

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA E ENERGIA**

**Síntese Hidrotermal de Biochar Derivado de Cascas de Banana  
Prata (*Musa acuminata Cavendish*) para Utilização em Eletrodos de  
Supercapacitor**

**Everton Ramos de Souza**

**MANAUS-AM  
02/2022**

**Everton Ramos de Souza**

**Síntese Hidrotermal de Biochar Derivado de Cascas de Bananas Prata (*Musa acuminata Cavendish*) para Utilização em Eletrodos de Supercapacitor**

Dissertação de Mestrado ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas exigida para o título de mestre em Química com ênfase em Química de Materiais e Interfaces.

**Dr. Leandro Aparecido Pocrifka**  
**Orientador**

**MANAUS-AM**  
**02/2022**

### Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S729s Souza, Everton Ramos de  
Síntese hidrotermal de biochar derivado de cascas de bananas prata (musa acuminata cavendish) para utilização em eletrodos de supercapacitor / Everton Ramos de Souza . 2022  
68 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Leandro Aparecido Pocrifka  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Biochar. 2. Banana. 3. Ativação. 4. Supercapacitor. I. Pocrifka, Leandro Aparecido. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

## **Agradecimentos**

- Meu primeiro agradecimento vai para a mulher que me inspirou, sempre incentivou meus estudos e deu ânimo quando pensei em desistir, minha amada mãe Valdiles.
- Ao meu orientador Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka, pelos ensinamentos e paciência na sua orientação, também pela amizade que me ajudaram nesta jornada acadêmica.
- Aos meus colegas do LEEN, em especial à Raquel pela ajuda nas correções, Fagnaldo, Marinaldo, Magno, João, Ananias e Ruandra, Emily e todos os demais que somaram para realização deste trabalho.
- Agradeço aos meus amigos que deram palavras de ânimo, minha gratidão à Maysa pela correção dos slides, Priscila, Raíssa, Thalita, Herb, Thayná, Darbens, e outros que foram indispensáveis.
- Obrigado família pelo apoio sempre, pai, mãe, meus irmãos (Raine, Welington, Jeovana, Cezar e Isabella) e Otaniel que viu meu desespero nos dias mais difíceis e buscou me ajudar sempre que possível.
- Aos colaboradores e professores do PPGQ pelas aulas e conhecimentos compartilhados.
- À UFAM pela possibilidade da realização deste trabalho.
- Ao INPA pelo apoio nas caracterizações morfológicas.
- E à FAPEAM, pela bolsa concedida.

## RESUMO

A crescente demanda por energia elétrica decorrente do aumento no consumo de dispositivos elétricos, tanto em escala civil quanto em escala industrial, fez com que inúmeros cientistas voltassem seus olhos para a pesquisa em geração e armazenamento de energia. Paralelo a isto, a preocupação com a geração de resíduos, desencadeou pesquisas onde rejeitos industriais de origem carbonácea começaram a ser largamente estudados. Nesta pesquisa foram utilizadas cascas de banana prata como matéria prima para a obtenção de biochar, que posteriormente foi ativado com hidróxido de potássio e cloreto de ferro III para que fosse obtida maior área superficial específica, para aplicação em eletrodos de supercapacitor. Os dados aqui expressos correspondem aos dados morfológicos, EDS e eletroquímicos dos biochar ativados com cloreto de ferro III e hidróxido de potássio nas proporções mássicas 1:1 e 1:2 biomassa:agente ativador em soluções eletrolíticas de sulfato de sódio  $1 \text{ Mol.L}^{-1}$  e hidróxido de potássio  $1 \text{ Mol.L}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Biochar, banana, ativação.

## ABSTRACT

The growing demand for electrical energy resulting from the increase in the consumption of electrical devices, both on a civil and industrial scale, has made countless scientists turn their eyes to research in energy generation and storage. Parallel to this, the concern with the generation of residues, triggered research where industrial residues of carbonaceous origin began to be widely studied. In this research, banana peels were used as raw material to obtain biochar, which was later activated with potassium hydroxide and iron III chloride to obtain a greater specific surface area, for application in supercapacitor electrodes. The data expressed here correspond to the morphological, EDS and electrochemical data of the biochar activated with iron III chloride and potassium hydroxide in the mass proportions 1:1 and 1:2 biomass/activating agent in electrolyte solutions of 1 Mol.L<sup>-1</sup> sodium sulfate and potassium hydroxide 1 Mol.L<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Biochar, peel, activation.

## Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemática dos primeiros Capacitores Eletroquímicos patenteados pela General Eletric Company. (a) patente de 1957; (b) patente de 1966, modificado de (KULARATNA, 2015) .....	21
Figura 2. (a) o perfil do voltamograma (c) carga descarga calvanostática de um capacitor de dupla camada elétrica; em (b) descarga galvanostática e (d) o voltamograma e carga e de um pseudocapacitor. Modificada de (MATHIS, KURRA, et al., 2019) .....	24
Figura 3. Representação esquemática de um capacitor eletrostático. Modificado de <a href="https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Parallel_plate_capacitor.svg">https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Parallel_plate_capacitor.svg</a> .....	25
Figura 4. Modelos de dupla camada elétrica, a) modelo de Helmholtz, b) modelo de Gouy-Chapman, c) modelo de Stern. Modificada de (TYAGI, GUPTA, 2018) ....	27
Figura 5. Representação de processos oxirredutivos num supercapacitor com mecanismo de armazenamento de carga por vias faradáicas constituídos de óxido de rutênio. Modificada de (LONG, BÉLANGER, et al., 2011) .....	28
Figura 6. Diagrama de Ragone para sistemas de armazenamento de energia e células a combustível. Modificado de (MENG, GALL, et al., 2013) .....	29
Figura 7. Micrografias de varredura das cascas de banana in natura (a) na escala de 100 $\mu\text{m}$ , (b) na escala de 20 $\mu\text{m}$ .....	33
Figura 8. Micrografias das amostras do biochar ativado com cloreto de ferro III nas proporções 1:1. (a) na escala de 20 $\mu\text{m}$ , (b) na escala de 20 $\mu\text{m}$ .....	34
Figura 9. Micrografias das amostras do biochar ativado com cloreto de ferro III nas proporções 1:2. (a) na escala de 50 $\mu\text{m}$ , (b) na escala de 10 $\mu\text{m}$ .....	35
Figura 10. Micrografias das amostras do biochar ativado com KOH 1:1. (a) na escala de 20 $\mu\text{m}$ e (b) na escala de 10 $\mu\text{m}$ .....	37

Figura 11. Micrografias das amostras do biochar ativado com KOH 1:2. (a) na escala de 20 $\mu\text{m}$ e (b) na escala de 5 $\mu\text{m}$ .....	38
Figura 12: Espectro de EDS para cascas de banana in natura (a), Mapa EDS de distribuição elemental para cascas de banana in natura (b).....	39
Figura 13: Espectro EDS para o biochar ativado com cloreto de ferro 1:1. (a), Mapa EDS de distribuição elemental (b); Espectro EDS para o biochar ativado com cloreto de ferro 1:2 (c) e Mapa EDS de distribuição elemental (d).....	41
Figura 14: Espectro EDS para o biochar ativado com hidróxido de sódio 1:1 (a), Mapa EDS de distribuição elemental (b); Espectro EDS para o biochar ativado com hidróxido de sódio 1:2 (c) e Mapa EDS de distribuição elemental (d).....	42
Figura 15 .Voltamogramas de biochar ativados com $\text{FeCl}_3$ 1:1 em eletrólito $1\text{Mol.L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	44
Figura 16. Carga e descarga galvanostática de biochar ativado com $\text{FeCl}_3$ 1:1 em eletrólito $1\text{ Mol.L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	46
Figura 17. (a) Voltamogramas de biochar ativados com $\text{FeCl}_3$ 1:2 em eletrólito $1\text{Mol.L}^{-1}$ de KOH ; (b) Voltamogramas de biochar ativados com $\text{FeCl}_3$ 1:2 em eletrólito $1\text{Mol.L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	48
Figura 18. (a) Carga e descarga galvanostática de biochar ativado com $\text{FeCl}_3$ 1:2 em eletrólito $1\text{Mol.L}^{-1}$ de KOH; (b) Carga e descarga galvanostática de biochar ativado com $\text{FeCl}_3$ 1:2 em eletrólito $1\text{Mol/L}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	49
Figura 19. (a) Diagrama de Nyquiste para biochar ativado com $\text{FeCl}_3$ 1/2 em eletrólito $1\text{Mol.L}^{-1}$ de KOH; (b) Diagrama de Bode para biochar ativado com $\text{FeCl}_3$ 1/2 em eletrólito $1\text{Mol.L}^{-1}$ de KOH; (c) Diagrama de Nyquiste para biochar ativado com $\text{FeCl}_3$ 1/2 em eletrólito $1\text{Mol.L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; (d) Diagrama de Bode para biochar ativado com $\text{FeCl}_3$ 1/2 em eletrólito $1\text{Mol.L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	51



Figura 20. (a) Voltamogramas de biochar ativados com KOH 1:1 em eletrólito 1Mol.L <sup>-1</sup> de KOH; (b) Voltamogramas de biochar ativados com KOH 1:1 em eletrólito 1Mol.L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	54
Figura 21. (a) Carga e descarga galvanostática de biochar ativado com KOH 1:1 em eletrólito 1Mol/L de KOH; (b) Carga e descarga galvanostática de biochar ativado com KOH 1:1 em eletrólito 1Mol.L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	55
Figura 22. (a) Diagrama de Nyquiste para biochar ativado com KOH 1:1 em eletrólito 1Mol.L <sup>-1</sup> de KOH; (b) Diagrama de Bode para biochar ativado com KOH 1:1 em eletrólito 1Mol.L <sup>-1</sup> de KOH; (c) Diagrama de Nyquiste para biochar ativado com KOH 1:1 em eletrólito 1Mol.L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; (d) Diagrama de Bode para biochar ativado com KOH 1:1 em eletrólito 1Mol.L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	57

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivo Geral .....	16
2.2	Objetivos Específicos .....	16
3	METODOLOGIA .....	17
3.1	Síntese do Biochar .....	17
3.2	Ativação do Biochar .....	17
3.3	Tratamento dos substratos de aço inox .....	18
3.4	Preparo do eletrodo.....	18
4	REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
4.1	Mecanismos de Armazenamento de Cargas.....	22
4.2	Capacitores .....	24
4.3	Capacitores Eletrostáticos.....	25
4.4	Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada Elétrica (CEDCE).....	26
4.5	Pseudocapacitores.....	27
4.6	Capacitores Eletrolíticos.....	28
4.7	Densidade de Energia e Potência dos sistemas armazenadores de carga .....	28
4.8	Biochars .....	29
4.9	Processos de Obtenção de Biochars .....	30
4.10	Pirólise .....	30
4.11	Carbonização Hidrotermal (HTC).....	30
4.12	Modificação dos Biochars .....	31
4.13	Ativação Física .....	32
4.14	Ativação Química .....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1	Caracterização Morfológica.....	33
5.2	Caracterização Eletroquímica .....	43
6	CONCLUSÃO .....	59
	REFERÊNCIAS .....	62

*“Feliz é aquele transfere o que sabe e aprende o que ensina.”*

*Cora Coralina.*

# 1 INTRODUÇÃO

Estima-se que o crescimento populacional mundial poderá alcançar o marco de 10 bilhões de indivíduos até 2050, o que acarretará demandas astronômicas por insumos essenciais à sobrevivência e que possibilitem inclusão digital (SAATH; FACHINELLO, 2018). A demanda por dispositivos tecnológicos que permitam maior comodidade e integração entre ambiente de trabalho e entretenimento cresceu significativamente na última década, aumentando a busca por sistemas de armazenamento de carga com maior densidade de potência e energia, de modo a suprir a demanda por energia dos smartphones, tablets, notebooks, smartwatch e outros (SARTORELLI et al., 2019)

Atualmente há grande esforço e investimentos em pesquisas em escala global no que diz respeito ao desenvolvimento de tecnologias que permitam a geração, utilização e armazenamento de energia elétrica de maneira sustentável, em larga escala e com baixo custo de produção e distribuição (AL-JANABI; ALKAIM; ADEL, 2020).

Um exemplo dessas fontes menos agressivas ao meio ambiente, senão pela mudança local da paisagem, é a energia eólica que tem se mostrado uma candidata de excelência por utilizar a força dos ventos para girar enormes pás eólicas, que por meio de indução eletromagnética geram energia elétrica utilizável. Podem, todavia, ser citadas outras fontes potencialmente promissoras de conversão de energia num futuro próximo tais como energia solar, geotérmica, sísmica, eletroquímica entre outras que geram menor impacto ambiental. Todas essas fontes podem ser utilizáveis para suprir a demanda ascendente por energia que a sociedade do século XXI solicita, desde que sejam otimizadas as tecnologias que permitam armazenamento de modo eficiente e com custo econômico viável em escala industrial (RAZMI et al., 2020).

Paralelo às fontes potencialmente geradoras de energia elétrica, surge um impasse logístico quanto à oferta e utilização de energia. O consumo de energia mostrado pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) é maior a tarde e em determinados períodos da noite, entre os horários 15:00 h às 22:00 h o consumo aumenta significativamente comparado aos outros horários. Independente do

montante consumido ao longo do dia, a matriz energética atual e possivelmente a futura ainda terá esse entrave. Esse problema, possivelmente, fará com que haja apagões cada vez mais frequentes devido à rede não poder suprir a necessidade social por energia para todos num mesmo instante (BARTELEGA, 2015).

Como remediação a essa eventualidade, pesquisadores a nível global estudam materiais de variadas naturezas e vastas escalas métricas com o objetivo de encontrar potenciais candidatos que possam armazenar ou gerar grandes quantidades de energia (LUKATSKAYA; DUNN; GOGOTSI, 2016). Um dos campos de pesquisas mais explorados nos últimos anos é o de dispositivos de armazenamento de energia. Classifica-se como dispositivo de energia qualquer sistema que possa, por meio de mecanismos intrínsecos ou comuns aos materiais, a capacidade de gerar energia, seja por meio de reações químicas de oxirredução ou armazenar cargas por vias não faradáicas (CHODANKAR et al., 2020).

A disposição mercadológica de dispositivos de armazenamento de energia, capacitores eletroquímicos, é dominada por dois tipos de sistemas com mecanismos de armazenamento de carga distintos. Os supercapacitores cujo material de eletrodo é constituído de óxidos de metais de transição possuem armazenamento por meio de processos faradáicos, portanto, processos reversíveis de trocas de elétrons entre espécies catiônicas e aniônicas. E os supercapacitores cujo material de eletrodo é constituído por material carbonáceo onde o armazenamento se dá por meio da dupla camada elétrica de Helmholtz, configura armazenamento de carga por via não faradáica, ou seja, ausente de processos oxirredutivos nos eletrodos (CHA et al., 2016a).

Os supercapacitores construídos utilizando óxidos de metais de transição como  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{NiOH}$ ,  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  e outros geram energia a partir de reações de oxirredução, o que confere a esses tipos de dispositivos valores de capacitância elevados e maior faixa de voltagem operante. Por outro lado, muitos desses metais são tóxicos (nocivos ao meio ambiente e potencialmente cancerígenos aos seres humanos) e demasiadamente caros, o que inviabiliza aplicação em larga escala (MUZAFFAR et al., 2019).

Os supercapacitores cujos eletrodos foram confeccionados com materiais de natureza carbonácea como grafeno, nanotubos de carbono, carvão ativado e

*biochar*, armazenam carga elétrica a partir da formação de dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito (Camada de Helmholtz). Tal mecanismo é também classificado como não faradáico por não acontecer reações de oxirredução nos eletrodos. Esses materiais são amplamente estudados por serem versáteis, o que confere aplicabilidade em diversos campos de estudo, outro destaque é apresentarem baixa ou ausência de toxicidade (CHODANKAR et al., 2020; SIMON; BROUSSE; FAVIER, 2017).

Os *biochar* ganharam destaque pela possibilidade de exploração das suas propriedades interfaciais, pois podem ser utilizados com matriz para ancorar nanopartículas, podem ser dopados ou funcionalizados (SAJJADI; CHEN; EGIEBOR, 2019). Devido à relativa simplicidade com que podem ser obtidos, estes são sintetizados na maioria das vezes de rejeitos ricos em carbono, tais como cascas de frutas, caules, lodos de estação de tratamento, fezes de animais, etc. O custo de produção desses materiais pode ser econômico, visto que são obtidos de materiais descartados pelo mercado ou apresentam pouco valor agregado quando processados convencionalmente originando adubos, ração ou compostagem (LAM et al., 2018); (ZHU et al., 2015); (LIU et al., 2020).

O processo de síntese de *biochar* não demanda estrutura laboratorial sofisticada, no que tange o tratamento da matéria prima, portanto, o processo de obtenção destes materiais possibilita aplicação em maior escala. As rotas de sínteses mais utilizadas são, a pirólise que utiliza reator pirolítico, a gaseificação que utiliza um sistema onde são separados três produtos (carvão, gases e alcatrão) e carbonização hidrotermal que, por meio de um sistema de vedação total de um cilindro reator a matéria prima é colocada em soluções ou apenas água e aquecida em estufa ou forno com faixa de temperatura entre 100 °C e 300 °C. As vantagens de cada rota são dependentes da aplicação que se destinam ao *biochar* (CHENG et al., 2020).

Das rotas de síntese para obtenção de *biochar* a que ganha maior destaque é a síntese por via hidrotermal, pois a temperatura com que acontece a carbonização é menor quando comparada às demais. O sistema onde ocorre a carbonização é completamente fechado e a pressão interna elevada, compensa a necessidade de altas temperaturas para que ocorram modificações na matriz da carbonácea da

matéria prima. Essa modificação na estrutura não é bem elucidada pela literatura, mas o fato é que a temperatura e o tempo de permanência no forno de alta temperatura no momento da ativação são menores, em torno de 2 h a temperaturas de no máximo 900 °C (SONG et al., 2019).

Além da oferta de densidade de potência e densidade de energia, é essencial que esses dispositivos apresentem alta ciclabilidade, alta eficiência e baixa toxicidade, conseqüentemente, estudar a utilização e transformação de resíduos para conversão em *biochar* é estratégico, dada suas aplicabilidades em segmentos tais como remediação de solos, células solares, catálise heterogênea e principalmente como material de eletrodo na aplicação em supercapacitores (ABBAS, MARIANA, et al., 2018); (XIONG, YU, et al., 2017); (AMALINA, SYUKOR, et al., 2022).

Para o estudo de sistemas eletroquímicos é indispensável o pleno conhecimento dos mecanismos intrínsecos de armazenamento de energia de cada material, sejam óxidos de metais, polímeros ou carbonáceos vegetais ou não. Para todos os materiais, há dois processos de armazenamento das cargas possível para o sistema: processo de armazenamento de cargas via reações faradáicas e processo de armazenamento de cargas por via não-faradáica (JIANG; LIU, 2019). Os materiais dos quais os eletrodos são constituídos formam a espinha dorsal da eletroquímica que tem como um dos objetivos aplicar tais materiais em baterias e supercapacitores (SIMON; GOGOTSI, 2020).

