

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

DANIEL COUTO SPERANDIO

Novos processos de obtenção de carbono ativo e seu uso no estudo da reação de  
redução do oxigênio

Lorena  
2022



DANIEL COUTO SPERANDIO

Novos processos de obtenção de carbono ativo e seu uso no estudo da reação de  
redução do oxigênio

Dissertação apresentada à Escola de  
Engenharia de Lorena da Universidade  
de São Paulo para obtenção do título de  
Mestre em Ciências do Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de  
Materiais na área de concentração de  
Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Robson da Silva  
Rocha

Versão Corrigida

Lorena  
2022

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Sperandio, Daniel Couto

Novos processos de obtenção de carbono ativo e seu uso no estudo da reação de redução do oxigênio / Daniel Couto Sperandio; orientador Robson da Silva Rocha - Versão Corrigida. - Lorena, 2022.

113 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2022

1. Peróxido de hidrogênio. 2. Reação de redução de oxigênio. 3. Carbono ativado. 4. Resíduos sólidos. I. Título. II. Rocha, Robson da Silva , orient.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria primeiramente de agradecer a Deus, aquele que dá e retira o fôlego de vida, e no Qual todos nós existimos. Em seguida gostaria de agradecer meus familiares, amigos e mestres dessa jornada da vida, que acreditaram em mim, me fortaleceram e me mostraram o caminho a ser percorrido. Em especial agradeço ao meu pai Ricardo, que me deu as bases para ser quem sou hoje, e em quem tenho como exemplo de grande guerreiro. Ao meu orientador e amigo Robson, que durante esta jornada acadêmica sempre me auxiliou, corrigiu quando necessário, e estava ali para conversar como um amigo quando precisei, me ajudando em minha formação profissional e pessoal. Também agradeço ao meu grande amigo Jamal, quem admiro muito e sempre esteve ao meu lado tanto para me fortalecer em momentos difíceis, como para comemorarmos juntos em nossas conquistas. Finalmente quero agradecer a todos meus amigos do Feudo, pois digo e repito que com cada um aprendi algo de valioso para a vida; e à família Cabarcos por me mostrar como é valioso sonhar e que se batalharmos, sonhos viram realidade.



## RESUMO

SPERANDIO, D. C. **Novos processos de obtenção de carbono ativo e seu uso no estudo da reação de redução do oxigênio**. 2022. 113 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), muito utilizado como agente oxidante, pode ser produzido em célula eletroquímica com materiais carbonosos através da reação de redução do oxigênio (RRO) via  $2 e^-$ . O carbono ativado Printex 6L é referência na literatura para geração de  $H_2O_2$ , porém, o carbono amorfo também pode ser obtido via síntese a partir de resíduos lignocelulósicos. O presente trabalho aborda a obtenção de carbono ativado a partir de resíduos de borra de cerveja e bagaço de cana-de-açúcar para geração eletroquímica de  $H_2O_2$ . O planejamento e otimização dos experimentos foram baseados no planejamento fatorial  $2^3$  com delineamento rotacional. As sínteses dos materiais foram feitas em via única de ativação/carbonização, com impregnação de 0 a 30% de  $H_3PO_4$ , carbonização em mufla de 450 a 950°C e tempo de permanência de 0 a 180 minutos. Para os experimentos eletroquímicos, foi utilizada a mesma condição experimental para todos os materiais, com eletrólito  $K_2SO_4$  (pH = 3) 0,05 mol/L, intervalos de voltametria de varredura linear de +0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl, velocidade de varredura de  $5 mVs^{-1}$  e controle hidrodinâmico a 900 rpm. Para caracterização dos materiais foram realizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia (MEV-EDS), Isoterma de Adsorção de  $N_2$ , Difractometria de raios X (DRX), Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR). Através da equação de regressão obtida pelo modelo estatístico, foi encontrada a região com melhor eficiência de corrente para geração de  $H_2O_2$ , situada nas condições de 580°C 30 minutos 25%  $H_3PO_4$ , e sintetizadas 8 replicatas do melhor material 580-30-25, que deveria estatisticamente apresentar 77,7% de eficiência na geração de  $H_2O_2$ , com margem entre 71,4% e 84,0%. Todas as replicatas do melhor material apontado pelo modelo apresentaram perfil de corrente semelhante ao Printex 6L, iniciando a RRO em -0,10 V vs Ag/AgCl com patamar de corrente limite difusional em -0,70 V vs Ag/AgCl, e resultado médio de  $71,9 \pm 3,9\%$  de  $H_2O_2$ , muito próximo do Printex 6L com 73,5% de  $H_2O_2$ . Quanto às características morfológicas e estruturais, o melhor material apresentou presença de grupos superficiais de fosfato, tamanho e volume de mesoporos menor que o Printex 6L, e maior área superficial. Assim como para o Printex 6L, o melhor material apresentou estrutura de carbono amorfo, apenas com diferença quanto a presença de picos de baixa intensidade da fase cúbica de  $SiP_2O_7$  disperso como impureza na estrutura carbonosa. Diante do exposto, apesar da diferença na morfologia das partículas, composição elementar, área superficial e presença de grupos fosfatos no melhor material, foi possível obter carbono ativado a partir de precursor lignocelulósico com aplicação eletroquímica para geração de  $H_2O_2$  similar ao Printex 6L, trazendo assim no presente trabalho uma inovação na aplicabilidade do carbono ativo sintetizado a partir de resíduos sólidos.

**Palavras-chave:** Peróxido de hidrogênio. Reação de redução de oxigênio. Carbono ativado. Resíduos sólidos.





## ABSTRACT

SPERANDIO, D. C. **New processes of obtainment of active carbon and its use in the study of the oxygen reduction reaction.** 2022. 113 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

Hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), widely used as an oxidizing agent, can be produced in an electrochemical cell with carbonaceous materials through the oxygen reduction reaction (ORR) via  $2\text{e}^-$ . The activated carbon Printex 6L is a reference in the literature for generating  $\text{H}_2\text{O}_2$ , however, amorphous carbon can also be obtained via synthesis from lignocellulosic residues. The present work approaches the obtaining of activated carbon from residues of beer lees and sugarcane bagasse for the electrochemical generation of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The design and optimization of experiments were based on  $2^3$  factorial design with rotational design. The syntheses of the materials were carried out in a single activation/carbonization pathway, with impregnation of 0 to 30% of  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , carbonization in a muffle furnace from 450 to 950°C and residence time from 0 to 180 minutes. For the electrochemical experiments, the same experimental condition was used for all materials, with  $\text{K}_2\text{SO}_4$  electrolyte (pH = 3) 0.05 mol/L, linear scanning voltammetry ranges from +0.40 V to -0.80 V vs. Ag/AgCl, 5  $\text{mVs}^{-1}$  sweep speed and hydrodynamic control at 900 rpm. To characterize the materials, Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersion Spectrometry (SEM-EDS),  $\text{N}_2$  Adsorption Isotherm, X-ray Diffractometry (XRD), Raman Spectroscopy and Infrared Spectroscopy (FT-IR) were performed. Through the regression equation obtained by the statistical model, the region with the best current efficiency for the generation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was found, located under conditions of 580°C 30 minutes 25%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , and 8 replicates of the best material 580-30-25 were synthesized, which should statistically present 77.7% efficiency in the generation of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , with a range between 71.4% and 84.0%. All replicates of the best material pointed out by the model presented a current profile similar to Printex 6L, starting the ORR at -0.10 V vs Ag/AgCl with a diffusion threshold current at -0.70 V vs Ag/AgCl, and result average of  $71.9 \pm 3.9\%$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , very close to Printex 6L with 73.5%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Regarding the morphological and structural characteristics, the best material showed the presence of surface phosphate groups, size and volume of mesopores smaller than Printex 6L, and greater surface area. As the Printex 6L, the best material presented an amorphous carbon structure, with only difference in the presence of low intensity peaks of the cubic phase of  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  dispersed as an impurity in the carbon structure. Therefore, despite the difference in particle morphology, elemental composition, surface area and presence of phosphate groups in the best material, it was possible to obtain activated carbon from lignocellulosic precursor with electrochemical application to generate  $\text{H}_2\text{O}_2$  similar to Printex 6L, bringing thus, in the present work, an innovation in the applicability of active carbon synthesized from solid waste.

**Keywords:** Hydrogen peroxide. Oxygen reduction reaction. Activated carbon. Solid waste.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismos da reação de redução do oxigênio (RRO). .....	15
Figura 2 - Sequência das etapas de ativação do bagaço de cana-de-açúcar e borra de cerveja.....	37
Figura 3 - Modelo de preparação da microcamada porosa.....	41
Figura 4 - Célula eletroquímica com potenciostato, RRDE, eletrodo referência Ag/AgCl e contra-eletrodo de platina. ....	41
Figura 5 - Sistema hidrodinâmico RRDE. ....	46
Figura 6 - Voltametria de varredura linear dos materiais referência.....	48
Figura 7 - Voltametria de varredura linear do carbono sintetizado a partir dos resíduos lignocelulósicos. ....	52
Figura 8 - Eficiência de corrente na geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> obtida pelos carbonos sintetizados. ....	58
Figura 9 - Voltametria de varredura linear do carbono sintetizado a partir do resíduo de bagaço de cana com delineamento rotacional .....	66
Figura 10 - Eficiência de corrente na geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> obtida pelo carbono sintetizado a partir do bagaço de cana com delineamento rotacional.....	69
Figura 11 - Voltametria de varredura linear das replicatas do carbono 580-30-25 sintetizado a partir do resíduo de bagaço de cana.....	77
Figura 12 - Eficiência de corrente na geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> obtida pelas replicatas do carbono 580-30-25 sintetizado a partir do bagaço de cana. ....	78
Figura 13 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (x250) .....	81
Figura 14 - Isotermas de adsorção de nitrogênio .....	85
Figura 15 - Difractogramas obtidos para os carbonos 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L (Intensidade Relativa vs 2θ). ....	90
Figura 16 - Espectro Raman dos carbonos 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L.....	92
Figura 17 - Espectroscopia de infravermelho.....	96



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento fatorial $2^3$ em unidades originais e codificadas .....	39
Tabela 2 - Planejamento fatorial $2^3$ com delineamento rotacional em unidades originais e codificadas .....	40
Tabela 3 - Planejamento fatorial $2^3$ para síntese do carbono a partir dos resíduos de borra de cerveja e bagaço de cana .....	45
Tabela 4 - Eficiência de corrente na geração de $H_2O_2$ obtida pelos carbonos sintetizados .....	59
Tabela 5 - Planejamento fatorial $2^3$ com delineamento rotacional para síntese do carbono a partir do resíduo de bagaço de cana .....	65
Tabela 6 - Eficiência de corrente na geração de $H_2O_2$ obtida pelos carbonos sintetizados a partir do bagaço de cana com delineamento rotacional no potencial - 0,70 V vs Ag/AgCl .....	70
Tabela 7 - Análise de variância (ANOVA) do modelo fatorial $2^3$ com delineamento rotacional .....	72
Tabela 8 - Interpretação dos efeitos de primeira e segunda ordem do modelo fatorial $2^3$ com delineamento rotacional .....	76
Tabela 9 - Eficiência de corrente na geração de $H_2O_2$ obtida pelas replicatas do carbono 580-30-25 sintetizado a partir do bagaço de cana no potencial -0,70 V vs Ag/AgCl .....	79
Tabela 10 - Composição MEV-EDS para os carbonos 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L .....	83
Tabela 11 - Distribuição de área superficial (S), volume (V) e tamanho (T) de micro e mesporos dos carbonos 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L .....	86
Tabela 12 - Picos $2\theta$ , intensidade e planos <i>hkl</i> identificados $SiP_2O_7$ .....	91
Tabela 13 - Razão de intensidade (ID/IG) entre as bandas grafite (G) e de desordem (D) para os carbonos 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L .....	93
Tabela 14 - Grupos funcionais com bandas de transmitância identificados nos carbonos 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L .....	97



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivos específicos.....	18
3 JUSTIFICATIVA.....	19
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
4.1 Reações de redução do oxigênio (RRO).....	20
4.2 Materiais carbonosos na RRO.....	21
4.3 Materiais lignocelulósicos.....	23
4.3.1 Características físicas de materiais lignocelulósicos.....	23
4.3.2 Características químicas dos materiais em estudo.....	24
4.3.3 Características térmicas da borra de cerveja e bagaço de cana.....	25
4.4 Processos de ativação da biomassa lignocelulósica.....	26
4.4.1 Pirólise.....	27
4.4.2 Ativação química.....	27
4.4.3 Ativação com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	29
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
5.1 Método de ativação do carbono.....	36
5.2 Planejamento de experimentos.....	38
5.2.1 Planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	38
5.2.2 Delineamento rotacional.....	39
5.3 Preparação da microcamada porosa.....	40
5.4 Ensaios eletroquímicos de voltametria de varredura linear.....	41
5.5 Caracterização morfológica e estrutural dos materiais estudados.....	42
5.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia (MEV-EDS).....	43
5.5.2 Isoterma de Adsorção de N <sub>2</sub> .....	43

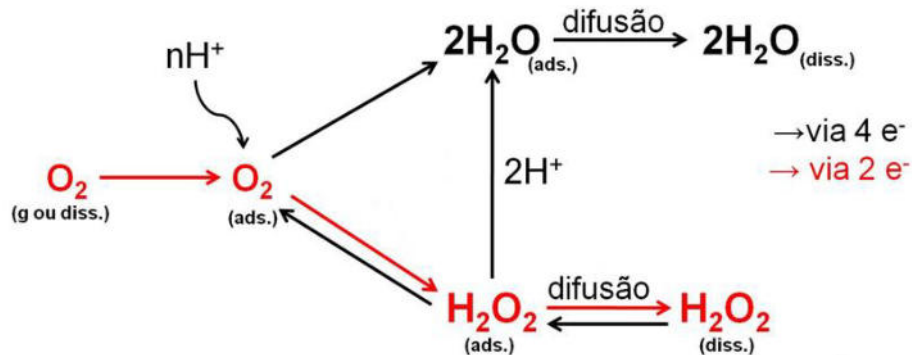
5.5.3 Difractometria de raios X (DRX) .....	43
5.5.4 Espectroscopia Raman.....	43
5.5.5 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	44
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
6.1 Caracterização eletroquímica.....	46
6.1.1 Caracterização eletroquímica dos carbonos amorfos sintetizados a partir de resíduos lignocelulósicos .....	51
6.1.2 Eficiência dos carbonos amorfos sintetizados na geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	56
6.1.3 Delineamento rotacional para o bagaço de cana.....	64
6.1.4 Otimização do modelo .....	76
6.2 Caracterização morfológica e estrutural dos materiais sintetizados.....	80
6.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) .....	80
6.2.2 Avaliação da área de superfície.....	84
6.2.3 Difractometria de raios X (DRX) .....	89
6.2.4 Espectroscopia Raman.....	92
6.2.5 Espectroscopia de infravermelho (IR).....	94
6.3 Características morfológicas e estruturais dos carbonos sintetizados e a resposta eletroquímica para geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	100
6.3.1 Efeito da temperatura .....	100
6.3.2 Efeito da concentração de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	102
6.3.3 Comparação entre o melhor material apontado pelo modelo estatístico e o carbono Printex 6L.....	104
7 CONCLUSÕES.....	106
REFERÊNCIAS .....	107



## 1 INTRODUÇÃO

A reação de redução eletroquímica do oxigênio (RRO) é amplamente estudada na literatura, tanto nos estudos de célula a combustível (FORD *et al.*, 2010); quanto nos mecanismos de geração de peróxido de hidrogênio (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a). De forma geral, conforme demonstrado na Figura 1, o oxigênio solubilizado na solução é adsorvido na superfície do eletrodo, e a partir dessa etapa, há 3 sentidos de reação que podem ocorrer. O primeiro é o sentido direto, via 4 e<sup>-</sup>, formando H<sub>2</sub>O; o segundo é o sentido indireto inicialmente formando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, via 2 e<sup>-</sup>, depois formando H<sub>2</sub>O, via 2 e<sup>-</sup> novamente (VALIM, 2012); e ainda pode ocorrer o sentido inverso formando novamente O<sub>2</sub>. O mecanismo de interesse deste trabalho é o de formação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via 2 e<sup>-</sup>, sendo desorvido da superfície do eletrodo para a solução, como destacado em vermelho na Figura 1.

Figura 1 - Mecanismos da reação de redução do oxigênio (RRO).



Fonte: VALIM (2012).

Para o mecanismo de redução via quatro elétrons, é bastante abrangente na literatura estudos envolvendo a platina, principalmente na aplicação de tecnologias de células a combustível (FORD *et al.*, 2010), enquanto que o carbono amorfo Printex 6L, tem sido utilizado como referência na literatura para geração de peróxido de hidrogênio (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a), direcionando a reação para o mecanismo de redução via dois elétrons com eficiência entre 60,0% a 80,0% na produção de peróxido de hidrogênio (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a).

Além do Printex 6L e do Vulcan XC-72, dos mais utilizados para RRO (PANTEA *et al.*, 2001, 2003; ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a; MORAES *et al.*, 2016),

outros carbonos como Conductex SC, Conductex 975, Printex XE-2, Black Pearls 2000 também são apresentados na literatura (PANTEA *et al.*, 2001, 2003; ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a; MORAES *et al.*, 2016).

Especificamente em estudos da RRO, diversos trabalhos na literatura utilizam compostos modificadores do carbono amorfo, como compostos orgânicos (VALIM *et al.*, 2013; ROCHA *et al.*, 2020), organometálicos (BARROS *et al.*, 2013; REIS *et al.*, 2014), metais (MARCOTTE *et al.*, 2004; BONAKDARPOUR *et al.*, 2011; ANTONIN *et al.*, 2017) e óxidos térmicos (ROCHE *et al.*, 2007; ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011b; SOUZA *et al.*, 2013; MORAES *et al.*, 2014; LEE; AHMED; JEON, 2015; STOERZINGER *et al.*, 2015; CARNEIRO *et al.*, 2017), por exemplo, catalisando a reação para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Tais compostos são largamente estudados na literatura como catalisadores suportados em carbono amorfo para a geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uma vez que a adição desses modificadores pode influenciar na interação da molécula de O<sub>2</sub> com a superfície do eletrodo, alterando energeticamente os sítios ativos do carbono, assim como pode propiciar novos sítios ativos para a molécula de oxigênio.

O ponto comum nos trabalhos mencionados é que todos fazem modificação em carbono comercial, porém este substrato pode ser obtido em outras vias, a partir da síntese de resíduos sólidos geralmente lançados em aterros ou lixões. Segundo o panorama dos resíduos sólidos no Brasil (ABRELPE, 2020), a estimativa é que o país alcançará uma geração de 100 milhões de toneladas por ano de resíduos sólidos até 2033, o que torna interessante o desenvolvimento de novas tecnologias para obtenção de materiais com valor agregado a partir da síntese de resíduos.

Podem ser encontrados na literatura diversos trabalhos em que resíduos são utilizados como agente precursor para síntese de carbono, como lodo (RAMYA *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2019), casca de coco (FILIPPOV; POPOV, 2016; YANG *et al.*, 2019), biomassas (MONTANÉ *et al.*, 2009; LU *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018a), pneus (ERA *et al.*, 2018; KUMAR *et al.*, 2018; CHAICHANA; WIWATTHANODOM; JONGSOMJIT, 2019; MARTÍNEZ *et al.*, 2019), cogumelos (ZHAO *et al.*, 2019), bambu (JIA *et al.*, 2017), asfalto (KANDAH; SHAWABKEH; AL-ZBOON, 2006), borra de cerveja (HAO *et al.*, 2014) e bagaço de cana (CASTRO *et al.*, 2000; HAN *et al.*, 2019).

O bagaço de cana, em especial, é um subproduto agrícola lignocelulósico abundante no Brasil, e devido a ser o principal produto da indústria da cana e

gerado em grandes quantidades durante o processamento em usinas, pode ser utilizado como alternativa, para ao invés de ir para o meio ambiente, poder ser utilizado para geração de material com valor agregado, como carbono ativado. Dentro desta perspectiva, o presente trabalho aborda a obtenção de carbono ativado, a partir dos resíduos lignocelulósicos de borra de cerveja e bagaço de cana como precursores, para geração eletroquímica de  $H_2O_2$  a partir da RRO via  $2e^-$ .

## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver metodologias de obtenção de carbono ativo, a partir de resíduos sólidos classe II, com aplicabilidade para geração eletroquímica de  $H_2O_2$ . Esse objetivo principal foi alcançado com estabelecimento do processo de síntese de carbono ativo a partir dos resíduos de borra de cerveja e bagaço de cana-de-açúcar, em via única de ativação/calцинаção.

### 2.1 Objetivos específicos

O primeiro objetivo específico consistiu na caracterização eletroquímica dos carbonos sintetizados, visando obter um perfil de eficiência de corrente na geração eletroquímica de  $H_2O_2$  que esteja o mais próximo possível do perfil do Printex 6L, utilizado como referência na literatura. Ao selecionar qual resíduo produziu um carbono com o perfil mais próximo do Printex 6L, foi proposto um modelo estatístico que determinou os parâmetros de temperatura, tempo e concentração de  $H_3PO_4$  que produzem o material com melhor eficiência na geração de  $H_2O_2$ .

O segundo objetivo específico consistiu na caracterização morfológica e estrutural dos carbonos ativados a fim de relacionar como tais características obtidas a partir dos parâmetros de síntese influenciam na resposta eletroquímica para geração de  $H_2O_2$ .

### **3 JUSTIFICATIVA**

A principal justificativa do presente trabalho também é a principal inovação desta linha de pesquisa, pois na literatura, resíduos lignocelulósicos tem sido utilizados para geração de carbono com aplicações em processos de adsorção para remoção de diferentes poluentes. O presente trabalho visou inovar na aplicabilidade do carbono ativo sintetizado a partir de resíduos sólidos, porém adaptando a rota de síntese por calcinação e ativação em via única, para que esse carbono apresente elevada atividade eletroquímica para geração de peróxido de hidrogênio e futura aplicação em processo de degradação de poluentes orgânicos.

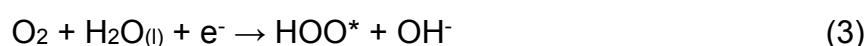
## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Reações de redução do oxigênio (RRO)

A reação de redução da molécula de oxigênio pode ocorrer em meio aquoso, e envolve etapas em que molécula de O<sub>2</sub> pode ser adsorvida de maneiras diferentes na superfície do eletrodo e orientar a redução para um mecanismo específico. Devido às características de interação da molécula de O<sub>2</sub>, com a matriz de carbono, a redução global pode ocorrer de maneira incompleta, envolvendo dois elétrons com geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou então de maneira completa com quatro elétrons, gerando H<sub>2</sub>O (TREVELIN, 2020).

A redução eletroquímica da molécula de oxigênio é dependente da sua adsorção e interação com sítios ativos na superfície do eletrodo, e a partir dessa etapa, há 3 sentidos de reação que podem ocorrer (VALIM, 2012). Como observado na Figura 1, o primeiro é o sentido direto, via 4 e<sup>-</sup>, formando H<sub>2</sub>O; outro sentido é o indireto, inicialmente formando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, via 2 e<sup>-</sup>, depois formando H<sub>2</sub>O, via 2 e<sup>-</sup> novamente; o terceiro e último sentido é o inverso, formando novamente O<sub>2</sub> (VALIM, 2012). O mecanismo de interesse deste trabalho é o de formação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, via 2 e<sup>-</sup>, sendo desorvido da superfície do eletrodo para o meio da solução por difusão.

Para a redução da molécula de O<sub>2</sub>, além das características do sítio ativo, há influência do pH local com a formação do intermediário de reação hidroperoxila, como exemplificam as Equações 1 a 3 envolvendo o sítio ativo e as espécies de O<sub>2</sub> adsorvidas (TREVELIN, 2020):

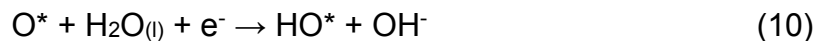
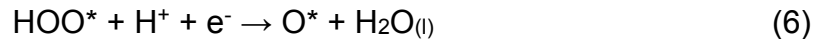


O mecanismo para a reação acontecer envolve a adsorção da molécula de O<sub>2</sub> em um sítio ativo (\*) (Equação 1) com posterior redução de 1 e<sup>-</sup> e formação do intermediário hidroperoxila, tanto em meio eletrólito ácido com alta concentração de H<sup>+</sup> (Equação 2), ou em meio eletrólito alcalino (Equação 3). Posteriormente há a redução envolvendo mais 1 e<sup>-</sup>, direcionando a reação para a formação de

peróxido de hidrogênio, segundo as Equações 4 e 5 para eletrólitos ácidos e alcalinos, respectivamente:



O intermediário hidroperoxila também pode conduzir para a formação de água, exemplificado pelas Equações 6, 7 e 8 para eletrólitos ácidos, e as Equações 9, 10 e 11 para eletrólitos básicos:



## 4.2 Materiais carbonosos na RRO

Com o objetivo de aumentar a seletividade para  $\text{H}_2\text{O}_2$  e/ou diminuir o consumo de energia, a literatura apresenta diferentes estudos com uso de modificadores de carbono. Rocha *et al.* (2020) estudou a modificação do carbono Printex 6L com 1% de 1,2-dihidroxi-antraquinona obtendo 95,0% de eficiência de produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no potencial de -0,80 V vs Ag/AgCl. Reis *et al.* (2014) utilizou 1% de ftalocianina de cobalto obtendo 92,0% de eficiência em -0,16 V vs Ag/AgCl, com deslocamento de +340 mV comparado ao carbono Printex 6L sem modificação.

Outros trabalhos também obtiveram resultados compatíveis, como apresentado por Bonakdarpour *et al.* (2011) que fez a modificação do carbono Vulcan XC 72R com 4% m/m de Cobalto e obteve 85,0% de eficiência no potencial de +0,25 V vs NHE, e Souza *et al.* (2013) que utilizou 1%  $\text{WO}_3/\text{C}$ , suportado no carbono Vulcan XC 72R, obtendo eficiência cinco vezes superior ao carbono sem modificação no potencial de -1,30 V vs Hg/HgO.

Como desvantagem, o uso de modificadores envolve maior custo na aquisição de metais e gasto com reagentes. Além disso, o material substrato de

todos os materiais apresentados é o carbono amorfo industrializado, principalmente os carbonos Printex 6L e Vulcan XC-72, que só podem ser adquiridos em grandes quantidades. Por outro lado, a proposta de obtenção de carbono orgânico apresenta como vantagens: gerar o carbono amorfo a partir de resíduos; e a possibilidade de adequar a superfície e/ou estrutura através do agente ativador e processo de ativação empregado.

O processo de ativação do carbono pode melhorar a eletrogeração de  $H_2O_2$  através da geração de maior número de sítios ativos para adsorção, além de influenciar na estrutura química e eletrônica do material formado, e nas propriedades individuais dos elementos como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, direcionando a RRO para mecanismos com formação de peróxido de hidrogênio (VALIM, 2012).

O carbono Printex 6L amorfo produzido pela Evonik Degussa do Brasil Ltda, utilizado como referência na literatura para geração de peróxido de hidrogênio (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a), possui grupos funcionais como quinonas, ácidos carboxílicos e cetonas em sua superfície, além de características como alta área superficial e boa condutividade elétrica (PANTEA *et al.*, 2003).

Esse tipo de carbono pertence à classe de materiais *carbon black*, constituído de partículas quase esféricas com tamanho entre 30-100 nm, formando estruturas com diferentes graus de aglomeração de acordo com a funcionalização (PANTEA *et al.*, 2003), e de acordo com a síntese, podem ser divididos em diferentes grupos chamados de: *thermal*, *furnace* e *pyrolytic carbon blacks*.

Dentre os grupos funcionais mais importantes para geração  $H_2O_2$  estão: cetonas, ácidos carboxílicos, fenólicos e hidroxílicos, que influenciam a adsorção da molécula de oxigênio e direcionam a RRO para redução via dois elétrons (MORAES *et al.*, 2016). Esses grupos funcionais são sítios ativos, promovendo a interação da superfície do material carbonoso com as moléculas de oxigênio. Os grupos oxigenados presentes nas bordas dos materiais também são energeticamente favoráveis, considerados sítios ativos de borda (TREVELIN, 2020).

Como os carbonos da classe *carbon black* descritos anteriormente são industrializados, outras matrizes de carbono têm sido abordadas na literatura (KANDAH; SHAWABKEH; AL-ZBOON, 2006; ERA *et al.*, 2018; KUMAR *et al.*, 2018; CHAICHANA; WIWATTHANODOM; JONGSOMJIT, 2019; MARTÍNEZ *et al.*,



2019), sendo assim possível o estudo de propriedades como presença de grupos funcionais específicos e condutividade. Dentre a opção de outras matrizes, torna-se interessante a obtenção de carbono ativo a partir de fontes ricas em carbono orgânico, como materiais lignocelulósicos (CASTRO *et al.*, 2000; HAO *et al.*, 2014; FILIPPOV; POPOV, 2016; HAN *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2019).

