

Cascas de amendoim: Uma abordagem sustentável na economia circular das baterias

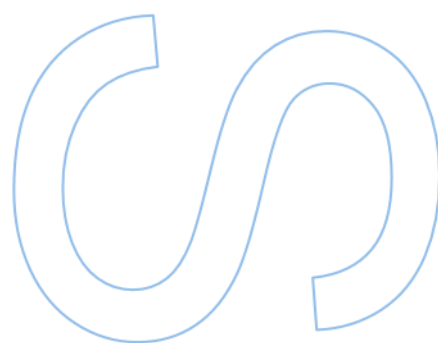
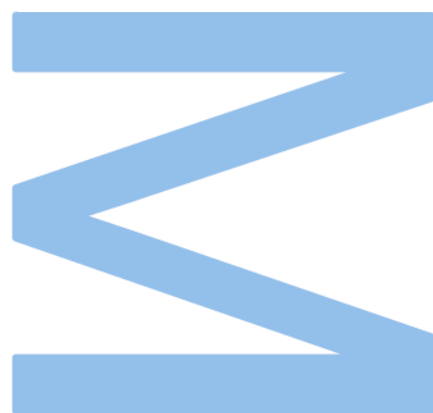
Ana Isabel Seabra Rodrigues

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

2025



Cascas de amendoim: Uma abordagem sustentável na economia circular das baterias

Ana Isabel Seabra Rodrigues

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química
Departamento de Química e Bioquímica
2025

Orientador

Renata Barros da Costa, Investigadora, CIQUP/IMS-FCUP

Coorientador

Carlos Manuel Melo Pereira, Professor Associado, CIQUP/IMS-FCUP



Agradecimentos

Chegar ao fim desta dissertação simboliza a concretização de um percurso cheio de desafios, aprendizagens e crescimento. Este caminho não teria sido possível sem o apoio, dedicação e auxílio de pessoas muito especiais, às quais expresso a minha mais profunda gratidão.

À minha orientadora, Doutora Renata Costa, pela dedicação constante, pelos ensinamentos e disponibilidade ao longo deste trabalho. O seu apoio foi fundamental para a realização deste trabalho, pelo que lhe expresso o meu mais profundo agradecimento.

Ao meu coorientador, Professor Doutor Carlos Pereira, pelas sugestões e acompanhamento ao longo deste percurso. A sua contribuição foi imprescindível para o desenvolvimento desta dissertação.

À Doutora Ana Teresa Brandão, pela ajuda ao longo deste trabalho. O meu mais sincero agradecimento.

Aos meus pais, pelo amor incondicional e apoio constante em todas as fases da minha vida. Obrigada por acreditarem sempre em mim, por me darem força nos momentos mais difíceis e celebrarem comigo cada conquista. Obrigada por serem o meu porto seguro.

À minha irmã, pela amizade e por estares sempre ao meu lado. A tua confiança em mim, mesmo nas horas de maior dificuldade, foram um incentivo. Obrigada por acreditares e por seres uma parte tão importante na minha vida.

Aos meus avós, pelo amor e exemplo de resiliência e dedicação que sempre me transmitiram. Obrigada por tudo o que são e representam para mim.

Ao meu namorado, pelo apoio, paciência e por nunca me deixares esquecer do que sou capaz. Obrigada por acreditares em mim e por estares sempre comigo.

Aos meus primos, José Agostinho e Micaela, pela amizade e apoio constante, por todas as conversas e pelo apoio genuíno ao longo desta jornada.

Às minhas amigas, Ana Sofia e Soraia, pelo apoio e palavras de incentivo que tornaram esta jornada mais leve. Ter-vos ao meu lado fez toda a diferença.

A todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu mais sincero agradecimento.

Resumo

O aumento da procura por tecnologias de armazenamento de energia mais eficientes tem impulsionado a investigação de materiais inovadores e mais sustentáveis, que reduzam os impactos ambientais associados à extração de matérias-primas e da gestão inadequada de resíduos. Neste contexto, a utilização de cascas de amendoim, frequentemente descartadas como resíduos agrícolas, revela um grande potencial como matéria-prima sustentável para a produção de elétrodos, com aplicação promissora em baterias e supercondensadores. A valorização desses resíduos contribui para a redução do impacto ambiental, ao mesmo tempo que promove a transição para fontes de energia mais limpas e eficientes. Assim, torna-se urgente o desenvolvimento de metodologias inovadoras que possibilitem a criação de materiais de eletrodo mais eficazes e economicamente viáveis, alinhando-se com os princípios da sustentabilidade ambiental e da economia circular. Com base nesse potencial, este estudo propõe uma abordagem prática e inovadora para transformar cascas de amendoim em materiais funcionalizados de elevado valor acrescentado. Neste trabalho, foi realizada uma abordagem sistemática com o objetivo de converter as cascas de amendoim em biocarbonos de elevado desempenho, obtidos através de processos de carbonização controlada a diferentes temperaturas (500, 750, 1000 e 1200 °C), sob atmosfera inerte de nitrogénio. A caracterização físico-química e morfológica dos materiais obtidos foi efetuada recorrendo a diversas técnicas analíticas, nomeadamente BET, XRF, FTIR-ATR, SEM, XRD e espectroscopia Raman. Os resultados obtidos indicaram que o biocarbono produzido a 1000 °C apresentou a maior área superficial específica de 102,40 m² g⁻¹ e um tamanho de poro de 44,32 Å. Esta condição de carbonização favoreceu a formação de uma estrutura porosa, o que aumenta a área de contacto entre o material e o eletrólito, e consequentemente potenciará o seu desempenho eletroquímico. Com o objetivo de otimizar as propriedades dos biocarbonos, foram desenvolvidos compósitos com nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂) em diferentes proporções mássicas (1:1, 3:1, 6:1 e 12:1). O compósito na proporção 1:1 apresentou propriedades mais relevantes, ou seja, um aumento de aproximadamente oito vezes na área superficial (837,34 m² g⁻¹) e um incremento de 20 % no tamanho de poro (55,52 Å), relativamente ao biocarbono análogo não modificado.

Os ensaios eletroquímicos (CV e carga-descarga) permitiram avaliar o comportamento dos materiais enquanto elétrodos para dispositivos de armazenamento de energia. Os resultados demonstraram desempenho eletroquímico adequado dos compósitos, com

ênfase para o compósito 1:1, que evidenciou elevada capacidade específica, estabilidade e eficiência ao longo dos ciclos de carga-descarga.

Assim, conclui-se que os biocarbonos obtidos a partir das cascas de amendoim, especialmente quando funcionalizados com $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (1:1), constituem uma alternativa viável e sustentável para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, contribuindo para o desenvolvimento de soluções ecológicas e sustentáveis e com elevado desempenho eletroquímico.

Palavras-chave: biocarbono, casca de amendoim, armazenamento de energia, elétrodos sustentáveis, pirólise, porosidade.

Abstract

The increasing demand for more efficient energy storage technologies has driven the search for innovative and more sustainable materials that reduce the environmental impacts associated with raw material extraction and improper waste management. In this context, the use of peanut shells, often discarded as agricultural waste, shows great potential as a sustainable raw material to produce electrodes, with promising applications in batteries and supercapacitors. The valorization of this waste contributes to the reduction of environmental impact while promoting the transition to cleaner and more efficient energy sources. Therefore, the development of innovative methodologies that enable the creation of more effective, sustainable, and economically viable electrode materials becomes urgent, aligning with the principles of environmental sustainability and the circular economy.

Based on this potential, this study proposes a practical and innovative approach to transform peanut shells into high-value functionalized materials. In this work, a systematic approach was undertaken to convert peanut shells into high-performance biocarbons, obtained through controlled carbonization processes at different temperatures (500, 750, 1000, and 1200 °C) under an inert nitrogen atmosphere. The physicochemical and morphological characterization of the obtained materials was carried out using various analytical techniques, including BET, XRF, FTIR-ATR, SEM, XRD, and Raman spectroscopy. The results indicated that the biocarbon produced at 1000 °C presented the most favorable physical properties, notably a specific surface area of 102,40 m² g⁻¹ and a pore size of 44,32 Å. This carbonization condition favored the formation of a porous structure, which increases the contact area between the material and the electrolyte, thus enhancing its electrochemical performance.

To further optimize the properties of the biocarbons, composites were developed with zinc nitrate (Zn(NO₃)₂) in different mass ratios (1:1, 3:1, 6:1, and 12:1). The composite with a 1:1 ratio exhibited the most significant improvements, with an approximately eightfold increase in surface area (837,34 m² g⁻¹) and a 20% increase in pore size (55,52 Å) compared to the unmodified biocarbon. Electrochemical tests (CV and charge-discharge) were performed to evaluate the behavior of the materials as electrodes for energy storage devices. The results demonstrated adequate electrochemical performance of the composites, particularly the 1:1 composite, which showed high specific capacity, stability, and efficiency throughout the charge-discharge cycles.

Thus, it is concluded that the biocarbons derived from peanut shells, especially when functionalized with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (1:1), represent a viable and sustainable alternative for application in energy storage devices, contributing to the development of eco-friendly, high-performance electrochemical solutions.

Keywords: biocarbon, peanut shell, energy storage, sustainable electrode materials, pyrolysis, porosity.

Índice

Lista de Tabelas	10
Lista de Abreviaturas	17
1. Introdução.....	19
1.1 Visão Geral	19
1.2 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS)	19
1.3 O Lítio como material crítico	20
1.4 O Zinco como substituto na geração pós-lítio	21
1.4.1 Classificação e Funcionamento das Baterias de Zinco	22
1.5 Carbonos produzidos a partir de biomassa.....	23
1.5.1 Métodos de Ativação da Biomassa para Produção de Carvão Ativado....	24
1.5.2 Economia circular e valorização das Cascas de Amendoim como Matéria-Prima Sustentável em Dispositivos de Armazenamento de Energia	25
1.5.3 Cascas de amendoim como material de eléctrodo para sistemas de armazenamento de energia	27
1.6 Eletrólitos não-aquosos em sistemas de armazenamento de energia	28
1.6.1 Solventes de baixo eutético (DES)	28
1.7 Objetivo do trabalho	30
2. Secção experimental	32
2.1 Caracterização superficial e morfológica	32
2.1.1. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM).....	32
2.1.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR)	33
2.1.3. Medição da Área Superficial e Porosidade	35
2.1.4. Difração de raios X (XRD)	36
2.1.5. Espectroscopia de Raman.....	37
2.1.6 Medição de ângulos de contacto.....	38
2.1.7 Fluorescência de raios X (XRF)	39
2.1.8 Moinho de bolas (Ball Milling)	40

2.2	Caracterização eletroquímica	41
2.2.1	Voltametria cíclica (CV).....	41
2.2.2	Curvas de carga- descarga galvanostática (CD).....	43
2.3	Materiais.....	44
2.3.1	Materiais de carbono derivados de biomassa	44
2.3.2	Elétrodos	45
2.3.3	Reagentes	45
2.4	Preparação dos eletrólitos	45
2.4.1	Solvente de baixo eutético (DES) líquido	46
2.4.2	Solvente de baixo eutético (DES) de estado sólido.....	46
2.5	Preparação dos elétrodos	47
2.5.1	Célula de três elétrodos.....	47
2.5.2	Célula de dois elétrodos	48
3.	Resultados.....	52
3.1.	Caracterização química, superficial e morfológica.....	52
3.1.1.	Brunauer-Emmet-Teller (BET)	52
3.1.2.	Fluorescência de raios X (XRF)	58
3.1.3.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier-refletância total atenuada (FTIR-ATR)	63
3.1.4.	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM).....	67
3.1.5.	Difração de raios X (XRD)	70
3.1.6.	Espectroscopia de Raman.....	71
3.1.7.	Ângulos de contacto	75
3.2.	Caracterização eletroquímica	81
3.2.1.	Voltametria cíclica (CV)	81
3.2.2	Carga- Descarga Galvanostática (CD).....	84
4.	Trabalho Futuro	89
5.	Conclusão.....	91
	Referências Bibliográficas	93

Anexo 1	104
---------------	-----

Lista de Tabelas

Tabela 1 Reagentes usados no trabalho.....	45
Tabela 2. Área superficial BET e tamanho médio do poro adsorção (modelo BJH (Barrett-Joyner-Halenda)) obtidos para biocarbonos sintetizados a partir das cascas de amendoim.....	54
Tabela 3. Área superficial BET e largura do poro adsorção BJH obtidos para diferentes compósitos preparados a partir de diferentes proporções de biocarbonos: nitrato de zinco (1:1, 3:1, 6:1 e 12:1).	56
Tabela 4 Valores de picos de difração para os biocarbonos e misturas compósitas. ..	71
Tabela 5 Valores de I_D/I_G e tamanho de cristalito (L_a) para os diferentes biocarbonos obtidos através do pico de deconvolução da 1ª região do espectro de Raman.....	72
Tabela 6 Valores de I_D/I_G e tamanho de cristalito (L_a) para os diferentes compósitos obtidos através do pico de deconvolução da 1ª região do espectro de Raman.....	74
Tabela 7 Valores obtidos para o eletrodo modificado com biocarbono obtido a partir da pirólise das cascas de amendoim em contacto com o DES 1,2- propeline.....	76
Tabela 8 Valores obtidos para a gliceline sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (GC) não modificado.....	76
Tabela 9 Valores obtidos para a relina sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (GC) não modificado.....	77
Tabela 10 Valores obtidos para a etaline sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (GC) não modificado.....	77
Tabela 11 Valores obtidos para o eletrodo modificado com biocarbono obtido a partir da pirólise das cascas de amendoim em contacto com o DES gliceline.	78
Tabela 12 Valores obtidos para o eletrodo modificado com biocarbono obtido a partir da pirólise das cascas de amendoim em contacto com o DES relina.....	79
Tabela 13 Valores obtidos para o eletrodo modificado com biocarbono obtido a partir da pirólise das cascas de amendoim em contacto com o DES etaline.....	79
Tabela 8 Capacidade específica, % retenção após 1000 ciclos para o biocarbono e misturas compósitas tratadas a 850 e 1000 °C, e densidade de energia.	86

Lista de Figuras

Figura 1 Classificação dos 17 ODS. Adaptado com permissão de Moraes, P., Pisani, F., & Borin, J. (2024). <i>Smart University: A pathway for advancing Sustainable Development Goals. Internet of Things</i> , 27, 101246 [10]. © 2024 Elsevier B.V. Todos os direitos reservados.....	20
Figura 2 Disponibilidade global de lítio. Adaptado com permissão de Garcia, L., Ho, Y., Thant, M., Han, D., & Lim, J. (2023). <i>Lithium in a Sustainable Circular Economy: A Comprehensive Review. Processes</i> , 11(2), 418, sob licença CC BY 4.0. © 2023 pelos autores. Licenciado pela MDPI, Basel, Suíça [12].....	21
Figura 3 Classificação das baterias à base de zinco de acordo com os mecanismos de reação do elétrodo positivo. Adaptado com permissão de Lionetto, F., Arianpouya, N., Bozzini, B., Maffezzoli, A., Nematollahi, M., & Mele, C. (2024). <i>Advances in zinc-ion structural batteries. Journal of Energy Storage</i> , 84. © 2024 pelos autores. Publicado por Elsevier Ltd, sob licença CC BY 4.0 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) [27].	22
Figura 4 Diferentes métodos de ativação de biomassa. Adaptado com permissão de Reza, M., Yun, C., Afroze, S., Radenahmad, N., Bakar, M., Saidur, R., Taweeekun, J., & Azad, A. (2020). <i>Preparation of activated carbon from biomass and its applications in water and gas purification</i> . © 2020 pelos autores. Publicado por Informa UK Limited, atuando como Taylor & Francis Group, em nome da University of Bahrain, sob a licença Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) [49].	25
Figura 5 Representação esquemática da obtenção de biocarbonos por pirólise a partir de cascas de amendoim e posterior funcionalização com metais com interesse para aplicações eletroquímicas.....	26
Figura 6 Diferentes tipos de DES. Adaptado de Sharma, A., Sharma, R., Thakur, R., & Singh, L. (2023). <i>An overview of deep eutectic solvents: Alternative for organic electrolytes, aqueous systems & ionic liquids for electrochemical energy storage. Journal of Energy Chemistry</i> , 82, 592–626. © 2023 Science Press e Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. Publicado por Elsevier B.V. e Science Press. Todos os direitos reservados.[79].	29
Figura 7 Representação esquemática do ChCl. Reproduzido com permissão de Mangiacapre, E., Castiglione, F., D'Aristotile, M., Di Lisio, V., Triolo, A., & Russina, O. (2023). <i>Choline chloride-water mixtures as new generation of green solvents: A comprehensive physico-chemical study. Journal of Molecular Liquids</i> , 383, 122120. ©	

2023 pelos autores. Publicado por Elsevier B.V, sob licença CC BY 4.0 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) [76].	30
Figura 8 Componentes da microscopia ótica de varrimento. Adaptado com permissão de S. P. Kumar, D. Balaji e T. R. Mandlimath, <i>Characterization of Flexible Ceramics, Frontiers in Materials</i> , 2023, pp. 25–43. © 2023 Elsevier Ltd. Todos os direitos reservados. [87].	33
Figura 9 Representação esquemática dos diferentes modos de vibração molecular: estiramentos simétrico e assimétrico, e modos de deformação (rocking, scissoring, twisting e wagging). Estes movimentos vibracionais são responsáveis pelos sinais observados nos espectros de infravermelho (FTIR), permitindo a identificação de grupos funcionais presentes nas moléculas. Adaptado com permissão de Mohamed Ali. <i>Introductory Chapter: Infrared Spectroscopy – A Synopsis of the Fundamentals and Applications</i> , sob a licença Creative Commons Attribution 3.0 (CC BY 3.0)	34
Figura 10 Esquema de funcionamento de um espectrómetro de FTIR. Adaptado com permissão de V. Undavalli, C. Ling, B. Khandelwal, <i>Impact of alternative fuels and properties on elastomer compatibility</i> . © 2021 Elsevier Inc. Todos os direitos reservados. [92].	34
Figura 11 Classificação dos diferentes tipos de isotérmicas. Adaptado com permissão de Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J.P., Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (2015). <i>Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution</i> (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 87(7), 1051-1069. © IUPAC, De Gruyter, publicado em 2 de julho de 2015. Copyright: 2015 [95].	35
Figura 12 Configuração experimental de um difratrómetro. Adaptado de <i>X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications</i> , da autoria de S.B. Prasad, publicado na revista Materials Today: Proceedings, © 2021. Reproduzida com permissão da Informa UK Limited, atuando como Taylor & Francis Group. https://www.tandfonline.com [100].	37
Figura 13 Princípio do espalhamento de Raman. Adaptado com permissão de K. Liu et al., <i>Raman Spectroscopy: A Novel Technology for Gastric Cancer Diagnosis</i> , Frontiers in Oncology (2022), sob a licença Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) [104].	38
Figura 14 Medição do ângulo de contacto em superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas. Adaptado com permissão de Zhao, T.; Jiang, L. <i>Contact angle measurement of natural materials</i> . Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 161, 324–330. © 2017 Published by Elsevier B.V [107].	38

Figura 15 Ponto de contacto trifásico onde o sólido, líquido e gás se encontram. Adaptado com permissão de Ismail, A. F., Khulbe, K. C., e Matsuura, T. (2019), <i>RO Membrane Characterization</i> , pp.57-90. © 2019 Elsevier Inc. Todos os direitos reservados [108].	39
Figura 16 Configuração do espectrómetro de XRF. Adaptado com permissão de M. Murat, Y. Özdemir, I. Türkmen, A. Levet, <i>A study of chemical composition and radiation attenuation properties in clinoptilolite-rich natural zeolite from Turkey</i> , Radiation Physics and Chemistry, vol. 79, 2010, pp. 1120–1126 © 2010 Elsevier Ltd. Todos os direitos reservados [111].	40
Figura 17 Esquema do funcionamento de um moinho de bolas. Adaptado com permissão de K. Ravichandran, P. Praseetha, T. Arun, S. Gobalakrishnan, <i>Synthesis of Nanocomposites</i> , Elsevier Ltd., 2018. Copyright © 2018 Elsevier Ltd. Todos os direitos reservados [114].	41
Figura 18 Representação gráfica do voltamograma cíclico típico. Adaptado com permissão de Karunakaran, C., Rajkumar, R., & Bhargava, K. (2015). <i>Introduction to Biosensors</i> , pp 1-68. Copyright © 2015 Elsevier Inc. Todos os direitos reservados [118].	42
Figura 19 Perfil de uma curva de carga- descarga galvanostática. Adaptado com permissão de Hoyos, J., Vázquez, M., & Calderón, J. (2017). <i>Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: A review. Food Chemistry</i> , 221, 1371–1381. ©2016 Elsevier Ltd. Todos os direitos reservados [122].	43
Figura 20 Processo de obtenção do material de carbono derivado da biomassa (biocarbono).	44
Figura 21 Representação da obtenção da 1,2-propelina, através da mistura de cloreto de colina e 1,2-propilenoglicol na proporção 1:2, respetivamente.	46
Figura 22 Dispersão de materiais de carbono (a) e deposição da dispersão na superfície do eletrodo (b).	48
Figura 23 Configuração de uma célula eletroquímica de três eletrodos (contra eletrodo, eletrodos de trabalho e de referência).	48
Figura 24 Esquema dos elementos constituintes de uma célula de botão. Adaptado com permissão de Murray, V., Hall, D. (2019). <i>A Guide to Full Coin Cell Making for Academic Researchers. Journal of The Electrochemical Society</i> , 166(2), A329–A333, sob a licença CC BY 4.0 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)[126].	49
Figura 25 Método de coating (doctor blade) da pasta de carbono na folha revestida de carbono.	50
Figura 26 Eletrodos após secagem e corte.	50

Figura 27 a) Isotérmicas de adsorção-dessorção de N ₂ para os biocarbonos preparados a diferentes temperaturas (750, 1000 e 1200 °C) e b) Isotérmicas de adsorção-dessorção de N ₂ para os materiais compósitos de biocarbono e nitrato de zinco tratados em diferentes proporções (1:1, 3:1, 6:1 e 12:1).....	52
Figura 28 Isotérmicas de adsorção-dessorção de N ₂ para a mistura compósita de biocarbono e nitrato de zinco preparada na proporção de 1:1 a 850 °C.....	57
Figura 29 Espectro XRF para a casca de amendoim <i>in natura</i>	58
Figura 30 Espectro XRF das amostras de biocarbonos sintetizados a partir das cascas de amendoim a diferentes temperaturas: a) 500°C, b) 750 °C, c) 1000 °C e d) 1200 °C.	59
Figura 31 a) Espectro XRF dos compósitos de casca de amendoim e nitrato de zinco (proporções 1:1, 3:1, 6:1 e 12:1), sem tratamento térmico; b) Representação gráfica da variação da intensidade de pico de zinco com a proporção de casca de amendoim: nitrato de zinco.	61
Figura 32 Espectros dos compósitos preparados a partir de biocarbonos e nitrato de zinco a 1000°C na proporção: a) 1:1, b) 3:1, c) 6:1 e d) 12:1.	62
Figura 33 Espectro da mistura compósita na proporção de 1:1 tratada a 850 °C.....	62
Figura 34 Espectro de FTIR-ATR para o amendoim <i>in natura</i>	64
Figura 35 Espectros de FTIR-ATR obtidos para os biocarbonos obtidos nas diferentes temperaturas de carbonização: a) 500 °C e b) 750, 1000 e 1200 °C.....	65
Figura 36 Comparação dos espectros FTIR-ATR dos materiais compósitos biocarbono: Zn(NO ₃) ₂ (proporções 1:1, 3:1, 6:1, e 12:1) e espectro FTIR-ATR da casca de amendoim <i>in natura</i>	66
Figura 37 Imagens SEM obtidas para os biocarbonos preparados a diferentes temperaturas: a) 500, b) 750, c) 1000 e d) 1200 °C.	68
Figura 38 Imagens SEM obtidas para os materiais compósitos preparados nas diferentes proporções de biocarbono: nitrato de zinco: a) 1:1, b) 3:1, c) 6:1 e d) 12:1.	69
Figura 39 Representação gráfica do espectro XRD para: a) biocarbonos e b) misturas compósitas.	70
Figura 40 Espectro de Raman do biocarbono preparado a 1000 °C: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.....	72
Figura 41 Espectro de Raman do compósito preparado na proporção de 1:1: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.....	74
Figura 42 Fotografias representativas do perfil de gotas de 1,2-propeline sobre a superfície de elétrodos de carbono vítreo (GC) não modificados. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo	

de contacto, com o objetivo de avaliar a molhabilidade da superfície do substrato em contacto com o líquido. 76

Figura 43 Fotografias representativas do perfil de gotas de gliceline sobre a superfície de elétrodos de carbono vítreo (GC) não modificados. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo de contacto, com o objetivo de avaliar a molhabilidade da superfície do substrato em contacto com o líquido. 77

Figura 44 Fotografias representativas do perfil de gotas de relíne sobre a superfície de elétrodos de carbono vítreo (GC) não modificados. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo de contacto, com o objetivo de avaliar a molhabilidade da superfície do substrato em contacto com o líquido. 77

Figura 45 Fotografias representativas do perfil de gotas de etaline sobre a superfície de elétrodos de carbono vítreo (GC) não modificados. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo de contacto, com o objetivo de avaliar a molhabilidade da superfície do substrato em contacto com o líquido. 78

Figura 46 Fotografias representativas do perfil de gotas de 1,2-propeline depositadas sobre a superfície de elétrodos de carbono vítreo modificados com biocarbono (tratado a 1000 °C, sem funcionalização), disperso em DMF e Nafion® 117. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo de contacto, com o objetivo de avaliar as propriedades de molhabilidade da superfície modificada. 78

Figura 47 Fotografias representativas do perfil de gotas de gliceline depositadas sobre a superfície de elétrodos de carbono vítreo modificados com biocarbono (tratado a 1000 °C, sem funcionalização), disperso em DMF e Nafion® 117. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo de contacto, com o objetivo de avaliar as propriedades de molhabilidade da superfície modificada. 79

Figura 48 Fotografias representativas do perfil de gotas de relíne depositadas sobre a superfície de elétrodos de carbono vítreo modificados com biocarbono (tratado a 1000 °C, sem funcionalização), disperso em DMF e Nafion® 117. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo de contacto, com o objetivo de avaliar as propriedades de molhabilidade da superfície modificada. 79

Figura 49 Fotografias representativas do perfil de gotas de etaline depositadas sobre a superfície de elétrodos de carbono vítreo modificados com biocarbono (tratado a 1000 °C, sem funcionalização), disperso em DMF e Nafion® 117. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo de contacto, com o objetivo de avaliar as propriedades de molhabilidade da superfície modificada.	80
Figura 44 Voltamogramas cíclicos medidos para os diferentes materiais testados: a) biocarbono preparado a 1000 °C, b) mistura compósita de biocarbono (850 °C) e o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ na proporção de 1:1 e c) mistura compósita de biocarbono (1000 °C) e o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ na proporção de 1:1 preparada a 1000 °C.	82
Figura 45 Voltamogramas cíclicos medidos para os três materiais testados (biocarbono obtido a 1000 °C, misturas compósitas na proporção de 1:1 obtidas a 850 e 1000 °C), para uma velocidade de varrimento de 50 mV s ⁻¹	82
Figura 46 Curva de carga-descarga para os primeiros seis ciclos: a) biocarbono obtido a 1000 °C e b) mistura compósita preparada na proporção de 1:1 biocarbono 850 °C : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e c) mistura compósita preparada na proporção de 1:1 biocarbono 1000 °C: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	85
Figura 47 Espectro de Raman do biocarbono preparado a 500 °C: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.....	104
Figura 48 Espectro de Raman do biocarbono preparado a 750 °C: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.....	105
Figura 49 Espectro de Raman do biocarbono preparado a 1200 °C: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.....	105
Figura 50 Espectro de Raman do compósito preparado na proporção de 3:1: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.....	106
Figura 51 Espectro de Raman do compósito preparado na proporção de 6:1: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.....	107
Figura 52 Espectro de Raman do compósito preparado na proporção de 12:1: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.....	107

Lista de Abreviaturas

AA	Acrilamida
APS	Persulfato de amónio
ATR	Reflexão total atenuada
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Método Barret-Joyner-Halenda
C	Capacidade do sistema
c	Capacidade específica
CD	Carga- Descarga
ChCl	Cloreto de colina
CV	Voltametria cíclica
DES	Solventes de baixo eutético
DMF	N,N-Dimetilformamida
EDX	Análise dispersiva de raios X
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
FTIR	Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier
FTIR-ATR	Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier na modalidade de reflexão atenuada
GC	Carbono vítreo
HBA	Aceitador de ligações de hidrogénio
HBD	Dador de ligações de hidrogénio
ILs	Ionic liquids
i_{pa}	Pico de corrente anódica
i_{pc}	Pico de corrente catódica
IV	Infravermelho

NADES	DES natural
ODS	Objetivos do desenvolvimento sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
SSE	Eletrólito de estado sólido
THEDES	DES terapêutico
XRD	Difração de raios X
XRF	Fluorescência de raios X
Θ_c	Ângulo de contacto

1. Introdução

1.1 Visão Geral

A crise energética global, associada ao crescimento populacional e à expansão das economias em desenvolvimento, resultou no uso excessivo dos recursos naturais (materiais críticos). A produção de dispositivos de armazenamento de energia (por exemplo, baterias e supercondensadores) depende fortemente de materiais críticos como lítio, cobalto, níquel, grafite e manganês [1]. Estes materiais são escassos, na sua maioria disponíveis em regiões geopoliticamente sensíveis e com elevado impacto ambiental, o que evidencia a urgência de alternativas mais sustentáveis e abundantes. As fontes de energia tradicionais, dependentes dos combustíveis fósseis, contribuem para o aumento das emissões de gases de efeito de estufa, o que tem levado à procura por alternativas mais limpas e sustentáveis [2,3]. O desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de energia é crucial para possibilitar o uso de energias renováveis, como a solar e a eólica, que devido à sua intermitência dependem de soluções eficientes de armazenamento para garantir a continuidade no fornecimento energético. Nesse cenário, as baterias recarregáveis destacam-se como uma das opções mais promissoras, por permitirem armazenar energia excedente e disponibilizá-la quando necessário [4]. As baterias de ião-lítio têm vindo a ser desenvolvidas desde 1990 e tratam-se das baterias mais usadas mundialmente, nas mais diversas aplicações, desde aparelhos eletrónicos, veículos elétricos, aplicações industriais e especializadas (robótica) e sistemas de armazenamento de energia estacionário [5,6]. No entanto, a demanda atual de produção de baterias, especialmente as baterias de ião-lítio, torna-se inviável e insustentável a longo prazo devido ao impacto ambiental associado aos materiais utilizados [7]. A extração de lítio, cobalto e níquel, essenciais para estas baterias, acarreta elevados custos ambientais e sociais, incluindo o consumo intensivo de água, a degradação dos ecossistemas locais e condições de trabalho precárias em algumas regiões produtoras [8]. Neste contexto, torna-se imperativo o desenvolvimento de tecnologias alternativas mais sustentáveis, bem como a implementação de estratégias de reciclagem eficientes e de economia circular para mitigar os impactos associados.