No desenvolvimento de novas tecnologias tangente ao armazenamento de energia, a escala nanométrica das estruturas confere propriedades inéditas aos materiais (NOORI et al., 2019). Nesta escala as interações físicas e químicas na superfície ou interface bem como a energia de superfície e áreas superficial específica desempenham papel de extrema valia. O aumento da área superficial específica confere maior interação entre as espécies do meio eletroquímico, por conseguinte, aumentado a capacidade de armazenamento de carga por vias não-faradáicas nos interstícios de eletrodos (SONG et al., 2019). Todas essas características podem ser obtidas nos *biochar* com os devidos procedimentos experimentais (SIMON; GOGOTSI, 2020).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Sintetizar *biochar* derivado de cascas de banana prata (*musa acuminata cavendish subgroup*) para utilização em eletrodos de supercapacitor via rota hidrotermal.

### 2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Sintetizar *biochar* por rota hidrotermal utilizando cascas de banana como matéria prima;
- ❖ Ativar o material sintetizado (*biochar*) com dois agentes ativadores com (KOH) e (FeCl<sub>3</sub>);
- ❖ Encontrar a razão mássica *biochar*/agente ativador que satisfaçam a melhor razão de poros e seja economicamente viável;
- ❖ Avaliar o comportamento capacitivo em função do tipo de eletrólito utilizando Solução 1Mol.L<sup>-1</sup> de (KOH) e Solução 1Mol.L<sup>-1</sup> de (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
- ❖ Relacionar as características morfológicas e estruturais às capacitâncias dos diferentes produtos obtidos;
- ❖ Realizar estudos de caracterização eletroquímica de Voltametria Cíclica;
- ❖ Realizar estudos de caracterização eletroquímica de Carga e Descarga Galvanostática;
- ❖ Realizar estudos de caracterização eletroquímica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.



## 3 METODOLOGIA

### 3.1 Síntese do Biochar

O processo de produção do biochar pode ser realizado em três etapas, escolha da biomassa, conversão hidrotérmica e ativação.

As bananas foram compradas em um supermercado local, consumidas e as cascas foram guardadas. A etapa subsequente foi a lavagem das cascas com água da torneira em fluxo contínuo com objetivo de eliminar sujeira de naturezas diversas, terminado o processo, colocou-se as cascas sobre folha de papel alumínio e levou-se à estufa sob temperatura de 105 °C por 48 h. Decorrido esse tempo, as cascas foram trituradas com auxílio de um liquidificador doméstico e o produto obtido pelo processamento foi macerado com o auxílio de um almofariz e pistilo visando obtenção de um pó fino.

Pesou-se 10 g da biomassa obtida e adicionou-se em um vaso de teflon com capacidade de 100 mL com volume de água deionizada de 70 mL. O vaso de teflon foi colocado dentro de um reator de aço inox 304, lacrado e colocado em estufa a 180 °C por 24 h, após esse tempo o material foi filtrado e lavado aproximadamente 10 vezes e posteriormente seco a 105 °C por mais 24 h. O tempo de secagem é fundamental para garantir maior uniformidade da granulometria do biochar no momento de confeccionar os eletrodos.

### 3.2 Ativação do Biochar

O processo de ativação consiste em pesar 2 g do *biochar* e misturar com um agente químico em diferentes razões mássicas (*biochar* : agente ativador). Foram feitas ativações com hidróxido de potássio (KOH) e Cloreto de Ferro III (FeCl<sub>3</sub>) nas proporções 1:1 (1 g de *biochar* e 1 g agente ativador) e 1:2 (1 g de *biochar* e 2 g agente ativador). A mistura biochar e agente ativador é transferido para uma navícula de alumina e colocado em um forno tubular com fluxo de Nitrogênio, onde deve ser mantido a temperatura de 800 °C por 2 h, a temperatura do forno foi programada para aquecer 10° C por minuto, desse modo, o tempo que leva para o forno alcançar a temperatura de ativação padronizada para a pesquisa foi de 1 hora

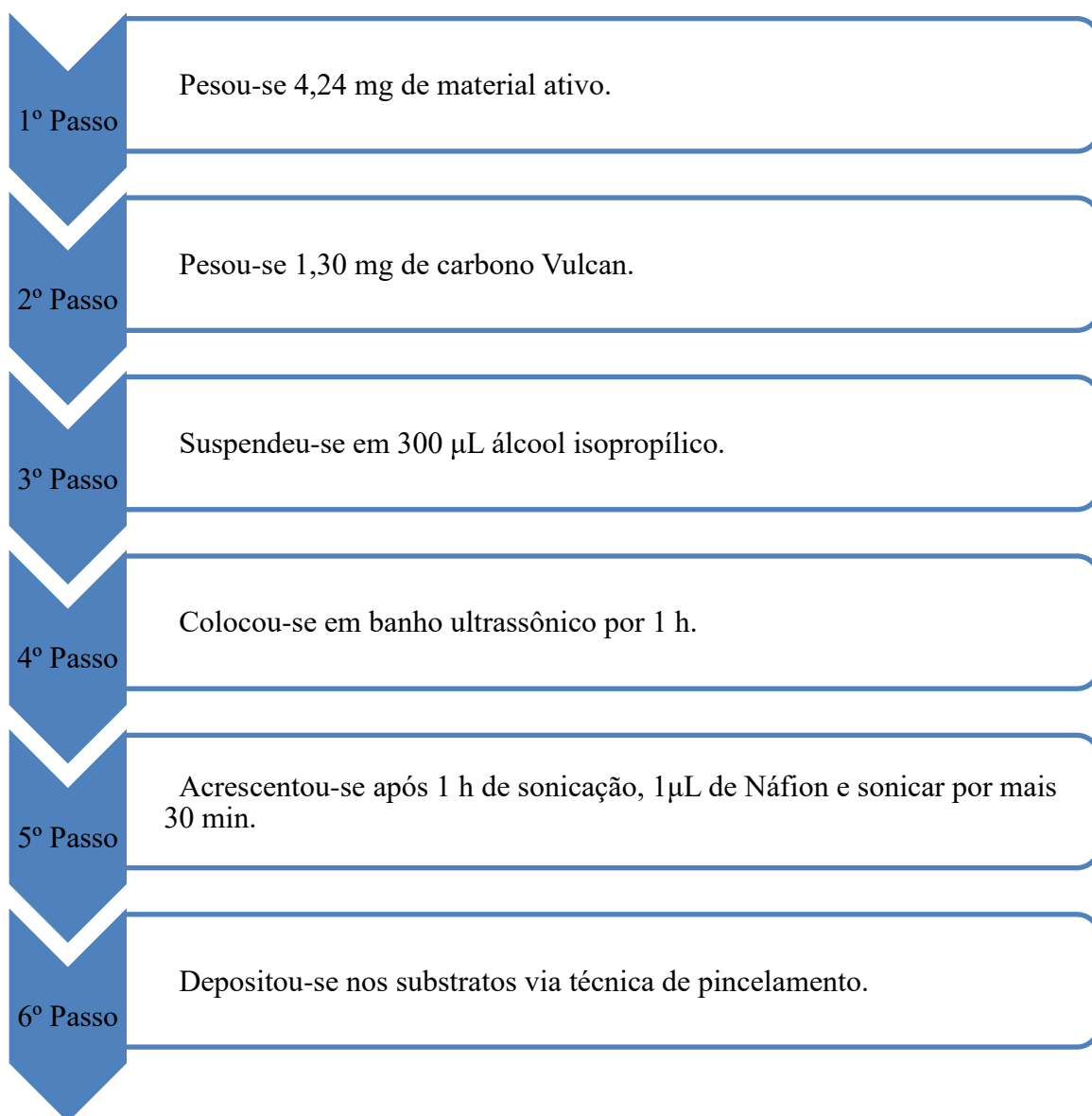
e 20 minutos. Todo o processo de aquecimento e de resfriamento à temperatura ambiente, leva aproximadamente 7 h.

### **3.3 Tratamento dos substratos de aço inox**

Os substratos de aço inox 304, onde são depositados os materiais ativos, passam por processos de limpeza para reduzir o máximo de interferências eletroquímicas que não sejam do material ativo. A primeira etapa de limpeza consiste em colocá-los em água fervente por 1 h para eliminar parte dos resíduos impregnados na superfície, em seguida coloca-se no banho ultrassônico em água por 30 min. A segunda etapa é o jateamento com areia, este procedimento retira através do fluxo de areia em alta velocidade resquícios de impurezas, resíduo de material ativo, óxidos etc. A terceira etapa é lavar os substratos com água deionizada e pôr em banho ultrassônico com solução (50% v/v) água/etanol ou acetona para retirar gorduras e todos os grãos de areia restantes. A quarta etapa é o tratamento térmico na estufa a 105 °C por 1 h com finalidade de eliminar água e gases impregnados na superfície do substrato.

### **3.4 Preparo do eletrodo**

O fluxograma abaixo resume as etapas de preparo da “tinta” a partir do material ativo. O carbono Vulcan possibilita maior estabilidade das camadas de tinta pois é quimicamente similar ao *biochar*, o nafion é um polímero altamente insaturado o que lhe confere condutividade elétrica, o isopropanol, um solvente com baixo ponto de ebulição é utilizado para que sejam feitas várias camadas de tintas em tempo relativamente curto.



### 3.5 Caracterização Eletroquímica

Todas as análises eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente. Foi usado um potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 e marca AUTOLAB do Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN). Para a deposição de material ativo de *biochar* foram usados substrato de placa de aço (aço inox 304).

As soluções foram preparadas e padronizadas com reagentes de pureza analítica comprados com subsídios oriundos do Laboratório de Eletroquímica e Energia-LEEN.

### **3.6 Caracterização Morfológica e Elementar**

Todas as análises morfológica e elementar foram realizadas no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia-INPA no Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica (LTMOE/INPA) em um microscópio eletrônico de varredura VEGA3 (Tescan).

O Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia-INPA por meio do Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica, forneceu a infraestrutura bem como stubs, metalizador, ouro, e técnico especialista para realizar a análise.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

Em 1853 o físico alemão Hermann Von Helmholtz descreveu o fenômeno de capacitância por dupla camada elétrica, desencadeando estudos e o futuro desenvolvimento de dispositivos com este mecanismo de armazenamento de cargas. A companhia americana General Electric Company, em 1957 foi a primeira empresa a patentear um capacitor eletroquímico baseado em estrutura capacitiva de Dupla Camada Elétrica, a Figura 1 apresenta os componentes deste dispositivo (KULARATNA, 2015).

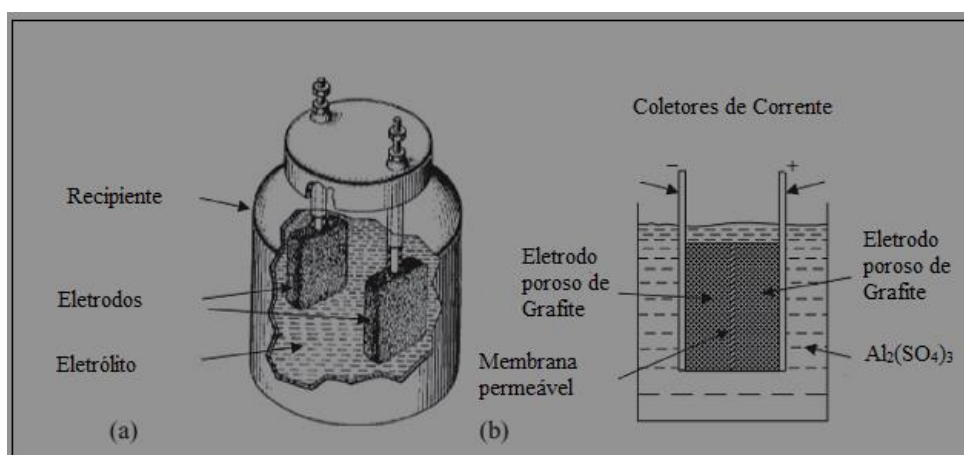


Figura 1. Representação esquemática dos primeiros Capacitores Eletroquímicos patenteados pela General Electric Company. (a) patente de 1957; (b) patente de 1966, modificando de (KULARATNA, 2015).

Nos anos subsequentes, 1961 e 1962 a SOHIO (Standard Oil of Ohio Research Center em Cleveland, USA), registra patente de dispositivo com mecanismo de armazenamento de energia também por formação de Dupla Camada Elétrica intitulado *aparato de armazenamento de energia elétrica*. Posteriormente a mesma empresa também utilizou materiais carbonáceos de alta área superficial específica, utilizando desta vez solvente não aquoso para solubilizar o sal eletrolítico tetra-alquila-amônio (KULARATNA, 2015).

Durante a década de 1980, a Matsushita Electric Industrial Co. Japão, agora conhecida como Panasonic, patenteou métodos para a produção de capacitores de camada dupla contendo eletrodos aprimorados. Durante a última década, o mercado de capacitores elétricos de camada dupla se desenvolveu drasticamente devido à

crescente demanda de dispositivos como celulares e notebooks e sistemas maiores, veículos elétricos. Além disso, esses dispositivos ambientalmente corretos (em comparação com baterias de chumbo ácido) tornaram-se atraentes para a tecnologia de energia limpa, como fontes renováveis, com o aumento da demanda por soluções ambientalmente corretas e de custo econômico viável (KULARATNA, 2015).

#### **4.1 Mecanismos de Armazenamento de Cargas**

Os materiais que possibilitam o fornecimento de energia a partir de reações de oxirredução rápidas e reversíveis na interface eletrodo/eletrólito são os materiais com propriedades pseudocapacitivas, o mecanismo que gera cargas elétricas é semelhante ao armazenamento que ocorre nas baterias e nos capacitores eletrostáticos, no entanto, não há equivalência a nenhum desses, porque não ocorre intercalação iônica nas estruturas que compõe o eletrodo e não causa modificações na sua estrutura (mudança de fase estrutural) como nas baterias nem haverá polarização dos eletrodos por ação de um campo elétrico em resposta à aplicação de potencial como nos capacitores físicos, a geração das cargas é devida unicamente às reações de oxirredução interfaciais (CONWAY, 1999), (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

Os processos pseudocapacitivos, são verificados por meio das técnicas de caracterização eletroquímica em eletrodos constituídos de óxido/hidróxido de metais de transição e outras classes de compostos cujas redes cristalinas possuem íons de metais de transição. É também encontrado o comportamento pseudocapacitivo em polímeros condutores como, por exemplo, as polianilinas (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

Os materiais que apresentam mecanismo de acúmulo de carga a partir de processos não redox são denominados, armazenamento não-faradáico. Nesses materiais, há ausência de reações de oxirredução, o mecanismo acontece devido à formação de dupla camada elétrica ou camada de Helmholtz. Devido à grande área superficial específica e porosidade de certos materiais é possível obter consideráveis valores de capacitância (SIMON; BROUSSE; FAVIER, 2017; YU; CHABOT; ZHANG, 2017).

Os eletrodos construídos com materiais que apresentam tal mecanismo de armazenamento de carga utilizam como material ativo, geralmente, alótropos do carbono ou derivados de materiais de origem carbonácea, atualmente destacam-se os *biochars*. A evidência desse tipo de armazenamento é corroborada com técnicas eletroquímicas que apresentam perfis característicos, simétricos nos valores de corrente anódica e catódica, tendendo a um retângulo nos gráficos de potencial versus corrente (SIMON; BROUSSE; FAVIER, 2017).

O que permite ao pesquisador afirmar que um dado material apresenta mecanismo de armazenamento de cargas por meio de processos faradáicos ou não-faradáicos são as técnicas eletroquímicas de caracterização. A voltametria cíclica permite medir a corrente em função de uma faixa de potencial aplicada, a partir do perfil do voltamograma sabe-se o mecanismo de armazenamento de cargas dominante no material. A contraprova de constatação do mecanismo de armazenamento, é carga e descarga galvanostática que exibem gráficos a partir dos valores de potencial e tempo de carregamento descarregamento com um valor fixo de corrente (MATHIS et al., 2019).

Na Figura 2, encontram-se os voltamogramas e curvas de carga e descarga galvanostática de materiais com propriedades de armazenar carga por vias faradáicas e por formação de dupla camada elétrica. Quanto maior for a simetria nos voltamogramas, retangular, e a CDG com forma de triângulo equilátero, maior é a contribuição da dupla camada elétrica no armazenamento de carga, se há menor simetria em ambos gráficos, formação de platôs nas curvas de CDG e picos catódicos e anódicos definidos em potenciais fixos nos voltamogramas, a contribuição para o armazenamento dá-se majoritariamente por reações redox na interface eletrodo/eletrólito.

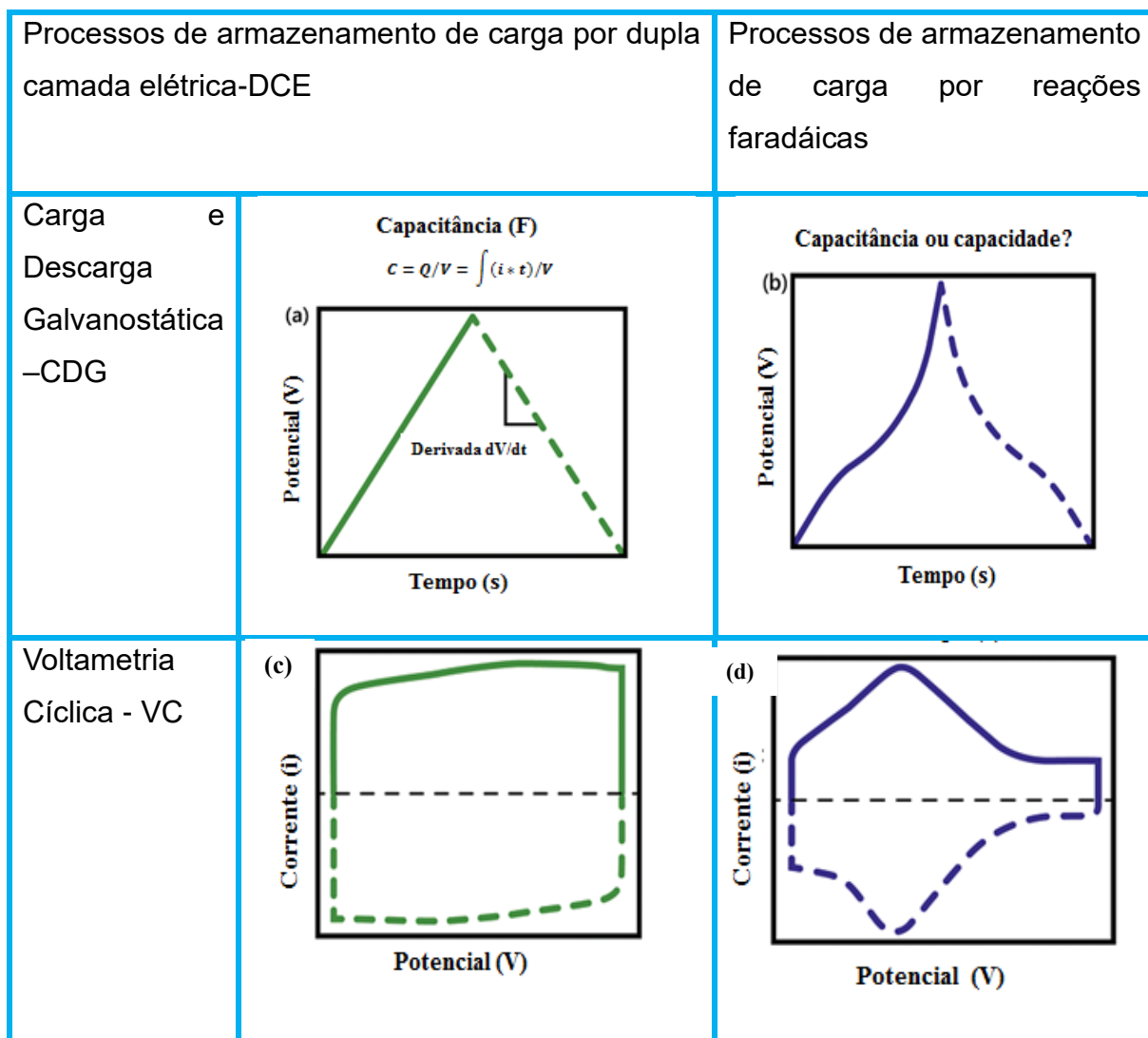


Figura 2. (a) o perfil do voltamograma (c) carga descarga galvanostática de um capacitor de dupla camada elétrica; em (b) descarga galvanostática e (d) o voltamograma e carga e de um pseudocapacitor. Modificada de (MATHIS et al., 2019).