### **4.3 Materiais lignocelulósicos**

Materiais lignocelulósicos são geralmente compostos de celulose, um polímero de alto peso molecular de porções  $\beta$ -D-glucopiranosose ligadas por meio de ligações  $\beta$ - (1,4) glicosídicas com polimorfos (CAI *et al.*, 2017); hemicelulose, composta principalmente de um polímero constituído por cadeias curtas de açúcares ramificados com unidades de xilose e pequenas quantidades de arabinose; e lignina, composta principalmente de compostos fenólicos aromáticos, que conferem rigidez e dureza às fibras do material (ANTONIO BIZZO *et al.*, 2014). As quantidades relativas desses compostos dependem da variedade de materiais lignocelulósicos, sendo dentre eles os mais conhecidos para obtenção de carbono: casca de coco (FILIPPOV; POPOV, 2016; YANG *et al.*, 2019), bambu (JIA *et al.*, 2017) e bagaço de cana (CASTRO *et al.*, 2000; HAN *et al.*, 2019).

#### **4.3.1 Características físicas de materiais lignocelulósicos**

As propriedades físicas da biomassa lignocelulósica incluem tamanho de partícula, densidade, absorção de umidade e propriedades térmicas. Para caracterização do tamanho de partículas, pode ser realizada a análise por peneiramento, e para obter o formato e as dimensões pode ser realizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (CAI *et al.*, 2017). A densidade da biomassa pode ser caracterizada através da densidade de partículas, excluindo o volume do espaço poroso definido pela porosidade, e pela densidade aparente, dada pela razão entre a massa de partículas e o volume total (CAI *et al.*, 2017).

O parâmetro utilizado para caracterizar o comportamento de absorção de água da biomassa depende de sua composição, porosidade, microestrutura e área superficial específica. O conteúdo de umidade do equilíbrio é definido como a umidade de um material em equilíbrio em um ambiente específico, em relação à

temperatura e umidade relativa, sendo a isotérmica de absorção de umidade usada para descrever a relação entre o teor de água e a umidade em equilíbrio (CAI *et al.*, 2017).

O teor de umidade que pode permanecer de forma externa, fora das paredes celulares, ou inerente sendo absorvida pelas mesmas, têm uma forte influência nos produtos resultantes. A matéria volátil da biomassa é o vapor condensável e os gases permanentes liberados quando aquecidos de acordo com determinada taxa de aquecimento, temperatura e tempo de permanência em um ambiente controlado. O carbono fixo é o resíduo sólido que permanece após a matéria volátil ser expelida (CAI *et al.*, 2017).

#### **4.3.2 Características químicas dos materiais em estudo**

O presente trabalho aborda a obtenção de carbono ativado a partir dos precursores lignocelulósicos de borra de cerveja e bagaço de cana. As borras de cerveja são os principais subprodutos da indústria cervejeira gerado durante a etapa de fermentação, considerado como o resíduo sólido composto principalmente por leveduras mortas, ocupando 80% de todo resíduos em cervejarias. Também podem incluir complexos proteína-polifenol e compostos lipídicos (PÉREZ-BIBBINS *et al.*, 2015).

Em geral, borras de cerveja são compostas principalmente de casca de malte, que contém teor de sólidos totais (86%); sólidos voláteis (83%); celulose (17-25%); hemicelulose (22-28%); lignina (12-28%); cinzas (3-5%); e proteínas (15-24%) (BANDO *et al.*, 2013). Os compostos fenólicos são provavelmente derivados de resíduos das frações proteicas, assim como das frações de lignina por decomposição térmica (WAKIZAKA; MIYAKE; KAWAHARA, 2016).

O bagaço de cana, por outro lado, é uma mistura complexa variando entre 25-45% de celulose, 28-32% de hemicelulose e 15-25% de lignina (CAI *et al.*, 2017). Extrativos e cinzas geralmente completam a estrutura típica do bagaço de cana, além de pequenas quantidades de compostos inorgânicos coletados juntamente com a cana-de-açúcar quando é colhida, como óxido de sílica, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, titânio, sódio e potássio (ANTONIO BIZZO *et al.*, 2014; CAI *et al.*, 2017). A composição da cinza depende da variedade de plantas, tipo de solo e método de fertilização (ANTONIO BIZZO *et al.*, 2014), e o conhecimento das

propriedades químicas e físicas permite prever a tendência da composição do carbono produzido na pirólise (CAI *et al.*, 2017).

#### **4.3.3 Características térmicas da borra de cerveja e bagaço de cana**

Os principais eventos químicos durante a pirólise de lignocelulósicos começam a temperatura de 100°C, com a desidratação e liberação de vapor de água até 180°C em que os extratos também são vaporizados. As moléculas de biomassa são decompostas em gases voláteis de baixo peso molecular, alcatrão líquido e carvão sólido, consistindo basicamente em compostos inorgânicos na forma de óxidos com cerca de 19% a 26% da massa inicial (MIRANDA; MOTHE, 2009; OUNAS *et al.*, 2011).

Seguindo o perfil do tratamento térmico em materiais lignocelulósicos, para a borra de cerveja as perdas de massa a temperaturas abaixo de 150°C são consistentes com a evaporação da água, seguido pelas temperaturas de decomposição: 150 - 350°C (hemicelulose), 350 - 500°C (celulose) e 150 - 500°C (lignina), ocorrendo vários processos de carbonização simultaneamente entre as temperaturas de 350°C a 500°C. As perdas de peso a temperaturas acima de 500°C são relacionadas ao processo de carbonização (HAO *et al.*, 2014).

O bagaço de cana apresenta uma etapa de perda de 7,7% da massa com eliminação de umidade até 100°C. Entre 200°C e 250°C ocorre a liberação de extrativos orgânicos, resultando em uma perda de 25% da massa. Na faixa de temperaturas de 250°C a 380°C ocorre a decomposição de lignina, hemicelulose e celulose, com uma perda de massa de 42,5%, uma vez que a degradação térmica destes últimos ocorre em torno de 330°C dependendo da natureza dos heteropolímeros presentes na biomassa (MIRANDA; MOTHE, 2009).

O bagaço de cana apresenta processo de desvolatilização com rendimento volátil total de cerca de 70 - 75% na faixa de temperaturas de 200°C a 400°C. O processo de calcinação da hemicelulose ocorre por volta de 265°C a 290°C, e para a celulose por volta de 327°C a 340°C (ANTONIO *et al.*, 2014; GONZÁLES-GARCÍA, 2018). A lignina começa a se decompor lentamente de 200°C a 900°C (GONZÁLES-GARCÍA, 2018), sendo que em temperaturas acima de 400°C, a decomposição final envolve o processo de aromatização da fração de lignina,

levando a uma perda de peso muito baixa devido a estrutura básica do carbono já estar formada (OUNAS *et al.*, 2011).

As propriedades térmicas da biomassa influenciam fortemente suas características de conversão termoquímica, uma vez que quando aquecida, suas fibras são o meio de condução de calor. Como é um material anisotrópico, sua condutividade térmica depende da direção do aquecimento, umidade, porosidade, densidade e temperatura (CAI *et al.*, 2017). As composições de hemicelulose, celulose e lignina no bagaço influenciam significativamente o comportamento da calcinação (OUNAS *et al.*, 2011), mas em geral a principal decomposição térmica ocorre na faixa de temperatura de 200°C a 400°C.

Em uma atmosfera oxidante para o bagaço de cana, há uma maior taxa de perda de massa logo após o início da desvolatilização (ANTONIO BIZZO *et al.*, 2014). De acordo com Cai *et al.* (2017), resíduos provenientes de cana contém mais matéria volátil do que outras matérias-primas de biomassa, sendo possível extrair estas espécies de hidrocarbonetos via calcinação. Parâmetros importantes que determinam a qualidade e o rendimento dos produtos de calcinação são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o tempo de espera na temperatura final, além da natureza e as propriedades físicas das matérias-primas. A taxa de aquecimento é um dos parâmetros mais importantes que influenciam as características da calcinação.

Segundo Ounas *et al.* (2011), ocorrem diferentes tendências na perda de peso quando a taxa de aquecimento é alterada, uma vez que devido a biomassa ter uma estrutura heterogênea com vários constituintes, podem ocorrer limitações de transferência de calor e massa. Com um aumento na taxa de aquecimento, a temperatura de uma partícula e a taxa de decomposição são maiores que a liberação de volatilidades, sendo que devido à limitação da transferência de calor, podem existir gradientes de temperatura na partícula que tende a gerar diferentes processos de decomposição ou taxas de liberação.

#### **4.4 Processos de ativação da biomassa lignocelulósica**

De acordo com as características dos materiais obtidos a partir da calcinação, apenas com o tratamento térmico, os carbonos formados podem ser não ativos e/ou com superfície não própria para experimentos eletroquímicos,

assim são necessárias mudanças na superfície desses materiais para permitir melhor atividade eletroquímica. Segundo Gonzáles-Garcia (2018), os métodos mais utilizados na literatura para ativar materiais carbonáceos são a ativação química e a ativação térmica, com ou sem atmosfera controlada. O uso da ativação combinada também é uma alternativa para potencializar os resultados de obtenção de grupos superficiais específicos e criar porosidade.

#### 4.4.1 Pirólise

Muitas vezes o material lignocelulósico bruto é submetido à pirólise antes da ativação para enriquecer o conteúdo de carbono no precursor. Os poros formados durante a carbonização são preenchidos com resíduos de pirólise lenta e requerem ativação para desenvolver as características específicas do carbono. Os parâmetros de carbonização como temperatura, taxa de aquecimento, atmosfera e tempo de permanência são fundamentais para obter um efeito significativo no produto final (GONZÁLES-GARCÍA, 2018).

Altas temperaturas resultam na obtenção de um carbono mais poroso, mas também diminuem o rendimento no teor de carbono final. Temperaturas de carbonização superiores a 600°C aumentam a taxa de liberação de líquidos e gases, assim como temperaturas mais altas também aumentam as cinzas, fixam o teor de carbono e diminuem a quantidade de matéria volátil (GONZÁLES-GARCÍA, 2018).

#### 4.4.2 Ativação química

Durante esta etapa, o precursor bruto é impregnado com o agente químico, sendo a razão entre agente/massa precursora, o tempo de agitação e temperatura fatores importantes, em função de inibir a formação de produtos indesejados durante o processo de carbonização. Pode ser encontrado na literatura diversos agentes químicos utilizados na ativação química de precursores lignocelulósicos, como H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (CASTRO *et al.*, 2000; ZUO, 2010), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006), NaOH (CHIU; LIN, 2019), KOH (OGINNI *et al.*, 2019) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (GASPARD; SILLANP, 2014).

Após o processo de impregnação, a mistura é tratada termicamente a temperaturas variando de 400°C a 1000°C. A possibilidade de controle da atmosfera com aplicação de corrente gasosa durante a calcinação, confere melhor desenvolvimento da porosidade interna do material, assim como a aplicação de agentes químicos ajudam a desenvolver a porosidade através da desidratação e degradação da estrutura da biomassa, principalmente quando o agente de ativação é altamente alcalino (GONZÁLES-GARCÍA, 2018).

A razão entre a quantidade de agente químico e o precursor é um parâmetro de extrema importância a ser controlado, devido à influência na distribuição do tamanho dos poros e a área superficial. Agentes alcalinos, como o KOH, produzem meso e microporos, e a razão entre a quantidade do agente e o precursor é um fator significativo na desintegração da matéria-prima e formação de poros (GONZÁLES-GARCÍA *et al.*, 2013). O  $ZnCl_2$  produz um efeito de molde e induz uma formação uniforme de microporos, com uma relação proporcional entre o tamanho do poro e a concentração do agente, reagindo com lignocelulósicos a temperaturas menores que 500°C (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). O  $H_3PO_4$  por sua vez, modifica o volume dos microporos de acordo com sua concentração, sendo que elevada concentração de ácido inibe o desenvolvimento da microporosidade, promovendo a formação de meso e macroporos (ZUO *et al.*, 2009).

De acordo com González-García (2018), carbonos quimicamente ativados podem possuir áreas de superfície variando de 5 a 3708  $m^2g^{-1}$ , distribuição de tamanho de poro de 0,50 nm a alguns micrômetros e volume de poro de 0,10 a 2,50  $cm^3g^{-1}$ . Dependendo do agente de ativação, a superfície do carbono pode adquirir diversos grupos funcionais que favorecem interações específicas, atuando como um trocador iônico de forma a melhorar o processo de adsorção por interações de carga superficial e formação de complexos orgânicos. Por outro lado, esses grupos também podem piorar o processo de adsorção, bloqueando os locais disponíveis ou por atividade repulsiva de adsorbatos devido a similaridades de carga (GONZÁLES-GARCÍA, 2018).

Carbonos ativados por KOH apresentam estrutura altamente microporosa e presença de grupos de superfície -OH. Os grupos funcionais -OK formados na superfície são transformados em grupos OH por reação de troca iônica durante o processo de lavagem pós ativação, tornando a superfície do carbono hidrofílica. O

uso deste ativador apresenta como vantagem elevada capacidade de intercalação de compostos entre potássio e carbono (OGINNI *et al.*, 2019).

Todavia, para precursores ricos em lignina submetidos a impregnação com KOH, esta é severamente destruída durante o processo de impregnação (OGINNI *et al.*, 2019). A lignina, que consiste em muitos ésteres e ligações de éter na estrutura reticulada, ajuda a sustentar a morfologia da biomassa. Se a estrutura das paredes celulares do precursor não for mantida durante a interação com o ativador, a formação de poros não ocorre de maneira efetiva (ROUZITALAB *et al.*, 2020).

Outra opção de ativador muito viável para obtenção de carbono ativado a partir de precursores lignocelulósicos é o  $H_3PO_4$ , que tornou-se um método muito utilizado nos últimos 20 anos para a fabricação em grande escala de carbonos ativados (ZUO *et al.*, 2009), uma vez que o ácido fosfórico apresenta facilidade de lavagem para neutralização do pH e alto rendimento de carbono (ZUO *et al.*, 2009).

#### 4.4.3 Ativação com $H_3PO_4$

Na conversão catalisada por ácido em materiais lignocelulósicos, o ácido fosfórico atua como um catalisador para promover clivagem de ligação, hidrólise, desidratação e condensação, acompanhada por reações de reticulação entre o ácido e biopolímeros (ZUO *et al.*, 2009).

O ácido fosfórico promove a mudança química e alteração estrutural, com a remoção de oxigênio, enxofre, hidrogênio, aumento da aromaticidade, e perda do caráter alifático. Os catalisadores ácidos são conhecidos por promover a clivagem de ligações alifáticas, éter e sulfeto entre unidades estruturais cíclicas, por meio de protonação seguido por cisão de ligação. O processo de reticulação envolve reações de recombinação que formam ligações mais fortes ou unidades estruturais maiores. A clivagem é iniciada em temperaturas mais altas, quando o baixo peso molecular dos produtos pode ser removido por desvolatilização antes de serem quimicamente integrados na matriz sólida (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1993).

A clivagem da ligação entre o ácido e o polímero, leva à formação de radicais livres, e posteriormente ligações cruzadas. Como as paredes celulares secundárias consistem principalmente em celulose, a maior parte do aumento na produção de carbono pode ser atribuída à sua preservação. No entanto a lignina e outros

biopolímeros podem contribuir para o desenvolvimento da estrutura porosa. (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1993).

Os carbonos obtidos a partir do processo de ativação com  $H_3PO_4$  possuem caráter ácido e apresentam propriedades de troca catiônica semelhantes às dos carbonos oxidados. Os compostos ácidos formados são fortemente ligados à rede de carbono e são química e termicamente mais estáveis do que aqueles introduzidos por tratamentos oxidativos. De acordo com Puziy e Poddubnaya (2002), a maior quantidade de grupos de superfície de troca catiônica é introduzida até 800°C.

Carbonos obtidos entre 400°C e 1000°C mostram um caráter distinto quanto aos grupos de superfície. Com o aumento da temperatura de carbonização de 400°C a 800°C, os grupos superficiais dos carbonos tornam-se mais ácidos, e a pirólise em temperaturas mais altas leva à diminuição deste caráter ácido (PUZIY *et al.*, 2007a).

De acordo com Zuo *et al.* (2009), grupos oxigenados ácidos nas superfícies do carbono desempenham um papel importante na atividade do material, uma vez que a existência generalizada de grupos funcionais de superfície ácida deixa a superfície do carbono com locais carregados negativamente. Isso aumenta as interações atrativas eletrostáticas de modo a beneficiar a geração de sítios ativos na superfície do material. Além disso, esse aumento ou diminuição nas interações atrativas eletrostáticas é atribuído às mudanças na concentração dos grupos ácidos fortes, incluindo os grupos carboxílicos e grupos contendo fósforo.

#### **4.4.3.1 Grupos de superfície formados**

O teor de oxigênio é maior para carbonos obtidos em temperaturas entre 400°C e 700°C, devido à oxidação com formação de grupos de superfície oxigenados, enquanto o menor teor de oxigênio em altas temperaturas é devido à destruição de grupos de superfície resultando em ampla gaseificação de carbono. O teor de fósforo por sua vez, aumenta até 800°C e diminui a temperaturas mais altas. Esta diminuição acima de 800°C é atribuída à decomposição e volatilização de compostos contendo fósforo, muito provavelmente na forma de ácido polifosfórico, pentóxido de fósforo ou mesmo como fósforo elementar (PUZIY *et al.*, 2007a).



Os carbonos ativados com  $H_3PO_4$  apresentam considerável capacidade de troca catiônica até  $700^\circ C$ , que coincide com os teores máximos de fósforo e oxigênio. Segundo Puziy *et al.* (2007), há a presença de três tipos de grupos ácidos na superfície de carbonos obtidos entre  $400^\circ C$  e  $900^\circ C$ : grupos de ácido forte ( $pK$  1,8 – 3,1) com a presença de ácidos carboxílicos dissociados em polifosfatos; grupos de ácido médio ( $pK$  4,8 – 6,3) de acordo com a segunda dissociação de ácidos carboxílicos em polifosfatos e estruturas enol; e grupos de ácido fraco ( $pK$  8,1 - 9,7) segundo a presença de estruturas fenol e enol.

Os grupos de superfície resultantes da ativação com ácido fosfórico podem ser atribuídos às estruturas químicas. Grupos de ácidos fortes podem estar relacionados à primeira dissociação de ácidos carboxílicos multibásicos ou hidrogênio fortemente ácido em polifosfatos. Grupos médios podem ser referentes à segunda dissociação de ácidos carboxílicos multibásicos ou hidrogênio fracamente ácido em polifosfatos, enquanto que grupos ácidos fracos podem ser atribuídos a fenóis diferentemente substituídos (PUZIY *et al.*, 2007a).

Segundo Puziy e Poddubnaya (2002), um dos possíveis grupos superficiais formados durante a ativação é composto por fósforo e compostos fosfocarbonáceos, ligados a estruturas também presentes em carbonos oxidados, como ligações C–O em ácidos, álcoois, fenóis, éteres e ésteres. Outro possível grupo apresenta fosfatos e polifosfatos, com ligações P=O ligadas ao hidrogênio e ligações C–O, resultando em ligações P–O–C aromáticas e P=OOH. O terceiro possível grupo tem a presença de ésteres de fosfato ácido em cadeias de polifosfatos P–O–P, com ligações  $P^+–O^-$  e C–O–C em ésteres aromáticos. Por fim, o último possível grupo é composto por grupos hidroxila ligados por hidrogênio a partir de carboxilas, fenóis e álcoois.

Com o aumento da temperatura de tratamento, a concentração de grupos ácidos fortes e médios aumentam até  $800^\circ C$  e diminuem em temperaturas mais altas. Grupos de ácidos fracos mostram um comportamento oscilante irregular, diminuindo com o aumento da temperatura de  $400^\circ C$  a  $500^\circ C$ , mostrando aumento de  $500^\circ C$  a  $700^\circ C$ , diminuição até  $800^\circ C$ , aumento novamente a  $900^\circ C$  e finalmente diminuição a  $1000^\circ C$  (PUZIY *et al.*, 2007a).

Quanto maior o conteúdo de oxigênio e fósforo nos carbonos ativados, maior o número total de grupos de superfície e grupos de ácidos fortes. Como o aumento na concentração de grupos de superfície total é atribuído ao aumento nos grupos

de ácidos fortes, pode ser observado que o aumento na concentração de grupos de superfície total é causado principalmente pelo aumento do conteúdo de oxigênio e fósforo no material ativado (ZUO *et al.*, 2009).

#### 4.4.3.2 Desenvolvimento de porosidade

Durante o processo de reticulação, o ácido fosfórico forma pontes de fosfato e polifosfato que conectam os fragmentos do biopolímero. Estas pontes de fosfato e polifosfato são termicamente instáveis acima de 450°C, levando a uma diminuição na porosidade por contração, o que também reflete em uma diminuição no tamanho dos microporos.

Segundo Puziy *et al.* (2007), a contribuição dos microporos com tamanho de 1,3 nm diminui, enquanto a contribuição de microporos estreitos (0,6-0,7 nm) aumenta quando a temperatura de ativação aumenta. Além disso, como discutido anteriormente, o teor de fósforo retido nos carbonos aumenta até 800°C, sendo que esses compostos de fósforo podem bloquear uma certa fração da porosidade, contribuindo para a diminuição da medição do volume de poros. Acima de 800°C, a porosidade aumenta novamente, com a decomposição e volatilização dos compostos de fósforo.

Para altas temperaturas, devido a limitações de difusão, a gaseificação deve proceder preferencialmente na superfície externa, o que pode explicar porque acima 800°C a mesoporosidade (que deverá ser localizada em locais mais externos da partícula de carbono) aumenta consideravelmente mais do que a microporosidade (PUZIY *et al.*, 2007a).

Como a reação com o ácido fosfórico promove desidratação e redistribuição dos biopolímeros, com uma inicial contração, a estrutura sofre considerável expansão entre 250°C e 450°C, desenvolvendo elevada área superficial. Acima de 450°C, ocorre a contração das paredes celulares secundárias, acompanhada por uma perda de porosidade, uma vez que o desenvolvimento de porosidade está diretamente relacionado com a retenção e dilatação da parede celular, que cria uma superfície acessível para adsorver moléculas.

O processo de desenvolvimento de porosidade do material carbonoso em tratamento térmico sem ácido fosfórico tem início a 250°C, devido à perda de contração das paredes celulares secundárias, e acima de 350°C, a maior parte da

parede secundária desaparece. Por outro lado, quando o tratamento térmico é feito com ácido fosfórico como ativador no material precursor, as mudanças começam entre 150°C e 250°C com a redistribuição do material celular e dissolução parcial dos biopolímeros na solução ácida. Devido à perda de material celular, alguns macroporos começam a ser formados, contudo, as paredes celulares secundárias são retidas junto com dilatação celular (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1993).

Segundo Jagtoyen e Derbyshire (1993), carbonos tratados com ácido fosfórico mostram anisotropia enquanto há considerável contração das paredes secundárias. Acima de 250°C, é observado a estrutura de celulose cristalina com isotropia, demonstrando dilatação das paredes celulares secundárias atingindo uma espessura máxima. Em 450°C, ocorre uma redução e contração geral. No entanto, ambos os processos envolvem desidratação e a remoção de funcionalidades de oxigênio entre as cadeias do polímero de celulose.

Com referência à dilatação radial, o início de expansão ocorre em 200°C. A 250°C a área superficial de microporos é baixa, com expansão apreciável a 275°C, acompanhada pelo aumento na área superficial e no volume de microporos. De 275°C a 450°C, há uma redução gradual na microporosidade e aumento na área superficial de mesoporos. Acima de 450°C, a contração secundária exerce um efeito dominante, com um estreitamento progressivo dos poros e perda de área superficial acessível (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1993).

Segundo Zuo *et al.* (2009), o mecanismo de carbonização de voláteis durante ativação com ácido fosfórico ocorre em duas vias de carbonização diferentes, uma na fase sólida, e outra gasosa, que pode contribuir para a construção da estrutura porosa. A fase sólida pode ser atribuída à desidratação catalisada dos biopolímeros presentes no precursor durante a ativação, e a fase gasosa à carbonização dos componentes pirolíticos voláteis. A uma taxa de aquecimento mais lenta o tempo para os voláteis residirem dentro do material carbonizado aumenta, facilitando a polimerização de alguns componentes voláteis.

#### **4.4.3.3 Produtos pirolíticos voláteis**

Quando os produtos pirolíticos voláteis se difundem para fora do material em ativação, eles sofrem reações secundárias dentro ou fora do carbono formado, devido à desidratação promovida pelo ácido fosfórico. Dessas reações, a

polimerização de voláteis produz o carbono adicional que pode ser depositado na superfície do carbono formado. Conseqüentemente, os rendimentos de carbono e produtos voláteis condensáveis devem depender do tratamento térmico para uma mesma espécie de material lignocelulósico usada.

Alguns componentes dos voláteis podem ser facilmente carbonizados devido às ações secundárias. Gases leves como CO, CO<sub>2</sub>, e CH<sub>4</sub>, podem não ser carbonizados até 475°C (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1998). Portanto, o aumento do rendimento de carbono ativado é atribuído à carbonização de voláteis, com uma diminuição no teor de oxigênio.

Durante o processo de pirólise, isolar o material do ambiente interno da mufla através de uma cobertura apresenta ser mais favorável à carbonização dos voláteis, restringindo a formação de compostos de fósforo que apresentam difícil remoção durante a lavagem, como fosfato metálico e polifosfato; além de reduzir o teor de cinzas no carbono final. Cobrir o material precursor durante o processo de pirólise também apresenta um efeito positivo no desenvolvimento do mesoporos (ZUO *et al.*, 2009).

Portanto, um aumento na massa do material precursor na ativação e a cobertura durante o processo de pirólise, permite que os voláteis tenham um tempo considerável em contato com o ácido fosfórico, e fornece maiores chances de carbonização durante a ativação. Isso permite que mais ácido fosfórico permaneça com a natureza protônica, que promove a desidratação de grupos de álcool, portanto, facilitando a carbonização dos voláteis. Como resultado, o fósforo e as cinzas no carbono ativado preparado tendem a diminuir (ZUO *et al.*, 2009).

Como mencionado anteriormente, existem dois tipos diferentes carbonizações no processo de ativação com ácido fosfórico em precursores lignocelulósicos. Uma é a carbonização direta do constituinte de biopolímeros, ocorrendo no estado sólido, e outra é a carbonização de alguns componentes pirolíticos voláteis, ocorrendo em a fase gasosa. Segundo Zuo *et al.* (2009), os poros originados neste último processo de carbonização são predominantemente mesoporos.

A estrutura mesoporosa predominante é desenvolvida tanto a partir da carbonização de produtos pirolíticos voláteis, que fornecem informações complementares e importantes na origem da mesoporosidade durante a ativação,

como devido ao alargamento dos microporos durante o aumento da temperatura de pirólise (ZUO *et al.*, 2009).

Segundo Jagtoyen e Derbyshire (1998), um aumento na taxa de impregnação aumenta notavelmente o desenvolvimento de porosidade durante a ativação do ácido fosfórico. Uma explicação mais abrangente é que o aumento da taxa de impregnação não só eleva a quantidade de ácido fosfórico incorporado no interior das partículas lignocelulósicas, mas também aumenta a carbonização dos voláteis.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Método de ativação do carbono

Os procedimentos utilizados para a ativação do carbono proveniente dos resíduos lignocelulósicos seguiram as etapas apresentadas na Figura 2. Inicialmente os resíduos foram lavados e deixados em repouso em água por 24 h (Figura 2-A), e após ser retirado o excesso de água, os pedaços de tamanhos superiores a 0,5 cm foram cortados com uma tesoura até tamanho aproximado de 0,5 cm, e secos em estufa a 150°C durante 3 h (Figura 2-B). Seguido o processo de secagem, os resíduos foram triturados em um moinho de facas até se obter um fino pó (Figura 2-C), e impregnado com  $H_3PO_4$  na proporção 1:10 m/v (resíduo:solução com  $H_3PO_4$ ) por 3 dias em agitação (Figura 2-D).

Dado o tempo de impregnação, os resíduos foram secos em estufa a 150°C até evaporar todo o líquido e permanecer apenas a parte sólida (Figura 2-E), que em seguida foi direcionada para calcinação em mufla. O carbono obtido após a calcinação (Figura 2-F) foi lavado com água ultrapura (Figura 2-G), seco em estufa novamente a 150°C por 15 min, e macerado até apresentar característica de um fino pó para obtenção final do carbono ativado (Figura 2-H).

Figura 2 - Sequência das etapas de ativação do bagaço de cana-de-açúcar e borra de cerveja. A) resíduos em repouso em água por 24 h; B) pedaços cortados até tamanho aproximado de 0,5 cm; C) resíduos triturados até obtenção de um fino pó; D) solução com o resíduo e  $H_3PO_4$  por 3 dias em agitação E) material impregnado com  $H_3PO_4$  após secagem em estufa; F) carbono obtido após calcinação G) etapa de lavagem do carbono com água ultrapura H) carbono ativado.



Fonte: Próprio autor.

Para definir a melhor condição de temperatura, tempo de calcinação e concentração de ácido fosfórico foram feitos experimentos de acordo com o planejamento experimental fatorial  $2^3$ , e a nomenclatura adotada para todos os materiais foi de temperatura ( $^{\circ}C$ ) - tempo (minutos) - concentração de  $H_3PO_4$  (%), com as letras (CV) para os carbonos obtidos a partir da borra de cerveja, e (CA) para a cana-de-açúcar, como segue o exemplo: nas condições de síntese de  $700^{\circ}C$  60 minutos 10%  $H_3PO_4$ , a nomenclatura adotada foi (CV)700-60-10 e (CA)700-60-10 para os carbonos obtidos a partir da borra de cerveja e bagaço de cana,

respectivamente. Todos os resultados obtidos foram comparados com o carbono ativado comercial Printex 6L.