1.2 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS)

Nos últimos anos, verifica-se a crescente preocupação com a sustentabilidade e a procura por alternativas que minimizem os impactos ambientais. Deste modo, surgem

os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS), um conjunto de 17 objetivos globais estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2015 [9]. Os 17 objetivos compreendem 169 metas que devem ser atingidas até 2030 (Agenda 2030) [10]. Estes abrangem a erradicação da pobreza e da fome, a promoção por uma educação de qualidade, o acesso a água potável, ações climáticas, e a criação de cidades e comunidades sustentáveis. A importância de uma energia acessível e limpa é garantida pelo sétimo objetivo (ODS 7) [9]. Assim, a Agenda 2030 define 17 ODS, que incluem uma vasta gama de desafios globais interligados, com o intuito de promover o desenvolvimento sustentável em todas as dimensões [10,11]. Os 17 ODS podem ser classificados em três dimensões (social, económica e ambiental), de acordo com as necessidades humanas [10].



Figura 1 Classificação dos 17 ODS. Adaptado com permissão de Moraes, P., Pisani, F., & Borin, J. (2024). *Smart University: A pathway for advancing Sustainable Development Goals. Internet of Things*, 27, 101246 [10]. © 2024 Elsevier B.V. Todos os direitos reservados.

O desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia sustentáveis apoia-se em vários ODS, especialmente o ODS 7 (Energia Acessível e Limpa), ao facilitar o uso de fontes renováveis; o ODS 9 (Indústrias, Inovação e Infraestruturas), ao promover tecnologias avançadas; o ODS 12 (Produção/consumo sustentável), ao incentivar a reciclagem e o uso eficiente de recursos; e o ODS 13 (Ação Climática), ao reduzir emissões de gases de efeito de estufa [10].

1.3 O Lítio como material crítico

O lítio, metal alcalino com massa atómica de 6,9410 u.a, é amplamente utilizado em baterias recarregáveis ião-lítio, por apresentar elevada densidade energética e capacidade para múltiplos ciclos de carga-descarga [12]. A extração de lítio implica vários desafios ambientais, sociais e económicos. O lítio é extraído, principalmente, em depósitos de salmoura e minerais de rocha dura (espodumena)[13], localizada no

“triângulo do lítio” da América do Sul, maioritariamente na Argentina, Bolívia e Chile [14], onde se localizam 52% das reservas globais de lítio [15].

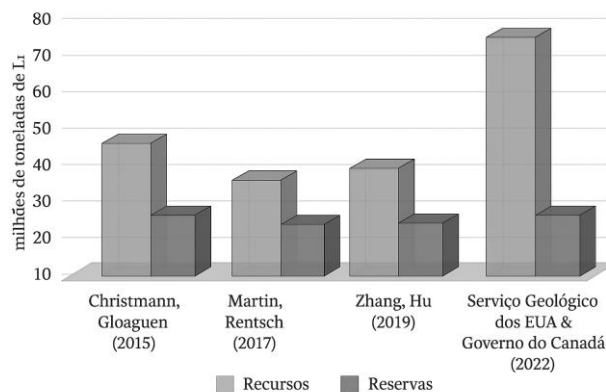


Figura 2 Disponibilidade global de lítio. Adaptado com permissão de Garcia, L., Ho, Y., Thant, M., Han, D., & Lim, J. (2023). *Lithium in a Sustainable Circular Economy: A Comprehensive Review*. *Processes*, 11(2), 418, sob licença CC BY 4.0. © 2023 pelos autores. Licenciado pela MDPI, Basel, Suíça [12].

A extração do lítio da salmoura tem associada a si algumas implicações, como o consumo de água, uma vez que, por cada tonelada de carbonato de lítio são evaporados entre 100 a 800 m³ de água (dependendo do volume e tamanho do depósito) [16]. A libertação dos compostos utilizados na separação do lítio da salmoura, como o cloreto de potássio e o ácido sulfúrico, afeta significativamente a qualidade da produção agrícola, a estrutura do ecossistema e os recursos hídricos [12,13,17,18]. Apesar das baterias de lítio serem as mais produzidas desde 1990 e apresentarem o melhor desempenho em termos de densidade de energia, o seu ciclo de vida representa desafios significativos para a sustentabilidade, tanto na extração de materiais (como cobalto, níquel e grafite), bem como no fim da vida útil dos dispositivos [5,6,19]. Com o crescimento do mercado global de lítio, principalmente para aplicações em dispositivos eletrónicos e veículos elétricos, torna-se urgente a procura por alternativas mais sustentáveis e ecológicas [20].

1.4 O Zinco como substituto na geração pós-lítio

O zinco é um elemento metálico abundante, versátil e amplamente utilizado, destacando-se pelas suas propriedades redox (oxidação-redução), elevada condutividade e baixo custo, o que o torna particularmente atrativo para aplicações eletroquímicas e energéticas [21]. O zinco surge assim, como um material promissor para os sistemas de armazenamento de energia, na medida em que se trata de um metal mais abundante, seguro, com menor impacto ambiental, menor custo de extração

e processamento [22,23]. O zinco é classificado como metal de transição, mas com comportamento atípico, pois possui orbitais d totalmente preenchidas no seu estado de oxidação mais comum (Zn^{2+}) e apresenta uma massa atômica de 65,380 u.a [24]. Este metal pode ser obtido em países como a China, Peru e Austrália (maiores produtores por ordem decrescente de produção), sendo estes responsáveis por 77,2 % da produção global deste metal e detentores de 78,5 % das reservas [25]. Face ao atual cenário decorrente da utilização de lítio, tem surgido um crescente interesse na procura e desenvolvimento de alternativas mais “limpas”, que utilizem materiais mais abundantes e sustentáveis. Assim, o zinco é um dos materiais promissores para substituir o lítio nos sistemas de armazenamento de energia. Trata-se de um metal mais abundante, seguro e com menor impacto ambiental [23,26].

1.4.1 Classificação e Funcionamento das Baterias de Zinco

As baterias de zinco podem ser classificadas em três tipos distintos, dependendo dos mecanismos de reação que ocorrem no elétronodo positivo (cátodo). Deste modo, existem as baterias de ião-zinco, ar-zinco e as baterias alcalinas de zinco [27], representadas na Figura 3.

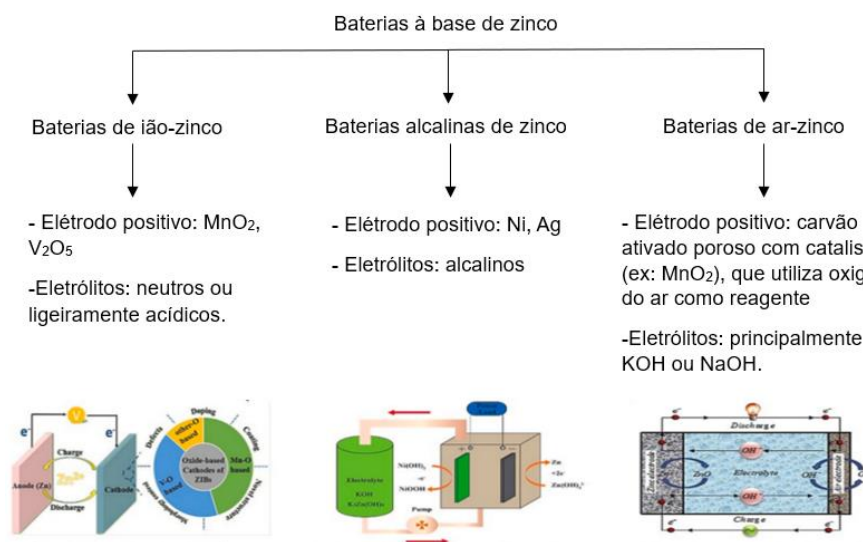


Figura 3 Classificação das baterias à base de zinco de acordo com os mecanismos de reação do elétronodo positivo. Adaptado com permissão de Lionetto, F., Arianpouya, N., Bozzini, B., Maffezzoli, A., Nematollahi, M., & Mele, C. (2024). *Advances in zinc-ion structural batteries*. Journal of Energy Storage, 84. © 2024 pelos autores. Publicado por Elsevier Ltd, sob licença CC BY 4.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) [27].

As baterias de ião-zinco são constituídas por materiais de elétronodo positivo (normalmente óxido de manganês, como MnO_2 , $E = +1,23$ V [28]) e negativo (zinco

metálico, $E = -0,76 \text{ V}$ [28]), eletrólito (eletrólitos aquosos) e separador (membranas porosas, como a fibra de vidro [29]) [30]. Nesta classe de baterias, no eletrodo positivo ocorre a inserção e extração de íons zinco promovendo, desta forma, o armazenamento de energia [27,30]. Nas baterias de ar-zinco, o zinco é o eletrodo negativo (ânodo, $E = -0,76 \text{ V}$ [28]), o oxigénio do ar é onde ocorre a troca de eletrões (eletrodo positivo, onde ocorre a redução do O_2 em meio alcalino $E = +0,40 \text{ V}$ para $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$) [28], e os eletrólitos mais comuns são o KOH e o NaOH [21,27]. As baterias alcalinas de zinco, utilizam Ni-Zn e Zn-Ag e eletrólitos alcalinos aquosos (como o KOH), exibindo um potencial de eletrodo negativo mais elevado ($E = -1,26 \text{ V}$), comparativamente com o potencial padrão do hidrogénio [27,31]. Apesar das vantagens, existem problemas associados a estas baterias, como a formação de dendritos no ânodo durante os ciclos de carga-descarga (CD), minimizando a eficiência e a vida útil da bateria e aumentando o risco de curto-circuito [31,32].

Além dos elementos mencionados anteriormente, os materiais de carbono desempenham um papel crucial na *performance* das baterias à base de zinco, sendo, muitas vezes, incorporados nos eletrodos. Os materiais de carbono exibem propriedades como, a elevada condutividade elétrica, elevada área superficial específica e porosidade, que promovem a eficiência e a capacidade de armazenamento de energia do dispositivo [33,34].

1.5 Carbonos produzidos a partir de biomassa

A biomassa, material orgânico renovável proveniente de plantas e animais, é uma alternativa renovável que pode ser convertida em materiais de carbono de elevado desempenho, como o biocarbono, o carvão ativado e o grafeno [35]. A biomassa residual é composta, sobretudo, por celulose, hemicelulose, lignina, hidratos de carbono e proteínas, o que a torna especialmente interessante para aplicações que aproveitam a sua composição química rica em carbono [36,37]. Esta composição complexa confere à biomassa propriedades estruturais e químicas favoráveis à sua conversão em biocarbonos funcionais.

Os diversos tipos de biomassa têm demonstrado um potencial significativo para aplicação em sistemas de armazenamento de energia, especialmente como precursores de materiais de eletrodo em baterias e supercondensadores [38]. Entre os mais promissores destacam-se os resíduos agrícolas, como cascas de amendoim, cascas de coco, cascas de arroz e caules de milho, ricos em conteúdo lignocelulósico e com excelente rendimento em carbono após a pirólise [39]. Resíduos florestais, como

serradura e aparas de madeira, bem como resíduos alimentares e de frutas, incluindo cascas de laranja, borras de café e cascas de banana, também se destacam devido à sua porosidade natural e estruturas fibrosas, sendo ideais para a conversão em materiais de carbono funcionais [40].

A biomassa aquática, como microalgas e algas marinhas, tem ganho atenção pelo seu rápido crescimento e composição rica em nitrogénio, o que permite a formação de carbonos dopados com heteroátomos e com melhor desempenho eletroquímico [41]. Além disso, a biomassa de origem animal, como cascas de ovo e quitina de conchas de crustáceos, pode servir como fonte sustentável para materiais compósitos ou carbonos dopados. Os resíduos marinhos, ricos em quitina e quitosano, também têm ganho cada vez mais interesse uma vez que, após o tratamento térmico, podem ser convertidos em materiais com propriedades eletroquímicas favoráveis para aplicação em tecnologias de armazenamento de energia [42–44]. Por fim, fontes ricas em lignina, como o bagaço de cana-de-açúcar, são particularmente adequadas para a carbonização, oferecendo elevado teor de carbono e integridade estrutural [45,46]. Estes materiais derivados de biomassa alinham-se com os princípios da sustentabilidade ambiental e da economia circular, enquanto oferecem propriedades ajustáveis como porosidade, área superficial e condutividade, atributos essenciais para aplicações de elevado desempenho em armazenamento de energia [47]. O uso da biomassa como matéria-prima permite a minimização das alterações climáticas, na medida em que possibilita o aproveitamento de resíduos agrícolas, que de outra forma seriam descartados. Esta abordagem encontra-se alinhada com os princípios da economia circular [35,48].

1.5.1 Métodos de Ativação da Biomassa para Produção de Carvão Ativado

Os materiais de carbono obtidos a partir da biomassa podem ser produzidos por diferentes processos termoquímicos, tais como, a ativação física, a ativação química, a ativação físico-química e a ativação assistida por micro-ondas, tal como ilustrado na Figura 4 [49].

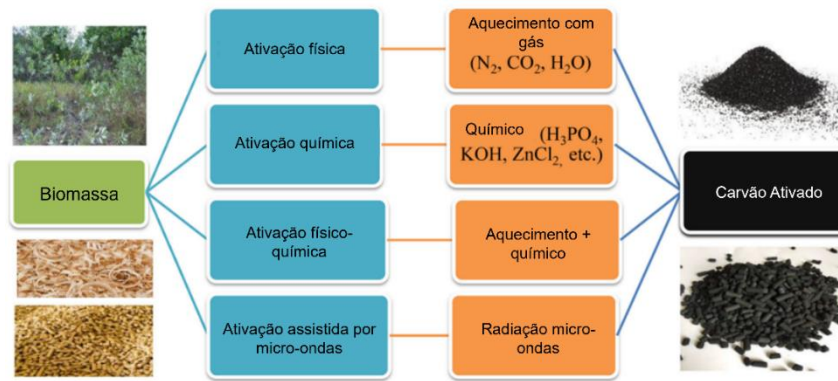


Figura 4 Diferentes métodos de ativação de biomassa. Adaptado com permissão de Reza, M., Yun, C., Afroze, S., Radenahmad, N., Bakar, M., Saidur, R., Taweeekun, J., & Azad, A. (2020). *Preparation of activated carbon from biomass and its applications in water and gas purification*. © 2020 pelos autores. Publicado por Informa UK Limited, atuando como Taylor & Francis Group, em nome da University of Bahrain, sob a licença Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) [49].

A ativação física é um processo térmico que ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, designada carbonização, a biomassa é sujeita a pirólise em atmosfera inerte (300-800 °C), obtendo um material rico em carbono. Na segunda etapa, o material de carbono obtido anteriormente é ativado a temperaturas mais elevadas (700-1000 °C), permitindo o desenvolvimento da porosidade e o aumento da área superficial específica do material [50]. Na ativação química, são utilizados agentes químicos como ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potássio (KOH) ou cloreto de zinco (ZnCl_2), que reagem com os componentes da biomassa, facilitando a formação de uma matriz de carbono com elevada porosidade. A ativação físico-química combina ambas as abordagens, envolvendo um tratamento químico prévio seguido de aquecimento controlado, otimizando as propriedades do material final. Por fim, a ativação assistida por micro-ondas utiliza radiação micro-ondas como fonte de energia para induzir a ativação térmica ou termoquímica da biomassa de forma rápida e eficiente [49,50].

1.5.2 Economia circular e valorização das Cascas de Amendoim como Matéria-Prima Sustentável em Dispositivos de Armazenamento de Energia

A maioria dos materiais à base de carbono (como o carvão ativado, nanotubos de carbono e grafeno) é principalmente derivada de recursos não renováveis, como o carvão, os petroquímicos ou o gás natural [51]. A casca de amendoim, um recurso de biomassa limpo, abundante, económico e renovável, é um subproduto da produção de amendoins, com uma produção global anual de cerca de 7,44 milhões de toneladas, o que a torna uma matéria-prima viável para a produção de materiais à base de carbono [52]. Este resíduo é normalmente descartado como resíduo agrícola, e tem vindo a demonstrar um potencial significativo como matéria-prima sustentável na produção de

dispositivos de armazenamento de energia, como baterias e supercondensadores [2]. Esta abordagem encontra-se alinhada com os princípios da economia circular, permitindo a valorização de resíduos agrícolas, a substituição de matérias-primas críticas e a minimização do desperdício e do impacto ambiental associado à extração e processamento dos materiais convencionais [2,53–56]. Segundo *Kirchherr et al.* a economia circular pode promover a eficiência energética, uma vez que a reutilização de produtos e materiais requer menos energia, comparativamente com a produção a partir de novas matérias-primas [36,57]. Os resíduos agrícolas são os mais utilizados, não só pela abundância, como também pela composição química rica em carbono. Entre estes resíduos, destacam-se as cascas de arroz, trigo, bagaço da cana-de-açúcar, algodão, feijão e, especialmente, as cascas de amendoim, que apresentam propriedades ideais para a obtenção de materiais de carbono com elevada área superficial específica e porosidade [36,58]. Estes resíduos são submetidos a processos de tratamento térmico, como a pirólise, para obter os biocarbonos (Figura 5), que podem ser utilizados como elétrodos em dispositivos de armazenamento de energia, como as baterias e supercondensadores. Os materiais de carbono são utilizados como elétrodo, devido à elevada condutividade, área superficial e abundância [33,34].

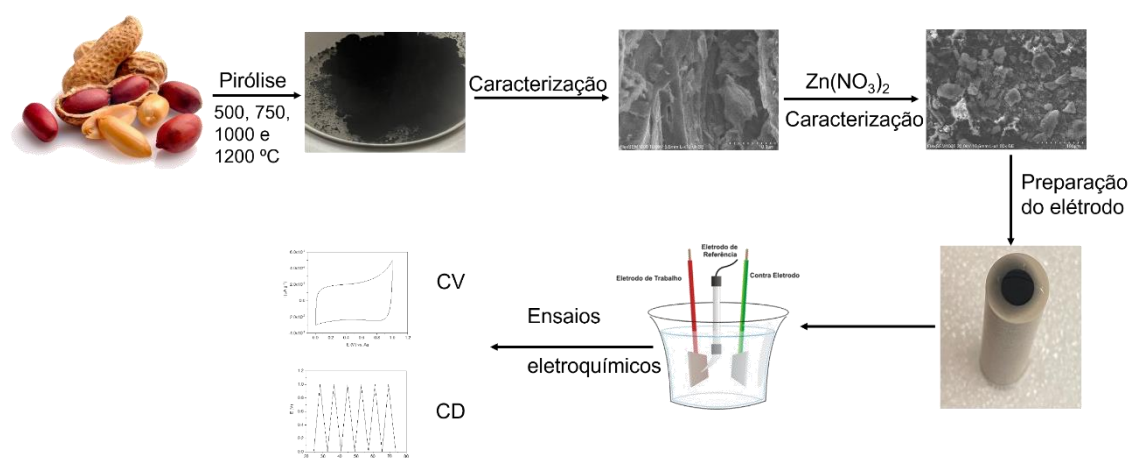


Figura 5 Representação esquemática da obtenção de biocarbonos por pirólise a partir de cascas de amendoim e posterior funcionalização com metais com interesse para aplicações eletroquímicas.

Neste cenário, a utilização das cascas de amendoim, surge como uma estratégia promissora no desenvolvimento de materiais de carbono sustentáveis [59]. Além de se tratar de resíduos abundantes e normalmente descartados, as cascas de amendoim contêm cerca de 30% de celulose, 20% de hemicelulose e 30% de lignina, com elevadas concentrações de carbono e minerais, como potássio, cálcio e magnésio [59]. O tratamento térmico das cascas de amendoim permite obter biocarbonos com menor

impacto ambiental do que os combustíveis fósseis, produzindo menos emissões de gases com efeito estufa. Isto deve-se ao facto de as emissões de dióxido de carbono (CO_2) serem consideradas neutras, uma vez que o carbono libertado foi previamente capturado pelas plantas durante o processo de crescimento [60].

A utilização destes resíduos insere-se num modelo circular que tem como objetivo maximizar a utilização de recursos através dos princípios dos 4Rs: reduzir, reutilizar, reciclar e recuperar. O princípio de reduzir, pretende diminuir a utilização inadequada de recursos e energia [57]. O princípio de reutilizar tem como objetivo prolongar a vida útil dos produtos [61]. O princípio de reciclar, trata da conversão de resíduos em novos materiais ou produtos, concluindo o ciclo de vida de produtos descartados [57]. Por fim, o princípio de recuperar promove a valorização energética de resíduos que não podem ser reutilizados ou reciclados, incluindo a conversão de resíduos em calor, eletricidade ou biocombustíveis [61].

1.5.3 Cascas de amendoim como material de eletrodo para sistemas de armazenamento de energia

Após o tratamento térmico, as cascas de amendoim originam um material de carbono com uma estrutura porosa bem desenvolvida (biocarbono), com elevada área superficial, elevada porosidade e uma estrutura química rica em carbono [59,62], favorecendo a transferência de iões e o armazenamento de carga [63–65]. Além disso, o biocarbono uma vez ativado quimicamente com KOH e dopado com nitrogénio, demonstra excelente estabilidade eletroquímica, com uma capacidade de retenção de 98,8% após 5000 ciclos de carga-descarga, e elevada capacidade específica, comparativamente com os biocarbonos derivados de outros resíduos agrícolas, como o trigo ou as cascas de arroz [66]. Vários estudos evidenciam que, após a carbonização e ativação, o carbono derivado das cascas de amendoim apresenta uma estrutura com microporos (material com diâmetro inferior a 2 nm [67]) e mesoporos (material com diâmetro de poro compreendido entre 2 e 50 nm [67]), essenciais para a adsorção e libertação de iões. Estas características permitem a otimização da capacidade de armazenamento de carga e melhoram a eficiência eletroquímica [64,68].

Além das aplicações energéticas previamente apresentadas, as cascas de amendoim podem ser incorporadas em dispositivos de armazenamento de energia térmica e produção de bioenergia. Estas podem ser convertidas em briquetes de biomassa para aquecimento e produção de eletricidade, como parte de sistemas termoelétricos, contribuindo para a redução da dependência de combustíveis fósseis [69]. Nos últimos

anos, as cascas de amendoim também têm sido utilizadas na preparação de adsorventes para a remoção de íões metálicos pesados e corantes orgânicos de águas residuais [70,71].

1.6 Eletrólitos não-aquosos em sistemas de armazenamento de energia

Existem diversos tipos de eletrólitos dos quais se destacam os eletrólitos não aquosos (por exemplo, os líquidos iônicos, os solventes de baixo eutético (DES)), os eletrólitos de estado sólido (SSE), eletrólitos em gel (ou polímeros gelificados) e os eletrólitos aquosos (como, por exemplo, KOH, H₂SO₄, Na₂SO₄) [72]. Os eletrólitos de estado sólido podem ser divididos em duas classes: os polímeros orgânicos (como o óxido de polietileno combinado com sais de lítio) e materiais sólidos inorgânicos (como monocristais, compostos policristalinos e materiais amorfos) [73]. Os eletrólitos aquosos são soluções condutoras de eletricidade, constituídas por água como solvente e íões dissolvidos provenientes de sais, ácidos ou bases. Destacam-se pela elevada condutividade iónica e segurança comparativamente com os eletrólitos orgânicos [72].

Os eletrólitos não-aquosos constituem um elemento fundamental nos sistemas de armazenamento de energia, desempenhando um papel crucial na condução iónica e na estabilidade eletroquímica, especialmente em dispositivos de elevado desempenho [74]. As propriedades dos sistemas de armazenamento de energia como, por exemplo, o desempenho em termos de armazenamento de carga, a densidade energética, número de ciclos de carga-descarga e a segurança dependem fortemente do eletrólito usado [75]. A interação entre o eletrólito e o material do eletrodo tem um papel fundamental na formação da interface eletrólito-sólido, influenciando a morfologia interna do material ativo do eletrodo, bem como a eficiência [75]. Os eletrólitos orgânicos são os mais usados em baterias, e resultam da dissolução de sais metálicos em solventes orgânicos exibindo uma condutividade iónica na ordem dos 10 mS cm⁻¹ [72]. Os líquidos iônicos (ILs) são sais líquidos à temperatura ambiente, compostos por íões orgânicos e apresentam elevada estabilidade térmica e eletroquímica, baixa pressão de vapor e inflamabilidade [76,77].

1.6.1 Solventes de baixo eutético (DES)

Por definição, um solvente baixo eutético (do inglês Deep Eutectic Solvent – DES) é uma mistura de dois ou mais compostos que, ao interagirem por ligações de hidrogénio, formam um líquido com um ponto de fusão significativamente mais baixo do que os seus

constituintes individuais [78]. Os solventes de baixo eutético, atualmente, são considerados como uma nova classe de líquidos iónicos, uma vez que apresentam algumas propriedades semelhantes aos líquidos iónicos, mas com vantagens adicionais, como o menor custo, biodegradabilidade e facilidade de preparação [79]. Estes são normalmente obtidos pela complexação de um sal de amónio quaternário com um sal metálico ou um dador de hidrogénio (HBD), formando uma mistura eutética com baixo ponto de fusão e elevada estabilidade térmica [79]. *Abbott et al.* classificou os DES em diferentes tipos, com base nos seus aceitadores (HBA) e dadores de hidrogénio (HBD) [80], tal como ilustrado na Figura 6.

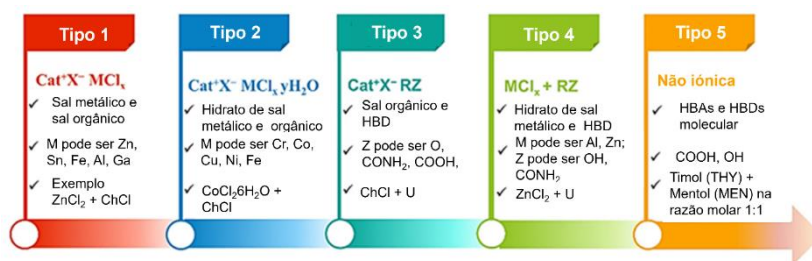


Figura 6 Diferentes tipos de DES. Adaptado de Sharma, A., Sharma, R., Thakur, R., & Singh, L. (2023). *An overview of deep eutectic solvents: Alternative for organic electrolytes, aqueous systems & ionic liquids for electrochemical energy storage*. Journal of Energy Chemistry, 82, 592–626. © 2023 Science Press e Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. Publicado por Elsevier B.V. e Science Press. Todos os direitos reservados.[80].

Atualmente, os constituintes do DES podem ser selecionados com base em interações como HBA (aceitadores de ligações de hidrogénio)-HBD (dadores de ligações de hidrogénio) ou várias interações não covalentes, incluindo ligações de hidrogénio, ou por exemplo interação π - π [81]. As primeiras classificações de DES, tipos I a IV (Figura 6), baseavam-se na fórmula geral Cat⁺ X⁻ zY, onde Cat⁺ e X⁻ são geralmente um ácido e uma base de Lewis, como um sal de colina (cloreto de colina). Y representa um ácido de Lewis ou de Brønsted e z é o número de moléculas de Y que interagem com o anião correspondente. Curiosamente, os DES propostos inicialmente foram categorizados como tipo III e centrados em cloreto de colina combinados com vários HBDs. A extensa exploração de DES à base de cloreto de colina pode ser atribuída à sua relação custo-benefício, características não tóxicas e biodegradabilidade [79]. Os DES do tipo I são formados por sais de amónio quaternário e halogenetos metálicos não hidratados, mas a sua produção é limitada devido à escassez destes sais com baixos pontos de fusão. Já os DES do tipo II podem ser obtidos pela combinação de halogenetos metálicos hidratados, como cloreto de colina (ChCl), sendo mais fáceis de obter [79,80]. Os DES

do tipo III, formados por ChCl e dadores de hidrogénio (HBD), têm a capacidade de dissolver compostos de metais de transição [79,80]. Diversos metais que se encontram em estado de transição podem ser incorporados em eutéticos sob condições normais de temperatura, obtendo os DES do tipo IV. O tipo V é uma classe descoberta recentemente e consiste exclusivamente em HBD e HBA não iónico e molecular [79,80].

O cloreto de colina (2-hidroxi-etil-trimetilamónio), conhecido como vitamina B4, é um aditivo nutricional e um suplemento para a alimentação animal. Trata-se de um composto iónico seguro, não tóxico, biodegradável e de fácil acesso, com um ponto de fusão de, aproximadamente, 300 °C. O ChCl é um dos componentes mais conhecidos e utilizados na formulação de DES e a sua estrutura encontra-se ilustrada na Figura 7 [82].

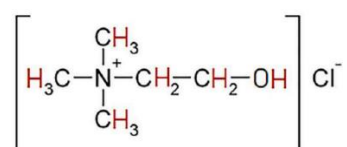


Figura 7 Representação esquemática do ChCl. Reproduzido com permissão de Mangiacapre, E., Castiglione, F., D'Aristotile, M., Di Lisio, V., Triolo, A., & Russina, O. (2023). *Choline chloride-water mixtures as new generation of green solvents: A comprehensive physico-chemical study*. Journal of Molecular Liquids, 383, 122120. © 2023 pelos autores. Publicado por Elsevier B.V, sob licença CC BY 4.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) [76].

Além destes tipos de DES, existem ainda os DES Naturais (NADES), formados pela adição de substâncias naturais e os DES Terapêuticos (THEDES), formados por dois ou mais componentes, onde pelo menos um deles possui propriedades bioativas [80].

1.7 Objetivo do trabalho

Este trabalho tem como objetivo estudar o potencial das cascas de amendoim como matéria-prima sustentável para o desenvolvimento de materiais de carbono de elevado desempenho para incorporação em sistemas de armazenamento de energia. As cascas de amendoim destacam-se pela abundância, baixo custo e composição lignocelulósica, que favorece a obtenção de materiais de carbono com propriedades físico-químicas e eletroquímicas ideais para a aplicação pretendida [68,83]. Neste contexto, a valorização das cascas de amendoim não só contribui para o desenvolvimento de tecnologias energéticas mais sustentáveis, como também promove os princípios da economia circular, ao transformar um resíduo agrícola abundante em recursos funcionais de elevado valor acrescentado. Do ponto de vista da sustentabilidade, o presente estudo tem como objetivo avaliar a utilização de resíduos agrícolas, neste caso as cascas de amendoim, para minimizar a dependência por recursos não renováveis e os impactos

ambientais. A escalabilidade e o baixo custo de produção dos biocarbonos tornam esta abordagem relevante para regiões em desenvolvimento, onde os resíduos agrícolas são abundantes [83].

