo potencial de produção das culturas quando as florestas são eliminadas (REZENDE et al., 2011).

Com o avanço da tecnologia, efetuaram-se análises desses solos, enfocando-se na região onde se concentra a maior quantidade dos nutrientes destinados à agricultura, em aproximadamente um metro de profundidade. Os solos denominados como “Terra Preta de Índios” apresentaram uma alta concentração de carbono, obtendo valores 2,5 vezes maiores do que se comparado com os valores encontrados nos solos adjacentes da região (GLASER et al., 2001).

Pesquisadores afirmam que a “Terra Preta de Índio” foi uma consequência das ações realizadas pelos ameríndios da região, não se sabe se propositalmente ou para fins agrícolas. Analisando o solo, observou-se a presença de artefatos cerâmicos utilizados em suas culturas e de ossadas humanas, sugerindo que essas terras pretas também serviam para cerimoniais das tribos. Acredita-se que os índios desta região enterravam seus lixos e restos de vegetais e os queimavam em quantidade limitada de ar, realizando a pirólise. Conseqüentemente, o *biochar* como

conhecemos hoje, foi formado por esses povos pré-colombianos (NEVES et al., 2004).

Outros pesquisadores acreditam que através dos conhecimentos obtidos e pelo fato do solo amazônico ser um solo ruim para o plantio, a produção de *biochar* foi um processo impensado que acabou por produzir um solo mais rico em nutrientes (NEVES et al., 2004).

Com o desenvolvimento tecnológico é possível a produção de *biochar* em escala laboratorial, sendo o processo dependente de duas variáveis, a condição de pirólise e a biomassa utilizada (REZENDE et al., 2011). Os dois processos serão enfocados nos tópicos descritos adiante neste trabalho.

2.2. BIOMASSA

Pode-se afirmar que a base da fabricação do *biochar* é a sua matéria-prima (biomassa), sendo ela derivada de resíduos orgânicos urbanos sólidos como, restos de podas de árvores, lodo de esgoto, resíduos agrícolas, resto de culturas, bagaço e palha de cana-de-açúcar, bagaço de laranja, casca de coco, resíduos das indústrias de papel e celulose, e de tanino (KHAN et al., 2015).

Na biomassa existem três componentes majoritários em sua composição, sendo eles a celulose, hemicelulose e lignina, além de conter certa quantidade de compostos minerais (KHAN et al., 2015). O arranjo espacial destes três componentes majoritários e as suas respectivas estruturas químicas estão ilustradas na FIGURA 3.

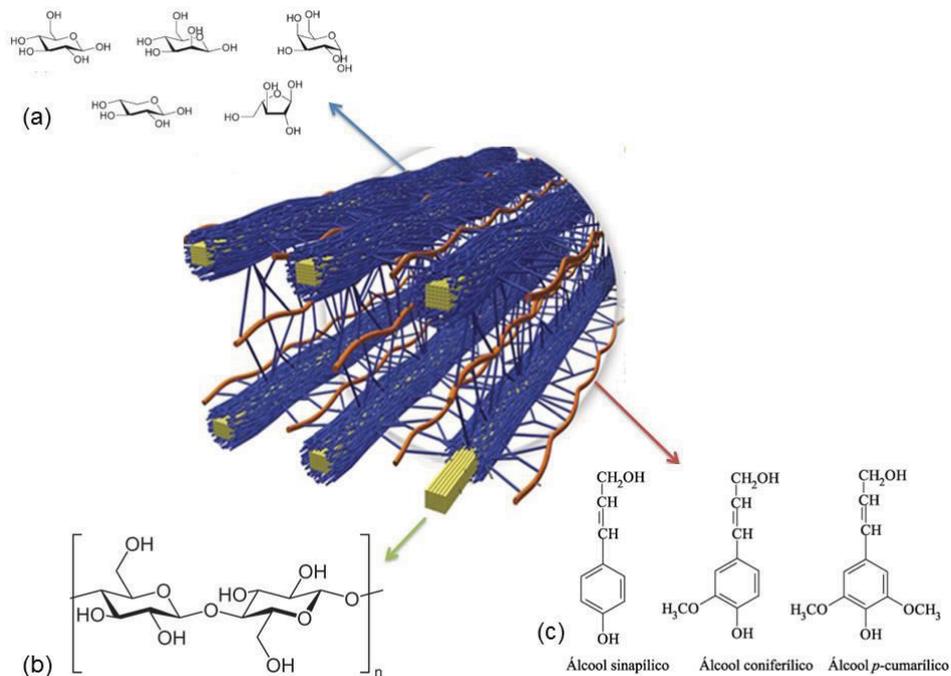


FIGURA 3 - Arranjo espacial dos componentes presentes na biomassa, celulose (verde), hemicelulose (azul) e lignina (vermelha). (a) Hexoses e pentoses constituintes da hemicelulose, (b) principais unidades aromáticas presentes na lignina e (c) estrutura química da celulose. Fonte: Adaptado de Brandt e colaboradores (2013), Moon e colaboradores (2011) e Budziak e colaboradores (2004).

A hemicelulose é um polissacarídeo que possui estrutura de pelo menos dois monossacarídeos em sua forma primária, correspondente a diferentes tipos de hexoses e pentoses, como ilustrado na FIGURA 3 (a). Essas estruturas interagem com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade à estrutura da biomassa (PEREIRA RAMOS, 2003).

A celulose é a base estrutural da parede celular das plantas, correspondente ao polissacarídeo de maior abundância na natureza. Apresenta estrutura proveniente de ligações glicosídicas do carbono β 1 \rightarrow 4 formando a celobiose, que se arranja linearmente para a formação do polímero celulose, apresentando inúmeros grupos hidroxilas em sua estrutura (MOON et al., 2011), como observado na FIGURA 3 (b).

A lignina corresponde ao material que possui como característica grupos aromáticos, podendo ser originários de três tipos de álcoois diferentes: álcool coniferílico (grupo guaiacila), álcool sinápico (grupo siringila) e álcool *p*-cumarílico (grupo *p*-hidroxifenila), apresentando como radicais álcoois primários (BUDZIAK; MAIA; MANGRICH, 2004; PEREIRA RAMOS, 2003) como representado nas estruturas da FIGURA 3 (c). A lignina é responsável pela resistência mecânica dos

vegetais e na proteção dos tecidos contra o ataque de microorganismos (SJÖSTROM, 1992).

Neste trabalho, a biomassa utilizada foi obtida originalmente da *Acacia mearnsii de Wild*, comumente chamada de Acácia Negra, sendo uma planta nativa oriunda da Austrália, onde seu plantio também é realizado na América do Sul, principalmente no estado do Rio Grande do Sul (RIEGEL et al., 2008).

Como descrito anteriormente, as biomassas são constituídas pelos seus componentes majoritários, entretanto nessas estruturas há a evidência da presença de diferentes componentes minerais. No caso da Acácia Negra, Freddo e colaboradores (2009) quantificaram os componentes na Acácia Negra e os resultados obtidos pelos autores, em partes por milhão (ppm), estão descritos na TABELA 1.

TABELA 1 – Teores médios de elementos encontrados na *Acacia mearnsii de Wild*. Fonte: Adaptado de Freddo e colaboradores (2009).

Elementos	Quantidade (ppm)
Potássio	860
Cálcio	849
Magnésio	261
Sódio	361
Alumínio	70
Manganês	8,9
Silício	7,2
Ferro	2,27
Cobre	1,31
Níquel	0,06

A partir da casca da Acácia Negra se tem a produção de Taninos, material que é utilizado como coagulante/floculante no tratamento de efluentes, a sua produção ocasiona a formação de um subproduto, a casca esgotada, sendo a mesma, reaproveitada na compostagem agrícola (MANGRICH et al., 2014). Uma das empresas que realiza esse processo é a Tanac.S.A, localizada na cidade de Montenegro no Rio Grande do Sul, tendo o seu plantio e colheita todo automatizado, como visto na FIGURA 4.



FIGURA 4 – Produção (a) de mudas (b) para cultivo da Acácia Negra. Colheita (c) das árvores de forma automatizada realizada pela empresa Tanac.S.A. Fonte: Adaptado de Mangrich e colaboradores (2014).

A casca esgotada da Acácia Negra foi a biomassa escolhida para a produção dos *biochars* neste trabalho, devido ao apelo ambiental ocasionado por essa biomassa ser um subproduto industrial e ainda pela disponibilidade desse material, amplamente utilizado na região Sul do país (MANGRICH et al., 2014).

2.3. PIRÓLISE

Para a obtenção do *biochar* é necessário que ocorra o aquecimento da biomassa utilizando uma quantidade mínima de oxigênio, no processo termoquímico denominado pirólise.

Existem diferentes metodologias de pirólise na produção de *biochar*, podendo ser classificadas como rápida, moderada e lenta (DOUMER et al., 2015). Dependendo da condição utilizada é possível ter estruturas que apresentam inúmeros grupamentos funcionais ou estruturas que se assemelham com a estrutura grafítica.

Collard e Blind (2014) descreveram as diferentes reações que ocorrem na biomassa durante a pirólise, classificando-as em reações primárias e secundárias. As reações primárias podem ser divididas em três mecanismos diferentes, sendo as reações que favorecem a formação do *biochar*, despolimerização e fragmentação. As reações secundárias são classificadas como sendo de recombinação e *cracking*.

Abordando neste primeiro momento os mecanismos primários que ocorrem na biomassa, as reações que geram a formação do *biochar* acontecem através de rearranjos intramoleculares e intermoleculares a partir dos componentes presentes na biomassa, formando uma estrutura aromática policíclica, resultando em um alto grau de reticulação e uma alta estabilidade térmica do resíduo (COLLARD; BLIN, 2014). O esquema apresentado na FIGURA 5 explica sucintamente esse mecanismo.



FIGURA 5 – Esquema referente à formação do *biochar* a partir da pirólise da biomassa. Legenda: MM: Massa Molecular. Fonte: Adaptado de Collard e Blin (2014).

Simultaneamente à reação esquematizada na FIGURA 5 se tem as reações de despolimerização e fragmentação. A despolimerização é caracterizada pela quebra das ligações presentes nos monômeros dos diferentes biopolímeros presentes na biomassa, sendo esses componentes condensados em temperatura ambiente, influenciando a formação do bio-óleo. Já as reações de fragmentação ocorrem em temperaturas mais altas do que as reações de despolimerização e caracterizam a formação do biogás através da quebra das ligações covalentes presentes na estrutura dos monômeros da celulose, hemicelulose e lignina, formando compostos de cadeia pequena (COLLARD; BLIN, 2014).

A partir das reações primárias são gerados compostos voláteis no decorrer do processo de pirólise, sendo que, nesses compostos ocorrem as reações denominadas secundárias. Essas reações podem acontecer via *cracking* através da quebra das ligações químicas resultando na formação de compostos que apresentam baixa massa molecular ou por recombinações, no qual consiste na combinação dos compostos voláteis gerando compostos de alta massa molecular (COLLARD; BLIN, 2014).

No trabalho de Keiluweit e colaboradores (2010) os autores avaliaram as mudanças ocorridas na pirólise de biomassas caracterizando esses materiais de acordo com o aumento da temperatura. Os autores indicaram cinco mudanças estruturais ocorridas quando submetidos a diferentes temperaturas de pirólise, como descrito na FIGURA 6.

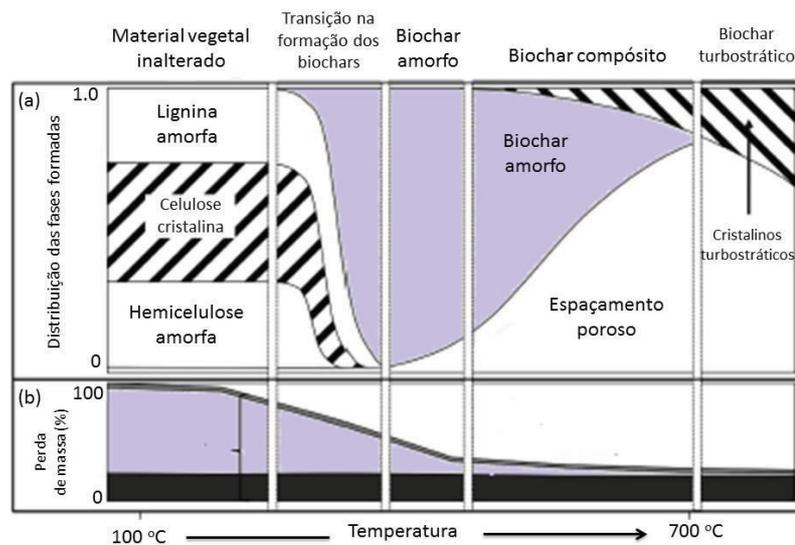


FIGURA 6 – (a) Diferentes estruturas obtidas pelos *biochars* de acordo com o aumento da temperatura nas condições de pirólise desses materiais. (b) Decrescimento do rendimento na formação do *biochar* de acordo com o aumento da temperatura. Fonte: Adaptado de Keiluweit e colaboradores (2010).

O primeiro processo descrito por Keiluweit e colaboradores (2010) é regido por reações de desidratação dos componentes majoritários presentes na biomassa, mantendo a característica dessas estruturas, gerando estruturas amorfas. Especificamente, entre 150 °C e 300 °C a celulose forma intermediários anidridos, gerados pela despolimerização parcial da celulose após as reações de desidratação (COLLARD; BLIN, 2014; KEILUWEIT et al., 2010).

O segundo processo será a transição para a formação dos *biochars* e ocorre a liberação de compostos voláteis, sendo eles, cetonas, aldeídos ou carboxilas através de reações de desidratação e despolimerização da lignina e da celulose. Além disso, há a formação de compostos cíclicos como anidridos, furanos e piranos. Ademais, ocorre a formação de compostos fenólicos através de reações secundárias dos intermediários derivados da celulose (KEILUWEIT et al., 2010).

O terceiro processo será a formação de um *biochar* amorfo, essa fase é caracterizada pela formação de cadeias pequenas, aromáticas, alifáticas e altamente resistentes ao calor empregado. Nessa região de pirólise, será possível encontrar intermediários como pironas e furanos, além de pequenas cadeias poliaromáticas. Os componentes alifáticos estão “fixados” predominantemente nas matrizes dos anéis aromáticos, sendo resistentes as degradações. Ainda, pelo fato da celulose cristalina estar praticamente toda despolimerizada e pela presença de outros componentes descritos anteriormente, foi sugerido a formação de um *biochar* amorfo e desordenado nessa região (KEILUWEIT et al., 2010).

Com o aumento da temperatura há o crescimento das cadeias aromáticas ocasionando a formação de inúmeros grupamentos funcionais, que podem ser ácidos e básicos (COLLARD; BLIN, 2014; KHAN et al., 2015; MONTES-MORÁN et al., 2004), como ilustrado na FIGURA 7.

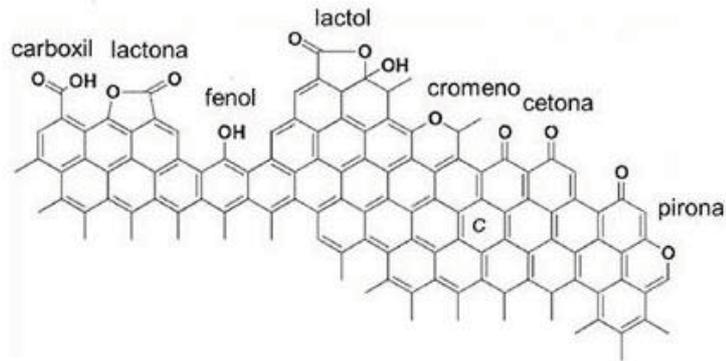


FIGURA 7 – Possíveis funcionalizações presentes no *biochar*, na qual apresentam grupamentos ácidos sendo os grupamentos carboxil, lactona, fenol e lactol e os grupamentos básicos que são os grupamentos cromeno, cetona e pirona. Fonte: Adaptado de Montes-Morán e colaboradores (2004).

Depois da formação de grupamentos funcionais em temperaturas mais elevadas, haverá a quebra das ligações entre esses grupamentos funcionais com os anéis benzênicos, ocasionando em um decréscimo acentuado do rendimento referente a formação dos *biochars* (DOUMER et al., 2015), entretanto, esse aumento de temperatura gera a diminuição das estruturas amorfas tendo os anéis benzênicos remanescentes se organizado de forma semelhante a folhas de grafeno (GENOVESE et al., 2015; KEILUWEIT et al., 2010; LEHMANN; JOSEPH, 2009), porém, as estruturas formadas não são orientadas uma em relação à outra, produzindo estruturas denominadas turbostráticas.

Partindo apenas da pirólise, a única maneira em se diminuir os defeitos ocasionados pela formação das estruturas turbostráticas seria através da utilização de condições extremas de pirólise, como exemplificado por Lehman e Joseph (2009) na FIGURA 8.

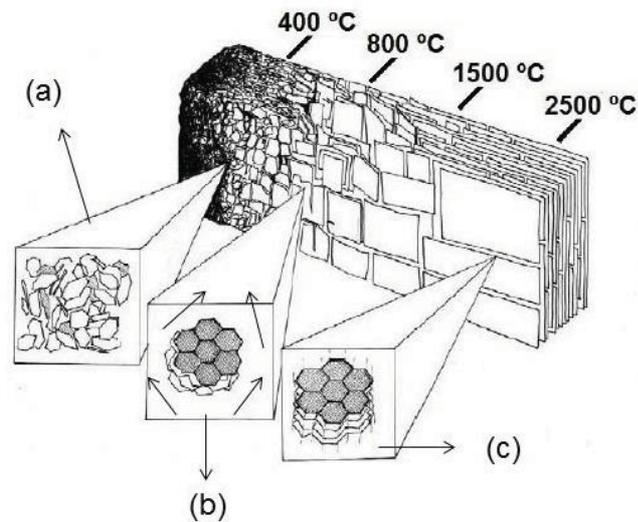


FIGURA 8 – Mudanças estruturais dos *biochars* quando pirolisados em diferentes temperaturas. Em (a) se tem a formação de estruturas desorganizadas e amorfas, em (b) se tem a organização dos anéis benzênicos de forma turbostrática e em (c) se tem a formação idealizada do *biochar* formando folhas desses anéis benzênicos semelhantes a folhas de grafeno. Fonte: Adaptado de Lehmann e Joseph (2009).

As condições de pirólise extremas em 2500 °C não foram viáveis neste trabalho, por esse motivo, enfocou-se na utilização de condições de pirólises que possam gerar a formação de estruturas que se assemelham ao carbono grafítico, a partir dos 600 °C, apresentando prioritariamente carbono sp^2 e uma condutividade satisfatória para as futuras aplicações desse material.

2.4 FORMAÇÃO DE COMPÓSITOS ENVOLVENDO *BIOCHAR* E ÓXIDO DE NÍQUEL

Materiais carbonáceos vêm sendo aplicados em dispositivos armazenadores de energia através da formação de compósitos com óxidos de metais de transição. A formação dos compósitos pode ser uma forma otimizada de produzir materiais que apresentem elevado desempenho para possíveis aplicações em dispositivos armazenadores de energia, através do sinergismo de suas propriedades, combinando a elevada área superficial do *biochar* (KEILUWEIT et al., 2010) com a eletroatividade dos óxidos/hidróxidos de metais de transição (KIM et al., 2015a).

Ainda, de acordo com Wu e colaboradores (2012), o fato dos materiais carbonáceos apresentarem inúmeras variáveis em sua estruturação, a formação de compósitos com óxidos/hidróxidos metálicos ocasionam um aumento na estabilidade desses materiais, acarretando na preservação da capacidade/capacitância e tendo

ainda um incremento nesses valores, como consequência, esses materiais apresentam valores de energia e potência mais elevados.

Como descrito em literatura (HU et al., 2006; KIM et al., 2015b), o material mais utilizado encontrado para possíveis aplicações em dispositivos armazenadores de energia é o óxido de rutênio (RuO_2), entretanto, esse material possui um custo elevado. Por isso novos óxidos/hidróxidos vêm sendo estudados, dentre esses se destacam os óxidos/hidróxidos de cobalto, ferro, vanádio, manganês e níquel (SIMON; GOGOTSI, 2008; WANG; ZHANG; ZHANG, 2012) além de polímeros condutores como a polianilina, polipirrol e derivados de politiofeno (BEGUIN; FRACKOWIACK, 2013; SIMON; GOGOTSI, 2008).

Neste contexto, o óxido/hidróxido de níquel foi o material utilizado para a formação do compósito com o *biochar* neste trabalho, pelo fato de seu excelente comportamento eletroquímico (VIDOTTI; TORRESI; CÓRDOBA-TORRESI, 2010) apresentado pelo par redox $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$, sendo de bastante interesse para aplicações em dispositivos de energia, tendo boa capacidade, alta energia específica e boa estabilidade (JIANG et al., 2011; NEIVA et al., 2016; NULI; ZHAO; QIN, 2003; WANG; LI; CHENG, 2008).

No trabalho de Richardson e colaboradores (2010) os autores conseguiram formar um nanocompósito de *biochar* e íons níquel utilizando uma metodologia simples de síntese em sua biomassa, adicionando uma solução de nitrato de níquel e precipitando-a através da adição de uma solução alcalina, deixando o pH do meio próximo a 7. A FIGURA 9 (a) apresenta imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) obtida pelos autores.

No trabalho de Khan e colaboradores (2015) os autores formaram um nanocompósito de *biochar* e íons ferro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) utilizando uma metodologia similar a realizada por Richardson e colaboradores (2010) tendo como precursor a mesma biomassa utilizada neste trabalho, como visto nas imagens de MET obtida pelos autores apresentada na FIGURA 9 (b) e na FIGURA 9 (c).

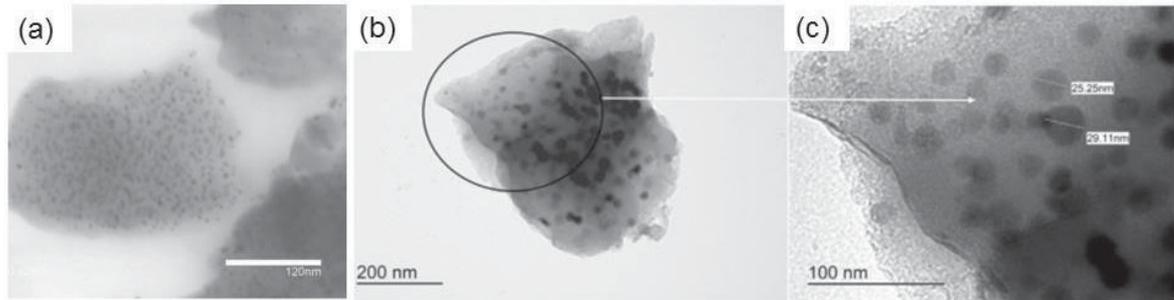


FIGURA 9 – Imagens de MET confirmando a formação do nanocompósito $\text{Ni}^{2+}/\text{Biochar}$ (a) e íons ferro ($\text{Fe}^{2+}; \text{Fe}^{3+}$)/*Biochar* (b) tendo essas nanopartículas tamanho aproximado de 29 nm (c). Fonte: Adaptado de Richardson e colaboradores (2010) e Khan e colaboradores (2015).

Um dos grandes problemas na utilização de óxidos/hidróxidos em dispositivos armazenadores de energia está relacionada com a sua estabilidade e a limitação dos processos difusionais, o que pode ser resolvido pela formação das nanopartículas, pois a diminuição de tamanho proporciona um acesso mais facilitado aos sítios ativos do material se comparado com a escala macrométrica, ou seja, nos processos redox, as espécies envolvidas necessitam de um menor caminho de percolação para acessar os sítios ativos dos materiais (NEIVA et al., 2016; VIDOTTI; TORRESI; CÓRDOBA-TORRESI, 2010).

A revisão apresentada mostra a potencial aplicação de nanocompósitos de *biochar*/NiO em dispositivos armazenadores de energia. Por isso, a síntese para formação desse novo material foi baseada nos trabalhos realizados por Richardson e colaboradores (2010) o qual os autores conseguiram a formação de um nanocompósito envolvendo *biochar* e íons Ni^{2+} e também foi baseada na metodologia realizada por Khan e colaboradores (2015), que produziram um nanocompósito de íons ferro ($\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) utilizando como biomassa a mesma utilizada neste trabalho. A condição de pirólise escolhida para a produção dos materiais foi de 700 °C tendo como objetivo a formação de um material que apresente boa condutividade e elevada área superficial para possíveis aplicações em dispositivos armazenadores de energia.

2.5 APLICAÇÕES DO COMPÓSITO *BIOCHAR*/NiO EM DISPOSITIVOS ARMazenadores DE ENERGIA

Em dispositivos armazenadores de energia o material consegue armazenar e distribuir as cargas dependendo de sua característica, sendo a capacidade de armazenamento dessas cargas o conceito de energia e o fluxo em que essas cargas

são liberadas o conceito de potência, uma visão geral que relaciona valores obtidos de energia e potência com a devida aplicabilidade do material pode ser vista na FIGURA 10 no diagrama de Ragone (DUBAL et al., 2015).

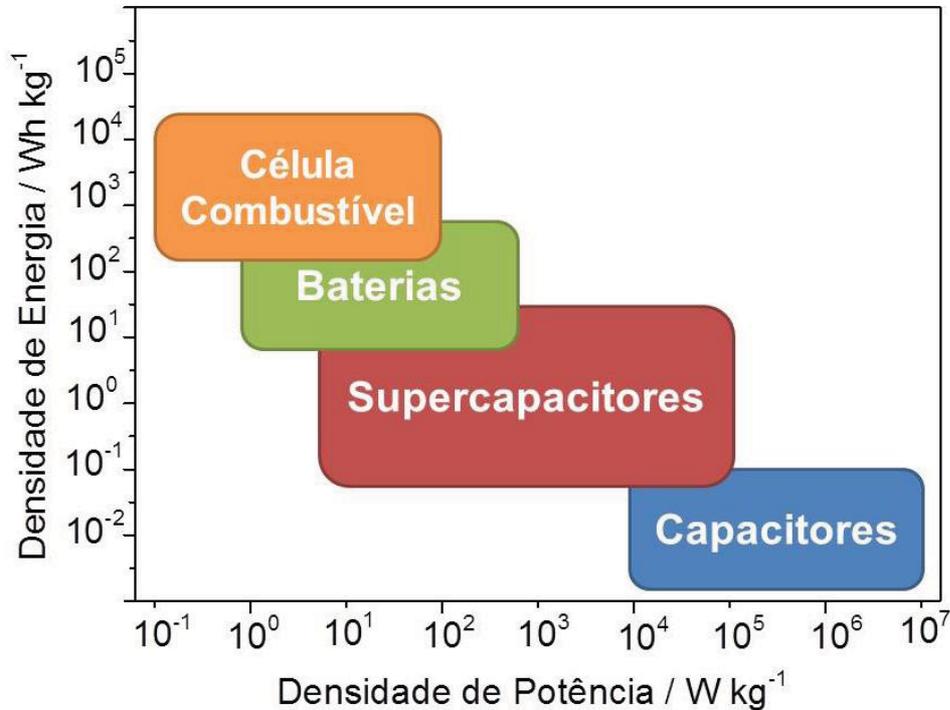


FIGURA 10– Diagrama de Ragone relacionando os valores de densidade de Energia e Potência para os diferentes dispositivos armazenadores de energia. Fonte: Adaptado de Dubal e colaboradores (2015).