## 5.2 Planejamento de experimentos

O planejamento experimental foi realizado com metodologia estatística (BRUNS *et al.* 2001), com foco nas respostas de eficiência de corrente para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) utilizando a Equação 12, que relaciona o coeficiente de coleta do eletrodo de disco-anel rotatório, do inglês *rotating ring-disk electrode* – RRDE, determinado pelo fabricante ( $N=0,37$ ), com as atividades do eletrodo anel ( $I_a$ ) em que ocorre a detecção do peróxido de hidrogênio, e do eletrodo disco ( $I_d$ ) em que ocorre a RRO (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a; VALIM, 2012).

$$\%H_2O_2 = \frac{200 \times \frac{I_a}{N}}{I_d + \frac{I_a}{N}} \quad (12)$$

A quantidade de experimentos foi dimensionada utilizando o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> e delineamento rotacional. Foram realizados no programa *Scilab* cálculos da análise de variância (ANOVA) e o coeficiente de correlação R<sup>2</sup>, para demonstrar a significância do modelo estatístico e dos coeficientes. Nas próximas sessões 5.2.1 e 5.2.2 serão apresentados os dados do planejamento experimental utilizado para os dois resíduos em estudo.

### 5.2.1 Planejamento fatorial 2<sup>3</sup>

A Tabela 1 apresenta o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> utilizado para direcionar as condições de síntese para os resíduos de borra de cerveja e bagaço de cana, constituído pelos fatores independentes de temperatura, tempo e concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, com seus respectivos níveis codificados: +1 -1 para temperatura (900 - 500°C); +2 -1 para tempo (120 - 30 min) e concentração (20 - 5%); e 0 para o ponto central (700°C 60 min 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).



Tabela 1 - Planejamento fatorial  $2^3$  em unidades originais e codificadas.  $x_1$ : temperatura;  $x_2$ : tempo;  $x_3$ : %  $H_3PO_4$ .

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Concentração $H_3PO_4$ (%)	$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	500	30	5,0	-1	-1	-1
2	900	30	5,0	1	-1	-1
3	500	120	5,0	-1	2	-1
4	900	120	5,0	1	2	-1
5	500	30	20,0	-1	-1	2
6	900	30	20,0	1	-1	2
7	500	120	20,0	-1	2	2
8	900	120	20,0	1	2	2
9	700	60	10,0	0	0	0

Fonte: Próprio autor.

### 5.2.2 Delineamento rotacional

A Tabela 2 apresenta o planejamento fatorial  $2^3$  descrito anteriormente, e o delineamento rotacional utilizado apenas para o resíduo de bagaço de cana, constituído pelos fatores independentes de temperatura, tempo e concentração de  $H_3PO_4$ , com seus respectivos níveis codificados: +1,25 -1,25 para temperatura (950 - 450°C); +4 -2 para tempo (180 - 0 min) e concentração (30 - 0%); e 0 para o ponto central (700°C 60 min 10%  $H_3PO_4$ ). A equação de regressão utilizada para elaborar o planejamento fatorial  $2^3$  com delineamento rotacional está descrita na Equação 13 (BRUNS *et al.* 2001).

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (13)$$

Tabela 2 - Planejamento fatorial  $2^3$  com delineamento rotacional em unidades originais e codificadas.  $x_1$ : temperatura;  $x_2$ : tempo;  $x_3$ : %  $H_3PO_4$ .

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Concentração $H_3PO_4$ (%)	$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	500	30	5,0	-1	-1	-1
2	900	30	5,0	1	-1	-1
3	500	120	5,0	-1	2	-1
4	900	120	5,0	1	2	-1
5	500	30	20,0	-1	-1	2
6	900	30	20,0	1	-1	2
7	500	120	20,0	-1	2	2
8	900	120	20,0	1	2	2
9	450	60	10,0	-1,25	0	0
10	950	60	10,0	1,25	0	0
11	700	0	10,0	0	-2	0
12	700	180	10,0	0	4	0
13	700	60	0	0	0	-2
14	700	60	30	0	0	4
15	700	60	10,0	0	0	0
16	700	60	10,0	0	0	0
17	700	60	10,0	0	0	0
18	700	60	10,0	0	0	0
19	700	60	10,0	0	0	0

Fonte: Próprio autor.

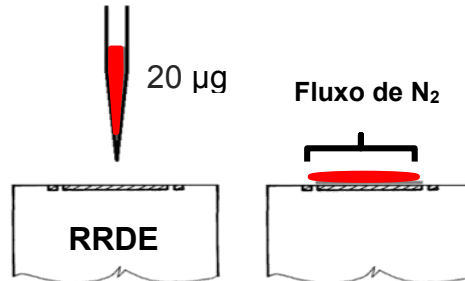
### 5.3 Preparação da microcamada porosa

Antes de todos os experimentos eletroquímicos, foi preparada uma microcamada porosa a partir da dispersão dos materiais em água ultrapura, como demonstrado na Figura 3. Para estudo do carbono sintetizado, foram preparadas dispersões em béqueres de 25 mL na proporção 2:1 (carbono:água ultrapura), e após 30 minutos de ultrassom, foram depositados 10  $\mu$ L dessa dispersão sobre o eletrodo disco de carbono vítreo do RRDE. A microcamada foi colocada em sistema aberto com fluxo direcionado de 4,0 mLmin<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> (99,5%) para secagem até se obter uma camada seca de 20  $\mu$ g.

Para o estudo do carbono comercial Printex 6L foram preparadas dispersões em béqueres de 25 mL na proporção 1:1 (carbono:água ultrapura), e após 30 minutos de ultrassom, foram depositados 20  $\mu$ L dessa dispersão sobre o eletrodo disco de carbono vítreo do RRDE. A microcamada foi colocada em sistema

aberto com fluxo direcionado de  $4,0 \text{ mLmin}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  (99,5%) para secagem até se obter uma camada seca de  $20 \mu\text{g}$ .

Figura 3 - Modelo de preparação da microcamada porosa.

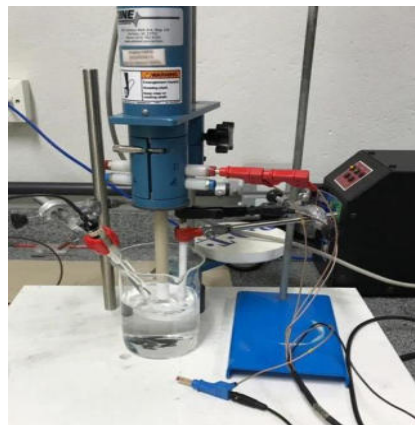


Fonte: VALIM (2012).

#### 5.4 Ensaios eletroquímicos de voltametria de varredura linear

A análise de eficiência de corrente para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , formado a partir da reação de redução do oxigênio, foi feita através dos ensaios eletroquímicos de voltametria de varredura linear no potenciostato PGSTAT-bi-204N modelo AFMSRCE (Autolab/Metrohm), com a utilização do eletrodo de trabalho RRDE com coeficiente de coleção teórico de 0,37, modelo AFE7R9GCPt (Pine Research Instruments). O eletrodo de referência comercial utilizado foi um eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (Analyzer) saturado com solução 3M  $\text{KCl}$ . O contra-eletrodo utilizado foi de placa de platina com área de  $3 \text{ cm}^2$ , com a representação da célula eletroquímica na Figura 4.

Figura 4 - Célula eletroquímica com potenciostato, RRDE, eletrodo referência  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  e contra-eletrodo de platina.



Fonte: Próprio autor.

Foi utilizado 200 mL de uma solução aquosa de 0,05 mol/L de  $K_2SO_4$  (pH = 3) como eletrólito. Inicialmente foi borbulhado  $N_2$  (99,5%) com vazão de  $4,0 \text{ mLmin}^{-1}$  no eletrólito por 20 minutos para saturar a solução e remover o oxigênio dissolvido. Para cada material foi realizado o experimento de voltametria de varredura linear com intervalos de +0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl, velocidade de varredura  $5 \text{ mVs}^{-1}$  e controle hidrodinâmico a 900 rpm.

A seguir, foi realizada a etapa de limpeza do anel de platina com aplicação de 10 ciclos com a técnica de voltametria cíclica, no intervalo de +1,00 V a -0,50 V vs Ag/AgCl com velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .

Posteriormente, para análise de redução do oxigênio, foi borbulhado  $O_2$  (99,5%) com vazão de  $4,0 \text{ mLmin}^{-1}$  no eletrólito durante 20 minutos e realizado mais uma etapa de voltametria de varredura linear com intervalos de +0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl, velocidade de varredura  $5 \text{ mVs}^{-1}$  e controle hidrodinâmico a 900 rpm.

Todos os resultados de voltametria de varredura linear neste trabalho apresentam as correntes resultantes da subtração desses valores de corrente obtidos com eletrólito saturado de  $O_2(g)$  pelos valores de corrente com eletrólito saturado de  $N_2(g)$ .

## **5.5 Caracterização morfológica e estrutural dos materiais estudados**

A fim de entender como as características morfológicas e estruturais dos carbonos obtidos influenciam na resposta eletroquímica para geração de  $H_2O_2$ , foram realizadas as técnicas de caracterização de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia (MEV-EDS), Isoterma de Adsorção de  $N_2$ , Difractometria de raios X (DRX), Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR) para os materiais sintetizados nas condições de contorno de temperatura e concentração de  $H_3PO_4$  determinadas no planejamento rotacional da seção 5.2.2, além do melhor material indicado pelo modelo estatístico e para o carbono Printex 6L.

### **5.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia (MEV-EDS)**

A morfologia e composição das amostras foram observadas com a utilização do microscópio eletrônico de varredura de bancada (Hitachi 3000). A análise da composição elementar dos materiais estudados foi obtida com o espectrômetro de dispersão de energia Oxford, modelo Swift ED3000 acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

### **5.5.2 Isoterma de Adsorção de N<sub>2</sub>**

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (77.3K) foram obtidas através do equipamento V-Sorb 2800 P (Gold APP Instruments), com utilização da equação de Brunauer Emmett e Teller (BET) para o cálculo da área superficial das amostras. O volume total de poros foi determinado pela quantidade adsorvida no ponto de saturação ( $P/P_0 = 0.99713$ ).

### **5.5.3 Difratometria de raios X (DRX)**

Para obtenção dos difratogramas foi utilizado o difratômetro de raios X PANalytical modelo Empyrean com radiação CuK $\alpha$  com passo de 0,02°, varrendo o intervalo de 2 $\theta$  de 10 a 90° com 90 s/passos. Em seguida os difratogramas foram indexados utilizando os programas *PowderCell* e *HighScore Plus*.

### **5.5.4 Espectroscopia Raman**

A estrutura dos materiais foi estudada utilizando a espectroscopia de espalhamento Raman, com as medidas obtidas a partir do espectrômetro HORIBA LabRAM HR Evolution acoplado com um microscópio ótico e *laser* de  $\lambda=532$  nm. O espectro abrangeu o intervalo de 50 - 2000 cm<sup>-1</sup> e tempo de aquisição de 30 s, com duas varreduras por amostra

### **5.5.5 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)**

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), foi realizada com uso do sensor de refletância total atenuada universal (UATR) a fim de analisar a estrutura química dos materiais. Foi utilizado o espectrômetro Perkin Elmer modelo Frontier, com cristal de diamante, torque de 100 N, operando na região de 4000 a 750  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Para cada análise foram realizadas 16 varreduras.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diante da complexidade de analisar todas as condições experimentais envolvendo os parâmetros de temperatura, tempo e concentração de  $H_3PO_4$ , para diminuir o número de experimentos, foi utilizado o planejamento experimental fatorial  $2^3$  a fim de direcionar a relação entre os parâmetros de síntese e o perfil de resposta eletroquímica de geração de  $H_2O_2$  para cada material.

Foi planejado inicialmente estudar para a síntese de carbono a partir dos resíduos de borra de cerveja e bagaço de cana a temperatura de 500 a 900°C, tempo de permanência de 30 a 120 minutos e concentração de agente ativador de 5 a 20%. Além disso, devido a resultados prévios promissores do grupo de pesquisa na condição de temperatura de calcinação de 700°C com permanência de 60 minutos, o ponto central do planejamento experimental foi estabelecido em 700°C 60 minutos e 10%  $H_3PO_4$ .

A Tabela 3 apresenta o planejamento fatorial  $2^3$  constituído pelos fatores/variáveis independentes: temperatura (T), tempo (T<sub>1</sub>) e concentração de  $H_3PO_4$  (C), com seus respectivos níveis codificados +1 -1 para T (900 - 500°C); +2 -1 para T<sub>1</sub> (120 – 30 min) e C (20 – 5%); e 0 para o ponto central (700°C 60 min 10%  $H_3PO_4$ ), conforme a Tabela 1 apresentada na sessão 5.2.1.

Tabela 3 - Planejamento fatorial  $2^3$  para síntese do carbono a partir dos resíduos de borra de cerveja e bagaço de cana.

Ensaio	T (°C)	T <sub>1</sub> (min)	C $H_3PO_4$ (%)	T	T <sub>1</sub>	C
1	500	30	5,0	-1	-1	-1
2	900	30	5,0	1	-1	-1
3	500	120	5,0	-1	2	-1
4	900	120	5,0	1	2	-1
5	500	30	20,0	-1	-1	2
6	900	30	20,0	1	-1	2
7	500	120	20,0	-1	2	2
8	900	120	20,0	1	2	2
9	700	60	10,0	0	0	0

Fonte: Próprio autor.

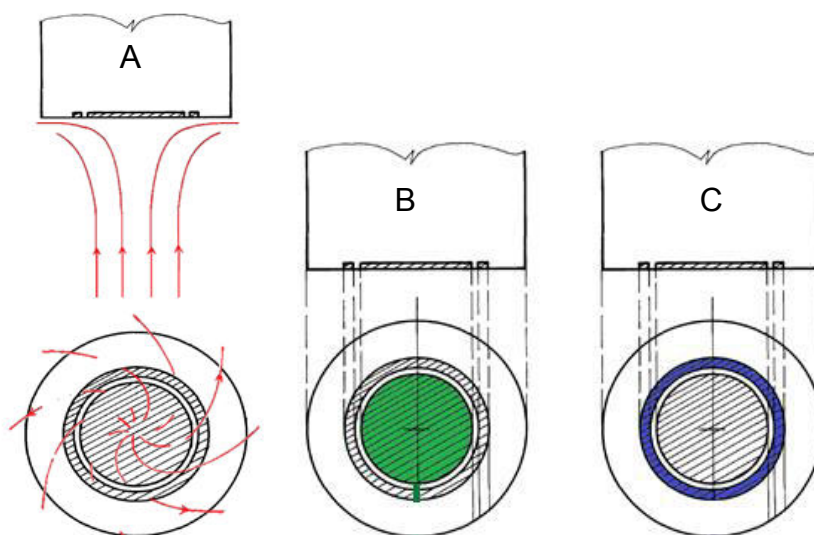
Os experimentos eletroquímicos envolveram o estudo da RRO utilizando a técnica voltamétrica de varredura linear. Para fins comparativos foram analisados os carbonos Printex 6L, referência para geração de peróxido de hidrogênio, e

platina sobre carbono (C/Pt) 20% m/m, como materiais de referência para RRO envolvendo a reação de 2 e 4 elétrons, respectivamente (VALIM, 2012).

## 6.1 Caracterização eletroquímica

Através do mecanismo hidrodinâmico aplicado no eletrodo de trabalho, o estudo eletroquímico utilizando o RRDE consiste em renovar as espécies eletroativas na superfície do eletrodo, de forma a permitir que os produtos gerados no disco sejam detectados no anel. O sistema hidrodinâmico obtido quando aplicado uma rotação ao RRDE (Figura 5) promove a convecção forçada da solução, resultando na renovação das espécies que serão reduzidas na superfície do eletrodo disco, recoberto pelos materiais em estudo em microcamada porosa, onde irá ocorrer a RRO e outras reações paralelas.

Figura 5 - Sistema hidrodinâmico RRDE. A) fluxo da solução B) eletrodo disco composto por carbono vítreo C) eletrodo anel composto por platina.



Fonte: VALIM (2012).

Os experimentos de varredura linear são realizados sob fluxo de eletrólito que passa pela superfície do RRDE (Figura 5-A), porém os dois eletrodos são independentes, onde o disco (Figura 5-B) é polarizado negativamente na faixa de potencial de +0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl, e o anel (Figura 5-C) é polarizado com o valor fixo de +1,00 V vs Ag/AgCl. Como o disco é polarizado negativamente,



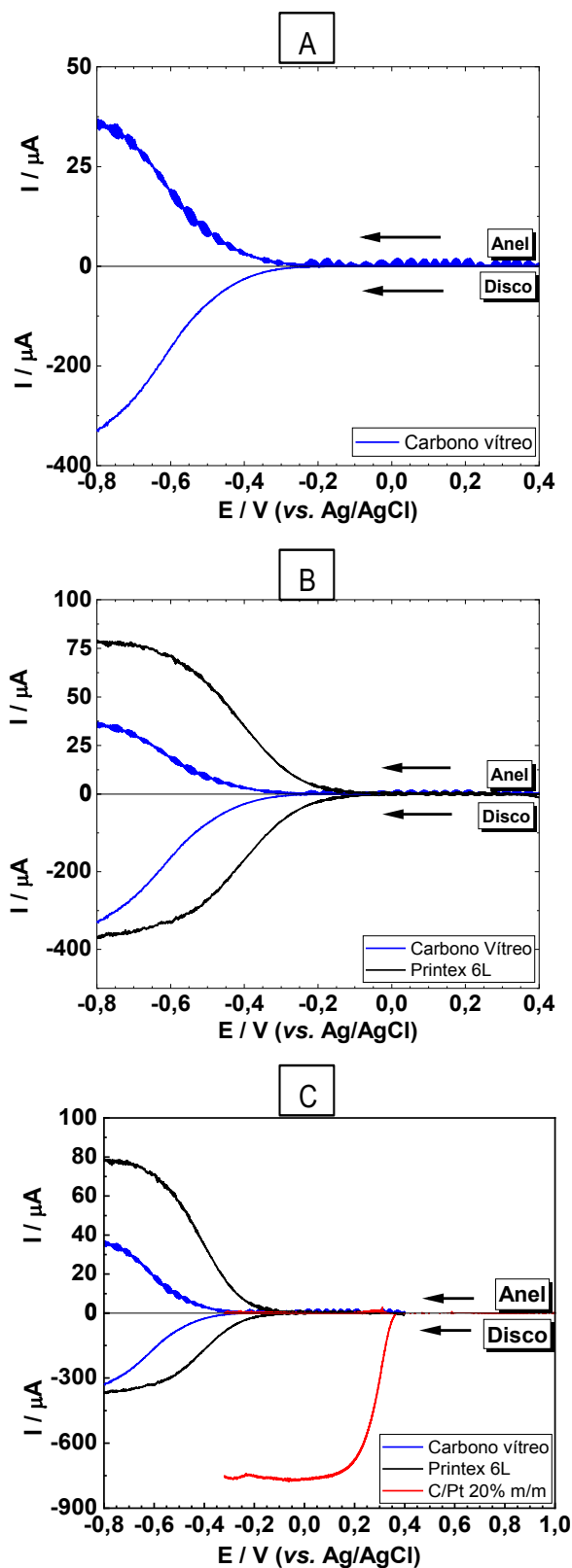
podem ocorrer reações de redução, não só do oxigênio, mas também do sulfato presente no eletrólito e do hidrogênio, enquanto que a polarização fixada em +1,00 V vs Ag/AgCl no anel é utilizada para detecção apenas do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir da reação de oxidação desta espécie (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a; VALIM, 2012; MORAES *et al.*, 2016).

Devido a rotação, todas as espécies formadas no disco são movidas para fora do eletrodo, passando pela superfície do anel, onde apenas o peróxido de hidrogênio sofre oxidação. Para determinação da eficiência de corrente de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a atividade do eletrodo disco e do eletrodo anel são quantificadas, tendo um valor de referência de 0,37 que é determinado pelo próprio fabricante, ou seja, 37% da atividade do disco é igual a atividade do anel. A partir desta correlação de área ativa entre o disco e anel, é possível realizar a voltametria de varredura linear comparando a resposta de corrente dos dois eletrodos. Assim, todas as voltametrias de varredura linear realizadas neste trabalho consistem na comparação de correntes entre o disco e anel.

O experimento consistiu em duas etapas para cada material estudado. Na primeira, o eletrólito foi mantido saturado com N<sub>2</sub>(g) durante as voltametrias, a fim de descontar do resultado final as reações de redução relacionadas ao eletrólito; em seguida, este último foi saturado com O<sub>2</sub>(g), para promover o estudo da RRO. A análise dos resultados consistiu inicialmente na subtração desses valores de corrente obtidos com eletrólito saturado de O<sub>2</sub>(g) pelos valores de corrente com eletrólito saturado de N<sub>2</sub>(g), sendo todos os resultados apresentados nos voltamogramas corrigidos descontando as correntes dos experimentos com N<sub>2</sub>(g).

Para os experimentos eletroquímicos foi utilizada a técnica de microcamada porosa sobre eletrodo de carbono vítreo. A mesma condição experimental foi utilizada para todos os materiais, com eletrólito K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 3) 0,05 mol/L, intervalos de voltametria de varredura linear de +0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl, com velocidade de varredura 5 mVs<sup>-1</sup> e controle hidrodinâmico a 900 rpm. A Figura 6 apresenta as voltametrias do carbono vítreo sem microcamada, do Printex 6L sem modificador e do C/Pt 20%. Para o carbono com 20% m/m de platina em específico a voltametria de varredura linear foi realizada na faixa de potencial de +1,00 V a -0,35 V vs Ag/AgCl.

Figura 6 - Voltametria de varredura linear dos materiais referência. A) carbono vítreo. B) Printex 6L e carbono vítreo. Intervalos de +0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl. C) C/Pt 20% m/m, Printex 6L, carbono vítreo. Intervalo de +1,00 V a -0,80 V vs Ag/AgCl. Velocidade de varredura 5 mVs<sup>-1</sup> e controle hidrodinâmico a 900 rpm, com eletrólito K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol/L.



Os dados de voltametria de varredura linear, apresentados na Figura 6, são compostos por dois gráficos, sendo o gráfico Disco referente às correntes apresentadas no disco do eletrodo de trabalho, enquanto o gráfico Anel está relacionado às correntes obtidas no anel de platina.

Uma vez que o disco está polarizado negativamente, como pode ser observado pelas correntes negativas no eixo das ordenadas, podem ocorrer reações de redução no disco paralelas à RRO, como a reação de redução do sulfato presente no eletrólito e do hidrogênio. Em contrapartida, no gráfico Anel está apresentado o perfil de corrente referente às reações de oxidação que ocorrem no eletrodo anel. Como este está polarizado em +1,00 V vs Ag/AgCl, somente o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sofre reação de oxidação nestes parâmetros de pH e potencial aplicado (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a; VALIM, 2012; MORAES *et al.*, 2016).

Portanto, é possível dizer que na parte inferior de cada gráfico na Figura 6, referente ao eletrodo disco, a corrente representa a somatória de todas as reações de redução que podem ocorrer. Por outro lado, na parte superior referente ao eletrodo anel, o perfil de corrente representa somente a detecção do peróxido de hidrogênio.

A fim de verificar se o carbono vítreo presente no eletrodo de trabalho poderia apresentar alguma contribuição de corrente na RRO no intervalo de potencial utilizado, foram realizadas as voltametrias lineares apenas do carbono vítreo, como apresentado na Figura 6-A.

A voltametria de varredura linear para o carbono vítreo começa em +0,40 V vs Ag/AgCl em direção a potenciais mais negativos, e os valores de corrente ficam próximos a 0 µA até aproximadamente -0,30 V vs Ag/AgCl. A partir deste potencial para potenciais mais negativos, ocorre um aumento de corrente nos dois eletrodos. No eletrodo disco, este aumento de corrente pode ser um indicio de aumento nas reações de redução, porém não há evidências, dentre todas as correntes de redução, quais reações são privilegiadas. Logo, considera-se que ocorre um aumento geral das reações de redução no eletrodo disco, alcançando um máximo de -320 µA em -0,80 V vs Ag/AgCl. No eletrodo anel, o aumento de corrente está associado à detecção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir da sua reação de oxidação, alcançando o máximo de 30 µA em -0,80 V vs Ag/AgCl.

Para o Printex 6L (Figura 6-B), material de referência para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via mecanismo de redução de 2 e<sup>-</sup> (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a; MORAES *et al.*,

2016), a voltametria de varredura linear começa em +0,40 V vs Ag/AgCl em direção a potenciais mais negativos, e a RRO tem início no potencial de -0,10 V vs Ag/AgCl aproximadamente. Além disso, o perfil de corrente para os dois materiais também é diferente. O carbono vítreo não apresenta um patamar de corrente. Por outro lado, o Printex 6L apresenta uma tendência de formar patamar a partir de -0,70 V vs Ag/AgCl. Este patamar de corrente representa a limitação de corrente imposta pela difusão do oxigênio até a superfície do eletrodo, sendo que mesmo aplicando maiores valores de energia (deslocando o potencial para valores ainda mais negativos), os valores de corrente não acompanham este aumento, devido à falta de reposição do oxigênio.

Além disso, pode ser observado que o valor máximo de corrente em -0,80 V vs Ag/AgCl apresentado pelas reações de redução no eletrodo disco com Printex 6L, mostra um aumento de 12,4% em relação ao carbono vítreo, enquanto que o valor máximo de corrente apresentado pela reação de oxidação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no anel de platina no mesmo potencial, mostra um aumento de 125,9% comparando o Printex 6L com o carbono vítreo.

Este aumento relativo no valor máximo de corrente do Printex 6L em relação ao carbono vítreo não é relacionado a área de contato com o eletrólito, considerando que o Printex 6L apresenta maiores irregularidades na superfície, pois os aumentos relativos de corrente no disco e anel seriam proporcionais. Tal fato mostra que a atividade eletroquímica do Printex 6L para reduzir o oxigênio para peróxido de hidrogênio é muito maior do que o carbono vítreo.

Para a reação com mecanismo de redução via quatro elétrons, é bastante abrangente na literatura estudos envolvendo a platina, que direciona o mecanismo de redução do oxigênio para 4 e<sup>-</sup>, formando diretamente H<sub>2</sub>O (FORD *et al.*, 2010). Portanto, o carbono com 20% m/m de platina foi analisado na faixa de potencial de +1,00 V a -0,35 V vs Ag/AgCl, a fim de se avaliar o seu perfil de atividade na RRO, em comparação ao carbono vítreo e o Printex 6L.

A voltametria de varredura linear para o material C/Pt 20% m/m (Figura 6-C) começa em +1,00 V vs Ag/AgCl, pois a platina presente no carbono tende a deslocar o início da RRO para potenciais mais positivos comparado ao Printex 6L e o carbono vítreo, que tendem a iniciar a RRO nos potenciais de -0,10 V e -0,30 V vs Ag/AgCl respectivamente. Tal característica do carbono platina de deslocar o potencial de início da reação de redução do oxigênio para potenciais mais positivos

direciona o resultado final da reação de redução ao mecanismo via 4 e<sup>-</sup> (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a).

Apesar de deslocar o início da RRO para potenciais mais positivos, a faixa de potencial da voltametria de varredura linear para o material C/Pt 20% m/m foi realizada até o potencial de -0,35 V vs Ag/AgCl, pois a corrente do disco aumenta muito com a redução do H<sup>+</sup> para H<sub>2</sub>(g) a partir do potencial de -0,35 V vs Ag/AgCl, formando bolhas no eletrólito, com risco de despedaçar a microcamada porosa na superfície do eletrodo de trabalho.

O carbono 20% platina m/m apresenta corrente máxima de redução com limite difusional no eletrodo disco de -769 µA no potencial de +0,02 V vs Ag/AgCl aproximadamente, comparado ao Printex 6L e o carbono vítreo, que apresentam suas correntes máximas de redução de -370 µA e -329 µA, respectivamente, no potencial de -0,80 V vs Ag/AgCl. A corrente total de redução no disco com o material C/Pt 20% m/m é cerca de 107,8% maior que o carbono Printex 6L referência para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, incluindo todas as reações como a redução do oxigênio, do sulfato presente no eletrólito e do hidrogênio. Porém não é observado valor de corrente no eletrodo anel, uma vez que não é gerado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> neste material devido ao mecanismo via 4 e<sup>-</sup>. Tal fato prova que somente o peróxido de hidrogênio é detectado no eletrodo anel polarizado a +1,00 V vs Ag/AgCl.