Neste contexto, pretende-se correlacionar o tratamento térmico das cascas de amendoim, realizado a diferentes temperaturas (500, 750, 850, 1000 e 1200 °C), com a área superficial específica, porosidade e condutividade elétrica. Além disso, pretende-se ainda entender como a modificação estrutural do biocarbono como precursor, através da incorporação de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ em diferentes proporções mássicas (1:1, 3:1, 6:1 e 12:1), na obtenção de materiais compósitos com propriedades melhoradas.

2. Secção experimental

2.1 Caracterização superficial e morfológica

A caracterização superficial e morfológica dos materiais é essencial para compreender as suas propriedades estruturais, químicas e funcionais, sobretudo quando se destinam a aplicações em dispositivos de armazenamento de energia. Técnicas como a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR), a análise BET, a difração de raios X (XRD), a espectroscopia de Raman e a medição de ângulos de contacto permitem avaliar aspetos como a morfologia, composição elementar, estrutura cristalina, área superficial, porosidade e propriedades de molhabilidade dos materiais. Estas informações são determinantes para a otimização do desempenho eletroquímico dos materiais de carbono obtidos a partir de cascas de amendoim e seus compósitos, garantindo a sua eficiência e aplicabilidade em sistemas sustentáveis de armazenamento de energia.

2.1.1. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A microscopia eletrónica de varrimento permite analisar a morfologia e topografia superficial de materiais [84]. O SEM permite a visualização direta da superfície da amostra em alta resolução, possibilitando a análise de características como o tamanho, forma, distribuição de partículas e possíveis defeitos estruturais [85]. Os principais componentes de SEM incluem uma fonte de eletrões, lentes eletromagnéticas para focar o feixe de eletrões, detetores de eletrões, computadores e ecrã para visualização das imagens [71].

A análise de energia dispersiva de raios X (EDX) é realizada em conjunto com SEM. Esta técnica fornece os detalhes dos elementos próximos à superfície de uma dada amostra. Assim, é emitido um feixe de eletrões de alta energia, de 10 a 20 keV, numa amostra e os raios X emitidos pela amostra são recolhidos por um espectrómetro de energia dispersiva. A energia dos raios X produzidos é característica da estrutura atómica do elemento a partir do qual é emitido e, deste modo, fornece detalhes elementares da amostra [87].

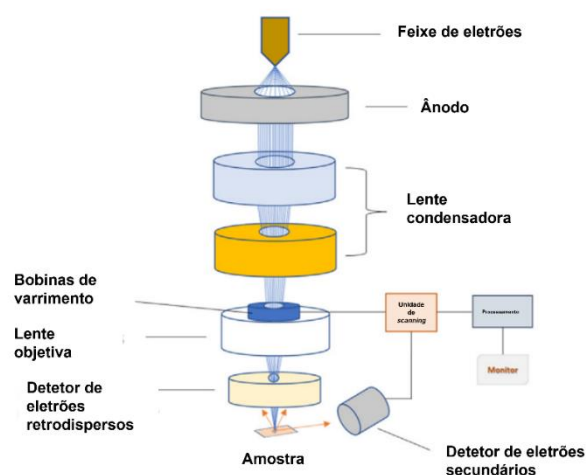


Figura 8 Componentes da microscopia ótica de varrimento. Adaptado com permissão de S. P. Kumar, D. Balaji e T. R. Mandimath, *Characterization of Flexible Ceramics*, *Frontiers in Materials*, 2023, pp. 25–43. © 2023 Elsevier Ltd. Todos os direitos reservados. [88].

A análise SEM das amostras foi realizada com o equipamento FlexSEM 1000 Scanning Electron Microscope Hitachi SU 1000 (Tóquio, Japão), com a qual foi utilizada para a análise morfológica das amostras de carbono obtidas a partir das cascas de amendoim e dos respectivos compósitos funcionalizados com nitrato de zinco. O equipamento está acoplado a um sistema de detecção de raios X por dispersão de energia (EDX), fornecido pela Oxford Instruments, permitindo a análise elementar das superfícies e a identificação qualitativa dos elementos presentes nos materiais analisados.

2.1.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A técnica de FTIR é utilizada para identificar e analisar estruturas químicas das amostras, medindo a absorção da luz para números de onda compreendidos entre 4000 e 400 cm^{-1} , que correspondem a vibrações moleculares fundamentais na região do infravermelho médio [89]. Como resultado obtém-se um espectro de infravermelho (IV), no qual nos eixos do x e y encontram-se representados, respetivamente, o número de onda e a percentagem de transmitância. Neste espectro é possível analisar as ligações químicas e as diferentes estruturas moleculares presentes, com base nas alterações do momento dipolar das ligações durante a vibração [89,90]. A Figura 9 ilustra os diferentes tipos de vibrações [91].

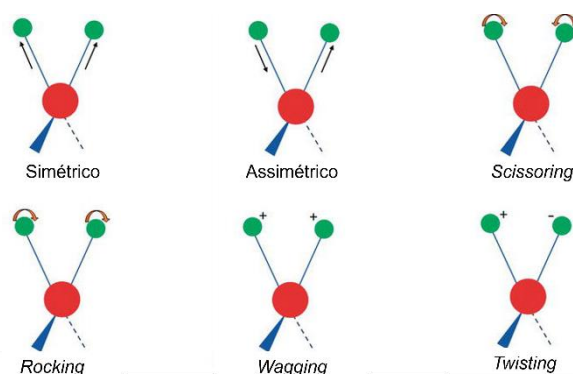


Figura 9 Representação esquemática dos diferentes modos de vibração molecular: estiramentos simétrico e assimétrico, e modos de deformação (rocking, scissoring, twisting e wagging). Estes movimentos vibracionais são responsáveis pelos sinais observados nos espectros de infravermelho (FTIR), permitindo a identificação de grupos funcionais presentes nas moléculas. Adaptado com permissão de Mohamed Ali. *Introductory Chapter: Infrared Spectroscopy – A Synopsis of the Fundamentals and Applications*, sob a licença Creative Commons Attribution 3.0 (CC BY 3.0)

O espectro de IV apresenta uma região de impressão digital ($1500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$), cujos picos de absorção refletem as vibrações das ligações químicas de cada composto. Esta região é única para cada substância, uma vez que cada material resulta de uma combinação única de átomos, pelo que não existem dois compostos que exibam exatamente o mesmo espectro [92]. O tamanho dos picos é uma indicação direta da quantidade de material presente.

A Figura 10 representa o esquema de funcionamento de um espectrómetro de FTIR.

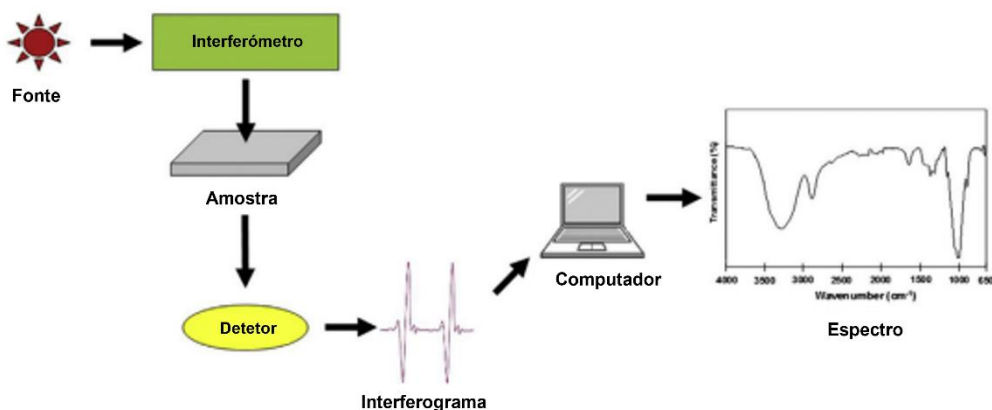


Figura 10 Esquema de funcionamento de um espectrómetro de FTIR. Adaptado com permissão de V. Undavalli, C. Ling, B. Khandelwal, *Impact of alternative fuels and properties on elastomer compatibility*. © 2021 Elsevier Inc. Todos os direitos reservados. [93].

A técnica de refletância total atenuada (ATR) é, atualmente, a modalidade mais amplamente utilizada na espectroscopia FTIR. Esta abordagem permite realizar

análises qualitativas e quantitativas com pouca ou nenhuma preparação prévia das amostras, tornando este processo de análise mais rápido. Uma das principais vantagens da amostragem por ATR é a profundidade de penetração do feixe IV na amostra [94].

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR), utilizando um espectrómetro Bruker Tensor 27 (Massachusetts, EUA). As medições foram realizadas no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} , permitindo identificar os grupos funcionais presentes nos materiais de carbono obtidos a partir das cascas de amendoim e respetivos compósitos.

2.1.3. Medição da Área Superficial e Porosidade

O método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) é um método muito utilizado para avaliar a área superficial de materiais porosos. Para a realização destas análises utilizam-se gases como o nitrogénio e argón em temperaturas criogénicas ($\text{N}_2 = 77\text{K}$ e $\text{Ar} = 87\text{K}$), para pressões inferiores a 1 bar [95]. A análise é realizada através da construção de isotérmicas de adsorção, que descrevem a quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa. Estas isotérmicas são classificadas em seis tipos, como ilustrado na Figura 11, refletindo os diferentes mecanismos de adsorção (monocamada, multicamada) [95,96].

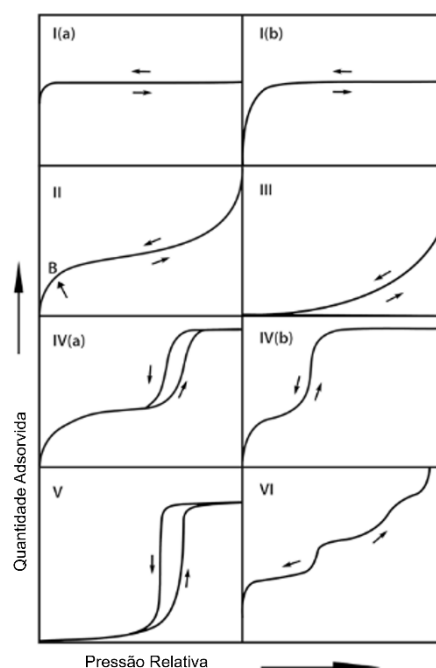


Figura 11 Classificação dos diferentes tipos de isotérmicas. Adaptado com permissão de Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J.P., Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (2015). *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution* (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 87(7), 1051-1069. © IUPAC, De Gruyter, publicado em 2 de julho de 2015. Copyright: 2015 [96].

As curvas das isotérmicas são apresentadas graficamente, relacionando a quantidade adsorvida (mol g^{-1}) em relação à pressão relativa de equilíbrio (p/p_0), em que p representa a pressão de equilíbrio e p_0 é a pressão de saturação na temperatura de adsorção. Estas isotérmicas permitem calcular a área superficial do adsorvente, através do ajuste da equação BET à parte linear da isotérmica em questão [96]. Os diferentes tipos de isotérmicas podem ser descritos da seguinte forma [96,97]: As isotérmicas reversíveis do Tipo I são típicas de sólidos microporosos, dividem-se em dois tipos. O tipo I (a) ocorre em materiais com microporos muito estreitos (largura abaixo de ≈ 1 nm), enquanto o tipo I (b) é encontrado em sólidos com microporos um pouco mais largos, mas ainda inferiores a $\approx 2,5$ nm. As isotérmicas do tipo II correspondem a materiais não porosos ou macroporosos e as do tipo III refletem as interações fracas entre o adsorvente e o adsorbato [96]. As isotérmicas do tipo IV estão associadas a materiais mesoporosos, subdividindo-se em tipo IV (a) e IV (b), dependendo da largura dos poros relativamente à largura crítica [96]. Por fim, as isotérmicas do tipo VI são características de adsorção multicamada de materiais com superfícies não porosas altamente uniformes. A forma da isotérmica depende do material, do gás e da temperatura [96].

A análise da área superficial e porosidade das amostras foi realizada com recurso ao analisador de área específica BET TriStar Plus, Micromeritics (Norcross, EUA). Este equipamento permitiu determinar a área superficial específica dos materiais de carbono derivados das cascas de amendoim e dos respetivos compósitos, através da adsorção de nitrogénio a 77 K, com base na teoria de Brunauer–Emmett–Teller (BET). Além disso, a distribuição do tamanho de poros foi avaliada pelo método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH), e, quando aplicável, a análise t-plot foi utilizada para estimar a área da superfície microporosa e o volume de poro.

2.1.4. Difração de raios X (XRD)

A difração de raios X é utilizada para a caracterizar materiais à nanoescala, fornecendo informações como a identificação de fases e a pureza da amostra [98]. Quando um dado material é exposto a um feixe de raios X, ocorre um espalhamento elástico entre a luz do feixe e os eletrões do material, originando interferências. Estas interferências resultam num aumento da intensidade em posições específicas [99,100]. Na Figura 12 encontra-se representada a configuração experimental de um difratómetro de raios X.

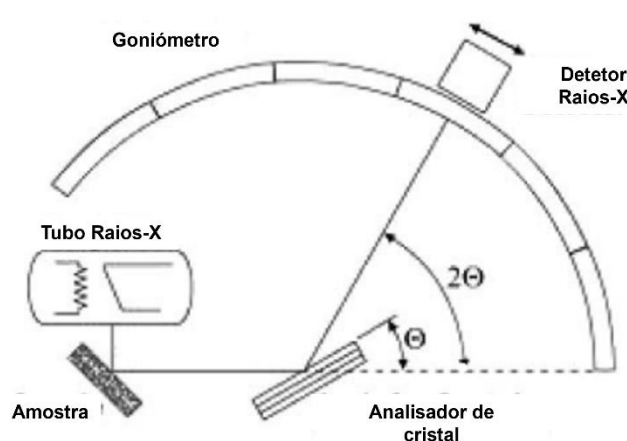


Figura 12 Configuração experimental de um difratômetro. Adaptado de *X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications*, da autoria de S.B. Prasad, publicado na revista *Materials Today: Proceedings*, © 2021. Reproduzida com permissão da Informa UK Limited, atuando como Taylor & Francis Group. <https://www.tandfonline.com> [101].

As amostras foram moídas e em seguida, foram colocadas num suporte padrão para amostras em pó. As análises de difração de raios X (XRD) foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando um difratômetro PANalytical X'Pert Pro, equipado com um detetor X'Celerator e monocromador secundário, em geometria $\theta/2\theta$ de Bragg-Brentano. As medições foram efetuadas com uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA, utilizando radiação Cu K α ($\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,54443 \text{ \AA}$), com um passo de $0,017^\circ$, tempo de aquisição de 100 s/passos, num intervalo angular de 2θ entre 10° e 80° .

2.1.5. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica analítica onde a luz dispersa é utilizada para medir os modos de energia vibracional de uma amostra, ou seja, esta técnica fornece informação sobre os níveis de energia vibracional das moléculas. Pode fornecer ainda informação química e estrutural, para além da identificação de substâncias através da impressão digital característica de Raman [102]. A técnica baseia-se no espalhamento inelástico da radiação incidente, na qual a diferença de energia entre a radiação emitida e a incidente é representada em termos de número de onda (cm^{-1}). A técnica é sensível às ligações covalentes simétricas e respetivas mudanças de orientação. No caso dos materiais de carbono, permite distinguir diferentes tipos de hibridização (sp^1 , sp^2 e sp^3) e graus de organização estrutural (curto, médio e longo alcance) [103,104]. Na figura seguinte encontra-se ilustrada uma representação esquemática do espalhamento de Raman [105].

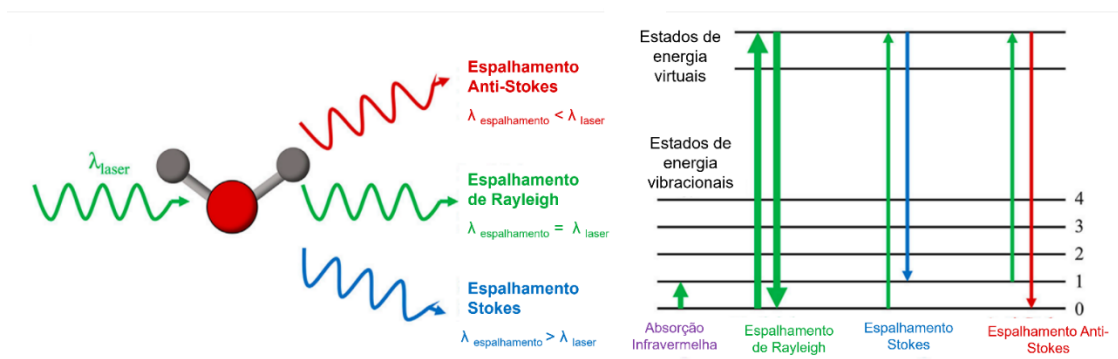


Figura 13 Princípio do espalhamento de Raman. Adaptado com permissão de K. Liu et al., *Raman Spectroscopy: A Novel Technology for Gastric Cancer Diagnosis*, *Frontiers in Oncology* (2022), sob a licença Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) [105].

A espectroscopia de Raman foi realizada com recurso ao equipamento Ramos PA532 (Ostec, Minsk, Bielorrússia).

2.1.6 Medição de ângulos de contacto

O ângulo de contacto, θ_c , é uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido. A análise do comportamento de uma gota numa superfície permite entender as propriedades da superfície [106,107]. Na prática, uma gota de líquido é colocada numa superfície e o ângulo de contacto é medido tal como ilustrado na Figura 14.

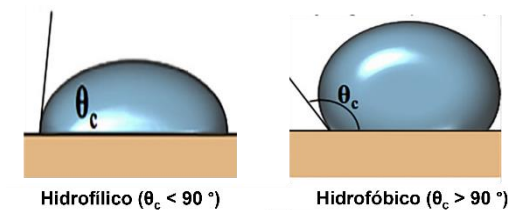


Figura 14 Medição do ângulo de contacto em superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas. Adaptado com permissão de Zhao, T.; Jiang, L. *Contact angle measurement of natural materials*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 161, 324–330. © 2017 Published by Elsevier B.V [108].

Os valores de ângulo de contacto abaixo de 90° estão relacionados com uma boa molhabilidade, enquanto valores elevados de ângulo de contacto, acima de 90° , indicam baixa molhabilidade. Nos casos em que o ângulo de contacto é 0° , diz-se que a superfície está completamente molhada. Se o líquido aplicado na superfície for água, os termos hidrofílico (Figura 14 a) e hidrofóbico (Figura 14 b) são usados, se $\theta < 90^\circ$ e $\theta > 90^\circ$, respetivamente [106]. O ângulo de contacto define-se geometricamente como o ângulo formado por um líquido no ponto limite trifásico no qual um líquido, um gás e um sólido se cruzam [107]. Existem três forças distintas que atuam neste ponto de contacto trifásico entre o sólido, gás e líquido, tal como ilustrado na Figura 15 [106,107,109].

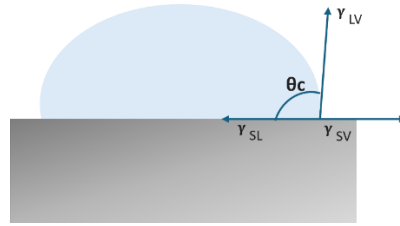


Figura 15 Ponto de contacto trifásico onde o sólido, líquido e gás se encontram. Adaptado com permissão de Ismail, A. F., Khulbe, K. C., e Matsuura, T. (2019), *RO Membrane Characterization*, pp.57-90. © 2019 Elsevier Inc. Todos os direitos reservados [109].

O γ_{LV} é a tensão superficial do líquido, γ_{SL} é a tensão interfacial entre o sólido e o líquido e γ_{SV} é a tensão superficial do sólido, isto é, a energia livre da superfície. A equação de Young descreve o equilíbrio no contacto trifásico de sólido, líquido e gás.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta_Y \quad (1)$$

As tensões interfaciais, γ_{LV} , γ_{SL} e γ_{SV} formam o ângulo de contacto de equilíbrio da molhabilidade, muitas vezes designado como ângulo de contacto de Young, θ_Y .

O ângulo de contacto foi medido utilizando uma câmara acoplada ao equipamento de microscopia de força atómica (AFM) CS Instruments Atomic Force Microscope (Les Ulis, França). Esta técnica permitiu avaliar a molhabilidade das superfícies das amostras, fornecendo informações sobre as suas propriedades de interação com líquidos, fundamentais para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

2.1.7 Fluorescência de raios X (XRF)

A fluorescência de raios X (XRF) é utilizada para determinar a composição química de diversos tipos de materiais, desde sólidos, líquidos ou de outra forma. Esta técnica pode ser também usada para determinar a espessura e composição de camadas [110]. Baseia-se na excitação de átomos da amostra por um feixe de raios X, resultando na emissão fluorescente secundária. A intensidade desta radiação está diretamente relacionada com a concentração de cada elemento nas amostras em questão [111]. A configuração típica de um sistema XRF inclui uma fonte de radiação, a amostra e um sistema de deteção [110,111] A Figura 16 ilustra a representação esquemática do espectrómetro de XRF.

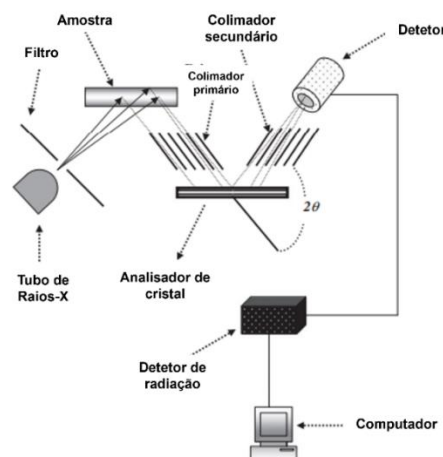


Figura 16 Configuração do espectrómetro de XRF. Adaptado com permissão de M. Murat, Y. Özdemir, I. Türkmen, A. Levet, *A study of chemical composition and radiation attenuation properties in clinoptilolite-rich natural zeolite from Turkey*, Radiation Physics and Chemistry, vol. 79, 2010, pp. 1120–1126 © 2010 Elsevier Ltd. Todos os direitos reservados [112].

A fluorescência de raios X foi realizada com recurso ao equipamento XRF Coating Thickness Gauge FT110A HITACHI (Tóquio, Japão).

2.1.8 Moinho de bolas (Ball Milling)

Um moinho de bolas é um equipamento de moagem constituído por um cilindro rotativo que contém esferas [113]. As esferas, ocupam entre 30 e 50 % do volume do moinho, variam em tamanho dependendo do tipo de moagem pretendido: as esferas maiores promovem a fragmentação de materiais com partículas mais grosseiras, enquanto as esferas menores auxiliam na obtenção de produtos finos, preenchendo os espaços vazios entre as esferas [114]. O grau, a eficiência e a eficácia do processo de moagem num moinho de bolas dependem de vários fatores, como o tempo de moagem, o tamanho, a densidade e a quantidade de esferas, bem como a natureza do seu material, o nível de enchimento do recipiente e a velocidade de rotação do cilindro [114]. A Figura 17 representa, esquematicamente, o diagrama de funcionamento de um moinho de bolas [115].

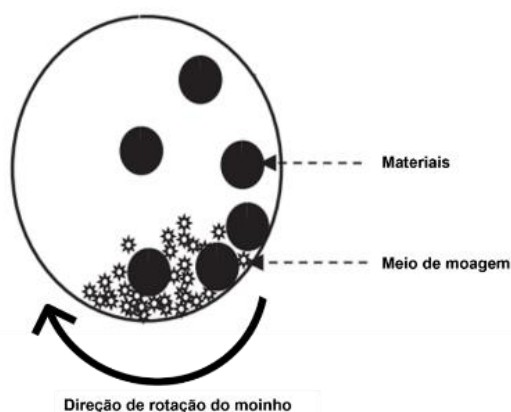


Figura 17 Esquema do funcionamento de um moinho de bolas. Adaptado com permissão de K. Ravichandran, P. Praseetha, T. Arun, S. Gobalakrishnan, *Synthesis of Nanocomposites*, Elsevier Ltd., 2018. Copyright © 2018 Elsevier Ltd. Todos os direitos reservados [115].

A moagem das amostras foi realizada utilizando um moinho de bolas Retsch Mixer Mill 500 (Haan, Alemanha). Este equipamento permitiu a moagem eficiente e homogênea de materiais sólidos, recorrendo a movimentos oscilatórios com frequência controlada de 25 Hz.

2.2 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica dos materiais foi realizada recorrendo a um potenciostato/galvanostato da marca BioLogic, modelo VSP-300 (Seyssinet-Pariset, França) de modo a avaliar o seu desempenho em sistemas de armazenamento de energia. Foram aplicadas duas técnicas complementares: voltametria cíclica (CV) e curvas de carga-descarga galvanostática (CD).

2.2.1 Voltametria cíclica (CV)

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que permite estudar as propriedades redox (oxidação-redução) de compostos químicos, bem como os mecanismos de transferência de carga em reações eletroquímicas [116]. Consiste na variação controlada do potencial de um eléctrodo de trabalho, dentro de um intervalo definido, permitindo a observação de processos redox reversíveis e irreversíveis, que envolvem a transferência de carga à superfície do eléctrodo. Durante esta variação de potencial, é medida a corrente resultante das reações dos processos eletroquímicos, em função do potencial aplicado. Os resultados podem ser representados na forma de um voltamograma cíclico, o que permite uma análise mais clara e fornece informações importantes sobre os processos eletroativos [117–119].

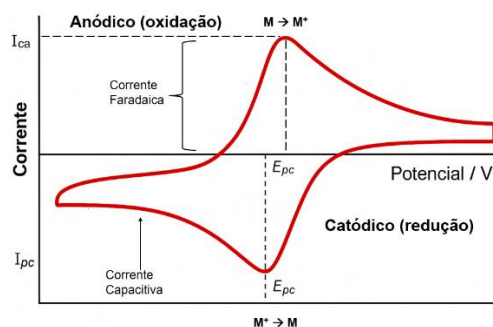


Figura 18 Representação gráfica do voltamograma cíclico típico. Adaptado com permissão de Karunakaran, C., Rajkumar, R., & Bhargava, K. (2015). *Introduction to Biosensors*, pp 1-68. Copyright © 2015 Elsevier Inc. Todos os direitos reservados [119].

No caso de se observar um processo de transferência eletroquímica, o voltamograma cíclico apresenta picos de corrente catódica (i_{pc}) e anódica (i_{pa}), que correspondem, respetivamente, ao processo de redução e oxidação que ocorrem na superfície do eletrodo. A estes dois processos estão ainda associados o potencial de pico catódico (E_{pc}) e potencial de pico anódico (E_{pa}), parâmetros importantes para se poder avaliar a reversibilidade do processo redox, que pode ser obtida pela diferença entre os dois potenciais de pico ($\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$). Quando este valor se encontra próximo de 59 mV (em casos em que $n = 1$), estamos na presença de sistemas reversíveis (uma reação é considerada reversível se o analito total que é oxidado/reduzido no varrimento direto for igual ao analito total que é reduzido/oxidado no varrimento inverso) [117].

Em processos puramente capacitivos, como nos supercondensadores de dupla camada eletroquímica, a voltametria cíclica revela-se particularmente útil por permitir avaliar a capacidade de armazenamento de carga de forma não faradaica. Nestes casos, o voltamograma cíclico apresenta uma forma aproximadamente retangular, indicando que à medida que o potencial aplicado aumenta, a intensidade de corrente pouco varia, o que é típico de um comportamento capacitivo ideal. A ausência de picos redox neste tipo de voltamograma confirma que o armazenamento de energia ocorre principalmente por acumulação de iões na interface eletrodo/eletrólito, e não por reações químicas. A área sob a curva pode ser usada para estimar a capacidade específica do material.

2.2.2 Curvas de carga- descarga galvanostática (CD)

A técnica de carga- descarga galvanostática (CD) é uma técnica muito utilizada para avaliar o desempenho de materiais em sistemas de armazenamento de energia. Neste método, aplica-se uma corrente constante ao elétrodo de trabalho, enquanto o potencial resultante é registado em função do tempo [120]. O comportamento eletroquímico do sistema pode ser descrito por [121]:

$$E(t) = iR + \frac{Q}{C} \quad (2)$$

Onde $E(t)$ é o potencial em função do tempo, R é a resistência interna (ohm), i é a corrente aplicada em (A), C (F) é a capacidade do sistema e Q é a carga necessária para carregar e descarregar [122]. Num procedimento comum de carga- descarga (Figura 19), o elétrodo é inicialmente carregado até atingir um potencial limite previamente definido. Posteriormente, a corrente aplicada é invertida de forma súbita, mantendo a intensidade, iniciando o processo de descarga. Esta inversão de corrente resulta numa queda imediata de potencial, atribuída à resistência interna do sistema [122].

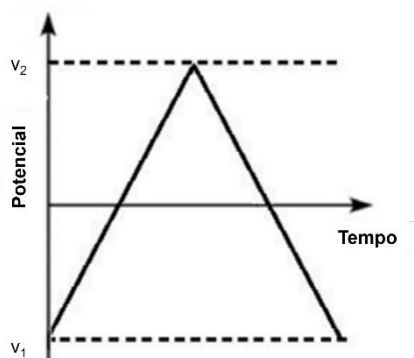


Figura 19 Perfil de uma curva de carga- descarga galvanostática. Adaptado com permissão de Hoyos, J., Vázquez, M., & Calderón, J. (2017). *Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: A review. Food Chemistry*, 221, 1371–1381. ©2016 Elsevier Ltd. Todos os direitos reservados [123].

A partir das curvas de carga- descarga, é possível obter a capacidade específica do material, da seguinte forma [124]:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (3)$$

Onde c é a capacidade específica ($F\ g^{-1}$), I é a corrente de descarga constante (A), Δt (s) é o tempo de descarga, ΔV refere-se à janela de potencial (V) e m é massa dos materiais ativos (g) [124]. Além da capacidade específica do material, a densidade de energia e a densidade de potência são parâmetros essenciais na caracterização de

sistemas de armazenamento de energia. A densidade de energia e a densidade de potência podem ser determinadas da seguinte forma [125]:

$$E = \frac{1}{2} c V^2 \times \frac{1}{3,6} \quad (4)$$

$$P = 3600 \times \frac{E}{\Delta t} \quad (5)$$

Onde E é a densidade de energia (Wh kg⁻¹), c é a capacidade específica (F g⁻¹), V é a janela de potencial do condensador excluindo o valor de iR (V), P é a densidade de potência (W kg⁻¹) e Δt é o tempo de descarga (s).