## 4.2 Capacitores

Os capacitores são sistemas eletroquímicos ou físicos que apresentam distintas configurações de montagem e têm a capacidade de armazenar cargas elétricas e fornecê-las quando requerida. Podem ser classificados em dois grupos, os capacitores físicos ou eletrostáticos e os capacitores eletroquímicos ou supercapacitores. A composição química destes sistemas é vasta, podendo ser de óxidos de metais de transição, polímeros e carbono para os supercapacitores ou constituídos apenas por placas metálicas e um dielétrico, geralmente cerâmico quando a menção é aos capacitores eletrostáticos (JIANG , LIU, 2019).



Os mecanismos de armazenamento de cargas dos capacitores eletrostáticos e supercapacitores, também são diferentes. Para o primeiro, as cargas são armazenadas em placas polarizadas devido a uma diferença de potencial aplicado. No segundo caso, pode haver dois cenários, geração de carga devido a reações químicas redox para os pseudocapacitores e armazenamento devido a formação de dupla camada elétrica (DCE) quando não há reações redox na interface do eletrodo/solução, mas as cargas acumulam-se na interface do eletrodo (WANG; SONG; XIA, 2016).

### 4.3 Capacitores Eletrostáticos

Os capacitores físicos ou eletrostáticos representam a primeira e mais simples forma de um dispositivo de armazenamento de energia. Possuem geralmente, configuração de montagem tal como é ilustrado na Figura 3, onde duas placas metálicas estão paralelamente separadas por um material isolante (dielétrico) (NOORI et al., 2019). Desse modo, o armazenamento de carga se dá por meio da polarização dos eletrodos, portanto, quando há aplicação de diferença de potencial, um eletrodo é positivamente carregado e o outro negativamente carregado. Devido à natureza do processo capacitivo a densidade de energia desses dispositivos é pequena, todavia, apresentam elevada densidade de potência o que os faz aplicáveis em sistemas que demandam quantidades de energia na ordem  $10^5 \text{ Wkg}^{-1}$  esta energia é liberada quase que instantaneamente, na ordem de milésimos de segundo (WANG; SONG; XIA, 2016).

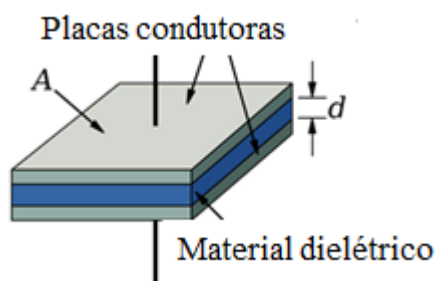


Figura 3. Representação esquemática de um capacitor eletrostático.

Modificado de

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Parallel\\_plate\\_capacitor.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Parallel_plate_capacitor.svg).

A propriedade de armazenar energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático é chamada de capacitância (C), calculada pelo quociente da quantidade de carga (Q) armazenada pela diferença de potencial ou tensão (V ou  $\Delta V$ ) que existe entre as placas, representada na equação. O valor de C depende fortemente da geometria das placas condutoras e não da diferença de potencial e carga, quanto maior a capacitância, maior a carga necessária, expressas pela equação (1) (HALLIDAY, RESNICK, 2016).

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Onde, a capacitância (C) é medida em Farad (F), é definida como a razão ou proporção da medida do total de cargas elétricas (Q) no eletrólito, em relação aos eletrodos, dividido pela diferença de potencial ( $\Delta V$ ) medida em Volts (V), aplicado às placas (eletrodos) (HALLIDAY, RESNICK, 2016).

#### **4.4 Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada Elétrica (CEDCE)**

Em 1853 Helmholtz, descobriu o fenômeno de capacitância por dupla camada elétrica que é formada nas interfaces entre o eletrodo carregado e a solução eletrolítica. Os capacitores eletroquímicos que armazenam carga por esse mecanismo são capazes de fornecer maior densidade de energia quando comparados aos capacitores convencionais além de possuírem capacidade de oferta de densidade de potência bem próxima às dos capacitores físicos. Estes dispositivos são os intermediários no que tange os valores de densidade de potência e energia dos capacitores eletrostáticos e as baterias de íon-lítio (ZHANG, WILKINSON, CHEN, 2018)

Os CEDCEs são sistemas nos quais os eletrodos são constituídos de materiais de origem carbonácea ou alótropos do carbono com elevada área superficial e volume de poros. No processo de armazenamento de cargas para esses tipos de supercapacitores, há formação de camadas de íons na interface eletrodo/eletrólito e por meio da adsorção iônica nos poros do eletrodo, essa camada de íons é conhecida como camada de Helmholtz, é a responsável pelo processo capacitivo desses sistemas (BAGOTSKY, SKUNDIN, VOLFKOVICH, 2015).

Os modelos que subsidiam a compreensão do fenômeno de formação da dupla camada elétrica foram propostos primeiramente por Helmholtz em seguida expandido por Gouy-Chapman e posteriormente por Stern, todos esses modelos são representados na Figura 4. Esses modelos apresentam as cargas armazenadas na superfície do eletrodo, cargas solvatadas na camada difusa e camada de Stern onde também são apresentados os planos internos e externos de Helmholtz (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

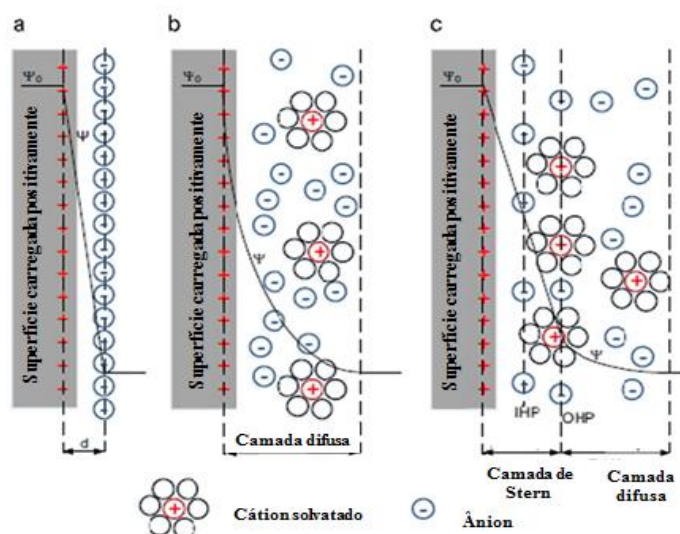


Figura 4. Modelos de dupla camada elétrica, a) modelo de Helmholtz, b) modelo de Gouy-Chapman, c) modelo de Stern. Modificada de (TYAGI, KUMAR, 2018).

#### 4.5 Pseudocapacitores

Os capacitores eletroquímicos caracterizados como pseudocapacitores são assim chamados devidos seu mecanismo de armazenamento de cargas diferente dos CEDCE e serem semelhantes ao processo de intercalação de íons nas baterias, a capacitância nesses dispositivos é resultado de rápidas reações de oxirredução ou faradáicas na interface do material do eletrodo/eletrólito. Os eletrodos desses dispositivos são na maioria dos casos constituídos de óxidos de metais de transição, polímeros condutores ou compósitos (CHODANKAR, PHAM, et al., 2020), (JIANG, YUQI, LIU, 2019).

A Figura 5 representa o mecanismo de armazenamento de carga, onde há uma camada de óxido de Rutênio depositada num coletor de corrente. As reações reversíveis de oxirredução acontecem na interface eletrodo/eletrólito.

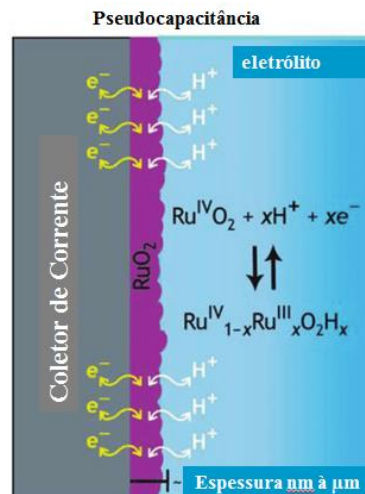


Figura 5. Representação de processos redox em supercapacitor com mecanismo de armazenamento de carga por vias faradáicas constituídos de óxido de rutênio. Modificada de (LONG et al., 2011).

#### 4.6 Capacitores Eletrolíticos

Os capacitores eletrolíticos são semelhantes aos capacitores eletrostáticos em configuração, a diferença está na utilização de uma camada de óxido de alumínio embebida em um eletrólito alcalino, o que confere maior capacitância comparado aos capacitores eletrostáticos. O interior é composto por duas folhas de alumínio, acrescidas por uma camada de óxido de alumínio, enroladas e embebidas em um eletrólito líquido (ácido bórico), adquirindo assim forma cilíndrica e dimensões físicas proporcionais a sua capacitância e a tensão máxima de funcionamento (JIANG, YUQI, LIU, 2019, WANG, YONGGANG, SONG, et al., 2016).

#### 4.7 Densidade de Energia e Potência dos sistemas armazenadores de carga

Quando comparam-se a capacidade de armazenamento de energia de capacitores eletroquímicos e de outros dispositivos de armazenamento de energia como as baterias e células a combustível, por exemplo, percebe-se que os capacitores eletrostáticos possuem alta densidade de potência e baixa densidade de energia, por outro lado, as baterias e células a combustível possuem alta densidade de energia e baixa densidade de potência. Os capacitores eletroquímicos são os intermediários entre estes dois dispositivos, portanto, apresentam densidades de energia e potência intermediárias. Densidade de Potência é a capacidade de um sistema oferecer maior quantidade de energia por unidade de massa; Densidade de

Energia e a quantidade máxima de energia que esse sistema pode armazenar por unidade de massa. Observa-se tais informações no gráfico denominado diagrama de Ragone, Figura 6, que dispõe dos valores de Energia e Potência dos dispositivos de armazenamento de energia em coordenadas cartesianas, Densidade de Energia na abcissa e Densidade de Potência na ordenada (MATHIS et al., 2019; SIMON; GOGOTSI, 2020).

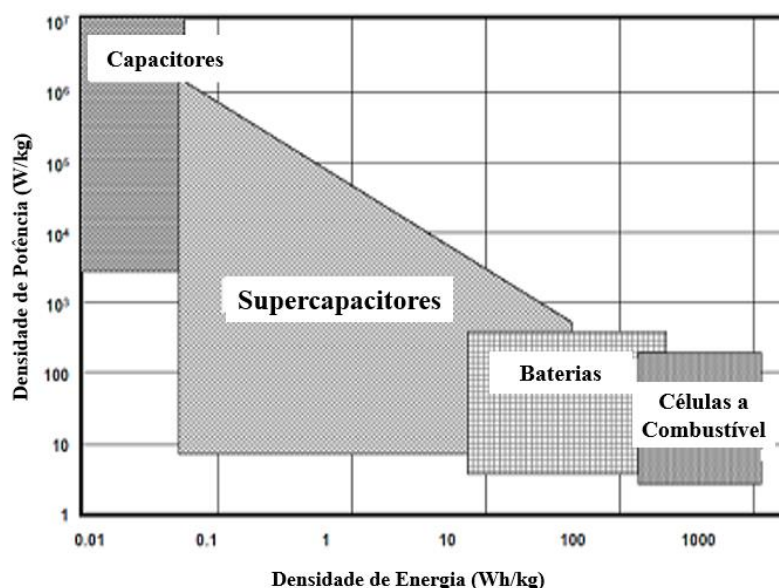


Figura 6. Diagrama de Ragone para sistemas de armazenamento de energia e células a combustível. Modificado de (MENG; GALL; IRAZOQUI, 2013).

#### 4.8 Biochars

A definição moderna de Biochar apresentada pela *Iniciativa Internacional de Biochar* e outros pesquisadores referências na área classificam como: o material sólido formado durante a decomposição termoquímica de biomassas sob condições anóxicas cujo produto sólido formado é rico em carbono (CHA, PARK, et al., 2016); (CHEN, MENG, et al., 2019). Devido às propriedades não agressivas ao meio ambiente, os *biochars* podem ser utilizados para diversos fins. Dentre as aplicações, a remediação de solos, tratamento de água (QURESHI et al., 2019), captura de gases e vapores (HUANG, LIU, et al., 2019) catálise heterogênea, armazenamento de energia etc. (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Dentre os elementos que compõe os *biochar*, aqueles que se encontram em maior percentagem são, o carbono(C), oxigênio (O) e hidrogênio(H), todavia, há

traços de Nitrogênio (N) e enxofre (S). Tais percentagens desses elementos e outros é exclusivamente dependente do tipo de matéria prima (biomassa) e do processo de obtenção (carbonização) do biochar (WANG, JIANLONG, WANG, 2019).

#### **4.9 Processos de Obtenção de Biochars**

Os biochars podem ser obtidos por vários processos no que tange o processo de carbonização, que caracteriza a conversão termoquímica da biomassa crua em um material com maior percentagem de Carbono. Nessa etapa, a biomassa é submetida, na maioria das vezes, ao aquecimento em fornos específicos a temperaturas de até 1200 °C em atmosfera inerte e com fluxo de gás controlado (ZHU et al., 2015).

#### **4.10 Pirólise**

Pirólise é o processo de decomposição térmica da matéria orgânica da biomassa sob condição de atmosfera não oxidante a temperaturas entre (300-900 °C). No decorrer do processo de decomposição, a celulose, lignina e hemicelulose são decompostas destruindo o arranjo estrutural que compunha a biomassa sob os mecanismos de reações (despolimerização e fragmentação) formando gases, líquidos e sólido. Os produtos líquido e sólido são chamados respectivamente de bio-óleo e carvão, enquanto o gás composto por uma mistura de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> são chamados de *syngas*. O rendimento dos produtos a partir desta rota de síntese depende do tipo de biomassa e processo de adaptação da pirólise (WANG, JIANLONG, WANG, 2019); (CHA, PARK, et al., 2016b); (XIONG, YU, et al., 2017).

Os parâmetros que influenciam os produtos do processo de pirólise incluem temperatura de reação, tempo de forno e taxa de aquecimento. Em geral o rendimento de biochar diminui na proporção que a produção de *syngas* aumenta com o aumento da temperatura de pirólise (CHA, PARK, et al., 2016b); (XIONG, YU, et al., 2017).

#### **4.11 Carbonização Hidrotermal (HTC)**

Processos secos, como Gaseificação e Pirólise podem alcançar maior rendimento de produtos com baixa perda de energia quando a umidade contida na biomassa é pequena. Por outro lado, muitas biomassas contêm alta umidade,

portanto, é necessária uma etapa de secagem para obter maior rendimento do produto e redução do consumo de energia. Prevê-se que os processos hidrotérmicos sejam capazes de remediar esta deficiência dos processos a seco (LEHMANN, JOSEPH, 2009);(CHENG et al., 2020).

O *biochar* produzido a partir de processo hidrotérmico é frequentemente chamado de hidrochar para distingui-lo do *biochar* produzido a partir de processos secos. Em um processo hidrotérmico, a biomassa é colocada num reator fechado com água e a temperatura é elevada após certo tempo para estabilização. A pressão também aumenta para que a água mantenha o estado líquido acima de 100 °C. Dependendo da temperatura sob pressão saturada, biochar, bio-óleo e produtos gasosos, como CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, são os principais produtos de um processo hidrotérmico abaixo de 250 °C, a 250 ~ 400 °C e acima de 400 °C, respectivamente. Portanto, o processo hidrotérmico em cada faixa de temperatura é denominado carbonização hidrotérmica (HTC), liquefação hidrotérmica (HTL) e gaseificação hidrotérmica (HTG), respectivamente (CAMPS-ARBESTAIN et al., 2017).

O *biochar* produzido a partir do processo HTC tem um teor de C mais alto do que o biochar produzido a partir de processos secos, e temperatura de reação, pressão, tempo de residência e razão água-biomassa são relatados como os principais parâmetros que determinam as características dos produtos (LEI et al., 2021).

#### **4.12 Modificação do Biochar**

O *biochar* produzido a partir de processos de tratamento térmicos é frequentemente ativado para aumentar sua área de superfície específica e fração de poro ou para formar grupos funcionais. Os métodos de ativação são divididos entre métodos de ativação física e química. A fração e distribuição de tamanho de poro do *biochar* ativado variam de acordo com o tipo e quantidades de biomassa e agentes ativadores. A fração de poro e a distribuição de tamanho de poro do *biochar* ativado variam de acordo com o tipo e quantidade de biomassa e gás de ativação (XIONG et al., 2017).

#### 4.13 Ativação Física

Ativação física ou também chamada de ativação a gás, utiliza-se gases, tais como vapores, CO<sub>2</sub> e ozônio para ativação dos *biochar* a temperaturas superiores a 700 °C. Pode-se dividir a ativação física em duas etapas. Na primeira etapa, as partes não estruturadas do material carbonizado são decompostas seletivamente enquanto os poros finos fechados na estrutura de carbono são abertos, aumentando assim a área de superfície interna (LI, Yanhong, ZHANG, et al., 2020).

Na segunda etapa, o carbono cristalóide compreendendo material carbonizado ou carbono contendo poros finos é consumido pelas reações de ativação, formando poros maiores. O procedimento de formação de poros na ativação física está intimamente relacionado ao consumo do carbono por reações (CHA et al., 2016c).