Nota-se, a partir do Diagrama de Ragone que a aplicabilidade do sistema estará diretamente relacionada com a sua capacidade de armazenar energia e como o fluxo dessa energia é liberada. Esses fatores estão diretamente relacionados em como ocorre às reações na interface eletrodo/solução. Nas baterias esse processo é apenas dependente das reações redox que acontecem no sistema (AURBACH, 2000).

Os capacitores convencionais são formados a partir de duas placas paralelas a certa distância e que apresentam cargas distintas, ocasionando o acúmulo de cargas nessas placas, como visto na FIGURA 11 (a). Esses materiais têm como característica grande valores de potência, entretanto o seu armazenamento de carga é limitado (KIM et al., 2015a).

Os supercapacitores são dispositivos que intercalam as propriedades das baterias e dos capacitores, apresentando uma alta densidade de energia e potência. Nos supercapacitores a carga pode ser armazenada na dupla camada elétrica, entre a superfície do eletrodo e a solução eletrolítica como demonstrado na FIGURA 11

(b), sendo utilizados materiais que apresentem alta área superficial, porosidade e rugosidade (KIM et al., 2015a).

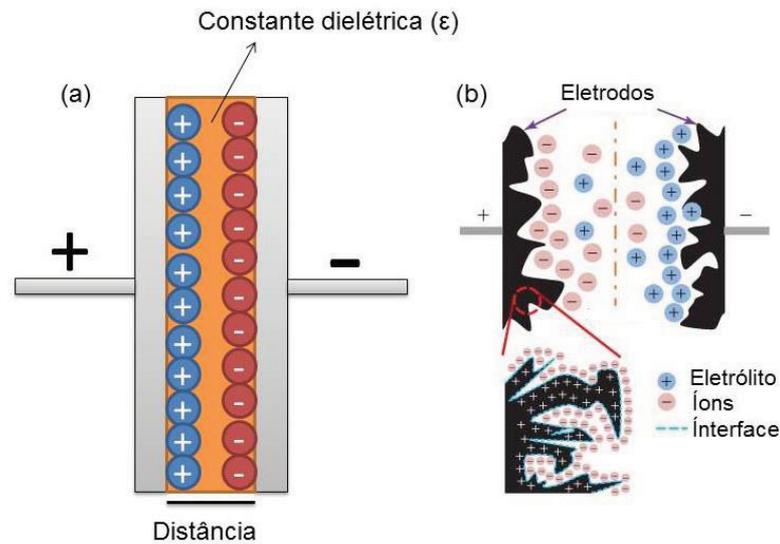


FIGURA 11 - (a) Arranjo das cargas em um capacitor convencional. (b) Carregamento das cargas na dupla camada elétrica do material, típico de um supercapacitor. Adaptado de Kim e colaboradores (2015a)

Os supercapacitores podem ser classificados em duas categorias: Capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica, nomeado como EDLC (do inglês *Electric Double-Layer Capacitor*) e pseudocapacitores. O acúmulo de carga nos EDLC ocorre exatamente como descrito na FIGURA 11 (a). Nos pseudocapacitores o acúmulo de carga ocorre a partir de contribuições capacitivas decorrentes das propriedades específicas que os materiais utilizados apresentam (área superficial, porosidade e rugosidade) e também por reações faradáticas em seu sistema como ilustrado na FIGURA 12.

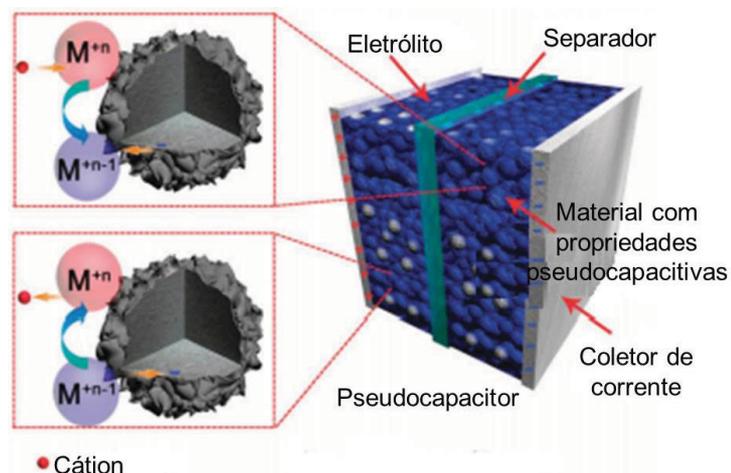


FIGURA 12 – Esquema indicando as propriedades relacionadas aos pseudocapacitores. Adaptado de Zhong e colaboradores (2015).

O *biochar* já foi estudado no desenvolvimento de supercapacitores como visto nos trabalhos de Genovese e colaboradores (2015) os quais produziram um *biochar* exfoliado obtendo valores de capacitância igual a 221 F g^{-1} , já Wang e colaboradores (2017) elaboraram um compósito de *biochar* e íons níquel obtendo um valor de capacitância igual a 123 F g^{-1} e Qiu e colaboradores (2018) produziram um *biochar* ativado em solução de KOH tendo valores de capacitância iguais a 227 F g^{-1} . O *biochar* também vem sendo utilizado para a formação de compósitos com polímeros condutores (GENOVESE; LIAN, 2017), óxido de manganês (MnO_2) (WAN; JIAO; LI, 2016) ou com nanopartículas de prata (KOUCHACHVILI; ENTCHEV, 2017) tendo valores de capacitância específica de 361 F g^{-1} , 101 F g^{-1} e 494 F g^{-1} , respectivamente.

Dependendo da característica do material é possível se ter diferentes aplicabilidades em dispositivos armazenadores de energia, podendo ser aplicáveis como supercapacitores ou como baterias, para isso se tem a necessidade da caracterização eletroquímica dos diferentes materiais de estudo através de Voltametrias Cíclicas (VC) e por Curvas Galvanostáticas de Carga e Descarga (CGCD) pelo fato de que os cálculos relacionados a baterias e supercapacitores apresentarem diferenças entre si.

A diferença experimental de VC e CGCD obtida de diferentes materiais para as aplicações em dispositivos armazenadores de energia pode ser vista na FIGURA 13:

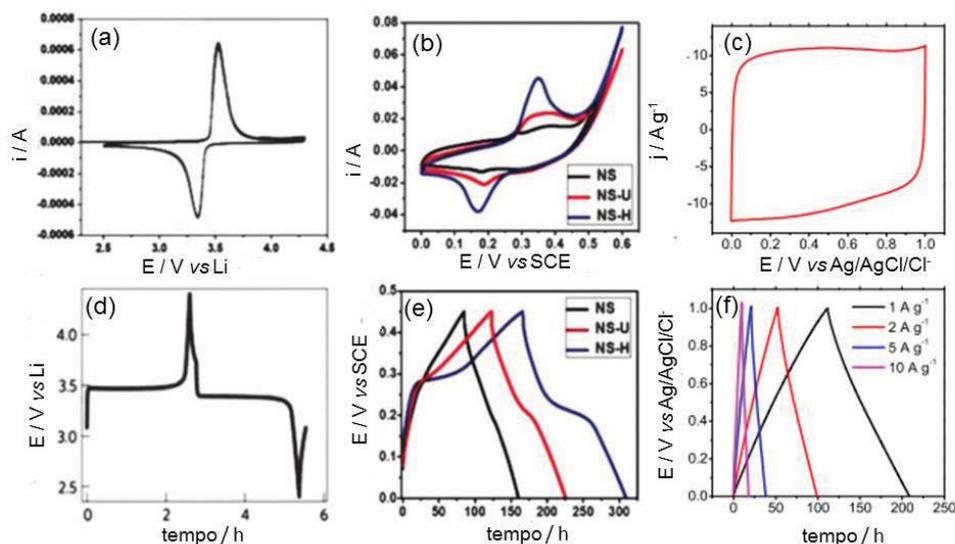


FIGURA 13 - Voltamogramas cíclicos (a), (b) e (c) e curvas de carga e descarga (d) (e) e (f) de bateria de LiFePO_4 (a) e (d), supercapacitor de Co_3O_4 (b) e (e) e supercapacitor de *biochar* exfoliado (c) e (f). Adaptado de Dubal e colaboradores (2015), Yang e colaboradores (2013) e Genovese e colaboradores (2015).

O perfil típico de bateria representado na FIGURA 13 (a) e (d) é observado apenas a presença de processos redox no sistema, no qual o potencial só se altera após a completa oxidação ou redução do material. Já os supercapacitores podem apresentar os diferentes perfis como visto na FIGURA 13 (b), (c), (e) e (f) em que é perceptível um perfil capacitivo decorrente ao acúmulo de carga na dupla camada elétrica e ainda podendo apresentar os processos redox em conjunto a esse acúmulo de carga, como visto nas FIGURAS 13 (b) e (e).

É de grande importância a realização das caracterizações eletroquímicas dos materiais por VC e por CGCD para observar os perfis obtidos e relacionar com as corretas aplicações, uma vez que os cálculos relacionados a baterias e supercapacitores apresentam discrepâncias como será discutido a seguir.

Nas baterias, o que é calculado é o termo Capacidade, C , em mA h g^{-1} , sendo a quantidade de carga armazenada nesses materiais. A capacidade relaciona diretamente a corrente aplicada (i) com o tempo de descarga (t) obtido nas análises de CGCD, sendo esse resultado dividido pela massa ou pela área do material ativo (m), como visto na EQUAÇÃO 1 (NEIVA et al., 2016).

$$C = \frac{i t}{m} \quad \text{EQUAÇÃO 1}$$

No caso dos supercapacitores, o termo utilizado para determinar a quantidade de carga armazenada será a Capacitância Específica C_n em F g^{-1} ou F cm^2 podendo ser normalizado pela massa ou área do material utilizado. A partir das voltametrias é possível a obtenção da Capacitância Específica como visto na EQUAÇÃO 2 (KIM et al., 2015a).

$$C_n = \frac{1}{2N\nu(V_c - V_a)} \int_{V_a}^{V_c} i(V) dV \quad \text{EQUAÇÃO 2}$$

Em que N é um fator de normalização, podendo ser a massa ou a área do eletrodo, ν é a velocidade de varredura utilizada, (V_c e V_a) é o intervalo de potencial em que o experimento foi realizado e i a corrente obtida (KIM et al., 2015a).

A partir das curvas galvanostáticas de carga e descarga é possível também se calcular a Capacitância específica a partir da EQUAÇÃO 3 (KIM et al., 2015a):

$$C_n = \frac{i \times t}{N \times \Delta V} \quad \text{EQUAÇÃO 3}$$

Em que i é a corrente aplicada, t o tempo de descarga, N o fator de normalização discutido anteriormente na caracterização por voltametria cíclica e ΔV o intervalo de potencial da curva de descarga (KIM et al., 2015a).

A partir dos parâmetros obtidos de capacidade ou de capacitância é possível se calcular a densidade de energia e potência, valores importantes para se ter um comparativo com o gráfico de Ragone (FIGURA 10) para possíveis aplicações comerciais. A EQUAÇÃO 4 é referente ao cálculo de densidade de energia, a EQUAÇÃO 5 (a) é relacionada ao cálculo de densidade de potência utilizando como auxílio dados referentes as medidas de EIS desses materiais e a EQUAÇÃO 5 (b) apresenta outra equação em que se é possível se calcular a densidade de potencia:

$$E = \frac{1}{2} C_n (\Delta V)^2 \quad \text{EQUAÇÃO 4}$$

$$P = \frac{(\Delta V)^2}{4NR_s} \quad \text{EQUAÇÃO 5 (a)}$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad \text{EQUAÇÃO 5 (b)}$$

No qual o valor de C_n será a capacitância específica calculada anteriormente pela EQUAÇÃO 1 ou pela EQUAÇÃO 2, ΔV o intervalo de potencial investigado, N o parâmetro de normalização e R_s a resistência em série do sistema (KIM et al., 2015a).

Existe uma discussão em torno da aplicabilidade de óxidos/hidróxidos de níquel em supercapacitores, como visto no trabalho intitulado “*To be or not to be a pseudocapacitive*” de Brousse e colaboradores (2015) os autores afirmam que devido aos processos redox dos hidróxidos/óxidos de níquel em meio alcalino esses materiais deveriam ser aplicados somente em baterias, ainda os mesmos autores afirmam que é errôneo atribuir o termo supercapacitor à NiO/Ni(OH)_2 pois o armazenamento de carga desses materiais é dependente do potencial. Apesar dos

óxidos/hidróxidos de níquel apresentarem um perfil típico para a sua aplicabilidade em materiais (VIDOTTI; TORRESI; CÓRDOBA-TORRESI, 2010) como mostrado no trabalho de Neiva e colaboradores (2016), no qual um nanocompósito envolvendo óxido de grafeno/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foi utilizado em baterias secundárias, recentemente foi publicado um artigo em que os autores formaram um compósito de *biochar* e íons Ni^{2+} sendo efetuado todos os testes de aplicabilidade desse material em supercapacitores (WANG et al., 2017), devido ao fato do comportamento eletroquímico do material não apresentar as limitações cinéticas presentes nas baterias.

É digno de nota, que alguns materiais podem apresentar pseudocapacitância intrínseca ou extrínseca, isto é, o primeiro é característico de materiais que em qualquer escala apresentam comportamento típico de pseudocapacitores, com processos redox ocorrendo rapidamente na interface eletrodo/solução. E o segundo é característico de materiais que apresentam propriedades pseudocapacitivas apenas em escala nanométrica, nestes o comportamento pseudocapacitivo é decorrente do arranjo/formação do material e do eletrodo e não uma propriedade intrínseca do material. Como exemplo de material com pseudocapacitância extrínseca temos o LiCoO_2 , comumente utilizado como eletrodo positivo em baterias de íon lítio e que não apresenta pseudocapacitância, entretanto, quando sintetizado em tamanhos aproximados de 6 nm, é evidenciado apenas as propriedades pseudocapacitivas (BROUSSE et al., 2017; FISHER et al., 2013; OKUBO et al., 2007; SIMON; GOGOTSI; DUNN, 2014).

Embora exista uma grande discussão acerca da utilização do óxido/hidróxido de níquel como pseudocapacitores, sendo aceita por renomados pesquisadores e rejeitada por outros (DUBAL; GÓMEZ-ROMERO; KOROTCENKOV, 2017) o ideal é fazer uma rigorosa análise do comportamento eletroquímico desses materiais e assim avaliar qual o tipo de dispositivo em que pode ser aplicado.

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um material partindo da síntese do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na casca esgotada da Acácia Negra a fim de se obter o compósito *biochar*/ NiO , caracterizando esse material através de análises térmicas, espectroscópicas, morfológicas e eletroquímicas, esperando-se a formação de um

nanocompósito. A formação deste material visa à produção de eletrodos que possam ser utilizados em possíveis aplicações em dispositivos armazenadores de energia.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. REAGENTES

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho estão descritos na TABELA 2. Todas as diluições necessárias foram preparadas utilizando água Milli – Q (Milipore) preparadas com resistividade maior do que $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$.

TABELA 2 – Reagentes utilizados para o preparo das soluções e os seus respectivos graus de pureza.

Reagente	Marca	Pureza (%)
Ácido Clorídrico P.A – A.C.S	Synth	36,5 – 38,0
Brometo de Potássio	Synth	99,0
Cloreto de Níquel Hexahidratado P.A	Merck	98
Cloreto de Potássio P.A	Sigma – Aldrich	99
Hidróxido de Sódio	Sigma – Aldrich	98
Ferricianeto de Potássio P.A – A.C.S	Synth	99
Ferrocianeto de Potássio P.A – A.C.S	Synth	98,5 – 102,0

4.2. METODOLOGIA DE PIRÓLISE

Neste trabalho foi utilizada a casca esgotada da Acácia Negra como biomassa precursora para produção dos *biochars*. Por ser um subproduto da produção de Taninos, a casca esgotada teve que passar por um tratamento mecânico através de um moinho de facas. O material obtido passou por uma peneira da marca Bertel Indústria Metalúrgica Ltda. com granulometria de 80 mesh com o objetivo de se obter maior homogeneidade entre o material obtido, resultando em partículas de $180 \mu\text{m}$. A FIGURA 14 (a) representa a imagem da casca esgotada *in natura* e a FIGURA 14 (b) representa a imagem da casca esgotada após o tratamento mecânico.

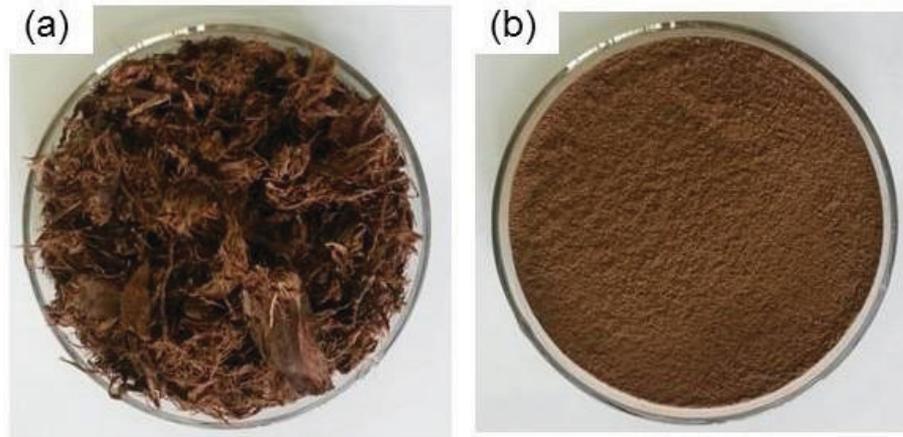


FIGURA 14 – (a) Casca esgotada *in natura* e (b) Casca esgotada após tratamento mecânico.

A pirólise foi realizada adicionando os materiais em um recipiente de cerâmica devidamente vedado durante 2 horas a 700°C utilizando uma taxa de aquecimento constante de 5°C min⁻¹ sob atmosfera de N₂, utilizando uma Mufla para a realização da pirólise, como esquematizado na FIGURA 15:

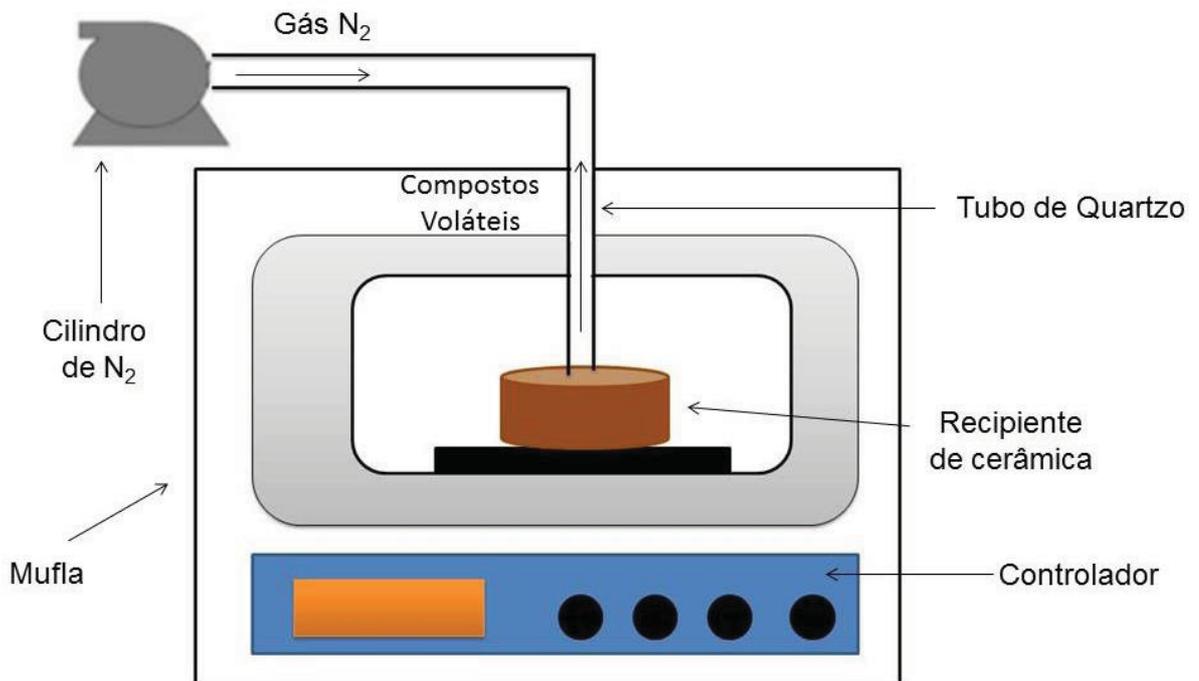


FIGURA 15 – Esquema utilizado para a realização da pirólise neste trabalho.

A partir do esquema montado como demonstrado na FIGURA 15 é possível se ter um controle preciso da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de pirólise utilizando o controlador. O tubo de quartzo é encaixado no recipiente de cerâmica que apresenta uma abertura de aproximadamente 3 cm de diâmetro e encaixado em uma mangueira ligada ao cilindro de nitrogênio, sendo o gás colocado diretamente

no recipiente da amostra durante aproximadamente 10 minutos, com o objetivo de minimizar a quantidade de oxigênio presente no sistema. Feito isso, retira-se a mangueira e o tubo de quartzo continua presente no processo, para que ocorra a liberação dos componentes voláteis resultantes da pirólise desses materiais.

4.3. SÍNTESE DOS *BIOCHARS*

Neste trabalho três *biochars* foram obtidos a partir da casca esgotada da Acácia Negra, sendo dois materiais utilizados como comparativo e o compósito envolvendo *biochar* e NiO. Neste trabalho, o compósito foi denominado como **BC-NiO** e o restante dos *biochars* foram nomeados como **BC-CE** e **BC-NaOH**.

A metodologia de produção do compósito foi realizada adicionando-se 250,00 mL de solução de cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em aproximadamente 25,000 g de biomassa. Em seguida, foi adicionado lentamente aproximadamente 50,00 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) $5,00 \text{ mol L}^{-1}$ deixando o pH do meio alcalino próximo a 10, sob agitação constante para a formação de um precipitado envolvendo a biomassa e o hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). O controle do pH foi efetuado utilizando papel indicador universal. O precipitado formado foi filtrado a vácuo e lavado abundantemente com aproximadamente 2,00 L de água milli-Q até que o seu pH ficasse neutro, para a remoção dos íons em excesso derivados da adição da solução de NaOH. Efetuado todos esses processo, o material foi então pirolisado.

A mesma metodologia foi utilizada para a produção da amostra **BC-NaOH**, entretanto, foi adicionado 250,00 mL de água milli-Q à biomassa, ao invés da adição da solução de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A biomassa também foi pirolisada após o tratamento mecânico (moinho de facas) sem nenhum tratamento químico envolvendo esse material, obtendo-se a amostra **BC-CE**.

Antes de serem pirolisadas e após o processo de modificação química das biomassas precursoras na formação das amostras **BC-NaOH** e **BC-NiO**, foram retiradas pequenas quantidades desses materiais para a realização das técnicas de caracterização, a qual, juntamente com a casca esgotada, as amostras foram secas durante 3 horas em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Neste trabalho, essas amostras serão denominadas como **CE** (casca esgotada), **CE-NaOH** (casca esgotada tratada com

solução de hidróxido de sódio) e **CE-Ni(OH)₂** (casca esgotada com hidróxido de níquel).

4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Todas as análises foram realizadas nos Departamentos de Química e de Física da UFPR e no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

As caracterizações também foram realizadas no *Carbon Black* (grafite em pó) comercial com número de CAS: 1333-86-4, para comparação com o material obtido.

Realizaram análises por Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na biomassa, na biomassa tratada com solução de NaOH, na biomassa com hidróxido de níquel (NiOH)₂, nos três *biochars* e no grafite em pó. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR BOMEM, modelo MB100 na região de 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. Foram acumulados 64 espectros para cada medida. As amostras foram homogeneizadas com brometo de potássio (KBr) puro que apresenta alto grau de pureza como descrito na TABELA 2 e prensadas com auxílio de uma prensa manual sob pressão de 7,0 toneladas.

Efetuaram-se análises termogravimétricas (TG) nas amostras **CE**, **CE-NaOH** e **CE-Ni(OH)₂**, para a avaliação de perda de massa dessas substâncias, relacionando-as com os componentes majoritários presentes. Todas as análises foram realizadas no equipamento NETZSCH STA 449F3 sob atmosfera de N₂, com razão de aquecimento de 5°C min⁻¹, sob temperatura inicial de 25°C e temperatura final de 750°C.

Os espectros Raman foram realizados utilizando o equipamento Microscópico Raman Confocal Witec alpha 300R. Foram efetuados espectros das amostras **BC-CE**, **BC-NaOH**, **BC-NiO** e no grafite em pó, tendo como fonte de excitação um laser de Argônio ($\lambda=532,3$ nm) e um laser de Hélio-Neônio ($\lambda=632,1$ nm).

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram efetuadas no microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL JEM 1200EX-II. Foram realizadas imagens dos *biochars* (**BC-CE**, **BC-NaOH** e **BC-NiO**) e no grafite em pó. As amostras foram preparadas dispersando-as em etanol na proporção de 1:2 (mg/mL), em seguida, esse material foi centrifugado utilizando baixa rotação de 3,0 rpm durante 60 segundos. Foram gotejadas 20 μ L da dispersão das amostras

em um suporte de cobre (*grids*). Os *grids* foram mantidos no dessecador até as análises serem efetuadas.

Foram obtidas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento JEOL JSM 6360-LV das amostras **BC-CE**, **BC-NaOH**, **BC-NiO** e do grafite em pó utilizando uma voltagem de 15 kV com um detector de elétrons secundários, utilizando uma magnificação de 5.000 vezes. Para a realização dessas análises, as amostras que se apresentam em forma de pó foram aderidas a uma fita dupla face de cobre. Os espectros EDS foram realizados no equipamento de MEV citado anteriormente utilizando um acessório de EDS da Oxford.