2.3 Materiais

Nesta subsecção são descritos os reagentes e materiais utilizados ao longo dos diferentes ensaios experimentais, incluindo as respetivas características e fornecedores. Serão igualmente apresentados os elétrodos utilizados nos estudos eletroquímicos, bem como os procedimentos adotados para a preparação dos eletrólitos, de forma a assegurar a reprodutibilidade e fiabilidade dos resultados obtidos.

2.3.1 Materiais de carbono derivados de biomassa

A biomassa utilizada, composta por casca de amendoim (adquirido comercialmente e tem como país de origem a Espanha) moída (moinho de bolas, 20 min, 25 Hz), foi submetida a tratamento térmico num forno tubular Marca Nabertherm, modelo de série R (Lilienthal, Alemanha), mantido a diferentes temperaturas (500, 750, 850, 1000 e 1200 °C), sob uma atmosfera controlada de nitrogénio. A utilização de nitrogénio, um gás inerte, tem como objetivo minimizar a presença de oxigénio no sistema, de forma a evitar reações de combustão durante o processo térmico. A Figura 20 ilustra o processo de obtenção do material de carbono derivado da biomassa (biocarbono).



Figura 20 Processo de obtenção do material de carbono derivado da biomassa (biocarbono).

2.3.2 Eléttodos

O eléctrodo utilizado ao longo deste trabalho foi um eléctrodo de carbono vítreo (glassy-carbon (GC), Metrohm (Herisau, Suíça)). A escolha de utilizar consistentemente o mesmo eléctrodo teve como objetivo assegurar a reprodutibilidade dos resultados e minimizar a influência de possíveis variáveis externas, e assim melhor comparar os dados obtidos ao longo dos ensaios eletroquímicos.

2.3.3 Reagentes

A Tabela 1 apresenta os diferentes reagentes usados nas diversas etapas do trabalho.

Tabela 1 Reagentes usados no trabalho.

Reagente	Massa molar (g mol ⁻¹)	Pureza	Fabricante
1,2-Propilenoglicol	76,09	99,5 %	Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, EUA
Acrilamida (AA)	71,08	98 %	Thermo Scientific, Fair Lawn, EUA
Carbon Black (Super P®, Condutor)	12,01	99 %	Alfa Aesar, Massachusetts, EUA
Celulose microcristalina, 50 µm			Acros Organics, Fair Lawn, EUA
Cloreto de colina	139,62	99 %	Thermo Scientific, Fair Lawn, EUA
Etilenoglicol	62,07	96 – 98 %	Fisher Scientific, Bridgewater, EUA
Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)	~534000	-	Sigma-Aldrich, Fair Lawn, EUA
Glicerol	92,09	99 %	Fisher Scientific, Fair Lawn, EUA
N, N-Dimetilformamida	73,09	99,8 %	Thermo Scientific, Fair Lawn, EUA
N, N-Metilenobisacrilamida (MBA)	154,17	96 %	Acros Organics, Fair Lawn, EUA
N-metil-2-pirrolidona (NMP)	99,13	99,5 %	Alfa Aesar, Massachusetts, EUA
Nafion 117	-	~ 5 %	Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, EUA
Nitrato de zinco hexahidratado	297,49	≥ 99,0 %	Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, EUA
Pasta de diamante 3 µm	-	-	MetaDi™ Supreme, Rolling Meadows, EUA
Persulfato de amónio (APS)	228,18	98 %	Sigma-Aldrich, Fair Lawn, EUA
Ureia	60,06	99 %	Fisher Scientific, Ward Hill, EUA

2.4 Preparação dos eletrólitos

Esta subsecção apresenta o procedimento para a obtenção das misturas eutécticas.

2.4.1 Solvente de baixo eutético (DES) líquido

O cloreto de colina (ChCl) foi previamente seco a 60 °C durante a noite numa estufa, antes da sua utilização. O 1,2-propilenoglicol foi utilizado tal como fornecido pelo fabricante. O ChCl e o dador de ligações de hidrogénio (HBD), neste caso o 1,2-propilenoglicol, foram misturados na razão molar de 1:2, sob agitação e aquecimento a 60 °C, até à formação de um líquido homogéneo (Figura 21).

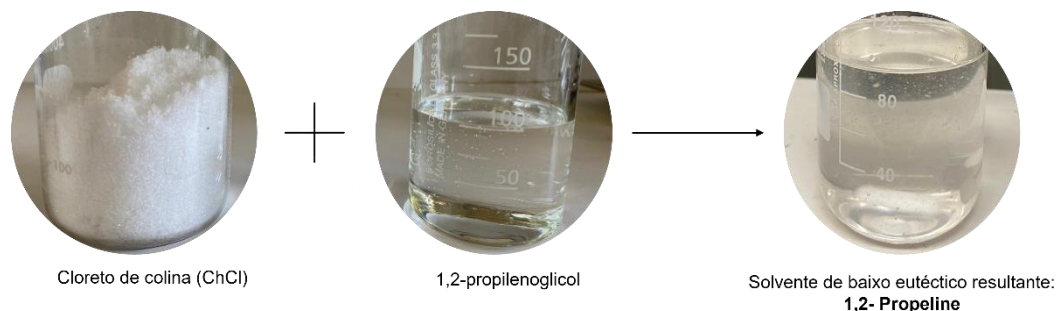


Figura 21 Representação da obtenção da 1,2-propileno, através da mistura de cloreto de colina e 1,2-propilenoglicol na proporção 1:2, respetivamente.

O procedimento foi repetido para os HBD's: glicerol, etilenoglicol e ureia.

2.4.2 Solvente de baixo eutético (DES) de estado sólido

Para a síntese de um solvente de baixo eutético em estado sólido, seguiu-se o procedimento adaptado de *Yang et al.* [126]. Para tal, foram utilizados N,N-metilenobisacrilamida (MBA, 96 %), persulfato de amónio (APS, 98 %) e acrilamida (AA, 98 %). Após a preparação do DES, adicionaram-se 20 % m/m de celulose, 100 mg de APS, 3 mg de MBA e 30 mg de AA em 10 mL de DES líquido. A mistura foi submetida a agitação a 60 °C durante 2 horas, sendo posteriormente vertida para um molde e mantida à mesma temperatura durante a noite para promover a formação do gel. Contudo, o material não gelificou, indicando que a reação de polimerização não ocorreu como previsto. Para contornar esta limitação, foram realizados vários ensaios adicionais, com ajustes na concentração de APS e dos restantes reagentes, sem sucesso. Existem diversos fatores que poderão ter comprometido a formação do gel, como a temperatura inadequada para a iniciação da polimerização, proporções desequilibradas dos reagentes e a possível presença de humidade, que pode afetar tanto a estabilidade como a reatividade dos componentes envolvidos no processo. Devido à limitação temporal associada à realização deste trabalho, não foi possível

investigar de forma sistemática os fatores subjacentes à falha na síntese do eletrólito em fase sólida.

2.5 Preparação dos elétrodos

Esta secção foca-se na preparação dos elétrodos para a configuração de células dois e de três elétrodos.

2.5.1 Célula de três elétrodos

A configuração eletroquímica de três elétrodos consistiu num eletrodo de GC como eletrodo de trabalho, um eletrodo de GC como contra-eletrodo e um fio de prata utilizado como um pseudo-eletrodo de referência. Antes das medições eletroquímicas, o eletrodo de trabalho foi cuidadosamente polido, seguindo o procedimento descrito em diversos estudos, como por exemplo pelos autores *Rountree et al.* (2017) [116]. O polimento foi realizado com pasta de diamante, utilizando uma suspensão de diamante policristalino (MetaDi™ Supreme, Buehler, Illinois, EUA) com partículas de 3 μm (referência 40-6631F-032). O processo de polimento é fundamental para garantir uma superfície ativa limpa, uniforme e reprodutível, removendo possíveis contaminantes ou produtos de reações anteriores que possam interferir nas medições. Uma superfície preparada corretamente permite melhorar a qualidade dos sinais eletroquímicos e aumentar a reprodutibilidade dos ensaios.

A imobilização do material de carbono na superfície do eletrodo de GC foi realizada conforme o procedimento descrito a seguir: preparou-se uma dispersão contendo 5 mg do material de carbono em 950 μL de N,N-dimetilformamida (DMF, Acros Organics, 96%) e 10 μL de Nafion® 117 (~5 %, Sigma-Aldrich) (Figura 22a)). A suspensão resultante foi cuidadosamente depositada na superfície do eletrodo de GC (Figura 22 b)) utilizando uma micropipeta. Após o depósito (de 15 μL), a amostra foi deixada a secar à temperatura ambiente, permitindo a formação de uma camada estável de carbono na superfície do eletrodo.

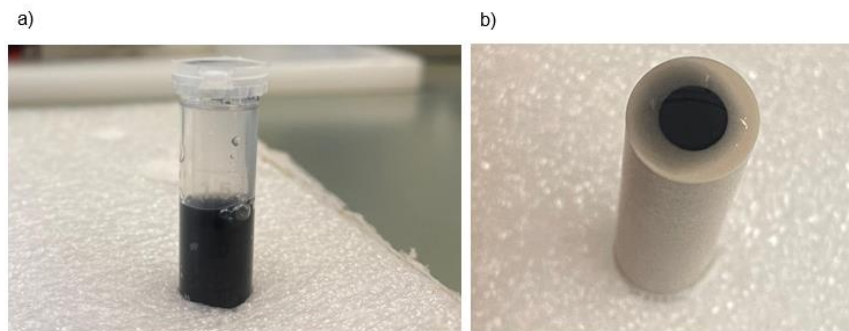


Figura 22 Dispersão de materiais de carbono (a) e deposição da dispersão na superfície do eletrodo (b).

Posteriormente, procedeu-se à montagem da célula eletroquímica com a mistura eutética. A Figura 23 ilustra a representação esquemática de uma célula eletroquímica de três elétrodo.

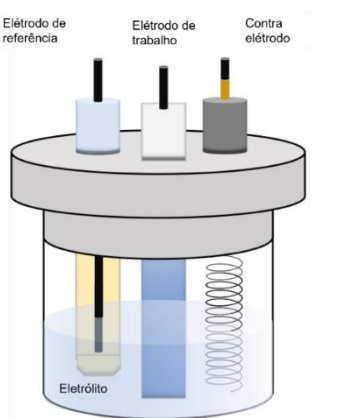


Figura 23 Configuração de uma célula eletroquímica de três elétrodo (contra elétrodo, elétrodo de trabalho e de referência).

2.5.2 Célula de dois elétrodo

Nesta secção, é apresentada a configuração de dois elétrodo utilizada para a caracterização eletroquímica dos materiais desenvolvidos. Esta abordagem permite avaliar o desempenho do dispositivo de forma integrada, refletindo as condições reais de funcionamento. Em comparação com a configuração de três elétrodo, a configuração de dois elétrodo apresenta a vantagem de fornecer uma análise mais representativa do comportamento eletroquímico global do sistema, ao incluir as contribuições tanto do elétrodo de trabalho como do contra-elétrodo, tornando-a especialmente relevante para aplicações práticas em dispositivos de armazenamento de energia. Na Figura 24 encontra-se ilustrado o esquema representativo dos elementos que compõe uma célula de botão [127].

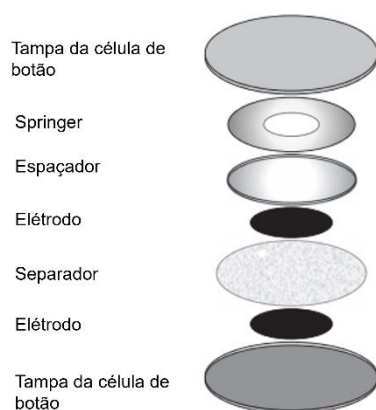


Figura 24 Esquema dos elementos constituintes de uma célula de botão. Adaptado com permissão de Murray, V., Hall, D. (2019). *A Guide to Full Coin Cell Making for Academic Researchers*. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(2), A329–A333, sob a licença CC BY 4.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)[127].

O procedimento baseou-se na preparação de uma pasta condutora à base de fluoreto de polivinilideno (PVDF). A preparação cuidadosa da pasta é essencial para garantir uma boa dispersão dos componentes e, consequentemente, um desempenho eletroquímico otimizado. A metodologia adotada tem como objetivo assegurar a uniformidade da camada ativa e a reprodutibilidade dos eléctrodos, fatores fundamentais na avaliação da capacidade, estabilidade e eficiência do dispositivo.

A formulação da pasta foi realizada da seguinte forma: inicialmente, 4 g de PVDF (fluoreto de polivinilideno, peso molecular médio ~ 180 000) foram adicionados a 20 mL de NMP (N-metil-2-pirrolidona, Alfa Aesar). Esta mistura foi mantida sob agitação constante a 60 °C até à completa dissolução das *pellets* de PVDF. Após a dissolução do polímero, foram incorporados o material de carbono e o Carbon Black (Super P®, condutor 99+%, Alfa Aesar), mantendo-se a agitação a 60 °C durante a noite, de modo a assegurar uma dispersão homogénea dos componentes na solução. A pasta resultante foi cuidadosamente aplicada sobre uma folha de cobre utilizando o método de *doctor blade* (Figura 25), com uma espessura controlada de 120 µm (Elcometer® 3560, referência 356014010002), formando uma camada uniforme. A folha revestida foi mantida na estufa a 70 °C até à secagem completa da pasta, resultando na formação de um eléctrodo de carbono. Este eléctrodo de carbono foi planeado para, de seguida, ser aplicado numa célula eletroquímica de dois eléctrodos, como eléctrodo de trabalho.

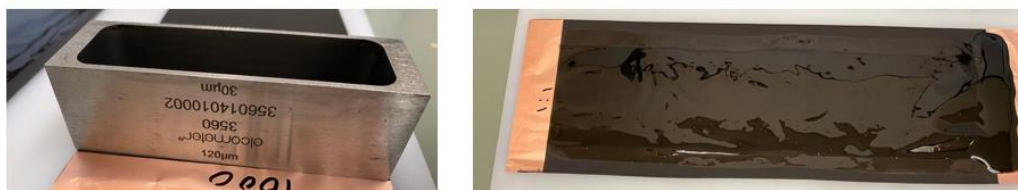


Figura 25 Método de coating (doctor blade) da pasta de carbono na folha revestida de carbono.

Após a secagem, os elétrodos foram cortados para posterior incorporação em células de botão.

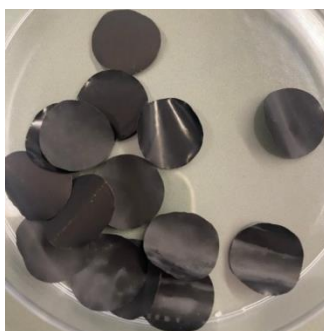


Figura 26 Elétrodos após secagem e corte.

Apesar dos esforços para utilizar a pasta preparada na construção de células eletroquímicas, não foi possível obter células de botão funcionais. A dificuldade em fabricar as células de botão pode ter sido atribuída a diversos fatores. Primeiramente, a aplicação do material de carbono na superfície do elétrodo de cobre pode não ter resultado numa camada suficientemente aderente ou homogénea, o que poderia comprometer a integridade da célula durante o processo de montagem e os testes seguintes. Além disso, a secagem incompleta ou inadequada da pasta na estufa a 70 °C pode ter prejudicado a formação da camada ativa, afetando a condutividade e a capacidade de o elétrodo realizar as reações eletroquímicas de forma eficiente.

Outro fator que pode ter influenciado os resultados é a dificuldade em verificar a uniformidade da compactação do material de carbono dentro da célula de botão, uma vez que, após o fecho com a prensa (Cambridge Energy Solutions, Cambridge, Reino Unido), não é possível verificar visualmente se o material ficou devidamente distribuído e compactado. Isto pode ter influência na densidade e distribuição do material ativo, e consequente estabilidade da célula durante os ensaios. A incompatibilidade entre o material de carbono preparado e o separador (celgard, New Jersey, EUA) da célula também pode ter interferido na montagem adequada da mesma. Além disso, problemas como a humidade ou a preparação dos componentes eletroquímicos podem ter

influenciado negativamente o processo, resultando numa falta de desempenho ou na falha na obtenção das células de botão.

3. Resultados

Neste capítulo, apresentam-se os principais resultados obtidos ao longo do trabalho, acompanhados de uma análise crítica que visa interpretar os dados e avaliar a sua relevância face aos objetivos previamente definidos. A caracterização das propriedades físico-químicas dos biocarbonos preparados a partir das cascas de amendoim (moídas durante 20 minutos e com uma frequência de 25 Hz) é fundamental para compreender o potencial desta biomassa na preparação de materiais de elevada área específica e na preparação de materiais compósitos com metais. Para compreender melhor a estrutura, composição e propriedades dos materiais simples e compósitos, foram utilizadas várias técnicas analíticas, em particular, BET, XRF, FTIR-ATR, SEM e XRD. Estas técnicas possibilitaram a análise detalhada das características físicas, químicas e morfológicas dos materiais, assim como, as interações e modificações que ocorreram durante o processo de síntese.

3.1. Caracterização química, superficial e morfológica

3.1.1. Brunauer-Emmet-Teller (BET)

As isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 são relevantes na caracterização da estrutura porosa de materiais, fornecendo informações sobre a área superficial específica, o volume de poros, a distribuição de tamanho de poros, entre outras propriedades. Na Figura 27 a) e b) representa-se as isotérmicas que ilustram a relação entre a quantidade de N_2 adsorvida-desadsorvida e a pressão relativa (p/p_0) obtidas para as amostras dos biocarbonos e compósitos preparados com nitrato de zinco, respetivamente.

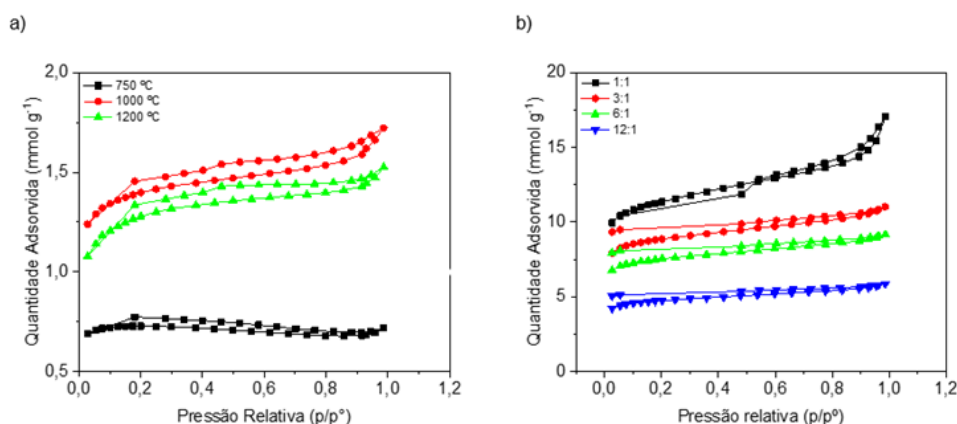


Figura 27 a) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 para os biocarbonos preparados a diferentes temperaturas (750, 1000 e 1200 °C) e b) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 para os materiais compósitos de biocarbono e nitrato de zinco tratados em diferentes proporções (1:1, 3:1, 6:1 e 12:1).

A Figura 27 a) apresenta as diferentes características associadas ao perfil de uma isotérmica do tipo IV, típica de materiais com microporos e/ou mesoporos e associada ao fenómeno de adsorção multicamada. A principal característica é o *loop* de histerese, que está correlacionado com a condensação capilar que ocorrerá nos mesoporos. A existência da estrutura microporosa do material foi validada pelo facto dos poros serem preenchidos com N₂ a pressões relativamente baixas [3,95].

No entanto, a isotérmica correspondente ao biocarbono obtido a 750 °C não segue este comportamento, assemelhando-se antes a uma isotérmica do tipo II. Este tipo é característico de materiais essencialmente não porosos ou com predominância de macroporos, o que sugere que o tratamento térmico a esta temperatura não favoreceu o desenvolvimento de uma estrutura mesoporosa significativa.

É importante salientar que o equipamento não registou os valores do biocarbono preparado a 500 °C (BET repetido para amostras com diferentes massas e canais de medição distintos). Em relação à influência da temperatura, o biocarbono preparado a 750 °C apresenta o menor volume de N₂ adsorvido, sugerindo menor área superficial e menor tamanho de poros. Isso indicará que a 750 °C, a estrutura do biocarbono ainda não estará totalmente ativada. Já o biocarbono preparado a 1000 °C exibe um aumento significativo da quantidade de N₂ adsorvido, o que refletirá uma estrutura com maior porosidade e área superficial superior. Por outro lado, o biocarbono preparado a 1200 °C apresenta um ligeiro decréscimo na quantidade de N₂ adsorvido comparativamente com o material preparado a 1000 °C. Ou seja, as temperaturas mais baixas (750 °C) e mais elevadas (1200 °C) são condições menos favoráveis: a primeira resultará numa ativação insuficiente, enquanto a temperatura mais elevada poderá comprometer a integridade estrutural do material.

As isotérmicas representadas na Figura 27 b) foram obtidas para o compósito de biocarbono: nitrato de zinco, e tal como a maioria das isotérmicas representadas na Figura 27 a), também seguem um perfil típico de materiais micro/mesoporosos, com histerese a pressões relativas mais elevadas, indicando a presença de poros com tamanhos médios. A amplitude da histerese e a quantidade de N₂ adsorvido diminuem progressivamente à medida que a proporção de biocarbono vs. Zn(NO₃)₂ aumenta, refletindo a redução na eficiência do processo de ativação com a diminuição do sal metálico. O compósito preparado na proporção 1:1 apresenta a maior quantidade de N₂ adsorvido, indicando apresentar uma maior área superficial e maior tamanho de poros. A isotérmica apresenta um aumento acentuado na região de elevada pressão relativa, com histerese bem definida, característica de materiais mesoporosos. A proporção 1:1

corresponde à razão ideal entre biocarbono e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, favorecendo a ativação e formação de uma estrutura com elevada porosidade. À medida que a quantidade de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ diminui (proporções 3:1, 6:1 e 12:1), há uma redução progressiva na área superficial e no volume de poros, o que pode limitar o desempenho dos compósitos em aplicações específicas, embora a mesoporosidade seja ainda evidente.

A partir da análise das curvas representadas na Figura 27 a) e b), estimou-se os valores de área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) por BET e as características de porosidade, como o tamanho médio dos poros (Å), determinados por análise do modelo BJH (Barrett-Joyner-Halenda) para os biocarbonos e os respetivos compósitos modificados com $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ nas diferentes proporções (1:1, 3:1, 6:1 e 12:1). Estes dados permitiram avaliar a influência da proporção entre o precursor na modificação estrutural dos biocarbonos, destacando as alterações na área superficial específica e na distribuição de poros, que são fatores críticos para aplicações práticas destes materiais.

Na Tabela 2 encontram-se sumarizados os valores obtidos para a área superficial e tamanho de poro dos biocarbonos preparados a partir da biomassa (cascas de amendoim) a diferentes temperaturas de carbonização, especificamente 500, 750, 1000 e 1200°C, de forma a avaliar o efeito da temperatura no desenvolvimento das propriedades porosas.

Tabela 2. Área superficial BET e tamanho médio do poro adsorção (modelo BJH (Barrett-Joyner-Halenda)) obtidos para biocarbonos sintetizados a partir das cascas de amendoim.

Temperatura (°C)	Massa da amostra (g)	Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Tamanho de poro adsorção BJH (Å)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
500	0,2709	-	-	$3,950 \times 10^{-4}$
750	0,3136	48,86	33,06	0,02394
1000	0,2748	102,40	44,32	0,05715
1200	0,2762	92,62	34,55	0,05069

Através da análise da Tabela 2, é relevante destacar como consequência de não se ter conseguido recolher os dados da construção da isotérmica, facto pelo qual não são apresentados dados para a amostra carbonizada a 500 °C. O procedimento foi repetido três vezes de forma a garantir que não estaria relacionado ou com massa insuficiente da amostra ou com o canal de medição do equipamento selecionado para a medição. Sendo assim, pode-se invocar a impossibilidade sistemática de se obter dados para a amostra de 500 °C se relacionar provavelmente com o facto da área superficial e/ou

tamanho de poro da amostra estarem abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado. A partir dos dados fornecidos pelo fabricante, o limite de detecção do equipamento para a área superficial é de $0,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o volume de poro. A esta temperatura, é espectável que ocorra a decomposição inicial dos constituintes orgânicos, como celulose, hemicelulose e lignina, gerando produtos voláteis. Como os dados BET não foram registados nesta temperatura, poderá indicar que a formação de uma estrutura porosa significativa ainda não aconteceu, resultando em baixa área superficial e porosidade.

A área superficial apresentou um comportamento característico, com valores inicialmente baixos, não mensuráveis a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, aumentando significativamente até atingir um máximo de $102,40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. No entanto, a temperaturas mais elevadas, foi observada uma redução para $92,62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando o possível colapso estrutural ou sinterização do material a temperaturas mais elevadas. O tamanho de poros, medido pela adsorção com o modelo BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*), apresentou valores mínimos em $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ($33,06 \text{ \AA}$), um aumento significativo a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ($44,32 \text{ \AA}$), seguido de uma redução a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ($34,55 \text{ \AA}$). Este comportamento é consistente com o aumento e posterior colapso parcial da estrutura porosa em função do aumento da temperatura.

Os resultados obtidos demonstram que a temperatura exerce um papel fundamental na modificação da área superficial e tamanho do poro do material. A máxima área superficial e a maior largura dos poros são reportadas para a temperatura de carbonização de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando que esta temperatura promoverá a ativação estrutural ideal. Estes dados são muito relevantes para a aplicação prática de biomassa na preparação de materiais que dependem da elevada área superficial e porosidade controlada, como acontece por exemplo, no desenvolvimento de tecnologias limpas associadas à produção de elétrodos para dispositivos de armazenamento de energia.

Os materiais deverão proporcionar uma maior eficiência para a adsorção/armazenamento dos iões (por exemplo, no caso dos supercondensadores), de forma a aumentar a sua capacidade. Além disso, espera-se que o tamanho de poro também seja elevado de forma a facilitar a difusão dos iões e permitir uma movimentação mais eficiente dos iões constituintes dos eletrólitos, permitindo assim, que durante os ciclos de carga-descarga, o desempenho do dispositivo seja melhorado/preservado. Estas duas características são essenciais para produzir dispositivos mais eficientes e com maior capacidade de armazenamento de energia, maior durabilidade e vida útil [128].

A Tabela 3 resume os dados de área superficial BET e tamanho de poros (modelo BJH) para compósitos preparados com diferentes proporções de biocarbono e nitrato de zinco (1:1, 3:1, 6:1 e 12:1) a 1000 °C. A temperatura selecionada baseou-se nos resultados apresentados na Tabela 2, ou seja, a temperatura que produziu o biocarbono simples com maior área superficial/tamanho de poro.

Tabela 3. Área superficial BET e largura do poro adsorção BJH obtidos para diferentes compósitos preparados a partir de diferentes proporções de biocarbonos: nitrato de zinco (1:1, 3:1, 6:1 e 12:1).

Proporção biocarbono: nitrato de zinco	Massa da amostra (g)	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Tamanho de poro adsorção BJH (Å)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)
1:1 (850 °C)	0,0919	102,70	190,08	0,2459
1:1 (1000 °C)	0,0587	837,34	55,52	0,5266
3:1 (1000 °C)	0,1069	648,87	42,83	0,3707
6:1 (1000 °C)	0,1219	551,36	41,59	0,3096
12:1 (1000 °C)	0,1675	347,45	42,64	0,1975

A proporção de 1:1 destaca-se por apresentar a maior área superficial, com 837,34 m² g⁻¹, e o maior tamanho médio de poro, de 55,52 Å. Esta tendência sugere que uma menor quantidade relativa de biocarbono em relação ao Zn(NO₃)₂ favorece a formação de uma estrutura com porosidade mais elevada, resultando num material com excelente potencial para aplicações que exigem elevada porosidade.

Ao aumentar a proporção de biocarbono para 3:1, observa-se uma redução na área superficial, que diminui para 648,87 m² g⁻¹, e no tamanho médio de poros, que diminui para 42,83 Å. A diminuição da área superficial e do tamanho de poro pode ser atribuído ao excesso de biocarbono, que poderá obstruir os poros ou alterar a formação da estrutura porosa do material. Esta tendência de redução é consistente para as proporções 6:1 e 12:1, cujas áreas superficiais atingem, respetivamente, 551,36 m² g⁻¹ e 347,45 m² g⁻¹, enquanto o tamanho médio dos poros mantém-se praticamente inalterado (41,59 Å e 42,64 Å, respetivamente).

De forma geral, os resultados sugerem que a proporção de 1:1 representa a mistura ideal entre biocarbono vs. Zn(NO₃)₂ para maximizar a área superficial e a porosidade. À medida que a proporção de biocarbono aumenta, a estrutura tende a tornar-se mais densa, com menor área superficial e porosidade. Uma maior quantidade de biocarbono pode levar assim, à menor impregnação do precursor, reduzindo a sua capacidade de

criar poros, resultando em estruturas mais densas, com colapso parcial da porosidade durante o tratamento térmico (pirólise).

Comparando os valores obtidos para o compósito com proporção 1:1 com os valores reportados para o biocarbono simples ambos preparados à mesma temperatura, conclui-se que o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ produziu um aumento de 8x na área superficial e de 20% no tamanho de poro, tornando o material compósito mais funcional para diversas aplicações. Esta modificação estrutural realça a importância do uso de precursores metálicos, como neste caso prático, o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ para a engenharia de materiais porosos, permitindo ajustar as propriedades finais conforme as necessidades específicas de cada aplicação.

Atendendo a que a temperatura de volatilização do zinco é aproximadamente 900 °C [129], procedeu-se à carbonização da mistura compósita preparada na proporção de 1:1 a 850 °C, isto é, para uma temperatura abaixo do ponto em que o zinco volatiliza. Com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura na estrutura porosa do material, foi realizada a análise BET, permitindo determinar a área superficial e o tamanho médio de poro. A Figura 28 apresenta o perfil da isotérmica de adsorção-dessorção de N_2 para a mistura compósita de 1:1 preparada a 850 °C.