#### 4.14 Ativação Química

Na ativação química, o *biochar* é dopado com um agente químico e por meio de subsequentes processos de desidratação e oxirredução são formados micro poros. Embora a ativação química tenha várias desvantagens, como corrosão do aparelho pelos produtos químicos, difícil recuperação e acentuado custo, sua eficiência de ativação é maior do que a da ativação física (PANWAR; PAWAR, 2020).

Agentes ativadores tais como as bases são extensivamente utilizados com o intuito de aumentar a percentagem de poros numa estrutura carbonácea, dentre esses destacam-se: KOH, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> e ZnCl<sub>2</sub>. Muitos ácidos também são amplamente utilizados para ativação de *biochar*, podemos citar: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HCl (ANTO et al., 2021).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização Morfológica

Todos os *biochar* sintetizados com diferentes agentes ativadores (Hidróxido de Potássio (KOH) e Cloreto de Ferro III ( $\text{FeCl}_3$ )) foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O propósito de tal análise era constatar as transformações morfológicas da matriz carbonácea em função do tipo e quantidade de agente ativador, desse modo seria possível justificar qual seria o mais eficiente para a formação das cavidades ou poros.

As imagens a seguir, Figura 7a e Figura 7b correspondem à Microscopia Eletrônica de Varredura das cascas de banana in natura trituradas e maceradas. Na Figura 7a, tem-se a micrografia a 100  $\mu\text{m}$ , observa-se que a maioria dos grãos é lisa com a rugosidade quando se analisa a estrutura completa. Com ampliação de 20  $\mu\text{m}$  em um grão visualizado na Figura 7b, constata-se que não há orifícios na matriz carbonácea, verifica-se irregularidades na superfície agregados de partículas menores.

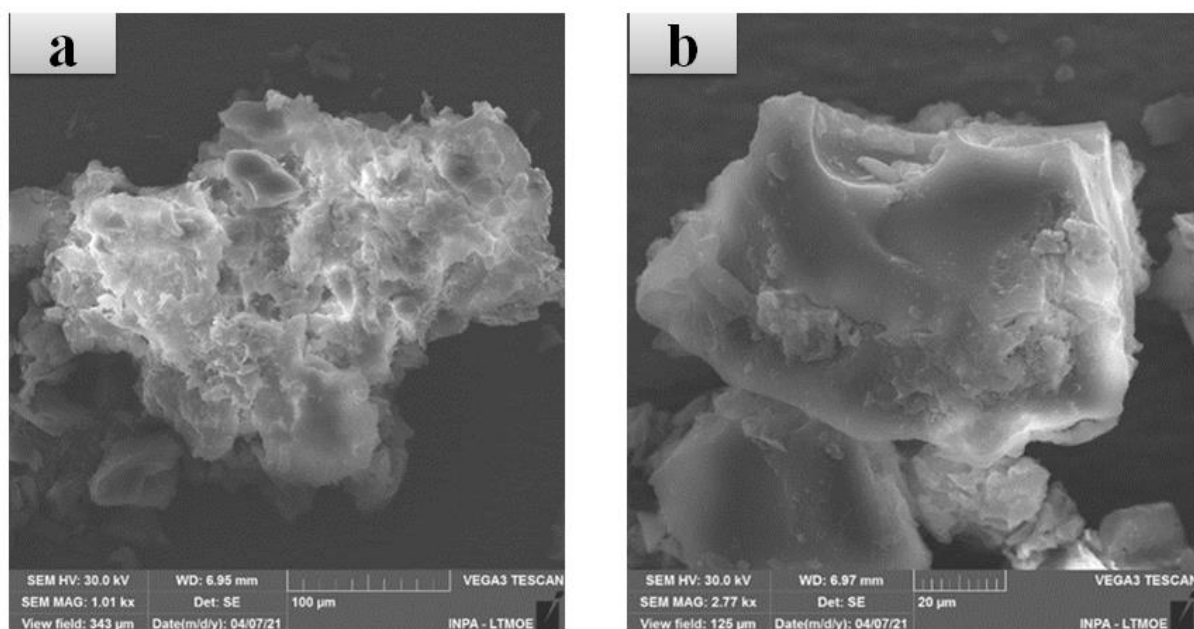


Figura 7. Micrografias de varredura das cascas de banana in natura (a) na escala de 100  $\mu\text{m}$ , (b) na escala de 20  $\mu\text{m}$ .

A partir das imagens da Figura 7, pôde-se comparar o processo de ativação com a adição de  $\text{FeCl}_3$  e KOH, essa condição foi um parâmetro para avaliar as

demais condições obtidas. Nota-se que a amostra analisada tem irregularidades, todavia, sem lamelas ou cavidades. Tal comportamento é esperado, visto que não sofreu processo de ativação nem tratamento térmico que modificasse a superfície.

A literatura tende a reportar a eficiência do agente ativador ao obter-se poros, (GHOSH et al., 2019) apresenta um panorama do processo de obtenção de carbono ativado derivado de biomassa de milho, batata e caule de bananeira com diferentes meios de ativação. Segundo o autor, não foram observados poros nas amostras onde se utilizou meios físicos, aumento de temperatura. Na dissertação de (ANDRADE, 2018) os resultados o estudo de *biochar* como agente remediador de solos, expõe que as amostras sem agente ativador também não apresentaram poros.

As imagens seguintes Figura 8a e Figura 8b correspondem às micrografias das amostras do *biochar* ativado com cloreto de ferro III nas razões mássicas 1:1 (material carbonáceo/agente ativador). A Figura 8a corresponde de uma fração da amostra na escala de 20  $\mu\text{m}$ , este foi um dos maiores “grãos” observados quando se realizou a análise, percebe-se que não há formação de orifícios na estrutura da matriz carbonácea, mas sim lamelas/folhas. Na Figura 8b, é possível que haja pequenos orifícios que estão obstruídos por partículas menores, mas há predominância das lâminas/folhas e irregularidade na superfície.

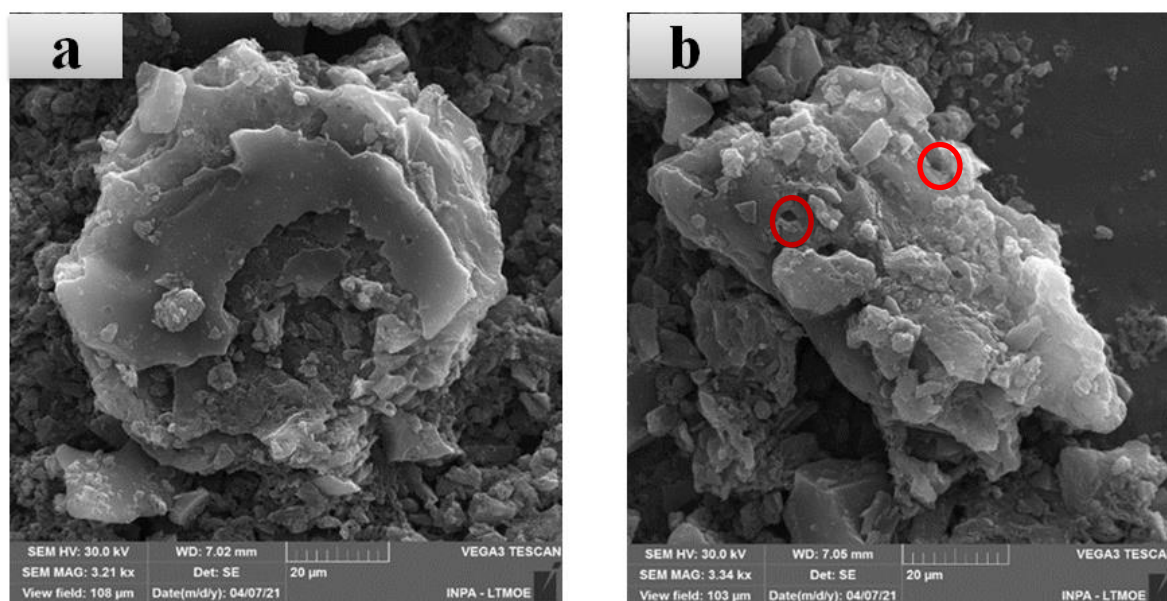


Figura 8. Micrografias das amostras do Biochar ativado com cloreto de ferro III nas proporções 1:1. (a) na escala de 20  $\mu\text{m}$ , (b) na escala de 20  $\mu\text{m}$ .

O cloreto de ferro III, nem sempre é capaz de produzir orifícios bem definidos como afirma (MONTERO, 2017), onde utiliza este agente ativador na síntese de *biochar* derivado de cana-de-açúcar e cascas de milho. O autor relata que orifícios formados por uma pré-etapa de ativação foram fechadas pela ação do novo agente ativador. A justificativa para ao não aumento de disposição de poros segundo o autor, é a obstrução dos poros por cristais de cloreto de ferro dando origem a um composto de alta rugosidade.

Ao estudar lascas de madeira (DING et al., 2021) discute micrografias eletrônicas de varredura onde também expõe um processo de formação de lamelas e baixa distribuição de poros. As micrografias de varredura dos autores apresentam rugosidade ou falhas na estrutura como exibe também a Figura 9.

Está exposto na Figura 9 (a) e (b) as micrografias de varredura para o *biochar* ativado com cloreto de ferro 1:2. Na Figura 9a é apresentada a micrografia eletrônica numa escala de 50  $\mu\text{m}$ , onde é possível observar que o material é estriado e que toda a região observada é irregular. A Figura 9b exibe a micrografia de varredura para o mesmo material com 10  $\mu\text{m}$  de escala, permitindo observar lamelas bem definidas, formação de orifícios além da irregularidade superficial.

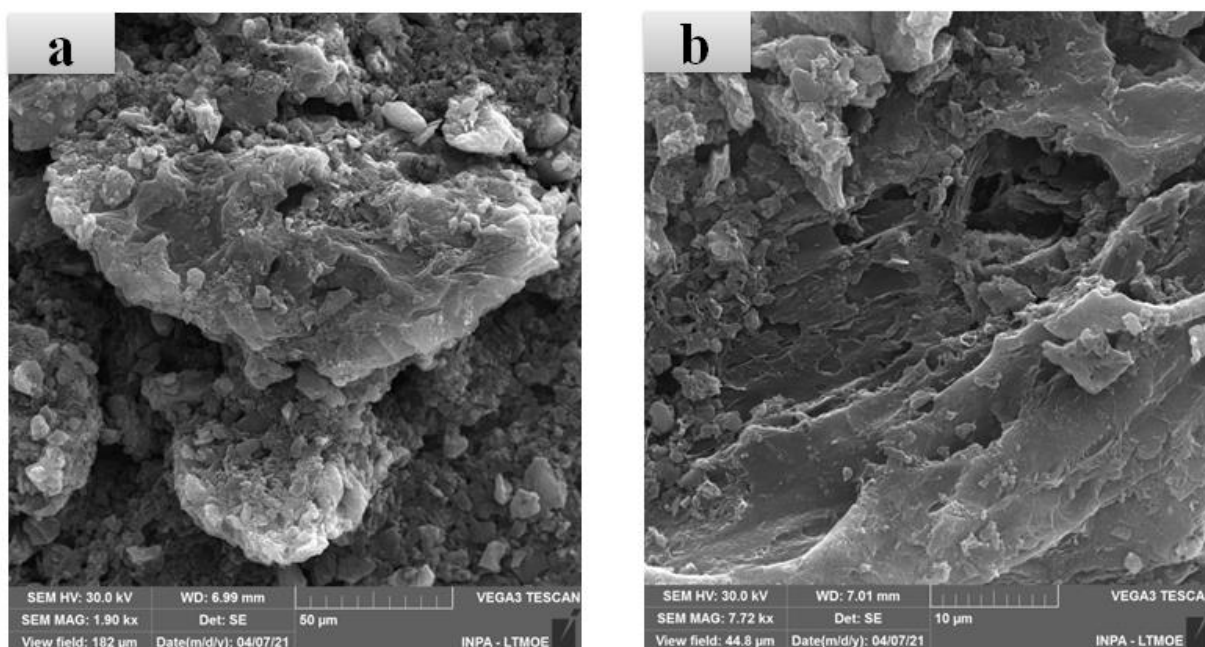


Figura 9. Micrografias das amostras do *biochar* ativado com cloreto de ferro III nas proporções 1:2. (a) na escala de 50  $\mu\text{m}$ , (b) na escala de 10  $\mu\text{m}$ .

A micrografia da Figura 9b é um forte indicativo que o processo de ativação com cloreto de ferro III apresenta resultado promissor quando comparam-se esta micrografia e a micrografia apresentada na Figura 7b, onde verifica-se uma brusca modificação estrutural do material, maior rugosidade, cavidades e lamelas. Um estudo com *biochar* oriundo de cascas de café, (OLIVEIRA et al., 2009) obteve micrografias que exibem formação de lamelas e justificam que a área superficial específica após a ativação com  $\text{FeCl}_3$  aumenta.

Em um estudo que relaciona o potencial de absorção de corante por *biochar* derivado de grama e ativado com cloreto de ferro como (ZENG; CHOI; KAN, 2021) discorre acerca do resultado de absorção de corante em função da área superficial específica do material, entretanto, não foram apresentadas as micrografias eletrônicas. Os valores de área superficial específica apontado pelo autor foram de 1014–1035  $\text{m}^2/\text{g}$ , tal valor implica que é provável que houvesse formação de poros/cavidades ou lamelas como é exibido na Figura 10b.

O cloreto de ferro foi apontado por (THEYDAN; AHMED, 2012) como de grande importância para a formação de poros e aumento da área superficial específica. O estudo utilizou carbono ativado com ferro para remoção de azul de metileno.

Experimentalmente, foi possível concluir que o  $\text{FeCl}_3$  é capaz de favorecer a formação de lamelas, proporcionando maior área superficial específica para o *biochar*, dado esse corroborado pela literatura.

As imagens seguintes, Figura 10a e Figura 10b correspondem às micrografias do *biochar* ativado hidróxido de sódio nas proporções mássicas 1:1 (agente ativador/biomassa). Na Figura 10a, apresentada em uma escala de 10  $\mu\text{m}$ , observa-se a formação de cavidades com distribuição não uniforme estrutura do material, percebe-se que tais cavidades não estão distribuídas por toda a área analisada. A Figura 10b apresenta a micrografia para o mesmo material numa escala também de 10  $\mu\text{m}$ , é possível observar nesta parte da amostra que houve formação de orifícios com formas e tamanhos diferentes.

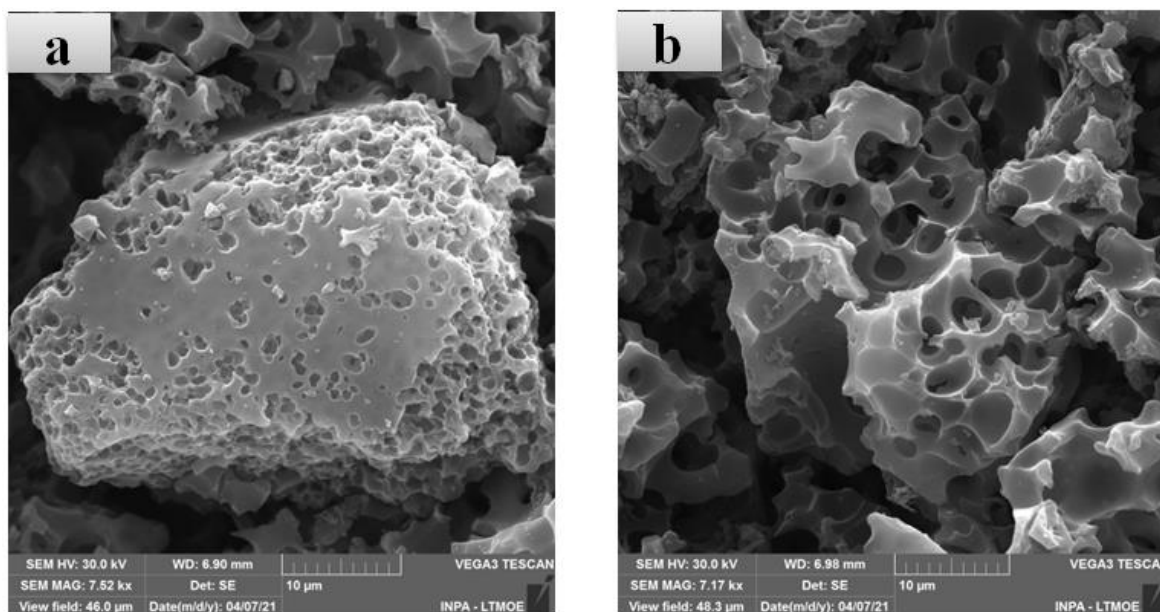


Figura 10. Micrografias das amostras do *biochar* ativado com KOH 1:1. (a) na escala de 20 µm e (b) na escala de 10 µm.

A ativação com KOH 1:1 apresenta resultados bem satisfatórios no que diz respeito à alteração na morfologia quando se comparam as Figuras 7 e Figura 10. Na Figura 10a, observa-se que toda a porção analisada apresentou cavidades bem definidas, com forma arredondada, na Figura 10b nota-se que esses orifícios não estão obstruídos no interior da matriz carbonácea. Todas essas características são indicativos substanciais de aumento de área superficial específica para essa amostra.

Foi citado em literatura que *biochar* oriundo de cascas de pinhas e ativado com KOH exibiram formação de poros com forma arredondada e boa distribuição de área (QIN et al., 2019). O autor reporta que o hidróxido de potássio formou estrutura com micro e meso, e macroporos. Em estudo das propriedades de *biochar* derivados de bambu e ativado com  $\text{KHCO}_3$  e  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , (LI, Yunchao, LI, et al., 2021) apresenta micrografias de varredura que exibem distribuição de poros similares à encontrada na Figura 10.

As imagens seguintes, Figura 11a e Figura 11b correspondem às micrografias do *biochar* ativado hidróxido de sódio nas proporções mássicas 1:2 (agente ativador/biomassa). Na Figura 11a apresentada em uma escala de 20 µm, observa-se a formação de cavidades bem definidas ao longo de toda a estrutura do material. A Figura 11b, apresenta a micrografia para o mesmo material numa escala de 5 µm,

nesta escala é possível concluir que, aparentemente, as cavidades não estão obstruídas e exibe mais detalhadamente a morfologia dos orifícios.