Realizaram-se análises de Difração de Raios-X (DRX) nas amostras **BC-CE**, **BC-NaOH** e **BC-NiO**, sendo as amostras em forma de pó aderidas em um substrato de alumínio, na qual as análises foram realizadas diretamente no pó das amostras no equipamento XRD-7000 Shimadzu operado com radiação de Cu K α (1,54 Å) e 2 θ na faixa de 5 a 80°, com um passo de varredura de 2,00° min⁻¹. As identificações das fases foram realizadas comparando os resultados experimentais com os padrões das cartas do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

4.5. ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados nos potenciostatos das marcas IVIUMSTAT.XRE e Autolab PGSTAB204.

4.5.1 Eletrodos Modificados de Pasta de Carbono

Neste trabalho, para a caracterização e avaliação da sua eletroatividade foram efetuados eletrodos modificados de pasta de carbono, utilizando um fio de cobre e uma pasta preparada com grafite em pó, os diferentes *biochars* e óleo mineral fabricado pelo Laboratório Tayuyna Ltda,

Os estudos eletroquímicos foram realizados variando as proporções de grafite em pó e *biochar*, mantendo a quantidade de óleo mineral constante (80 μ L). As diferentes porcentagens estão representadas na TABELA 3.

TABELA 3 - Diferentes porcentagens de grafite em pó e *biochar* na elaboração dos eletrodos de pasta de carbono, na qual, 100% de massa será igual à 50,00 mg. a quantidade de óleo mineral foi fixada em 80 μL .

<i>Biochar</i> (em %)	Grafite em pó (em %)
100	0
75	25
50	50
25	75
0	100

4.5.2 Avaliação da eletroatividade dos *biochars*

O foco deste estudo foi as amostras **BC-CE** e **BC-NaOH**, sendo avaliada a sua eletroatividade através de voltametria cíclica utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos composta por um eletrodo de referência $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$, contra eletrodo de Platina (Pt) e utilizando como eletrodo de trabalho os diferentes eletrodos como descrito no tópico 4.5.1, na TABELA 3. A solução utilizada como eletrólito foi a de 1,00 mmol L^{-1} de ferrocianeto/ferrocianato de potássio. Foram realizadas voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura, sendo elas: 5 mV s^{-1} , 10 mV s^{-1} , 20 mV s^{-1} , 30 mV s^{-1} , 40 mV s^{-1} e 50 mV s^{-1} . Os ensaios ocorreram em um intervalo de potencial entre 0,2 V e 1,0 V.

Após as ciclagens desses materiais em várias velocidades de varreduras foram realizadas Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) em todos os eletrodos produzidos. Foram realizadas as análises em potencial de circuito aberto depois de cinco minutos de estabilização dos potenciais após as ciclagens, sendo as impedâncias realizadas em uma faixa de frequência de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz, usando uma amplitude do potencial de 10 mV. O circuito equivalente foi elaborado utilizando o software ZView.

4.5.3 Avaliação da eletroatividade do compósito **BC-NiO**.

Os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando diferentes proporções de grafite em pó e **BC-NiO** na elaboração dos eletrodos modificados por pasta de carbono, mantendo-se constante a quantidade de óleo mineral adicionado, 80 μL , como visto na TABELA 4.

TABELA 4 - Diferentes porcentagens de grafite em pó e **BC-NiO** na elaboração dos eletrodos de pasta de carbono, na qual, 100% de massa será igual à 50,00 mg. a quantidade de óleo mineral foi fixada em 80 μL .

BC-NiO (em %)	Grafite em pó (em %)
100	0
75	25
50	50
25	75
5	95

Sua eletroatividade foi avaliada através de voltametria cíclica utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos composta por um eletrodo de referência, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$, contra eletrodo de Platina (Pt) e utilizando como eletrodo de trabalho os diferentes eletrodos modificados por pasta de carbono. Como eletrólito, foi utilizado uma solução de NaOH $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ sendo realizadas voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varreduras, sendo elas: 5 mV s^{-1} , 10 mV s^{-1} , 20 mV s^{-1} , 30 mV s^{-1} , 40 mV s^{-1} e 50 mV s^{-1} . Os ensaios ocorreram em um intervalo de potencial entre $0,2 \text{ V}$ e $0,9 \text{ V}$. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4.6 TESTES VISANDO SUA APLICABILIDADE EM SUPERCAPACITORES

Os testes foram efetuados no potenciostato IVIUMSTAT.XRE. Os eletrodos de trabalho foram elaborados utilizando os *biochars* **BC-CE**, **BC-NaOH** e **BC-NiO** juntamente com o polímero fluoreto de polivinilideno (PVDF) na proporção de 70% de *biochar* por 30% de PVDF (m/m). O material foi homogeneizado e prensado com auxílio de uma prensa manual sob pressão de 5,0 toneladas, obtendo-se pastilhas de diâmetro aproximado de 1,0 cm, como demonstrado na FIGURA 16 (A) para a sua utilização como eletrodo de trabalho. A cela foi montada como ilustrado na FIGURA 16 (B) e (C). Na montagem representada na FIGURA 16 (B) e (C) além da pastilha de *biochar* é adicionado uma placa de platina de aproximadamente 1 cm^2 para atuar como contra eletrodo e uma membrana de separação entre elas. A partir da montagem, é inserido aproximadamente 5,00 mL de solução de NaOH $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ para atuar como eletrólito. Por fim, monta-se a célula eletroquímica adicionando

um eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$. A FIGURA 16 (D) mostra a célula eletroquímica montada e atuando.

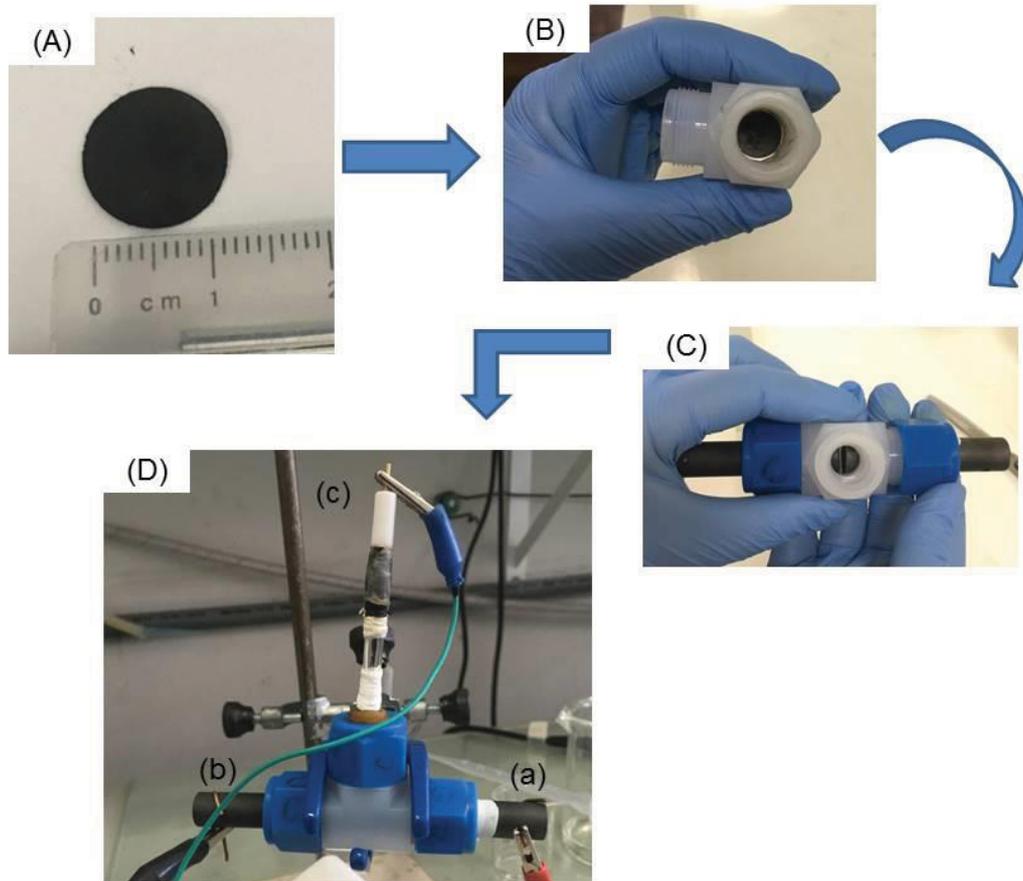


FIGURA 16 – (A) Pastilha produzida para a sua utilização como eletrodo de trabalho, (B) posicionamento da pastilha, (C) montagem da célula eletroquímica e (D) célula eletroquímica montada composta de três eletrodos tendo como eletrodo de trabalho (a) a pastilha de *biochar*, contra eletrodo (b) uma placa de platina e o eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$ (c).

Produziram-se três pastilhas de cada *biochar* (**BC-CE**, **BC-NaOH** e **BC-NiO**) para a avaliação da eletroatividade em triplicata, na qual, após a montagem da cela eletroquímica, foram efetuadas análises por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, sendo elas: 10 mV s^{-1} , 20 mV s^{-1} , 40 mV s^{-1} , 60 mV s^{-1} , 80 mV s^{-1} e 100 mV s^{-1} em um intervalo de potencial de $-0,3 \text{ V}$ a $0,7 \text{ V}$.

As medidas de carga-descarga foram efetuadas no composto **BC-NiO** utilizando o mesmo aparato montado e descrito na FIGURA 16. Ainda, foram efetuados estudos de carga-descarga utilizando como contra eletrodo uma pastilha de **BC-NiO**, sendo uma cela eletroquímica simétrica. Para o estudo da corrente de carga-descarga foram aplicadas correntes de 1 A g^{-1} , $0,75 \text{ A g}^{-1}$, $0,5 \text{ A g}^{-1}$, $0,3 \text{ A g}^{-1}$ e $0,1 \text{ A g}^{-1}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão foram divididos em três partes, estando a Parte I relacionada com as caracterizações nas biomassas e nos *biochars*, a Parte II se refere as caracterizações eletroquímicas dos materiais e a Parte III é relativa aos testes realizados para a sua possível aplicação em supercapacitores.

5.1 PARTE-I – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Caracterização das biomassas

A primeira discussão está relacionada com a biomassa utilizada neste trabalho e como os processos de modificações químicas podem ter afetado a sua estrutura, para isso, foram realizadas análises de FTIR na biomassa (**CE**), na biomassa modificada com solução de NaOH (**CE-NaOH**) e na biomassa com Ni(OH)_2 (**CE-Ni(OH)₂**). Os espectros obtidos estão representados na FIGURA 17.

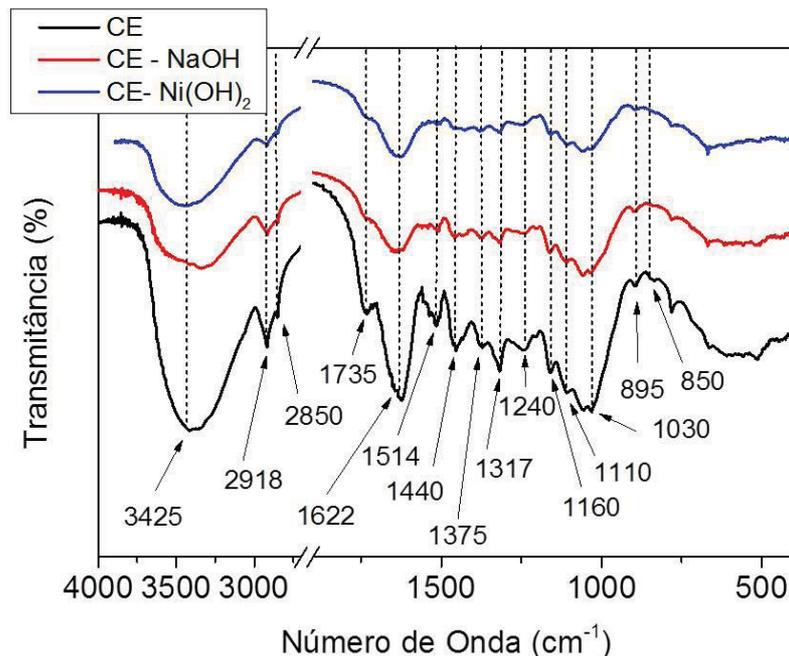


FIGURA 17 – Espectro FTIR da **CE**(preto), **CE-NaOH** (vermelho) e **CE-Ni(OH)₂** (azul).

As bandas indicadas nos espectros FTIR (FIGURA 17) estão apresentadas na TABELA 5.

TABELA 5 – Bandas encontradas nos espectros FTIR (FIGURA 17) das biomassas com as suas respectivas atribuições e grupamentos funcionais.

Número de onda / cm^{-1} (Experimental)	Número de onda / cm^{-1} (Literatura)	Atribuição	Polímero/Grupo Funcional
850*	875 ^a	Ligação glicosídica ^a	Hemicelulose ^a
895	885 ^b	CH fora do anel aromático ^{b,c}	Anéis aromáticos ^{b,c}
1030	1035 ^a	C-O, C=C ou C-C-O ^a	Celulose, hemicelulose e lignina ^a
1110	1070 ^d	C-O ^d	Ésteres ramificados saturados e assimétricos ^d
1160	1160 ^a	C-O-C ^a	Celulose, hemicelulose e lignina ^a
1240	1250 ^e	C-OH ^e	Fenóis/Ácidos carboxílicos ^e
1317	1310 ^a	CH ₂ ^a	Celulose e Hemicelulose ^a
1375	1380 ^a	CH ^a	Celulose, hemicelulose e lignina ^a
1450	1440 ^a	O-H no plano ^a	Celulose, hemicelulose e lignina ^a
1514**	1514 ^f	C=C ^f	Anéis aromáticos ^f
1622	1600 ^f	C=C e C=O ^f	Anéis aromáticos ou cetonas conjugadas em componentes aromáticos ^f
1735	1730 ^a	C=O de cetonas/aldeídos ^a	Hemicelulose ^a
2850/2918	2840/2937 ^a	CH ₂ ou CH ₃ alifático ^a	Lignina ^g
3400	3200-3700 ^g	O-H	Água, ligação com O-H da hidroxila ^g

Legenda: *Banda encontrada apenas na amostra **CE**, **Banda não encontrada na amostra **CE-Ni(OH)₂**. FONTE: ^aXU et al., 2013; ^bCANTRELL et al., 2012; ^cMATOS et al., 2017; ^dCARRIER et al., 2012; ^eÖZÇIMEN; KARAOSMANOĞLU, 2004; ^fSILVERSTEIN; WEBSTER, 1998; ^gKIM et al., 2012

Os espectros dos materiais representados na FIGURA 17 apresentaram as bandas típicas de biomassas, que podem ser relacionadas às ligações glicosídicas, aos grupamentos fenólicos, ésteres e ácidos carboxílicos. Entretanto, comparando-se os espectros das amostras **CE-NaOH** e **CE-Ni(OH)₂** não foi possível identificar bandas referentes ao Ni(OH)₂, normalmente encontradas em regiões de baixo número de onda do espectro (WOLFART et al., 2016).

Fazendo um comparativo entre os espectros das amostras **CE** e **CE-NaOH** (FIGURA 17) é possível observar uma similaridade entre as bandas obtidas, no entanto a amostra **CE** apresentou uma banda em 850 cm⁻¹, sendo essa banda atribuída a ligação glicosídica presente na hemicelulose (TABELA 5). Além disso, nas amostras **CE-NaOH** e **CE-Ni(OH)₂** foi notado a diminuição na intensidade da banda em 1735 cm⁻¹ associada à hemicelulose, o que pode estar relacionado à remoção de estruturas amorfas presentes nas biomassas devido ao pré-tratamento alcalino realizado (KUMAR et al., 2009).

Foram realizadas análise de TG das biomassas *in natura* e modificadas quimicamente, as condições utilizadas na análise simulam os processos que ocorrem na formação dos *biochars*, sendo efetuadas com os mesmos parâmetros utilizado na metodologia de pirólise. As curvas de TG e dTG estão representadas na FIGURA 18 (a) e (b), respectivamente.

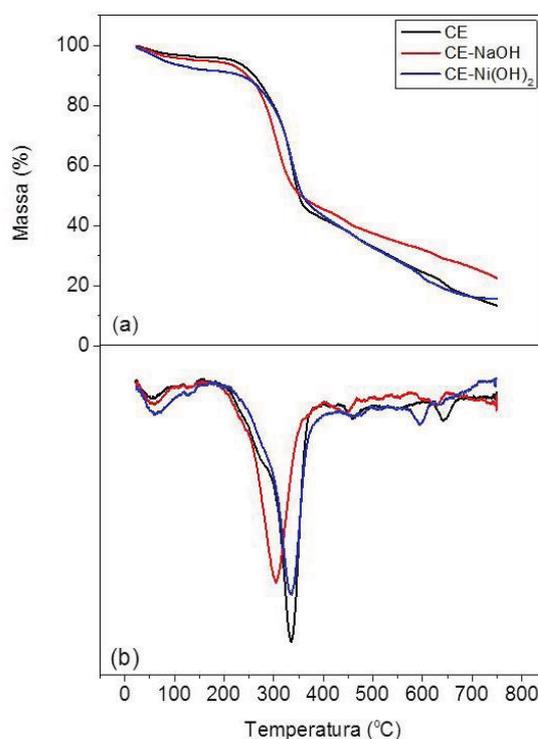


FIGURA 18 – Curvas de TG(a) e dTG (b) para a **CE** (preto), **CE-NaOH** (vermelho) e **CE-Ni(OH)₂** (azul) com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, sob atmosfera inerte de N₂.

De acordo com Riegel e colaboradores (2008), Doumer e colaboradores (2015), Collard e Blin (2014) e Matos e colaboradores (2017), a pirólise de biomassas podem gerar quatro processos de perda de massa distintos, sendo eles:

- 1º) Até 150 °C - Liberação de H₂O fracamente adsorvida;
- 2º) Entre 150 °C e 270 °C - Início da decomposição dos biopolímeros através de reações de desidratação, quebrando os ligantes menos estáveis e a liberação de gases não condensáveis como o gás hidrogênio, metanol, monóxido e dióxido de carbono e compostos que apresentam baixa massa molecular como aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres e alcanos;
- 3º) Entre 240 °C e 400 °C - Despolimerização da celulose através da cisão das cadeias poliméricas presentes, início da decomposição da lignina.
- 4º) A partir dos 400 °C - Decomposição da lignina remanescente e liberação de compostos que apresentam massa molecular elevada.

A partir das estimativas das temperaturas em que ocorrem os diferentes eventos de perda de massa relacionados a cada componente majoritário presente nas biomassas é possível analisar as influências ocasionadas na casca esgotada através da adição da solução de NaOH e também a formação do Ni(OH)₂.

As perdas de massa referentes as curvas de TG e dTG das amostras **CE**, **CE-NaOH** e **CE-Ni(OH)₂** (FIGURA 18) foram quantificadas e relacionadas com os diferentes processos que ocorrem nas biomassas e estão representados na TABELA 6. Na TABELA 7 encontram-se às temperaturas referentes às temperaturas médias (dTG) em que as perdas ocorrem.

TABELA 6 – Perda de massa (TG) observados nas curvas de TG da Figura 18 (a) das amostras **CE**, **CE-NaOH** e **CE-Ni(OH)₂** nos intervalos de temperatura em que ocorrem os diferentes processos nas biomassas

Amostra	Porcentagem de perda de massa / %			
	(1º) (20 - 150 °C)	(2º) (150 - 270 °C)	(3º) (240 - 400 °C)	(4º) (400 - 750 °C)
CE	2,84	8,29	50,83	28,79
CE-NaOH	4,87	10,30	39,37	22,86
CE-Ni(OH) ₂	7,87	6,30	46,27	27,57

TABELA 7– Temperatura média obtida das curvas de dTG representadas na FIGURA 18 (b) das amostras **CE**, **CE-NaOH** e **CE-Ni(OH)₂** nos intervalos de temperatura em que ocorrem os diferentes processos nas biomassas.

Amostra	Temperatura média / °C			
	(1 ^a)	(2 ^a)	(3 ^a)	(4 ^a)
	20-150 °C	150-270 °C	240-400 °C	400-750 °C
CE	53,95	272,63	335,60	447,89/642,38
CE-NaOH	57,12	-	304,99	449,89/630,92
CE-Ni(OH) ₂	58,51	-	333,39	464,90/594,92

O primeiro evento de perda de massa observado na FIGURA 18 está relacionado com a liberação da H₂O fracamente adsorvida nos materiais. Desta forma, observando a curva de TG e DTG da amostra **CE-Ni(OH)₂** e comparando-as com as curvas das amostras **CE** e **CE-NaOH** é notório que houve uma perda de massa mais significativa como demonstrado na TABELA 6. Essa diferença entre as amostras pode estar relacionada com a desidratação do Ni(OH)₂ presente nessa biomassa (HALL et al., 2014).

O segundo evento de perda de massa está relacionado com a liberação de compostos leves e voláteis. Na curva de dTG em preto da amostra **CE** (FIGURA 18 (b)) é notado um alargamento que se inicia em 225°C e vai até aproximadamente 280°C. De acordo com Collard e Blin (2014), esse alargamento está associado com a presença da hemicelulose nas biomassas. Portanto, quando a casca esgotada é modificada quimicamente (amostra **CE-NaOH** e **CE-Ni(OH)₂**) esse alargamento não foi observado, como visto nas curvas em vermelho e azul de dTG representadas na FIGURA 18 (b), corroborando o que foi visto nos estudos de FTIR (FIGURA 17). Esses resultados sugerem que o tratamento com solução alcalina pode provocar a remoção completa ou parcial da hemicelulose presente na casca esgotada (COLLARD; BLIN, 2014).

A partir dos 300°C se tem reações prioritariamente de despolimerização da celulose nos três materiais de estudo e a decomposição da lignina remanescente, resultando na liberação de compostos que apresentam massa molecular elevadas como visto nas curvas de dTG representada na FIGURA 18 (b).

O processo de perda de massa na região de 465°C na amostra **CE-Ni(OH)₂** apresentou um discreto alargamento, o que pode ser atribuído à redução dos íons Ni⁺⁺ para Ni⁰ como foi descrito por Richardson e colaboradores (2010).

Assim, os estudos de TG e FTIR sugerem a influência do pré-tratamento químico na biomassa para a formação do Ni(OH)₂, pois a adição de solução de NaOH pode resultar na quebra do componentes amorfos presentes na casca esgotada. Embora, não foi possível observar as bandas referentes ao Ni(OH)₂ no espectro de FTIR da amostra **CE-Ni(OH)₂**, foi verificado uma pequena diferença na quantidade de água fracamente adsorvida e um discreto alargamento do processo em 465°C podendo estar relacionada à presença do Ni(OH)₂.

5.1.2 Caracterização dos *biochars*

A FIGURA 19 apresenta os espectros de FTIR obtidos das amostras **BC-CE**, **BC-NaOH** e **BC-NiO**.

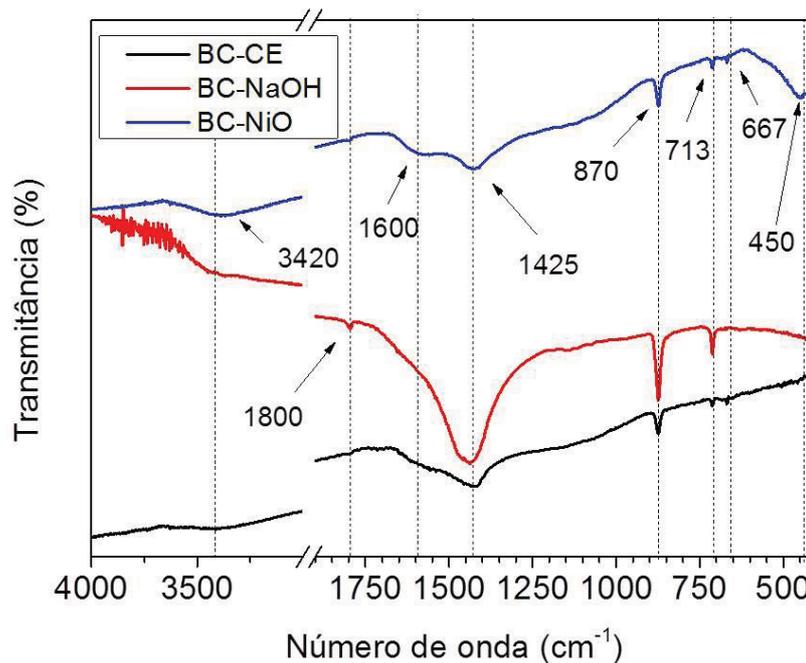


FIGURA 19 – Espectro FTIR do **BC-CE** (preto), **BC-NaOH** (vermelho) e **BC-NiO** (azul).

Todos os *biochars* apresentaram uma banda em 3400 cm⁻¹ referente a vibração da ligação O-H (MATOS et al., 2017; SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998), a banda em 1425 cm⁻¹ referente a dupla ligação C=C, a banda 870 cm⁻¹ referente a vibração da ligação C-H fora do anel aromático (MATOS et al., 2017) e a banda em 710 cm⁻¹ relacionada a ligação C-H fora do plano (CANTRELL et al., 2012).

As amostras **BC-NiO** e **BC-CE** tiveram uma banda que pode estar relacionada a dupla ligação de carbonos (C=C) presente em anéis aromáticos em 1600 cm^{-1} (CANTRELL et al., 2012). Observando a região de baixo número de onda, é notado a presença de uma banda em 667 cm^{-1} que pode estar associada com a presença de compostos minerais (FRANCIOSO et al., 2011) presentes nas amostras **BC-CE** e **BC-NiO**, esses compostos podem ser derivados da biomassa precursora na formação dos *biochars*, como visto na TABELA 1. Por fim, a amostra **BC-NiO** apresentou uma banda em 450 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Ni-O (SUBRAMANIAN et al., 2008), sugerindo a formação do compósito.

A banda em 1800 cm^{-1} pode ser referente a formação de carbonato de cálcio (CaCO_3) (RATTAN; STEWART, 2015), somente evidente na amostra **BC-NaOH**, o que pode ter sido formado pelo fato da Acácia Negra apresentar grande quantidade de cálcio em sua estrutura, como descrito na TABELA 1.

Os estudos de FTIR sugeriram a presença do NiO, a fim de comprovar a formação do óxido foram realizadas caracterizações por Difração de Raios-X (VIDOTTI; TORRESI; CÓRDOBA-TORRESI, 2010). Os difratogramas obtidos estão apresentados na FIGURA 20.