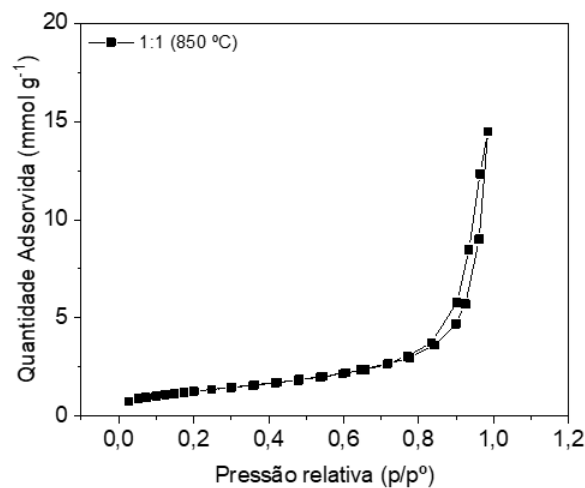


Figura 28 Isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 para a mistura compósita de biocarbono e nitrato de zinco preparada na proporção de 1:1 a 850 °C

A Figura 28 apresenta as diferentes características associadas ao perfil de uma isotérmica do tipo IV, tal como as apresentadas anteriormente, característica de materiais com microporos e/ou mesoporos e associada ao fenómeno de adsorção multicamada. Para esta mistura compósita de biocarbono e nitrato de zinco a 850 °C obteve-se uma área superficial de $102,70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e um tamanho médio de poro de $190,08$

Å. Comparativamente à mesma mistura compósita preparada a 1000 °C verifica-se uma diminuição significativa da área superficial e um aumento considerável no tamanho médio de poro. A existência de poros de maiores dimensões a 850 °C indica, que a esta temperatura, o material ainda apresenta uma estrutura menos densa. Já a 1000 °C, os poros tornam-se menores (44,32 Å) e mais uniformes, resultando numa estrutura mais mesoporosa.

Isto ocorre porque, com o aumento da temperatura, existe um maior colapso estrutural e reorganização da matriz, promovendo a formação de poros de dimensões mais reduzidas. Desta forma, constata-se que a 850 °C, a carbonização não foi suficiente para formar uma estrutura porosa altamente desenvolvida. O material apresenta poros de maiores dimensões (190,08 Å) e menor área superficial (102,70 m² g⁻¹). Por outro lado, a 1000 °C já está a ocorrer a remoção dos compostos voláteis e existe melhor organização da estrutura do material de carbono, resultando numa maior área superficial (837,34 m² g⁻¹), e em poros de menores dimensões.

3.1.2. Fluorescência de raios X (XRF)

De seguida, procedeu-se à caracterização química das amostras através da análise por XRF, com o objetivo de determinar a composição elementar, nas cascas de amendoim *in natura* bem como nos biocarbonos e nas misturas compósitas com Zn(NO₃)₂. A análise por XRF permite identificar e quantificar os elementos presentes nas amostras, focando, especialmente, no teor do zinco, na medida em que a incorporação com este elemento era o objetivo principal do tratamento químico efetuado. Na Figura 29 encontra-se representado o espectro XRF para a casca de amendoim *in natura*.

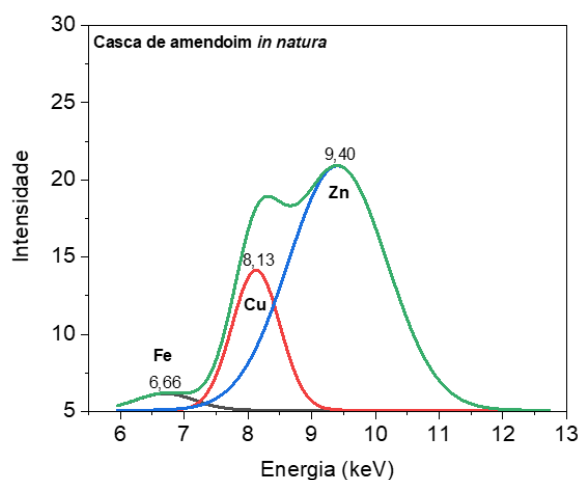


Figura 29 Espectro XRF para a casca de amendoim *in natura*.

Os resultados da análise de XRF para a casca de amendoim *in natura* revelaram que este, para além de zinco (pico 9,40 keV), possui ferro (Fe) (pico de 6,66 keV) e cobre (Cu) (pico de 8,13 keV) [130]. A associação dos picos obtidos poderá ser atribuída ao facto das cascas de amendoim serem naturalmente não só ricas em matéria orgânica, como também em minerais, como zinco, magnésio, cálcio e potássio, que estão presentes naturalmente devido à absorção de nutrientes pela planta durante o processo de crescimento.

Na Figura 30, encontram-se representados os espectros XRF das amostras de biocarbonos sintetizados nas diferentes temperaturas (500, 750, 1000 e 1200 °C).

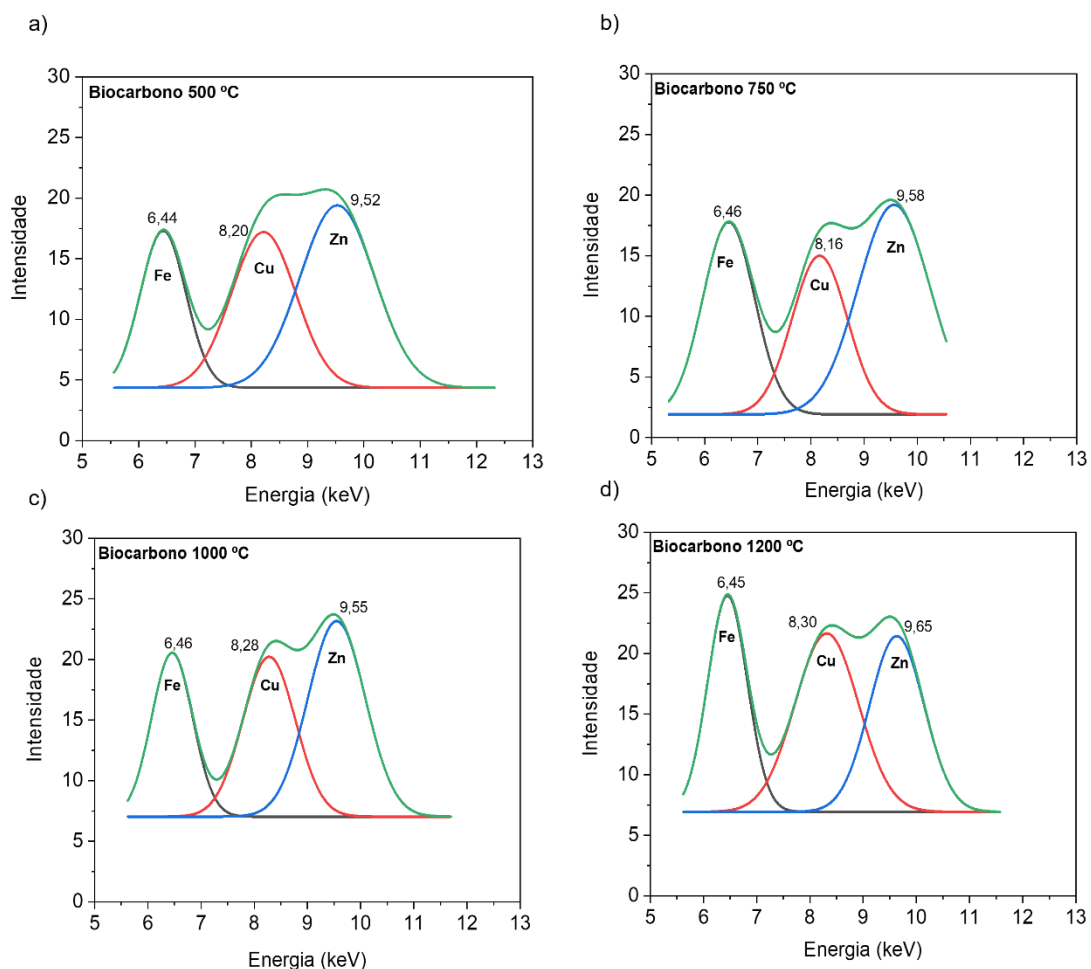


Figura 30 Espectro XRF das amostras de biocarbonos sintetizados a partir das cascas de amendoim a diferentes temperaturas: a) 500°C, b) 750 °C, c) 1000 °C e d) 1200 °C.

Comparando os espectros XRF da amostra de casca de amendoim *in natura* com os espectros XRF dos respetivos biocarbonos é possível verificar que o processo de

carbonização favoreceu o aumento da intensidade do pico relativo ao ferro, enquanto a intensidade dos restantes picos mantém-se praticamente inalterada. Portanto, durante a carbonização, grande parte da matéria orgânica das cascas de amendoim é convertida em gases voláteis (CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , etc.) [62], reduzindo a massa total da amostra. Como o ferro é o elemento menos volátil, não é eliminado no processo, o que significa que a sua concentração relativa aumenta, resultando num pico XRF mais intenso.

Nas amostras de biocarbono simples preparadas a partir das cascas de amendoim, verificou-se que o biocarbono preparado a 1000 °C apresentou a maior intensidade de zinco (pico de 9,55 keV) [130], o que indica que esta temperatura favoreceu a concentração deste elemento durante o processo de carbonização. Os resultados da análise de XRF para o biocarbono preparado a 1000 °C indicam que, para além de zinco, também se verifica a existência de ferro (pico de 6,46 keV) [130] e cobre (pico de 8,28 keV) [130], tal como na amostra de casca de amendoim *in natura*. A presença de cobre pode ser explicada pelo enriquecimento destes elementos durante o processo de carbonização, possivelmente devido à volatilização de compostos orgânicos mais leves e à concentração de elementos metálicos que resistem às elevadas temperaturas. A presença de cobre, além de zinco, explica que as cascas de amendoim contêm vestígios naturais destes elementos ou que o processo de carbonização favoreceu a retenção deste elemento no material [64,131]. Assim, enquanto outros elementos voláteis são perdidos, os minerais permanecem, levando a uma maior proporção relativa na amostra final (neste caso, o zinco, ferro e cobre). Estes elementos possuem propriedades eletroquímicas relevantes, podendo contribuir para o desempenho do material em aplicações como o desenvolvimento de baterias.

Na Figura 31, encontra-se representado o espectro XRF dos compósitos preparados com diferentes proporções de casca de amendoim e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, sem tratamento térmico (pirólise) e a representação gráfica da variação da intensidade do pico de zinco com a variação da proporção de casca de amendoim: nitrato de zinco.

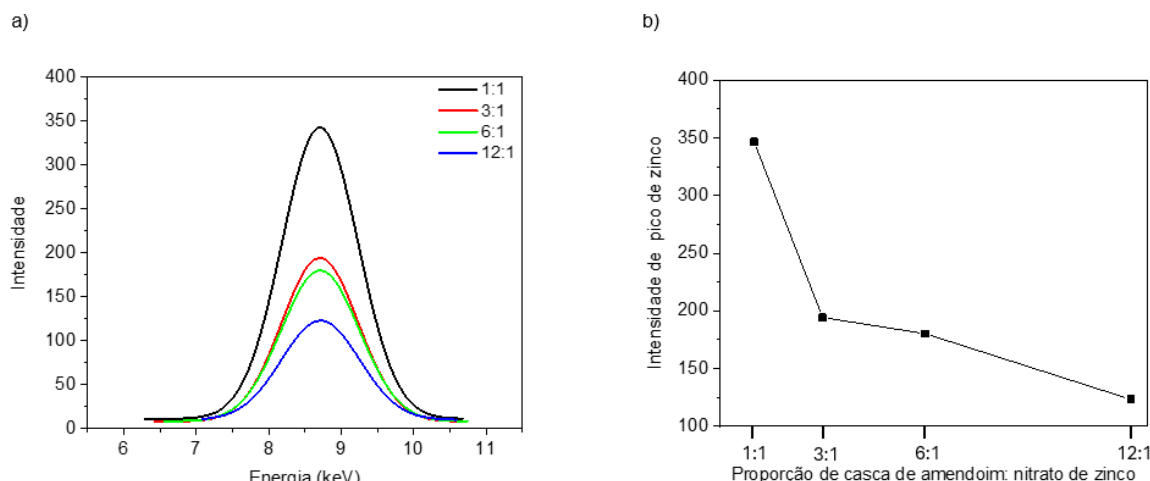


Figura 31 a) Espectro XRF dos compósitos de casca de amendoim e nitrato de zinco (proporções 1:1, 3:1, 6:1 e 12:1), sem tratamento térmico; b) Representação gráfica da variação da intensidade de pico de zinco com a proporção de casca de amendoim: nitrato de zinco.

Analisando a Figura 31 a) verifica-se que os espectros dos diferentes compósitos preparados a partir de diferentes proporções de casca de amendoim e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ apresentam um único pico, correspondente ao zinco. Além disso, é ainda evidente que, à medida que a quantidade de zinco diminui (proporções 3:1, 6:1 e 12:1), ocorre uma redução progressiva na intensidade deste elemento, revelando uma espécie de diluição do Zn à medida que a quantidade de matriz (massa da casca de amendoim) aumenta. A Figura 31 b) representa a variação da intensidade de pico de zinco com as diferentes proporções, sendo possível constatar que a diminuição da proporção de zinco é acompanhada da diminuição da intensidade de pico deste elemento, tal como comprovado também pela Figura 31 a).

Na Figura 32, encontram-se representados os espectros XRF dos compósitos preparados com diferentes proporções de biocarbono e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, preparados a 1000 °C e na Figura 33 o espectro XRF para a mistura compósita na proporção de 1:1 tratada a 850 °C.

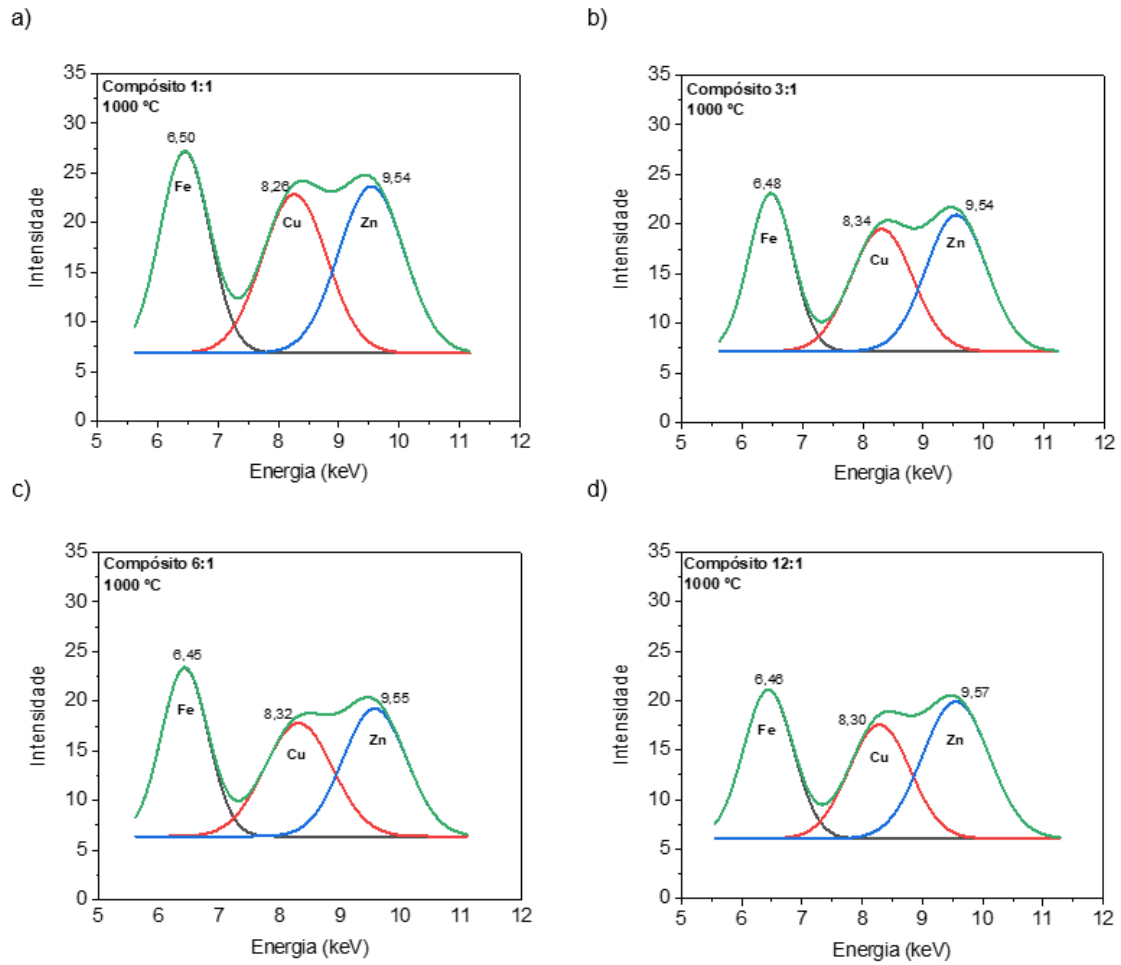


Figura 32 Espectros dos compósitos preparados a partir de biocarbonos e nitrato de zinco a 1000°C na proporção: a) 1:1, b) 3:1, c) 6:1 e d) 12:1.

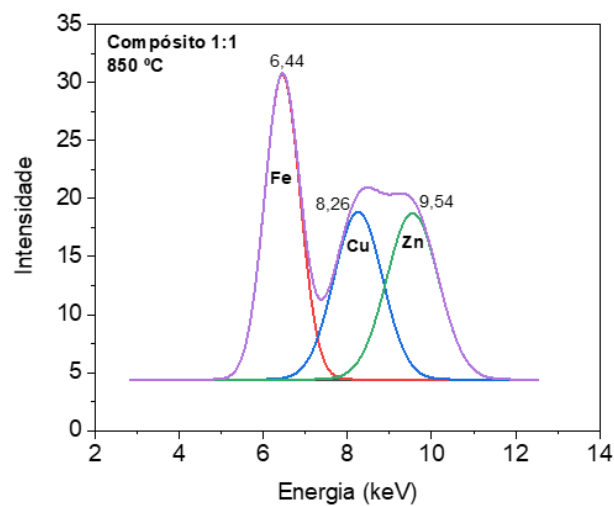


Figura 33 Espectro da mistura compósita na proporção de 1:1 tratada a 850 °C.

O $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a elevadas temperaturas decompõe-se em óxido de zinco (ZnO), que numa atmosfera inerte e redutora, o ZnO pode ser reduzido a zinco metálico (Zn). Dos compósitos preparados a partir de diferentes proporções de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, a proporção 1:1 (Figura 32 a)), destacou-se por apresentar a maior intensidade de pico correspondente ao zinco. Analisando os espectros XRF, o resultado indica que esta proporção foi a mais eficaz para que as cascas de amendoim fossem impregnadas com zinco, possivelmente porque a quantidade de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ usada foi a ideal para garantir a máxima absorção. Além disso, verifica-se a existência de ferro (pico de 6,50 keV) [130] e cobre (pico de 8,26 keV) [130]. Este comportamento pode ser explicado pelo facto da proporção de 1:1 ter promovido as condições ideais para a incorporação de zinco no material, da mesma forma que favoreceu a concentração de outros elementos metálicos, como o cobre e o ferro. Estes metais, existentes naturalmente nas cascas de amendoim, foram retidos ou enriquecidos durante o tratamento com o sal metálico. Além disso, durante o processo de tratamento, o ferro e o cobre, podem ter formado complexos estáveis com os compostos presentes nos biocarbonos ou interagido com o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Estas interações podem ser responsáveis pela retenção na estrutura porosa do material.

No caso da mistura compósita tratada a 850 °C (Figura 33) verifica-se também a existência dos picos referentes ao ferro (6,44 keV), cobre (8,26 keV) e zinco (9,54 keV). Neste material observou-se a maior intensidade do pico correspondente ao ferro. Esta diferença pode ser atribuída à existência de uma maior incorporação ou retenção do ferro na matriz do compósito a 850 °C. A presença combinada de Zn, Cu e Fe confere propriedades que podem ser vantajosas no desenvolvimento de materiais ativos para baterias e sistemas de armazenamento de energia, podendo melhorar características como a condutividade, a capacidade de armazenamento de energia e a estabilidade dos materiais [83].

3.1.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier-refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) na modalidade de reflexão total atenuada (ATR) é uma técnica amplamente utilizada para caracterizar materiais devido à sua capacidade de identificar grupos funcionais e ligações químicas presentes nas amostras. Esta técnica fornece informações detalhadas sobre a composição química e a estrutura molecular dos materiais, permitindo compreender as interações químicas e alterações estruturais decorrentes de processos de modificação ou síntese [92]. As amostras foram caracterizadas no presente estudo com a técnica de

FTIR-ATR, com o objetivo de fornecer informações sobre a composição química e estrutura molecular, pretendendo-se identificar os grupos funcionais e ligações químicas presentes no material sob análise [89]. Deste modo, procedeu-se à representação gráfica dos espectros de FTIR para os biocarbonos simples e, posteriormente, para os compósitos preparados com diferentes proporções de biocarbono e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, a 1000 °C. As medições foram executadas com um varrimento do número de onda entre os 4000 e os 400 cm^{-1} , e realizando 4 scans.

Na Figura 34, encontra-se representado o espectro FTIR-ATR para a casca de amendoim *in natura*.

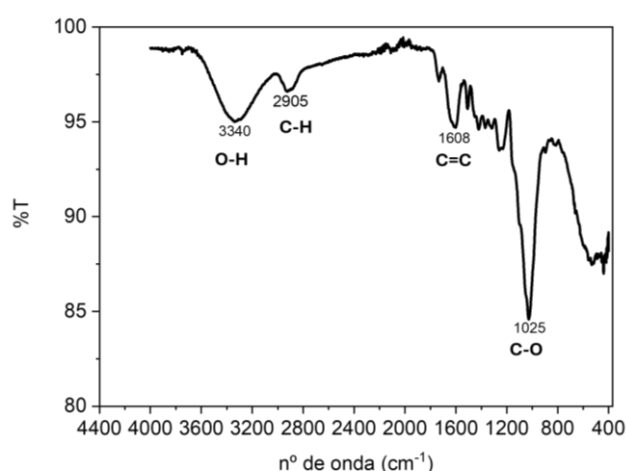


Figura 34 Espectro de FTIR-ATR para o amendoim *in natura*.

As cascas de amendoim *in natura* são consideradas resíduos agrícolas com composição rica em materiais lignocelulósicos, que incluem a celulose, hemicelulose e lignina, tornando-se um recurso promissor para diversas aplicações sustentáveis [132]. O espectro obtido para as cascas de amendoim evidencia bandas características de vibrações O-H, C-H, C=C aromático e C-O, confirmando a presença dos principais componentes lignocelulósicos e reforçando o seu potencial para aproveitamento em diversas aplicações industriais e ambientais. Em particular, a banda IV 3340 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento O-H, típica de grupos hidroxilo presentes em materiais lignocelulósicos, indicando a presença de celulose, hemicelulose ou lignina. A banda 2905 cm^{-1} é característica também deste tipo de compostos e representa vibrações de alongamento C-H de ligações alifáticas, comuns em cadeias de hidrocarbonetos presentes na hemicelulose e na lignina. A banda IV 1608 cm^{-1} está associada às vibrações C=C aromáticas, características da lignina, que contém anéis aromáticos na estrutura. A banda IV 1025 cm^{-1} corresponde às vibrações C-O, indicativo

da presença de polissacarídeos na composição, por exemplo, a celulose e a hemicelulose.

Na Figura 35 encontram-se representados os espectros de FTIR-ATR obtidos para os diferentes biocarbonos.

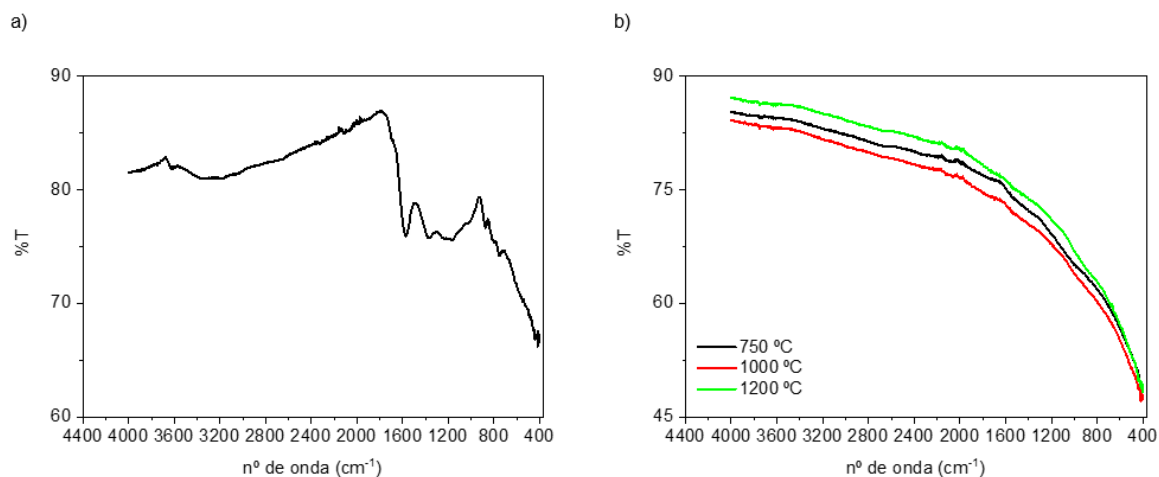


Figura 35 Espectros de FTIR-ATR obtidos para os biocarbonos obtidos nas diferentes temperaturas de carbonização: a) 500 °C e b) 750, 1000 e 1200 °C.

Através da análise dos espectros de FTIR-ATR obtidos para os diferentes biocarbonos, constata-se que o perfil dos espectros referentes aos biocarbonos obtidos para as temperaturas de carbonização de 750, 1000 e 1200 °C são semelhantes, isto é, com baixa intensidade de bandas de IV. A ausência ou a baixa intensidade de bandas nos espectros FTIR-ATR dos biocarbonos simples pode ser explicada por diversos fatores, relacionados com a composição e estado do material em estudo. A estrutura amorfa ou irregular dos biocarbonos apresenta um papel importante na análise dos espectros, uma vez que materiais amorfos tendem a apresentar interações vibracionais menos definidas, produzindo espectros com baixa resolução ou baixa intensidade de bandas.

Por outro lado, o espectro de FTIR-ATR referente ao biocarbono obtido a 500 °C não apresenta o mesmo perfil. Por análise deste espectro, verifica-se que este biocarbono ainda contém algumas funcionalidades oxigenadas (como C=O, C-OH e C-O). No entanto, a pirólise promoveu uma transformação significativa da biomassa, provocando a remoção parcial dos compostos voláteis, o que não se verifica para as temperaturas mais elevadas (750, 1000 e 1200 °C), daí a pouca evidência ou ausência de picos para estas temperaturas.

Além dos biocarbonos obtidos nas diferentes temperaturas de carbonização, foram também medidos os espectros de FTIR-ATR para a casca de amendoim *in natura* (sem sofrer processo de queima ou carbonização). Esta análise permitiu identificar as bandas características presentes no material original, proporcionando uma base de comparação para avaliar as alterações químicas ocorridas durante os processos de carbonização e compreender melhor a composição química inicial do material. As cascas de amendoim são compostas por uma mistura complexa de celulose, hemicelulose, lignina e outros compostos orgânicos. Esta composição heterogênea pode provocar a sobreposição de bandas provenientes de grupos funcionais semelhantes, o que poderá dificultar a distinção de determinados picos. Além disso, a baixa concentração de certos grupos funcionais pode resultar em sinais com menor intensidade ou até mesmo indetetáveis no espectro [59].

Por outro lado, quando se procede à análise dos espectros FTIR-ATR dos materiais compósitos, verifica-se que o perfil não se assemelha ao dos biocarbonos, tal como evidenciado na Figura 36, na qual se ilustra a comparação dos espectros dos materiais compósitos preparados nas diferentes proporções de biocarbono e nitrato de zinco e o espectro das cascas de amendoim *in natura*.

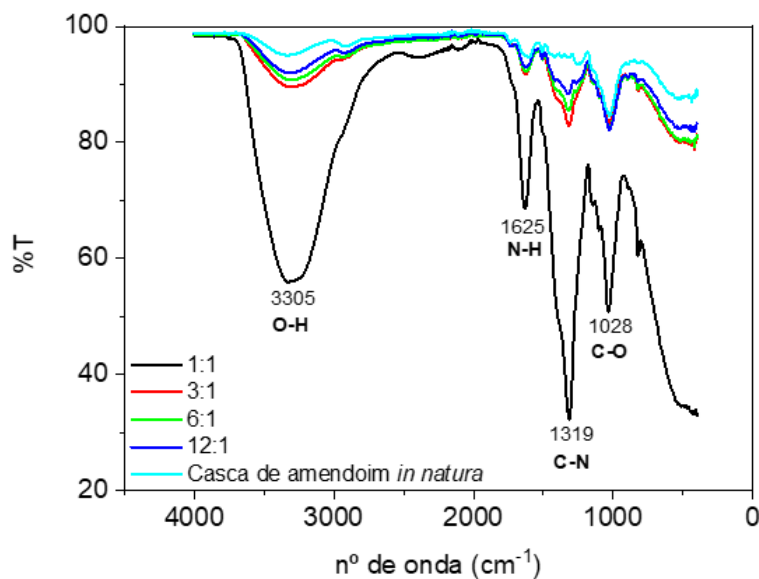


Figura 36 Comparação dos espectros FTIR-ATR dos materiais compósitos biocarbono: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (proporções 1:1, 3:1, 6:1, e 12:1) e espectro FTIR-ATR da casca de amendoim *in natura*.

A preservação do perfil FTIR-ATR das cascas de amendoim *in natura* no compósito é evidenciada pela presença de picos característicos dos grupos funcionais encontrados originalmente no material natural, mesmo após a adição de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (exceto a banda

$\sim 1319\text{ cm}^{-1}$). Os principais grupos funcionais identificados são o grupo O-H ($\sim 3305\text{ cm}^{-1}$), N-H ($\sim 1625\text{ cm}^{-1}$), C-N ($\sim 1319\text{ cm}^{-1}$) e C-O ($\sim 1028\text{ cm}^{-1}$) presentes nos espectros dos compósitos. Isso indica que, apesar das interações químicas entre o biocarbono e o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, as funcionalidades orgânicas originais do material são parcialmente preservadas. Essa preservação sugere que o processo de modificação química não elimina completamente as características do material base pré-carbonização. Em vez disso, o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ parece interagir com as funcionalidades existentes, contribuindo para a formação de um compósito que combina as propriedades do biocarbono com as características introduzidas pelo $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Apesar de vários fatores poderem afetar a intensidade das bandas IV (por exemplo, pressão da compactação, massa da amostra), reporta-se uma tendência sistemática de que à medida que a proporção de biocarbono aumenta na composição global do compósito, observa-se uma diminuição relativa na intensidade dos picos IV. Os resultados sugerem que o aumento do biocarbono modifica as interações químicas no material, diluindo as contribuições das funcionalidades orgânicas do material base através da alteração da estrutura do compósito. Assim, o perfil FTIR-ATR preservado reforça o papel da estrutura basal das cascas de amendoim como uma matriz estrutural e funcional no compósito final.