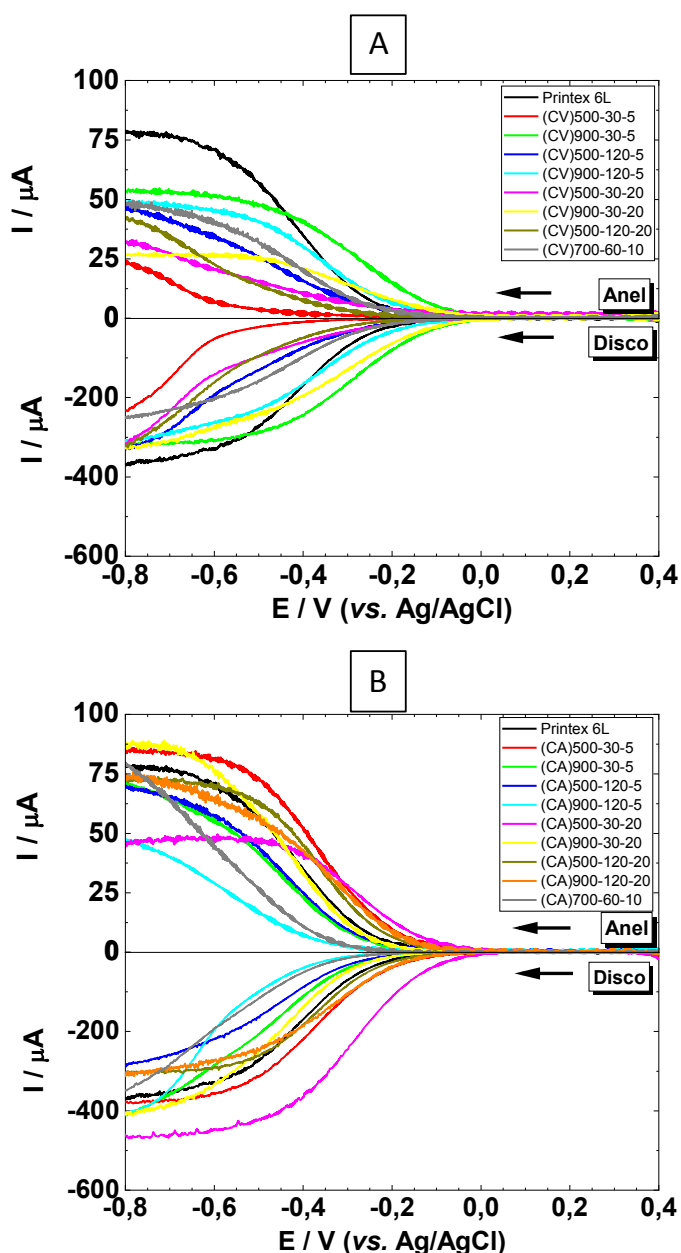
O presente trabalho visa obter um carbono que esteja o mais próximo possível do perfil do Printex 6L e o mais distante possível do perfil carbono platina. Portanto, o material em estudo não necessita necessariamente apresentar maior eficiência que o Printex 6L na geração de peróxido de hidrogênio, mas estar o mais próximo possível, para assim apresentar vantagem em seu uso.

### **6.1.1 Caracterização eletroquímica dos carbonos amorfos sintetizados a partir de resíduos lignocelulósicos**

Todos os resultados de caracterização eletroquímica dos carbonos amorfos sintetizados a partir de resíduos lignocelulósicos, apresentados na Figura 7, serão comparados com os dados do carbono Printex 6L sem modificação, referência para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via 2 e<sup>-</sup> (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a; MORAES *et al.*, 2016), com as correntes resultantes da subtração dos valores de corrente obtidos com eletrólito saturado de O<sub>2</sub>(g), pelos valores de corrente com eletrólito saturado de N<sub>2</sub>(g),

seguindo o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente na metodologia para todos os materiais.

Figura 7 - Voltametria de varredura linear do carbono sintetizado a partir dos resíduos lignocelulósicos. A) Borra de cerveja. B) Bagaço de cana-de-açúcar. Diferentes parâmetros de temperatura, tempo e concentração de  $H_3PO_4$  com intervalos de +0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl, velocidade de varredura  $5\text{ mVs}^{-1}$  e controle hidrodinâmico a 900 rpm, com eletrólito  $K_2SO_4$  0,05 mol/L.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Figura 7-A, assim como para o Printex 6L, a RRO para a maioria dos materiais sintetizados a partir da borra de cerveja começa em -0,10 V vs Ag/AgCl em direção a potenciais mais negativos, sem deslocamentos

perceptíveis de potencial, com exceção dos materiais (CV)900-30-5, (CV)900-120-5 e (CV)900-30-20 que tendem a iniciar a RRO em aproximadamente  $-0,02$  V vs Ag/AgCl. Tal fato evidencia que a calcinação na temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  para o resíduo de borra de cerveja tende a deslocar o início das reações de redução do oxigênio para potenciais mais positivos.

Pode também ser observado que esses materiais calcinados a  $900^{\circ}\text{C}$ , assim como o material calcinado a  $700^{\circ}\text{C}$ , tendem formar patamar de corrente a partir de  $-0,70$  V vs Ag/AgCl tanto no disco como no anel, assim como o Printex 6L. Como discutido anteriormente, este patamar representa a limitação de corrente imposta pela difusão do oxigênio até a superfície do eletrodo. Porém, ao observar todos os materiais calcinados a  $500^{\circ}\text{C}$ , fica evidente que estes possuem um aumento nas reações de redução no disco no potencial de  $-0,60$  V vs Ag/AgCl sem formar patamar de corrente, todavia este perfil de corrente não é observado no eletrodo anel, indicando que este aumento nas reações de redução, apresentadas no disco, não está relacionado majoritariamente à geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Em relação à corrente máxima de redução no disco, quase todos os materiais, com exceção dos materiais (CV)500-30-5 e (CV)700-60-10, atingiram a corrente máxima aproximadamente no mesmo ponto de  $-330$   $\mu\text{A}$  em  $-0,80$  V vs Ag/AgCl, sendo aproximadamente 10,9% inferior à corrente máxima de redução atingida no disco pelo Printex 6L no mesmo potencial. Entretanto, ao observar a corrente máxima de oxidação no anel, os materiais (CV)700-60-10 (48  $\mu\text{A}$ ), (CV)900-120-5 (48  $\mu\text{A}$ ) e (CV)900-30-5 (53  $\mu\text{A}$ ) apresentam os maiores valores, sendo que o material (CV)900-30-5, com a maior corrente máxima de oxidação, apresenta valor cerca de 31,8% inferior à corrente máxima de oxidação obtida pelo Printex 6L.

Tal fato evidencia que a maioria dos materiais sintetizados pela borra de cerveja apresenta boa resposta eletroquímica de redução, incluindo as reações de redução do oxigênio, do sulfato presente no eletrólito e do hidrogênio, mas a resposta eletroquímica de detecção do  $\text{H}_2\text{O}_2$  no eletrodo anel evidencia que a RRO via  $2\text{e}^-$  não é o mecanismo majoritário nas reações de redução no disco.

Assim como para a maioria dos materiais sintetizados a partir da borra de cerveja e para o Printex 6L, a RRO para a maioria dos materiais carbonosos com bagaço de cana como precursor (Figura 7-B) começa em  $-0,10$  V vs Ag/AgCl em direção a potenciais mais negativos, com exceção dos materiais (CA)900-120-5 e

(CA)700-60-10 que tendem a iniciar a RRO no potencial de aproximadamente  $-0,22$  V vs Ag/AgCl, e o material (CA)500-30-20 que tende a iniciar a RRO em aproximadamente  $+0,02$  V vs Ag/AgCl.

Além disso, este último material mencionado apresenta o maior valor de corrente máxima de redução no disco de  $-466$   $\mu$ A, atingindo o patamar de corrente limite difusional em  $-0,60$  V vs Ag/AgCl. Entretanto, a resposta de corrente máxima de detecção de  $H_2O_2$  para este material no eletrodo anel apresenta o menor valor dentre todos os materiais, com  $45$   $\mu$ A, indicando que a RRO para este material não direciona majoritariamente para a geração de  $H_2O_2$ .

Por outro lado, o material (CA)500-30-5 sintetizado nas mesmas condições de calcinação deste último, porém com 5% de  $H_3PO_4$ , apresentou no potencial de  $-0,80$  V vs Ag/AgCl os valores de corrente máxima de redução no disco de  $-379$   $\mu$ A e detecção de  $H_2O_2$  no anel de  $84$   $\mu$ A. Este resultado indica que apenas a alteração na concentração do agente ativador de 20% para 5% resultou em uma diminuição de 18,6% na resposta de corrente de redução no disco e aumento de 85,0% na resposta de corrente de detecção de  $H_2O_2$  no anel, comparando as respostas eletroquímicas dos materiais (CA)500-30-20 e (CA)500-30-5.

Cabe também mencionar que este material (CA)500-30-5 apresentou corrente máxima de redução no disco e detecção de  $H_2O_2$  no anel cerca de 2,6% e 9,0%, respectivamente, superior que às respostas de redução e detecção de  $H_2O_2$  para o carbono Printex 6L no mesmo potencial  $-0,80$  V vs Ag/AgCl. Além deste material, os carbonos sintetizados nas condições (CA)900-30-20, (CA)900-30-5 e (CA)900-120-5 obtiveram a corrente máxima de redução no disco de  $-403$   $\mu$ A no potencial de  $-0,80$  V vs Ag/AgCl, cerca de 8,9% superior à resposta de corrente máxima de redução no disco do carbono Printex 6L no mesmo potencial.

Tal fato evidencia que a calcinação na temperatura de  $900^\circ\text{C}$  para o resíduo de bagaço de cana tende a favorecer a ocorrência das reações de redução, incluindo a RRO, a redução ocorrida no eletrólito e a redução de  $H^+$  para  $H_2(g)$ . Além disso, a resposta de corrente máxima de detecção de  $H_2O_2$  de  $86$   $\mu$ A, obtida pelo material (CA)900-30-20 no potencial  $-0,80$  V vs Ag/AgCl, é superior em 11,5% à resposta de corrente máxima de redução obtida pelo Printex 6L no mesmo potencial, indicando que as reações de redução na superfície deste material tendem a ser direcionadas majoritariamente para o mecanismo via  $2 e^-$  com geração de  $H_2O_2$ .



Por outro lado, ao comparar as respostas de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no anel obtidas pelos materiais (CA)900-30-20 e (CA)900-30-5, de 86  $\mu\text{A}$  e 72  $\mu\text{A}$  respectivamente, fica evidente que mantendo a condição de calcinação em 900°C e 30 minutos de permanência, porém reduzindo a concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de 20% para 5%, ocorre uma diminuição na resposta de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 16,7%. Porém, mantendo temperatura de calcinação em 900°C e a concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em 5%, mas aumentando o tempo de permanência de 30 para 120 minutos, ocorre uma queda de 36,6% na resposta de corrente de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no anel, comparando as correntes máximas de 45  $\mu\text{A}$  e 72  $\mu\text{A}$  obtidas no eletrodo anel para os materiais (CA)900-120-5 e (CA)900-30-5, respectivamente.

Comparando esta resposta obtida de corrente de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no anel pelo material (CA)900-120-5, de 45  $\mu\text{A}$  (41,1% inferior à resposta do Printex 6L), com a resposta de redução no disco de -403  $\mu\text{A}$  (8,9% superior à resposta do Printex 6L), fica evidente que as reações de redução durante os experimentos para este material não são direcionadas majoritariamente para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Além disso, o material (CA)900-120-5 é o único carbono sintetizado a partir do bagaço de cana que possui um aumento abrupto na resposta de corrente de redução no disco a partir do potencial -0,50 V vs Ag/AgCl, e este perfil de corrente não é acompanhado na detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no anel. Esta resposta de corrente no anel pode ser compensada aumentando a concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de 5% para 20%, uma vez que a resposta de corrente máxima no anel para o carbono (CA)900-120-20, assim como o carbono (CA)900-30-5, é de 72  $\mu\text{A}$  no potencial -0,80 V vs Ag/AgCl.

Tal resultado indica que a queda de 36,6% na resposta de corrente máxima no anel ocasionada devido ao aumento do tempo de permanência na calcinação de 30 para 120 minutos a 900°C, pode ser compensada pelo aumento da concentração de ácido fosfórico de 5% para 20% com as mesmas condições de calcinação. Além disso, assim como os carbonos (CA)900-30-5 e (CA)900-120-20, os materiais (CA)500-120-5 e (CA)500-120-20 também obtiveram a resposta de corrente máxima no anel de 72  $\mu\text{A}$  no potencial -0,80 V vs Ag/AgCl (7,1% inferior à resposta do Printex 6L neste potencial).

Porém, para a corrente máxima de redução, ambos os materiais sintetizados a 500°C 120 minutos, independente da concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , obtiveram a resposta de aproximadamente -294  $\mu\text{A}$  em -0,80 V vs Ag/AgCl (20,4% inferior à

resposta do Printex 6L no mesmo potencial). Este resultado indica que para a condição de calcinação de 500°C e 120 minutos, a mudança de concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  não traz alterações significativas na geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , além de que apesar da resposta das correntes máximas de redução no disco para estes materiais ser 20,4% menor, quando comparada à resposta de corrente de redução máxima do Printex 6L, estes apresentam boa eficiência na redução de  $\text{O}_2$  para  $\text{H}_2\text{O}_2$ , atingindo uma corrente máxima de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no anel apenas 7,1% inferior ao Printex 6L no mesmo potencial.

É possível dizer que estes materiais apresentam boa eficiência na redução de  $\text{O}_2$  para  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pois como o fluxo do eletrólito passa pelo disco do RRDE, ocorrendo a redução do oxigênio, do sulfato presente no eletrólito, e do hidrogênio, estas reações paralelas que ocorrem no disco tendem a aumentar a resposta de corrente de redução. Porém, como o fluxo do eletrólito, com todas as espécies produzidas no disco, posteriormente passa sobre a superfície do anel através da rotação do eletrodo, a corrente de detecção no anel representa apenas a oxidação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , uma vez que o anel está polarizado anodicamente em +1,00 V vs Ag/AgCl, e neste potencial fixo ocorre apenas a oxidação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerado no disco.

Como observando na Figura 7, nota-se que cada material apresenta um perfil de corrente de disco e anel diferente se comparado ao carbono Printex 6L. Porém, o objetivo do trabalho é encontrar o material sintetizado que apresente não somente uma maior geração de peróxido de hidrogênio no anel, mas uma maior eficiência de corrente, ou seja, uma fração maior da corrente total de redução do disco deve ser aplicada na reação de geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### **6.1.2 Eficiência dos carbonos amorfos sintetizados na geração de $\text{H}_2\text{O}_2$**

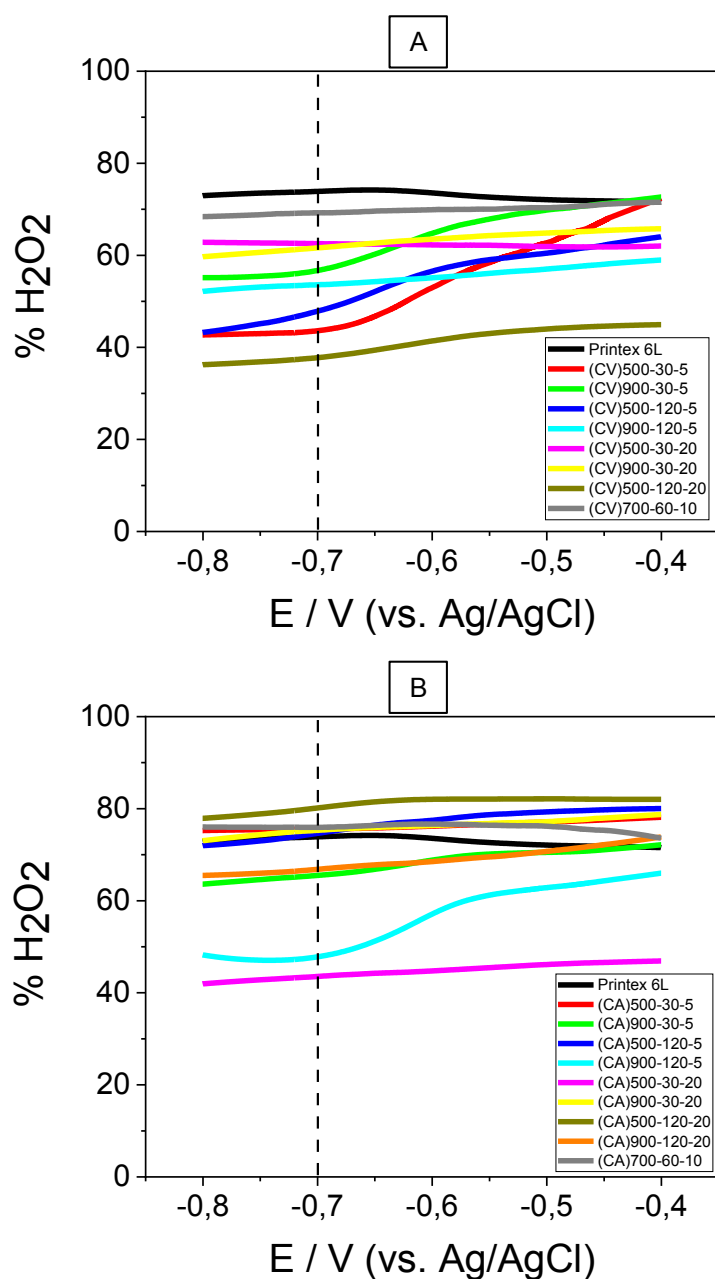
Para quantificação da eficiência de corrente na geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (% $\text{H}_2\text{O}_2$ ), foi utilizada a Equação 12, que compara a corrente do disco e a corrente do anel, considerando o número de coleção ( $N=0,37$ ) indicado pelo fabricante do eletrodo RRDE, que estabelece uma relação direta entre as áreas ativas do anel e o disco, representando quanto da corrente total de redução no disco é aplicada exclusivamente para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esta função considera que todas as correntes no anel são derivadas da oxidação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e quanto mais próximo do

valor de 100,0%, indica que a redução de oxigênio envolvendo transferência de 2 elétrons, foi a única reação ocorrida no disco.

A partir das respostas de corrente no disco e no anel obtidas pela técnica de voltametria de varredura linear na faixa de potencial de +0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl, foi utilizada a Equação 12 a fim de analisar a eficiência de corrente de cada material sintetizado na geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para comparação da eficiência de corrente para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre os materiais estudados, foi determinado o potencial de -0,70 V vs Ag/AgCl, em que é observada a corrente limite difusional atingida pelo carbono Printex 6L, referência para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Como o presente trabalho visa obter um carbono que esteja o mais próximo possível do perfil do Printex 6L, o material em estudo não necessita necessariamente apresentar maior eficiência de corrente que o Printex 6L na geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mas estar o mais próximo possível, para assim apresentar vantagem em seu uso. A Figura 8 apresenta os dados de variação da porcentagem de eficiência de corrente para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função do potencial aplicado, na faixa de -0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl para os carbonos sintetizados a partir da borra de cerveja (Figura 8-A) e bagaço de cana (Figura 8-B), utilizando a Equação 12 com os valores de corrente no disco e anel obtidos a partir da Figura 7.

Figura 8 - Eficiência de corrente na geração de  $H_2O_2$  obtida pelos carbonos sintetizados. A) Borra de cerveja. B) Bagaço de cana-de-açúcar. Faixa de potencial de -0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl.



Fonte: Próprio autor.

Como discutido anteriormente, os materiais obtidos a partir da borra de cerveja calcinados a  $900^\circ C$  tendem a deslocar o início da RRO para potenciais mais positivos em relação ao Printex 6L e aos outros carbonos sintetizados em temperaturas mais baixas. Porém, de acordo com a Figura 8-A é possível observar que estes materiais calcinados a  $900^\circ C$  não apresentam eficiência de corrente elevada comparando à eficiência do Printex 6L no mesmo potencial. Por outro lado,

a RRO na maioria dos materiais sintetizados a partir do bagaço de cana (Figura 8-B), assim como para o Printex 6L, começa em  $-0,10$  V vs Ag/AgCl em direção a potenciais mais negativos, com exceção dos materiais (CA)700-60-10, (CA)900-120-5 e (CA)500-30-20, que tendem a iniciar a RRO em potenciais mais positivos. A Tabela 4 apresenta os valores de eficiência de corrente no potencial fixo de  $-0,70$  V vs Ag/AgCl dos materiais sintetizados a partir da borra de cerveja (CV) e bagaço de cana-de-açúcar (CA).

Tabela 4 - Eficiência de corrente na geração de  $H_2O_2$  obtida pelos carbonos sintetizados. (CV) Borra de cerveja. (CA) Bagaço de cana-de-açúcar. Potencial  $-0,70$  V vs Ag/AgCl.

<b>Material</b>	<b>(CV) % <math>H_2O_2</math></b>	<b>(CA) % <math>H_2O_2</math></b>
Printex 6L	73,5	73,5
500-30-5	45,9	76,0
900-30-5	57,0	64,5
500-120-5	47,4	74,6
900-120-5	52,7	47,7
500-30-20	62,0	43,8
900-30-20	61,3	74,8
500-120-20	37,8	80,3
900-120-20	-	66,6
700-60-10	69,7	75,9

Fonte: Próprio autor.

Segundo a Tabela 4, no potencial de  $-0,70$  V vs Ag/AgCl os materiais sintetizados a partir da borra de cerveja (CV)900-30-5 (57,0% de  $H_2O_2$ ), (CV)900-120-5 (52,7% de  $H_2O_2$ ) e (CV)900-30-20 (61,3% de  $H_2O_2$ ), apesar de possuírem os melhores resultados quando comparado a maioria dos materiais calcinados a  $500^\circ\text{C}$ , possuem eficiência de corrente bem inferior ao Printex 6L (73,5% de  $H_2O_2$ ). Além disso, apesar da maioria dos materiais calcinados a  $500^\circ\text{C}$  apresentarem os piores resultados de eficiência de corrente, pode ser observado na Tabela 4 que o material (CV)500-30-20 (63,0% de  $H_2O_2$ ) foi o único sintetizado nessa temperatura que apresentou eficiência superior aos carbonos sintetizados a  $900^\circ\text{C}$ , estando apenas abaixo do material (CV)700-60-10 com 69,7% de  $H_2O_2$  de eficiência.

De acordo com a voltametria de varredura linear demonstrada na Figura 7-A, os materiais calcinados a  $500^\circ\text{C}$  possuem um aumento significativo nas reações de redução no disco no potencial de  $-0,60$  V vs Ag/AgCl e este perfil de corrente

não é observado no eletrodo anel, indicando que estes aumentos nas reações de redução apresentadas no disco não estão relacionados majoritariamente à geração de  $H_2O_2$ , como discutido anteriormente. Tal fato está de acordo com o decréscimo na eficiência de corrente para os materiais (CV)500-30-5 e (CV)500-120-5 a partir do potencial -0,60 V vs Ag/AgCl, demonstrado na Figura 8-A.

O resultado de eficiência de corrente no potencial -0,70 V vs Ag/AgCl demonstrado na Tabela 4, está muito próximo para estes materiais, com 45,9% de  $H_2O_2$  e 47,4% de  $H_2O_2$  para os carbonos (CV)500-30-5 e (CV)500-120-5, respectivamente. Tal fato indica que mantendo a temperatura de calcinação e concentração de ácido, mas aumentando o tempo de permanência na calcinação de 30 para 120 minutos, o resultado na eficiência para material sintetizado a partir da borra de cerveja, não tem aumento significativo para geração de  $H_2O_2$ . Porém, como demonstrado pelo resultado do carbono (CV)500-30-20 na Tabela 4, ao manter a temperatura e tempo de permanência, mas aumentar a concentração de  $H_3PO_4$  de 5 para 20% durante a ativação, ocorre um aumento de 45,9% de  $H_2O_2$  para 63,0% de  $H_2O_2$  na eficiência de corrente para geração de  $H_2O_2$ , o que representa um ganho de 37,3% apenas ao aumentar a concentração de  $H_3PO_4$ .

Tal aumento na eficiência de corrente para geração de  $H_2O_2$  com o aumento da concentração de  $H_3PO_4$  também é observado na Tabela 4 entre os materiais (CV)900-30-5 (57,0% de  $H_2O_2$ ) e (CV)900-30-20 (61,3% de  $H_2O_2$ ), representando um ganho de 7,5% apenas ao aumentar a concentração de  $H_3PO_4$ . Porém, ao comparar a resposta do material (CV)900-30-20, com o (CV)900-120-5 (52,7% de  $H_2O_2$ ), fica claro que ao reduzir o tempo de permanência de 120 para 30 minutos, e aumentar a concentração de  $H_3PO_4$  de 5 para 20%, ocorre um ganho de 16,2% na eficiência de corrente para geração de  $H_2O_2$ . Além disso, não foi possível obter a comparação com o material (CV)900-120-20 pois este foi todo vaporizado durante a calcinação, evidenciando que 120 minutos é um tempo muito elevado para a síntese do carbono a partir da borra de cerveja.

O material sintetizado a partir da borra de cerveja que obteve eficiência mais próxima ao Printex 6L (73,5% de  $H_2O_2$ ), foi o (CV)700-60-10, com 69,7% de  $H_2O_2$ , indicando que para a borra de cerveja as condições de síntese de temperatura e concentração mais elevadas, com tempo de permanência reduzido apresentam melhor resultado na eficiência de corrente para geração de peróxido de hidrogênio.

De acordo com o perfil de corrente no disco apresentado na Figura 7-A, a maioria dos materiais sintetizados a partir da borra de cerveja apresenta boa resposta eletroquímica de redução, incluindo a RRO, a redução do sulfato presente no eletrólito e do hidrogênio, mas a resposta eletroquímica de detecção do  $H_2O_2$  no eletrodo anel evidencia que a RRO via  $2 e^-$  não é o mecanismo majoritário nas reações de redução no disco, fato confirmado pela eficiência de corrente apresentada na Figura 8-A. Portanto, a borra de cerveja não apresentou resultado satisfatório, com eficiência de corrente para geração de  $H_2O_2$  no potencial de  $-0,70$  V vs Ag/AgCl bem inferior ao desempenho do Printex 6L. O bagaço de cana, por outro lado, apresentou melhores resultados de eficiência de corrente na geração de  $H_2O_2$  comparado ao desempenho do Printex 6L, como observado na Figura 8-B.

Para os materiais sintetizados a partir do bagaço de cana (CA)900-120-5 e (CA)500-30-20, que iniciam a RRO em potenciais mais positivos como observado na Figura 8-B, pode ser notado de acordo com a Tabela 4, que apresentaram o pior desempenho de eficiência de corrente no potencial  $-0,70$  V vs Ag/AgCl, com 47,7% de  $H_2O_2$  e 43,8% de  $H_2O_2$ , respectivamente. Como apresentado anteriormente na Figura 7-B, a resposta de corrente de redução no disco obtida pelo material (CA)900-120-5 é cerca de 8,9% superior à resposta do Printex 6L, e de detecção de  $H_2O_2$  no anel é inferior ao Printex 6L cerca de 41,1% no mesmo potencial, possivelmente evidenciando que as reações de redução para este material não são direcionadas majoritariamente para geração de  $H_2O_2$ .

Além disso, como demonstrado, o carbono (CA)500-30-20 apresenta o maior valor de corrente de redução no disco no potencial  $-0,70$  V vs Ag/AgCl dentre todos os materiais sintetizados a partir do bagaço de cana, entretanto, a resposta de corrente de detecção de  $H_2O_2$  no anel neste potencial apresenta o menor valor dentre todos os materiais.

Como discutido anteriormente que o carbono (CA)500-30-5, sintetizado sobre as mesmas condições de pirólise do carbono (CA)500-30-20, mas com alteração de 20 para 5% de  $H_3PO_4$ , resultou na diminuição de 18,6% na corrente máxima de redução e aumento de 85,0% na corrente de detecção de  $H_2O_2$ , pode ser confirmado pela Tabela 4 que o material (CA)500-30-5 apresentou eficiência de corrente de 76,0% de  $H_2O_2$ , cerca de 73,5% superior à resposta de eficiência do carbono (CA)500-30-20 no potencial de  $-0,70$  V vs Ag/AgCl.

Além disso, o carbono (CA)500-30-5 apresenta eficiência de corrente de geração de  $H_2O_2$  3,5% superior à eficiência apresentada pelo Printex 6L no potencial de -0,70 V vs Ag/AgCl. Tal comportamento de eficiência era esperado, uma vez que, como discutido anteriormente, o material (CA)500-30-5 apresentou corrente máxima de redução no disco e detecção de  $H_2O_2$  no anel cerca de 2,6% e 9,0%, respectivamente, superior que às respostas de redução e detecção de  $H_2O_2$  para o carbono Printex 6L no mesmo potencial.

Comparando o material (CA)500-30-20 (43,8% de  $H_2O_2$ ) com o carbono (CA)500-120-20 (80,3% de  $H_2O_2$ ) no potencial -0,70 V vs Ag/AgCl, sintetizado na mesma temperatura e concentração de  $H_3PO_4$ , porém com aumento de permanência de 30 para 120 minutos, pode ser observado que houve um aumento de 83,3% na eficiência de corrente de geração de  $H_2O_2$ .

Ao observar a resposta de eficiência de corrente no potencial -0,70 V vs Ag/AgCl dos materiais (CA)500-120-20 (80,3% de  $H_2O_2$ ) e (CA)900-120-20 (66,6% de  $H_2O_2$ ), pode ser deduzido que o aumento de temperatura de 500°C para 900°C, mantendo o tempo de permanência e a concentração de  $H_3PO_4$ , apresentou uma queda de 17,1% na eficiência de corrente para geração de  $H_2O_2$ . Por outro lado, mantendo temperatura de pirólise em 900°C e o tempo de permanência de 120 minutos, porém reduzindo a concentração de  $H_3PO_4$  de 20% para 5%, de acordo com a eficiência de corrente dos materiais (CA)900-120-20 (66,6% de  $H_2O_2$ ) e (CA)900-120-5 (47,7% de  $H_2O_2$ ), pode ser observada uma queda de 28,4% na geração de  $H_2O_2$ .

Além disso, seguindo a discussão apresentada anteriormente nos dados de voltametria de varredura linear na Figura 7-B sobre a permanência da temperatura de calcinação em 900°C e da concentração de  $H_3PO_4$  em 5%, com aumento do tempo de permanência de 30 para 120 minutos resultar em queda de 36,6% na resposta de corrente de detecção de  $H_2O_2$  no anel, tal hipótese pode ser possivelmente confirmada pela redução de 26,0% na eficiência de corrente entre os materiais (CA)900-120-5 (47,7% de  $H_2O_2$ ) e (CA)900-30-5 (64,5% de  $H_2O_2$ ). Este resultado indica que tal queda pode ser devida ao aumento no tempo de permanência da calcinação em 900°C.