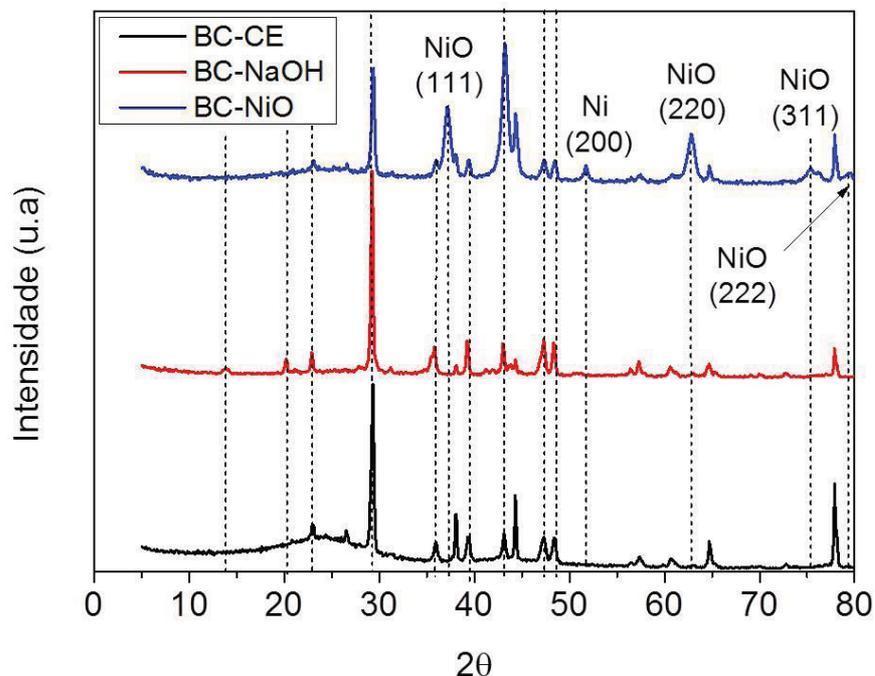


FIGURA 20 – Difratogramas dos *biochars* **BC-CE** (Preto), **BC-NaOH** (Vermelho) e **BC-NiO** (Azul).

Todos os *biochars* apresentaram os picos em $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ, 78^\circ$ que estão relacionados ao substrato de alumínio utilizado na realização dos experimentos. O difratograma da amostra **BC-NaOH** (FIGURA 20) apresentou dois

picos com baixa intensidade em $2\theta = 22^\circ$ e em $2\theta = 15^\circ$ relativos a presença da celulose em sua forma cristalina (TAFLICK et al., 2015), estando relacionada a presença de celulose remanescente da biomassa nesse material.

No resultado de DRX do compósito é observado a presença de picos que estão relacionados a presença do níquel em forma de óxido, estando correlacionados com a fase cúbica do NiO (JCPDS 47-1049) com os picos em $2\theta = 37,2^\circ$ (111), $2\theta = 62,7^\circ$ (220), $2\theta = 75,5^\circ$ (311) e $2\theta = 79,6^\circ$ (222). Ainda, o compósito apresentou um pico de baixa intensidade referente ao níquel em sua fase cristalina com conformidade cúbica de face centrada (cfc) com um pico em $2\theta = 51,6^\circ$ correspondente ao plano 200 (JCPDS 04-0850), corroborando os resultados de TG e FTIR.

O pico referente a presença do níquel em sua forma cristalina é resultante da complexidade do sistema níquel metálico/óxido, como visto no trabalho de Richardson e colaboradores (RICHARDSON et al., 2010). Através da caracterização por XPS, TG e DRX de biomassa/Ni²⁺ os autores sugerem a coexistência de espécies de Ni⁰ com o NiO, indicando a redução parcial de Niⁿ⁺ nesse material, segundo a reação:



Todos os difratogramas apresentaram os picos em $2\theta = 23^\circ$, $29,4^\circ$, 36° , 39° , 43° , 47° e $48,4^\circ$ que estão relacionados com a formação de calcita (CaCO₃) presente em todos os *biochars*, a alta intensidade do pico em $2\theta = 29,4^\circ$ sugere que a calcita formada foi bem cristalizada (YUAN; XU; ZHANG, 2011).

No trabalho de Yuan e colaboradores (2011) os autores investigaram por DRX diferentes *biochars* produzidos a partir da canola e milho, pirolisando essas biomassas em temperaturas de 300 °C, 500 °C e 700 °C. Segundo os autores o *biochar* obtido à 700 °C a partir do milho apresentou a formação apenas da calcita, em contra partida, o *biochar* produzido a partir da canola teve além da formação da calcita, a formação de dolomina (CaMg(CO₃)₂) e silvina (KCl), portanto, a formação desses compostos minerais está diretamente relacionada com a biomassa utilizada para a produção dos *biochars* e com a condição de pirólise.

Assim, os resultados obtidos por FTIR e DRX sugerem a formação do compósito *biochar*/NiO.

Para investigar a morfologia desses materiais foram realizadas análises morfológicas superficiais desses materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e, por motivo de comparação, realizaram-se imagens do grafite obtido comercialmente. As imagens foram realizadas com ampliação de 5.000 vezes e estão representadas na FIGURA 21:

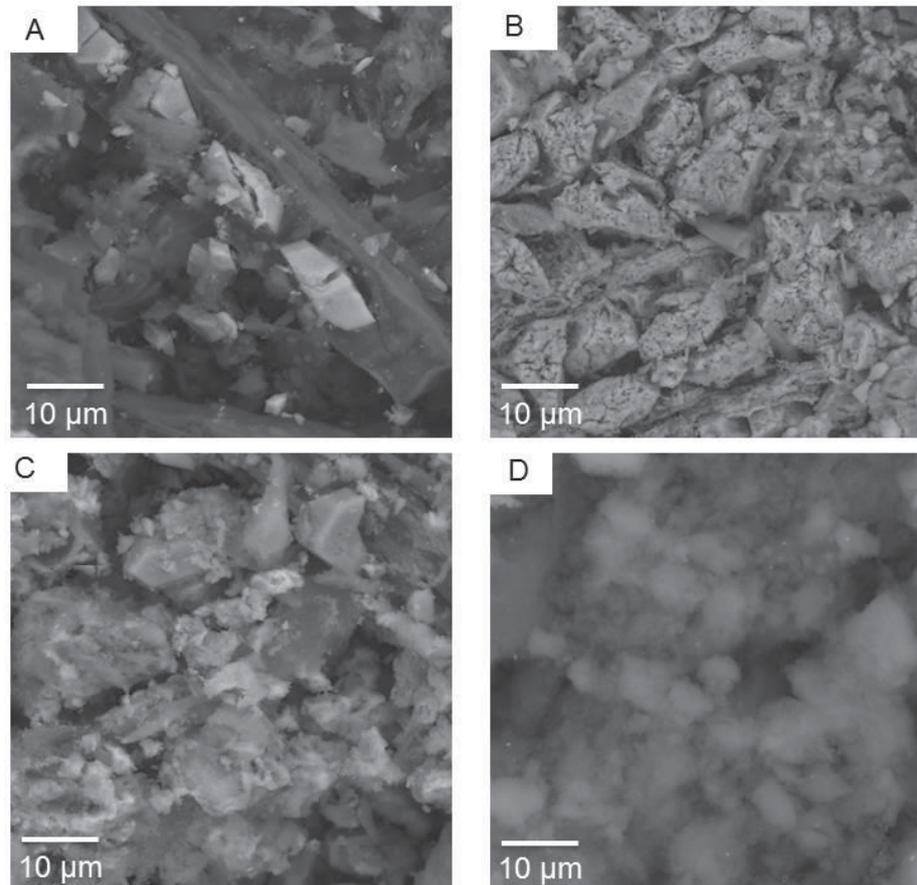


FIGURA 21 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com ampliação de 5.000 vezes, para as amostras (A) **BC-CE**, (B) **BC-NaOH**, (C) **BC-NiO** E (D) Grafite em pó.

Comparando as imagens dos *biochars* representadas na FIGURA 21 (A), (B) e (C) e relacionando-as com a imagem referente ao grafite em pó é notado que os *biochars* apresentam diferentes morfologias. Na amostra **BC-NaOH** apresentada na FIGURA 21 (B) é percebido que a morfologia do material está mais homogênea se comparado com as imagens das amostras **BC-CE** e **BC-NiO** da FIGURA 21 (B) e da FIGURA 21 (C), respectivamente.

Foram efetuadas medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) visando à identificação qualitativa das amostras, foram retirados espectros de três pontos distintos de cada material sendo estes resultados apresentados em material suplementar (APÊNDICE 1) juntamente com as imagens de MEV com um aumento

de 2.000 vezes especificando cada região selecionada para a obtenção de seu espectro.

A partir dos espectros EDS (APÊNDICE 1) é possível relacionar as diferentes morfologias verificadas nas imagens de MEV com os diferentes compostos presentes. Nos espectros da amostra **BC-CE** e **BC-NaOH** a região de maior contraste, pode ser relacionada à presença da calcita e as regiões de baixo contraste às estruturas carbônicas, assim como sugerido pelo DRX (FIGURA 19). Ainda, no espectro EDS da amostra **BC-NaOH** foi possível identificar a presença de sódio, que pode ser atribuído aos resíduos provenientes da síntese do *biochar*.

A diferença de contraste observada na imagem de MEV do compósito **BC-NiO** (FIGURA 21 (C)) pode ser atribuída à diferença de densidade eletrônica dos compostos presentes. De acordo com os resultados de EDS, as regiões de maior contraste possuem o níquel como elemento majoritário, portanto, sendo referente ao óxido de níquel (Região 1 da Figura 9 – APÊNDICE 1). Nas regiões 2 e 3 de menor densidade eletrônica, o elemento majoritário é o cálcio, que pode estar relacionado à presença de calcita, similar ao observado para as amostras **BC-CE** e **BC-NaOH**.

O grafite em pó apresentou predominantemente carbono em sua estrutura, o que era de se esperar desse material.

É interessante observar que as amostras **BC-NaOH** e **BC-NiO** apresentaram diferença em sua morfologia se comparada com a amostra **BC-CE** e com inúmeros pontos em seu espectro EDS, podendo estar diretamente relacionada com o tratamento alcalino realizado em ambas biomassas precursoras desses *biochars*.

A caracterização por MEV e EDS dos *biochars* corroboram os resultados obtidos até aqui neste trabalho, sugerindo a presença da calcita e a formação do compósito *biochar*/NiO.

É descrito em literatura (VASSILEV; BAXTER; VASSILEVA, 2013) que a combustão de diferentes tipos de biomassas podem ocasionar a formação de inúmeros componentes minerais. A calcita em sua forma cristalina é formada a partir dos 300°C, fato que ocorre também com a pirólise de biomassas (YUAN; XU; ZHANG, 2011). Como visto na TABELA 1 e de acordo com Freddo e colaboradores (2009) a Acácia Negra apresenta grande quantidade de cálcio em sua composição, por esse motivo, foi verificado a presença da calcita em todos os *biochars*.

A formação da calcita pode estar de acordo com as seguintes reações (ETIÉGNI; CAMPBELL, 1991):



Observando as reações descritas, é notório a necessidade da presença do oxigênio para que ocorra as reações, neste trabalho as biomassas foram levadas à um tratamento térmico (pirólise) com o objetivo de minimizar ao máximo a quantidade de oxigênio presente, como representado no esquema da FIGURA 15, entretanto, não foi possível minimizá-lo ao ponto de que não se pudesse ter formado a calcita nestes materiais.

Ao se realizar o tratamento alcalino, a presença de íons hidroxilas provenientes da adição da solução de NaOH podem ter reagido com os íons cálcio presente na biomassa levando a formação do hidróxido de cálcio e favorecendo a reação (4). Isso, pode justificar diferença de morfologia observada entre os *biochars* obtidos com tratamento alcalino (**BC-NaOH** e **BC-NiO**).

A partir de todas as caracterizações realizadas nas biomassas e nos *biochars* é possível afirmar que o processo de síntese para a formação do compósito *biochar*/NiO foi satisfatório, entretanto, ainda há um questionamento em torno de como o óxido de níquel está distribuído na estrutura do *biochar*.

Em vista disso, foram realizadas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos *biochars* e para se ter um comparativo, foram realizadas imagens do grafite em pó. Na FIGURA 22 se tem as imagens obtidas.

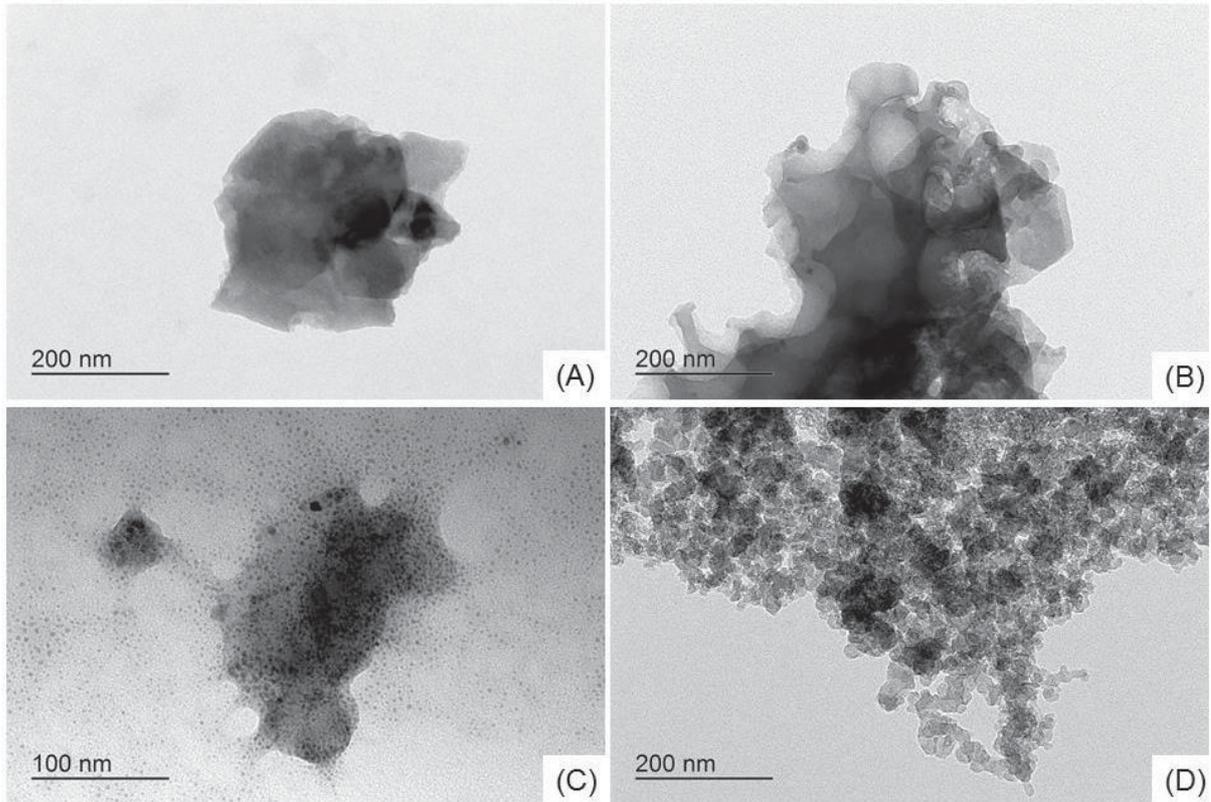


FIGURA 22 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra **BC-CE** (A), **BC-NaOH** (B), **BC-NiO** (C) e do grafite em pó (D).

Inicialmente, é analisada a imagem da FIGURA 22 (C) referente a amostra **BC-NiO** a qual apresentou a formação de nanopartículas de óxido de níquel homogeneamente dispostas sob a matriz do *biochar*, indicando a formação de um nanocompósito de *biochar*/NiO.

A partir das imagens obtidas de MET é possível analisar a formação de estruturas (como se fossem folhas) sobrepostas (FIGURA 22). Os materiais apresentaram homogeneidade em suas estruturas como pode ser visto no material suplementar (APÊNDICE 2).

A caracterização estrutural dos *biochars* foi efetuada através da espectroscopia Raman, sendo uma técnica amplamente aplicada em materiais carbonáceos, pois fornece informações acerca do grau de desordem da rede cristalina (LOBO et al., 2008). Os espectros Raman estão dispostos na FIGURA 23, tendo também como comparativo os espectros obtidos do grafite em pó.

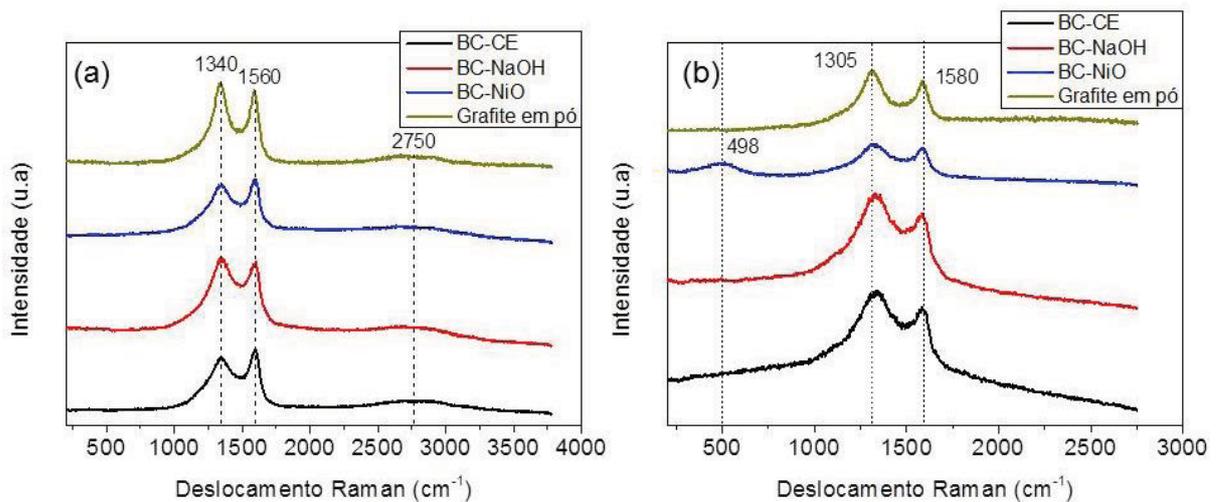


FIGURA 23 – Espectro Raman das amostras **BC-CE** (preto), **BC-NaOH** (vermelho), **BC-NiO** (azul) e do grafite em pó (verde). Os espectros Raman foram efetuados utilizando um laser de $\lambda=533,1$ nm (a) e um laser de $\lambda=632,1$ nm (b).

Na FIGURA 23 (a) e (b) estão os espectros Raman dos materiais utilizando dois comprimentos de onda distintos. Constata-se a presença da banda D (entre 1300 e 1400 cm^{-1}), banda G (entre 1500 e 1600 cm^{-1}) e ainda nos espectros da FIGURA 23 (a) foi encontrada a banda G' em 2750 cm^{-1} (LOBO et al., 2008).

A banda D encontrada em todos os espectros está relacionada com a presença de grupamentos funcionais e com defeitos estruturais dos materiais. Essa banda era esperada nos *biochars*, uma vez que esse material apresenta grupos funcionais (alifáticos e oxigenados) por toda a sua estrutura, como visto nos estudos de FTIR.

A banda G é referente à estiramentos da ligação C=C em anéis hexagonais (ABDUL; ZHU; CHEN, 2017), vista em todos os espectros representados na FIGURA 23. A similaridade de intensidade e o baixo alargamento das bandas D e G encontrados nos *biochars* estão relacionados com a formação de um material estruturalmente organizado, semelhante à estrutura grafítica do carbono.

A banda G' está relacionada com o empilhamento bidimensional de estruturas grafíticas e corrobora com os resultados MET, nos quais foram observadas estruturas do tipo “folhas” sobrepostas (FIGURA 22).

Ao se utilizar como fonte de excitação de Hélio-Neônio (FIGURA 23 (b)) a amostra **BC-NiO** apresentou uma banda em 498 cm^{-1} relacionada a vibração da ligação Ni-O (CORDOBA-TORRESI; HUGOT-LE GOFF; JOIRET, 1991; DHARMARAJ et al., 2006) do óxido de níquel, sugerindo a formação do nanocompósito e corroborando os resultados de FTIR e DRX.

Realizando a deconvolução das bandas D e G do seu espectro Raman realizado no laser de $\lambda=533,1$ nm (FIGURA 23 (a)) é possível avaliar a qualidade estrutural desses *biochars* através da razão das intensidades da banda D pela banda G (parâmetro I_D/I_G). Os valores obtidos para o **BC-CE**, **BC-NaOH** e **BC-NiO** foram $1,99 \pm 0,27$, $2,19 \pm 0,27$ e $1,95 \pm 0,25$, respectivamente. Em estruturas grafíticas, os maiores valores de I_D/I_G estão diretamente relacionados com uma maior quantidade de defeitos nessas estruturas (JORIO et al., 2011), considerando o desvio padrão, as amostras **BC-CE** e **BC-NiO** tiveram praticamente o mesmo valor sendo este, mais abaixo do que o valor obtido na amostra **BC-NaOH** o que pode estar relacionado à formação de estruturas amorfas neste material provenientes do tratamento alcalino realizado para a sua obtenção.

5.1.1 Considerações Finais PARTE I

As caracterizações realizadas nas biomassas demonstraram principalmente a influência da adição de solução de NaOH na casca esgotada, ocasionando a remoção de grande parte da hemicelulose presente, como visto nos resultados das análises de TG e FTIR.

As análises espectroscópicas (FTIR, Raman e EDS) dos *biochars* mostraram a presença das bandas atribuídas ao óxido de níquel e a formação da calcita oriunda dos íons cálcio presentes na biomassa. Os difratogramas de Raios-X sugerem a coexistência do NiO e Ni metálico no material, bem como, a presença da calcita. As caracterizações morfológicas realizadas por MEV e MET indicam a formação do nanocompósito *biochar*/NiO.

Esses resultados revelam à possibilidade do reaproveitamento da biomassa para o desenvolvimento de novos materiais através de um método simples de síntese.

5.2 PARTE II – CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS

As caracterizações foram efetuadas nas amostras **BC-CE** e **BC-NaOH**. Elaboraram-se eletrodos de pasta de carbono desses materiais utilizando diferentes quantidades de grafite em pó e *biochar* como descrito no tópico 4.5.1 deste trabalho, sendo efetuadas voltametrias cíclicas no sistema padrão de ferricianeto/ferrocianato

de potássio com concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura.

Quando elaborados os eletrodos utilizando a proporção de 100% de *biochar*, os ensaios eletroquímicos não demonstraram nenhuma eletroatividade, o que pode estar relacionada com a metodologia de elaboração desses eletrodos. A necessidade de se adicionar óleo mineral como aglutinante (altamente capacitivo) dificulta a condutividade necessária para a visualização dos processos faradáicos esperados, sendo necessária a adição do grafite em pó.

Apesar das diferentes proporções utilizadas e todos os testes terem sido realizados em triplicatas, os resultados obtidos ao se realizar os testes da amostra **BC-NaOH** não foram satisfatórios, não sendo evidente os processos redox do par ferro/ferri mesmo modificando as proporções de *biochar* e grafite em pó. As voltametrias desses materiais estão anexadas em material suplementar (APÊNDICE 3). Relacionando esse resultando e comparando-os com a caracterização dessa amostra realizada no tópico 5.1 deste trabalho, é notado que nesse *biochar* tenha se formado uma maior quantidade de calcita ocasionada pelo tratamento alcalino realizado ao material, influenciando os processos redox entre os eletrodos modificados e o eletrólito de estudo.

Em contrapartida, os resultados da amostra **BC-CE** foram satisfatórios, na FIGURA 24 se tem os voltamogramas em diferentes velocidades de varredura (de 50 a 5 mV s^{-1}) utilizando diferentes proporções de *biochar* e grafite em pó.

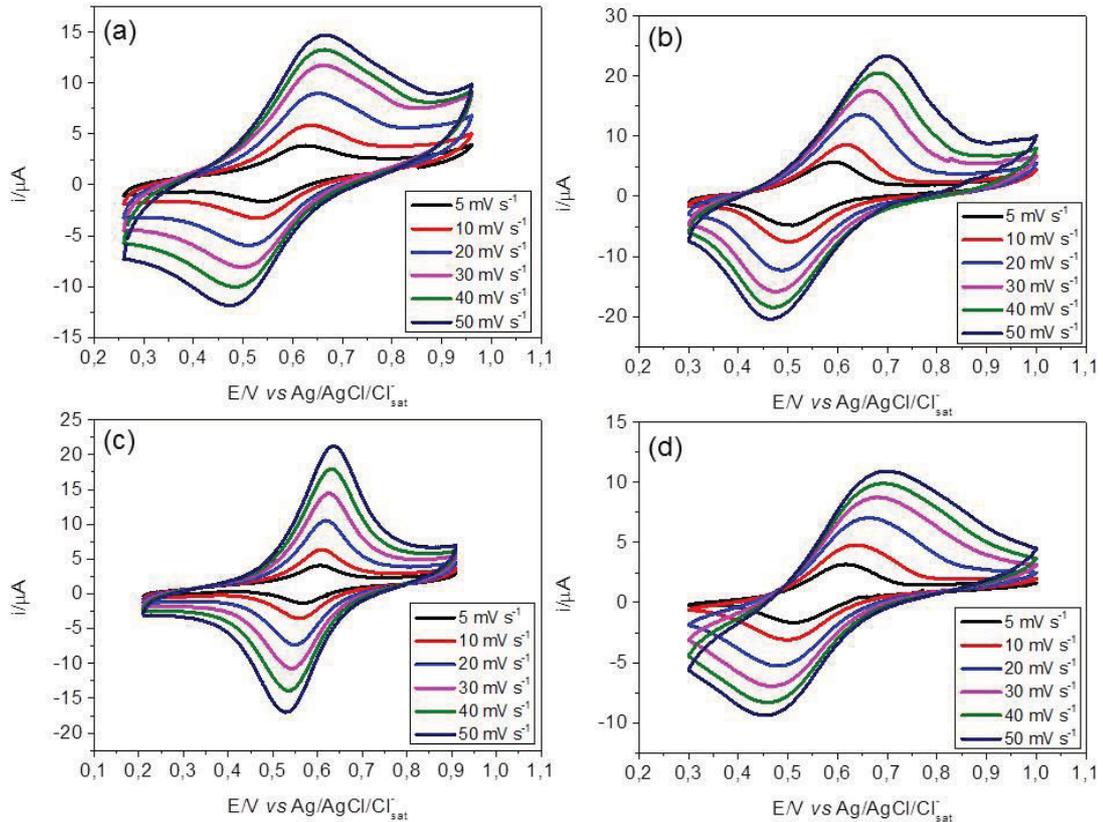


FIGURA 24 – Voltametrias cíclicas em $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferrocianeto/ferrocianato de potássio realizada em diferentes velocidades de varredura no intervalo de potencial de 0,2 a 1,0 V usando o eletrodo modificado de pasta de carbono com (a) 75% de *biochar* e 25% de grafite em pó, (b) 50% de *biochar* e 50 % de grafite em pó, (c) 25 % de *biochar* e 75% de grafite em pó e (d) 0% *biochar* e 100% de grafite em pó.