Diferentemente dos espectros anteriores, o espectro FTIR-ATR obtido para o biocarbono simples, apresenta uma curva contínua e suave, sem picos bem definidos. Isso indicará que o processo de carbonização a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ resultou na degradação térmica da maior parte dos grupos funcionais orgânicos (O-H, N-H, C-N e C-O) identificados anteriormente.

3.1.4. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

As amostras de biocarbonos e das misturas compósitas foram analisadas por SEM, com o intuito de perceber como o aumento da temperatura de carbonização bem como as diferentes proporções de nitrato de zinco alteram a morfologia das amostras. A Figura 37 apresenta as imagens SEM obtidas para os biocarbonos preparados a diferentes temperaturas (500 , 750 , 1000 e $1200\text{ }^\circ\text{C}$).

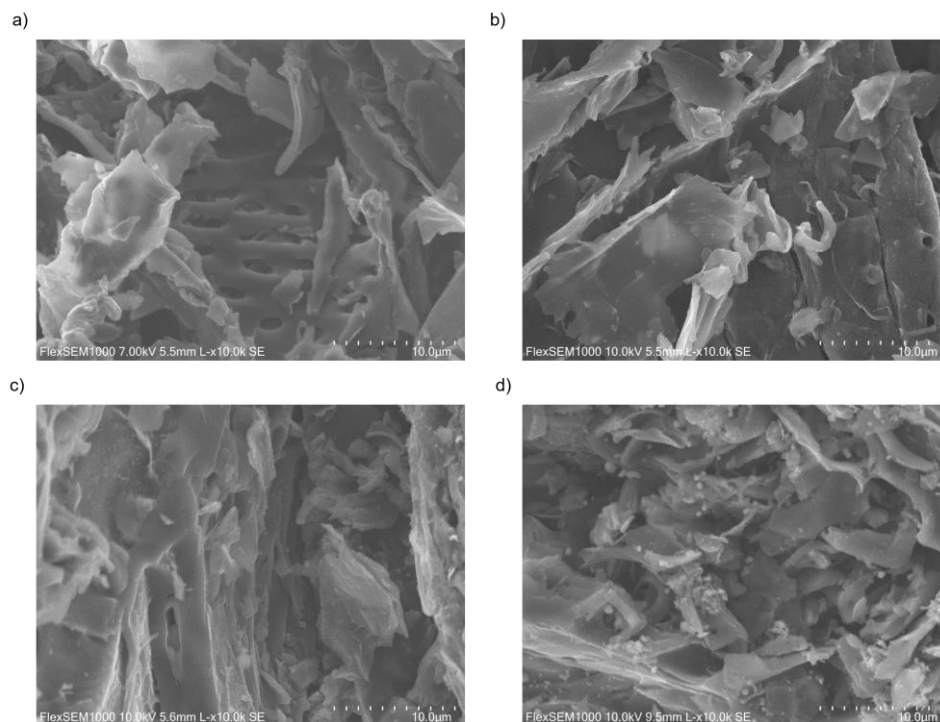


Figura 37 Imagens SEM obtidas para os biocarbons preparados a diferentes temperaturas: a) 500, b) 750, c) 1000 e d) 1200 °C.

A análise das imagens SEM acima apresentadas permite comparar as alterações morfológicas provocadas pelo aumento da temperatura de carbonização. Para temperaturas de carbonização mais baixas observa-se menor fragmentação e mais características fibrosas, com camadas sobrepostas e fragmentadas, o que sugere uma estrutura lamelar. A temperaturas mais baixas, pode haver resíduos orgânicos ainda presentes, tornando a estrutura menos porosa (segundo os espectros FTIR-ATR deverá ser mais relevante para os compósitos). A temperaturas mais elevadas ocorre maior remoção de material volátil, verificando-se uma degradação mais significativa, com maior formação de fragmentos e resultando numa estrutura mais porosa e fragmentada. A imagem SEM da amostra preparada a 1200 °C demonstra uma estrutura mais fragmentada, especialmente em comparação com a amostra preparada a 1000 °C. Este resultado está de acordo com os dados BET, que indicam que, a 1200 °C, ocorre um colapso parcial da estrutura, resultando numa área superficial mais baixa e tamanho de poros menor. As imagens com maior porosidade são indicativas da existência de um material com maior área superficial, o que é uma vantagem em aplicações como adsorção. Neste caso, o material com maior volume de poro é o biocarbono preparado a 1000 °C, também comprovado por análise BET.

De seguida, seguem-se as imagens SEM obtidas para os materiais compósitos preparados com diferentes proporções de biocarbono e nitrato de zinco (1:1, 3:1, 6:1 e 12:1), a 1000 °C.

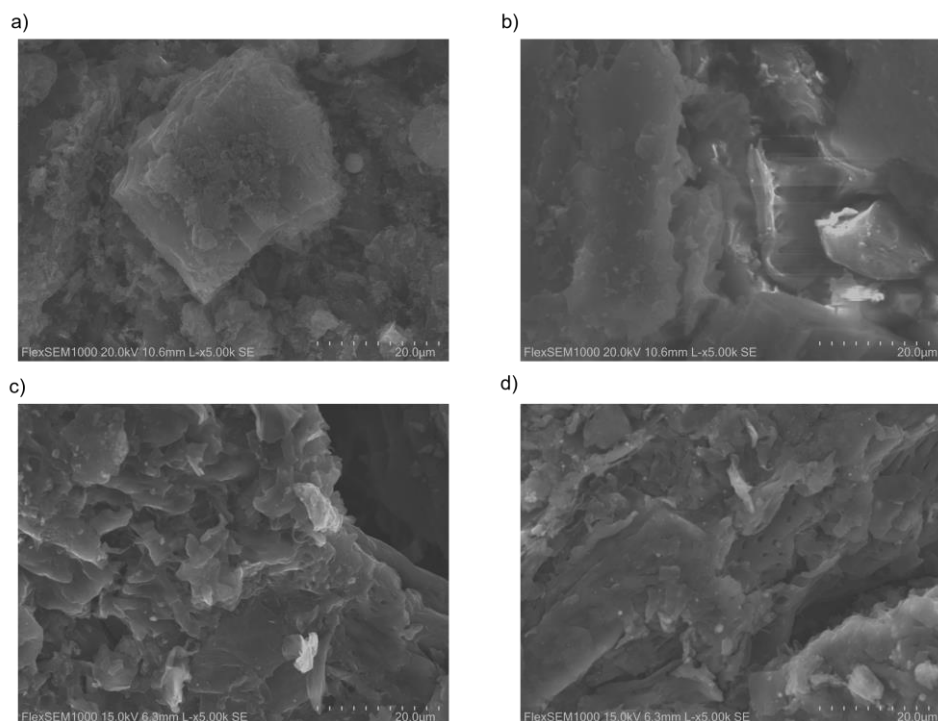


Figura 38 Imagens SEM obtidas para os materiais compósitos preparados nas diferentes proporções de biocarbono: nitrato de zinco: a) 1:1, b) 3:1, c) 6:1 e d) 12:1.

A análise das imagens acima apresentadas (Figura 38) revela diferenças significativas na morfologia das amostras, relacionadas com a proporção do precursor químico utilizado.

Na amostra com proporção 1:1, observa-se uma estrutura mais uniforme, com partículas de tamanhos mais ou menos regulares e compactas. A distribuição das fases parece homogénea, com menor porosidade visível. As imagens SEM contrastam com os resultados BET, dado esta amostra ter apresentado a maior área superficial e o maior tamanho de poro de todos os compósitos testados. Já na proporção de 3:1, a morfologia torna-se mais heterogénea. As partículas são maiores, com maior irregularidade e aumento visível na rugosidade da superfície. Além disso, observa-se uma maior presença de zonas claras, que podem indicar a presença de ZnO/Zn metálico formados durante o processo de carbonização, contribuindo assim para a heterogeneidade estrutural. A correlação entre os dados BET e as imagens SEM reforça a hipótese de que a adição excessiva de nitrato de zinco leva à fragmentação da estrutura e ao

colapso parcial da porosidade. As imagens SEM das amostras 6:1 e 12:1 mostram uma estrutura mais densa e desorganizada, o que justifica a menor área superficial e tamanho de poro reportados. Dessa forma, pode-se concluir que o aumento da quantidade de biocarbono no compósito formado com $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ compromete a porosidade e a área superficial do material, possivelmente devido à formação de resíduos ou à carbonização excessiva. Para aplicações que exigem elevada área superficial e porosidade bem distribuída, as proporções 1:1 ou 3:1 parecem ser mais adequadas. De seguida, procedeu-se a estudos complementares como XRD para melhor compreender a influência do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ na estrutura dos compósitos.

3.1.5. Difração de raios X (XRD)

A técnica de XRD é fundamental para determinar a estrutura cristalina dos materiais, fornecendo informações detalhadas sobre os compostos formados durante os processos de carbonização e modificação estrutural com nitrato de zinco. Em ambos os materiais, o XRD pode ajudar a entender melhor a influência do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ na estrutura/organização estrutural final do material [98]. Na Figura 39 encontram-se as representações gráficas que relacionam a intensidade com o ângulo de difração para: a) biocarbonos e b) misturas compósitas.

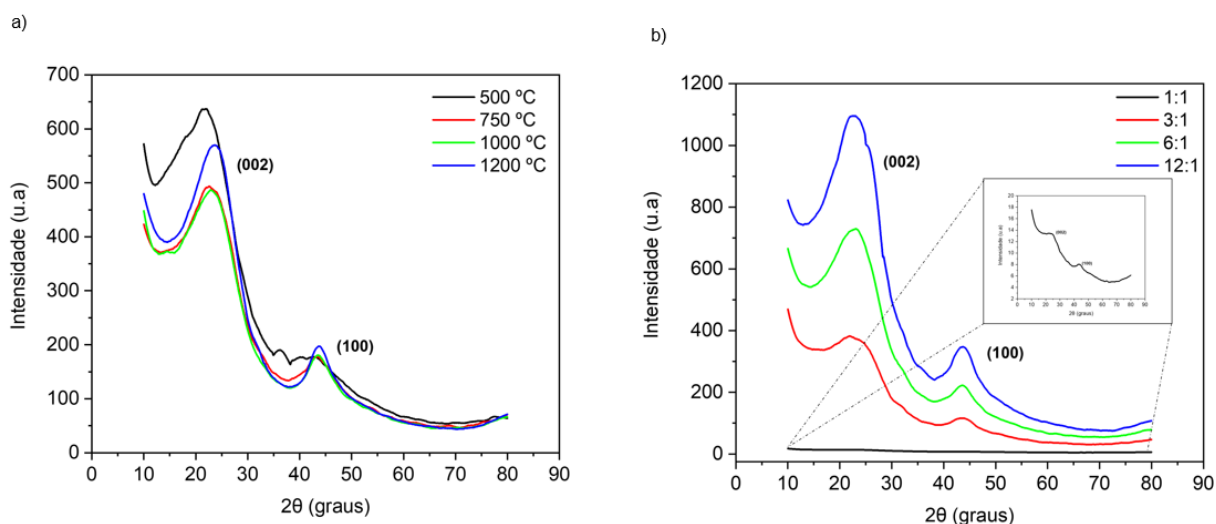


Figura 39 Representação gráfica do espectro XRD para: a) biocarbonos e b) misturas compósitas.

Tendo-se analisado as representações gráficas presentes na Figura 39 foi possível determinar os picos de difração referentes aos diferentes materiais. Na Tabela 4 encontram-se sumarizados os valores dos picos de difração obtidos para os biocarbonos preparados a diferentes temperaturas (500, 750, 1000 e 1200 °C) e para

as misturas compósitas preparadas com diferentes proporções de biocarbono e nitrato de zinco (1:1, 3:1, 6:1 e 12:1).

Tabela 4 Valores de picos de difração para os biocarbonos e misturas compósitas.

	Material							
	Biocarbonos				Misturas compósitas			
	500 °C	750 °C	1000 °C	1200 °C	1:1	3:1	6:1	12:1
Picos de difração (2θ)	22,61	23,01	23,33	23,16	23,72	23,13	23,11	23,18
	43,40	43,60	43,80	43,61	43,75	43,38	43,70	43,87

Verifica-se que todos os materiais exibem picos de difração largos a $2\theta = 23^\circ$ e 43° , que são atribuídos aos planos de rede (002) e (100) de carbono desordenado e grafítico, respetivamente [133]. O pico de difração largo (002) evidencia a presença de folhas de carbono empilhadas paralelamente no interior de materiais de carbono. Além disso, a existência do plano (100) indica a formação de carbono hibridizado sp^2 com uma estrutura em favo de mel, que pode aumentar a condutividade do material, sendo espectável o desempenho eletroquímico [133,134].

Observa-se ainda que, no caso das misturas compósitas, a intensidade dos picos de difração aumenta à medida que a proporção de zinco diminui (proporções 3:1, 6:1 e 12:1). Este comportamento pode ser atribuído ao facto de que com a redução da quantidade de zinco, a estrutura cristalina do carbono torna-se mais organizada, resultando num aumento da cristalinidade e, consequentemente, em picos de difração mais intensos.

3.1.6. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica que permite auxiliar na identificação da estrutura química do material em estudo. Esta técnica foi realizada tanto para os biocarbonos como para os compósitos de biocarbono e $Zn(NO_3)_2$ preparados nas diferentes proporções. A Figura 40 representa o espectro Raman para o biocarbono preparado a 1000 °C e no Anexo 1 encontram-se os espectros Raman para os restantes biocarbonos.

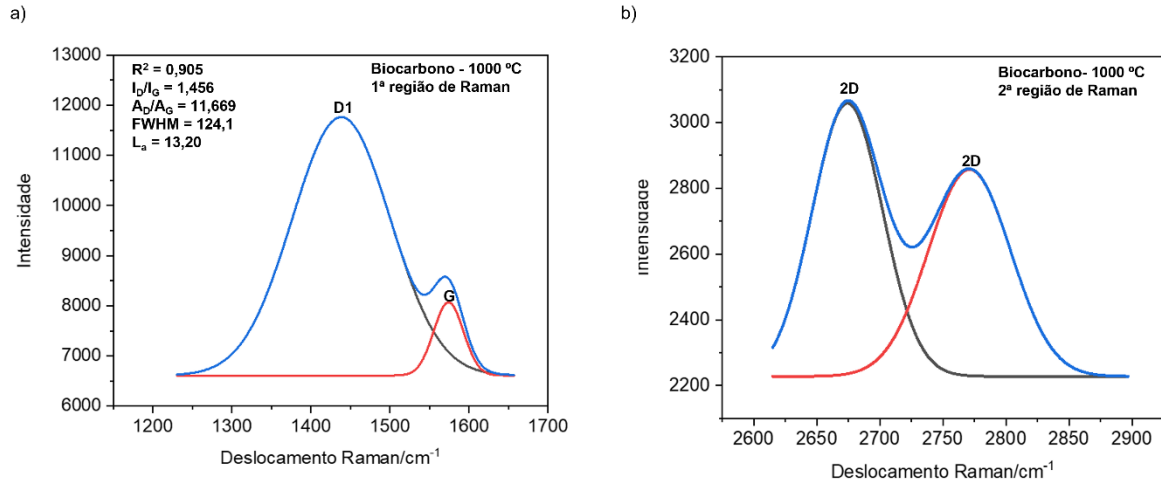


Figura 40 Espectro de Raman do biocarbono preparado a 1000 °C: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.

Analisando a 1ª região de Raman verifica-se a existência de duas bandas, D1 e G, que surgem a 1438 cm⁻¹ e 1574 cm⁻¹ [3], respetivamente. A banda D1 encontra-se associada a defeitos estruturais de uma estrutura de carbono perturbada, enquanto a banda G está relacionada com a ordem gráfica estrutural. O tamanho médio das regiões cristalinas apresenta um valor de 13,20 nm, sendo muito semelhante ao do biocarbono obtido 750 °C (13,13 nm), o que pode ser indicativo de que a estrutura já se encontra a estabilizar. Na 2ª região do espectro, verifica-se a existência de duas bandas 2D a 2674 cm⁻¹ e 2770 cm⁻¹ [3]. A presença de duas bandas 2D distintas sugere uma maior ordenação da estrutura gráfica.

Os dados apresentados na Tabela 5 demonstram a relação entre a temperatura de pirólise, a razão I_D/I_G e o tamanho médio dos cristalitos gráficos. A análise destas variáveis permite entender o efeito do aumento da temperatura no grau de grafitação do material [3].

Tabela 5 Valores de I_D/I_G e tamanho de cristalito (L_a) para os diferentes biocarbonos obtidos através do pico de deconvolução da 1ª região do espectro de Raman.

Temperatura (°C)	I_D/I_G	L_a (nm)
500	2,125	9,047
750	1,465	13,13
1000	1,456	13,20

O tamanho médio dos domínios cristalinos grafíticos (L_a) pode ser obtido da seguinte forma:

$$L_a = 2,4 \times 10^{-10} \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (6)$$

Em que λ_L é o comprimento de onda do laser usado (nm) e I_D/I_G corresponde à razão entre a intensidade das bandas D e G.

Por análise da Tabela 5, verifica-se que o biocarbono obtido a 500 °C apresenta um valor alto de I_D/I_G , o que indica que este material é altamente desordenado, com muitos defeitos estruturais e evidencia a presença significativa de carbono amorfo. Já o valor baixo de L_a (9,047 nm) sugere que os domínios grafíticos ainda se encontram pouco desenvolvidos [135]. A baixa temperatura de pirólise não é suficiente para promover uma grafitização eficiente, resultando num material que apresenta muitas estruturas desordenadas. No caso do biocarbono tratado a 750 °C verifica-se uma diminuição na razão I_D/I_G , o que indica a existência de uma redução da quantidade de defeitos estruturais, resultando num material mais grafítico [135]. Por outro lado, o valor de L_a aumenta (13,13 nm), evidenciando um crescimento dos domínios grafíticos. Por fim, no biocarbono obtido para a temperatura de carbonização de 1000 °C, a razão I_D/I_G mantém-se estável relativamente ao biocarbono obtido a 750 °C, indicando que a redução dos defeitos estruturais já se encontra num ponto de equilíbrio. O valor de L_a também praticamente não varia, o que sugere que o crescimento dos cristalitos grafíticos já se encontra estabilizada para esta faixa de temperatura. O mesmo estudo foi realizado para os compósitos preparados a partir das diferentes proporções de biocarbono e nitrato de zinco, a 1000 °C, encontrando-se os resultados para o compósito na proporção 1:1 reportados a seguir.

Na Figura 41 encontra-se representado o espectro Raman do compósito preparado na proporção de 1:1 e no Anexo 1 os espectros para as restantes misturas compósitas.

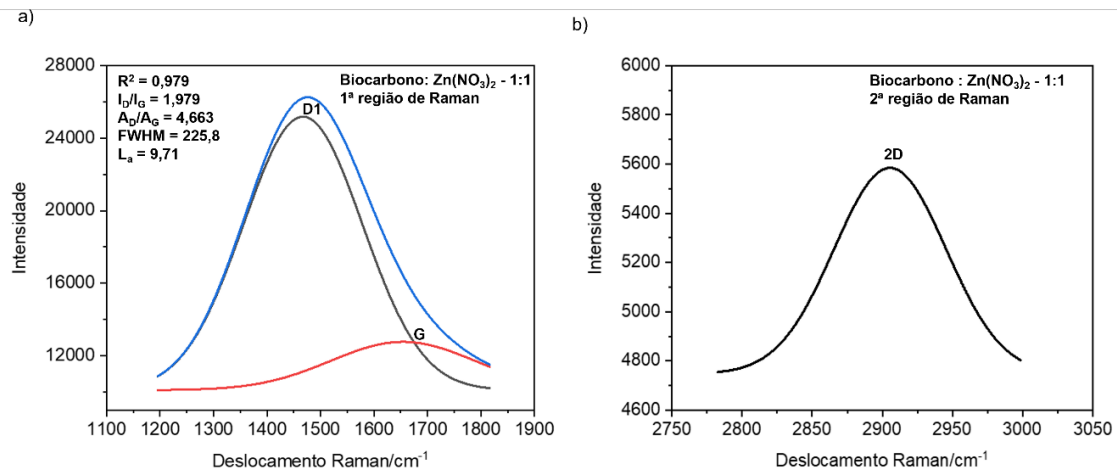


Figura 41 Espectro de Raman do compósito preparado na proporção de 1:1: a) 1^a região de Raman e b) 2^a região de Raman.

Para o compósito preparado na proporção de 1:1, na 1^a região de Raman, existem duas bandas: a banda D1 (1466 cm⁻¹) e a banda G (1674 cm⁻¹) [3]. A banda D1 relaciona-se com os defeitos estruturais da estrutura de carbono, enquanto a banda G é atribuída à ordem gráfica estrutural. O tamanho médio das regiões cristalinas gráficas é relativamente baixo, com um valor de 9,71 nm. Na 2^a região do espectro existe uma única banda, banda 2D (2905 cm⁻¹), relacionada com a presença de estruturas gráficas, isto é, maior ordenação [135].

Os dados apresentados na Tabela 6 demonstram a relação entre a proporção de biocarbono: nitrato de zinco, a razão I_D/I_G e o tamanho médio dos cristalitos gráficas. A análise destas variáveis permite entender o efeito do aumento da temperatura no grau de grafitação do material [3].

Tabela 6 Valores de I_D/I_G e tamanho de cristalito (L_a) para os diferentes compósitos obtidos através do pico de deconvolução da 1^a região do espectro de Raman.

Proporção biocarbono: nitrato de zinco	I _D /I _G	L _a (nm)
1:1	1,979	9,71
3:1	1,096	17,54
6:1	0,779	24,65

A análise destes valores revela que à medida que a quantidade de zinco diminui (proporções 3:1 e 6:1) a razão I_D/I_G diminui e o tamanho médio dos cristalitos gráficas

aumenta. Na proporção de 1:1 o valor elevado de I_D/I_G indica a existência de uma estrutura altamente desordenada, com muitos defeitos estruturais e carbono amorfo, e o valor de L_a baixo (9,71 nm) evidencia que os domínios grafíticos são pouco desenvolvidos, isto é, há baixa grafitação. Na proporção de 3:1 ocorre a diminuição do valor de I_D/I_G , o que indica uma redução na quantidade de defeitos estruturais, ou seja, existe uma maior organização da rede de carbono [135]. Além disso, verifica-se um aumento no valor de L_a , para 17,54 nm, o que sugere um crescimento dos cristalitos grafíticos. Por fim, a proporção de 6:1, apresenta o menor valor de I_D/I_G , o que indica a existência de um material com maior grau de grafitação, isto é, com menor número de defeitos estruturais. O aumento acentuado de L_a (24,65 nm) confirma que os domínios grafíticos expandiram, tornando a estrutura do material mais cristalina. Assim, conclui-se que o aumento da proporção de biocarbono em relação ao nitrato de zinco favorece a formação de regiões grafíticas maiores e mais ordenadas.

3.1.7. Ângulos de contacto

Além das caracterizações estudadas anteriormente, foram preparados solventes de baixo eutéctico (DES) com o objetivo de avaliar a sua molhabilidade com o biocarbono e possível aplicação como eletrólito. Deste modo, foram preparadas quatro formulações (1,2- propeline, gliceline, reline e etaline) e medidos os respetivos ângulos de contacto, permitindo identificar qual a composição apresentava o menor ângulo de contacto e, por consequência, a maior molhabilidade. Este estudo é importante para selecionar qual o melhor DES a ser usado como eletrólito, visando otimizar a condutividade e estabilidade do material para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia. Os diferentes DES foram preparados partindo de cloreto de colina (ChCl) e de um dador de ligações de hidrogénio (HBD) na proporção de 1:2, respetivamente. Deste modo, a 1,2- propeline, gliceline, reline e etaline foram preparados usando como HBD o 1,2- propilenoglicol, glicerol, ureia e etilenoglicol, respetivamente. Para as medições de ângulo de contacto usou-se a câmara do microscópio do AFM e recorreu-se ao software *ImageJ* para obter os valores dos ângulos de contacto. Realizaram-se três medições para os diferentes DES, com o objetivo de assegurar a reprodutibilidade e fiabilidade dos resultados obtidos, primeiramente no substrato não modificado e, posteriormente, no substrato modificado com o biocarbono (1000 °C, não funcionalizado). Na modificação do substrato, as medições foram realizadas tanto para o substrato de carbono vítreo (GC) com o biocarbono disperso (1000 °C, sem funcionalização) em 950 µL N,N-Dimetilformamida (DMF) e 10 µL Nafion® 117 como ligante polimérico e que

garante adesão mecânica do material disperso ao eléctrodo, evitando que o biocarbono se desprenda durante as medições eletroquímicas. Para revestir o eléctrodo de GC, pipetou-se 10 μL da dispersão para cada medição de ângulo de contacto.

As medições de ângulo de contacto foram realizadas para os quatro solventes de baixo eutético testados (gliceline, etaline, reline e 1,2- propeline). Os resultados a seguir sumarizados correspondem aos ângulos de contacto obtidos para o eléctrodo modificado com biocarbono a partir da pirólise das cascas de amendoim em contacto com os diferentes DES formulados.

Tabela 7 Valores obtidos para o eléctrodo modificado com biocarbono obtido a partir da pirólise das cascas de amendoim em contacto com o DES 1,2- propeline.

	Gota 1	Gota 2	Gota 3
Ângulo de contacto	44,46	43,80	44,58
Média	44,46	43,80	44,58
Desvio padrão	0,42		

O valor de desvio padrão apresentado foi calculado com base nas médias dos ângulos de contacto das três gotas.

A Figura 42 ilustra as diferentes gotas de 1,2-propeline que foram analisadas para determinar os respetivos ângulos de contacto.



Figura 42 Fotografias representativas do perfil de gotas de 1,2-propeline sobre a superfície de eléctrodos de carbono vítreo (GC) não modificados. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo de contacto, com o objetivo de avaliar a molhabilidade da superfície do substrato em contacto com o líquido.

Tabela 8 Valores obtidos para a gliceline sobre a superfície do eléctrodo de carbono vítreo (GC) não modificado.

	Gota 1	Gota 2	Gota 3
Ângulo de contacto	63,16	62,07	62,29
Média	62,51		
Desvio padrão	0,58		

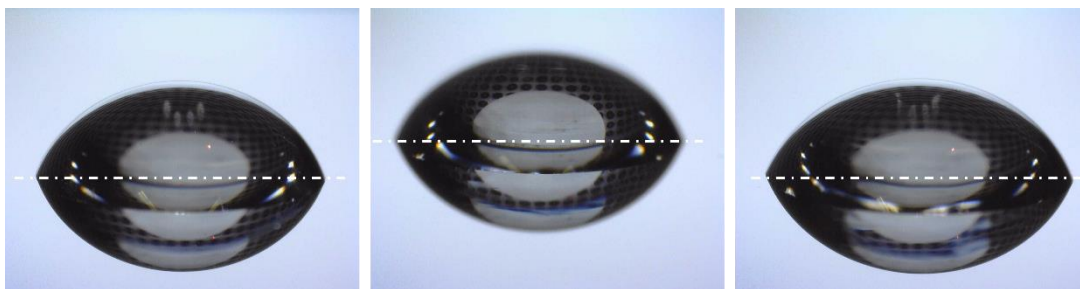


Figura 43 Fotografias representativas do perfil de gotas de gliceline sobre a superfície de elétrodos de carbono vítreo (GC) não modificados. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo de contacto, com o objetivo de avaliar a molhabilidade da superfície do substrato em contacto com o líquido.

Tabela 9 Valores obtidos para a relínea sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (GC) não modificado.

	Gota 1			Gota 2			Gota 3		
Ângulo de contacto	67,23	68,13	66,44	67,41	66,75	67,91	67,57	68,31	66,73
Média	67,27			67,36			67,54		
Desvio padrão	0,14								

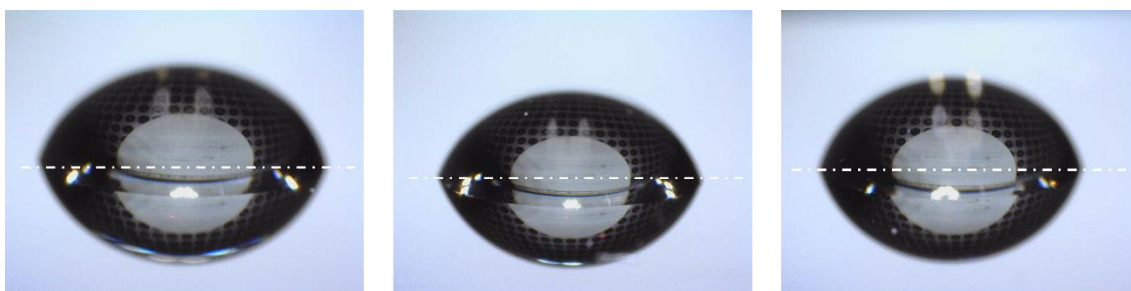


Figura 44 Fotografias representativas do perfil de gotas de relíne sobre a superfície de eléctrodos de carbono vítreo (GC) não modificados. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo de contacto, com o objetivo de avaliar a molhabilidade da superfície do substrato em contacto com o líquido.

Tabela 10 Valores obtidos para a etaline sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (GC) não modificado.