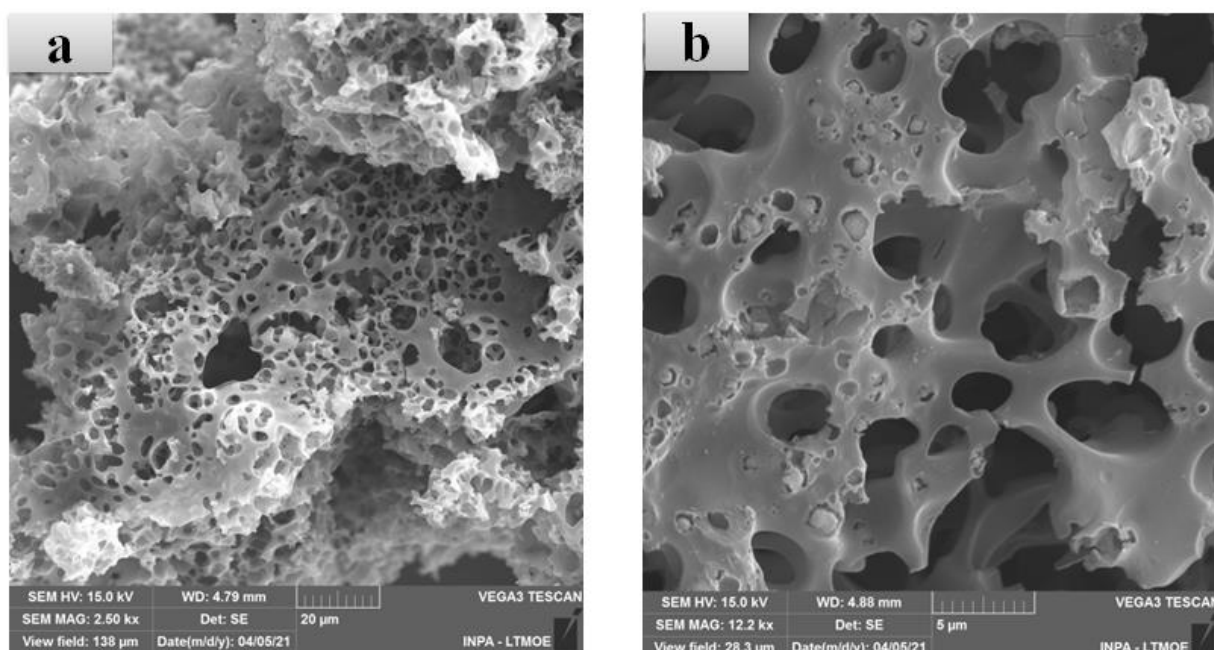


Figura 11. Micrografias das amostras do *biochar* ativado com KOH 1:2. (a) na escala de 20 µm e (b) na escala de 5 µm.

Nota-se que com o aumento da razão agente ativador/biomassa, aumenta também a distribuição de cavidades/poros na estrutura do material analisado. Ao comparar a micrografia de varredura da Figura 7 e da Figura 11, não restam dúvidas quanto à eficiência do KOH como agente ativador.

Autores como (FOO; HAMEED, 2012) reportam que ativação com KOH mesmo em pequenas concentrações é eficiente em relação a outros ativantes. As variações em termos da área superficial específica foram de 233 m<sup>2</sup>/g para o carvão sem ativação, 1006 m<sup>2</sup>/g ativado com KOH e 680 m<sup>2</sup>/g ativado com outro agente ativador. As micrografias também expõem a formação de poros bem definidas e com geometria esférica.

Ao utilizar maiores concentração de KOH para ativar *biochar* obtido a partir de chá de *saponin*, (MA; LIU; LÜ, 2021) atribui o aumento de área superficial e distribuição de poros ao excesso de hidróxido de potássio. Comparando as imagens da Figura 7, cascas de banana in natura, Figura 10 *biochar* ativado com KOH 1:1, por fim Figura 11, pode-se afirmar que o aumento da concentração de agente

ativador favorece a formação de cavidades/poros nas estruturas carbonáceas e consequentemente, aumento da área superficial específica.

Conclui-se que ao variar a razão biomassa/agente ativador de 1:1 para 1:2, tanto para  $\text{FeCl}_3$  quanto para  $\text{KOH}$  há mudança significativa na morfologia do produto resultante. Para o caso da ativação com cloreto de ferro, da Figura 8 para a Figura 9 formam-se lamelas bem mais definidas, um indicativo que maior é área ativa no material. As Figuras 10 e 11 explicitam de modo excelente tal conjuntura, uma vez que os poros na Figura 11 são bem mais definidos e dispostos por toda a área do *biochar*.

## 5.2 A espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

A Figura 12a corresponde ao espectro de EDS para a casca de banana in natura. Pode-se verificar que os elementos presentes na amostra são carbono (C) em maior quantidade 77,36%, oxigênio (O) 21,51%, cálcio (Ca) 1.01% e potássio (K) 0,12%. A Figura 12b apresenta a distribuição elemental dos metais na superfície da amostra, que foram possíveis de ser detectados na região de energia do feixe de elétrons.

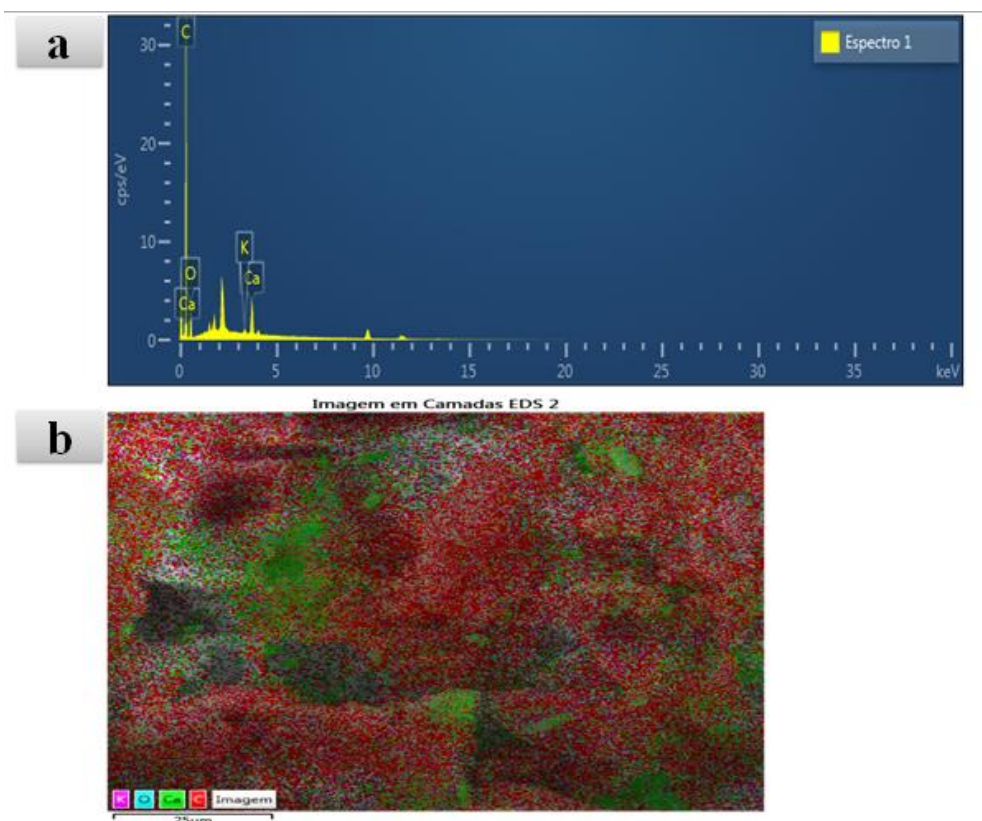


Figura 12: Espectro de EDS para cascas de banana in natura (a), Mapa EDS de distribuição elementar para cascas de banana in natura (b).

Com o espectro de EDS notou-se que as cascas de banana são ricas principalmente em carbono, o metal mais abundante na amostra é o Ca, seguido de K. A composição elementar dos *biochar* é uma característica inerente à biomassa do qual foi sintetizado e do método utilizado para obtenção, portanto, a composição elementar da Figura 12 refere-se ao que está presente nas cascas de banana estudadas (DONG; MA; LI, 2011). Os mesmos autores sintetizaram biochar com rejeitos de beterraba e os elementos mais abundantes detectados foram Ca, K, Mg, Fe, Al e Na.

A Figura 13a exibe o espectro de EDS para o *biochar* ativado com cloreto de ferro 1:1. Verifica-se que os elementos presentes na amostra são carbono (C) em grande quantidade 98,12 %, ferro (Fe) 1,63%, bromo (Br) 0,13 % e cálcio (Ca) 0,12%. A Figura 13b expõe a abundância dos elementos para a amostra que foi possível de ser detectada na faixa de energia do feixe de elétrons. A Figura 13c exibe o espectro de EDS para o *biochar* ativado com cloreto de ferro 1:2. Nota-se que os elementos presentes na amostra são carbono (C) em grande quantidade 71,85 %, oxigênio (O) 26,60, ferro (Fe) 1,46%, cálcio (Ca) 0,09 %. É exposto na Figura 13d, a abundância dos elementos para a amostra que foi possível de ser detectada na faixa de energia do feixe de elétrons.



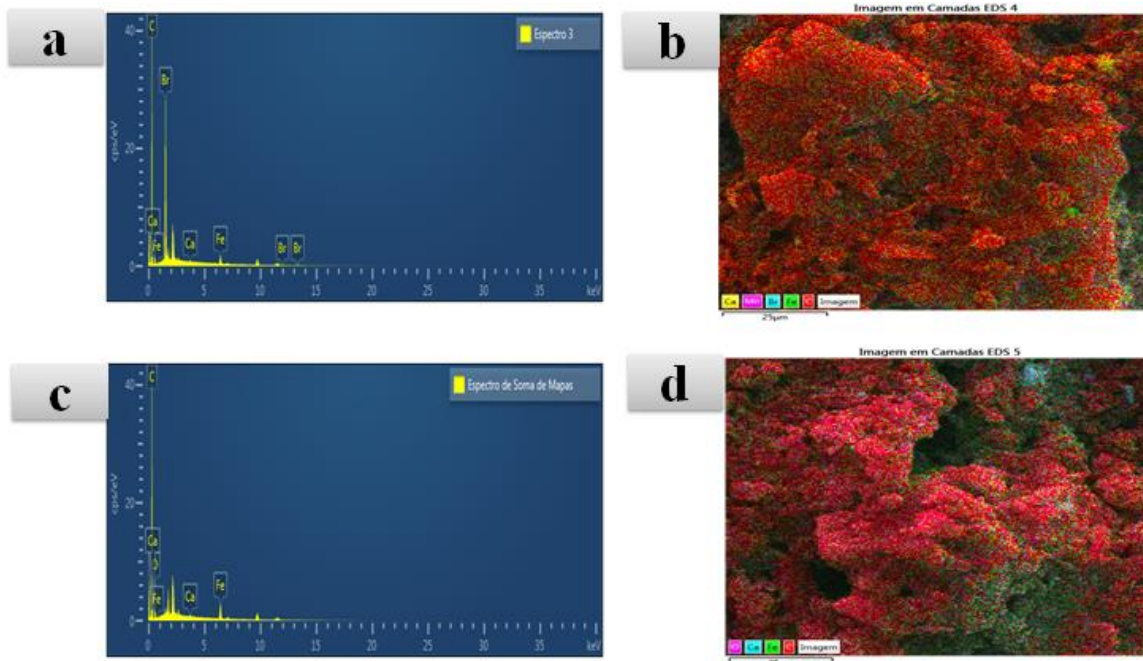


Figura 13: Espectro EDS para o *biochar* ativado com cloreto de ferro 1:1 (a), Mapa EDS de distribuição elemental (b); Espectro EDS para o *biochar* ativado com cloreto de ferro 1:2 (c) e Mapa EDS de distribuição elemental (d).

O espectro de EDS e mapa de distribuição elemental da amostra exibida na Figura 13, expõe que o processo de lavagem do *biochar* com HCl após o processo de ativação, não é completamente eficiente para a remoção total das espécies metálicas resultantes do agente ativador.

A Figura 14a exibe o espectro de EDS para o *biochar* ativado com hidróxido de potássio 1:1. Nota-se que os elementos presentes na amostra são carbono (C) em grande quantidade 96,81 %, magnésio (Mg) 1,53 %, cálcio (Ca) 1,07 %, ferro (Fe) 0,24%, manganês (Mn) 0,20 % e bromo (Br) 0,14 %. Na Figura 14b, mostra-se a abundância dos elementos para a amostra que foi possível de ser detectada na faixa de energia do feixe de elétrons. A Figura 14c exibe o espectro de EDS para o *biochar* ativado com hidróxido de potássio 1:1. Nota-se que os elementos presentes na amostra são carbono (C) em grande quantidade 98,92 %, ferro (Fe) 0,85%, manganês (Mn) 0,22 % e bromo (Br) 0,01 %. Na Figura 14d, mostra-se a abundância dos elementos para a amostra que foi possível de ser detectada na faixa de energia do feixe de elétrons.

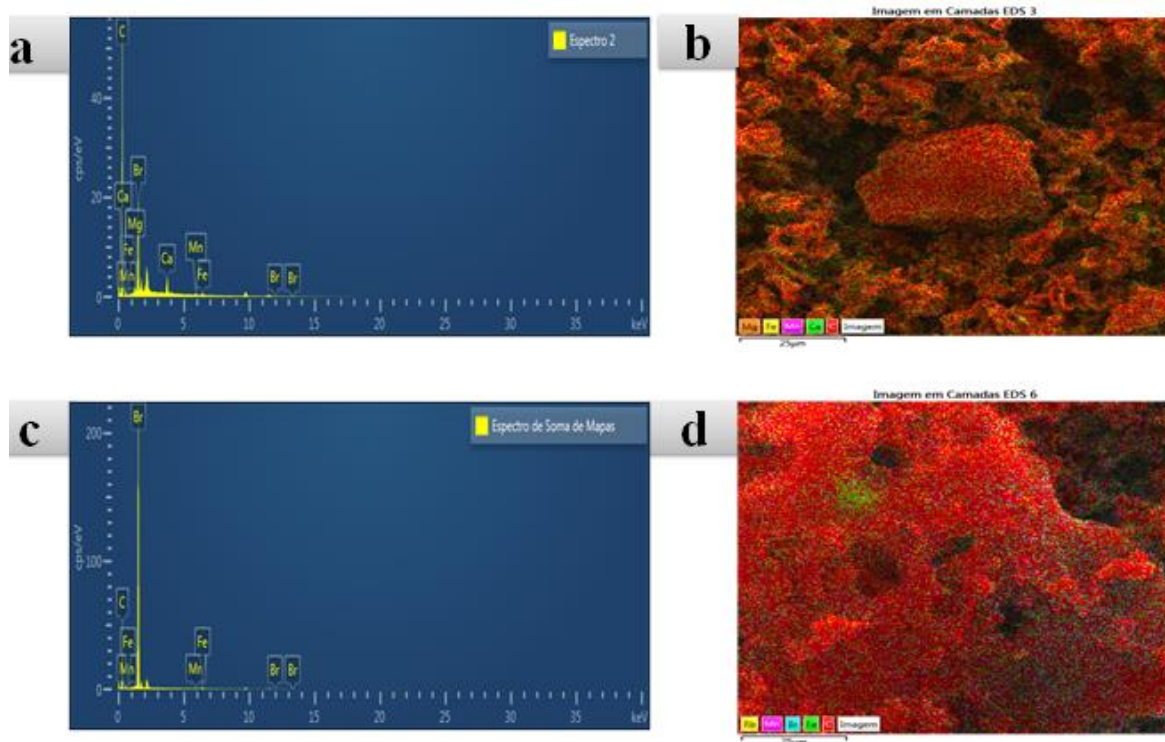


Figura 14: Espectro EDS para o *biochar* ativado com hidróxido de sódio 1:1 (a), Mapa EDS de distribuição elementar (b); Espectro EDS para o *biochar* ativado com hidróxido de sódio 1:2 (c) e Mapa EDS de distribuição elementar (d).

Os espectros mostrados da Figura 14 apresentam diversos tipos de elementos detectados durante a análise, alguns elementos com Al e Mn podem se da superfície do stub. Observa-se em todas os espectros e mapas que a composição máxima é C, seguida de O, e metais como K, Mg, Ca e Na. Esses elementos, segundo (LEHMANN; JOSEPH, 2009) são comumente encontrados em *biochar* provenientes de fontes vegetais, uma vez que esses elementos estão incorporados na estrutura celular dos vegetais (KALINKE, 2015).

### 5.3 Caracterização Eletroquímica

Nesta etapa do trabalho serão explanados os comportamentos eletroquímicos dos biochar por meio das técnicas de voltametria cíclica de varredura, carga de descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica. Ressalta-se que um dos objetivos do trabalho era estudar o comportamento dos biochar em diferentes soluções eletrolíticas,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KOH}$  ambas com concentração  $1\text{ mol.L}^{-1}$ , com janela de potencial de 1 V (-1 a 0).

O propósito pelo qual se utilizou dois eletrólitos cujos cátions são de raios iônicos diferentes, foi avaliar se haveria modificação nos perfis dos voltamogramas, curvas de carga e descarga galvanostática, e nos parâmetros resistivos na interface eletrodo/eletrólito. Pensou-se que, o cátion de menor raio, seria capaz de adentrar às cavidades do eletrodo e, portanto, apresentar resultados diferenciados.

Os voltamogramas das Figuras 15a e 15b, corresponde a dados de voltametria cíclica para o eletrodo construído com *biochar* ativado com  $\text{FeCl}_3$  nas com proporção mássica 1:1 (material carbonáceo/agente ativado), para cada 1 grama de material carbonáceo foram utilizados 1 grama de cloreto de ferro III. A temperatura de ativação foi  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h e rampa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  por minutos sob atmosfera de Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). As janelas de operação da célula foi de 1V (-1 a 0) utilizando como eletrólitos, solução de Sulfato de Sódio e solução Hidróxido de potássio, ambos com concentração  $1\text{ Mol.L}^{-1}$ .

As velocidades de varredura realizadas foram de  $1\text{ mV/s}$  a  $900\text{ mV/s}$  com o intuito de observar os processos eletroquímicos em baixas e altas velocidades. Para apresentação comparativa do processo de reversibilidade nos processos de armazenamento de carga, optou-se por utilizar as faixas de varreduras de  $10\text{ mV/s}$  a  $900\text{ mV/s}$  onde observa-se a reversibilidade do processo, pois não há variação no deslocamento dos picos catódicos e anódicos.

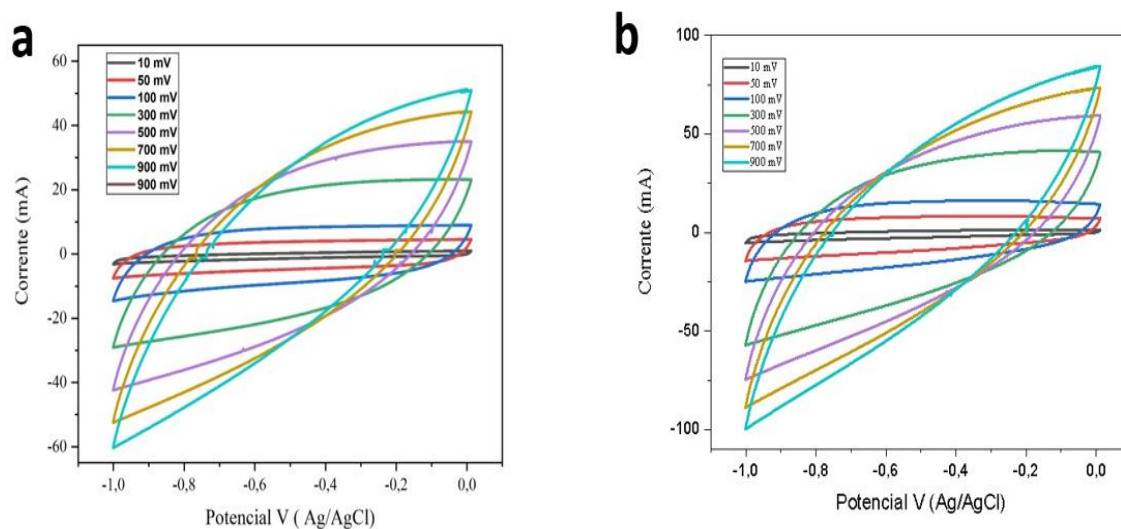


Figura 15. (a) Voltamogramas de biochar ativados com  $\text{FeCl}_3$  1:1 em eletrólito  $1 \text{ Mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (b) Voltamogramas de biochar ativados com  $\text{FeCl}_3$  1:1 em eletrólito  $1 \text{ Mol.L}^{-1}$  de  $\text{KOH}$ .