A FIGURA 24 apresenta os processos redox gerados a partir da seguinte reação:



Através da reação (4) se tem os processos oxidativos que ocorrem a partir dos 0,55 V, com um rápido aumento da corrente ocasionado pela diminuição da concentração de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Ao se realizar a varredura inversa desses materiais, em aproximadamente 0,60 V se tem o início do desenvolvimento de uma corrente catódica decorrente da redução do íon ferricianeto à ferrocianato.

Todos os voltamogramas observados na FIGURA 24 apresentaram valores de corrente de pico maiores ao se realizar as voltametrias em velocidades de varredura maiores, isso está relacionado ao fato de que em velocidades de varredura menores a camada de difusão é formada em maior extensão, sendo o

eletrodo polarizado por mais tempo e dificultando o fluxo das espécies até a superfície do eletrodo, diminuindo assim a corrente obtida.

Os potenciais redox desse sistema apresentaram valores diferentes dos encontrados em literatura (SKOOG et al., 2006) como visto se compararmos as voltametrias de cada eletrodo de *biochar* utilizando uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} com um eletrodo de Platina como eletrodo de trabalho (FIGURA 25).

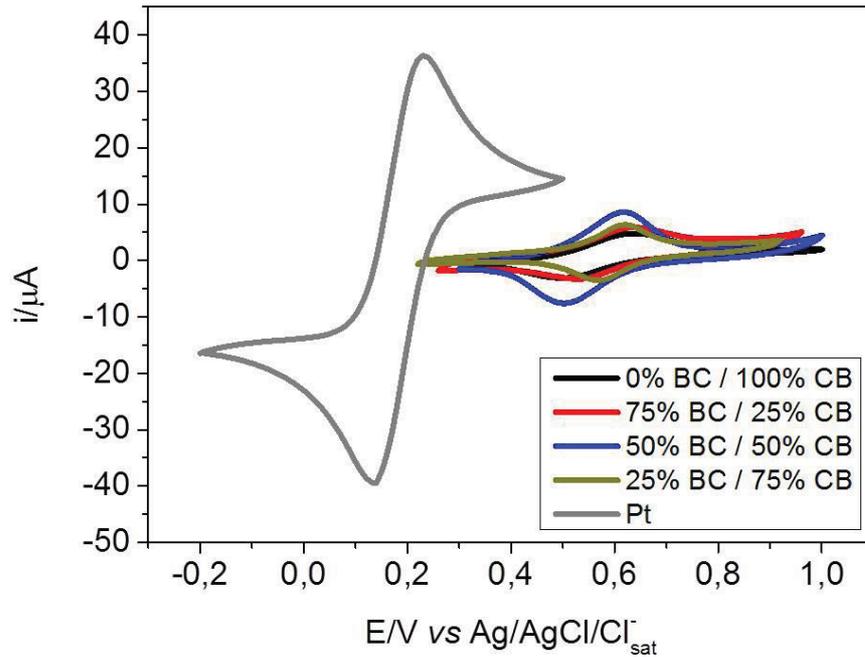


FIGURA 25 – Comparativo dos diferentes eletrodos de trabalho elaborados de pasta de carbono utilizando diferentes proporções de **BC-CE** e grafite em pó com um eletrodo de trabalho de platina em solução $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferricianeto/ferrocianato de potássio no intervalo de potencial de $-0,2$ à $1,0 \text{ V}$ e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Legenda: BC: **BC-CE**; CB: Grafite em pó e Pt: Platina.

As reações redox ocorrem a partir de uma série de etapas, sendo o primeiro processo o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e seguindo da reação que ocorre no eletrodo, portanto, as reações são governadas pela transferência das espécies do corpo da solução para a interface eletrodo/solução (transferência de massa), pela transferência dos elétrons na superfície do eletrodo (transferência de carga) e por reações eletroquímicas que antecedem ou sucedem a transferência de elétrons (PACHECO et al., 2013).

Neste sentido foi observado na FIGURA 25 que no eletrodo de platina as reações ocorrem em toda a sua superfície, processo que não acontece nos eletrodos modificados por pasta de carbono. Nesses eletrodos, primeiramente se tem a difusão do eletrólito por todo o material e só então se dá a continuidade da

reação de transferência de elétrons, por esse motivo os processos redox ocorrem em potenciais mais elevados.

Mantendo o enfoque nos eletrodos modificados por pasta de carbono contendo diferentes proporções de *biochar* e grafite em pó, foi plotado um gráfico comparativo destes materiais com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} como visto na FIGURA 26.

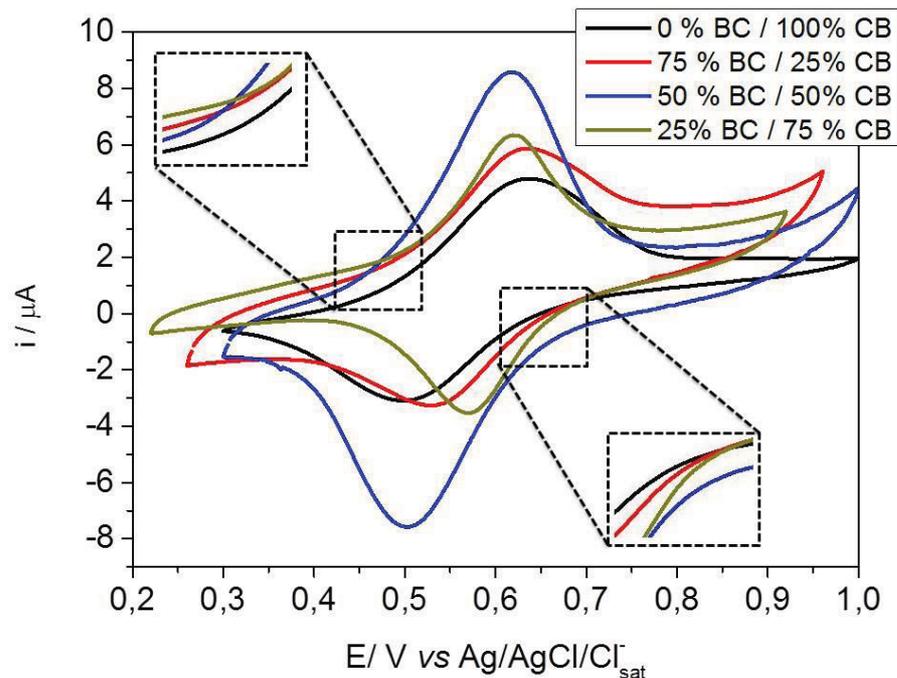


FIGURA 26 – Voltamogramas dos eletrodos de pasta de carbono em diferentes proporções de **BC-CE** e grafite em pó em solução de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferricianeto/ferricianato de potássio no intervalo de potencial de 0,2 à 1,0 V e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Legenda: BC: **BC-CE** e CB: Grafite em pó.

Os processos redox representados na FIGURA 26 são dependentes de processos cinéticos e difusionais, sendo necessária a aplicação de um potencial que possa vencer essa barreira energética, ou seja, a energia de ativação de uma reação (PACHECO et al., 2013; SKOOG et al., 2006). Os perfis voltamétricos dos eletrodos contendo a amostra **BC-CE** em diferentes proporcionalidades apresentaram um aumento rápido na corrente ao se anteceder os processos redox, o que ocorre discretamente no eletrodo que continha apenas o grafite em pó. O mesmo eletrodo contendo 100% de grafite em pó apresentou picos mais alargados se comparados com os eletrodos que continham *biochar*, podendo ser um bom indício de que o *biochar* possa estar facilitando os processos eletroquímicos desse sistema.

A partir das caracterizações eletroquímicas por voltametria, foram efetuadas análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) desses materiais, a fim de esclarecer os processos que ocorrem na interface eletrodo/solução.

A FIGURA 27 mostra o diagrama de Nyquist para os quatro eletrodos modificados por pasta de carbono da amostra **BC-CE** e o Circuito Elétrico Equivalente (CEE) utilizado.

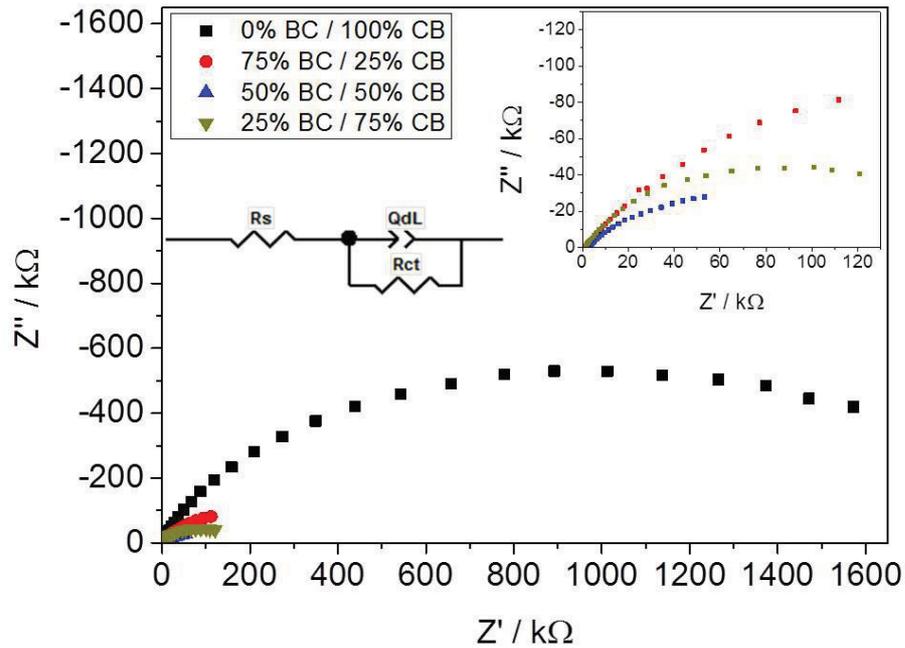


FIGURA 27 – Diagrama de Nyquist para os eletrodos modificados de pasta de carbono utilizando diferentes proporções de grafite em pó e BC-CE. Inserido na figura se tem o CEE utilizado para o ajuste dos dados e o diagrama de Nyquist excluindo os pontos obtidos do eletrodo que continha 100 % de grafite em pó.

Legenda: BC: BC-CE, CB: Grafite em pó.

O CEE utilizado está de acordo com o sistema eletroquímico montado, o qual permite que uma parte da carga elétrica se acumule na interface e outra parte flua através da interface (FRANCO; MUNFORD, 2014; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Nesse sistema, ocorre uma impedância faradáica paralela à capacitância de dupla camada (QdL), sendo essa impedância uma resistência pura denominada como resistência de transferência de carga (Rct) (DE SOUSA, 2013; FRANCO; MUNFORD, 2014).

Usando o CEE, o diagrama de Nyquist deverá apresentar a forma de um semicírculo, como visto nos resultados obtidos, sendo que em altas frequências a impedância da célula será relacionada com a resistência da solução, em frequências

intermediárias a impedância da célula estará influenciada pelo valor da capacitância da dupla camada (QdL) e em baixas frequências a impedância da célula será a soma das resistências R_s e R_{ct} (DE SOUSA, 2013; WOLYNEC, 2013). Os valores obtidos de R_{ct} e QdL estão representados na TABELA 8.

TABELA 8 – Parâmetros obtidos a partir das análises de eis dos eletrodos modificados por pasta de carbono utilizando diferentes proporções de grafite em pó e **BC-CE**.

Eletrodo	R_{ct} (Ω)	QdL ($F s^{n-1}$)
BC 0 % / CB 100 %	$1,58 \times 10^6$	$8,11 \times 10^{-7}$
BC 25 % / CB 75 %	$1,69 \times 10^5$	$2,41 \times 10^{-5}$
BC 50 % / CB 50 %	$3,51 \times 10^5$	$2,18 \times 10^{-5}$
BC 75% / CB 25 %	$2,99 \times 10^5$	$2,94 \times 10^{-5}$

Legenda: BC: **BC-CE** e CB: Grafite em pó.

Os resultados de R_s desses eletrodos não são confiáveis, uma vez que a montagem dos eletrodos e o preparo da pasta de carbono, apresentam problemas inerentes ao sistema que não podem ser evitados.

Os eletrodos de grafite em pó apresentaram valores dez vezes maiores de R_{ct} se comparado com os eletrodos produzidos em diferentes proporções de *biochar*, ou seja, nos eletrodos em que se tem a amostra **BC-CE** foi verificado uma diminuição da resistência de transferência de carga se comparado com o eletrodo puro de grafite em pó adquirido comercialmente (TABELA 8), sendo uma característica positiva que esse material possui.

As diferenças dos valores encontrados de R_{ct} podem estar diretamente relacionadas com os perfis voltamétricos desses materiais como visto na FIGURA 26.

Outro dado interessante retirado dos resultados de EIS é a capacitância da dupla camada (QdL), a qual os eletrodos elaborados em diferentes proporções de **BC-CE** apresentaram um incremento na ordem de 100 vezes na quantidade de carga armazenada se comparado com os resultados obtidos do grafite em pó, sendo esse valor de muito interesse para possíveis aplicações em dispositivos armazenadores de energia.

O aumento do QdL pode estar relacionado com a metodologia de pirólise realizada o que ocasiona um aumento significativo em sua área superficial como

visto nos trabalhos de Keiluweit e colaboradores (2010) e Brewer e colaboradores (2014). Nesses estudos os autores fizeram um comparativo entre biomassas pirolisadas em diferentes temperaturas, sendo que ambos os autores observaram um aumento significativo da área superficial dos *biochars* quando as biomassas foram pirolisadas a 700°C. Dessa maneira, acredita-se que o material em estudo possa ter uma área superficial superior ao grafite em pó, o que leva um aumento dos valores de QdL (ALCÁNTARA et al., 2001; BREWER et al., 2014; KEILUWEIT et al., 2010).

As análises de impedâncias também foram realizadas na amostra **BC-NaOH** sendo efetuadas em triplicata dos diferentes eletrodos modificados de pasta de carbono contendo as diferentes proporções do *biochar* de estudo, entretanto, em seu gráfico de Nyquist não houve a formação do semicírculo que era esperado para o sistema, ocasionando na impossibilidade em se realizar o ajuste usando o CEE proposto, sendo o gráfico apresentado em material suplementar (APÊNDICE 4). Esse resultado é concordante com as voltametrias desses materiais (APÊNDICE 3), nas quais não apresentam os processos redox esperados sendo de suma importância para a investigação dos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução desse material.

Concluindo-se esse estudo sobre as propriedades eletroquímicas da amostra **BC-CE** o foco foi direcionado ao composto, especificamente avaliando a sua eletroatividade utilizando como eletrólito solução de NaOH 1,00 mol L⁻¹ para possíveis aplicações futuras, para isso foram elaborados eletrodos modificados de pasta de carbono utilizando diferentes proporções de **BC-NiO** e de grafite em pó como descrito no tópico 4.5.3 deste trabalho, sendo realizadas diferentes velocidades de varredura (de 50 a 5 mV s⁻¹) para cada eletrodo. As voltametrias estão representadas na FIGURA 28.

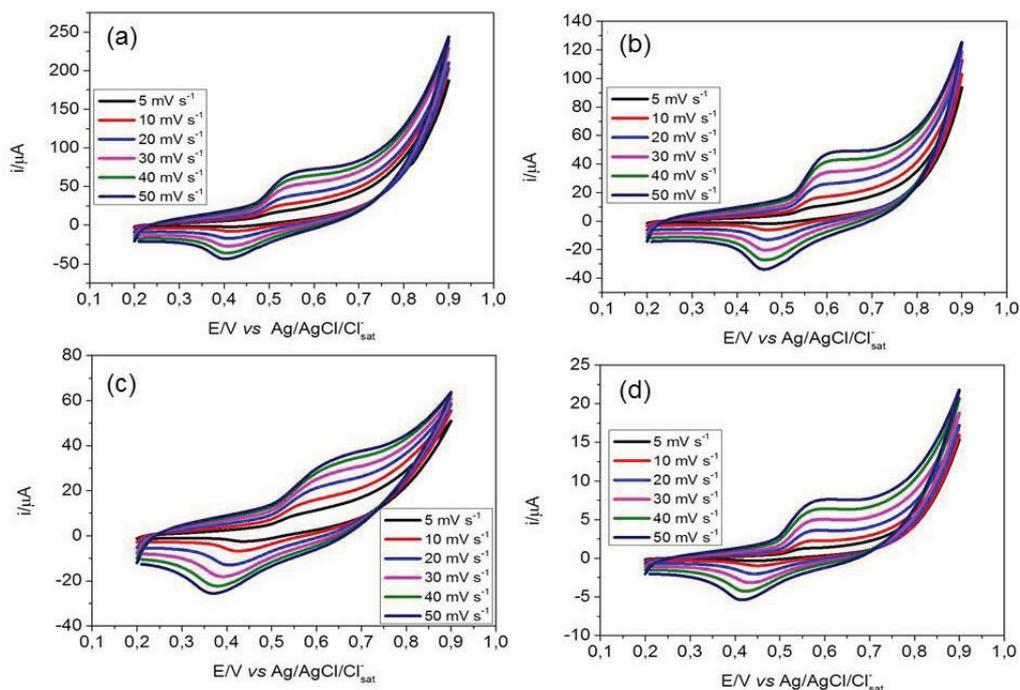
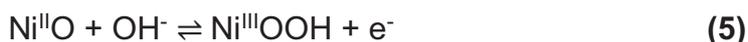


FIGURA 28 – Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura da amostra **BC-NiO** em solução de NaOH 1,00 mol L⁻¹ no intervalo de potencial de 0,2 a 0,9 V utilizando eletrodo modificado de pasta de carbono com (a) 75% de *biochar* e 25 % de grafite em pó, (b) 50 % de *biochar* e 50% de grafite em pó e (c) 25 % de *biochar* e 75 % grafite em pó e em (d) 5% de *biochar* e 95% de grafite em pó.

Nos eletrodos utilizando a proporção de 100% de *biochar*, os ensaios eletroquímicos não demonstraram nenhuma eletroatividade, o que pode estar relacionada com a metodologia de elaboração desses eletrodos pela necessidade de se adicionar óleo mineral como aglutinante, sendo esse material altamente capacitivo, dificultando a condutividade necessária para a visualização dos processos faradáicos esperados, tendo a necessidade da adição de grafite em pó.

Os voltamogramas apresentados na FIGURA 28 (a-d) tiveram um comportamento típico da presença de íons Ni²⁺ referentes ao óxido de níquel presente no compósito, de acordo com a seguinte reação (CORDOBA-TORRESI; HUGOT-LE GOFF; JOIRET, 1991):



A reação (5) é representada pelo comportamento redox observado nos eletrodos (FIGURA 28 (a-d)), com um processo anódico característico da formação do Ni^{III}OOH com pico em aproximadamente em 0,6 V e catódico referente ao Ni^{II}O,

com pico em aproximadamente 0,4 V (VIDOTTI; TORRESI; CÓRDOBA-TORRESI, 2010).

As correntes faradáicas dos eletrodos mostrados na FIGURA 28 não são suficientes para aplicações reais, portanto, uma alternativa seria a elaboração de outros tipos de eletrodos combinando pequenas porcentagens de grafite em pó com a amostra **BC-NiO**. Por serem materiais que apresentam sua forma em pó, os eletrodos poderiam ser elaborados pela metodologia *Doctor Blade* (NANG DINH et al., 2011) ou através deposição eletroforética (EPD) (DIBA et al., 2016).

5.2.2 Considerações Parciais - PARTE II

O simples sistema montado de eletrodos modificados de pasta de carbono no meio de ferrocianeto/ferrocianato de potássio demonstrou ser uma alternativa válida para responder inúmeros questionamentos relacionados à formação dos *biochars* em comparativo ao grafite em pó comercial.

Não foi possível gerar muitas informações em torno da amostra **BC-NaOH**, pelo fato da mesma não apresentar os processos redox esperados do sistema proposto, o que pode estar relacionada com a calcita formada nesse material, a qual através das imagens de MEV se apresentou de forma mais homogênea se comparada com a calcita formada na amostra **BC-CE**.

Caracterizando a amostra **BC-CE** por EIS foi possível comparar as tendências obtidas dos valores relacionados com a resistência de transferência de carga e a quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica.

O grafite em pó puro demonstrou ter resistência de transferência de carga maior do que os eletrodos preparados na presença do **BC-CE**. Além disso, independentemente da proporção utilizada de **BC-CE** na elaboração dos eletrodos modificados de pasta de carbono, os mesmos apresentaram grande quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica se comparada com o grafite em pó, fator que pode estar diretamente relacionado com a metodologia de pirólise utilizada neste trabalho que, teoricamente, resulta na formação de *biochars* com elevada área superficial.

A caracterização utilizando eletrodos modificados por pasta de carbono também foi efetuada no nanocompósito **BC-NiO**, o qual na presença do grafite em pó apresentou picos característicos dos processos redox decorrentes da presença

dos íons Ni^{2+} na superfície do eletrodo, podendo ser desenvolvido um eletrodo de **BC-NiO** e grafite em pó que possa atuar em dispositivos armazenadores de energia.

5.3 PARTE III - TESTES PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM SUPERCAPACITORES

Os testes eletroquímicos foram efetuados elaborando-se como eletrodo de trabalho pastilhas envolvendo os três *biochars* e PVDF na proporção 70/30 (m/m), sendo o desempenho eletroquímico desses materiais avaliado por medidas de VC e EIS em solução de NaOH 1,00 mol L⁻¹.

O primeiro estudo foi realizado através da montagem de uma cela assimétrica composta de três eletrodos sendo estudado os três diferentes *biochars* (**BC-CE**, **BC-NaOH** e **BC-NiO**). Foram efetuadas as voltametrias em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s⁻¹) como visto na FIGURA 29 (a-c), sendo calculado a sua capacitância específica para cada velocidade de varredura a partir da EQUAÇÃO 2 (FIGURA 29 (d)).

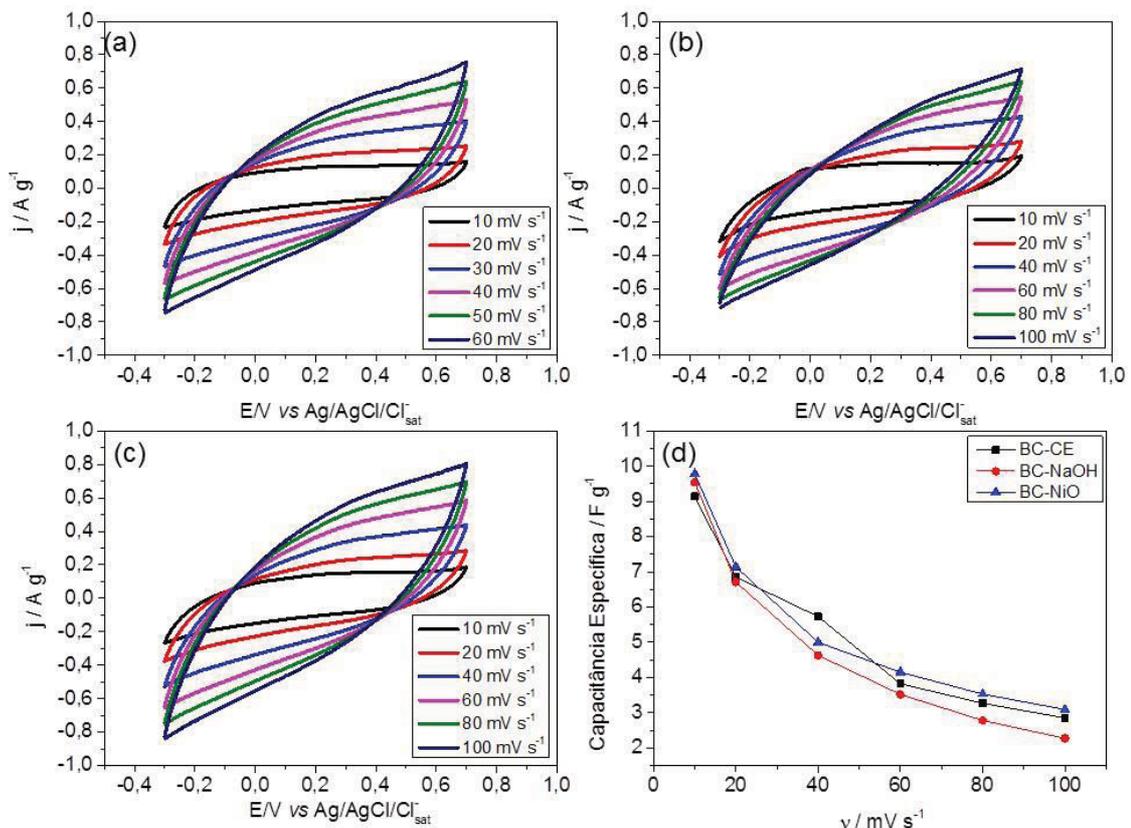


FIGURA 29 – Voltamogramas obtidos a diferentes velocidades de varredura (10 mV s⁻¹ – 100 mV s⁻¹) em NaOH 1,00 mol L⁻¹ no intervalo de potencial de -0,3 v à 0,7 V para os eletrodos de (a) **BC-CE**, (b) **BC-NaOH** e (c) **BC-NiO**. Em (d) se tem o gráfico relacionando a capacitância específica de acordo com a velocidade de varredura utilizada.

As voltametrias cíclicas dos *biochars* (FIGURA 29 (a) e FIGURA 29 (b)) apresentaram um bom comportamento eletroquímico, característico de eletrodos do tipo EDLC.

O voltamograma do nanocompósito não apresentou os processos faradáicos relacionados a presença do óxido de níquel no material (FIGURA 29 (c)), ao contrário do observado nos eletrodos de pasta de carbono discutidos no item anterior, apresentando um perfil típico capacitivo de acúmulo de carga por dupla camada elétrica (EDLC). A inexistência dos processos redox do par $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}/\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ pode ser atribuída a quantidade material utilizada para preparar os eletrodos, evidenciando apenas a corrente capacitiva (WANG et al., 2017).

Analisando a Figura 29 (d) referente aos resultados obtidos de capacitância específica a partir da área dos voltamogramas, nota-se o aumento desses valores em menores velocidades de varredura. Realizando experimentos em altas velocidades de varredura os processos cinéticos eletroquímicos são prejudicados, não sendo capazes de acompanhar as rápidas mudanças de potencial, acarretando na diminuição de valores de capacitância. (KIM et al., 2015a)

Os valores de capacitância específica foram praticamente os mesmos para os três eletrodos, sendo os valores máximos obtidos a 10 mV s^{-1} iguais à $9,78 \text{ F g}^{-1}$, $9,54 \text{ F g}^{-1}$ e $9,14 \text{ F g}^{-1}$ para os eletrodos **BC-NiO**, **BC-NaOH** e **BC-CE** respectivamente.