	Gota 1			Gota 2			Gota 3		
Ângulo de contacto	48,71	50,72	48,25	51,11	51,40	51,72	52,56	52,12	52,97
Média	49,23			51,41			52,55		
Desvio padrão	1,69								

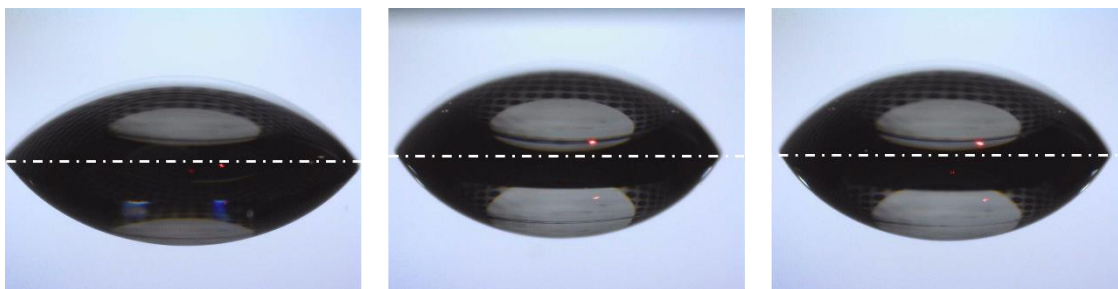


Figura 45 Fotografias representativas do perfil de gotas de etaline sobre a superfície de elétrodo de carbono vítreo (GC) não modificados. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo de contacto, com o objetivo de avaliar a molhabilidade da superfície do substrato em contacto com o líquido.

As figuras que se seguem são representativas do perfil de gotas dos diferentes DES depositadas sobre a superfície de um elétrodo de GC modificado com biocarbono (tratado a 1000 °C, sem funcionalização), disperso em DMF e Nafion® 117.



Figura 46 Fotografias representativas do perfil de gotas de 1,2-propeline depositadas sobre a superfície de elétrodo de carbono vítreo modificados com biocarbono (tratado a 1000 °C, sem funcionalização), disperso em DMF e Nafion® 117. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo de contacto, com o objetivo de avaliar as propriedades de molhabilidade da superfície modificada.

Tabela 11 Valores obtidos para o elétrodo modificado com biocarbono obtido a partir da pirólise das cascas de amendoim em contacto com o DES gliceline.

	Gota 1	Gota 2	Gota 3
Ângulo de contacto	124,36	123,59	124,94
Média	124,36	123,59	124,94
Desvio padrão	0,675		

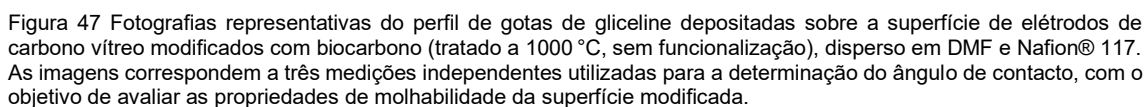


Tabela 12 Valores obtidos para o elétrodo modificado com biocarbono obtido a partir da pirólise das cascas de amendoim em contacto com o DES reline.

	Gota 1		Gota 2		Gota 3	
Ângulo de contacto	131,83	130,06	129,93	129,11	131,19	131,86
Média	130,94		130,08		131,53	
Desvio padrão	0,73					

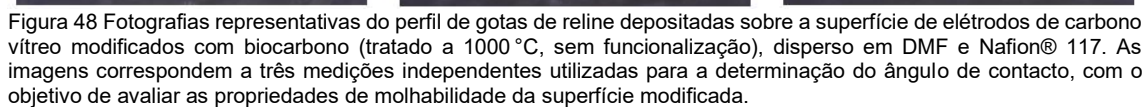


Tabela 13 Valores obtidos para o eléctrodo modificado com biocarbono obtido a partir da pirólise das cascas de amendoim em contacto com o DES etaline.

	Gota 1			Gota 2			Gota 3		
Ângulo de contacto	113,68	114,95	112,74	112,32	112,89	113,23	113,35	112,50	115,31
Média	113,79			112,81			113,72		
Desvio padrão	0,55								



Figura 49 Fotografias representativas do perfil de gotas de etaline depositadas sobre a superfície de eléctrodos de carbono vítreo modificados com biocarbono (tratado a 1000 °C, sem funcionalização), disperso em DMF e Nafion® 117. As imagens correspondem a três medições independentes utilizadas para a determinação do ângulo de contacto, com o objetivo de avaliar as propriedades de molhabilidade da superfície modificada.

Por análise dos resultados apresentados nesta secção verifica-se que a propeline destacou-se por apresentar os menores valores de ângulo de contacto em ambas as situações.

A análise do perfil das gotas de 1,2-propeline nas Figura 42 e 46 evidencia diferenças marcantes na molhabilidade entre as superfícies avaliadas. Na Figura 42, correspondente ao carbono vítreo (GC) não modificado, observa-se que as gotas apresentam um formato mais esférico, com ângulos de contacto elevados. Esse comportamento indica uma menor interação entre o líquido e a superfície sólida, caracterizando uma superfície com baixa molhabilidade do DES.

Em contraste, a Figura 46 mostra o perfil das gotas sobre eléctrodos de GC modificados com biocarbono (tratado a 1000 °C, sem funcionalização), disperso em DMF e Nafion® 117. Nesta condição, as gotas apresentam um formato significativamente mais espalhado sobre a superfície, indicando uma interação muito mais intensa entre o DES e o substrato. A molhabilidade é tão elevada que não foi possível determinar com precisão o ângulo de contacto, uma vez que as bordas da gota se confundem com a superfície, dificultando a análise geométrica do perfil. Este comportamento pode ser atribuído à presença do biocarbono, que proporciona maior rugosidade e porosidade superficial, e do Nafion, que contém grupos hidrofílicos capazes de intensificar a afinidade com o DES. Desta forma, a modificação da superfície promove um aumento expressivo na molhabilidade, o que pode favorecer processos eletroquímicos que exigem contacto eficiente entre o eléctrodo e a fase líquida (eletrólito). Por conseguinte, esta característica torna a 1,2-propeline a opção mais adequada para os estudos eletroquímicos, onde é necessária a existência de uma boa interação entre o eletrólito

e o substrato, de modo a garantir a eficiência das reações eletroquímicas. Assim, a 1,2-propeline foi selecionada como o DES ideal para dar continuidade aos testes eletroquímicos, garantindo melhores condições para a realização dos estudos pretendidos.

3.2. Caracterização eletroquímica

Atendendo ao facto de que a 1,2-propeline foi o DES que apresentou os menores valores de ângulo de contacto, procedeu-se à caracterização eletroquímica usando-o como eletrólito. Os materiais de carbono selecionados foram os que apresentavam as melhores propriedades para a aplicação desejada, nomeadamente, maior área superficial específica e tamanho de poro. Assim, utilizaram-se o biocarbono preparado a 1000 °C e a mistura compósita obtida na proporção de 1:1 (biocarbono 1000 °C:Zn(NO₃)₂, respetivamente). Com o objetivo de compreender melhor o efeito da temperatura de pirólise do biocarbono, sobre as propriedades do material compósito, estudou-se também a mistura preparada na mesma proporção (1:1), porém utilizando biocarbono obtido a 850 °C. Esta comparação permite avaliar a influência da estrutura e da composição do biocarbono, resultantes das diferentes temperaturas de tratamento térmico, na interação com o Zn(NO₃)₂ e, conseqüentemente, nas propriedades físico-químicas e funcionais do sistema resultante.

3.2.1. Voltametria cíclica (CV)

A caracterização eletroquímica dos diferentes materiais desenvolvidos no decorrer desta tese foi realizada através da voltametria cíclica, encontrando-se as curvas representadas na Figura 50. Foram analisados três materiais distintos: a) biocarbono obtido a 1000 °C, b) mistura compósita na proporção 1:1 preparada a 850 °C e c) mistura compósita na proporção 1:1 tratada a 1000 °C. A voltametria cíclica foi realizada para diferentes velocidades de varrimento: 20, 50, 100 e 200 mV s⁻¹. As curvas foram obtidas para diferentes velocidades de varrimento, com o intuito de estudar a resposta eletroquímica dos materiais em diferentes condições de varrimento. As medições de CV foram executadas numa janela de potencial de 0 a 1 V, utilizando um fio de prata como pseudo-elétrodo de referência.

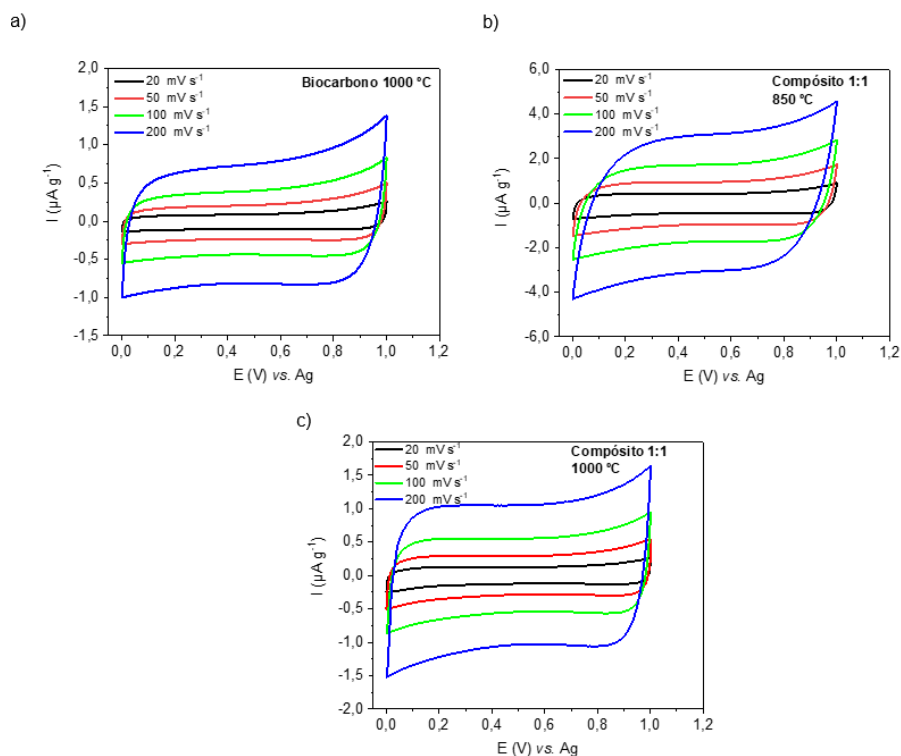


Figura 50 Voltamogramas cíclicos medidos para os diferentes materiais testados: a) biocarbono preparado a 1000 °C, b) mistura compósita de biocarbono (850 °C) e o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ na proporção de 1:1 e c) mistura compósita de biocarbono (1000 °C) e o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ na proporção de 1:1 preparada a 1000 °C.

A Figura 51 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para os três materiais testados, para a velocidade de varrimento de 50 mV s^{-1} .

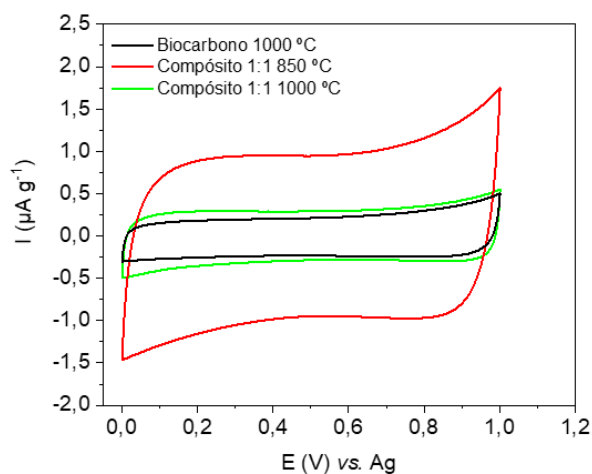


Figura 51 Voltamogramas cíclicos medidos para os três materiais testados (biocarbono obtido a 1000 °C, misturas compósitas na proporção de 1:1 obtidas a 850 e 1000 °C), para uma velocidade de varrimento de 50 mV s^{-1} .

Os elétrodos à base de material de carbono apresentam perfis voltamétricos pseudo-retangulares, característicos de um comportamento capacitivo, sem picos redox evidentes, sugerindo que estes armazenam carga nomeadamente através do

mecanismo de dupla camada elétrica [136]. No caso do biocarbono sem funcionalização com o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Figura 50 a), a corrente de pico é menor comparativamente com os restantes materiais, indicando uma menor atividade eletroquímica. A curva deste material apresenta um perfil quase retangular, sugerindo um comportamento predominantemente capacitivo, mas com um desempenho limitado, possivelmente devido à menor condutividade elétrica [128,137].

Para o compósito 1:1 tratado a 850 °C (Figura 50 b), observou-se um aumento significativo na corrente de pico, relativamente, ao biocarbono sem funcionalização. A presença de nitrato de zinco pode ter promovido a introdução de defeitos estruturais ou a modificação da superfície do material, contribuindo para o aumento da condutividade. A forma da curva mantém as características de um material com propriedades capacitivas, com armazenamento de carga por dupla camada elétrica [128,137].

No compósito 1:1 preparado a 1000 °C (Figura 50 c), observou-se uma corrente de pico inferior à do compósito tratado a 850 °C, mas superior à do biocarbono puro. A forma da curva é mais simétrica e retangular, indicando a existência de uma estrutura porosa mais ordenada e uma cinética de carga- descarga mais eficiente. Isto sugere que o tratamento térmico a temperaturas superiores parece ter promovido a remoção de impurezas e a organização da matriz do material, favorecendo o desenvolvimento de uma estrutura mais condutora, com maior área superficial específica e porosidade.

Verifica-se, de modo geral, que existe um aumento da corrente de pico, à medida que a velocidade de varrimento aumenta para os 3 sistemas estudados. Este comportamento é esperado, porque, para velocidades de varrimento mais elevadas, existe menos tempo para a difusão de iões na interface elétrodo-solução, resultando em valores superiores de intensidade de corrente. Além disso, o maior comportamento capacitivo dos elétrodos (ilustrado pela maior área sob a curva voltamétrica) foi conseguido para velocidades de varrimento mais elevadas [3]. No entanto, a forma quase retangular, mantida mesmo para as velocidades de varrimento mais elevadas, indica que a cinética dos processos de carga-descarga é suficientemente rápida, e que o material apresenta boas propriedades de dupla camada elétrica [138]. De um modo genérico, os três materiais exibem curvas com um perfil característico de materiais capacitivos, com uma forma quase retangular e ausência de picos redox bem definidos, sugerindo a existência de armazenamento de carga predominantemente capacitivo. Verifica-se que o compósito 1:1 obtido a 850 °C destaca-se por apresentar o valor mais elevado de corrente de pico, enquanto o compósito 1:1 tratado a 1000 °C apresenta curvas mais simétricas, o que sugere um melhor equilíbrio entre condutividade e comportamento capacitivo, tornando

o compósito 1:1 obtido a 1000 °C o material mais promissor para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

A funcionalização dos materiais compósitos com o nitrato de zinco contribui para o desenvolvimento de uma estrutura porosa com maior área superficial. As modificações estruturais resultantes da incorporação com $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, promovida pelo tratamento térmico (pirólise), resulta num aumento da condutividade elétrica, resultando num melhor desempenho eletroquímico.

3.2.2 Carga- Descarga Galvanostática (CD)

O desempenho da capacidade específica foi avaliado com base nos ciclos de carga-descarga, ao longo de 1000 ciclos, a uma densidade de corrente de $1 \times 10^{-3} \text{ A g}^{-1}$. Embora a massa da amostra aplicada seja de 0,0510 mg para o biocarbono obtido a 1000 °C e para a mistura compósita tratada a 850 °C; e 0,0552 mg para a mistura compósita na proporção de 1:1, a densidade de corrente deve ser expressa em μA , e não em mA, uma vez que as células de três elétrodos podem não suportar correntes tão elevadas. A Figura 52 representa as curvas de carga-descarga galvanostática para os três materiais testados: a) biocarbono preparado a 1000 °C, b) mistura compósita na proporção de 1:1 tratada a 850 °C e c) mistura compósita na proporção de 1:1 preparada a 1000 °C.

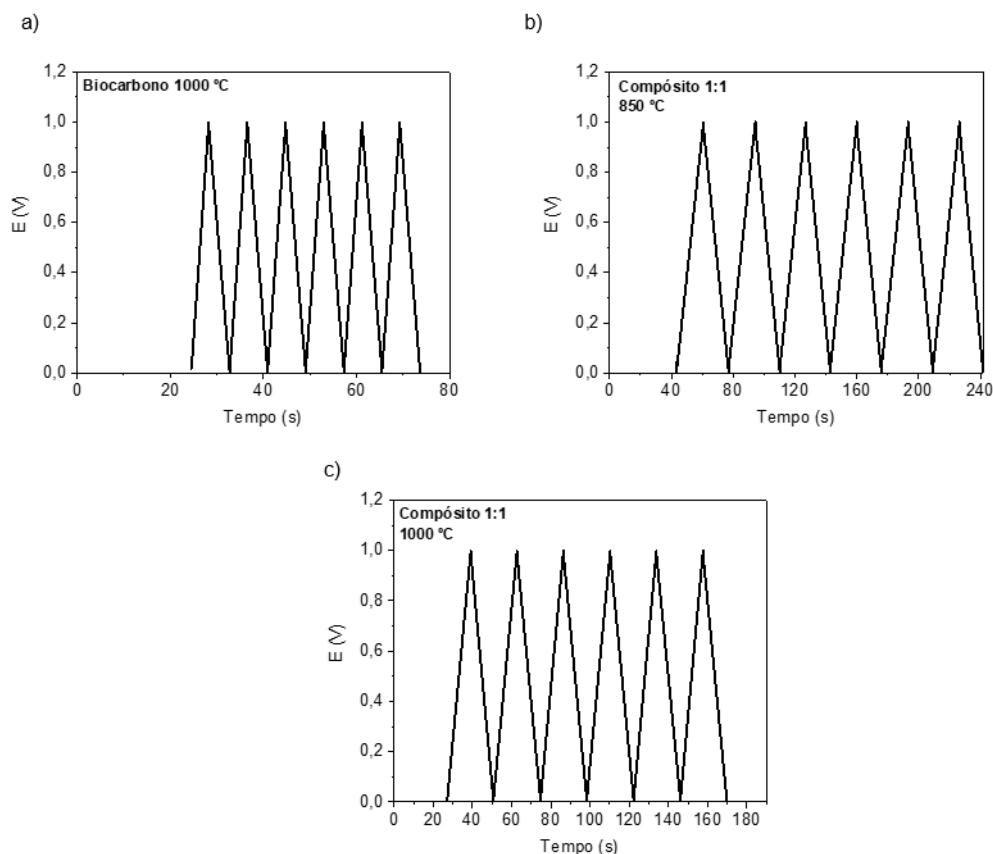


Figura 52 Curva de carga-descarga para os primeiros seis ciclos: a) biocarbono obtido a 1000 °C e b) mistura compósita preparada na proporção de 1:1 biocarbono 850 °C : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e c) mistura compósita preparada na proporção de 1:1 biocarbono 1000 °C: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

A análise das curvas de carga-descarga apresentadas revela algumas diferenças entre os diferentes materiais. Nos três casos verifica-se que o comportamento do potencial em função do tempo exibe uma forma triangular, bem definida e simétrica, demonstrando o comportamento do condensador de dupla camada elétrica e excelente reversibilidade dos elétrodos de carbono [131,139]. O tempo de cada ciclo de carga-descarga é distinto nos três casos: o biocarbono apresenta o tempo de cada ciclo mais curto, indicando uma menor capacidade de resposta eletroquímica. No caso da mistura compósita na proporção de 1:1 biocarbono 850 °C : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, o tempo de cada ciclo de carga-descarga é mais longo comparativamente ao biocarbono (1000 °C, não funcionalizado), o que indica uma resposta mais gradual e, possivelmente, associada a uma maior capacidade de armazenamento de energia. Para a mistura compósita na proporção de 1:1 biocarbono 1000 °C : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, o tempo de cada ciclo de carga-descarga é intermédio comparativamente com os restantes biocarbonos, sugerindo que apesar da área superficial inferior do biocarbono 850 °C, o volume do poro esteja a

influenciar os tempos de carga-descarga obtidos. De uma maneira geral, a incorporação com $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ aumentou significativamente a área superficial e volume de poro, comprovado anteriormente por BET.

A capacidade de retenção, usada para avaliar a estabilidade do ciclo, é a razão entre a capacidade de descarga e a capacidade de descarga inicial para um dado ciclo [124]. Ou seja, refere-se à eficácia de um material manter a sua capacidade de armazenamento de carga ao longo de múltiplos ciclos de carga-descarga. A capacidade de retenção é calculada partindo da capacidade específica, do seguinte modo:

$$\% \text{ retenção} = \frac{C_n}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

Onde C_n é a capacidade específica após n ciclos e C_0 é a capacidade específica no primeiro ciclo.

Na Tabela 14 encontram-se representados os resultados referentes à capacidade específica no primeiro e últimos ciclos, percentagem de retenção após os 1000 ciclos e densidade de energia, para os materiais de elétrodo.

Tabela 14 Capacidade específica, % retenção após 1000 ciclos para o biocarbono e misturas compósitas tratadas a 850 e 1000 °C, e densidade de energia.

	C (F g ⁻¹) no primeiro ciclo	C (F g ⁻¹) no último ciclo	% Retenção após 1000 ciclos	Densidade de energia no 1º ciclo (Wh kg ⁻¹)	Densidade de energia no último ciclo (Wh kg ⁻¹)
Biocarbono, 1000 °C	4,52 x 10 ⁻³	3,20 x 10 ⁻³	70,9	0,628	0,450
Mistura compósita 1:1, 850 °C	5,07 x 10 ⁻²	1,92 x 10 ⁻²	37,9	7,05	2,670
Mistura compósita 1:1, 1000 °C	2,36 x 10 ⁻²	3,99 x 10 ⁻³	16,9	3,28	0,555

Para o primeiro ciclo do biocarbono, a capacidade inicial de 4,52 x 10⁻³ F g⁻¹ é representativa de uma boa capacidade de retenção, evidenciando que o material tem uma boa área superficial e porosidade [3]. No último ciclo, a concentração diminui (3,20 x 10⁻³ F g⁻¹), o que reflete uma perda de eficiência, mas esta perda não é considerável, dado que a retenção ainda é significativa, apresentando um valor de 70,9 %, o que indica um bom desempenho para materiais de adsorção [140], especialmente em ciclos

mais longos. A mistura compósita preparada a 850 °C apresenta uma capacidade inicial muito superior ($5,07 \times 10^{-2} \text{ F g}^{-1}$) relativamente ao biocarbono, o que pode ser indicativo de uma melhoria no desempenho devido à modificação com o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. No entanto, a retenção da capacidade após 1000 ciclos é de 37,9 %, sendo inferior à do biocarbono, sugerindo uma degradação mais acentuada ao longo do tempo. Em relação à densidade de energia, o material apresenta uma excelente densidade no primeiro ciclo ($7,05 \text{ Wh kg}^{-1}$), mas esse valor diminui para $2,67 \text{ Wh kg}^{-1}$ ao fim dos 1000 ciclos. O compósito obtido a 1000 °C surge com uma concentração de $2,36 \times 10^{-2} \text{ F g}^{-1}$, sendo muito superior à do biocarbono. Isto sugere que, inicialmente o material tem uma boa capacidade de adsorção. Ao longo dos ciclos, a concentração diminui para $3,99 \times 10^{-3} \text{ F g}^{-1}$, como resultado de uma perda superior em relação ao biocarbono, ou seja, o material perde muito mais rapidamente a sua capacidade de retenção. Este material apresenta apenas 16,9 % de retenção após os 1000 ciclos, inferindo que a mistura compósita sofre degradação mais acentuada ao longo dos ciclos.

A densidade de energia mede a quantidade de energia que um material pode armazenar por unidade de massa de material [141]. O biocarbono e as misturas compósitas apresentam diferentes comportamentos ao longo dos ciclos. O biocarbono inicia com uma densidade de energia de $0,628 \text{ Wh kg}^{-1}$ e diminui para $0,450 \text{ Wh kg}^{-1}$ após 1000 ciclos, mantendo 70,9 % da sua capacidade inicial. Isto indica boa durabilidade e retenção de energia a longo prazo. Já a mistura compósita obtida a 850 °C apresenta uma densidade de energia inicial muito superior ($7,05 \text{ Wh kg}^{-1}$), diminuindo para $2,67 \text{ Wh kg}^{-1}$ após 1000 ciclos, exibindo uma retenção de 37,9 %. Por fim, o compósito preparado a 1000 °C, apresenta uma densidade de energia inicial muito mais elevada, $3,28 \text{ Wh kg}^{-1}$, mas diminui significativamente para $0,555 \text{ Wh kg}^{-1}$, após 1000 ciclos, exibindo uma retenção de apenas 16,9 %. Este comportamento sugere que, embora seja mais eficiente inicialmente, perde rapidamente o desempenho ao longo do tempo. Assim, verifica-se que o biocarbono sem funcionalização é mais estável a longo prazo, enquanto a mistura compósita biocarbono : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, oferece maior capacidade de energia inicialmente, mas perde a eficiência mais rapidamente. Deste modo, mais uma vez se constata que a decomposição do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ao longo dos ciclos, resulta na diminuição da eficiência de retenção.

Esta diminuição de desempenho pode estar associada à degradação estrutural do material e à decomposição eletroquímica do nitrato de zinco ao longo dos ciclos. Este processo pode comprometer a integridade da estrutura porosa e reduzir a condutividade elétrica, resultando numa perda significativa da capacidade de retenção.

É importante destacar que a configuração de célula eletroquímica de três elétrodos, embora adequada para estudos fundamentalmente voltados para a caracterização eletroquímica (como voltametria cíclica), não é a mais adequada para estudos de carga-descarga, pois não representa fielmente as condições reais de operação de um dispositivo eletroquímico; nestes casos, a configuração de dois elétrodos é preferível por simular mais corretamente o comportamento prático do supercondensador/bateria em termos de eficiência energética, tempo de carga-descarga e resistência interna total. Por questão de tempo, esta configuração não foi possível otimizar, tendo-se apenas feito alguns estudos preliminares.

4. Trabalho Futuro

O presente trabalho demonstrou o potencial das cascas de amendoim como uma matéria-prima viável e sustentável na produção de materiais de carbono para aplicação em sistemas de armazenamento de energia. No entanto, vários caminhos podem ser explorados em estudos futuros para expandir e aprofundar esta investigação:

a) Avaliação de desempenho em dispositivos completos

Embora os estudos eletroquímicos realizados em células de dois e três elétrodo tenham fornecido informações valiosas sobre o desempenho dos biocarbonos, será relevante aplicar estes materiais em dispositivos completos, como supercondensadores ou baterias de ião-zinco, para validar a sua viabilidade em condições reais de operação.

b) Exploração de novos dopantes e agentes funcionalizantes

A utilização de nitrato de zinco revelou-se eficaz na melhoria das propriedades físico-químicas dos biocarbonos. Contudo, trabalhos futuros podem explorar outros dopantes metálicos (como Mn, Fe, Co, Ni) de forma individual ou em combinação, para otimizar ainda mais as propriedades eletroquímicas dos compósitos.

c) Desenvolvimento de eletrólitos verdes compatíveis

A interação entre os elétrodo e os eletrólitos é crucial para o desempenho global dos dispositivos. Assim, recomenda-se o estudo da compatibilidade dos biocarbonos obtidos com eletrólitos eutécticos naturais (NADES) ou outras formulações de DES mais estáveis e ambientalmente benignas.

d) Estudos de carga-descarga prolongada em configuração 2 elétrodo e estabilidade térmica

Avaliar o desempenho dos materiais ao longo de um maior número de ciclos de carga-descarga e sob diferentes condições de temperatura permitirá compreender a durabilidade e estabilidade a longo prazo, aspetos essenciais para a sua aplicação comercial.

e) Escalabilidade e impacto ambiental

Uma análise de ciclo de vida (ACV) e estudos de viabilidade económica e escalabilidade industrial serão fundamentais para garantir a transição dos biocarbonos de laboratório para a produção em larga escala, incluindo avaliações do impacto ambiental do processo completo também são importantes para fundamentar a sustentabilidade da abordagem proposta.

f) Integração com outras fontes de biomassa

A combinação das cascas de amendoim com outras fontes de biomassa ou resíduos agroindustriais pode ser explorada para criar materiais híbridos com propriedades sinérgicas, contribuindo para uma maior circularidade e diversidade de aplicações.

5. Conclusão

Nos últimos anos, tem-se verificado um crescente interesse por alternativas energéticas que visem a sustentabilidade, de modo a reduzir a dependência por combustíveis fósseis. Assim, surgiu a necessidade de implementar medidas de armazenamento de energia mais ecológicas, sustentáveis e eficientes, alinhando-se com os princípios da economia circular e promovendo a transição energética [2]. Por conseguinte, este trabalho pretendeu implementar alternativas mais sustentáveis para incorporar em elétrodos explorando, desta forma, o potencial de resíduos, especificamente as cascas de amendoim, como precursores para a produção de materiais de carbono com elevado desempenho e capazes de serem incorporados em sistemas de armazenamento de energia.

Foi realizada a carbonização controlada sob atmosfera inerte a diferentes temperaturas, especificamente 500, 750, 850, 1000 e 1200 °C. Este processo permitiu estudar a correlação da temperatura da pirólise com a estrutura morfológica dos biocarbonos, e o consequente desempenho eletroquímico. O biocarbono obtido a 1000 °C destacou-se por apresentar os maiores valores de área superficial específica e tamanho médio de poro, com valores, respetivamente, de 102,40 m² g⁻¹ e 44,32 Å [128]. Procedeu-se ainda à modificação do biocarbono (obtido a 1000 °C) com Zn(NO₃)₂ em diferentes proporções mássicas (especificamente 1:1, 3:1, 6:1 e 12:1). A mistura compósita na proporção 1:1, destacou-se por apresentar o melhor desempenho, com uma elevada área superficial específica (837,34 m² g⁻¹) e elevado tamanho de poro (55,52 Å), parâmetros cruciais para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia [128]. Esta modificação resultou num aumento significativo da área superficial específica (8x) e de 20% no volume do poro, além de uma melhoria das propriedades eletroquímicas das misturas compósitas resultantes.

Estes resultados reforçam a ideia de que é possível combinar o desempenho eletroquímico com os princípios da economia circular e sustentabilidade, através da utilização de resíduos agrícolas, como as cascas de amendoim, no desenvolvimento de materiais avançados para incorporação em dispositivos de armazenamento de energia. Esta abordagem visa promover o reaproveitamento da biomassa residual, que de outra forma seria descartada, e contribuir para a minimização da dependência por matérias-primas críticas, recorrendo, para tal, a elementos não tóxicos e abundantes, como o zinco. Assim, conclui-se, efetivamente, que a casca de amendoim é uma alternativa promissora e sustentável para a produção de biocarbonos de alto desempenho, com potencial aplicação em elétrodos e sistemas de armazenamento de energia.