Vê-se que os valores de corrente anódica e catódica são ligeiramente diferentes, o biochar em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , alcançou corrente de  $-60 \text{ mA}$  e  $60 \text{ mA}$ , respectivamente. Com o biochar em solução de  $\text{KOH}$ , as correntes alcançadas para a mesma janela de potencial foram de  $-100 \text{ mA}$  e  $90 \text{ mA}$ .

Os valores de correntes estão relacionados à capacidade do material gerar ou armazenar cargas (WANG; SONG; XIA, 2016). Recente, (SANKARANARAYANAN et al., 2021) publicou que há alteração do valor da corrente anódica e catódica em função do aumento/redução da área ativa do eletrodo. Tal resposta justifica a eficiência/ineficiência do processo de ativação e existência de processos faradáicos interfaciais no eletrodo. Os valores acentuados de corrente e formato arqueado do voltamograma corroboram a contribuição de reações de oxirredução e formação de dupla camada elétrica (LONG et al., 2011).

A literatura reporta que os materiais de origem carbonácea, tais como os *biochar*, apresentam forma geométrica retangular no voltamograma devido ao mecanismo de armazenamento de cargas resultado da formação de dupla camada elétrica, portanto, não havendo presença de picos que indicam reações de oxirredução (JIANG; LIU, 2019).

O formato de voltamograma pode variar com a janela de potencial utilizada, quanto menores foram estas, mais retangular será sua geometria. Os voltamogramas exibidos acima, apresentam forma de banana, formato esse que é reportado como característicos para contribuições pseudocapacitivas no mecanismo de armazenamento, respaldo este defendido por (JIANG; LIU, 2019; WANG; SONG; XIA, 2016).

As Figuras 16a e 16b apresentam os gráficos de carga e descarga galvanostática para as densidades de corrente de 3 A/g a 10 A/g para o mesmo material com diferentes eletrólitos. Foram feitas medidas de carga e descarga galvanostática com densidades de corrente que variaram de 1 a 10 A/g, todavia, com densidades de corrente abaixo de 3 A/g, o potencial de 1 V correspondentes à janela (-1 a 0) de potencial em que o estudo ocorria não eram alcançados.

É a partir da análise destes dados que o pesquisador classifica o material como potencialmente eficiente baseado no tempo de retenção de carga, mecanismo de armazenamento e eletrólito que fornece a melhor resposta.

As curvas apresentam bons tempos de descarga quando se compara materiais de origem semelhante, biochar preparados a partir de *tea saponin*, apresentaram tempos de descarga de 90 s com densidades de corrente de 1 A/g e de 60 s com densidade de corrente de 2 A/g, dados reportados por (MA; LIU; LÜ, 2021).

O trabalho de (QIN et al., 2019), onde se utilizou cascas de pinha para a produção de eletrodos de supercapacitor, obteve tempo de descarga próximo a 250 s, todavia, todas as análises realizadas com densidade de corrente de 0,5 A/g, fato este que aumenta significativamente o tempo de descarga para os dispositivos de armazenamento de carga. Reitera-se que os dados das curvas a seguir são consoantes aos valores reportados pelas mais diversas revistas científicas especializados no assunto.

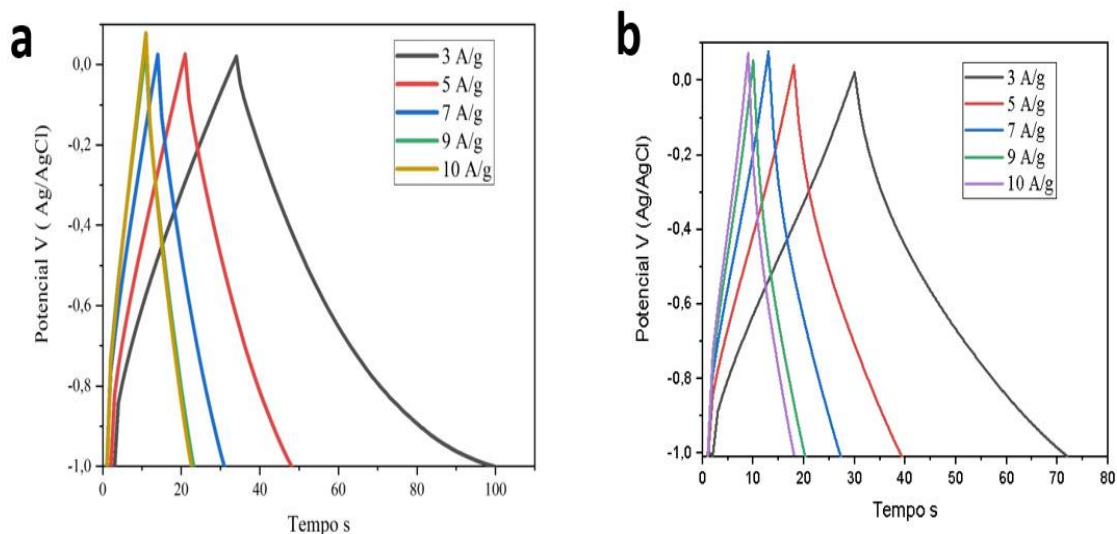


Figura 16. (a) Curvas de Carga e descarga galvanostática do *biochar* ativado com  $\text{FeCl}_3$  1:1 em eletrólito  $1 \text{ Mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (b) Curvas de Carga e descarga galvanostática do *biochar* ativado com  $\text{FeCl}_3$  1:1 em eletrólito  $1 \text{ Mol.L}^{-1}$  de  $\text{KOH}$ .

Em solução eletrolítica de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Figura 16a, observa maior tempo de descarga, igual a 60 s, esses perfis indicam que nesta solução, há maior contribuição de processos redox na superfície do eletrodo. Na Figura 16b, a solução eletrolítica é de  $\text{KOH}$  e o tempo de descarga é de 41 s e maior simetria, leve curvatura, portanto, o armazenamento é favorecido majoritariamente pela dupla camada elétrica.

Os perfis de carga e descarga galvanostática para materiais carbonáceos cujo mecanismo de armazenamento de carga dá-se por formação de dupla camada elétrica é perfeitamente simétrico, com formato de um triângulo equilátero. A partir das curvas de cargas e descarga podemos afirmar a suposição levantada ao discutir-se os voltamogramas, para este material, o processo de armazenamento de carga não se dá unicamente pela formação da dupla camada elétrica.

Observa-se que à medida que a densidade de corrente aumenta, menores são os tempos de retenção de carga. Nas análises observou-se que com densidade de corrente igual a  $1 \text{ A/g}$ , o tempo de descarga era de 225 s, porém, não era alcançado o potencial definido no estudo. Na figura 16a, observa-se que o tempo de descarga com densidade de corrente de  $3 \text{ A/g}$  foi de 60 s e com maior densidade de

corrente 10 A/g foi de 13 s na Figura 16a. O tempo visto máximo registrado na Figura 16b, foi de 43 s e o mínimo foi 10 s para as mesmas densidades de corrente.

Uma das justificativas apontadas por (QIN et al., 2019) para as melhores respostas eletroquímicas, foi o aumento da área superficial específica do biochar, segundo os autores, amostras com menores áreas superficiais exibem menores tempos de descarga e conseqüentemente menores serão as capacitâncias calculadas.

Os voltamogramas da Figura 17a e Figura 17b, correspondem aos dados de voltametria cíclica para o eletrodo construído com *biochar* ativado com  $\text{FeCl}_3$  nas com proporção mássica 1:2 (material carbonáceo/agente ativado), para cada 1 grama de material carbonáceo foram utilizados 2 gramas de cloreto de ferro III. A temperatura de ativação foi 800 °C por 2 h e com rampa de aquecimento de 10 °C por minutos sob atmosfera de Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). As janelas de operação da célula foi de 1V (-1 a 0) utilizando como eletrólitos solução de Hidróxido de Potássio 1 Mol.L<sup>-1</sup> e solução de Sulfato de Sódio 1Mol.L<sup>-1</sup>.

As velocidades de varredura realizadas variaram de 10 mV/s a 900 mV/s com o intuito de observar os processos eletroquímicos em baixas e altas velocidades ao longo da janela de potencial estudada. Para apresentação, optou-se por utilizar as faixas de varreduras de 10 mV/s a 900 mV/s onde observa-se a reversibilidade do processo, pois não há variação no deslocamento dos picos catódicos e anódicos ou surgimento de picos no voltamograma a medida de as velocidades de varredura diminuem.

A voltametria neste caso, permite que o pesquisador compare o comportamento do material nas diferentes soluções eletrolíticas e em função da velocidade de varredura. Quanto mais baixa for a velocidade de varredura, maiores serão os processos interfaciais evidenciados em forma de picos ou deformação do voltamograma.

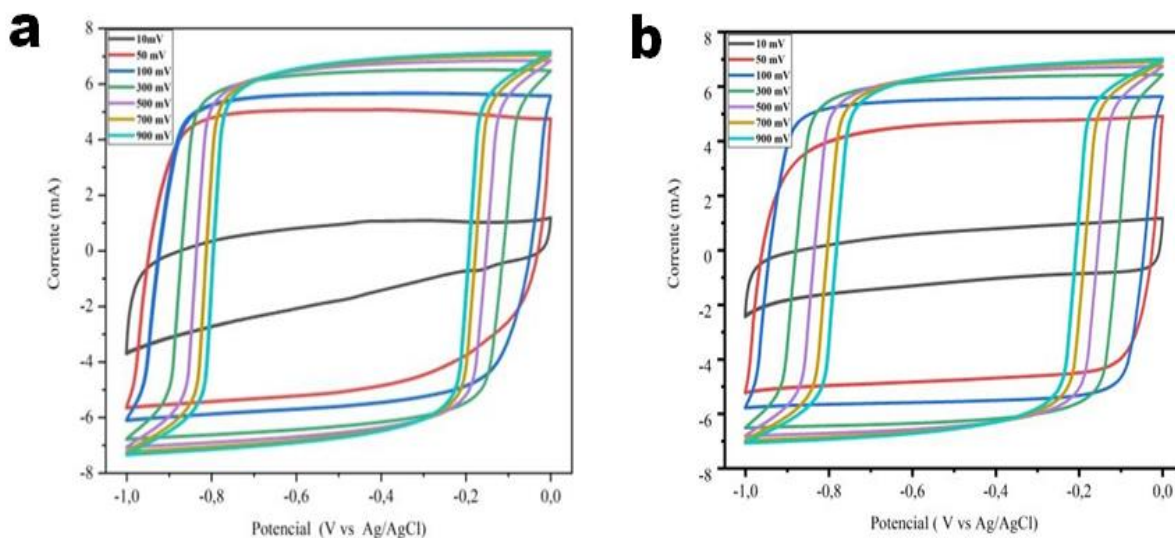


Figura 17. (a) Voltamogramas de *biochar* ativados com  $\text{FeCl}_3$  1:2 em eletrólito  $1\text{Mol.L}^{-1}$  de  $\text{KOH}$ ; (b) Voltamogramas de *biochar* ativados com  $\text{FeCl}_3$  1:2 em eletrólito  $1\text{Mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Percebe-se que o comportamento eletroquímico apresentado por este material nos diferentes eletrólitos é bem semelhante quando é avaliado o aspecto redox na faixa de operação da célula com altas velocidades de varredura. Todavia, nota-se que o formato do voltamograma na figura 17a com velocidade de varredura  $10\text{ mV/s}$  não é retangular, pois com essa velocidade acontecem maiores interações entre o eletrólito e as cavidades do material ativo ou também reações de oxirredução na interface do material ativo, fato que não se observa na figura 17b na mesma faixa de potencial, o voltamograma é retangular independente da velocidade de varredura.

O comportamento retangular de em voltamograma, segundo (SANKARANARAYANAN et al., 2021), corresponde à maior contribuição de capacitância de dupla camada elétrica inerente ao material. Em maiores velocidades de varredura, o perfil retangular é suavizado, devido à impossibilidade de os íons do eletrólito difundirem-se nas cavidades do material ativo (ADHAMASH et al., 2020).

Em estudos computacionais simulando os melhores tipos de eletrólitos aquoso para eletrodos porosos, foi possível confirmar que o tamanho do raio iônico influencia significativamente na capacitância do material quando o raio do poro é maior que o raio do cátion (FERREIRA; SAMPAIO; SIQUEIRA, 2022). Sendo assim,



o eletrodo que tiver maior interação com o cátion do eletrólito, cujo raio catiônico é menor que o raio da cavidade, deve apresentar maior capacitância.

As Figura 18a e Figura 18b apresentam as curvas de carga e descarga galvanostática de 3 A/g a 9 A/g para o eletrodo constituído de biochar ativado com  $\text{FeCl}_3$  1:2. Densidades de corrente abaixo de 3 A/g não alcançaram a janela de potencial de 0 a 1 V correspondentes à janela de potencial em que o estudo procedeu, visto que é uma propriedade inerente ao material apresentar resposta eletroquímica em faixas discretas de potencial, por esta razão apresenta-se apenas os valores de densidade de corrente maiores de 3 A/g.

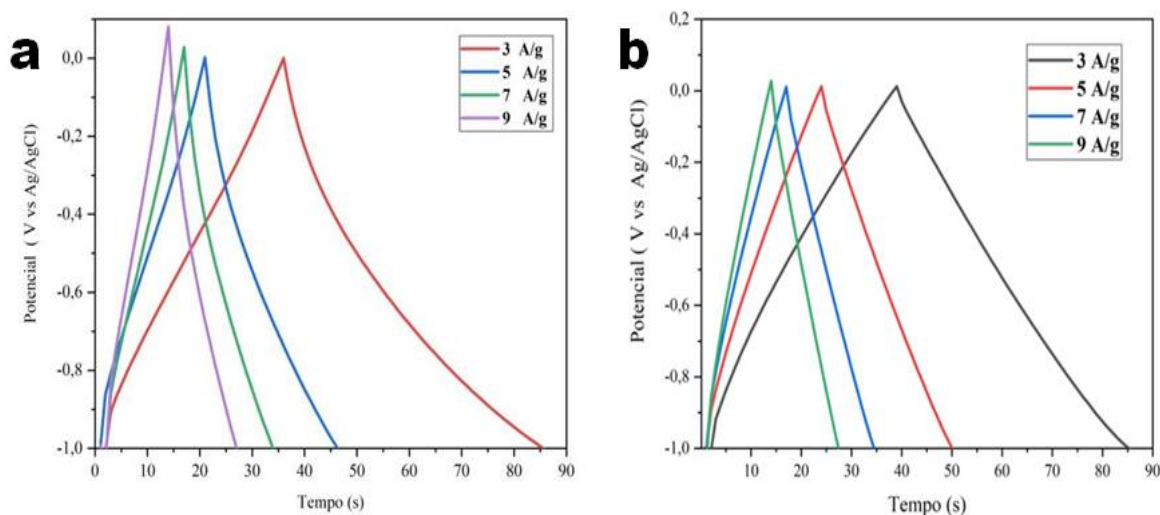


Figura 18. (a) Carga e descarga galvanostática de biochar ativado com  $\text{FeCl}_3$  1:2 em eletrólito  $1\text{Mol.L}^{-1}$  de KOH; (b) Carga e descarga galvanostática de biochar ativado com  $\text{FeCl}_3$  1:2 em eletrólito  $1\text{Mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Os tempos de descargas exibidos pelos eletrodos em eletrólitos diferentes, é equivalente para densidade de corrente de  $3\text{ A.g}^{-1}$  ao tocar no eixo das abscissas, entretanto, o tempo da carga completa é diferente, para o eletrodo testado com solução de KOH, a carga é completada mais rapidamente, fato esse observado pela linearidade do diagrama durante esta etapa. Há assimetria entre essas curvas em função do eletrólito utilizado, com solução de KOH, observa-se maior curvatura no processo de descarga, indicando processos redox na interface do material, por esta razão o voltamograma em baixas velocidades de varredura exibe formato não retangular. Com solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , observa-se curvas de carga e descarga com maior simetria, corroborando o comportamento exibido pelo voltamograma

retangular, com contribuição para o armazenamento de carga majoritariamente favorecido pela formação de dupla camada elétrica.

O perfil da e carga descarga galvanostática, está atrelado à natureza da biomassa que deu origem ao biochar, o processo de ativação, mudanças estruturais da matriz, grupos funcionais etc. Curvas assimétricas em CDG, foram descritas por (HUANG et al., 2021) ao estudar as propriedades de biochar sintetizados com conchas de camarão, no estudo o voltamograma também apresenta perfil pouco retangular, devido às reações redox na interface eletrodo/eletrólito. Simetria nas curvas de descarga é relatado por (QIN et al., 2019) ao estudar as propriedades eletroquímicas de biochar derivados de cascas de pinhas.

A interação entre as espécies catiônicas e as cavidades dos eletrodos, fez com que o tempo de descarga fosse levemente maior quando se utilizava como eletrólito o KOH exibindo tempo de descarga de 49s, em contrapartida, o tempo descarga ao utilizar Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi de 46s. Essa diferença em valores de tempo, é também responsável pela maior capacitância na presença do KOH. Essas características, foram citadas por (FERREIRA; SAMPAIO; SIQUEIRA, 2022) que também atribui esses e outros comportamento à geometria do poro do eletrodo (CEDERLUND et al., 2016; DING et al., 2021).

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica-EIE é uma técnica de fundamental importância na caracterização eletroquímica dos processos resistivos, capacitivos e difusivos associados às reações faradaicas e formação da dupla camada elétrica na superfície dos eletrodos (NOORI et al., 2019). As informações desta técnica são apresentadas por meio de diagrama de Nyquist ou diagrama de Bode, onde relaciona-se o módulo da impedância e o ângulo de fase em função da variação da frequência.

A Figura 19 (a) e (b) correspondem às respostas resistivas e de fase do *biochar* ativado com Cloreto de Ferro III nas proporções mássicas 1:2 (biomassa:FeCl<sub>3</sub>) e testado em solução eletrolítica de KOH 1 Mol.L<sup>-1</sup>. A Figura 19 (c) e (d) correspondem às respostas resistivas e de fase do biochar ativado com Cloreto de Ferro III nas proporções mássicas 1:2 (biomassa:FeCl<sub>3</sub>) e testado em solução eletrolítica de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 Mol.L<sup>-1</sup>.