Após a análise preliminar dos resultados em que foi realizado um comparativo entre os eletrodos **BC-CE**, **BC-NaOH** e **BC-NiO** por VC, foram realizados experimentos Galvanostáticos de Carga e Descarga (GCD) em solução de NaOH $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ para a amostra **BC-NiO** utilizando um sistema convencional contando com um contra eletrodo de platina e um sistema simétrico, contando com um contra eletrodo a própria pastilha de **BC-NiO** (FIGURA 30).

Os testes de CGCD foram efetuados em diferentes densidades de corrente ($0,1 \text{ A g}^{-1}$ a $1,0 \text{ A g}^{-1}$), sendo as curvas de GCD apresentadas na FIGURA 30 (A) e (B). A partir dessas curvas, foram efetuados os cálculos para a determinação de sua capacitância específica (EQUAÇÃO 3). Os resultados de capacitância em função das diferentes densidades de corrente utilizadas estão apresentados na FIGURA 30 (C). Foi verificado que o aumento da capacitância específica ocorre de acordo com a diminuição da densidade de corrente, isso é explicado pelo fato de que quando se aplica baixas intensidades de corrente é permitido que todos os sítios eletroativos

sejam ocupados, possibilitando o tempo necessário para que ocorra as reações na interface eletrodo/solução (KIM et al., 2015b).

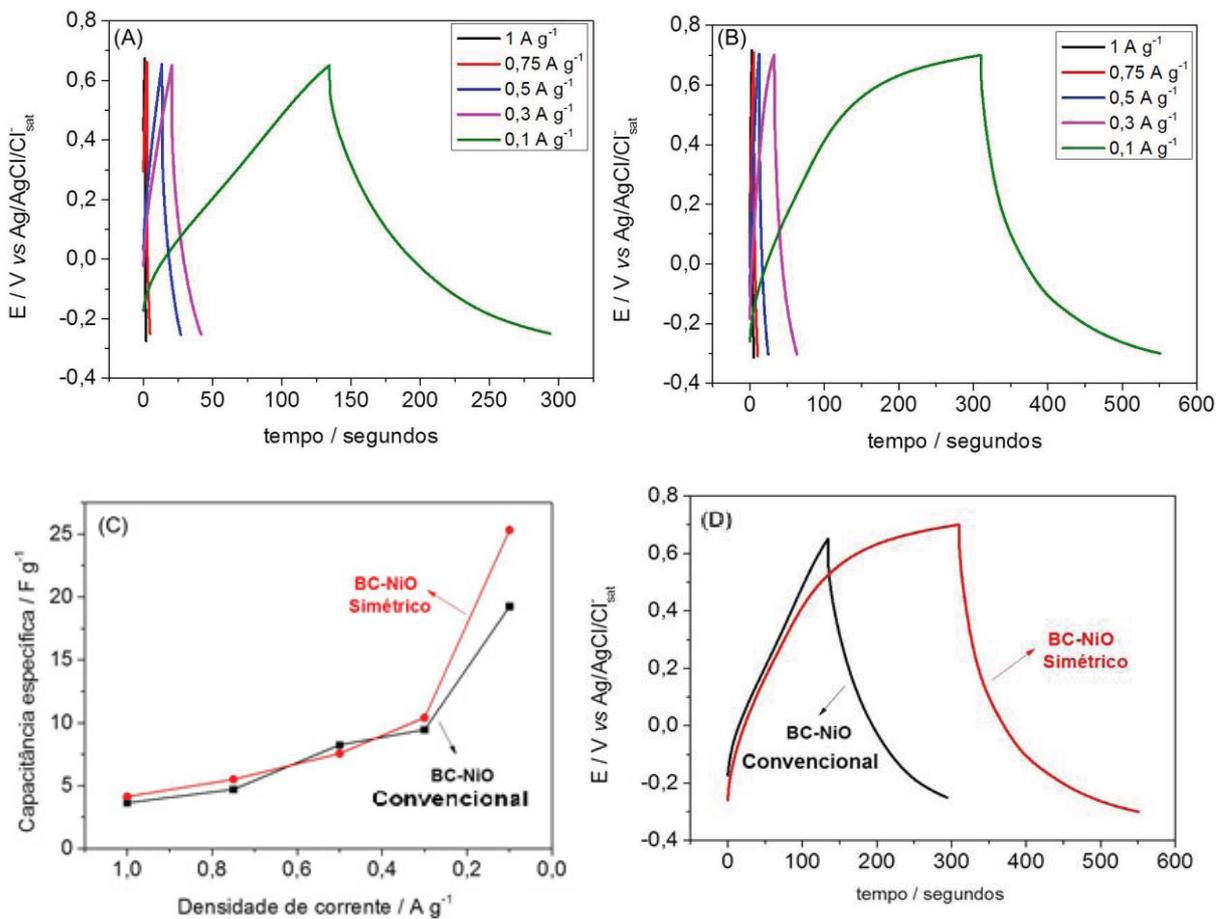


FIGURA 30 - CGCD em diferentes densidades de corrente (0,1 – 1,0 $A g^{-1}$) realizados em solução de NaOH 1,00 mol l^{-1} dos eletrodos BC-NiO tendo um sistema convencional (a) contendo um contra eletrodo de platina e em um sistema simétrico (b) tendo como contra eletrodo a própria pastilha de **BC-NiO**. Em (c) se tem os resultados de capacitância específica utilizando os sistemas simétrico e convencional em diferentes densidades de corrente e em (d) é mostrado um comparativo das curvas CGCD do sistema convencional e simétrico utilizando uma densidade de corrente igual a 0,1 $A g^{-1}$.

Analisando a FIGURA 30 (C) que relaciona a capacitância específica obtida dos sistemas simétricos e assimétricos em diferentes densidades de corrente é notado que até a aplicação da densidade de corrente de 0,3 $A g^{-1}$ os resultados são similares, entretanto ao se aplicar uma densidade de corrente de 0,1 $A g^{-1}$ o dispositivo simétrico teve uma maior capacitância específica do que no sistema assimétrico, de acordo com as curvas mostradas na FIGURA 30 (D).

A TABELA 10 apresenta um comparativo da capacitância específica de trabalhos da literatura envolvendo a formação de compósitos de materiais carbonáceos com NiO com os resultados obtidos deste trabalho:

TABELA 9 – Comparativo do desempenho obtido do eletrodo **BC-NiO** no sistema simétrico e assimétrico com trabalhos semelhantes da literatura.

Sistema	Material	Capacitância	Densidade de	Referência
		Específica / F g ⁻¹	corrente aplicada	
Assimétrico	BC-NiO / Pt	19,25	0,1 A g ⁻¹	Este trabalho
Simétrico	BC-NiO / BC-NiO	25,33	0,1 A g ⁻¹	Este trabalho
Simétrico	NiO / NiO	37	0,001 A g ⁻¹	a
Assimétrico	NiO / AC	40	0,001 A g ⁻¹	a
Assimétrico	NiO / <i>biochar</i>	42,7 / 36,9*	**	b
Assimétrico	NiO / CNT	140	0,1 A g ⁻¹	c
Simétrico***	MWCNT-NiO / MWCNT-NiO	277,8 mA cm ⁻² (7,8 F g ⁻¹)	0,25 x 10 ⁻³ A cm ⁻²	d
Asimétrico***	MWCNT-NiO / MWCNT	925,9 mA cm ⁻² (53,9 F g ⁻¹)	0,25 x 10 ⁻³ A cm ⁻²	d

Legenda: Pt: Platina, AC: Carvão ativado, CNT: Nanotubo de carbono e MWCNT: Nanotubo de carbono de várias paredes. *Valores utilizando duas biomassas precursoras para a formação do compósito sem nenhum pós tratamento. **Calculado por voltametria realizada à 5 mV s⁻¹. ***Cela composta por dois eletrodos. Fonte: ^aGANESH; PITCHUMANI; LAKSHMINARAYANAN, 2006; ^bWANG et al., 2017; ^cLEE et al., 2005; ^dADEKUNLE et al., 2015.

Fazendo o comparativo com os trabalhos descritos em literatura, os dispositivos apresentaram valores um pouco abaixo de capacitância específica comparado com o compósito NiO/CNT. Entretanto, com materiais similares ao *biochar*, como o carvão ativado, não foi possível encontrar dados nas mesmas condições realizadas neste trabalho, porém, os eletrodos aqui desenvolvidos apresentaram um bom indício da aplicabilidade em supercapacitores.

A partir dos valores de capacitância específica foram calculados os parâmetros de energia e potência, utilizando as EQUAÇÕES 4 e 5 (b), na qual os valores obtidos no sistema simétrico e assimétrico estarão representados na FIGURA 30 no diagrama de Ragone (DUBAL et al., 2015), sendo esses parâmetros fundamentais para a avaliação da possível aplicação desse material em dispositivos reais.

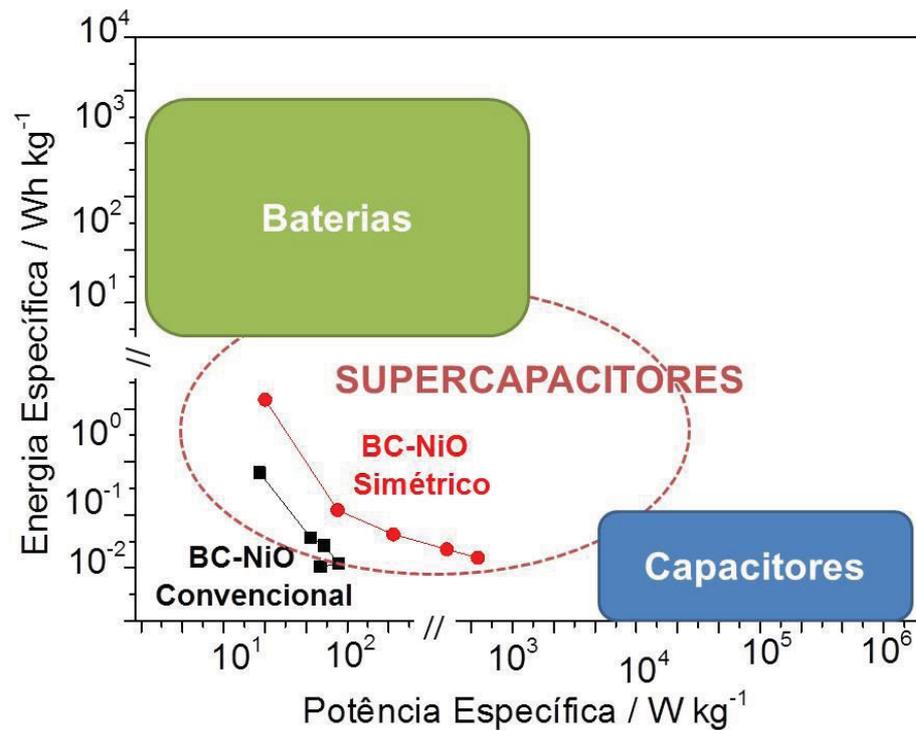


FIGURA 31 - Diagrama de Ragone relacionando os valores calculados de energia e potência para a amostra **BC-NiO** no sistema simétrico e assimétrico com os valores encontrados em literatura (KIM et al., 2015b) para supercapacitores, baterias e capacitores.

No diagrama de Ragone (FIGURA 31) é visto que de acordo com o aumento da corrente, valores de potência e energia decrescem, isso está diretamente relacionado com problemas cinéticos e difusionais ocasionados pela alta densidade de corrente imposta ao eletrodo de trabalho (KIM et al., 2015a).

Os resultados obtidos através das CGCD confirmam a possível aplicabilidade do material em supercapacitores, independentemente do sistema escolhido, podendo ser simétrico ou assimétrico. Os dispositivos simétricos e assimétricos apresentaram valores máximos de densidade energética iguais à 1,80 W h Kg⁻¹ e 3,17 W h Kg⁻¹ e valores de potência iguais de 110,11 W kg⁻¹ e 289,50 W kg⁻¹, respectivamente.

5.3.1 Considerações Parciais - Parte III

Utilizando como eletrodo de trabalho pastilhas de *biochar*/NiO foi possível a obtenção de materiais com o perfil típico de supercapacitores.

Fazendo um comparativo dos três *biochars* por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura e calculando a sua capacitância específica, os três *biochars* apresentaram valores muito similares de C_n .

Foi dado continuidade ao estudo do compósito, montando-se dois tipos de dispositivos, um simétrico e outro assimétrico, sendo avaliada a capacitância específica desses dispositivos por CGCD. O dispositivo simétrico apresentou valores de capacitância maiores, sendo esse resultado muito relevante pelo fato da utilização apenas da amostra **BC-NiO** no sistema.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, buscou-se informações sobre formação do nanocompósito envolvendo *biochar*/NiO a partir da casca esgotada da Acácia Negra utilizando uma simples metodologia de síntese.

As caracterizações das biomassas demonstraram a influência da adição de solução alcalina à biomassa, ocasionando a remoção de grande parte da hemicelulose presente, como visto pelos resultados das análises de FTIR e TG.

Análises espectroscópicas (FTIR e Raman) da amostra **BC-NiO** mostraram a presença das bandas atribuídas ao óxido de níquel o que também foi observado em seu espectro EDS. Os difratogramas de Raios-X (DRX) sugeriram a coexistência de NiO e níquel metálico no material. A caracterização morfológica realizada por MEV e MET indicam a formação do nanocompósito *biochar*/NiO. Resultados de FTIR, MEV, EDS e DRX mostram que houve a formação da calcita em todos os *biochars*, podendo estar relacionada com a condição de pirólise e a biomassa utilizada neste trabalho.

As caracterizações realizadas no nanocompósito *biochar*/NiO enfatizam a possibilidade do reaproveitamento da biomassa para desenvolvimento de novos materiais a partir de uma simples metodologia de síntese.

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas utilizando um sistema simples de eletrodos modificados de pasta de carbono no meio ferrocianeto/ferrocianato de potássio. Este sistema apresentou ser uma alternativa válida para a avaliação das propriedades eletroquímicas do *biochar* utilizando como comparativo o grafite em pó comercial.

Através das análises de EIS e VC, o grafite em pó puro demonstrou ter uma maior resistência de transferência de carga do que os eletrodos preparados na presença de **BC-CE**. Além disso, independentemente da proporção utilizada de *biochar* na elaboração dos eletrodos, os mesmos apresentaram ter valores 100 vezes mais elevados de quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica se comparado com o grafite em pó puro, podendo estar diretamente relacionada com a área superficial que essa amostra pode possuir, uma característica de grande interesse para possíveis aplicações em supercapacitores.

A eletroatividade do nanocompósito foi avaliada elaborando-se eletrodos modificados de pasta de carbono, os quais apresentaram comportamento típico da

presença do par redox $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}/\text{Ni}^{\text{III}}\text{OH}$ em meio alcalino, tendo como perspectiva o desenvolvimento de eletrodos contendo **BC-NiO** e grafite em pó que possam atuar em dispositivos armazenadores de energia.

Os testes para possíveis aplicações em supercapacitores foram realizados elaborando-se pastilhas como eletrodos de trabalho. Por voltametria cíclica, foram calculadas as capacitâncias específicas dos três eletrodos contendo os *biochars* produzidos neste trabalho, os quais apresentaram valores de capacitância específica similares.

Foram montados dois dispositivos contendo como eletrodo de trabalho a amostra **BC-NiO**, um assimétrico e um simétrico. Através das CGCD foram calculados valores de capacitância específica, densidade de potência e energia dos dispositivos simétricos e assimétricos. Os valores de Capacitância, Energia e Potência foram iguais à $25,33 \text{ F g}^{-1}$, $3,17 \text{ W h kg}^{-1}$ e $289,50 \text{ W h kg}^{-1}$ no dispositivo simétrico e iguais à $19,25 \text{ F g}^{-1}$, $1,80 \text{ W h kg}^{-1}$ e $110,11 \text{ W h kg}^{-1}$ no dispositivos assimétricos. Esses valores estão de acordo com valores descritos em literatura para possíveis aplicações reais em supercapacitores.

As perspectivas que surgem após a realização deste trabalho é de que o processo de síntese utilizado foi satisfatório, obtendo-se um nanocompósito de *biochar*/NiO, entretanto, é sugerido a alteração da condição de pirólise para temperaturas mais elevadas, podendo ser entre $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e a biomassa utilizada, para que haja a diminuição das possíveis interferências ocasionadas pela formação da calcita nestes materiais e se forme estruturas com propriedades semelhantes ao carbono grafítico.

A aplicabilidade do material em supercapacitores pode ser otimizada através do incremento das propriedades da amostra **BC-NiO** utilizando diferentes metodologias de pós-tratamento nestes materiais.

REFERÊNCIAS

ABDUL, G.; ZHU, X.; CHEN, B. Structural characteristics of biochar-graphene nanosheet composites and their adsorption performance for phthalic acid esters. **Chemical Engineering Journal**, v. 319, p. 9–20, 2017.

ADEKUNLE, A. S. et al. Comparative supercapacitive properties of asymmetry two electrode coin type supercapacitor cells made from MWCNTS/cobalt oxide and MWCNTs/iron oxide nanocomposite. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 4, p. 3414–3430, 2015.

ALCÁNTARA, R. et al. Carbon black: A promising electrode material for sodium-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 3, n. 11, p. 639–642, 2001.

AURBACH, D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 89, n. 2, p. 206–218, 2000.

BEGUIN, F.; FRACKOWIACK, E. **Supercapacitors: Materials, Systems and Applications**. First Edit ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013.

BRANDT, A, ET AL. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green. Chem**, v. 9262, n. 15, p. 550–583, 2013.

BREWER, C. E. et al. New approaches to measuring biochar density and porosity. **Biomass and Bioenergy**, v. 66, p. 176–185, 2014.

BROUSSE, T. et al. **Capacitive and Pseudocapacitive Electrodes for Electrochemical Capacitors and Hybrid Devices**. In: **Metal Oxides in Supercapacitors**. Elsevier Inc, 2017.

BROUSSE, T.; BELANGER, D.; LONG, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 5, p. A5185–A5189, 2015.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Quimica Nova**, v. 27, n. 3, p. 399–403, 2004.

CANTRELL, K. B. et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 419–428, 2012.

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**, v. 38, p. 594–608, 2014.

CORDOBA-TORRESI, S. I.; HUGOT-LE GOFF, A.; JOIRET, S. Electrochromic Behavior of Nickel Oxide Electrodes: II . Identification of the Bleached State by Raman Spectroscopy and Nuclear Reactions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, n. 6, p. 1554–1559, 1991.

DE SOUSA, M. A. M. de. Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo, **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, 2013.

DHARMARAJ, N. et al. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 128, n. 1–3, p. 111–114, 2006.

DIBA, M. et al. Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamentals. **Progress in Materials Science**, v. 82, p. 83–117, 2016.

DOUMER, M. E. et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 434–443, 2015.

DUBAL, D. P. et al. Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 7, p. 1777–1790, 2015.

DUBAL, D. P.; GÓMEZ-ROMERO, P.; KOROTCENKOV, G. **Metal Oxides in Supercapacitors**. Elsevier Inc, 2017.

ETIÉGNI, L.; CAMPBELL, A. G. Physical and chemical characteristics of wood ash. **Bioresource Technology**, v. 37, n. 2, p. 173–178, 1991.

FISHER, R. A. et al. Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 6, p. 4889–4899, 2013.

FRANCIOSO, O. et al. 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**, v. 994, n. 1–3, p. 155–162, 2011.

FRANCO, J. R.; MUNFORD, M. L. Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel, **Tese de Doutorado**, 2014.

FREDDO, A. et al. Elementos minerais em madeiras de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose kraft branqueada. **Ciência Florestal**, p. 193–209, 2009.

GANESH, V.; PITCHUMANI, S.; LAKSHMINARAYANAN, V. New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and activated carbon. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 2 SPEC. ISS., p. 1523–1532, 2006.

GENOVESE, M. et al. High Capacitive Performance of Exfoliated Biochar Nanosheets from Biomass Waste Corn Cob. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 2903–2913, 2015.

GENOVESE, M.; LIAN, K. Polyoxometalate modified pine cone biochar carbon for supercapacitor electrodes. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, n. 8, p. 3939–3947, 2017.

GLASER, B. et al. The “Terra Preta” phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, v. 88, n. 1, p. 37–41, 2001.

HALL, D. S. et al. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 471, n. 2174, p. 20140792–20140792, 2014.

HU, C. C. et al. Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors. **Nano Letters**, v. 6, n. 12, p. 2690–2695, 2006.

JIANG, H. et al. Hierarchical self-assembly of ultrathin nickel hydroxide nanoflakes for high-performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 3818, 2011.

JORIO, A. et al. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano letters**, v. 8, p. 3190–3196, 2011.

KEILUWEIT, M. et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 4, p. 1247–1253, 2010.

KHAN, M. Y. et al. Green chemistry preparation of superparamagnetic nanoparticles containing Fe₃O₄ cores in biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 116, p. 42–48, 2015.

KIM, B. K. et al. **Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. In: Handbook of Clean Energy Systems.** John Wiley & Sons, Ltd, 2015a.

KIM, K. H. et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). **Bioresource Technology**, v. 118, p. 158–162, 2012.

KIM, S. K. et al. Extremely Durable, Flexible Supercapacitors with Greatly Improved Performance at High Temperatures. **ACS Nano**, v. 9, n. 8, p. 8569–8577, 2015b.

KOUCHACHVILI, L.; ENTCHEV, E. Ag/Biochar composite for supercapacitor electrodes. **Materials Today Energy**, v. 6, p. 136–145, 2017.

KUMAR, P. et al. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3713–3729, 2009.

LEE, J. Y. et al. Nickel oxide/carbon nanotubes nanocomposite for electrochemical capacitance. **Synthetic Metals**, v. 150, n. 2, p. 153–157, 2005.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - A review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 11, n. 2, p. 403–427, 2006.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management**. Editora Earthscan, 2009.

LOBO, A. O. et al. Caracterização De Materiais Carbonosos Por Espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98–103, 2008.

MANGRICH, A. S. et al. Química verde no tratamento de águas: Uso de coagulante derivado de tanino de acacia mearnsii. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 2–15, 2014.

MATOS, T. T. S. et al. Using magnetized (Fe_3O_4 / biochar nanocomposites) and activated biochar as adsorbents to remove two neuro-active pesticides from waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 10, p. 1975–1987, 2017.

MONTES-MORÁN, M. A. et al. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1219–1224, 2004.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, p.3941-3994, 2011.

NANG DINH, N. et al. Highly-efficient electrochromic performance of nanostructured TiO₂films made by doctor blade technique. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 2, p. 618–623, 2011.

NEIVA, E. G. C. et al. One material, multiple functions: Graphene/Ni(OH)₂ thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. **Scientific Reports**, v. 6, n. July, p. 1–14, 2016.

NEVES, E, G, PETERSEN, J, B, BARTONE, R, N, DA SILVA, C, A. **Historical and Socio-cultural Orings of Amazonion Dark Earths. In: Amazonian Dark Earths: Origin Properties Management.** Kluver Academic Publishers, 2004.

NULI, Y. N.; ZHAO, S. L.; QIN, Q. Z. Nanocrystalline tin oxides and nickel oxide film anodes for Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 114, n. 1, p. 113–120, 2003.

OKUBO, M. et al. Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in LiCoO₂ electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 23, p. 7444–7452, 2007.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy.** Pennington, NJ: Electrochemical Society Proceedings Series/ John Wiley & Sons, Inc., 2008.

ÖZÇİMEN, D.; KARAOSMANOĞLU, F. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. **Renewable Energy**, v. 29, n. 5, p. 779–787, 2004.

PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PEREIRA RAMOS, L. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 863–871, 2003.

QIU, Z. et al. Biochar-based carbons with hierarchical micro-meso-macro porosity for high rate and long cycle life supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 376, n. November 2017, p. 82–90, 2018.

RATTAN, L.; STEWART, B. A. **Soil Specific Farming: Precision Agriculture**. CRC Press ed. New York: CRC Press, 2015.

REZENDE, E. I. P. et al. Biocarvão (Biochar) e sequestro de carbono. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 426–433, 2011.

RICHARDSON, Y. et al. In situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H₂-rich syngas production from biomass gasification. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, n. 2, p. 220–230, 2010.

RIEGEL, I. et al. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, v. 32, n. 3, p. 533–543, 2008.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York: John Wiley and Sons, 1998.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, v. 7, n. 11, p. 845–854, 2008.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y.; DUNN, B. Where do batteries end and supercapacitors begin? **Science**, v. 343, n. 6176, p. 1210–1211, 2014.

SJÖSTROM, E. **Wood - Chemistry Fundamentals and Applications**. Second Edition. San Diego: Academic Press Inc, 1992.

SKOOG et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução de 4ª ed. São Paulo: Editora Thomson, 2006.

SUBRAMANIAN, B. et al. Optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide (NiO) films deposited by DC reactive magnetron sputtering. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 21–22, p. 4104–4110, 2008.

T AFLICK, T. et al. Acacia bark residues as filler in polypropylene composites. **Polímeros**, v. 25, n. 3, p. 289–295, 2015.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; VASSILEVA, C. G. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. **Fuel**, v. 112, p. 391–449, 2013.

VAZ, J. Uso dos Coprodutos e Resíduos de Biomassa para Obtenção de Produtos Químicos Renováveis. **Embrapa. ISSN 2177-4420**, p. 1–4, 2010.

VIDOTTI, M.; TORRESI, R.; CÓRDOBA-TORRESI, S. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. **Quim. Nova**, v. 33, n. 10, p. 2176–2186, 2010.

WAN, C.; JIAO, Y.; LI, J. Core–shell composite of wood-derived biochar supported MnO₂ nanosheets for supercapacitor applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 69, p. 64811–64817, 2016.

WANG, D. W.; LI, F.; CHENG, H. M. Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 2, p. 1563–1568, 2008.

WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 797–828, 2012.

WANG, Y. et al. Converting Ni-loaded biochars into supercapacitors: Implication on the reuse of exhausted carbonaceous sorbents. **Scientific Reports**, v. 7, n. December 2016, p. 1–8, 2017.

WOLFART, F. et al. Hybrid core–shell nanostructured electrodes made of polypyrrole nanotubes coated with Ni(OH)₂ nanoflakes for high energy-density supercapacitors. **RSC Advances**, v. 6, n. 18, p. 15062–15070, 2016.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: edusp, 2013.