Cabe ainda a observação na Figura 8-B, que o material (CA)900-120-5 é o único carbono sintetizado a partir do bagaço de cana que apresenta mudança significativa na eficiência de corrente ao se deslocar o potencial em direção a



potenciais mais negativos. Como discutido anteriormente, este material possui um aumento abrupto na resposta de corrente de redução no disco a partir do potencial  $-0,50$  V vs Ag/AgCl, e este perfil de corrente não é acompanhado na detecção de  $H_2O_2$  no anel, o que é confirmado pela queda na eficiência de corrente na Figura 8-B a partir do potencial  $-0,50$  V vs Ag/AgCl.

Também vale destacar que segundo a discussão apresentada anteriormente na Figura 7-B, sobre a calcinação em  $900^\circ\text{C}$  30 minutos com aumento de 5 para 20% de  $H_3PO_4$  gerar aumento na resposta de detecção de  $H_2O_2$  no anel, pode ser comprovado o aumento de 15,9% na eficiência de corrente entre os materiais (CA)900-30-5 (64,5% de  $H_2O_2$ ) e (CA)900-30-20 (74,8% de  $H_2O_2$ ) de acordo com a Tabela 4. Este resultado leva à hipótese de que ao aumentar a concentração de  $H_3PO_4$  para materiais sob a mesma temperatura de  $900^\circ\text{C}$  e tempo de calcinação, também ocorre aumento na geração de  $H_2O_2$ .

Cabe a observação de que para a síntese realizada em  $900^\circ\text{C}$ , fixando o tempo de permanência, o aumento na concentração de  $H_3PO_4$  tende a aumentar a eficiência de corrente de geração de  $H_2O_2$ . Para a condição de calcinação de  $500^\circ\text{C}$  120 minutos em específico, ao reduzir de 20 para 5% a concentração de  $H_3PO_4$  entre os materiais (CA)500-120-20 (80,3% de  $H_2O_2$ ) e (CA)500-120-5 (74,6% de  $H_2O_2$ ), pode ser observado que a redução da concentração de  $H_3PO_4$  nessa condição de calcinação traz uma redução de 7,1% na eficiência de corrente para geração de  $H_2O_2$ .

De modo geral, de acordo com os dados apresentados na Figura 8 o carbono sintetizado a partir do bagaço de cana apresentou bom desempenho na eficiência de corrente para geração de peróxido de hidrogênio comparado ao Printex 6L, o que não ocorreu com o carbono sintetizado a partir da borra de cerveja.

Para a borra de cerveja os materiais sintetizados nas condições de temperatura e concentração de  $H_3PO_4$  mais elevadas, com tempo de permanência reduzido apresentam melhor resultado na eficiência de corrente para geração de peróxido de hidrogênio. Materiais sintetizados acima de  $700^\circ\text{C}$  tendem a desempenhar os melhores resultados de eficiência de corrente, além de que materiais calcinados a  $900^\circ\text{C}$  tendem deslocar o início da RRO para potenciais mais positivos. Para o bagaço de cana, por outro lado, temperaturas de síntese inferiores com elevado tempo de calcinação tendem a desempenhar resultados melhores na eficiência de geração de  $H_2O_2$ .

De acordo com o perfil de corrente apresentado na Figura 7-A, a maioria dos materiais sintetizados pela borra de cerveja apresenta boa resposta eletroquímica de redução, mas a baixa resposta eletroquímica de detecção do  $\text{H}_2\text{O}_2$  no eletrodo anel indica que a RRO via  $2 e^-$  não é o mecanismo majoritário nas reações de redução no disco, fato confirmado pela baixa eficiência de corrente demonstrada na Figura 8-A. Entretanto, para os carbonos sintetizados a partir do bagaço de cana, foi observado na Figura 7-B boas respostas eletroquímicas de detecção do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com boas eficiências de corrente, como demonstrado na Figura 8-B.

Diante desta diferença, o bagaço de cana foi escolhido como resíduo para continuidade nos experimentos e a borra de cerveja foi descartada por não ter apresentado resultado satisfatório, com eficiência inferior ao desempenho do Printex 6L. Além disso, foi traçado o delineamento rotacional no planejamento experimental para o bagaço de cana, de forma a abranger uma maior superfície de resposta para a temperatura ( $450 - 950^\circ\text{C}$ ), tempo (0 -180 min) e concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0 - 30%), a fim de obter um modelo estatístico mais próximo da realidade e direcionar para a região de melhor eficiência de corrente para geração de peróxido de hidrogênio.

### **6.1.3 Delineamento rotacional para o bagaço de cana**

As sínteses dos novos materiais para o delineamento rotacional seguiram os mesmos procedimentos experimentais descritos anteriormente no planejamento fatorial  $2^3$ , apresentado na Tabela 3. Porém, os parâmetros foram alterados de acordo com os níveis codificados +1,25 -1,25 para temperatura ( $950 - 450^\circ\text{C}$ ); +4 - 2 para tempo (180 - 0 min) e concentração (30 - 0%). Além disso, foram feitas mais quatro replicatas para o ponto central 700-60-10. A Tabela 5 contém todos os parâmetros estudados para o planejamento fatorial  $2^3$  com delineamento rotacional, conforme a Tabela 2 apresentada na sessão 5.2.2.

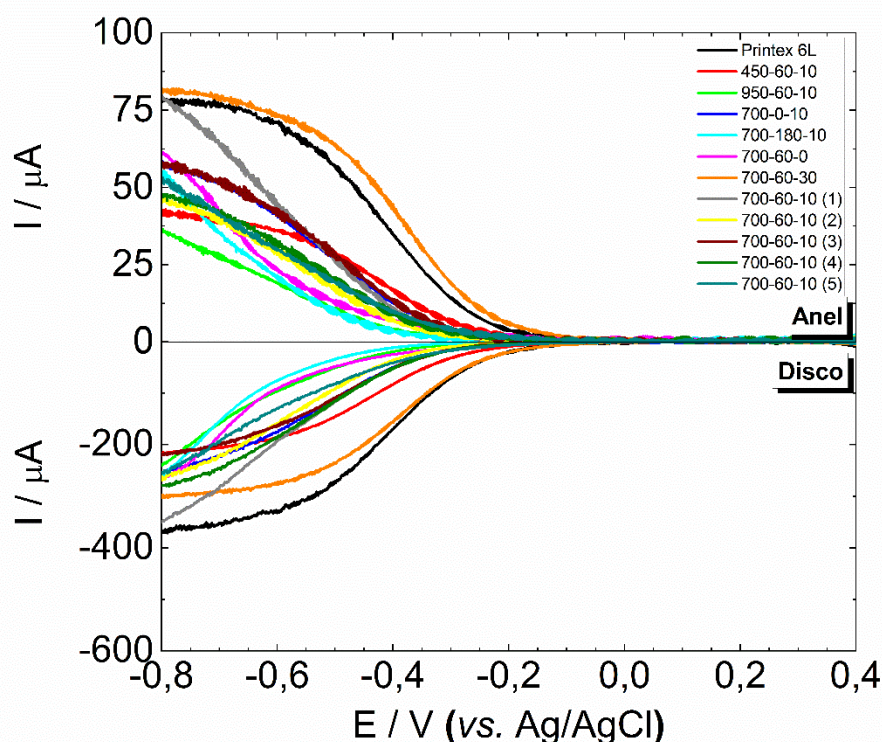
Tabela 5 - Planejamento fatorial  $2^3$  com delineamento rotacional para síntese do carbono a partir do resíduo de bagaço de cana.

Ensaio	T (°C)	T_1 (min)	C H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%)	T	T_1	C
1	500	30	5,0	-1	-1	-1
2	900	30	5,0	1	-1	-1
3	500	120	5,0	-1	2	-1
4	900	120	5,0	1	2	-1
5	500	30	20,0	-1	-1	2
6	900	30	20,0	1	-1	2
7	500	120	20,0	-1	2	2
8	900	120	20,0	1	2	2
9	450	60	10,0	-1.25	0	0
10	950	60	10,0	1.25	0	0
11	700	0	10,0	0	-2	0
12	700	180	10,0	0	4	0
13	700	60	0	0	0	-2
14	700	60	30	0	0	4
15	700	60	10,0	0	0	0
16	700	60	10,0	0	0	0
17	700	60	10,0	0	0	0
18	700	60	10,0	0	0	0
19	700	60	10,0	0	0	0

Fonte: Próprio autor.

Todos os resultados de voltametria de varredura linear demonstrados na Figura 9 apresentam as correntes resultantes da subtração dos valores de corrente obtidos com eletrólito saturado de O<sub>2</sub>(g), pelos valores de corrente com eletrólito saturado de N<sub>2</sub>(g).

Figura 9 - Voltametria de varredura linear do carbono sintetizado a partir do resíduo de bagaço de cana com delineamento rotacional. Intervalos de +0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 5 mVs<sup>-1</sup> e controle hidrodinâmico a 900 rpm, com eletrólito K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol/L.



Fonte: Próprio autor.

Pode ser observado na Figura 9 que apenas o material 700-60-30 inicia a RRO no mesmo potencial que o Printex 6L, em -0,10 V vs Ag/AgCl, enquanto que o restante dos materiais tende a iniciar a RRO no potencial -0,20 V vs Ag/AgCl. Também cabe mencionar que o material 700-60-30 apresenta patamar de corrente limite difusional em -0,70 V vs Ag/AgCl assim como o Printex 6L, além de apresentar o maior valor de corrente máxima no anel de 80  $\mu\text{A}$  no potencial -0,80 V vs Ag/AgCl, cerca de 4,0% superior à corrente máxima de detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do Printex 6L no mesmo potencial. Quando comparado à corrente máxima de redução no disco no potencial -0,80 V vs Ag/AgCl, o material 700-60-30 apresentou o valor de -300  $\mu\text{A}$ , cerca de 19,0% inferior à corrente máxima de redução apresentada pelo Printex 6L, o que demonstra que possivelmente que este material possui melhor eficiência de corrente de detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do que o Printex 6L.

Outro material que apresentou elevada corrente máxima de detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no anel foi a primeira replicata do ponto médio 700-60-10, como já apresentado anteriormente na Figura 7-B. Ao realizar mais quatro replicatas deste

material, pode ser observado que todas apresentam em média o valor de corrente máxima no anel de  $56 \pm 13 \mu\text{A}$  no potencial  $-0,80 \text{ V vs Ag/AgCl}$ .

Ao comparar as respostas de corrente máxima de redução no disco em  $-0,80 \text{ V vs Ag/AgCl}$  das replicatas 700-60-10 com o material 700-60-30, pode ser observado que estes carbonos em 700-60-10 apresentam valores muito próximos, em torno de  $-270 \mu\text{A}$ , cerca de 9,9% inferior à resposta do carbono 700-60-30 no mesmo potencial. Por outro lado, se for observada a resposta de corrente máxima no anel no mesmo potencial, nota-se que o carbono 700-60-30 possui resposta de corrente cerca de 44,4% superior à resposta média de corrente máxima no anel das replicatas 700-60-10, o que indica que aumentando a concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de 10% para 30% nesta condição de pirólise, tende a favorecer a resposta de corrente de redução majoritariamente para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  neste potencial.

Tal argumento pode ser fortalecido ao comparar a resposta de corrente máxima de redução do material 700-60-0 no potencial  $-0,80 \text{ V vs Ag/AgCl}$  ( $-262 \mu\text{A}$ ), cerca de 12,7% inferior à resposta de corrente máxima de redução do carbono 700-60-30 no mesmo potencial, com a resposta de corrente máxima de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no anel, de  $61 \mu\text{A}$  para o carbono 700-60-0, cerca de 24,3% inferior à resposta máxima no anel para o material 700-60-30 no mesmo potencial. Este resultado fortalece o argumento que o aumento da concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nesta condição de temperatura e tempo de pirólise, tende a favorecer a resposta de corrente de redução majoritariamente para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

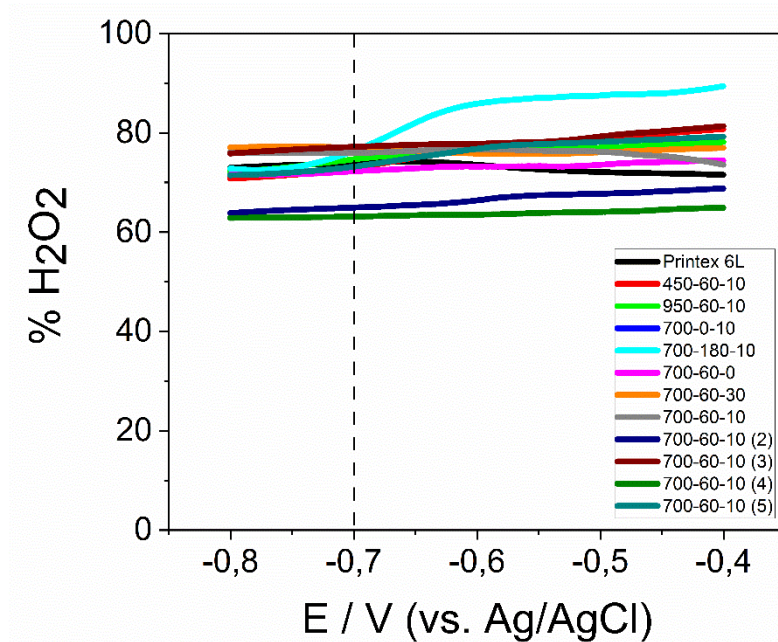
Também cabe destacar que o material 700-60-0 apresentou aumento significativo na corrente de redução no disco a partir do potencial  $-0,60 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , e este perfil de corrente foi acompanhado na corrente de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no anel. Este perfil de corrente no disco e anel também foi observado para o material 700-180-10. Este obteve corrente máxima de redução no disco, no potencial  $-0,80 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , muito próxima do material 700-60-0, em  $-261 \mu\text{A}$ , porém obteve corrente máxima de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no mesmo potencial, cerca de 12,6% inferior ao material 700-60-0. Tal resultado indica que estes materiais mudam o perfil de corrente significativamente ao deslocar o potencial para valores mais negativos, além de que para a temperatura de  $700^\circ\text{C}$  não apenas o aumento da concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tende a favorecer a resposta de corrente para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mas também o tempo reduzido de permanência na calcinação.

O argumento sobre o tempo reduzido de permanência na temperatura de 700°C tender a favorecer a resposta de corrente para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pode ser fortalecido ao comparar as respostas de corrente entre os materiais 700-180-10 e 700-0-10. Ambos obtiveram a mesma resposta de corrente máxima de redução no disco de -261 µA, no potencial -0,80 V vs Ag/AgCl, porém a resposta de corrente máxima de detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no anel foi cerca de 5,4% superior para o material 700-0-10, indicando que o tempo reduzido de calcinação na temperatura de 700°C tende a favorecer a resposta de corrente para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Ao comparar a mesma condição de tempo de calcinação e concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nas condições de contorno de estudo da temperatura, entre 450°C e 950°C, pode ser observado que os materiais 450-60-10 e 950-60-10 obtiveram resposta de corrente máxima de redução no disco de -215 µA e -241 µA, respectivamente. Este resultado indica que o material 950-60-10 obteve uma resposta de corrente máxima de redução cerca de 12,0% superior à resposta do carbono 450-60-10 no mesmo potencial de -0,80 V vs Ag/AgCl. Porém, ao comparar as respostas de corrente máxima de detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> neste mesmo potencial, o material 950-60-10 obteve uma resposta similar à resposta obtida pelo carbono 450-60-10, de 42 µA.

Todavia, apenas com os perfis de corrente apresentados pela técnica de voltametria de varredura linear na Figura 9, não é possível tirar conclusões diretas entre a eficiência de corrente na geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para os materiais e as condições de síntese. Portanto, foi utilizada a Equação 12, descrita anteriormente, para cálculo e comparação de eficiência de corrente na faixa de potencial -0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl entre os materiais sintetizados no delineamento rotacional, e o resultado está apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Eficiência de corrente na geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  obtida pelo carbono sintetizado a partir do bagaço de cana com delineamento rotacional. Faixa de potencial de -0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl.



Fonte: Próprio autor.

Como discutido anteriormente na Figura 9, o material 700-60-30 apresenta o maior valor de corrente máxima no anel, cerca de 4,0% superior à corrente máxima de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  do Printex 6L no mesmo potencial, e comparando a corrente máxima de redução no disco, apresenta valor cerca de 19,0% inferior à corrente máxima de redução apresentada pelo Printex 6L, o que poderia ser entendido que este material possui melhor eficiência de corrente de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  do que o Printex 6L.

Para fins de comparação de eficiência com o carbono Printex 6L que possui corrente limite difusional no potencial de -0,70 V vs Ag/AgCl, está apresentado na Tabela 6 o valor de eficiência de corrente de cada material neste potencial, em que é possível ver que este material 700-60-30 (76,9% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) realmente possui a maior eficiência de corrente dentre todos os materiais sintetizados no delineamento rotacional no potencial -0,70 V vs Ag/AgCl, cerca de 4,6% superior à eficiência de corrente apresentada pelo carbono Printex 6L no mesmo potencial.

Tabela 6 - Eficiência de corrente na geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obtida pelos carbonos sintetizados a partir do bagaço de cana com delineamento rotacional no potencial -0,70 V vs Ag/AgCl.

<b>Material</b>	<b>% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>
Printex 6L	73,5
450-60-10	73,6
950-60-10	74,2
700-0-10	77,0
700-180-10	76,7
700-60-0	72,5
700-60-30	76,9
700-60-10 (1)	75,9
700-60-10 (2)	65,9
700-60-10 (3)	77,3
700-60-10 (4)	63,0
700-60-10 (5)	72,3

Fonte: Próprio autor.

Além disso, como discutido anteriormente, o material 700-60-30 apresenta patamar de corrente limite difusional em -0,70 V vs Ag/AgCl, o que pode ser observado na Figura 10 que seu perfil de eficiência de corrente não tem alterações significativas ao deslocar o potencial em direção a valores mais negativos. Outro material que também apresentou estabilidade ao deslocar o potencial em direção a valores mais negativos, segundo a Figura 10, e elevado valor de eficiência de corrente de acordo com a Tabela 6, é a terceira replicata do ponto médio 700-60-10 (3), apresentando eficiência de 77,3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cerca de 5,2% superior à eficiência apresentada pelo Printex 6L no mesmo potencial.

Porém, dentre todas as replicatas do ponto médio, o carbono 700-60-10 (3) apresentou a maior eficiência de corrente, e o carbono 700-60-10 (4) apresentou a menor, com 63,0% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo que o valor médio de eficiência com desvio amostral obtido dentre todas as cinco replicatas do ponto médio é de 70,9±6,2% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Como discutido anteriormente na Figura 9, ao comparar as respostas de corrente máxima de redução no disco em -0,80 V vs Ag/AgCl das replicatas 700-60-10, pode ser observado que estes carbonos apresentam valores muito próximos, em torno de -270 µA, portanto as variações na corrente de detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no anel podem estar vinculadas às variações na célula eletroquímica, como a difusão do O<sub>2</sub> do eletrólito até a superfície do eletrodo, e/ou variações experimentais no processo de síntese.



Ao observar a Figura 10, é evidente que a eficiência de corrente para os materiais calcinados a 700°C 60 minutos, não tem alterações significativas ao deslocar o potencial em direção a valores mais negativos, e ao comparar a resposta de eficiência do carbono 700-60-30 com a média de eficiência das replicatas 700-60-10, pode ser observado que ao aumentar a concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de 10% para 30%, ocorre um aumento de 8,5% na eficiência de corrente para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Ao comparar a resposta de eficiência entre os carbonos 700-60-30 e 700-60-0, pode ser observado que ao aumentar a concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de 0 para 30%, também ocorre um aumento de 6,1% na eficiência de corrente, o que fortalece o argumento que para a condição de calcinação de 700°C, aumentar a concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para 30% tende a apresentar melhores resultados na geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Além disso, de acordo com a discussão sobre os resultados de voltametria de varredura linear na Figura 9, os materiais 700-60-0 e 700-180-10 apresentaram aumento significativo na corrente de redução no disco a partir do potencial -0,60 V vs Ag/AgCl, e este perfil de corrente foi acompanhado na corrente de detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no anel. Ao observar a Figura 10, pode ser notado que estes foram os materiais que mais tiveram alteração na eficiência de corrente ao deslocar o potencial a partir de -0,60 V vs Ag/AgCl em direção a potenciais mais negativos, estabilizando-se a partir do potencial -0,70 V vs Ag/AgCl.

Comparando a resposta de corrente entre os carbonos 700-180-10 e 700-0-10, em que ambos obtiveram a mesma resposta de corrente máxima de redução no disco no potencial -0,80 V vs Ag/AgCl, a resposta de corrente máxima de detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no anel foi cerca de 5,4% superior para o material 700-0-10. Ao comparar a eficiência de corrente destes materiais na Tabela 6, a eficiência do material 700-180-10 foi apenas 0,5% inferior à eficiência do material 700-0-10, o que indica que reduzir o tempo de permanência na calcinação a 700°C tende a favorecer a geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mas este efeito isolado não tende a ser tão significativo quanto o aumento da concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Ao comparar os materiais sintetizados a 450°C e 950°C, com mesma condição de tempo de calcinação e concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pôde ser observado na Figura 9 que o material 950-60-10 obteve uma resposta de corrente máxima de redução cerca de 12,0% superior à resposta do carbono 450-60-10. Ao comparar

as eficiências de corrente para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre os dois materiais na Tabela 6, o carbono 450-60-10 obteve eficiência apenas 0,8% inferior ao carbono 950-60-10 no potencial -0,70 V vs Ag/AgCl. Além disso, pode ser observado na Figura 10 que a eficiência de corrente do carbono 950-60-10 tende a diminuir ao deslocar o potencial em direção a valores mais negativos.

De acordo com o delineamento rotacional, o carbono 950-60-10 obteve resultado de eficiência muito similar ao carbono 450-60-10, o que confirma o argumento de que baixas temperaturas tendem a ser melhores para obter um material com boa eficiência para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Porém a partir de tais resultados ainda não é possível definir qual é a melhor condição de síntese entre os parâmetros de temperatura, tempo e concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Portanto, a fim de obter um modelo estatístico que determine a melhor condição dos parâmetros de síntese, foi utilizada a Tabela 5 no programa *Scilab*, com os respectivos níveis codificados dos efeitos temperatura (T), tempo (T<sub>1</sub>) e concentração (C), e foi obtida a análise de variância (ANOVA) do modelo, descrita na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise de variância (ANOVA) do modelo fatorial 2<sup>3</sup> com delineamento rotacional.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	6	1108.00	184.667	3.47	0,68
T	1	24.06	24.063	0.45	
T <sub>1</sub>	1	2.64	2.638	0.05	
C	1	3.32	3.322	0.06	
T*T <sub>1</sub>	1	494.90	494.902	9.31	
T*C	1	370.22	370.223	6.96	
T <sub>1</sub> *C	1	225.58	225.581	4.24	
<b>Erro</b>	12	638.19	53.182		
Falta de ajuste	8	482.33	60.291	1.55	
Erro puro	4	155.86	38.965	*	
<b>Total</b>	18	1746.19			

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 7 que contém a análise da variância do modelo, é utilizada para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste do modelo proposto, de forma a determinar o desvio da previsão feita pelo modelo em relação à média global, e a diferença entre o valor observado com o valor previsto. Se estes desvios dos valores previstos pelo modelo são semelhantes aos desvios dos valores

observados, o modelo é representativo para descrever as observações experimentais.

Esta comparação de desvios em termos quantitativos é expressa através das somas quadráticas (SQ). Este termo representa a parte da variação total das observações em torno da média, de acordo com a equação de regressão do modelo descrita pela Equação 13, e o restante dos desvios se dá pelos resíduos (Erro) (BRUNS *et al.* 2001).

A cada soma quadrática está associada a um número de graus de liberdade (GL), que indica quantos valores independentes envolvendo o número de observações ( $n$ ) são necessários para determiná-la. Para a soma quadrática dos  $n$  desvios em relação à média, o número de graus de liberdade é  $(n - 1)$ . Dividindo as somas quadráticas (SQ) pelos seus respectivos números de graus de liberdade (GL), obtém-se as médias quadráticas (QM) (BRUNS *et al.* 2001).

Foram obtidos 19 valores independentes de observações, portanto o número de graus de liberdade total dos experimentos  $(n - 1)$  é 18. Como a equação de regressão proposta pelo modelo quadrático (Equação 13) envolve 7 efeitos, considerando os efeitos de primeira ordem: a constante ( $b_0$ ), T ( $b_1X_1$ ), T\_1 ( $b_2X_2$ ), C ( $b_3X_3$ ); e os efeitos de segunda ordem: T\*T\_1 ( $b_{12}X_1X_2$ ); T\*C ( $b_{13}X_1X_3$ ); e T\_1\*C ( $b_{23}X_2X_3$ ) o número de graus de liberdade da soma quadrática devida à Regressão tem de ser igual ao número de parâmetros  $n$  menos 1, portanto  $GL = 6$ . O número de graus de liberdade da soma quadrática residual (Erro) é dado pela diferença entre o número de observações, composto por 19 experimentos descritos na Tabela 5, e o número de parâmetros estimados pela Equação 13, que inclui os 7 efeitos, portanto  $GL = 12$ .

O Erro representa a parte da variação das respostas em torno da média que o modelo não consegue reproduzir. Este pode ser causado pelos erros aleatórios (Erro puro), e pela falta de ajuste do modelo (Falta de ajuste). Em cada nível de resposta o modelo deixará resíduos para cada resposta repetida, e somando os quadrados de todos eles em todas as repetições, se obtém a soma quadrática residual (BRUNS *et al.* 2001).

O erro puro é causado pelos erros aleatórios que não tem a ver com o ajuste do modelo, refletindo apenas a dispersão das respostas. A falta de ajuste, por outro lado, depende do modelo e será maior cada vez que as estimativas se desviarem das respostas observadas. Ao dividir as somas quadráticas pelos seus respectivos

números de graus de liberdade e obter as médias quadráticas, esses valores podem ser usados para comparar e avaliar a falta de ajuste do modelo (BRUNS *et al.* 2001).

O número de graus de liberdade da soma quadrática devida ao erro puro é determinado pela subtração do número total de repetições, pelo número dos níveis que foram repetidos. No caso, foram feitas 5 replicatas apenas do nível do ponto médio 700-60-10, portanto o GL para o erro puro é 4. Como o número de graus de liberdade da soma quadrática residual (Erro) é 12, subtraindo-se o número de graus de liberdade correspondentes ao erro puro, é obtido o número de graus de liberdade para a falta de ajuste, que é, portanto, 8.

Ao se propor um modelo, admite-se que cada observação é constituída de uma parte sistemática e de uma aleatória, uma vez que as respostas de experimentos repetidos sempre flutuarão, levando incerteza à determinação dos parâmetros e às previsões feitas a partir do modelo, mesmo que ele seja o modelo correto. Nesse caso, ao fazer um grande número de experimentos repetidos, deve-se observar uma distribuição das respostas, que representa a média das respostas observadas no ponto em questão (BRUNS *et al.* 2001).

Admitindo-se que a variância dos erros é constante ao longo de toda a faixa estudada, e que os erros seguem uma distribuição normal, pode-se atribuir intervalos de confiança de modo a fazer suposições sobre o comportamento dos erros e quantificar essa incerteza. Ao admitir que os erros se distribuem normalmente, pode-se usar a distribuição de *Student* para testar a significância do valor estimado (BRUNS *et al.* 2001). Ao escolher usar o intervalo de 5%, isto significa que há 95% de probabilidade de que o verdadeiro valor de resposta do modelo esteja correto com a realidade experimental.

A razão entre as médias quadráticas e média quadrática residual do erro segue uma distribuição determinada pelo termo F, observado na 5ª coluna da Tabela 7. A média quadrática residual, é uma estimativa da variância dos pontos em torno da Equação 13 do modelo. Essa estimativa pode ser interpretada como uma medida aproximada do erro médio quadrático associado à Equação 13 para prever a resposta de eficiência de corrente de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) correspondente a um dado valor dos efeitos.

Para testar a significância do modelo, o valor F da 5ª coluna da Tabela 7 de cada efeito e da falta de ajuste, devem ser comparados com o valor 3,47

determinado pelo intervalo de confiança de 5%. Se for verificado que  $F$  é maior que 3,47, então há evidência estatística que determina a existência de uma relação linear entre as variáveis dos efeitos e a resposta de eficiência de corrente na geração de  $H_2O_2$ .

Analisando a 5ª coluna da Tabela 7, pode ser concluído que os efeitos de temperatura, tempo e concentração de  $H_3PO_4$  de primeira ordem não são significativos, possuindo valores  $F$  abaixo de 3,47. Porém, é observado que o valor  $F$  da interação entre os efeitos é superior a 3,47, o que determina que todos os efeitos de segunda ordem são significativos, principalmente a interação entre a temperatura e o tempo de calcinação ( $T*T\_1 = 9,31$ ), seguido da interação entre a temperatura e concentração de  $H_3PO_4$  ( $T*C = 6,96$ ), e por fim, a interação entre o tempo de permanência na carbonização e concentração de ácido fosfórico ( $T\_1*C = 4,24$ ). Como todos os efeitos de segunda ordem são significativos, os efeitos de primeira ordem devem ser mantidos na equação de regressão por hereditariedade matemática (BRUNS *et al.* 2001).