As três regiões do diagrama de Nyquist são: um semicírculo de alta frequência visível indicando a resistência de transferência de carga, uma inclinação de 45 ° linha que ilustra a resistência à difusão e uma baixa frequência linha vertical mostrando resistência à difusão. A resistência da solução eletrolítica de KOH, forneceu valor de 1,2 Ohms. Ao realizar estudos de pontos quânticos e propriedades eletroquímicas de *biochar* de banana, (NGUYEN; LE; PHUNG, 2020) também obteve baixos valores de resistência à transferência de carga ao conduzir testes eletroquímicos.

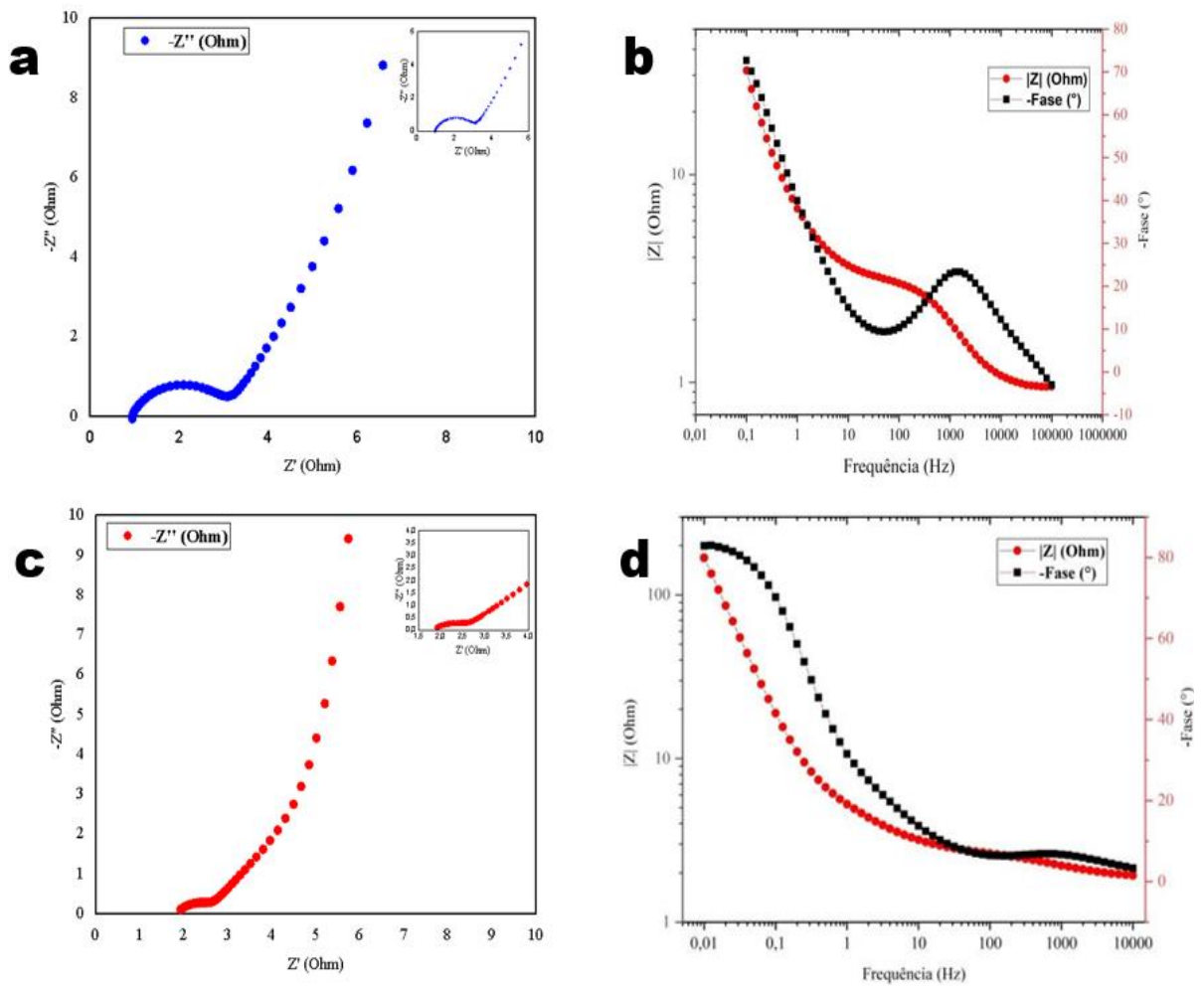


Figura 19. (a) Diagrama de Nyquist para *biochar* ativado com FeCl<sub>3</sub> 1:2 em eletrólito 1Mol.L<sup>-1</sup> de KOH; (b) Diagrama de Bode para *biochar* ativado com FeCl<sub>3</sub> 1:2 em eletrólito 1Mol.L<sup>-1</sup> de KOH; (c) Diagrama de Nyquist para *biochar* ativado com FeCl<sub>3</sub> 1:2 em eletrólito 1Mol.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (d) Diagrama de Bode para *biochar* ativado com FeCl<sub>3</sub> 1:2 em eletrólito 1Mol.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

No diagrama de Nyquist da Figura 19 (a), em solução de KOH, vê-se claramente a formação de um semicírculo nas regiões de altas frequências e uma linha reta inclinada nas regiões de baixa frequência. O semicírculo alargado também indica alta resistência à transferência de carga na interface do eletrodo e solução, ou seja, baixa condutividade elétrica do material, dados similares foram publicados por (DEZFULI et al., 2015) com compósitos de grafeno e Césio. No eixo das abscissas tem-se a resistência do eletrólito ( $R_e$ ) de 0,8 Ohms nas faixas de altas frequências e nas regiões de médias frequências, tem-se a resistência do eletrólito somada à resistência à transferência de carga ( $R_{tc}$ ), com valor de 2,7 Ohms. O comportamento linear do gráfico nas regiões de baixas frequências é relativo ao comportamento capacitivo com contribuição faradaica do material.

Na Figura 19 (b) podemos observar o diagrama de Bode onde expressa o ângulo de fase ( $^\circ$ ) em função frequência (Hz), nota-se um valor no eixo das ordenadas próximo a  $75^\circ$ , ângulo de fase reportado como característico para processos não faradaicos.

Na Figura 19 (c), o diagrama de Nyquist apresenta uma resistência do eletrólito de 1,8 Ohms e não apresenta formação definida de semicírculo, portanto, o material apresenta menor resistência à transferência de carga 1,5 Ohms. O diagrama de Bode, Figura 19 (d), apresenta ângulo de fase (eixo das ordenadas) superior a  $80^\circ$ , sendo o valor para comportamento ideal  $90^\circ$  para os materiais puramente capacitivos. Desse modo, pode-se concluir que o armazenamento de carga, é majoritariamente resultado de processo não faradaicos. Dados semelhantes foram publicados por (NIRMALADEVI et al., 2021) ao produzir *biochar* a partir de resíduos madeireiros, nos diagrama de Nyquist, não houve formação de semicírculo e o valor de resistência do eletrólito foi de 0,5 Ohms.

A Figura 20(a) e (b) correspondem aos dados de voltametria cíclica para o eletrodo construído com *biochar* ativado com KOH nas com proporção mássica 1:1 (material carbonáceo:agente ativado), para cada 1 grama de material carbonáceo foram utilizados 1 grama de hidróxido de potássio. A temperatura de ativação foi  $800^\circ\text{C}$  por 2 h e rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}$  por minutos sob atmosfera de Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). As janelas de operação da célula foi de 1V (-1 a 0) utilizando como

eletrólitos soluções de Sulfato de Sódio e Hidróxido de Potássio ambas com concentração 1 Mol.L<sup>-1</sup>.

As velocidades de varredura realizadas foram de 10 mV/s a 900 mV/s com o intuito de observar os processos eletroquímicos em baixas e altas velocidades ao longo da janela de potencial do estudo. Para apresentação, optou-se por utilizar as faixas de varreduras de 10 mV/s a 900 mV/s onde observa-se a reversibilidade do processo, pois não há variação no deslocamento dos picos catódicos e anódicos.

No voltamograma da Figura 20 (a), observa-se que sua forma não é retangular, permitindo interpretar seu comportamento eletroquímico como não sendo puramente capacitivo. Os valores de corrente catódica de 60 mA e corrente anódica de -80 mA para a velocidade de varredura de 900 mV/s. As correntes de pico catódico e anódico não alteram com a variação da velocidade de varredura, provando a reversibilidade total dos processos eletroquímicos na interface no material.

O Voltamograma expresso na Figura 20 (b) tem perfil de espécies cujo processo de armazenamento de carga é majoritariamente formado reação de redox na interface eletrodo/eletrólito. Os valores de corrente catódica para o material neste teste foi de 40 mA e o valor da corrente catódica foi de 50 mA. Nota-se também que não há deslocamento das correntes de pico catódicas e anódicas em função da velocidade de varredura, portanto, o processo eletroquímico na superfície eletroativa é completamente reversível.

É reportado na literatura a alta estabilidade e capacidade de retenção de carga para eletrodos constituídos com biochar, (JIANG et al., 2021) apresentam dados da estabilidade e reversibilidade dos processos eletroquímicos de biochar derivados de sementes de *Acer truncatum* sintetizado por rota hidrotermal.

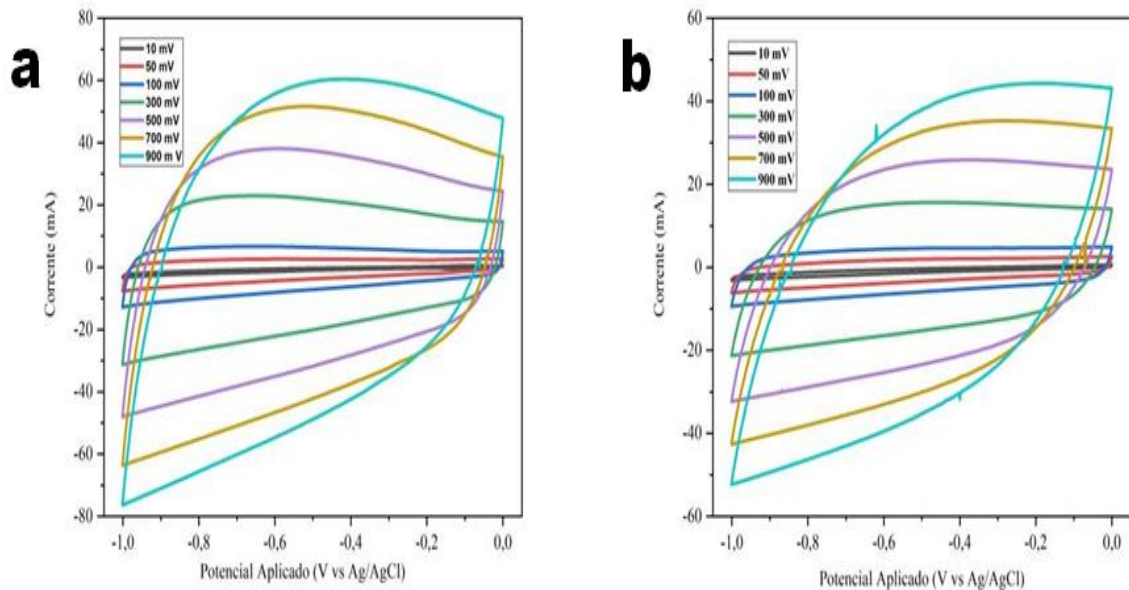


Figura 20. (a) Voltamogramas de *biochar* ativados com KOH 1:1 em eletrólito 1 Mol.L<sup>-1</sup> de KOH; (b) Voltamogramas de *biochar* ativados com KOH 1:1 em eletrólito 1 Mol.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

O voltamograma da Figura 20 (a) apresenta maior contribuição da dupla camada elétrica para o armazenamento de carga, visto de sua geometria aproxima-se de um retângulo, enquanto o voltamograma da Figura 20 (b) tem a contribuição para o armazenamento de carga menos favorecido pela formação da dupla camada elétrica, então a geometria foge à de um retângulo devido aos processos redox. Tal comportamento no que tange a variação da geometria do voltamograma é citada por (LI et al., 2021) que produziram e testaram as propriedades de biochar de lascas de bambu.

A Figura 21 (a) e (b) apresentam as curvas de carga e descarga galvanostática de 3 A/g a 9 A/g para o eletrodo constituído de biochar ativados com KOH 1:1 em solução 1 Mol.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e KOH 1 Mol.L<sup>-1</sup>. Densidades de corrente abaixo de 3 A/g também não foram alcançadas na faixa de potencial de 0 a 1 V correspondentes à janela de potencial em que os estudo procedeu, devido à propriedade inerente ao material apresentar resposta eletroquímica em faixas discretas de potencial, por esta razão apresenta-se apenas os valores de densidade de corrente maiores de 3 A/g.

As curvas de carga e descarga galvanostáticas da Figura 21 (a) tendem a apresentar maior simetria, aproximando-se de um triângulo equilátero, curvas essas características para armazenamento de carga por dupla camada elétrica, comprovando o perfil mais retangular no voltamograma da Figura 21 (a). As curvas exibidas na Figura 21 (b) são assimétricas, fugindo do comportamento ideal de um triângulo equilátero e justificando o comportamento do voltamograma da Figura 21 (b) para material com armazenamento de carga com maior contribuição de processos redox.

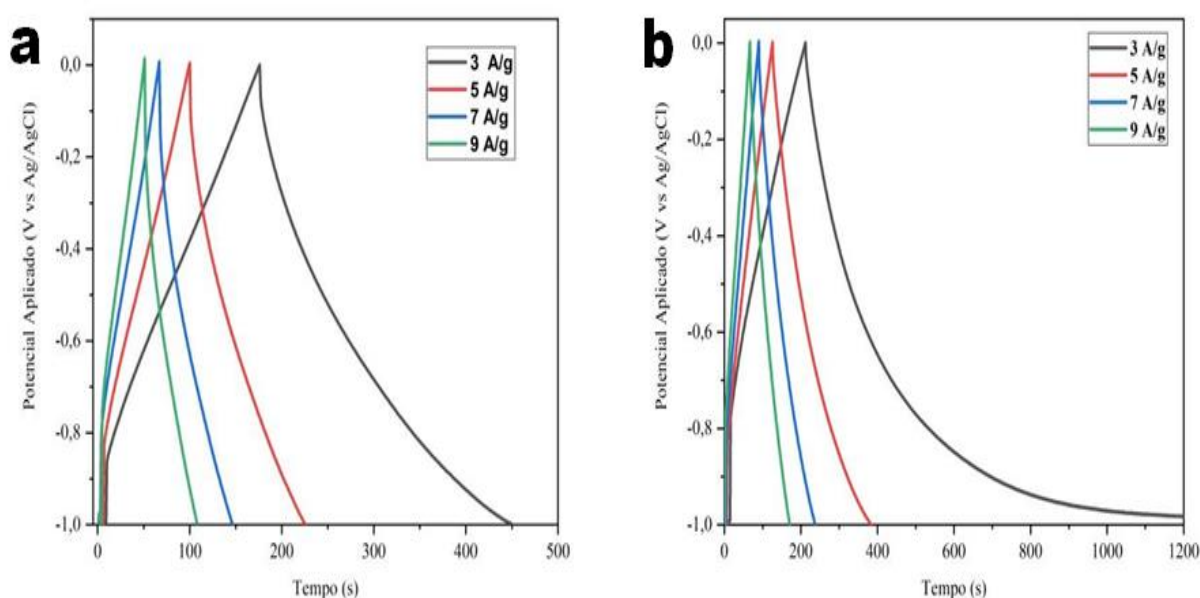


Figura 21. (a) Carga e descarga galvanostática de *biochar* ativado com KOH 1:1 em eletrólito  $1\text{Mol.L}^{-1}$  de KOH; (b) Carga e descarga galvanostática de *biochar* ativado com KOH 1:1 em eletrólito  $1\text{Mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Um comportamento simétrico tanto para voltamogramas quanto para carga e descarga galvanostática foi publicado por (LI et al., 2020) quanto obteve *biochar* a partir de flores de *cotinus coggygia* em solução eletrolítica de KOH, sendo tal comportamento justificado pela alta porosidade do material. Em estudo com *biochar* derivado de *Tea saponin* (MA; LIU; LÜ, 2021) justifica a deformação do voltamograma e desvio ideal devido à atividade do eletrólito.

Os dados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica-EIE para o eletrodo de *biochar* ativado com KOH 1:1 foram testados em solução de KOH  $1\text{Mol.L}^{-1}$  estão apresentados nas Figura 22, com o diagrama de Nyquist (a) e com o

diagrama de Bode (b), em (c) e (d), estão representados os diagramas de Nyquist e Bode respectivamente testados em solução  $1\text{Mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Na figura 22 (a), o diagrama de Nyquist exibe uma resistência do eletrólito baixa, de 1,03 Ohms nas regiões de altas frequências e resistências à transferência de carga de 0,49 Ohms em regiões de média frequência. O diagrama de Bode apresenta ângulo de fase  $85,78^\circ$  nas regiões de baixa frequência, indicando maior tendência ao comportamento capacitivo. Ao estudar biochar de diversas biomassas, (ZHU et al., 2015), expõem valores de resistências similares e ângulo de fase  $83,5^\circ$ , valor muito próximo do valor ideal para materiais puramente capacitivos.

A resistência do eletrólito identificada no diagrama de Nyquist foi de 1,91 Ohms na Figura 22 (c) e resistência à transferência de carga foi de 1,73 Ohms. Tais valores são perfeitamente coerentes com os demais dados eletroquímicos que expuseram a característica redox no mecanismo de armazenamento de carga, todavia, os ângulos de fase mostram que o material também armazena carga por vias não faradaicas.