WU, Z. S. et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. **Nano Energy**, v. 1, n. 1, p. 107–131, 2012.

XU, F. et al. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. **Applied Energy**, v. 104, p. 801–809, 2013.

YANG, Q. et al. Ultrathin Co₃O₄ nanosheet arrays with high supercapacitive performance. p. 1–7, 2013.

YUAN, J. H.; XU, R. K.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3488–3497, 2011.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.

ZHONG, C. et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7484–7539, 2015.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – Espectros EDS e imagens de MEV com uma ampliação de 2.000 vezes indicando as três regiões coletadas para a realização dos espectros EDS das amostras **BC-CE**, **BC-NaOH**, **BC-NiO** e do grafite em pó.

APÊNDICE 2 – Imagens de MET em diferentes magnificações referentes as amostras **BC-CE**, **BC-NaOH** E **BC-NiO**.

APÊNDICE 3 – Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura utilizando eletrodos modificados por pasta de carbono como eletrodo de trabalho em diferentes proporções de *biochar* e **BC-NaOH** em ferrocianeto/ferrocianato de potássio.

APÊNDICE 4 – Diagrama de Nyquist para os eletrodos modificados de pasta de carbono utilizando diferentes proporções de grafite em pó e **BC-NaOH**.

APÊNDICE 1

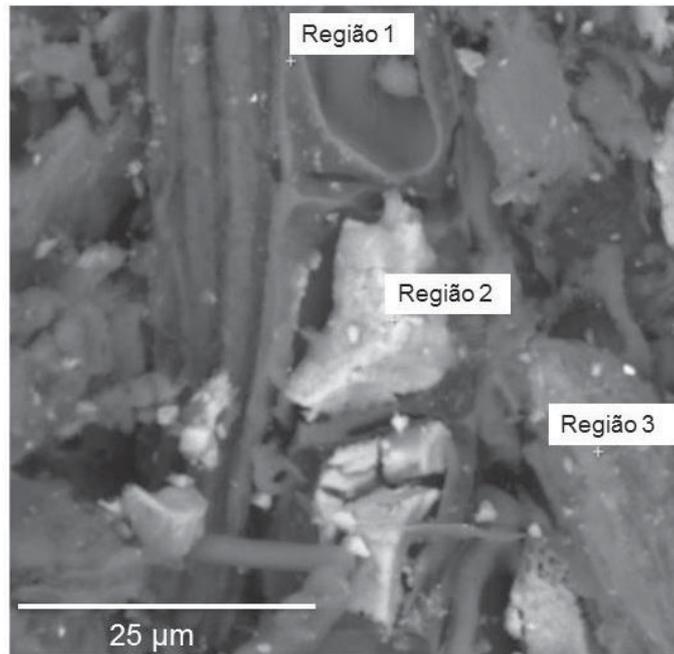


Figura 1 - Imagem de MEV, com ampliação de 2.000 vezes da amostra **BC-CE** com o indicativo das três regiões em que foram retirados os seus respectivos espectros eds.

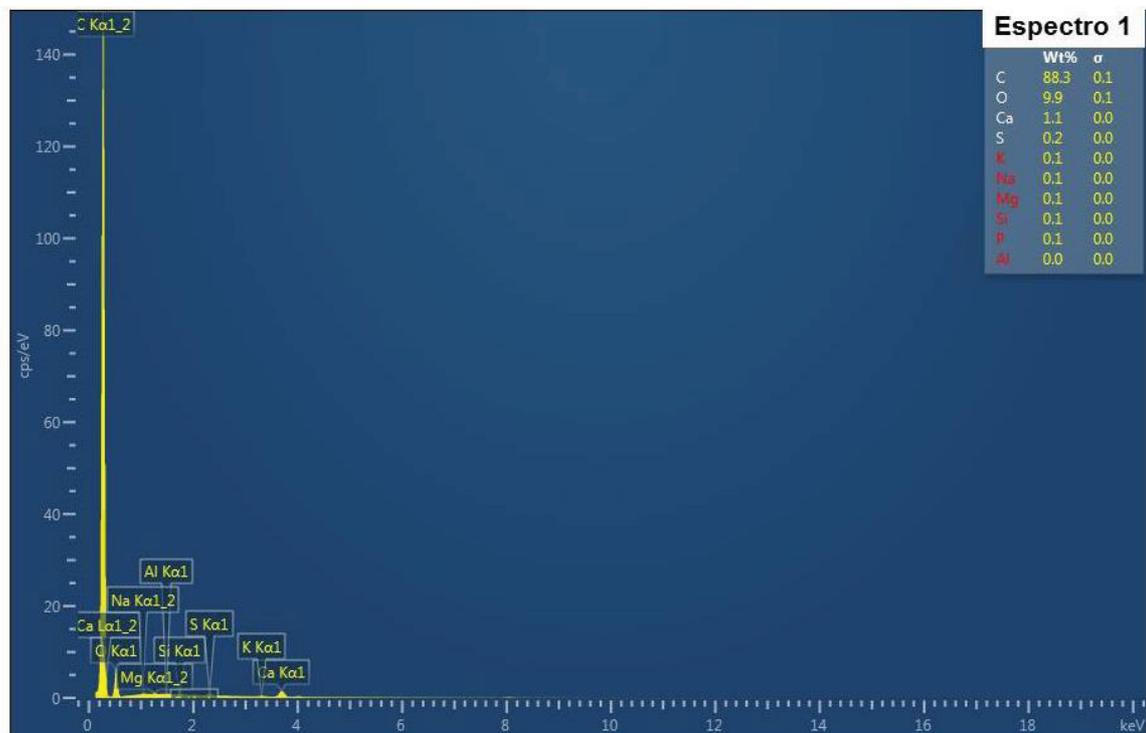


Figura 2 - Espectro EDS da amostra **BC-CE** referente à região 1 de sua imagem de MEV em um intervalo de 0,0 a 18,0 keV.

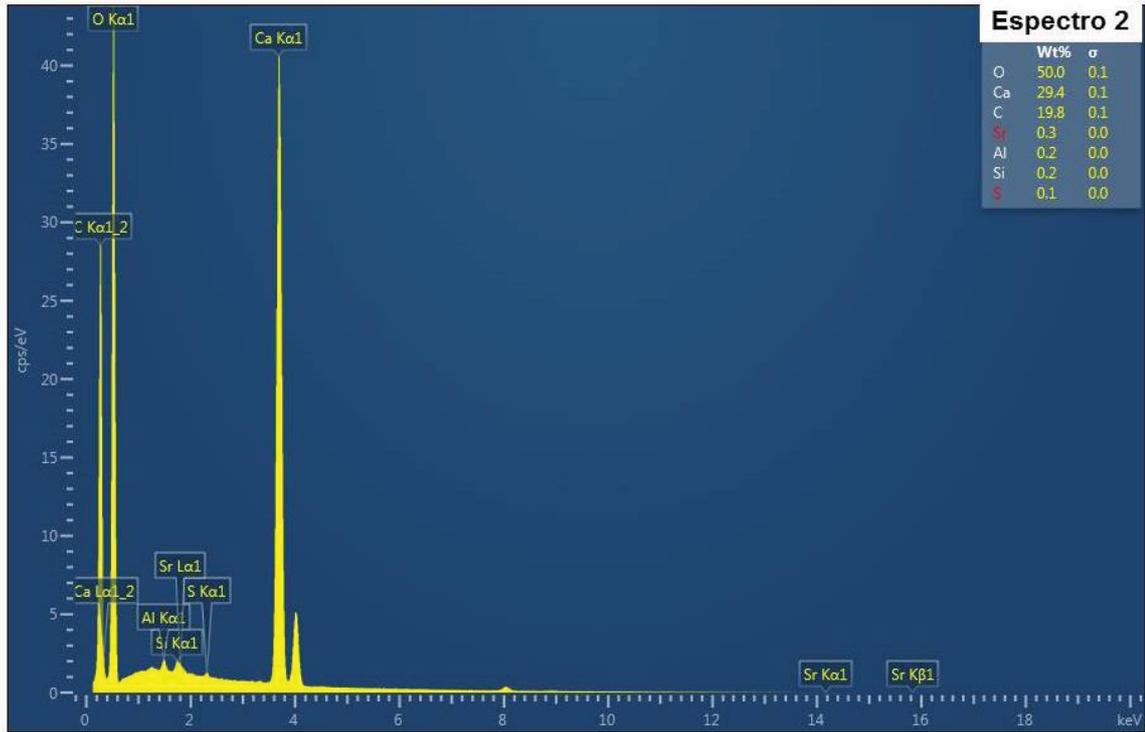


Figura 3 - Espectro EDS da amostra **BC-CE** referente à região 2 de sua imagem de MEV em um intervalo de 0,0 a 18,0 keV.

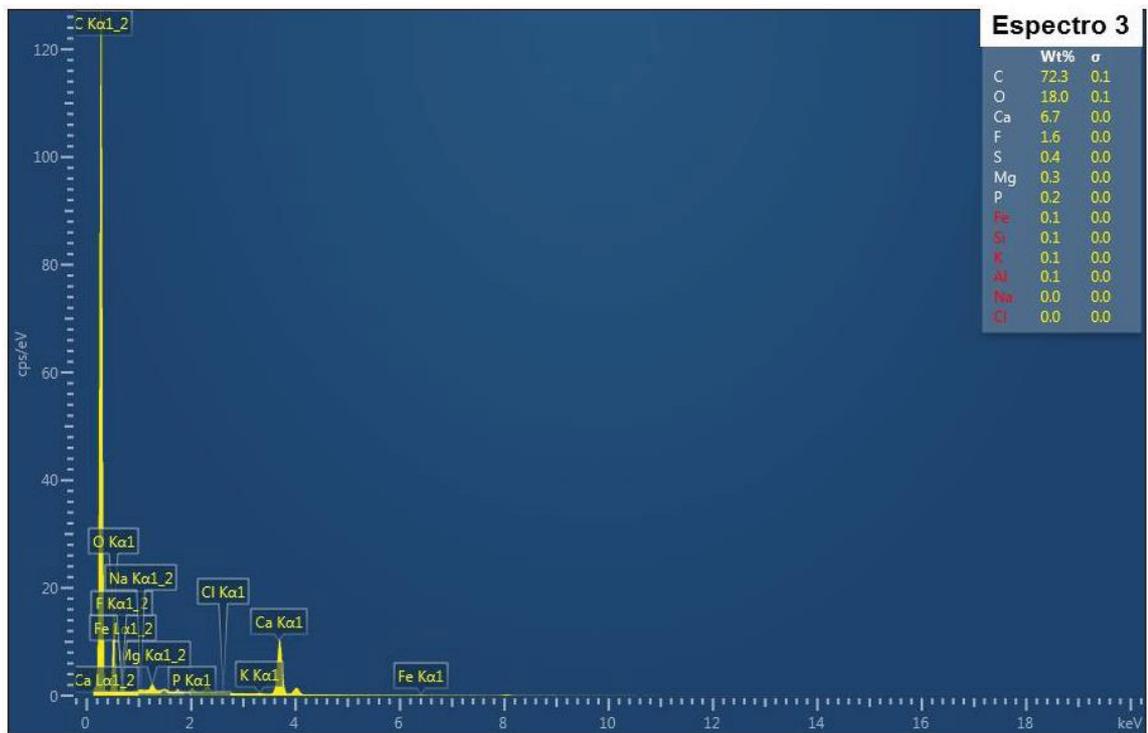


Figura 4 - Espectro EDS da amostra **BC-CE** referente à região 3 de sua imagem de meV em um intervalo de 0,0 A 18,0 keV.

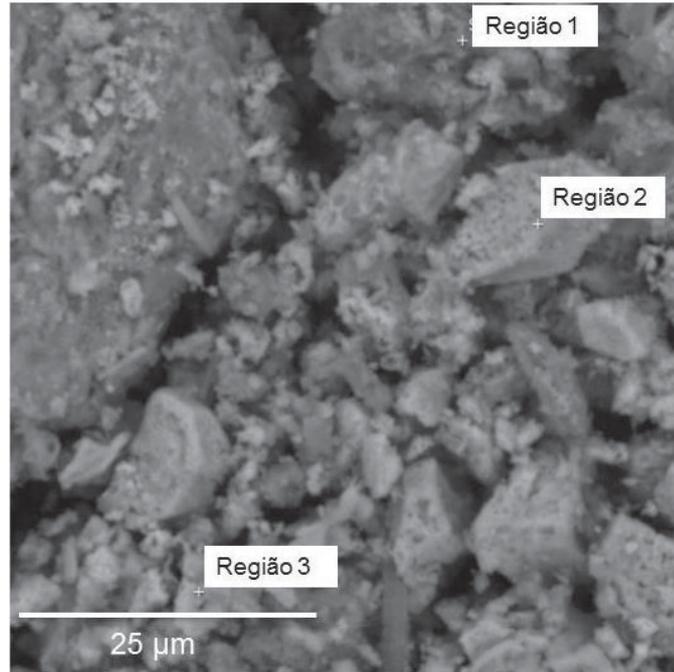


Figura 5 - Imagem de MEV com ampliação de 2.000 vezes da amostra **BC-NaOH** com o indicativo das três regiões em que foram retirados os seus respectivos espectros EDS.

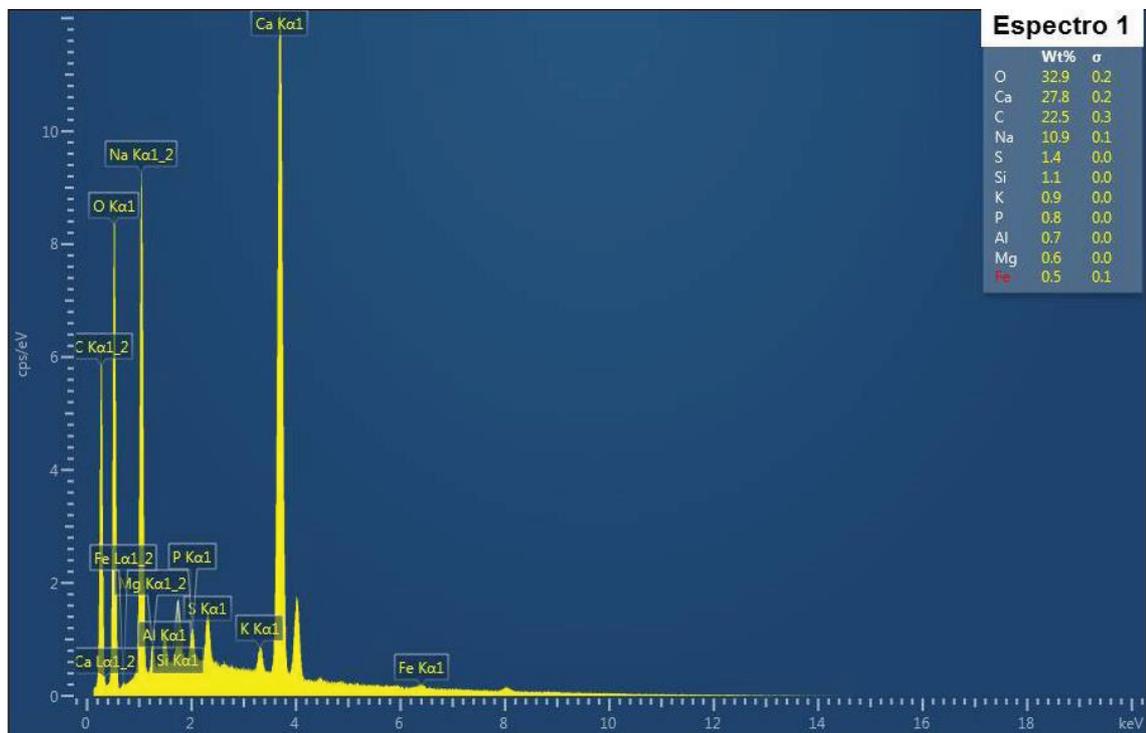


Figura 6 - Espectro EDS da amostra **BC-NaOH** referente à região 1 de sua imagem de MEV em um intervalo de 0,0 a 18,0 keV.

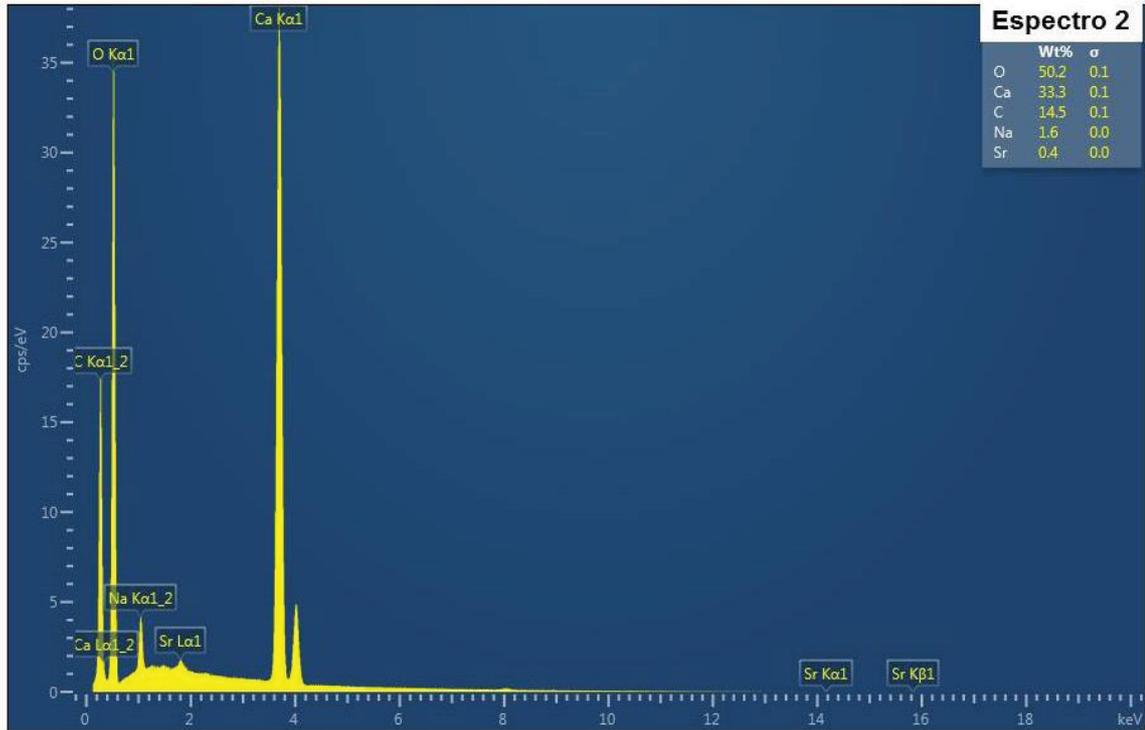


Figura 7 - Espectro EDS da amostra **BC-NaOH** referente à região 2 de sua imagem de MEV em um intervalo de 0,0 a 18,0 keV.

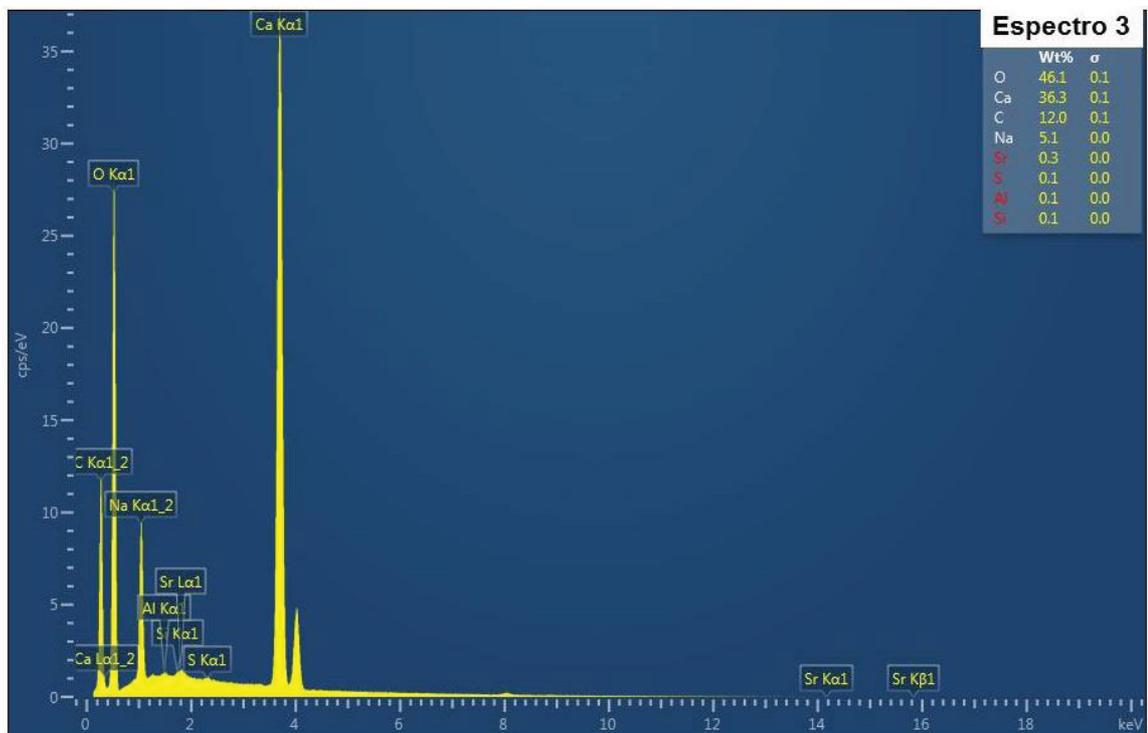


Figura 8 - Espectro EDS da amostra **BC-NaOH** referente à região 3 de sua imagem de MEV em um intervalo de 0,0 a 18,0 keV.

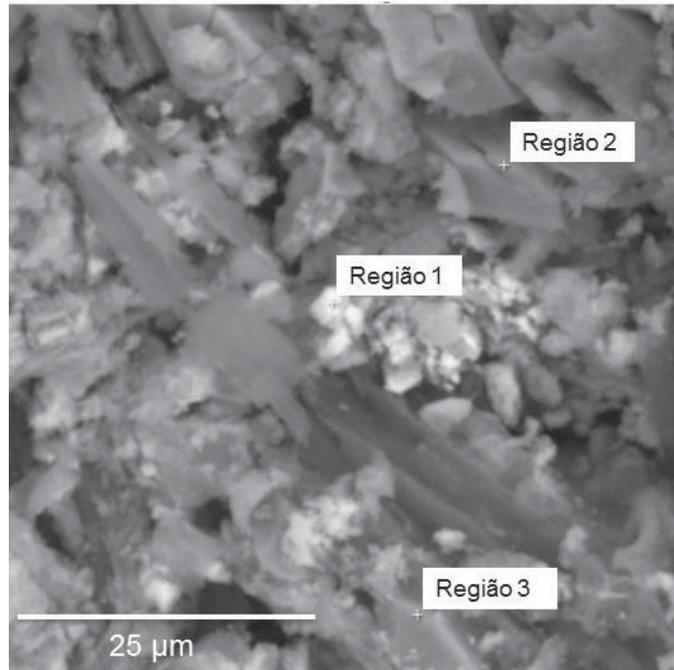


Figura 9 - Imagem de MEV com ampliação de 2.000 vezes da amostra **BC-NiO** com o indicativo das três regiões em que foram retirados os seus respectivos espectros EDS.

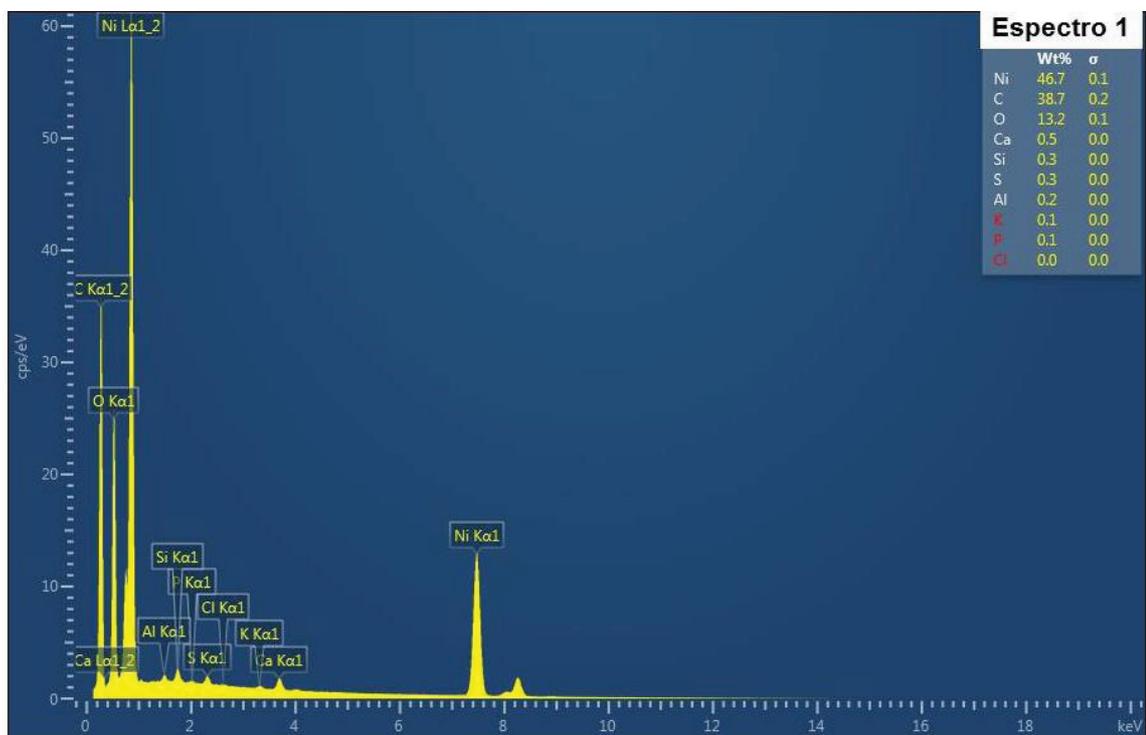


Figura 10 - Espectro EDS da amostra **BC-NiO** referente à região 1 de sua imagem de MEV em um intervalo de 0,0 a 18,0 keV.