Além disso, ao notar o valor  $F$  da Falta de ajuste, correspondente a 1,55 na Tabela 7, pode ser observado que é inferior a 3,47, o que determina que o modelo é significativo e existe uma relação linear entre as variáveis dos efeitos e a resposta de eficiência de corrente na geração de  $H_2O_2$  determinada pela equação de regressão. Também vale destacar que quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo, o que é quantificado pelo coeficiente de correlação ( $R^2$ ). O valor de  $R^2$  pode ser interpretado como um coeficiente de correlação entre as respostas observadas e os valores previstos pelo modelo ajustado (BRUNS *et al.* 2001). O valor de  $R^2$  na 6ª coluna da Tabela 7 significa que 68% da variação total em torno da média é explicada pela regressão e 32% é atribuído aos resíduos (Erro).

Para determinação da equação de regressão e possível otimização do modelo, foi feita pelo programa *Scilab* a interpretação dos valores de coeficiente referente a cada parâmetro do modelo com o respectivo erro, como demonstrado na Tabela 8. A partir destes valores foi proposta a equação de regressão, demonstrada na Equação 14, que estabelece a relação linear entre as variáveis dos parâmetros de temperatura ( $T$ ), tempo ( $T\_1$ ) e concentração ( $C$ ) de  $H_3PO_4$  com a resposta de eficiência de corrente para geração de  $H_2O_2$  (% $H_2O_2$ ).

Tabela 8 - Interpretação dos efeitos de primeira e segunda ordem do modelo fatorial 2<sup>3</sup> com delineamento rotacional.

Termo	Coefficiente	Erro
Constante	70.14	1.75
T	-1.58	2.35
T_1	-0.27	1.21
C	-0.30	1.21
T*T_1	-5.17	1.69
T*C	4.47	1.69
T_1*C	2.23	1.08

Fonte: Próprio autor.

$$\%H_2O_2 = 70,14 \pm 1,75 - 1,58T \pm 2,35 - 0,27T_1 \pm 1,21 - 0,30C \pm 1,21 - 5,17T*T_1 \pm 1,69 + 4,47T*C \pm 1,69 + 2,23T_1*C \pm 1,08 \quad (14)$$

A partir da Equação 14 de regressão do modelo proposto, é possível determinar as condições dos parâmetros de temperatura, tempo e concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> que indicam a melhor eficiência de corrente para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

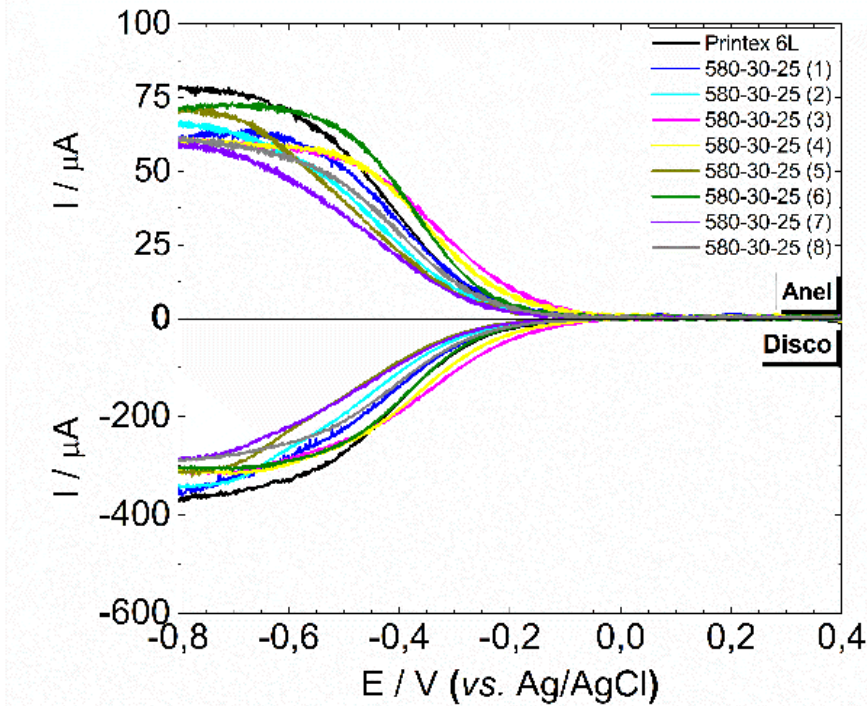
#### 6.1.4 Otimização do modelo

Com a otimização do modelo estatístico, aplicando a Equação 14 de regressão obtida através do programa *Scilab*, foi encontrada a região com melhor eficiência de corrente para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> situada nas condições de 580°C 30 minutos 25% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, que deve estatisticamente apresentar 77,7% de eficiência na geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com margem de erro entre 71,4% e 84,0%.

A partir deste ponto foram feitas 8 replicatas do melhor material 580-30-25 indicado pelo modelo, seguindo o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente. Para os experimentos eletroquímicos também foi utilizada para todas as replicatas a mesma condição experimental descrita anteriormente, com eletrólito K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 3) 0,05 mol/L, intervalos de voltametria de varredura linear de +0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl, com velocidade de varredura 5 mVs<sup>-1</sup> e controle hidrodinâmico a 900 rpm. Todos os resultados de voltametria de varredura linear demonstrados na Figura 11 apresentam as correntes resultantes da subtração dos

valores de corrente obtidos com eletrólito saturado de  $O_2(g)$ , pelos valores de corrente com eletrólito saturado de  $N_2(g)$ .

Figura 11 - Voltametria de varredura linear das replicatas do carbono 580-30-25 sintetizado a partir do resíduo de bagaço de cana. Intervalos de +0,40 V a -0,80 V vs Ag/AgCl, velocidade de varredura  $5 \text{ mVs}^{-1}$  e controle hidrodinâmico a 900 rpm, com eletrólito  $K_2SO_4$  0,05 mol/L.



Fonte: Próprio autor.

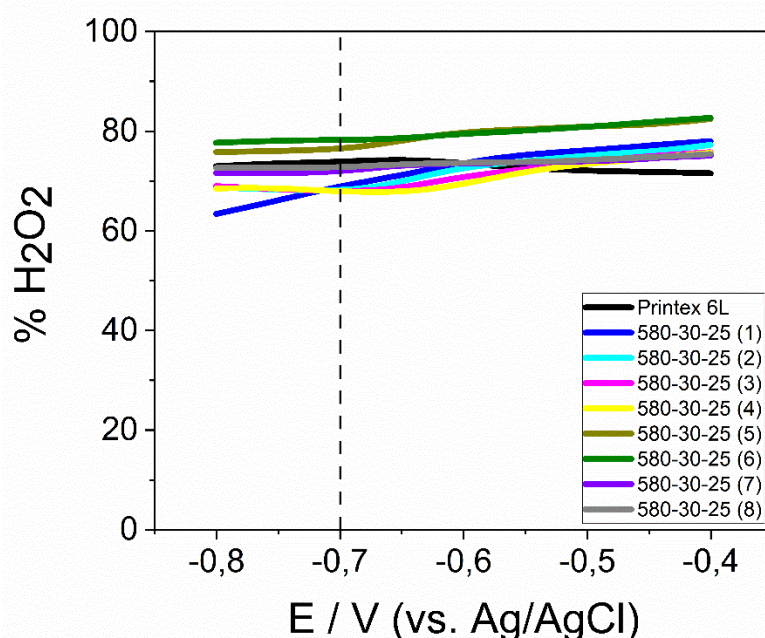
De acordo com a Figura 11 pode ser observado que todas as replicatas apresentaram perfil de corrente semelhante, iniciando a RRO em -0,10 V vs Ag/AgCl com patamar de corrente limite difusional em -0,70 V vs Ag/AgCl, juntamente com o carbono Printex 6L. Este fato demonstra que os parâmetros indicados pela otimização do modelo realmente apontam para um carbono com perfil de corrente semelhante ao Printex 6L, referência na literatura para geração de  $H_2O_2$  (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a; MORAES *et al.*, 2016).

Também pode ser observado que todas as replicatas apresentaram a corrente máxima de redução no disco em aproximadamente  $-350 \mu\text{A}$  no potencial -0,80 V vs Ag/AgCl, o que está bem próximo da corrente máxima de redução atingida pelo Printex 6L no mesmo potencial. Todavia, ao comparar a corrente máxima de detecção de  $H_2O_2$  no anel, pode ser observado que as replicatas atingiram valores entre 59 - 70  $\mu\text{A}$ , o que demonstra que apesar de todas indicarem resposta de

corrente de redução semelhante, algumas possuem maior tendência a gerar  $\text{H}_2\text{O}_2$  do que outras.

Como apenas pelo perfil de corrente não se pode ter uma análise completa da eficiência de cada material na geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi utilizada a Equação 12 descrita anteriormente para calcular a eficiência de corrente de cada replicata, e os resultados obtidos na faixa de potencial de  $-0,40\text{ V}$  a  $-0,80\text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  estão apresentados na Figura 12. Além disso, a fim de comparar a eficiência do material apontado pela otimização do modelo com o Printex 6L ao atingir o patamar de corrente limite difusional, a Tabela 9 apresenta o valor de eficiência obtido por cada replicata no potencial  $-0,70\text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Figura 12 - Eficiência de corrente na geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  obtida pelas replicatas do carbono 580-30-25 sintetizado a partir do bagaço de cana. Faixa de potencial de  $-0,40\text{ V}$  a  $-0,80\text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .



Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Figura 12 pode ser observado que todas as replicatas apresentaram perfil de eficiência de corrente parecido com o Printex 6L, variando entre 68,0% a 78,3% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no potencial  $-0,70\text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  de corrente limite difusional, além de possuir estabilidade na resposta de eficiência de corrente ao deslocar o potencial em direção a valores mais negativos, com alterações pouco significativas. A replicata que mais variou a resposta de eficiência ao deslocar o



potencial foi o material 580-30-25 (2), atingindo 68,1% de eficiência no potencial - 0,70 V vs Ag/AgCl.

Tabela 9 - Eficiência de corrente na geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obtida pelas replicatas do carbono 580-30-25 sintetizado a partir do bagaço de cana no potencial -0,70 V vs Ag/AgCl.

Material	% de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Printex 6L	73,5
580-30-25 (1)	71,4
580-30-25 (2)	68,1
580-30-25 (3)	68,0
580-30-25 (4)	68,5
580-30-25 (5)	76,6
580-30-25 (6)	78,3
580-30-25 (7)	71,0
580-30-25 (8)	73,3

Fonte: Próprio autor.

De acordo com o resultado obtido, pode-se dizer que o modelo é representativo, uma vez que a maioria das replicatas apresentou resultado dentro do erro experimental determinado entre 71,4% e 84,0%, com resultado médio  $71,9 \pm 3,9\%$  de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o que está muito próximo do Printex 6L, referência na literatura para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a; MORAES *et al.*, 2016), que apresenta 73,5% de eficiência de corrente.

Além disso, foi determinado pelo modelo estatístico que dentre todos os efeitos de segunda ordem, a interação entre a temperatura e o tempo de pirólise seguido da interação entre a temperatura e concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> são os mais significativos na resposta de eficiência de corrente para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dentro desta perspectiva, a fim de entender como as características morfológicas e estruturais dos carbonos sintetizados influenciam na resposta eletroquímica para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram realizadas técnicas de caracterização da morfologia, estrutura e grupos funcionais superficiais dos materiais sintetizados nas condições de contorno de temperatura, 450-60-10 e 950-60, assim como para os materiais nas condições de contorno de concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 700-60-0 e 700-60-30, além do carbono 580-30-25 apontado pelo modelo estatístico e o carbono Printex 6L.

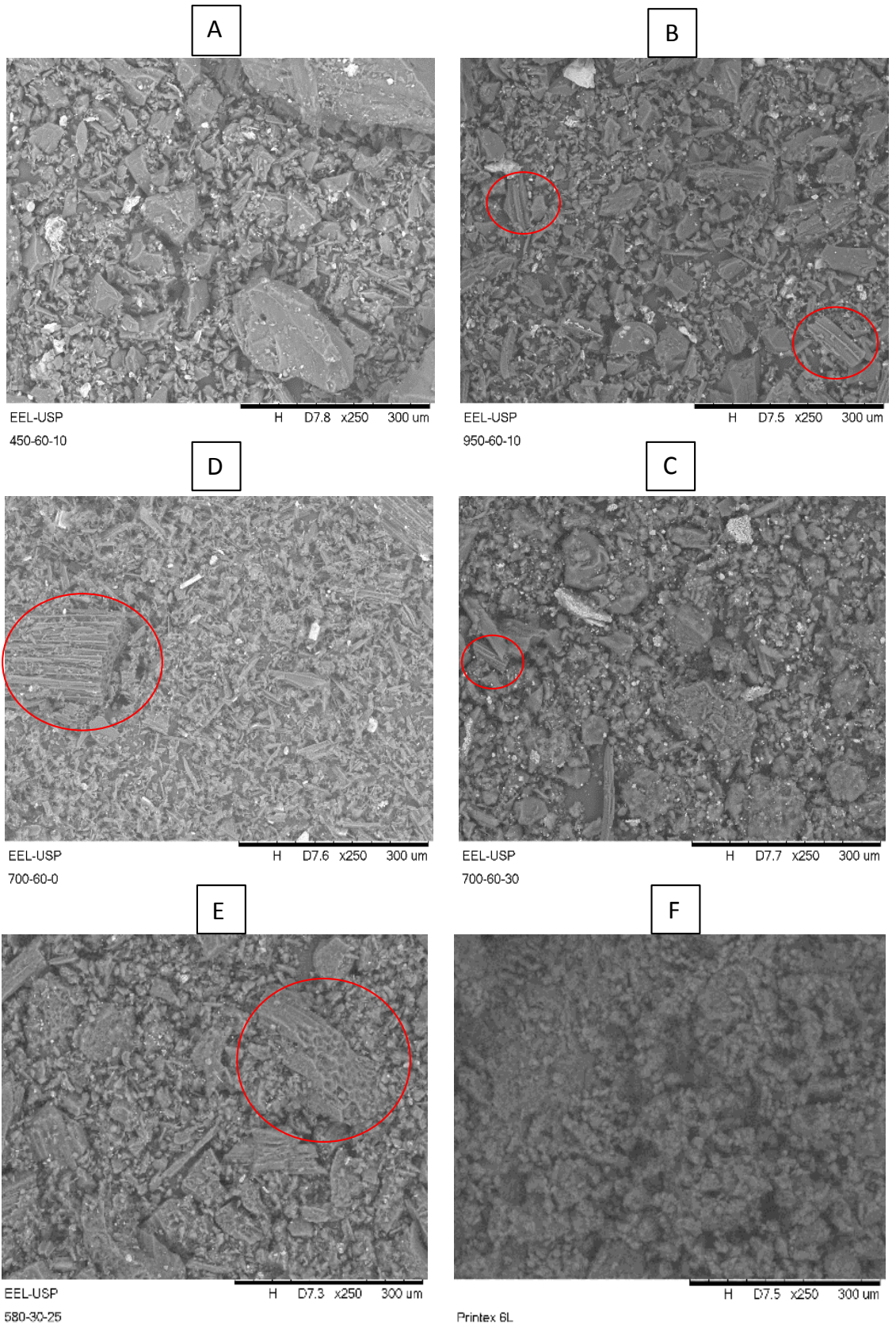
## 6.2 Caracterização morfológica e estrutural dos materiais sintetizados

A partir das técnicas de caracterização dos carbonos sintetizados são obtidas informações importantes para associar o comportamento eletroquímico e a atividade para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a morfologia das partículas; distribuição e tamanho de poros; estrutura cristalográfica; além da composição e interação dos elementos e tipos de grupos funcionais superficiais. Quanto às características já relatadas em estudos presentes na literatura sobre carbonos sintetizados a partir de resíduos lignocelulósicos ativados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pode-se citar o aprimoramento da capacidade de troca iônica (PUZIY *et al.*, 2008), o aumento da resistência à oxidação (ROSAS *et al.*, 2012), e melhoria da capacitância e estabilidade eletroquímica (DENISA *et al.*, 2009; HULICOVA-JURCAKOVA *et al.*, 2009). Porém, sua relação com o comportamento eletroquímico para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ainda não foi abordada em estudos presentes na literatura.

### 6.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

A fim de se avaliar a morfologia e identificar os elementos presentes na estrutura dos materiais, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), apresentada na Figura 13 para os materiais (A) 450-60-10, (B) 950-60-10, (C) 700-60-0, (D) 700-60-30, (E) 580-30-25 e (F) Printex 6L.

Figura 13 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (x250). (A) 450-60-10. (B) 950-60-10. (C) 700-60-0. (D) 700-60-30. (E) 580-30-25. (F) Printex 6L.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se na Figura 13 que todos os materiais sintetizados com  $H_3PO_4$  apresentam morfologia muito similar entre si, com partículas irregulares tanto em tamanho e formato. Ao comparar a morfologia dos materiais 450-60-10 (Figura 13-A) e 950-60-10 (Figura 13-B), é possível notar que o material calcinado a  $450^\circ C$  apresenta partículas maiores do que o material calcinado a  $950^\circ C$  com mesmo tempo de calcinação e concentração de  $H_3PO_4$ .

Ao comparar os materiais 700-60-0 (Figura 13-C) e 700-60-30 (Figura 13-D), pode ser observado que o material sintetizado sem adição de  $H_3PO_4$  possui partículas em formato de placas, enquanto o material 700-60-30 possui morfologia irregular similar aos outros carbonos ativados com  $H_3PO_4$ . Além disso, podem ser identificados na maioria dos materiais sintetizados a partir do bagaço de cana, destaques em vermelho identificando partículas com formatos de canais tubulares. Esta estrutura tubular, também identificada no trabalho de Rahmawati *et al.* (2021) pode estar relacionada a estrutura do bagaço de cana-de-açúcar.

Ao comparar o melhor material apontado pelo modelo, 580-30-25 (Figura 13-E), com o carbono Printex 6L, pode ser observado que o material 580-30-25 possui morfologia de partículas irregulares muito similar aos outros carbonos ativados com  $H_3PO_4$ , enquanto que o carbono Printex 6L (Figura 13-F) possui partículas com formatos regulares arredondados e uniformes, inclusive quanto ao tamanho. Para os materiais sintetizados a partir do bagaço de cana, além da morfologia de partículas com formato e tamanho irregulares, podem ser observadas partículas com coloração mais clara nas imagens de micrografia, o que pode estar relacionado a presença de outros elementos e/ou impurezas além do carbono.

Como o bagaço de cana é um material natural, a composição elementar dos materiais depende da variedade do precursor, tipo de solo e método de fertilização (ANTONIO *et al.*, 2014). De acordo com a quantificação elementar obtida pela técnica MEV-EDS, pode ser observado na Tabela 10 que todos os materiais sintetizados a partir do bagaço de cana apresentam composições atômicas similares em carbono, oxigênio e silício, com menor teor de fósforo para os materiais 700-60-0 e 950-60-10.

Tabela 10 - Composição MEV-EDS para os carbonos 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L.

Elemento/ % atômica	450-60-10	950-60-10	700-60-0	700-60-30	580-30-25	Printex 6L
<b>Carbono</b>	81,069	82,463	81,975	82,520	79,375	96,994
<b>Oxigênio</b>	16,938	15,458	16,865	14,824	17,813	2,822
<b>Silício</b>	0,235	0,816	0,909	0,481	0,163	-
<b>Fósforo</b>	1,534	0,873	0,129	2,099	2,649	-
<b>Enxofre</b>	-	-	-	-	-	0,184

Fonte: Próprio autor.

Os resultados apresentados na Tabela 10 estão em linha com o estudo de obtenção de carbono ativado por  $H_3PO_4$  a partir de precursores lignocelulósicos apresentado por Chatir *et al.* (2022) em que os carbonos ativados apresentaram composição de carbono entre 80,0 - 90,0%, teor de oxigênio entre 5,0 - 18,0%, e teores de fósforo entre 0,5 - 4,4%.

Pode ser observado na Tabela 10 apenas uma pequena fração de fósforo presente no material 950-60-10, uma vez que com o aumento da temperatura de pirólise, o conteúdo de fósforo aumenta até 800°C e diminui a temperaturas mais altas por decomposição e volatilização (PUZIY *et al.*, 2007b). O teor de fósforo, ainda que pequeno, presente no 700-60-0 pode ter ocorrido por possível contaminação cruzada, uma vez que este material foi sintetizado sem adição de  $H_3PO_4$ .

A elevada proporção de oxigênio nos materiais sintetizados a partir do bagaço de cana pode estar relacionada à oxidação com formação de grupos de superfície contendo oxigênio (PUZIY *et al.*, 2007b). Para os materiais 580-30-25, 700-60-30 e 450-60-10, a elevada quantidade de oxigênio pode ser um indicativo da ocorrência de grupos superficiais de fosfato nestes materiais, de acordo com descobertas anteriores sobre carbonos ativados com  $H_3PO_4$  derivados de outros precursores lignocelulósicos (LOPES *et al.*, 2017; CHATIR *et al.*, 2022).

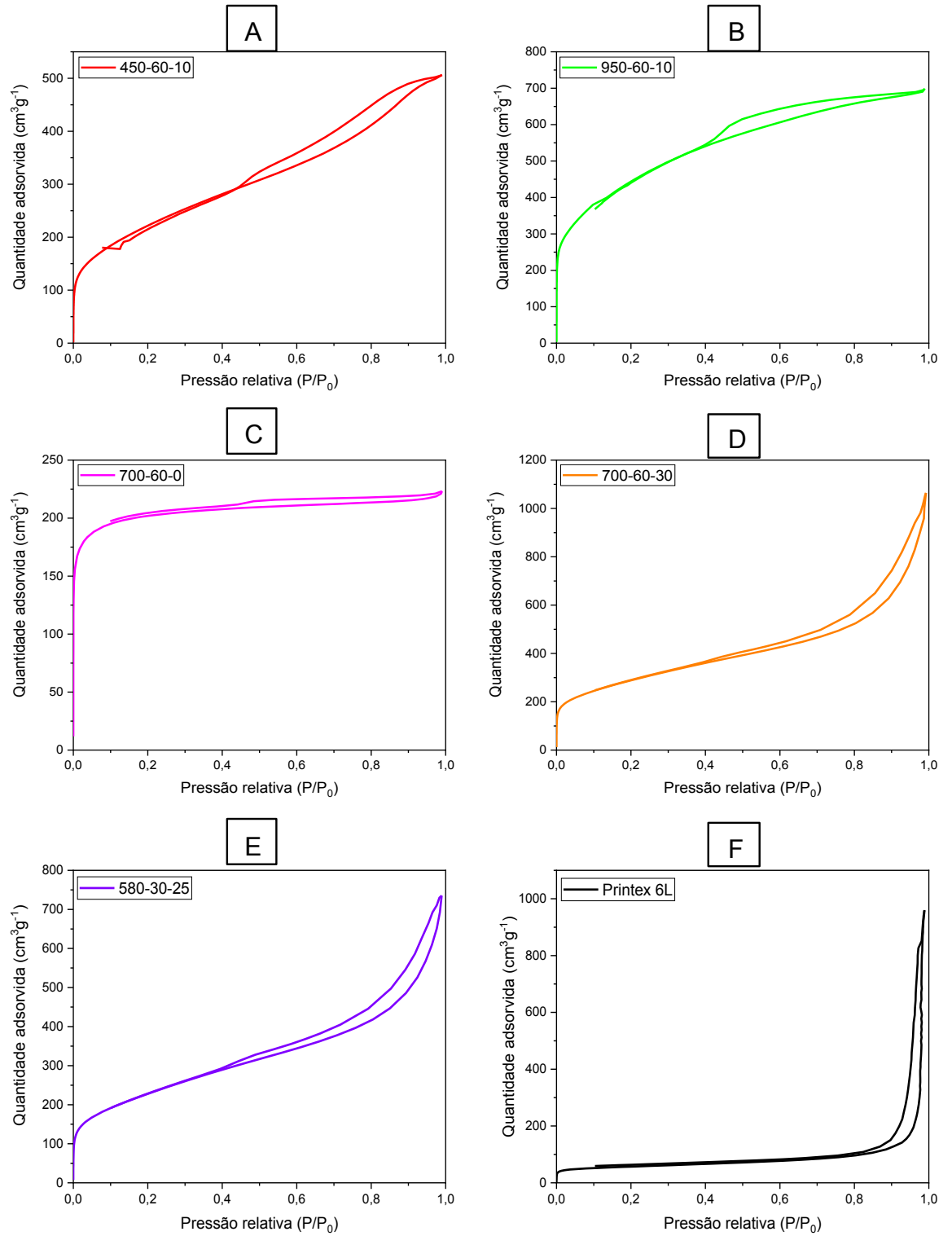
O carbono Printex 6L possui composição elementar diferente dos outros materiais, possuindo maior teor de carbono e menor teor de oxigênio em relação aos carbonos sintetizados a partir do bagaço de cana, além da presença de uma

pequena fração de enxofre, o que pode possivelmente ser referente a espécie  $\text{SO}_2$ , como reportado anteriormente na literatura (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a).

### **6.2.2 Avaliação da área de superfície**

Para o cálculo da área superficial, a teoria BET, desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, é o método mais popular para determinar a área superficial de materiais porosos. O uso de isotermas padrão (formas normalizadas dos dados isotérmicos para um único sistema adsorvato-adsorvente) permite calcular diferentes parâmetros texturais. A Figura 14 apresenta as isotermas padrão para os carbonos (A) 450-60-10, (B) 950-60-10, (C) 700-60-0, (D) 700-60-30, (E) 580-30-25 e (F) Printex 6L.

Figura 14 - Isotermas de adsorção de nitrogênio. (A) 450-60-10, (B) 950-60-10, (C) 700-60-0, (D) 700-60-30, (E) 580-30-25 e (F) Printex 6L.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 11 apresenta a área superficial total (S) e volume total (V), com as respectivas frações de microporos e mesoporos, assim como o tamanho médio dos poros (T) dos carbonos estudados. Em termos de tamanho de poro, a classificação dada pela IUPAC é de macroporos (> 50 nm), mesoporos (2 - 50 nm), e microporos (< 2 nm); além disso, os microporos podem ser divididos em largos (0,70 nm) e estreitos (< 0,70 nm) (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

Tabela 11 - Distribuição de área superficial (S), volume (V) e tamanho (T) de micro e mesoporos dos carbonos 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L.

<b>Material</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>S<sub>micro</sub> (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>S<sub>meso</sub> (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>tot</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>meso</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>T<sub>poro</sub> (nm)</b>
<b>450-60-10</b>	811,04	0,00	811,04	0,78	0,00	0,78	3,86
<b>950-60-10</b>	1589,62	256,75	1332,87	1,08	0,10	0,98	2,72
<b>700-60-0</b>	682,88	572,61	110,27	0,35	0,26	0,08	2,02
<b>700-60-30</b>	1041,75	131,34	910,41	1,65	0,05	1,60	6,32
<b>580-30-25</b>	830,19	48,38	781,81	1,14	0,01	1,13	5,48
<b>Printex 6L</b>	198,45	82,75	115,71	1,48	0,04	1,45	29,92

Fonte: Próprio autor.

Pode ser observado de acordo com a Tabela 11 que o material 450-60-10 apresentou apenas presença de mesoporos, com área superficial total de 811,04 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, volume total de 0,78 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> e tamanho médio de 3,86 nm. Por outro lado, o material 950-60-10 apresentou área total de 1589,62 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> com 256,75 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> referente à área de microporos e 1332,87 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> de mesoporos; volume total de 1,08 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> sendo 0,10 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> e 0,98 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> referente ao volume de microporos e mesoporos respectivamente; e tamanho médio de poros de 2,72 nm. Assim, pode ser entendido que o aumento de temperatura de 450°C para 950°C ocasionou um aumento de 96% e na área superficial total e 38% no volume total de poros com redução de 30% no tamanho dos poros.

Além disso, ao observar a Figura 14 A e B, os materiais 450-60-10 e 950-60-10 apresentam, respectivamente, isoterma de forma IV(a) e isoterma híbrida tipo I-IV(a), de acordo com a classificação IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015).

Pode ser observada nos materiais 450-60-10 e 950-60-10 o tipo de isoterma IV(a), em que a condensação capilar é acompanhada por histerese, que é presente em casos de mesoporosidade em que a isoterma de dessorção não é coexistente com a isoterma de adsorção (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).



O material 450-60-10 apresenta histerese tipo H3 característica de materiais mesoporosos, similar ao resultado obtido por Han *et al.* (2020) com a temperatura de calcinação de 400°C, em que o carbono obtido pelo autor a partir de resíduo lignocelulósico apresentou isoterma tipo IV com histerese H3 e tamanho de poro de 4,00 nm, muito similar ao resultado obtido para o carbono 450-60-10. O material 950-60-10, por sua vez, possui histerese H4 que é frequentemente encontrada em carbonos micro-mesoporosos, tendo a redução acentuada da dessorção em  $p/p_0$  entre 0,40 a 0,50 para nitrogênio a temperaturas de 77K (THOMMES *et al.*, 2015).