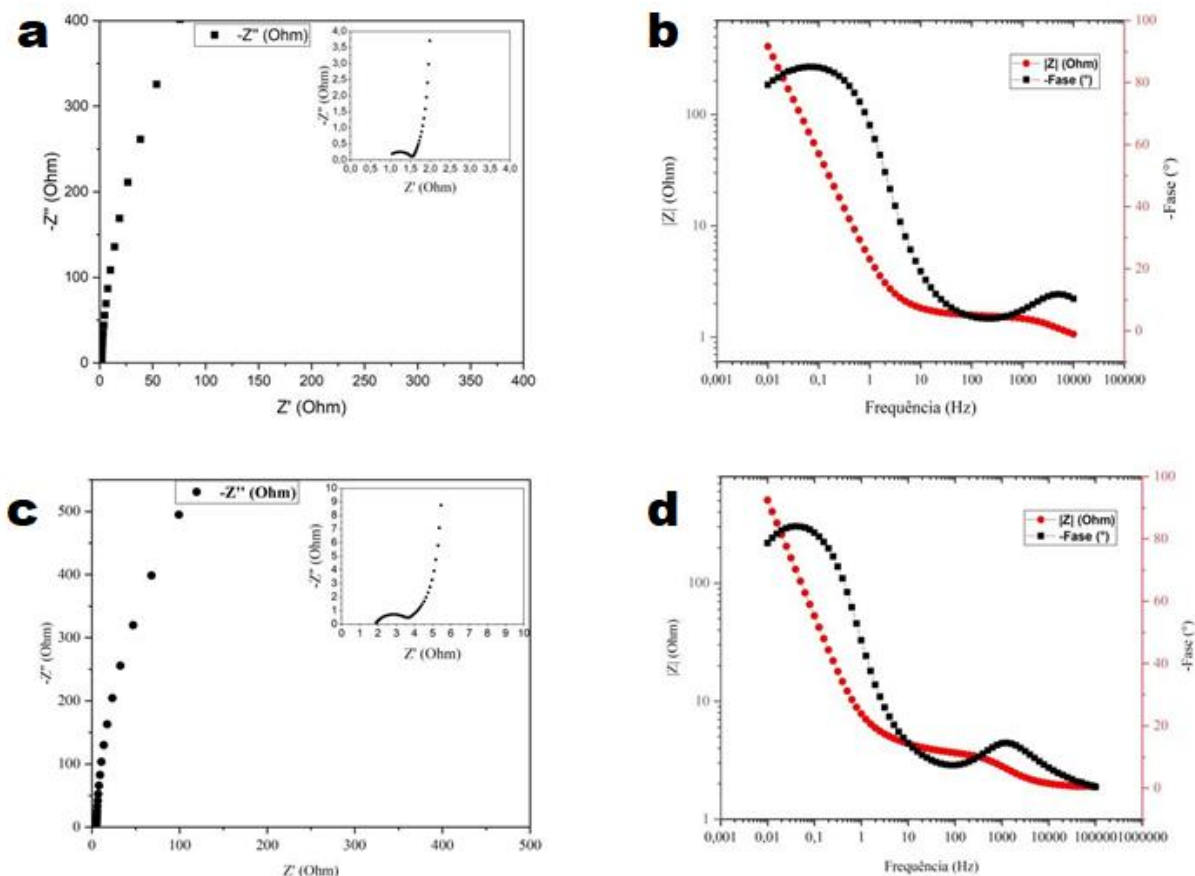


Figura 22. (a) Diagrama de Nyquiste para *biochar* ativado com KOH 1:1 em eletrólito 1Mol.L<sup>-1</sup> de KOH; (b) Diagrama de Bode para *biochar* ativado com KOH 1:1 em eletrólito 1Mol.L<sup>-1</sup> de KOH; (c) Diagrama de Nyquiste para *biochar* ativado com KOH 1:1 em eletrólito 1Mol.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (d) Diagrama de Bode para *biochar* ativado com KOH 1:1 em eletrólito 1Mol.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

O valor do ângulo de fase identificado na figura 22 (d), diagrama de Bode, foi de 84, 45° ainda apresentado formação de dupla camada elétrica, pois, a angulação ainda está próxima do valor de referência. Um comportamento similar foi publicado por (LEI et al., 2021) ao estudar as propriedades de *biochar* derivados de derivados de madeira, onde o ângulo de fase foi de 85°, todavia, os voltamogramas e cargas e descarga galvanostáticas expressavam características redox na interface eletrodo/eletrólito. A justificativa para esse comportamento é a contribuição tanto da formação de dupla camada elétrica somado aos processos redox.

As capacitâncias foram calculadas utilizando o tempo exibido nas curvas de descarga para os biochar ativados com KOH e FeCl<sub>3</sub> em solução eletrolítica de 1 Mol.L<sup>-1</sup> sulfato de sódio e hidróxido de potássio. Para evitar termos repetitivos, o biochar ativado com FeCl<sub>3</sub> será chamado de BFe, seguido de 1:1 e 1:2 indicando a razão mássica agente ativador:biochar, para descrever o biochar ativado com hidróxido de potássio, BK1:1. As capacitâncias são dadas em F.g<sup>-1</sup> para a densidade de corrente de 3 A.g<sup>-1</sup>, visto que os valores em todos os testes eletroquímicos destoam minimamente.

A tabela a seguir apresenta os valores de capacitâncias calculados a partir de diferentes densidades de corrente, 3 A.g<sup>-1</sup>.

<b>Biochar</b>	<b>Eletrólitos (1 Mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Capacitâncias (F.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>BFe1:1</b>	KOH	147
<b>BFe1:1</b>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	138
<b>BFe1:2</b>	KOH	148
<b>BFe1:2</b>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	138
<b>BK 1:1</b>	KOH	810
<b>BK 1:1</b>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2544

Tabela 1: Valores de Capacitância para os *biochars* em diferentes eletrólitos para densidade de corrente de 3 A.g<sup>-1</sup>.

Os valores de capacitância são altas devido à baixa densidade de corrente e um indicativo do potencial de aplicabilidade do biochar para supercapacitores. É possível encontrar valores de capacitância elevados para os biochar quando há grande área superficial específica e há contribuição de processos redox na interface eletrodo eletrólito, (LI et al., 2021; SONG et al., 2019) relatam valores expressivos de capacitância para biochar ativado com lascas de bambu ativado com oxalato de potássio.

## 6 CONCLUSÃO

Concluiu-se que a síntese de biochar por rota hidrotermal e sua posterior ativação química com cloreto de ferro III e hidróxido de potássio são métodos eficazes de obtenção de eletrodos de supercapacitor de Dupla Camada Elétrica. Os espectros de EDS mostraram a distribuição elementar na superfície de cada biochar, possibilitando justificar processos faradaicos. Com as micrografias foi possível avaliar a formação das cavidades em função do tipo de agente ativador e quantidade utilizada, as Figuras 8, 9, 10 e 11, apontam que KOH produziu os melhores resultados na formação das cavidades dos biochar, visto que houve excelente distribuição de cavidades em toda a superfície estudada.

Os estudos eletroquímicos por voltametrias cíclicas classificou o perfil das curvas de cada biochar segundo a geometria e corrente alcançada, as curvas de carga e descarga galvanostática, juntamente com as VC, definiram o mecanismo de armazenamento inerente ao material. Na Figura 15 e 16 e Figura 17 e 18 foram exibidos os resultados do biochar ativado com  $\text{FeCl}_3$  1:1 e 1:2 onde são expressos que a razão mássica do agente ativador contribui para o aumento do tempo de descarga, indicativo de aumento da área superficial específica.

O biochar ativado com KOH mostrou melhor resultado na formação das cavidades e conseqüentemente nos parâmetros eletroquímicos, os voltamogramas da Figura 20, apresentam as curvas de voltametria cíclica do material cujo armazenamento de carga é misto, a Figura 21 comprova a ocorrência de reações faradaicas na interface eletrodo/eletrólito com o gigantesco tempo de descarga para o material.

Com os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica, notou-se a resistência do eletrólito no diagrama de Nyquist na Figura 19a é menor que na Figura 19c, constatou-se que a resistência à transferência de carga também foi maior no primeiro caso. Os dados de impedância da Figura 22a, mostram que a resistência do eletrólito é inferior à da Figura 22c, esses dados corrobora a importância de avaliar o melhor eletrólito em conjunto com a configuração com os biochar obtido.

A capacitância do material está diretamente ligada à morfologia da superfície, interação do eletrólito com as cavidades e reações redox superficiais reversíveis. O *biochars* apresentaram capacitâncias diferentes em função o eletrólito, como visto na tabela 1. O BFe 1:1 em solução de KOH, exibiu capacitância de 147 F.g<sup>-1</sup>, todavia, o mesmo em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou capacitância de 138 F.g<sup>-1</sup>. O BFe1:2 em solução de KOH, teve capacitância calculada de 148 F.g<sup>-1</sup>, o mesmo em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a capacitância foi de 138 F.g<sup>-1</sup>. Nota-se que os valores de capacitância para os *biochars* ativados com íons Fe<sup>3+</sup> não diferem significativamente em termos de capacitância alcançada para a mesma densidade de corrente e eletrólitos. O BK1:1 em solução de KOH apresentou capacitância elevada comparados aos dados publicados na literatura, a capacitância para o BK1:1 na presença da solução de KOH apresentou 810 F.g<sup>-1</sup> enquanto o *biochar* na presença da solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou 2.544 F. g<sup>-1</sup>.

## **Perspectivas Futuras**

Recomenda-se para futuros trabalhos, estudo das cavidades e poros em função do tipo de agente ativador.

Estudar a variação das capacitâncias em eletrólitos com raio catiônico menor.

Estudar a influência do biochar funcionalizado no processo de armazenamento de cargas

Estudar os efeitos da capacitância para biochar ativado 1:2 e 1:3 utilizando KOH como agente ativador variando as temperaturas de ativação.

## REFERÊNCIAS

- ABBAS, A.; MARIANA, L. T.; PHAN, A. N. Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications. **Carbon**, v. 140, p. 77–99, 2018.
- ADHAMASH, E. et al. Gamma-radiated biochar carbon for improved supercapacitor performance. **RSC Advances**, v. 10, n. 50, p. 29910–29917, 2020.
- AL-JANABI, S.; ALKAIM, A. F.; ADEL, Z. An Innovative synthesis of deep learning techniques (DCapsNet & DCOM) for generation electrical renewable energy from wind energy. **Soft Computing**, v. 24, n. 14, p. 10943–10962, 2020.
- AMALINA, F. et al. A comprehensive assessment of the method for producing biochar , its characterization , stability , and potential applications in regenerative economic sustainability – A review. **Cleaner Materials**, v. 3, n. December 2021, p. 100045, 2022.
- ANDRADE, M. Avaliação do potencial de aplicação de biochar para remoção de metais e bisfenol A em sistemas aquosos. 2018.
- ANTO, S. et al. Activation strategies for biochar to use as an efficient catalyst in various applications. **Fuel**, v. 285, n. September 2020, p. 119205, 2021.
- BAGOTSKY, V. S.; SKUNDIN, A. M., VOLFKOVICH, Y. V. M. ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors. 3th editio ed. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- BARTELEGA, T. J. T. Estudo do consumo de energia elétrica de uma residência visando viabilizar a implantação de painéis fotovoltaicos. Trabalho de Graduação em Engenharia Elétrica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015, v. 3, n. 7, p. 59–78, 2015.
- CAMPS-ARBESTAIN, M. et al. **Biochar : a guide to analytical methods**. 2017
- CEDERLUND, H. et al. Adsorption of Pesticides with Different Chemical Properties to a Wood Biochar Treated with Heat and Iron. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 6, 2016.

CHA, J. S. et al. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1–15, 2016.

CHEN, W. et al. Past, present, and future of biochar. **Biochar**, v. 1, n. 1, p. 75–87, 2019.

CHENG, Y. et al. Synthesis of porous carbon materials derived from laminaria japonica via simple carbonization and activation for supercapacitors. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 3261–3271, 2020.

CHODANKAR, N. R. et al. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. **Small**, v. 16, n. 37, p. 1–35, 2020.

CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications by B. E. Conway (z-lib.org).pdf**, 1999.

DEZFULI, A. S. et al. A high performance supercapacitor based on a ceria/graphene nanocomposite synthesized by a facile sonochemical method. **RSC Advances**, v. 5, n. 57, p. 46050–46058, 2015.

DING, J. et al. Activation of persulfate by nanoscale zero-valent iron loaded porous graphitized biochar for the removal of 17 $\beta$ -estradiol: Synthesis, performance and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 588, n. xxxx, p. 776–786, 2021.

DONG, X.; MA, L. Q.; LI, Y. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 909–915, 2011.

FERREIRA, P. H. L.; SAMPAIO, A. M.; SIQUEIRA, L. J. A. Energy and power performances of binary mixtures of ionic liquids in planar and porous electrodes by molecular dynamics simulations. **Electrochimica Acta**, v. 410, 1 abr. 2022.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Porous structure and adsorptive properties of pineapple peel based activated carbons prepared via microwave assisted KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 148, n. 1, p. 191–195, 2012.

GHOSH, S. et al. Natural biomass derived hard carbon and activated carbons as electrochemical supercapacitor electrodes. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–15, 2019.

HALLIDAY DAVID, RESNICK ROBERT, W. J. Fundamentos de Física, volume 3 : **eletromagnetismo**. 10th ed ed. Rio de Janeiro: 2016.

HUANG, G. G. et al. Activated carbons prepared by the KOH activation of a hydrochar from garlic peel and their CO<sub>2</sub> adsorption performance. **Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials**, v. 34, n. 3, p. 247–257, 2019.

HUANG, S. et al. Nitrogen and Sulfur Co-doped Hierarchical Porous Biochar Derived from the Pyrolysis of Mantis Shrimp Shell for Supercapacitor Electrodes. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 2, p. 1557–1566, 2021.

JIANG, F. et al. Novel synthesis route for the preparation of mesoporous nitrogen-doped carbons from forestry wastes for supercapacitors. **Surfaces and Interfaces**, v. 24, n. April, p. 101132, 2021.

JIANG, Y.; LIU, J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. **Energy and Environmental Materials**, v. 2, n. 1, p. 30–37, 2019.

KALINKE, C. Avaliação da Potencialidade Eletroanalítica de Biochar, Obtido em Diferentes Temperaturas, em Eletrodos Modificados para Determinação de Espécies de Interesse. Universidade Federal do Paraná, 2015.

KULARATNA, N. **Dynamics, models, and management of rechargeable batteries**. [s.l: s.n.].

LAM, S. S. et al. Pyrolysis production of fruit peel biochar for potential use in treatment of palm oil mill effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 400–408, 2018.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: science and technology**. First ed. Gateshead, UK: . v. 26

LEI, W. et al. Self-sacrificial template synthesis of heteroatom doped porous biochar for enhanced electrochemical energy storage. **Journal of Power Sources**, v. 488, n. December 2020, p. 229455, 2021.



LI, Y. et al. Hierarchical porous biochar derived from cotinus coggygia flower by using a novel composite activator for supercapacitors. **Chemical Physics Letters**, v. 747, n. December 2019, p. 137325, 2020.

LI, Y. et al. Green conversion of bamboo chips into high-performance phenol adsorbent and supercapacitor electrodes by simultaneous activation and nitrogen doping. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 155, n. February, p. 105072, 2021.

LIU, Z. et al. Valorization of composting leachate for preparing carbon material to achieve high electrochemical performances for supercapacitor electrode. **Journal of Power Sources**, v. 458, 15 maio 2020.

LONG, J. W. et al. Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes. **MRS Bulletin**, v. 36, n. 7, p. 513–522, 2011.

LUKATSKAYA, M. R.; DUNN, B.; GOGOTSI, Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. **Nature Communications**, v. 7, p. 1–13, 2016.

MA, Z. W.; LIU, H. Q.; LÜ, Q. F. Porous biochar derived from tea saponin for supercapacitor electrode: Effect of preparation technique. **Journal of Energy Storage**, v. 40, n. May, p. 102773, 2021.

MATHIS, T. S. et al. Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 39, p. 1–13, 2019.

MENG, C.; GALL, O. Z.; IRAZOQUI, P. P. A flexible super-capacitive solid-state power supply for miniature implantable medical devices. **Biomedical Microdevices**, v. 15, n. 6, p. 973–983, 2013.

MONTERO, J. I. Z. Jose ignacio zarate montero remoção de arsênio de águas naturais utilizando biochar magnético. p. 70, 2017.

MUZAFFAR, A. et al. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, n. July 2018, p. 123–145, 2019.

NGUYEN, T. N.; LE, P. A.; PHUNG, V. B. T. Facile green synthesis of carbon quantum dots and biomass-derived activated carbon from banana peels: synthesis and investigation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.

NIRMALADEVI, S. et al. Wood based biochar supported MnO<sub>2</sub> nanorods for high energy asymmetric supercapacitor applications. **Surfaces and Interfaces**, v. 27, n. September, p. 101548, 2021.

NOORI, A. et al. Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 5, p. 1272–1341, 2019.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as activating agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 87–94, 2009.

PANWAR, N. L.; PAWAR, A. Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: a review. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.

QIN, L. et al. Porous carbon derived from Pine Nut shell prepared by steam activation for supercapacitor electrode material. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 14, n. 9, p. 8907–8918, 2019.

QURESHI, T. et al. Correction to: Evaluation of hydrocar efficiency for simultaneous removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous system using surface response methodology (Environmental Science and Pollution Research, (2019), 10.1007/s11356-019-04359-z). **Environmental Science and Pollution Research**, p. 27109, 2019.

RAZMI, S. F. et al. The relationship of renewable energy consumption to stock market development and economic growth in Iran. **Renewable Energy**, v. 145, p. 2019–2024, 2020.

SAATH, K. C. DE O.; FACHINELLO, A. L. Crescimento da Demanda Mundial de Alimentos e Restrições do Fator Terra no Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 56, n. 2, p. 195–212, 2018.

SAJJADI, B.; CHEN, W. Y.; EGIEBOR, N. O. A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 35, n. 6, p. 735–776, 2019.

SANKARANARAYANAN, S. et al. Sustainable biocarbon materials derived from *Lessonia Trabeculata* macroalgae biomass residue for supercapacitor applications. **Energy Storage**, v. 3, n. 2, p. 1–15, 2021.

SARTORELLI, P. E. et al. UM PANORAMA DE 20 ANOS DO BIG DATA : n. Tabela 1, 2019.

SCIBIOH, M. A.; VISWANATHAN, B. **Materials for Supercapacitor Applications**. First ed. United States: Elsevier, 2020.

SIMON, P.; BROUSSE, T.; FAVIER, F. **Supercapacitors based on carbon or pseudocapacitive materials**. First ed. London: ., 2017.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Perspectives for electrochemical capacitors and related devices. **Nature Materials**, v. 19, n. 11, p. 1151–1163, 2020.

SONG, M. et al. Biowaste-based porous carbon for supercapacitor: The influence of preparation processes on structure and performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 535, p. 276–286, 2019.

THEYDAN, S. K.; AHMED, M. J. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl<sub>3</sub> activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 97, p. 116–122, 2012.

TYAGI AKIT. GUPTA RAJU KUMAR. Carbon Nanostructures from Biomass Waste for Supercapacitor Applications. **Nanomaterials**, n. June, p. 261–282, 2018.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002–1022, 2019.

WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 21, p. 5925–5950, 2016.

XIONG, X. et al. A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 254–270, 2017.

YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: Fundamentals and applications**. [s.l: s.n.].

ZENG, S.; CHOI, Y. K.; KAN, E. Iron-activated bermudagrass-derived biochar for adsorption of aqueous sulfamethoxazole: Effects of iron impregnation ratio on biochar properties, adsorption, and regeneration. **Science of the Total Environment**, v. 750, p. 141691, 2021.

ZHANG LEI, WILKINSON DAVID P., CHEN ZHONGWEI, Z. JIUJUN. **Lithium-ion supercapacitors : fundamentals and energy applications**. First ed. [s.l: s.n.].

ZHU, Z. et al. Dual Tuning of Biomass-Derived Hierarchical Carbon Nanostructures for Supercapacitors: The Role of Balanced Meso/Microporosity and Graphene. **Scientific Reports**, v. 5, n. October, 2015.