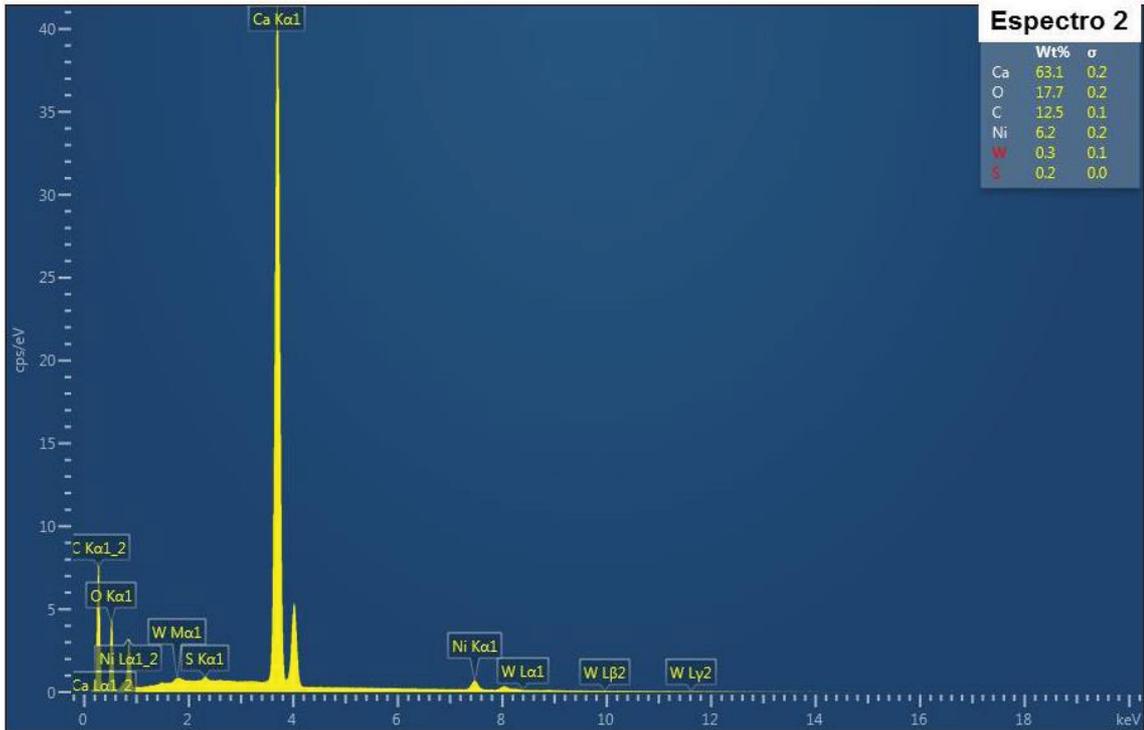


Figura 11 - Espectro EDS da amostra **BC-NiO** referente à região 2 de sua imagem de MEV em um intervalo de 0,0 a 18,0 keV.

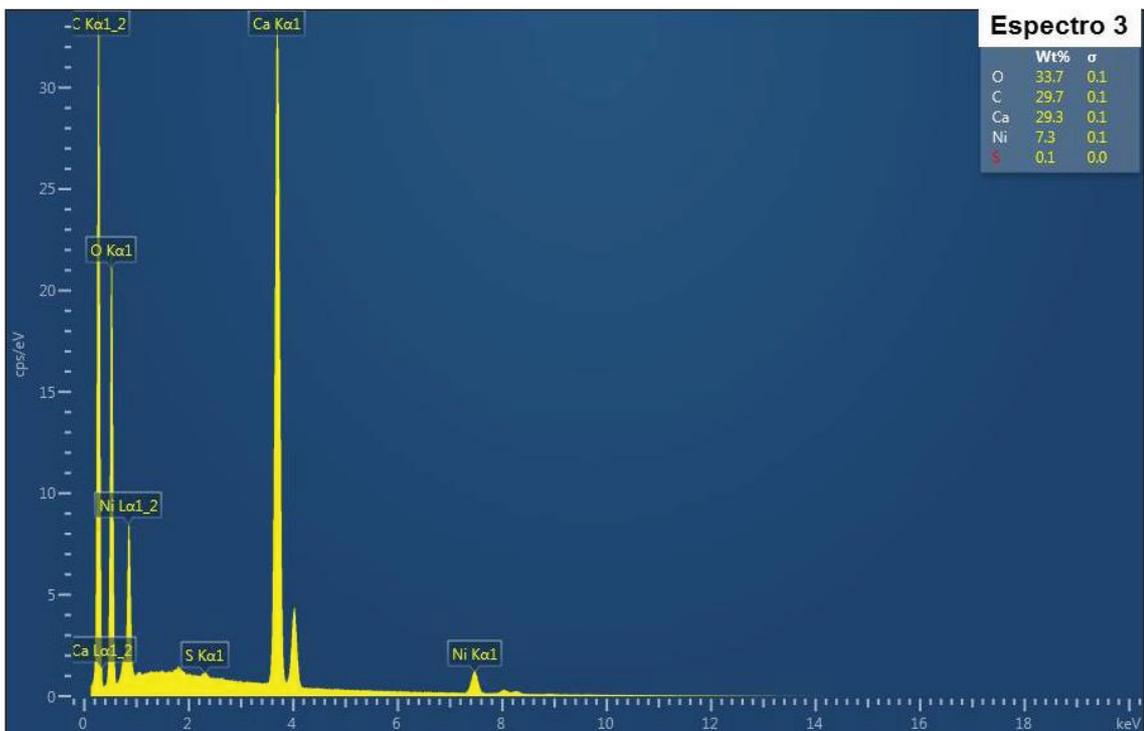


Figura 12 - Espectro EDS da amostra **BC-NiO** referente à região 3 de sua imagem de MEV em um intervalo de 0,0 a 18,0 keV.

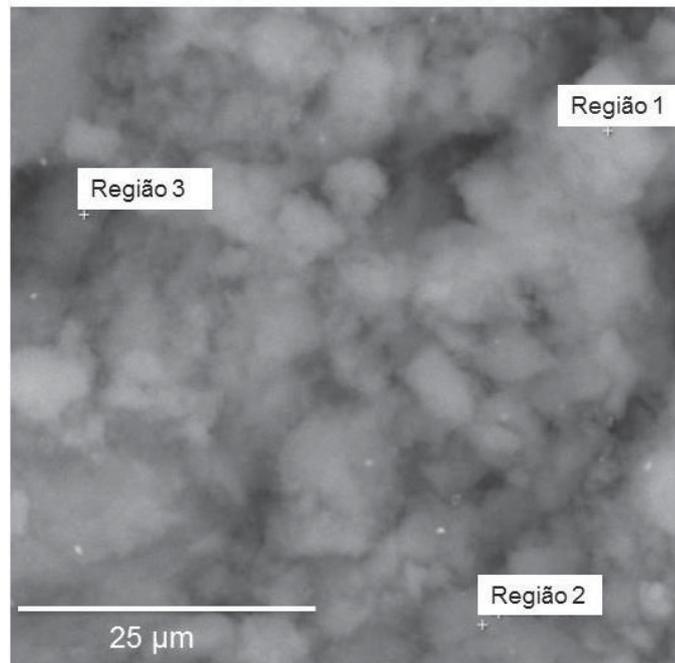


Figura 13 - Imagem de MEV com ampliação de 2.000 vezes do grafite em pó com o indicativo das três regiões em que foram retirados os seus respectivos espectros EDS.

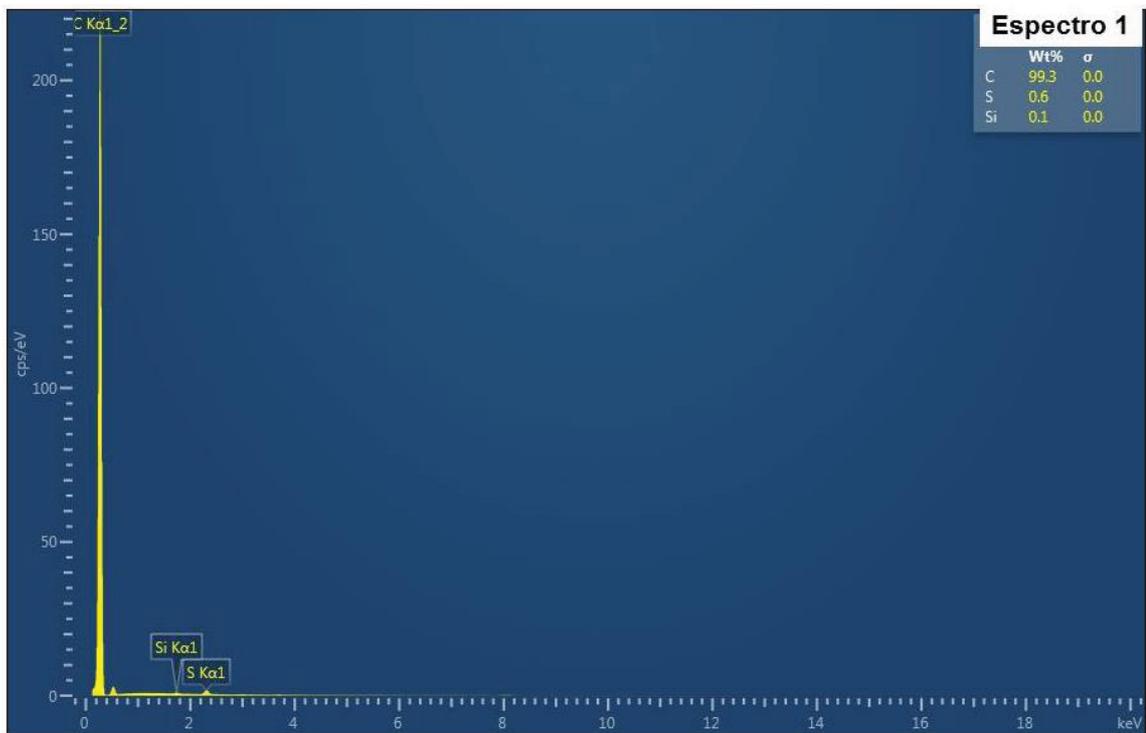


Figura 14 - Espectro EDS do grafite em pó referente à região 1 de sua imagem de MEV em um intervalo de 0,0 a 18,0 keV.

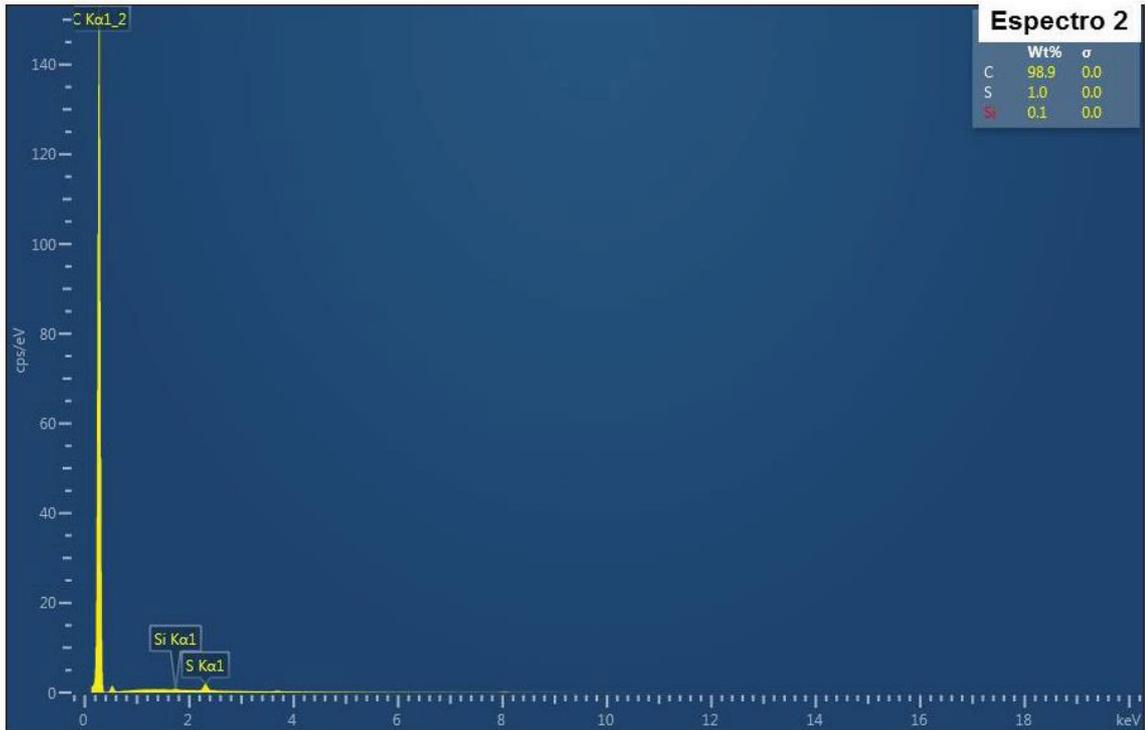


Figura 14 - Espectro EDS do grafite em pó referente à região 2 de sua imagem de MEV em um intervalo de 0,0 a 18,0 keV.

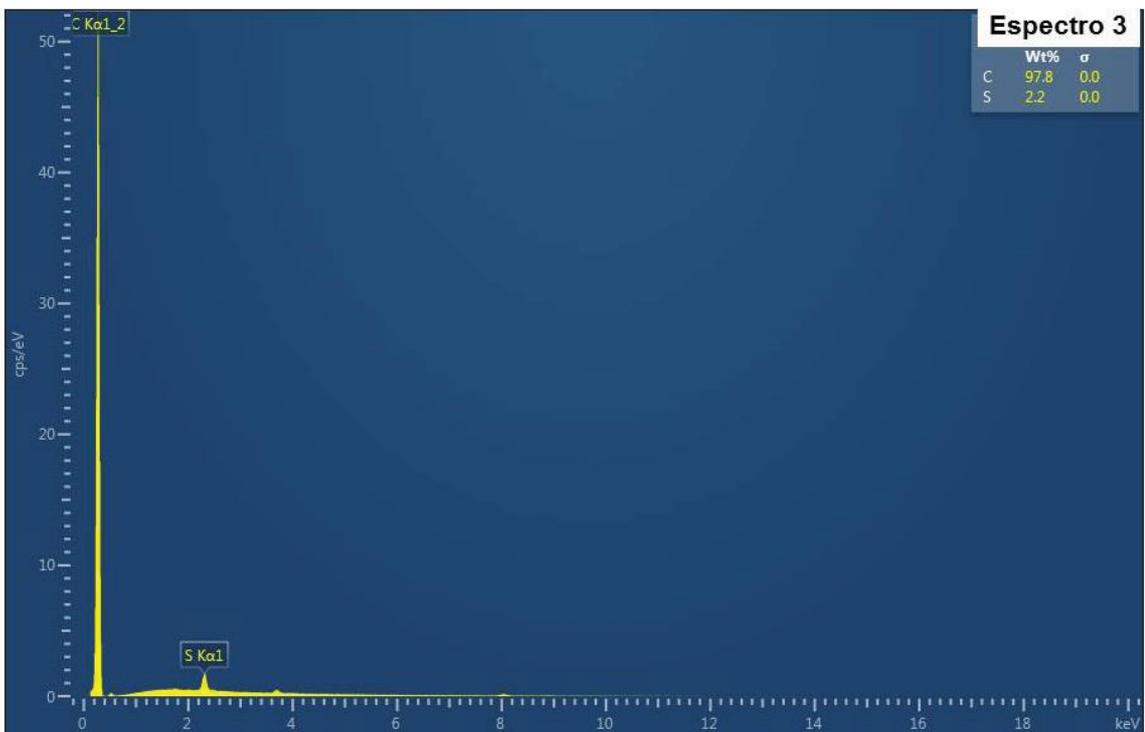


Figura 14 - Espectro EDS do grafite em pó referente à região 3 de sua imagem de MEV em um intervalo de 0,0 a 18,0 keV.

APÊNDICE 2

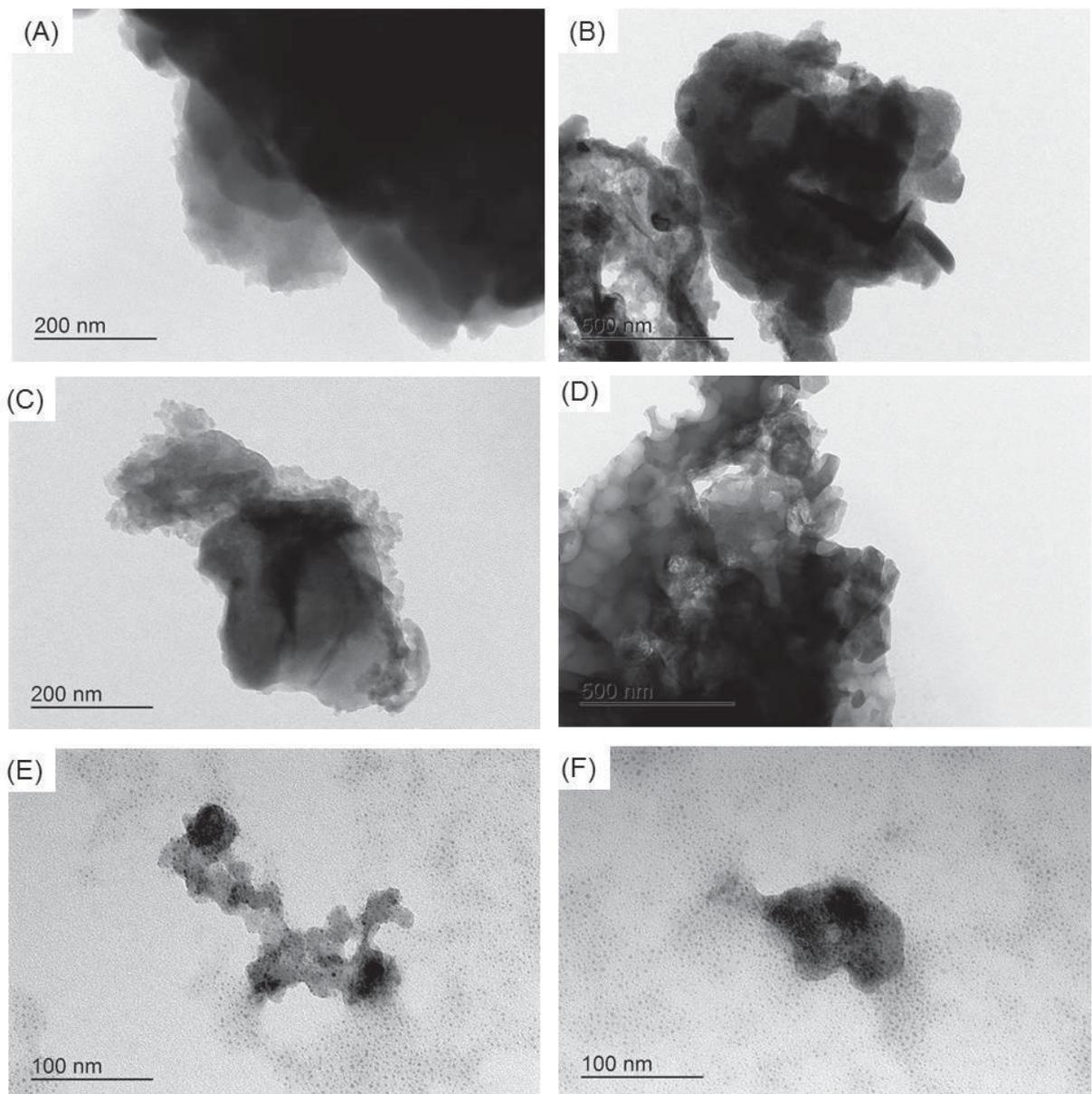


Figura 1 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (met) da amostra **BC-CE** (a,b), **BC-NaOH** (c,d) e **BC-NiO** (e,f).

APÊNDICE 3

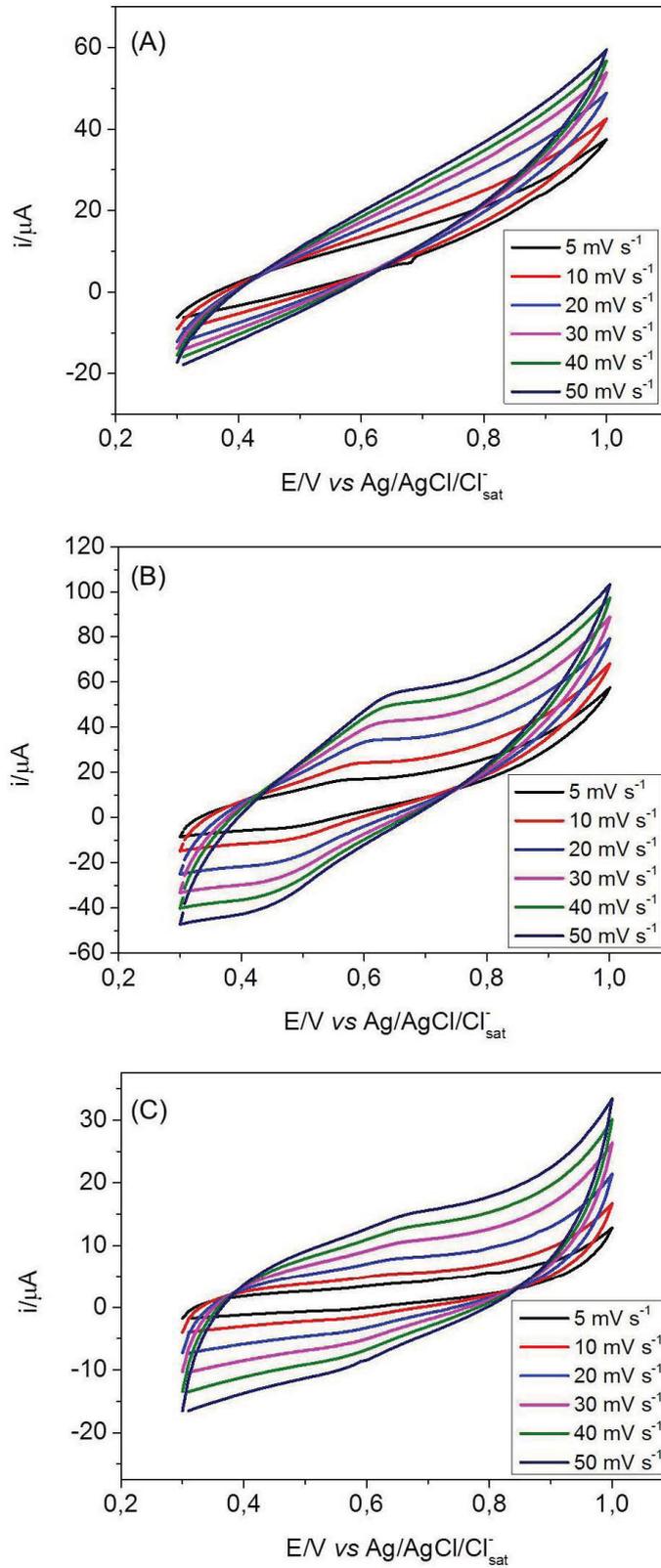


Figura 1 - Voltametrias cíclicas da amostra **BC-NaOH** utilizando eletrodo modificado de pasta de carbono com (a) 75% de *biochar* e 25% de grafite em pó, (b) 50% de *biochar* e 50% de grafite em pó e (c) 25% de *biochar* e 75% de grafite em pó.

APÊNDICE 4

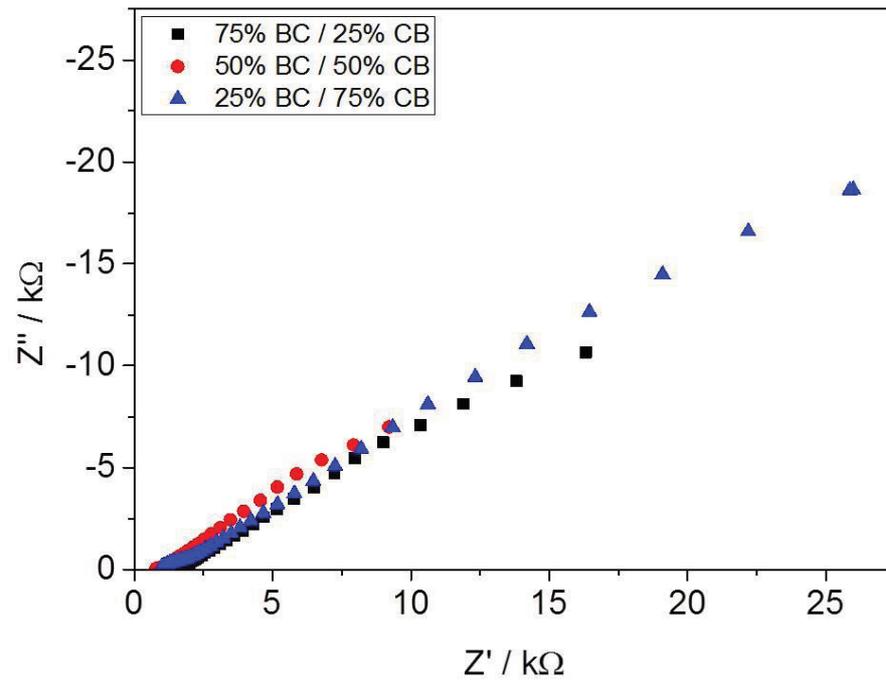


Figura 1 - Diagrama de Nyquist para os eletrodos modificados de pasta de carbono utilizando diferentes proporções de grafite em pó e **BC-CE**.
Legenda: BC: **BC-NaOH**, CB: Grafite em pó.

ANEXO I

Informações Acadêmicas

Disciplinas realizadas como requisito para obtenção do título de Mestre em Química

Disciplina	Créditos	Conceito
Colóides e Química de Superfícies	4	A
Prática de Docência em Química	1	A
Seminários M1	1	B
Seminários M2	1	A
Química Analítica Avançada	4	C
Tópicos Especiais em Química I – Química dos Solos	2	A
Tópicos Especiais em Química II – Físico-Química Avançada	4	B
Química Quântica e Espectroscopia	4	C

ANEXO II

Apresentação de trabalhos em eventos

ENDLER, L. W.; MANGRICH, A.S.; SCHULTZ, J.; VIDOTTI, M. Synthesis and characterization of Ni(OH)₂/biochar electrodes. 2016. II International Seminar of Industrial Innovation in Electrochemistry – IIS3IE 2016. (Poster)

ENDLER, L. W.; MANGRICH, A.S.; VIDOTTI, M. Preparation of hybrid composite materials by biochar/Ni(OH)₂. 2016. 5th Meeting on Self-Assembly Structure in Solution and at Interfaces – AutoOrg. (Poster)

ENDLER, L. W.; MANGRICH, A.S.; WOLFART, F.; VIDOTTI, M. Biochar funcionalizado obtido a partir da pirólise de biomassas derivadas da Acácia Negra. VIII SiAT – Simpósio de Análise Térmica. (Poster)

Participação em Eventos

- 1) II International Seminar of Industrial Innovation in Electrochemistry – IIS3IE 2016.
- 2) 5th Meeting on Self-Assembly Structure in Solution and at Interfaces – AutoOrg.
- 3) VIII SiAT – Simpósio de Análise Térmica.