Trabalhos anteriores relacionam a diminuição da mesoporosidade com o aumento da temperatura de carbonização devido a destruição das estruturas porosas por contração (CHATIR *et al.*, 2022). No trabalho de Chatir *et al.* (2022), o aumento da temperatura de carbonização induziu a uma diminuição do diâmetro médio dos poros e aumento do volume dos microporos, o que segundo o autor indica contração dos poros. Esta suposição está em linha com o resultado apresentado com o aumento da temperatura de carbonização de 450°C para 950°C, que trouxe redução de 30% no tamanho dos poros e desenvolvimento de microporosidade no material 950-60-10.

Comparando os materiais 700-60-0 e 700-60-30, de acordo com a Tabela 11, o material 700-60-0 apresentou 682,88  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  de área superficial total com maior área de microporos (572,61  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) do que mesoporos (110,27  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ); volume total de 0,35  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , sendo 0,26  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  referente a microporos e 0,08  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  a mesoporos; e tamanho médio de poros de 2,02 nm. Em contrapartida, o material 700-60-30 apresentou área total de 1041,75  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  com 131,34  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  referente à área de microporos e 910,41  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  referente a mesoporos; volume total de 1,65  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  com 0,05  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  e 1,60  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  referente a microporos e mesoporos, respectivamente; e tamanho médio de poros de 6,32 nm. O aumento de 0 para 30% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  resultou em aumento de 53% na área superficial total, 371% no volume total de poros e 213% no tamanho dos poros. Além disso pode ser observada a maior proporção de mesoporos com a utilização de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como ativador.

Este resultado está em linha com o trabalho desenvolvido por Canales-Flores e Prieto-García (2020) em que tanto a área superficial quanto o volume dos poros dos carbonos sintetizados aumentaram com o aumento da taxa de impregnação do ativador  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , sendo que o autor atribuiu tal aumento à

penetração do ácido fosfórico na estrutura do precursor lignocelulósico, que atua como um agente desidratante e previne a formação de alcatrões e a formação de produtos voláteis de celulose e outros líquidos que podem bloquear os poros do material carbonáceo obtido, auxiliando no processo de alargamento e abertura dos poros nos materiais.

Ao observar a Figura 14-C, o material 700-60-0 apresenta isotermas do tipo I(b), uma vez que isotermas que atingem um valor máximo de adsorção sem inflexões são características de carbonos contendo elevada microporosidade (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Os gradientes da parte inicial da isoterma com valores de  $p/p_0$  entre 0 a 0,05 são indicativos das dimensões da microporosidade, sendo que quanto mais íngreme o gradiente, mais estreitos são os microporos (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Para adsorção de nitrogênio a 77K, as isotermas do tipo I(b) são encontradas em materiais com distribuições de tamanho de poro em uma faixa mais ampla incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos de aproximadamente 2,50 nm (THOMMES *et al.*, 2015). O material 700-60-30 (Figura 14-D) por sua vez, possui isoterma do tipo IV(a) com histerese H3, referente a materiais mesoporosos.

Este resultado está em concordância com o resultado apresentado por Chatir *et al.* (2022) em que com o aumento da taxa de impregnação de  $H_3PO_4$ , para carbonos sintetizados na mesma condição de pirólise, desencadeou uma mudança da isoterma tipo I para tipo VI com histerese H3, também sugerindo a relação entre o aumento da mesoporosidade e tamanho dos poros na medida que a taxa de impregnação de  $H_3PO_4$  é aumentada.

Os poros de maiores dimensões foram apresentados pelos materiais 700-60-30 e 580-30-25, que tiveram a maior taxa de impregnação de  $H_3PO_4$ . Esta evolução no tamanho dos poros também pode ser atribuída ao grau de grupos fosfato formados na matriz do carbono durante a ativação, uma vez que o aumento da taxa de impregnação favorece a incorporação de  $H_3PO_4$  e leva à uma maior formação de espécies de fosfato na estrutura, que após a lavagem com água leva à liberação da estrutura porosa com formação de poros maiores e, conseqüentemente, formação de mesoporosidade (HAN *et al.*, 2020; CHATIR *et al.*, 2022).

O melhor material 580-30-25 apontado pelo modelo estatístico, segundo a Tabela 11, apresentou  $830,19 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  de área superficial total com  $48,38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

referente a microporos e  $781,81 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  a mesoporos. Quanto ao volume total, este material apresentou  $1,14 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  sendo  $0,01 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  referente a microporos e  $1,13 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  a mesoporos, com tamanho médio de poros de  $5,48 \text{ nm}$ . Quanto ao Printex 6L, este apresentou  $198,45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  de área superficial total com  $82,75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  referente a microporos e  $115,71 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  a mesoporos; volume total de  $1,48 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  com menor fração de volume referente a microporos ( $0,04 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) do que mesoporos ( $1,45 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ); tendo  $29,92 \text{ nm}$  de tamanho médio de poros. Comparando o melhor material apontado pelo modelo com o Printex 6L, o material 580-30-25 apresentou uma área superficial 318% maior que o Printex 6L, porém com valor inferior em 23% e 82% em relação ao volume e tamanho de poros, respectivamente, apresentados pelo Printex 6L.

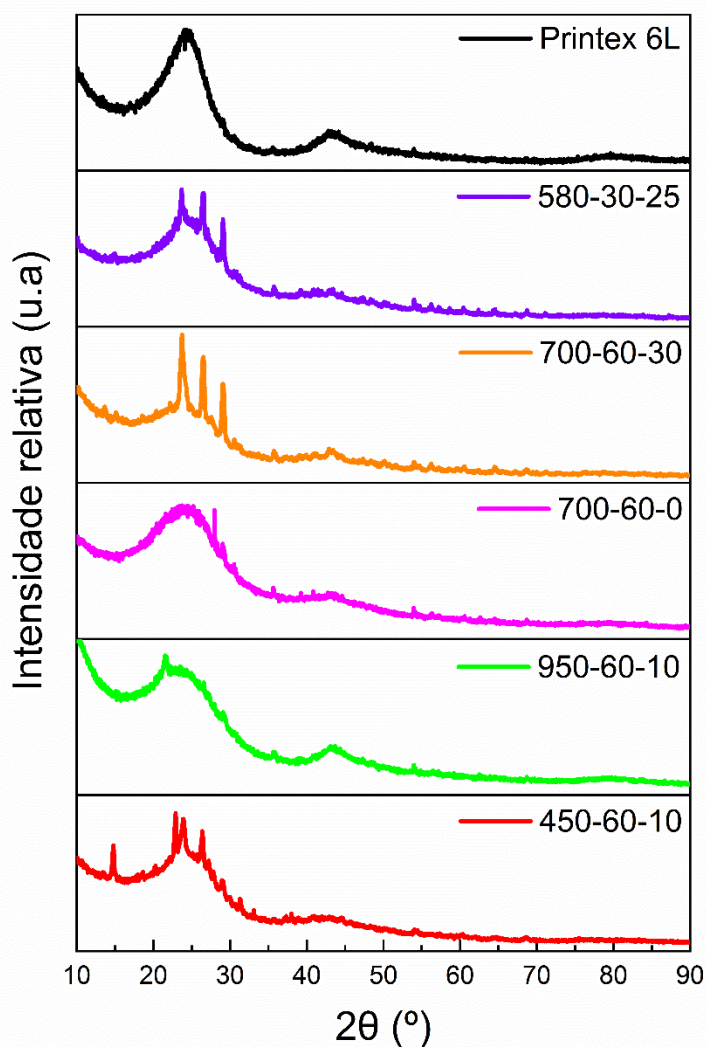
Em relação a forma da isoterma, tanto o material 580-30-25 (Figura 14-E) quanto o Printex 6L (Figura 14-F) apresentaram a forma IV(a) referente a materiais mesoporosos, sendo que o material 580-30-25 apresenta histerese H3, similar ao carbono 700-60-30, enquanto o Printex 6L apresenta histerese do tipo H1 que é encontrada em materiais que exibem uma faixa estreita de mesoporos uniformes, característica evidenciada pela histerese íngreme e vertical, que indica o tamanho uniforme de mesoporosidade (THOMMES *et al.*, 2015). O valor de  $p/p_0$  de 0,95 corresponde ao tamanho de poro de  $20,00 \text{ nm}$ , sendo os valores atribuídos ao tamanho dos poros intimamente dependentes da precisão da medição da pressão relativa  $p/p_0$  (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

### 6.2.3 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 15 apresenta os difratogramas, obtidos pela técnica de DRX, para os materiais 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L. Pode ser observado que os difratogramas de todos os materiais apresentam um pico amplo de baixa definição próximo a  $2\theta 26^\circ$  e outro a  $2\theta 43^\circ$ , característicos respectivamente dos planos (002) e (100) (JCPDF 73-2096) (RAYMUNDO-PEREIRA *et al.*, 2016, 2017; CANALES-FLORES; PRIETO-GARCÍA, 2020; SERAFIN *et al.*, 2022) confirmando a natureza desordenada amorfa (JAWAD *et al.*, 2020) e turboestrática dos carbonos (RAJASEKARAN; RAGHAVAN, 2020). O termo turboestrático, leva em questão a presença de camadas de grafeno de arranjos hexagonais de átomos de carbono, e que essas camadas existem com

algum paralelismo, mas não estão em uma sequência ABABAB ou qualquer outra sequência, mas estão orientadas aleatoriamente uma em relação a outra (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Figura 15 - Difrátogramas obtidos para os carbonos 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L (Intensidade Relativa vs  $2\theta$ ).



Fonte: Próprio autor.

O material 450-60-10 apresenta picos de difração que foram indexados pelo software *HighScore Plus* referentes às fases hexagonal (ICDD No. 01-082-1061) e cúbica (ICDD No. 00-022-1321) do  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , enquanto para os materiais 580-30-25 e 700-60-30, apenas a fase cúbica do  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  foi identificada. Os respectivos picos de maior intensidade das fases hexagonal e cúbica do  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Picos  $2\theta$ , intensidade e planos  $hkl$  identificados  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ .

Fase	$2\theta$	intensidade	$h k l$
hexagonal	14,8	453,5	0 0 2
hexagonal	23,0	1000,0	1 0 1
cúbica	23,8	937,2	2 0 0
hexagonal	26,4	302,1	1 0 2
cúbica	26,7	1000,0	2 1 0
cúbica	29,3	975,6	2 1 1

Fonte: Próprio autor.

É reportado na literatura que a fase hexagonal do  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  é estável em temperaturas de até  $500^\circ\text{C}$  (BONDAR *et al.*, 1990), o que justifica a ausência dessa fase nos materiais 580-30-25 e 700-60-30 tratados em temperaturas acima de  $500^\circ\text{C}$ . Além disso, a fase hexagonal do  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  foi identificada no trabalho de Lopes *et al.* (2017) para carbonos sintetizados a partir de resíduo lignocelulósico na temperatura de  $400^\circ\text{C}$  e para carbonos sintetizados a  $700^\circ\text{C}$  também foi identificada a fase monoclinica.

Segundo Lopes *et al.* (2017), a espécie  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  é formada como produto da reação entre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e os grupos contendo silício presente no precursor lignocelulósico, principalmente na forma de sílica amorfa, e em altas temperaturas de tratamento térmico, como  $700^\circ\text{C}$ , outras fases desta espécie podem ser promovidas usando uma maior quantidade de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na etapa de impregnação. Este fato pode estar relacionado com a maior intensidade dos picos de difração da fase cúbica no material 700-60-30 apresentado na Figura 15, sendo que este material foi ativado com maior quantidade de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Para ambos materiais 700-60-0 e 950-60-10, pode ser observado na Figura 15, que estes apresentaram o comportamento geral do carbono amorfo com pico amplo de baixa definição próximo a  $2\theta 26^\circ$  e outro a  $2\theta 43^\circ$  (JAWAD *et al.*, 2020), porém para ambos materiais pode ser identificada possível contaminação devido à diversas bandas de baixa intensidade, o que é plausível sendo o precursor um material natural.

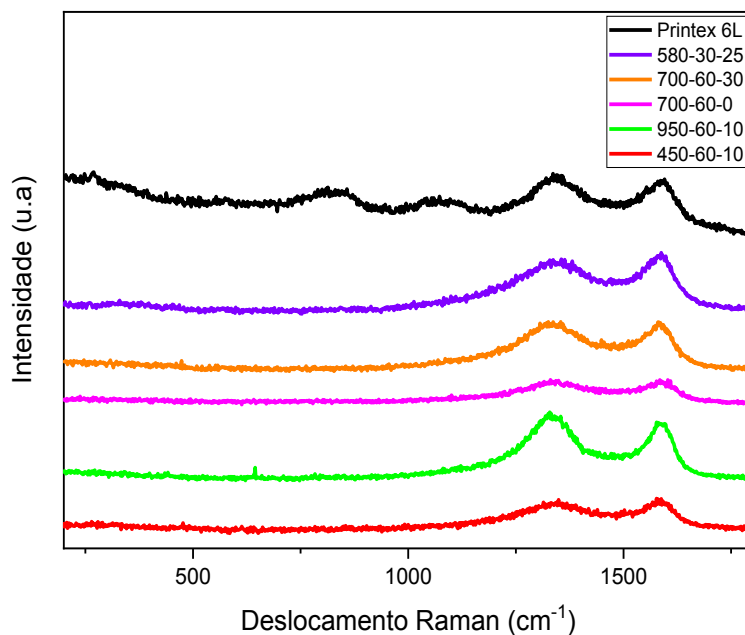
Além disso, pode ser observado um aumento de intensidade para o plano (100) no carbono 950-60-10. Tal aumento de intensidade pode indicar que o carbono amorfo também pode existir provavelmente em conjunto com

multicamadas de grafeno neste material (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006), uma vez que o pico de reflexão (100) pode ser atribuído ao desenvolvimento de cristalitos gráfiticos durante o tratamento térmico (CANALES-FLORES; PRIETO-GARCÍA, 2020).

#### 6.2.4 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman, é útil para medir a densidade de defeitos presentes na estrutura de materiais de carbonosos (SERAFIN *et al.*, 2022), em que o espectro geralmente mostra dois picos característicos. O primeiro pico é composto pela banda D entre 1300 - 1350  $\text{cm}^{-1}$ , que se origina de distúrbios estruturais e defeitos com hibridização do tipo  $\text{sp}^3$  na estrutura gráfitica hexagonal, indicando desordem estrutural (SOUZA *et al.*, 2020). O segundo pico está relacionado à banda G entre 1580 - 1600  $\text{cm}^{-1}$ , que se origina de vibrações de carbono com hibridização  $\text{sp}^2$  (SERAFIN *et al.*, 2022). A partir da Figura 16 é possível observar o espectro Raman das bandas D e G para os carbonos 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L.

Figura 16 - Espectro Raman dos carbonos 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L.



Fonte: Próprio autor.

A razão entre as intensidades das bandas ID/IG traz informação sobre o número de defeitos no material, o que indica um progresso na funcionalização da superfície e também pode estar relacionada à desordem relativa nas estruturas carbonáceas (RAYMUNDO-PEREIRA *et al.*, 2016). Valores ID/IG altos indicam um maior número de defeitos na estrutura do carbono hexagonal, e valores baixos indicam menor número de defeitos (SOUZA *et al.*, 2020). Pode ser observado na Tabela 13 a relação ID/IG para cada material apresentado na Figura 16.

Tabela 13 - Razão de intensidade (ID/IG) entre as bandas grafite (G) e de desordem (D) para os carbonos 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L.

<b>Material</b>	<b>(ID/IG)</b>
<b>450-60-10</b>	0,98
<b>950-60-10</b>	1,07
<b>700-60-0</b>	1,04
<b>700-60-30</b>	1,05
<b>580-30-25</b>	0,96
<b>Printex 6L</b>	1,01

Fonte: Próprio autor.

Para os carbonos sintetizados pode ser observado um valor crescente bem sutil da razão ID/IG entre os materiais 580-30-25 (ID/IG = 0,96), 450-60-10 (ID/IG = 0,98), 700-60-0 (ID/IG = 1,04), 700-60-30 (ID/IG = 1,05) e 950-60-10 (ID/IG = 1,07), com valor muito próximo ao apresentado pelo carbono Printex 6L de ID/IG = 1,01.

Para os materiais 450-60-10 (ID/IG = 0,98) e 950-60-10 (ID/IG = 1,07), pode ser observado que mantendo o mesmo tempo de calcinação e concentração de  $H_3PO_4$ , o aumento da temperatura de 450°C para 950°C ocasionou um aumento de 9,2% na razão ID/IG, o que é indicativo que o aumento da temperatura de síntese ocasiona em maior quantidade de defeitos na estrutura do carbono. O aumento de 10% (0,91 para 1,01) dos valores de ID/IG também é reportado por Serafin *et al.* (2022) com o aumento do tempo de carbonização em 10 h, o que segundo o autor, este aumento é indicativo da redução do tamanho da rede  $sp^2$  na estrutura dos carbonos ativados, indicando modificação para uma estrutura mais regular.

No processo de carbonização e ativação da biomassa lignocelulósica, os átomos de carbono quando liberados de heteroátomos presentes na estrutura lignocelulósica, alinham-se de forma proporcional entre os grupos estáveis de

arranjos hexagonais de grafeno (banda G) e camadas defeituosas (banda D) (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006), o que indica que tanto o aumento de temperatura, quanto aumento no tempo de carbonização influenciam neste alinhamento em camadas defeituosas.

Ao comparar a relação ID/IG para os materiais 700-60-0 e 700-60-30, pode ser observado que mantendo a temperatura e tempo de calcinação em 700°C 60 minutos respectivamente, o aumento da concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de 0 para 30% não trouxe alterações significativas na razão de intensidade ID/IG, sendo que ambos materiais apresentam valores muito próximos entre si, de 1,04 e 1,05 respectivamente. No estudo desenvolvido por Raymundo-Pereira *et al.* (2017) o autor descreve que o valor ID/IG de 1,04 pode indicar o grau de funcionalização e desordem relativa em estruturas carbonáceas. Além disso, Souza *et al.* (2020) em seu estudo obteve ID/IG de 1,06 ± 0,01 para o carbono Printex 6L, descrevendo que este valor é possivelmente devido à presença de um maior número de grupos funcionais oxigenados na estrutura de carbono Printex 6L.

Cabe observar que o resultado obtido por Souza *et al.* (2020) está muito próximo do apresentado pelo carbono Printex 6L no presente estudo, e de todos os carbonos sintetizados a partir do bagaço de cana, sendo o menor valor de ID/IG, ainda que muito próximo de todos os resultados, apresentado pelo melhor material 580-30-25 apontado pelo modelo estatístico.

A partir do resultado da espectroscopia Raman, pode-se dizer que os valores de ID/IG para os materiais indicam que a temperatura de ativação tem um efeito mais significativo do que a concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na proporção de arranjos hexagonais defeituosos, mas ainda assim todos os materiais sintetizados a partir do resíduo de bagaço de cana apresentaram estrutura similar ao carbono Printex 6L.

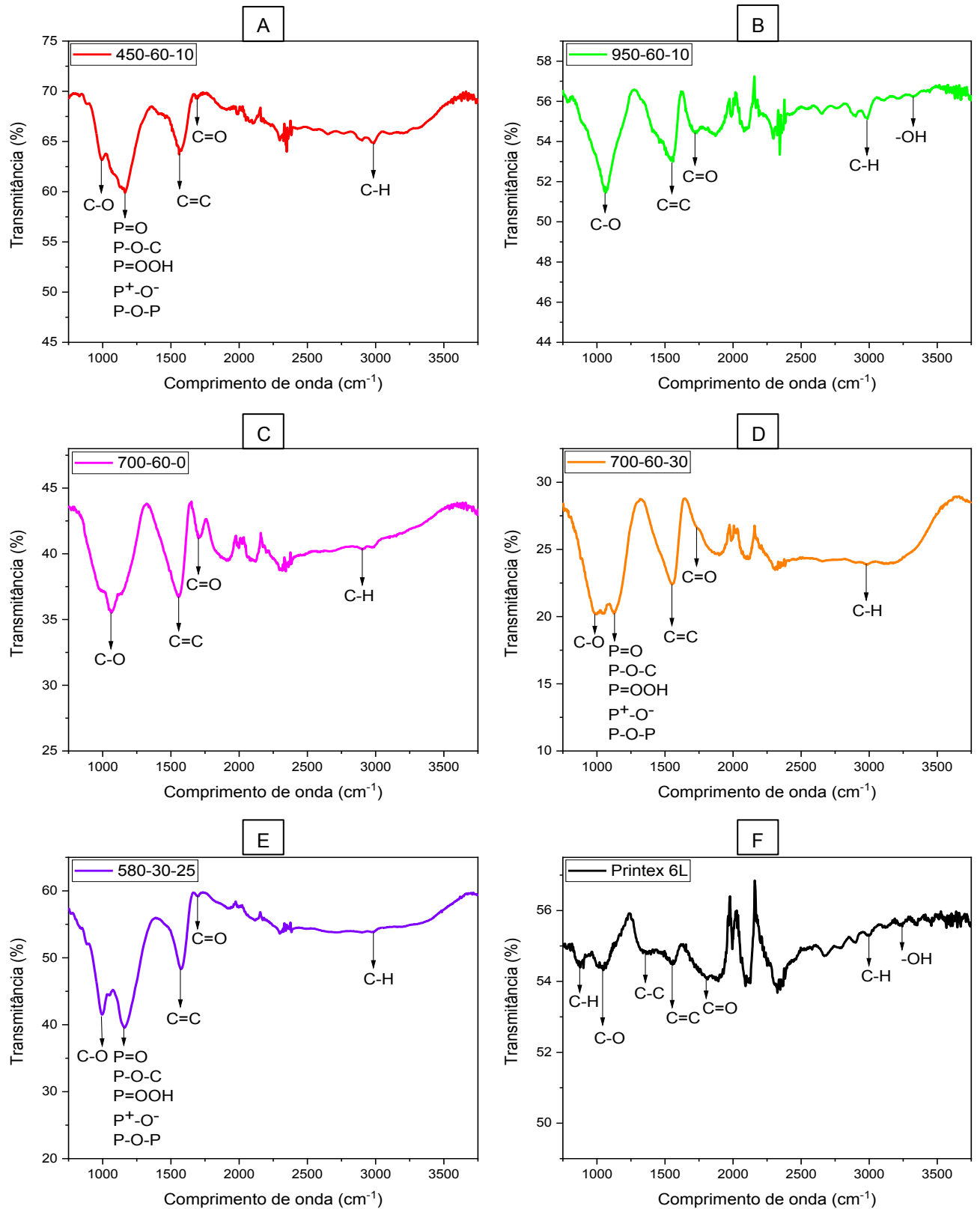
### **6.2.5 Espectroscopia de infravermelho (IR)**

A identificação das funcionalidades de superfície tem sido usualmente realizada pela técnica de espectroscopia de infravermelho (IR). A espectroscopia IR é uma técnica de espectroscopia que lida com a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Comparado com espectros padrão, a informação de grupos funcionais de amostras pode ser determinada pela frequência da banda de



absorção. A posição e a intensidade das bandas de transmitância formadas estão relacionadas à presença de elementos ligados aos átomos de carbono como funcionalidades (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Pode ser observado na Figura 17 as ligações possivelmente presentes na superfície dos carbonos (A) 450-60-10, (B) 950-60-10, (C) 700-60-0, (D) 700-60-30, (E) 580-30-25 e (F) Printex 6L com os respectivos possíveis grupos funcionais.

Figura 17 - Espectroscopia de infravermelho. (A) 450-60-10, (B) 950-60-10, (C) 700-60-0, (D) 700-60-30, (E) 580-30-25 e (F) Printex 6L.



Fonte: Próprio autor.

Como apresentado na Figura 17, os grupos superficiais presentes nos carbonos sintetizados são relativamente semelhantes, uma vez que os materiais são essencialmente compostos de celulose, hemicelulose e lignina, havendo variações devido aos parâmetros de síntese, como o efeito da temperatura de carbonização (MBARKI *et al.*, 2022) e concentração do ativador  $H_3PO_4$  (CHATIR *et al.*, 2022). A Tabela 14 apresenta os grupos funcionais observados em cada material, com as respectivas bandas de transmitância.

Tabela 14 - Grupos funcionais com bandas de transmitância identificados nos carbonos 450-60-10, 950-60-10, 700-60-0, 700-60-30, 580-30-25 e Printex 6L.

Grupos	450-60-10 ( $cm^{-1}$ )	950-60-10 ( $cm^{-1}$ )	700-60-0 ( $cm^{-1}$ )	700-60-30 ( $cm^{-1}$ )	580-30-25 ( $cm^{-1}$ )	Printex 6L ( $cm^{-1}$ )
C-H	-	-	-	-	-	873
C-O	984	1060	1053	985	997	1042
Grupos P	1163	-	-	1129	1155	-
C-C	-	-	-	-	-	1356
C=C	1570	1551	1551	1551	1576	1553
C=O	1693	1720	1708	1884	1701	1884
C-H	2987	2990	2902	2978	2984	2992
-OH	-	3330	-	-	-	3236

Fonte: Próprio autor.

A absorção na região espectral entre 900 e 1300  $cm^{-1}$  é geralmente atribuída para C–O em ácidos, álcoois, fenóis, éteres e ésteres (PUZIY *et al.*, 2002), havendo estudos presentes na literatura com a identificação destes grupos funcionais em 1095  $cm^{-1}$  (GIRALDO-GUTIÉRREZ; MORENO-PIRAJÁN, 2008); 1000 - 1250  $cm^{-1}$  (JAWAD *et al.*, 2020); 1043 - 1089  $cm^{-1}$  (OZPINAR *et al.*, 2022); 1031 – 1207  $cm^{-1}$  (CHATIR *et al.*, 2022); e 1200  $cm^{-1}$  (RAJASEKARAN; RAGHAVAN, 2020). Estes grupos C-O são identificados em todos os carbonos sintetizados na banda 984 - 1060  $cm^{-1}$ , inclusive para o Printex 6L na banda 1042  $cm^{-1}$ , o que evidencia que estes grupos são comuns em carbonos ativados, não apenas devido à ativação com  $H_3PO_4$ .

Para os carbonos ativados com  $H_3PO_4$  as bandas sobrepostas entre 930 e 1240  $cm^{-1}$  também pode compreender a ligações C-O e grupos funcionais oxigenados contendo fósforo (CHATIR *et al.*, 2022). Estudos presentes na literatura identificam a região 1163 - 1250  $cm^{-1}$  com o alongamento de vibração de grupos P=O ligados por hidrogênio em fosfatos ou polifosfatos, e ao alongamento de

vibrações C-O na ligação P–O–C (aromática) e P=OOH; e a região 1065 - 1087  $\text{cm}^{-1}$  para vibrações de  $\text{P}^+\text{-O}^-$  ionizado em ésteres de fosfato ácido e à vibração P-O-P simétrica em polifosfato (PUZIY *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2018b; HAN *et al.*, 2020; MBARKI *et al.*, 2022; OZPINAR *et al.*, 2022)

Ao observar os materiais 450-60-10 e 950-60-10 nas Figuras 17 A e B, respectivamente, pode ser observado que ambos apresentam a presença de grupos C-O mas o carbono 950-60-10 não apresenta a presença de grupos fosfatos, possivelmente devido a degradação térmica (CHATIR *et al.*, 2022; MBARKI *et al.*, 2022), uma vez que ocorre decomposição e volatilização do conteúdo de fósforo em temperaturas acima de 800°C (PUZIY *et al.*, 2007b). Estes grupos fosfatos também estão ausentes no carbono 700-60-0 (Figura 17-C), uma vez que este material não foi ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , porém tais grupos podem ser observados nos materiais 700-60-30 e 580-30-25 nas Figuras 17 D e E, respectivamente. Tais grupos oxigenados contendo fósforo possivelmente não estão presentes no carbono Printex 6L, como demonstrado na Figura 17-F.

Outros agrupamentos presentes em todos os materiais sintetizados, além do Printex 6L, são os grupos C=C e C=O. As vibrações de alongamento de anéis aromáticos ou ligações duplas C=C são identificadas em estudos presentes na literatura na banda em 1596  $\text{cm}^{-1}$  (HAN *et al.*, 2020); 1600  $\text{cm}^{-1}$  (OZPINAR *et al.*, 2022); 1512  $\text{cm}^{-1}$  (CHATIR *et al.*, 2022); e 1580  $\text{cm}^{-1}$  (RAJASEKARAN; RAGHAVAN, 2020). Além disso, segundo Mbarki *et al.* (2022) a banda em 1532 - 1592  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada a anéis aromáticos C=C, mas também pode ser atribuída ao alongamento das ligações C-C (MBARKI *et al.*, 2022), que também podem ser identificadas entre 1400 – 1500  $\text{cm}^{-1}$  (OZPINAR *et al.*, 2022). A ligação aromática C=C pode estar relacionada a presença de grupos de arranjos hexagonais de grafeno (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006), ou mais provavelmente pode ser relacionada a presença de lignina, identificada entre 1570 - 1592  $\text{cm}^{-1}$  (RAHMAWATI *et al.*, 2021).

O alongamento C=O, pode possivelmente estar relacionado à presença de aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas de celulose ou hemicelulose (RAHMAWATI *et al.*, 2021), podendo representar grupos carboxila, carbonila e lactona (OZPINAR *et al.*, 2022). Estudos presentes na literatura identificaram grupos C=O nas bandas 1720 e 1890  $\text{cm}^{-1}$  (GIRALDO-GUTIÉRREZ; MORENO-PIRAJÁN, 2008); 1701  $\text{cm}^{-1}$  (HAN *et al.*, 2020); 1712  $\text{cm}^{-1}$  (RAHMAWATI *et al.*, 2021), 1704  $\text{cm}^{-1}$  (ZHANG *et*

*al.*, 2018b); 1650 - 1713  $\text{cm}^{-1}$  (MBARKI *et al.*, 2022); 1745  $\text{cm}^{-1}$  (OZPINAR *et al.*, 2022); 1610 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  (CHATIR *et al.*, 2022); e 1692  $\text{cm}^{-1}$  (RAJASEKARAN; RAGHAVAN, 2020).

Ao comparar as espectroscopias IR dos materiais 700-60-0 e 700-60-30, nas Figuras 17 C e D, respectivamente, pode ser observado que a presença dos grupos C=O é mais evidente no material 700-60-0 do que no material 700-60-30. Tal fato pode estar relacionado à adição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , uma vez que o aumento da taxa de impregnação leva à diminuição da intensidade da banda de grupos carbonila, devido as reações de desidratação e degradação que ocorrem na ativação (CHATIR *et al.*, 2022). Também pode ser observado entre os dois materiais a redução do pico correspondente à vibração C-H em 2900  $\text{cm}^{-1}$  referente à presença de hidrocarbonetos alifáticos (ZHANG *et al.*, 2018b; RAJASEKARAN; RAGHAVAN, 2020; CHATIR *et al.*, 2022; OZPINAR *et al.*, 2022), resultante da quebra das ligações alifáticas devido processo de ativação química (MBARKI *et al.*, 2022).

Os grupos C-H também são possivelmente identificados no carbono Printex 6L (Figura 17-F), uma vez que estes grupos são reportados na literatura nas bandas de 878 e 884  $\text{cm}^{-1}$  (OZPINAR *et al.*, 2022); e 950  $\text{cm}^{-1}$  (ZHANG *et al.*, 2018b). Além disso, os carbonos Printex 6L e 950-60-10 são os únicos que possivelmente apresentaram picos referentes aos grupos -OH. Segundo estudos presentes na literatura, as absorções em torno de 3420  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de -OH indicando a presença de grupos hidroxila (ZHANG *et al.*, 2018b; HAN *et al.*, 2020), podendo também ser identificados entre 3512 - 3937  $\text{cm}^{-1}$  (MBARKI *et al.*, 2022); 3250  $\text{cm}^{-1}$  (JAWAD *et al.*, 2020); 3600  $\text{cm}^{-1}$  (OZPINAR *et al.*, 2022); e 3100  $\text{cm}^{-1}$  (CHATIR *et al.*, 2022).

É reportado na literatura que dentre os grupos funcionais mais importantes presentes no Printex 6L para geração  $\text{H}_2\text{O}_2$  estão: cetonas, ácidos carboxílicos, fenólicos e hidroxílicos, que influenciam a adsorção da molécula de oxigênio e direcionam a RRO para redução via dois elétrons (MORAES *et al.*, 2016). Esses grupos funcionais são sítios ativos, promovendo a interação da superfície do material carbonoso com as moléculas de oxigênio (TREVELIN, 2020). Quanto aos carbonos sintetizados a partir do bagaço de cana, as interações entre os parâmetros de síntese têm um papel fundamental nas características morfológicas e estruturais, e por consequência na resposta eletroquímica para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo esta relação discutida na seção 6.3.

### 6.3 Características morfológicas e estruturais dos carbonos sintetizados e a resposta eletroquímica para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Como demonstrado pelo modelo estatístico na seção 6.1.3, todos os efeitos de segunda ordem são significativos na resposta eletroquímica de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo a interação entre os efeitos, principalmente entre a temperatura e o tempo de calcinação, seguido da interação entre a temperatura e concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Como de acordo com o modelo, os efeitos de primeira ordem de temperatura e concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> são mais significativos que o tempo de calcinação, nesta seção serão discutidos e comparados os resultados de caracterização morfológica e estrutural com as respostas eletroquímicas dos materiais sintetizados nas condições de contorno de temperatura (450 – 950°C) e concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0 – 30%), assim como entre o melhor material 580-30-25 apontado pelo modelo estatístico e o carbono Printex 6L, referência na literatura para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 6.3.1 Efeito da temperatura

Comparando os materiais 450-60-10 e 950-60-10, ambos apresentaram partículas irregulares em formato, e quanto ao tamanho, o material calcinado a 450°C apresentou partículas maiores do que o material calcinado a 950°C. Além disso, ambos os materiais apresentaram composições atômicas similares em carbono, oxigênio e silício, com menor teor de fósforo para o material 950-60-10. Quanto a área superficial, os materiais 450-60-10 e 950-60-10 apresentaram característica de carbono mesoporoso e micro-mesoporoso, respectivamente. O aumento de temperatura de 450°C para 950°C ocasionou um aumento de 96% na área superficial total, 38% no volume total de poros, e redução de 30% no tamanho dos poros, além do desenvolvimento de microporos no material 950-60-10, possivelmente devido a destruição das estruturas mesoporosas por contração (CHATIR *et al.*, 2022).

Quanto a estrutura, ambos carbonos apresentaram natureza desordenada amorfa e turboestrática. Além disso, o material 450-60-10 apresentou picos de difração referentes às fases hexagonal e cúbica do SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, enquanto para o 950-

60-10, pôde ser observado um aumento de intensidade para o plano (100) referente ao ângulo  $2\theta$   $43^\circ$ , que pode indicar que o carbono amorfo também pode existir provavelmente em conjunto com multicamadas de grafeno neste material (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006), com desenvolvimento de cristalitos grafiticos durante o tratamento térmico (CANALES-FLORES; PRIETO-GARCÍA, 2020). O aumento de 9,2% na razão ID/IG com o aumento da temperatura de  $450^\circ\text{C}$  para  $950^\circ\text{C}$  também indicou que o aumento da temperatura de síntese ocasiona em maior quantidade de defeitos na estrutura do carbono, influenciando no alinhamento em camadas defeituosas dos arranjos hexagonais de grafeno.

Os grupos superficiais presentes em ambos carbonos são relativamente semelhantes. A ligação aromática C=C pode estar mais provavelmente relacionada a presença de lignina (RAHMAWATI *et al.*, 2021). O alongamento C=O, pode possivelmente estar relacionado à presença de aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas de celulose ou hemicelulose (RAHMAWATI *et al.*, 2021), podendo representar grupos carboxila, carbonila e lactona (OZPINAR *et al.*, 2022). O carbono 950-60-10, diferentemente do carbono 450-60-10, não apresentou a presença de grupos oxigenados de fosfatos, possivelmente devido a degradação térmica (CHATIR *et al.*, 2022; MBARKI *et al.*, 2022), porém o carbono 950-60-10 foi o único material sintetizado a partir do bagaço de cana que apresentou vibrações de -OH indicando a presença de grupos hidroxila (ZHANG *et al.*, 2018b; HAN *et al.*, 2020)

Quanto a resposta eletroquímica para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na técnica de voltametria de varredura linear o material 950-60-10 obteve uma resposta de corrente máxima de redução cerca de 12,0% superior à resposta do carbono 450-60-10, porém quanto a resposta de corrente máxima de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o material 950-60-10 obteve uma resposta similar à obtida pelo carbono 450-60-10. Ao comparar a eficiência de corrente para os materiais, o carbono 450-60-10 obteve eficiência apenas 0,8% inferior ao carbono 950-60-10 no potencial  $-0,70\text{ V}$  vs Ag/AgCl. Também pôde ser observado que a eficiência de corrente do carbono 950-60-10 tendeu a diminuir ao deslocar o potencial em direção a valores mais negativos.

A partir destes resultados, pode-se dizer que apesar do efeito de aumento da temperatura de ativação de  $450^\circ\text{C}$  para  $950^\circ\text{C}$  ter ocasionado redução do conteúdo de grupos fosfatos, aumento na área superficial, redução no tamanho dos

poros, desenvolvimento de microporosidade e maior quantidade de defeitos estruturais, estas características influenciaram no aumento em 12,0% apenas das respostas de corrente de redução, indicando que não são majoritárias para direcionar a RRO para o mecanismo via  $2 e^-$  para geração de  $H_2O_2$ , uma vez que o carbono 950-60-10 obteve resultado de eficiência muito similar ao carbono 450-60-10 no potencial de corrente limite difusional. Este resultado confirma o argumento de que baixas temperaturas de síntese para o bagaço de cana tendem a ser melhores para obter um carbono com boa eficiência para geração de  $H_2O_2$ .

### 6.3.2 Efeito da concentração de $H_3PO_4$

Ao observar a morfologia dos materiais 700-60-0 e 700-60-30, o carbono 700-60-0, que foi sintetizado sem adição de  $H_3PO_4$ , apresentou partículas em formato de placas, enquanto o material 700-60-30 apresentou morfologia irregular similar aos outros carbonos ativados com  $H_3PO_4$ . Como os materiais possuem o mesmo precursor natural apresentaram composições atômicas similares em carbono, oxigênio e silício, com teor de fósforo bem pequeno para o material 700-60-0, devido a possível contaminação cruzada.

Quanto a área superficial o aumento de 0 para 30% de  $H_3PO_4$  resultou em aumento de 53% na área superficial total, 377% no volume total de poros e 213% no tamanho dos poros, com maior proporção de mesoporos no material 700-60-30. O aumento tanto da área superficial, quanto do volume dos poros pode estar relacionado ao aumento da penetração do ácido fosfórico na estrutura do precursor lignocelulósico, aumentando os poros por efeito desidratante (CANALES-FLORES; PRIETO-GARCÍA, 2020), e por formação de grupos fosfato que após a lavagem liberam a estrutura porosa com formação de mesoporosidade (HAN *et al.*, 2020; CHATIR *et al.*, 2022).

Ambos materiais também apresentam natureza desordenada amorfa e turboestrática, sendo identificado para o material 700-60-30 a espécie  $SiP_2O_7$  na fase cúbica, que é formada como produto da reação entre  $H_3PO_4$  e os grupos contendo silício presente no precursor lignocelulósico. Além disso, na temperatura de 700°C as fases de  $SiP_2O_7$  formadas tem uma relação direta com a quantidade de  $H_3PO_4$  na etapa de impregnação (LOPES *et al.*, 2017). Ao comparar o grau de defeitos na estrutura dos materiais 700-60-0 e 700-60-30, pôde ser observado que



o aumento da concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de 0 para 30% não trouxe alterações significativas quanto ao grau de funcionalização e desordem relativa na estrutura.

Os grupos identificados em ambos carbonos 700-60-0 e 700-60-30 foram relativamente semelhantes aos grupos presentes nos carbonos 450-60-10 e 950-60-10. Também pôde ser observado que a presença dos grupos C=O e C-H é mais evidente no material 700-60-0 do que no material 700-60-30, uma vez que o aumento da taxa de impregnação de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  leva à diminuição da intensidade da banda de grupos carbonila a quebra das ligações alifáticas C-H, devido as reações de desidratação e degradação que ocorrem na ativação química (CHATIR et al., 2022; MBARKI et al., 2022).

Quanto à resposta eletroquímica, a resposta de corrente máxima de redução do material 700-60-0 foi cerca de 12,7% inferior à resposta de corrente máxima de redução do carbono 700-60-30, e a resposta de corrente máxima de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  também foi cerca de 24,3% inferior à resposta máxima para o carbono 700-60-30 no mesmo potencial. Ao comparar a resposta de eficiência de corrente para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pôde ser observado que ao aumentar a concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de 0 para 30%, também ocorreu um aumento de 6,1% na eficiência de corrente.

De maneira geral, o bagaço de cana mostrou ser um bom material para obtenção de carbono ativado para geração eletroquímica de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , uma vez que o material 700-60-0 sem adição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apresentou 72,5% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , porém o aumento da concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nesta condição de temperatura e tempo de carbonização, possivelmente tende a favorecer a RRO majoritariamente via 2 e- para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , uma vez que o carbono 700-60-30 apresentou 76,9% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Além disso, as características morfológicas e estruturais apresentadas pelo carbono 700-60-30 foram muito similares às características apresentadas pelo melhor material 580-30-25 apontado pelo modelo, indicando que o modelo estatístico foi efetivo na otimização das condições de síntese, ao direcionar para menor temperatura ( $580^\circ\text{C}$ ), menor tempo (30 minutos) e menor concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (25%) e ainda assim obter um carbono com eficiência de corrente para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  próxima ao Printex 6L.

### 6.3.3 Comparação entre o melhor material apontado pelo modelo estatístico e o carbono Printex 6L.

O carbono Printex 6L apresentou características morfológicas diferentes de todos os materiais sintetizados a partir do bagaço de cana, com partículas em formatos regulares arredondados e tamanhos uniformes, além de composição elementar com maior teor de carbono, menor teor de oxigênio e presença de uma pequena fração de enxofre, possivelmente referente a espécie  $\text{SO}_2$  (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011a). A elevada proporção de oxigênio no melhor material 580-30-25 é um indicativo da ocorrência de grupos superficiais de fosfato gerados a partir da ativação com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que possivelmente não estão presentes no carbono Printex 6L. Além disso, o carbono 580-30-25 apresentou uma área superficial 318% maior que o Printex 6L, o que novamente pode estar vinculado à ativação com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que atua no aumento da área superficial e desenvolvimento de mesoporosidade, além da formação de grupos superficiais de fosfatos. Porém, o volume de poros apresentou ser 23% inferior ao volume apresentado pelo Printex 6L, e também o tamanho médio de poros 82% inferior, uma vez que o Printex 6L apresentou poros largos com 29,92 nm.

Quanto a estrutura, ambos carbonos 580-30-25 e Printex 6L apresentaram picos amplos de baixa definição próximo a  $2\theta$  26° e  $2\theta$  43°, confirmando também a natureza desordenada amorfa do carbono 580-30-25, apenas com diferença quanto a presença de picos de baixa intensidade da fase cúbica do  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  disperso na estrutura carbonosa. Quanto aos defeitos estruturais, assim como para o carbono 580-30-25, todos os materiais sintetizados a partir do resíduo de bagaço de cana apresentaram característica similar ao carbono Printex 6L, que contém considerável número de grupos funcionais oxigenados na estrutura (SOUZA *et al.*, 2020), sendo que o parâmetro da temperatura de ativação apresentou ter um efeito mais significativo do que a concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na proporção de arranjos hexagonais defeituosos.

Diante do exposto, apesar da diferença na morfologia das partículas, composição elementar, área superficial e presença de grupos fosfatos ácidos no material 580-30-25, pode-se dizer que foi possível obter um carbono ativado a partir do precursor lignocelulósico de bagaço de cana com perfil de eficiência de corrente para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  próximo ao Printex 6L, uma vez que todas as replicatas do

material 580-30-25 apontado pelo modelo estatístico, além da estabilidade similar ao Printex 6L na resposta de eficiência de corrente ao deslocar o potencial em direção a valores mais negativos, também apresentaram resposta de eficiência de corrente de  $71,9 \pm 3,9\%$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o que é um valor muito próximo do valor apresentado pelo Printex 6L, de  $73,5\%$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no potencial de corrente limite difusional  $-0,70 \text{ V vs Ag/AgCl}$ .

## 7 CONCLUSÕES

Como abordado no presente trabalho, foi avaliada a possibilidade de síntese de carbono ativado a partir dos resíduos lignocelulósicos de borra de cerveja e bagaço de cana-de-açúcar, através de uma via única de ativação/calcinação, para obtenção de um material com aplicabilidade para geração eletroquímica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que estivesse o mais próximo possível do perfil do Printex 6L.

Através da análise de variância do modelo, foi determinado que a interação de segunda ordem entre os efeitos de temperatura e tempo, seguido da interação entre temperatura e concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , são os efeitos mais significativos na resposta eletroquímica para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Com a otimização da equação de regressão foi encontrada a região com melhor eficiência de corrente para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , situada nas condições de  $580^\circ\text{C}$  30 minutos 25%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que deveria estatisticamente apresentar 77,7% de eficiência na geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com margem de erro entre 71,4% e 84,0%.

Foram sintetizadas 8 replicatas do melhor material 580-30-25 e todas as replicatas apresentaram perfil de corrente semelhante ao Printex 6L, iniciando a RRO em -0,10 V vs Ag/AgCl com patamar de corrente limite difusional em -0,70 V vs Ag/AgCl, e resultado médio de  $71,9 \pm 3,9\%$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  muito próximo do Printex 6L que apresentou 73,5% de eficiência de corrente para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

O carbono Printex 6L apresentou características morfológicas e composição elementar diferentes do melhor material 580-30-25, menor área superficial com maior volume e tamanho médio de poros, além da ausência de grupos superficiais de fosfatos. Porém, quanto à estrutura, ambos apresentaram natureza desordenada amorfa com semelhança em defeitos estruturais, apenas com diferença quanto a presença de picos de baixa intensidade da fase cúbica do  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  disperso como impureza na estrutura carbonosa do material 580-30-25 devido a adição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Diante do exposto, apesar da diferença na morfologia das partículas, composição elementar, área superficial e presença de grupos fosfatos no material 580-30-25, pode-se dizer que foi possível obter carbono ativado a partir do precursor lignocelulósico de bagaço de cana com aplicação eletroquímica para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  similar ao Printex 6L, trazendo assim no presente trabalho uma inovação na aplicabilidade do carbono ativo sintetizado a partir de resíduos sólidos.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (Brasil). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 2020.

ANTONIN, V. S. *et al.* W@Au Nanostructures Modifying Carbon as Materials for Hydrogen Peroxide Electrogeneration. **Electrochimica Acta**, v. 231, p. 713–720, 2017.

ANTONIO BIZZO, W. *et al.* The generation of residual biomass during the production of bio-ethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 589–603, 2014.

ASSUMPÇÃO, M. H. M. T. *et al.* A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. **Carbon**, v. 49, p. 2842–2851, 2011a.

ASSUMPÇÃO, M. H. M. T. *et al.* Comparative Study of Different Methods for the Preparation of CoxOy/C for the Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide. **International Journal of Electrochemical Science**. v. 6, p. 1586–1596, 2011b.

BANDO, Y. *et al.* A microbiological study of biohydrogen production from beer lees. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 2709–2718, 2013.

BARROS, W. R. P. *et al.* Electrogeneration of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 12–18, 2013.

BONAKDARPOUR, A. *et al.* Preparation and electrochemical studies of metal – carbon composite catalysts for small-scale electrosynthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 9074–9081, 2011.

BONDAR, I. A. *et al.* Constitution and thermodynamic properties of phosphates of group IV elements (Si, Ge, Ti, Zr, Hf). **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**, v. 51, p. 424, 1990.

CAI, J. *et al.* Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 309–322, 2017.

CANALES-FLORES, R. A.; PRIETO-GARCÍA, F. Taguchi optimization for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated agricultural waste by microwave heating for the removal of methylene blue. **Diamond and Related Materials**, v. 109, p. 108027, 2020.

CARNEIRO, J. F. *et al.* Synthesis and Characterization of ZrO<sub>2</sub>/ C as Electrocatalyst for Oxygen Reduction to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Electrocatalysis**. p. 189–195, 2017.

CASTRO, J. B. *et al.* Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: Influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 4166–4172, 2000.

CHAICHANA, E.; WIWATTHANODOM, W.; JONGSOMJIT, B. Carbon-Based Catalyst from Pyrolysis of Waste Tire for Catalytic Ethanol Dehydration to Ethylene and Diethyl Ether. **International Journal of Chemical Engineering**, 2019.

CHATIR, E. M. *et al.* Production of activated carbon with tunable porosity and surface chemistry via chemical activation of hydrochar with phosphoric acid under oxidizing atmosphere. **Surfaces and Interfaces**, v. 30, p. 101849, 2022.

CHIU, Y.; LIN, L. Effect of activating agents for producing activated carbon using a facile one-step synthesis with waste coffee grounds for symmetric supercapacitors. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 101, p. 177–185, 2019.

DENISA, H. J. *et al.* Highly stable performance of supercapacitors from phosphorus-enriched carbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 5026–5027, 2009.

ERA, A. D. *et al.* Carbon powder material obtained from an innovative high pressure water jet recycling process of tires used as anode in alkali ion (Li, Na) batteries. **Solid State Ionics**. v. 324, p. 20–27, 2018.

FILIPPOV, S. V; POPOV, E. O. Synthesis and characterization of carbon nanotube from coconut shells activated carbon. **Journal of Physics: Conference Series**. v. 694, 2016.

FORD, D. C. *et al.* Partial and complete reduction of O<sub>2</sub> by hydrogen on transition metal surfaces. **Surface Science**, v. 604, p. 1565–1575, 2010.

GASPARD, S.; SILLANP, M. Preparation and characterization of chemically activated carbons derived from Mediterranean *Posidonia oceanica* (L.) fibres. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 109, p 205-214, 2014.

GIRALDO-GUTIÉRREZ, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, p. 278–284, 2008.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. *et al.* Microstructure and surface properties of lignocellulosic-based activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 731–737, 2013.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393–1414, 2018.

HAN, J. *et al.* The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO<sub>2</sub> adsorption. **Industrial Crops & Products**, v. 128, p. 290–297, 2019.

HAN, Q. *et al.* High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. **Powder Technology**, v. 366, p. 239–248, 2020.

HAO, W. *et al.* Strong discs of activated carbons from hydrothermally carbonized beer waste. **Carbon**, v. 78, p. 521–531, 2014.

HULICOVA-JURCAKOVA, D. *et al.* Effect of surface phosphorus functionalities of activated carbons containing oxygen and nitrogen on electrochemical capacitance. **Carbon**, v. 47, p. 1576–1584, 2009.

JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood. **Carbon**, v. 31, p. 1185–1192, 1993.

JAWAD, A. H. *et al.* Insights into the modeling, characterization and adsorption performance of mesoporous activated carbon from corn cob residue via microwave-assisted H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, p. 100688, 2020.

JIA, Z. *et al.* Controllable and large-scale synthesis of carbon nanostructures: a review on bamboo-like nanotubes. **Catalysts**, v. 256, 2017.

JJAGWE, J. *et al.* Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 6, p. 292–322, 2021.

KANDAH, M. I.; SHAWABKEH, R.; AL-ZBOON, M. A. Synthesis and characterization of activated carbon from asphalt. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 821–826, 2006.

KUMAR, R. *et al.* Pyrolysis of three different categories of automotive tyre wastes : Product yield analysis and characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 135, p. 379–389, 2018.

LEE, K.; AHMED, M. S.; JEON, S. Electrochemical deposition of silver on manganese dioxide coated reduced graphene oxide for enhanced oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 288, p. 261–269, 2015.

LOPES, T. R. *et al.* Multinuclear magnetic resonance study on the occurrence of phosphorus in activated carbons prepared by chemical activation of lignocellulosic residues from the babassu production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 6016–6029, 2017.

LU, S. *et al.* Chemically Exfoliating Biomass into a Graphene-like Porous Active Carbon with Rational Pore Structure , Good Conductivity , and Large Surface Area for High-Performance Supercapacitors. **Advanced Energy Materials**. v. 1702545, p. 1–9, 2018.

MARCOTTE, S. *et al.* Electroreduction of oxygen on Co-based catalysts: determination of the parameters affecting the two- electron transfer reaction in an

acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 179–188, 2004.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. Elsevier Science & Technology Books, 2006.

MARTÍNEZ, J. D. *et al.* Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding. **Waste Management**, v. 85, p. 574–584, 2019.

MBARKI, F. *et al.* Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. **Industrial Crops and Products**, v. 178, p. 114546, 2022.

MIRANDA, Æ. I. C. De; MOTHE, C. G. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 661–665, 2009.

MONTANÉ, D. *et al.* Activation of biomass-derived charcoal with supercritical water. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, p. 53–59, 2009.

MORAES, A. *et al.* Use of a vanadium nanostructured material for hydrogen peroxide electrogeneration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 719, p. 127–132, 2014.

MORAES, A. *et al.* Surface and Catalytical effects on Treated Carbon Materials for Hydrogen Peroxide Electrogeneration. **Electrocatalysis**, v. 7, p. 60–69, 2016.

OGINNI, O. *et al.* Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics. **Bioresource Technology Reports**, v. 7, p. 100266, 2019.

OUNAS, A. *et al.* Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 11234–11238, 2011.

OZPINAR, P. *et al.* Activated carbons prepared from hazelnut shell waste by phosphoric acid activation for supercapacitor electrode applications and comprehensive electrochemical analysis. **Renewable Energy**, v. 189, p. 535–548, 2022.

PANTEA, D. *et al.* Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry. **Carbon**, v. 39, p. 1147–1158, 2001.

PANTEA, D. *et al.* Electrical conductivity of conductive carbon blacks: Influence of surface chemistry and topology. **Applied Surface Science**, v. 217, p. 181–193, 2003.

PÉREZ-BIBBINS, B. *et al.* Potential of lees from wine, beer and cider manufacturing as a source of economic nutrients: An overview. **Waste Management**, v. 40, p. 72–81, 2015.



PUZIY, A. M. *et al.* Synthetic carbons activated with phosphoric - Acid I. Surface chemistry and ion binding properties. **Carbon**, v. 40, p. 1493–1505, 2002.

PUZIY, A. M. *et al.* Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. **Carbon**, v. 45, p. 1941–1950, 2007.

PUZIY, A. M. *et al.* XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. **Carbon**, v. 46, p. 2113–2123, 2008.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I. Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties. **Carbon**, v. 40, p. 1493–1505, 2002.

RAHMAWATI, F. *et al.* Carbon from bagasse activated with water vapor and its adsorption performance for methylene blue. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, p. 1–16, 2021.

RAJASEKARAN, S. J.; RAGHAVAN, V. Facile synthesis of activated carbon derived from Eucalyptus globulus seed as efficient electrode material for supercapacitors. **Diamond and Related Materials**, v. 109, p. 108038, 2020.

RAMYA, V. *et al.* Removal of toxic pollutants using tannery sludge derived mesoporous activated carbon: Experimental and modelling studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 102798, 2019.

RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. *et al.* Synergy between Printex nano-carbons and silver nanoparticles for sensitive estimation of antioxidant activity. **Analytica Chimica Acta**, v. 926, p. 88–98, 2016.

RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. *et al.* Printex 6L Carbon Nanoballs used in Electrochemical Sensors for Simultaneous Detection of Emerging Pollutants Hydroquinone and Paracetamol. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 252, p. 165–174, 2017.

REIS, R. M. *et al.* The use of copper and cobalt phthalocyanines as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 139, p. 1–6, 2014.

ROCHA, R. S. *et al.* Electrocatalysis of Hydrogen Peroxide Generation Using Oxygen-Fed Gas Diffusion Electrodes Made of Carbon Black Modified with Quinone Compounds. **Electrocatalysis**, v. 11, p. 338–346, 2020.

ROCHE, I. *et al.* Carbon-Supported Manganese Oxide Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium: Physical Characterizations and ORR Mechanism. **Journal of Physical Chemistry C**, p. 1434–1443, 2007.

ROSAS, J. M. *et al.* Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons. **Carbon**, v. 50, p. 1523–1537, 2012.

ROUZITALAB, Z. *et al.* Lignocellulose-based adsorbents: A spotlight review of the effective parameters on carbon dioxide capture process. **Chemosphere**, v. 246, p. 125756, 2020.

SERAFIN, J. *et al.* Activated carbons from the Amazonian biomass andiroba shells applied as a CO<sub>2</sub> adsorbent and a cheap semiconductor material. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 62, 2022.

SOUZA, R. F. B. *et al.* Low tungsten content of nanostructured material supported on carbon for the degradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 143, p. 479–486, 2013.

SOUZA, F. M. *et al.* The effect of support on Pd<sub>1</sub>Nb<sub>1</sub> electrocatalysts for ethanol fuel cells. **Renewable Energy**, v. 150, p. 293–306, 2020.

STOERZINGER, K. A. *et al.* Recent Insights into Manganese Oxides in Catalyzing Oxygen Reduction Kinetics. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 6021–6031, 2015.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051–1069, 2015.

TREVELIN, L. C. Avaliação de catalisadores a base de carbono Modificados com óxidos mistos nanoestruturados para a Eletrosíntese de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). **Tese (Doutorado em Ciências)** - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2020.

VALIM, R. B. Estudo do comportamento eletroquímico de carbono Printex 6L modificado com 2-terc-butil-9 , 10-antraquinona e 2-etil-9 , 10-antraquinona para a eletrogeração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio ácido. **Dissertação (Mestrado em Ciências)** - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2012.

VALIM, R. B. *et al.* Electrogenation of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with tert-butyl-anthraquinone on carbon black support. **Carbon**, v. 61, p. 236–244, 2013.

WAKIZAKA, H.; MIYAKE, H.; KAWAHARA, Y. Utilization of beer lees waste for the production of activated carbons: The influence of protein fractions on the activation reaction and surface properties. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 8, p. 1–4, 2016.

YANG, B. *et al.* Evaluation of activated carbon synthesized by one-stage and two-stage co-pyrolysis from sludge and coconut shell. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 170, p. 722–731, 2019.

ZHANG, B. *et al.* Synthesis of carbon nanotubes from conventional biomass-based gasification gas. **Fuel Processing Technology**. v. 180, p. 105–113, 2018a.

ZHANG, Z. B. *et al.* Effects of the ultrasound-assisted H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> impregnation of

sawdust on the properties of activated carbons produced from it. **Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials**, v. 33, p. 409–416, 2018b.

ZHAO, Y. *et al.* Why and how to tailor the vertical coordinate of pore size distribution to construct ORR-active carbon materials? **Nano Energy**, v. 58, p. 384–391, 2019.

ZUO, S. *et al.* Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 994–1001, 2009.

ZUO, S. Letters to the Editor Effects of the heating history of impregnated lignocellulosic material on pore development during phosphoric acid activation. **Carbon**, v. 48, p. 3293–3295, 2010.