Apesar dos resultados terem sido promissores e bastante positivos, o trabalho foi desenvolvido à escala laboratorial, pelo que é essencial validar a aplicabilidade das misturas compósitas a nível industrial. Como perspetivas futuras a este trabalho, dever-se-á testar a funcionalização adicional dos biocarbonos, explorar novas combinações de solventes de baixo eutético, para otimizar a condutividade iónica e estabilidade térmica e, além disso, analisar o comportamento dos mesmos a longo prazo, de modo a garantir a sua viabilidade e aplicabilidade em dispositivos reais, como baterias e supercondensadores. Por fim, dever-se-á avaliar a escalabilidade do processo de produção, com o objetivo de garantir que a metodologia adotada é viável em maior escala e mantém um baixo impacto ambiental.

Referências Bibliográficas

- [1] H. Lehtimäki, M. Karhu, J. Kotilainen, R. Sairinen, A. Jokilaakso, U. Lassi, E. Huttunen-Saarivirta, Sustainability of the use of critical raw materials in electric vehicle batteries: A transdisciplinary review, *Environ. Challenges* 16 (2024) 14. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2024.100966>.
- [2] M. Rojas, M. Lobos, M. Para, M. Quijón, O. Cámara, D. Barraco, E. Moyano, G. Luque, Activated carbon from pyrolysis of peanut shells as cathode for lithium-sulfur batteries, *Biomass and Bioenergy* 146 (2021) 105971. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2021.105971>.
- [3] A. Brandão, S. State, R. Costa, P. Potorac, J. Vázquez, J. Valcarcel, A. Silva, L. Anicai, M. Enachescu, C. Pereira, Renewable Carbon Materials as Electrodes for High-Performance Supercapacitors: From Marine Biowaste to High Specific Surface Area Porous Biocarbons, *ACS Omega* 8 (2023) 18782–18798. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00816>.
- [4] A. Olabi, Q. Abbas, P. Shinde, M. Abdelkareem, Rechargeable batteries: Technological advancement, challenges, current and emerging applications, *Energy* 266 (2023) 126408. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.126408>.
- [5] B. Tepe, S. Jablonski, H. Hesse, A. Jossen, Lithium-ion battery utilization in various modes of e-transportation, *ETransportation* 18 (2023) 100274. <https://doi.org/10.1016/J.ETRAN.2023.100274>.
- [6] X. Wang, R. Yan, H. Niu, Z. He, W. He, Z. Miao, Applications of liquid crystal in lithium battery electrolytes, *J. Energy Storage* 100 (2024) 113687. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2024.113687>.
- [7] R. Krishnan, G. Gopan, A comprehensive review of lithium extraction: From historical perspectives to emerging technologies, storage, and environmental considerations, *Clean. Eng. Technol.* 20 (2024) 100749. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2024.100749>.
- [8] W. Mrozik, M. Rajaeifar, O. Heidrich, P. Christensen, Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 6099–6121. <https://doi.org/10.1039/d1ee00691f>.
- [9] M. Alam, H. Dinçer, K. Kisswani, M. Khan, S. Yüksel, M. Alsharif, Analysis of green energy-oriented sustainable development goals for emerging economies, *J. Open Innov. Technol. Mark. Complex.* 10 (2024) 100368. <https://doi.org/10.1016/J.JOITMC.2024.100368>.
- [10] P. Moraes, F. Pisani, J. Borin, Smart University: A pathway for advancing Sustainable Development Goals, *Internet of Things* 27 (2024) 101246. <https://doi.org/10.1016/J.IOT.2024.101246>.
- [11] E. Dalampira, S. Nastis, Mapping Sustainable Development Goals: A network analysis framework, *Sustain. Dev.* 28 (2020) 46–55. <https://doi.org/10.1002/sd.1964>.
- [12] L. Garcia, Y. Ho, M. Thant, D. Han, J. Lim, Lithium in a Sustainable Circular Economy: A Comprehensive Review, *Processes* 11 (2023) 1–24. <https://doi.org/10.3390/pr11020418>.

- [13] V. Balaram, M. Santosh, M. Satyanarayanan, N. Srinivas, H. Gupta, Lithium: A review of applications, occurrence, exploration, extraction, recycling, analysis, and environmental impact, *Geosci. Front.* 15 (2024) 101868. <https://doi.org/10.1016/J.GSF.2024.101868>.
- [14] C.A. Johnson, A. Clavijo, M. Lorca, M.O. Andrade, Bringing the state back in the lithium triangle: An institutional analysis of resource nationalism in Chile, Argentina, and Bolivia, *Extr. Ind. Soc.* 20 (2024) 101534. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2024.101534>.
- [15] A. Condoretti, L. Albareda, B. Barbiellini, A. Soyer, A socio-technical transition of sustainable lithium industry in Latin America, *Procedia Manuf.* 51 (2020) 1737–1747. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.10.242>.
- [16] M. Vera, W. Torres, C. Galli, A. Chagnes, V. Flexer, Environmental impact of direct lithium extraction from brines, *Nat. Rev. Earth Environ.* 4 (2023) 149–165. <https://doi.org/10.1038/s43017-022-00387-5>.
- [17] G.T. Intelligence, The cost of green energy: lithium mining's impact on nature and people, *Min. Technol.* (2023).
- [18] S. Mejia-Muñoz, S. Babidge, Lithium extractivism: perpetuating historical asymmetries in the 'Green economy,' *Third World Q.* 44 (2023) 1119–1136. <https://doi.org/10.1080/01436597.2023.2176298>.
- [19] S. Stock, M. Ahmed, F. Konwitschny, R. Daub, Data Mining for Early Cycle Life Prediction in Lithium-Ion Battery Production, *Procedia CIRP* 126 (2024) 835–840. <https://doi.org/10.1016/J.PROCIR.2024.08.267>.
- [20] G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, M. Bertau, Lithium market research – global supply, future demand and price development, *Energy Storage Mater.* 6 (2017) 171–179. <https://doi.org/10.1016/J.ENSM.2016.11.004>.
- [21] S. Shiam, J. Rath, A. Kiani, Advances in transition metal oxide cathodes for zinc-ion batteries – A review focusing on safety and toxicity, *Int. J. Electrochem. Sci.* 19 (2024) 27. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100804>.
- [22] D. Li, Y. Guo, C. Zhang, X. Chen, W. Zhang, S. Mei, C. Yao, Nano-Micro Letters; Unveiling Organic Electrode Materials in Aqueous Zinc-Ion Batteries: From Structural Design to Electrochemical Performance, Springer Nature Singapore, 2024. <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01404-6>.
- [23] N. Thieu, W. Li, X. Chen, S. Hu, H. Tian, H. Tran, W. Li, D. Reed, X. Li, X. Liu, An Overview of Challenges and Strategies for Stabilizing Zinc Anodes in Aqueous Rechargeable Zn-Ion Batteries, *Batteries* 9 (2023) 3. <https://doi.org/10.3390/batteries9010041>.
- [24] S. Jang, G. An, High-Adhesion Zinc Anode Protective Film with Metal-Ion-Doped Conductive Polymer-Coated Carbon Nanotubes for Zinc Ion Batteries, *Nano Energy* (2025) 111203. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.111203>.
- [25] A. Innocenti, D. Bresser, J. Garche, S. Passerini, A critical discussion of the current availability of lithium and zinc for use in batteries, *Nat. Commun.* 15 (2024) 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-48368-0>.
- [26] N. Wang, H. Wan, J. Duan, X. Wang, L. Tao, J. Zhang, H. Wang, A review of zinc-based battery from alkaline to acid, *Mater. Today Adv.* 11 (2021) 100149. <https://doi.org/10.1016/J.MTADV.2021.100149>.

- [27] F. Lionetto, N. Arianpouya, B. Bozzini, A. Maffezzoli, M. Nematollahi, C. Mele, Advances in zinc-ion structural batteries, *J. Energy Storage* 84 (2024) 110849. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2024.110849>.
- [28] St. Olaf College, Reactions in Acidic Aqueous Solution at 25°C, n.d.
- [29] J. Wu, M. Li, H. Li, Z. Wang, T. Chen, Y. Wang, Membranes constructing with excellent performances for aqueous zinc-ion battery: A review, *Coord. Chem. Rev.* 531 (2025) 21. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216478>.
- [30] Y. Zhang, M. Xu, X. Jia, F. Liu, J. Yao, R. Hu, X. Jiang, P. Yu, Application of Biomass Materials in Zinc-Ion Batteries, *Molecules* 28 (2023) 1–21.
- [31] N. Wang, H. Wan, J. Duan, X. Wang, L. Tao, J. Zhang, H. Wang, A review of zinc-based battery from alkaline to acid, *Mater. Today Adv.* 11 (2021) 19. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2021.100149>.
- [32] A. Worku, Engineering techniques to dendrite free Zinc-based rechargeable batteries, *Front. Chem.* 10 (2022) 1–15. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1018461>.
- [33] D. Oyejobi, A. Firoozi, D. Fernández, S. Avudaiappan, Integrating circular economy principles into concrete technology: Enhancing sustainability through industrial waste utilization, *Results Eng.* 24 (2024) 102846. <https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2024.102846>.
- [34] J. Xu, J. Zeng, J. Huang, A management system for energy storage, *Appl. Energy* 368 (2024) 123434. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2024.123434>.
- [35] G. Zhang, X. Liu, L. Wang, H. Fu, Recent advances of biomass derived carbon-based materials for efficient electrochemical energy devices, *J. Mater. Chem. A* 10 (2022) 9277–9307. <https://doi.org/10.1039/d2ta01442d>.
- [36] P. Chaudhary, S. Bansal, B. Sharma, S. Saini, A. Joshi, Waste biomass-derived activated carbons for various energy storage device applications: A review, *J. Energy Storage* 78 (2024) 109996. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109996>.
- [37] R. Houghton, W. Hole, *Biomass, Small* (2008) 448–453.
- [38] B. Qiu, W. Hu, D. Zhang, Y. Wang, H. Chu, Biomass-derived carbon as a potential sustainable material for supercapacitor-based energy storage: Design, construction and application, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 181 (2024) 106652. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106652>.
- [39] A. Zahoor, X. Liu, Y. Liu, S. Liu, W. Yi, S. Sajjani, L. Tai, N. Tahir, M. Damizia, B. Caprariis, Agricultural lignocellulose biochar material in wastewater treatment : A critical review and sustainability assessment, *Chinese Roots Glob. Impact* (2025). <https://doi.org/10.1016/j.efmat.2024.12.005>.
- [40] J. Serna-Jiménez, F. Luna-Lama, Á. Caballero, M. Martín, A. Chica, J. Siles, Valorisation of banana peel waste as a precursor material for different renewable energy systems, *Biomass and Bioenergy* 155 (2021) 13. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106279>.
- [41] A.İ. Kömür, Ç. Kızıl, C. Karaman, Nature's blueprint for energy: biomass-derived heteroatom-doped graphene materials for advanced energy applications, 2025. <https://doi.org/10.1007/s42823-025-00892-9>.
- [42] F. Lionetto, S. Bagheri, C. Mele, Sustainable Materials from Fish Industry Waste for Electrochemical Energy Systems, *Energies* 23 (2021) 7928.

<https://doi.org/https://doi.org/10.3390/en14237928>.

- [43] B. Babalola, L. Wilson, Valorization of Eggshell as Renewable Materials for Sustainable Biocomposite Adsorbents—An Overview, *J. Compos. Sci.* 8 (2024) 5. <https://doi.org/10.3390/jcs8100414>.
- [44] A. Afridi, M. Aktary, S. Shah, S. Sheikh, G. Islam, M. Shaikh, M. Aziz, Advancing Electrical Engineering with Biomass-derived Carbon Materials: Applications, Innovations, and Future Directions, *Chem. Rec.* 24 (2024) 1–35. <https://doi.org/10.1002/tcr.202400144>.
- [45] M. Mujtaba, L. Fraceto, M. Fazeli, S. Mukherjee, S. Savassa, G. Medeiros, A. Pereira, S. Mancini, J. Lipponen, F. Vilaplana, Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics, *J. Clean. Prod.* 402 (2023) 136815. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136815>.
- [46] A. Mukherjee, B. Patra, J. Podder, A. Dalai, Synthesis of Biochar From Lignocellulosic Biomass for Diverse Industrial Applications and Energy Harvesting: Effects of Pyrolysis Conditions on the Physicochemical Properties of Biochar, *Front. Mater.* 9 (2022) 1–23. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.870184>.
- [47] W. Rehman, Y. Ma, Z. Khan, F. Laaskri, J. Xu, U. Farooq, A. Ghani, H. Rehman, Y. Xu, Biomass-derived carbon materials for batteries: Navigating challenges, structural diversities, and future perspective, *Next Mater.* 7 (2025) 100450. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2024.100450>.
- [48] L. Li, S. Lu, L. Fang, Y. Wei, S. Yang, Review on Biomass-Derived Carbon-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Production: State of the Art and Outlook, *Energy and Fuels* 37 (2023) 18485–18501. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c03231>.
- [49] M. Reza, C. Yun, S. Afroze, N. Radenahmad, M. Bakar, R. Saidur, J. Taweekun, A. Azad, Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review, *Arab J. Basic Appl. Sci.* 27 (2020) 208–238. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1766799>.
- [50] J. Pallarés, A. González-Cencerrado, I. Arauzo, Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam, *Biomass and Bioenergy* 115 (2018) 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015>.
- [51] W.J. Liu, H. Jiang, H.Q. Yu, Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 1751–1779. <https://doi.org/10.1039/c9ee00206e>.
- [52] Y. Qiao, C. Zhang, F. Kong, Q. Zhao, A. Kong, Y. Shan, Activated biochar derived from peanut shells as the electrode materials with excellent performance in Zinc-air battery and supercapacitance, *Waste Manag.* 125 (2021) 257–267. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2021.02.057>.
- [53] R. Kapoor, P. Ghosh, M. Kumar, S. Sengupta, A. Gupta, S.S. Kumar, V. Vijay, V. Kumar, V. Kumar Vijay, D. Pant, Valorization of agricultural waste for biogas based circular economy in India: A research outlook, *Bioresour. Technol.* 304 (2020) 123036. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.123036>.
- [54] Ellen MacArthur Foundation, Towards the circular economy. *Journal of Industrial Ecology*, Ellen MacArthur Found. 2 (2013) 23–44. <https://www.aquafil.com/assets/uploads/ellen-macarthur-foundation.pdf>.

- [55] C. Kolpinski, J. Kratzer, Zooming Out: Circular Economy Development in the European Union and its Implications on the Economy and Society, 2 (2024) 1–18.
- [56] P. Ghisellini, C. Cialani, S. Ulgiati, A review on circular economy: The expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems, *J. Clean. Prod.* 114 (2016) 11–32. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.007>.
- [57] J. Kirchherr, D. Reike, M. Hekkert, Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions, *Resour. Conserv. Recycl.* 127 (2017) 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.09.005>.
- [58] N. Seroka, H. Luo, L. Khotseng, Biochar-Derived Anode Materials for Lithium-Ion Batteries : A Review, *Batteries* 10 (2024) 144.
- [59] C. Fermanelli, A. Chiappori, L. Pierella, C. Saux, Towards biowastes valorization: Peanut shell as resource for quality chemicals and activated biochar production, *Sustain. Environ. Res.* 32 (2022) 11. <https://doi.org/10.1186/s42834-021-00112-9>.
- [60] M. Moreno, F. Agugliaro, Q. Escobedo, A. Moreno, Peanut shell for energy: Properties and its potential to respect the environment, *Sustain.* 10 (2018) 1–15. <https://doi.org/10.3390/su10093254>.
- [61] S. Poornaiya, Circular economy, *Water Energy Int.* 64r (2021) 32–34.
- [62] J. Deng, M. Li, Y. Wang, Biomass-derived carbon: Synthesis and applications in energy storage and conversion, *Green Chem.* 18 (2016) 4824–4854. <https://doi.org/10.1039/c6gc01172a>.
- [63] C. Yuan, H. Xu, S. Khodary, G. Ni, S. Esakkimuthu, S. Zhong, S. Wang, Recent advances and challenges in biomass-derived carbon materials for supercapacitors : A review, *Fuel* 362 (2024) 130795. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130795>.
- [64] G. Sawargaonkar, R. Pasumarthi, S. Kale, P. Choudhari, S. Rakesh, S. Mutnuri, A. Singh, H. Sudini, M. Ramaraju, R. Singh, A. Padhee, M. Jat, Valorization of peanut shells through biochar production using slow and fast pyrolysis and its detailed physicochemical characterization, *Front. Sustain.* 5 (2024) 1–13. <https://doi.org/10.3389/frsus.2024.1417207>.
- [65] K. Maan, P. Gajbhiye, A. Sharma, A. Al-Gheethi, Efficient anode material derived from nutshells for bio-energy production in microbial fuel cell, *J. Environ. Manage.* 364 (2024) 121422. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121422>.
- [66] S. Liu, Q. Zhang, J. Liu, J. Li, W. Liu, Y. Wang, S. Yuan, Nitrogen-Doped Porous Carbons Derived from Peanut Shells as Efficient Electrodes for High-Performance Supercapacitors, *Int. J. Mol. Sci.* 25 (2024) 54. <https://doi.org/10.3390/ijms25147583>.
- [67] C. Naranjo, M. Frutos, V. Guerrero, C. VAYala, Characterization and Performance of Peanut Shells in Caffeine and Triclosan Removal in Batch and Fixed-Bed Column Tests, *Molecules* 29 (2024) 7. <https://doi.org/10.3390/molecules29122923>.
- [68] S. Liu, Q. Zhang, J. Liu, J. Li, W. Liu, Y. Wang, S. Yuan, Nitrogen-Doped Porous Carbons Derived from Peanut Shells as Efficient Electrodes for High-Performance Supercapacitors, *Int. J. Mol. Sci.* 25 (2024). <https://doi.org/10.3390/ijms25147583>.
- [69] M. Mirwa, M. Jawwad, Utilization of Pine Fruit and Peanut Shell Wastes into

- Briquettes as an Alternative Fuel, *E3S Web Conf.* 328 (2021) 09002. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202132809002>.
- [70] W. Cai, Z. Li, J. Wei, Y. Liu, Synthesis of peanut shell based magnetic activated carbon with excellent adsorption performance towards electroplating wastewater, *Chem. Eng. Res. Des.* 140 (2018) 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.10.008>.
- [71] J. Georgin, G. Dotto, M. Mazutti, E. Foletto, Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.018>.
- [72] R. Borah, F. Hughson, J. Johnston, T. Nann, On battery materials and methods, *Mater. Today Adv.* 6 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100046>.
- [73] A. Alkhalidi, M. Khawaja, S. Ismail, Solid-state batteries, their future in the energy storage and electric vehicles market, *Sci. Talks* 11 (2024) 100382. <https://doi.org/10.1016/j.sctalk.2024.100382>.
- [74] X. Zhang, Y. Liu, S. Wang, J. Wang, F. Cheng, Y. Tong, L. Wei, Z. Fang, J. Mao, Fundamentals and design strategies of electrolytes for high-temperature zinc-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 70 (2024) 25. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103471>.
- [75] R. Tiwari, D. Kumar, D.K. Verma, K. Parwati, P. Ranjan, R. Rai, S. Krishnamoorthi, R. Khan, Fundamental chemical and physical properties of electrolytes in energy storage devices: A review, *J. Energy Storage* 81 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110361>.
- [76] Y. Man, P. Jaumaux, Y. Xu, Y. Fei, X. Mo, G. Wang, X. Zhou, Research development on electrolytes for magnesium-ion batteries, *Sci. Bull.* 68 (2023) 1819–1842. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2023.07.027>.
- [77] V. Hessel, N. Tran, M. Asrami, Q.D. Tran, N. Long, M. Escribà-Gelonch, J. Tejada, S. Linke, K. Sundmacher, Sustainability of green solvents-review and perspective, *Green Chem.* 24 (2022) 410–437. <https://doi.org/10.1039/d1gc03662a>.
- [78] D. Freitas, A. Cavaco-Paulo, C. Silva, Enhancing insights into the phenomena of deep eutectic solvents, *Sustain. Mater. Technol.* 41 (2024) e01039. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e01039>.
- [79] E. Smith, A. Abbott, K. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- [80] A. Sharma, R. Sharma, R. Thakur, L. Singh, An overview of deep eutectic solvents: Alternative for organic electrolytes, aqueous systems & ionic liquids for electrochemical energy storage, *J. Energy Chem.* 82 (2023) 592–626. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.03.039>.
- [81] D. Yu, T. Mu, Strategy to Form Eutectic Molecular Liquids Based on Noncovalent Interactions, *J. Phys. Chem. B* 123 (2019) 4958–4966. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02891>.
- [82] E. Mangiacapre, F. Castiglione, M. D'Aristotile, V. Di Lisio, A. Triolo, O. Russina, Choline chloride-water mixtures as new generation of green solvents: A comprehensive physico-chemical study, *J. Mol. Liq.* 383 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122120>.

- [83] K. Darkwa, S. Akromah, R. Gupta, Advanced applications of biomass for energy storage, 2022. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85148-0.00005-1>.
- [84] K. Xiao, Y. Xu, X. Cao, H. Xu, Y. Li, 60 Years of the Loeb-Sourirajan Membrane: Principles, New Materials, Modelling, Characterization, and Applications; Advanced characterization of membrane surface fouling, 60 Years Loeb-Sourirajan Membr. Princ. New Mater. Model. Charact. Appl. (2022) 499–532. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89977-2.00022-1>.
- [85] M. Mutalib, M. Rahman, M. Othman, A. Ismail, J. Jaafar, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, in: Membr. Charact., Elsevier, 2017: pp. 161–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>.
- [86] M. Mahadeshwara, Scanning Electron Microscope, Tribo Net (2022).
- [87] B. Gupta, V. Semwal, A. Pathak, Nano-Optics; Nanotechnology-based fiber-optic chemical and biosensors, 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818392-2.00007-x>.
- [88] S. Kumar, D. Balaji, T. Mandlimath, Characterization of flexible ceramics, 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98824-7.00003-8>.
- [89] G. Verma, Characterization techniques, Elsevier, 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820048-3.00011-5>.
- [90] K. Haas, Vibrational Modes, 7.1 Vib. Modes (2020). [https://chem.libretexts.org/Courses/Saint_Marys_College_Notre_Dame_IN/CHEM_431%3A_Inorganic_Chemistry_\(Haas\)/CHEM_431_Readings/07%3A_Vibrational_Spectroscopy/7.01%3A_Vibrational_Modes](https://chem.libretexts.org/Courses/Saint_Marys_College_Notre_Dame_IN/CHEM_431%3A_Inorganic_Chemistry_(Haas)/CHEM_431_Readings/07%3A_Vibrational_Spectroscopy/7.01%3A_Vibrational_Modes).
- [91] C. Sjögren, IR spectroscopy for vibrational modes: A semi-classical approach based on classical electrodynamics and modern quantum mechanics, 2018.
- [92] M. Ganzoury, N. Allam, T. Nicolet, C. All, Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, Renew. Sustain. Energy Rev. 50 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.073>.
- [93] V. Undavalli, C. Ling, B. Khandelwal, Aviation Fuels, Impact of alternative fuels and properties on elastomer compatibility, Elsevier Inc., 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818314-4.00001-7>.
- [94] H. Wang, P. Chu, Surface Characterization of Biomaterials, 2013.
- [95] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J.P. Olivier, F. Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [96] P. Vyawahare, H. Tun, M. Vaughn, C. Chen, From Langmuir isotherm to Brunauer–Emmett–Teller isotherm, AIChE J. 68 (2022). <https://doi.org/10.1002/aic.17523>.
- [97] F. Ambroz, T. Macdonald, V. Martis, I. Parkin, Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs, 1800173 (2018) 1–17. <https://doi.org/10.1002/smt.201800173>.
- [98] C. Holder, R. Schaak, Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials, ACS Nano 13 (2019) 7359–7365. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>.

- [99] N. Raval, R. Maheshwari, D. Kalyane, S. Youngren-ortiz, M. Chougule, R. Tekade, Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development, 2019.
- [100] R. Soumen, Fundamental Principles of X-ray Powder Diffraction and Applications, Pharm. Anal. Acta 13 (2022) 1. <https://doi.org/10.35248/2153-2435.22.13.688>.
- [101] A. Bunaciu, E. Udriștioiu, H. Aboul-enein, E. S, Critical Reviews in Analytical Chemistry X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications, 8347 (2015). <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- [102] D. Kalita, P. Konwar, D. Sahu, S. Baruah, S. Barua, Fluoropolymer nanocomposites: introduction, fundamental properties, and high-performance applications, LTD, 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95335-1.00023-2>.
- [103] W. Pei, R. Hu, H. Liu, L. Wang, Y. Lai, Advanced Raman spectroscopy for nanoplastics analysis: Progress and perspective, TrAC - Trends Anal. Chem. 166 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117188>.
- [104] A. Orlando, F. Franceschini, C. Muscas, S. Pidkova, M. Bartoli, M. Rovere, A. Tagliaferro, A Comprehensive Review on Raman Spectroscopy Applications, Chemosensors 9 (2021) 1–28.
- [105] K. Liu, Q. Zhao, B. Li, X. Zhao, Raman Spectroscopy: A Novel Technology for Gastric Cancer Diagnosis, Front. Bioeng. Biotechnol. 10 (2022) 1–11. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.856591>.
- [106] S. Laur, Contact angle – What is it and how do you measure it ? Contact angle – What is it and how do you measure it ?, n.d.
- [107] N. Instruments, Contact Angle Measurements and Wettability, (n.d.).
- [108] T. Zhao, L. Jiang, Contact angle measurement of natural materials, Colloids Surfaces B Biointerfaces 161 (2018) 324–330. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.10.056>.
- [109] A. Ismail, K. Khulbe, T. Matsuura, Reverse Osmosis; RO Membrane Characterization, 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811468-1.00003-7>.
- [110] P. Brouwer, Theory of XRF - Getting acquainted with the principles, (n.d.).
- [111] O. Neikov, N. Yefimov, Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications, Second Edition; Powder Characterization and Testing, Handb. Non-Ferrous Met. Powders Technol. Appl. Second Ed. (2019) 3–62. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00001-4>.
- [112] M. Murat, Y. Özdemir, I. Türkmen, A. Levet, A study of chemical composition and radiation attenuation properties in clinoptilolite-rich natural zeolite from Turkey, Radiat. Phys. Chem. 79 (2010) 1120–1126. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.06.003>.
- [113] J. RICHARDSON, J. HARKER, J. BACKHURST, Particle Size Reduction and Enlargement, Chem. Eng. 2a (2002) 95–145. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-049064-9.50013-8>.
- [114] J. Zhao, Y. Zhang, Y. Wang, H. Li, Y. Peng, The application of nanostructured transition metal sulfides as anodes for lithium ion batteries, J. Energy Chem. 27 (2018) 1536–1554. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.01.009>.

- [115] K. Ravichandran, P. Praseetha, T. Arun, S. Gobalakrishnan, *Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and Key Technologies; Synthesis of Nanocomposites*, Elsevier Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00006-3>.
- [116] K. Rountree, B. McCarthy, E. Rountree, T. Eisenhart, J. Dempsey, *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*, *J. Chem. Educ.* 95 (2017) 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- [117] J. Kochana, A. Pollap, M. Madej, *Handbook of Bioanalytics; Biosensors and Bioelectronics, Introduction to biosensors*, 2022. https://doi.org/10.1007/978-3-030-95660-8_33.
- [118] P. Sharma, V. Kumar, Investigation of the behaviour of supercapacitors using theoretical models, *Phys. B Condens. Matter* 619 (2021) 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413212>.
- [119] C. Karunakaran, R. Rajkumar, K. Bhargava, Introduction to Biosensors, in: *Biosens. Bioelectron.*, Elsevier Inc., 2015: pp. 1–68. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803100-1.00001-3>.
- [120] A. Fernandez, E. Périgo, R. Faria, Simulation of galvanostatic charge-discharge curves of carbon-based symmetrical electrochemical supercapacitor with organic electrolyte employing potential dependent capacitance and time domain analytical expressions, *J. Energy Storage* 51 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104471>.
- [121] C. Yun, S. Hwang, Analysis of the Charging Current in Cyclic Voltammetry and Supercapacitor's Galvanostatic Charging Profile Based on a Constant-Phase Element, *ACS Omega* 6 (2021) 367–373. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04702>.
- [122] M. Haque, Q. Li, A. Smith, V. Kuzmenko, P. Rudquist, P. Lundgren, P. Enoksson, Self-discharge and leakage current mitigation of neutral aqueous-based supercapacitor by means of liquid crystal additive, *J. Power Sources* 453 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227897>.
- [123] J. Hoyos, M. Vázquez, J. Calderón, Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages : A review, 221 (2017) 1371–1381.
- [124] K. Nagde, S. Dhoble, *Energy Materials; Li-S ion batteries : a substitute for Li-ion storage batteries*, Elsevier Ltd, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823710-6.00008-X>.
- [125] S. Yazar, M. Arvas, Y. Sahin, An ultrahigh-energy density and wide potential window aqueous electrolyte supercapacitor built by polypyrrole/aniline 2-sulfonic acid modified carbon felt electrode, *Int. J. Energy Res.* 46 (2022) 8042–8060. <https://doi.org/10.1002/er.7706>.
- [126] H. Yang, M. Sang, G. Li, D. Zuo, J. Xu, H. Zhang, Stretchable, self-healable, conductive and adhesive gel polymer electrolytes based on a deep eutectic solvent for all-climate flexible electrical double-layer capacitors, *J. Energy Storage* 45 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103766>.
- [127] V. Murray, D. Hall, A Guide to Full Coin Cell Making for Academic Researchers, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) 329–333. <https://doi.org/10.1149/2.1171902jes>.
- [128] Z. Xiao, W. Chen, K. Liu, P. Cui, D. Zhan, Porous biomass carbon derived from peanut shells as electrode materials with enhanced electrochemical performance

- for supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 5370–5381. <https://doi.org/10.20964/2018.06.54>.
- [129] M. Grabda, S. Oleszek-Kudlak, E. Shibata, T. Nakamura, Vaporization of zinc during thermal treatment of ZnO with tetrabromobisphenol A (TBBPA), *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 473–479. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.060>.
- [130] I. XRF Research, XRF Spectra, (n.d.). <https://www.xrfresearch.com/xrf-spectra/> (accessed January 29, 2025).
- [131] S. Arya, A. Salve, S. Chauhan, Peanuts as functional food: a review, *J. Food Sci. Technol.* 53 (2016) 31–41. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-2007-9>.
- [132] M. Karimi, M. Shirzad, J. Silva, A. Rodrigues, Biomass/Biochar carbon materials for CO₂ capture and sequestration by cyclic adsorption processes: A review and prospects for future directions, *J. CO₂ Util.* 57 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.101890>.
- [133] H. Hamouda, S. Cui, X. Dai, L. Xiao, X. Xie, H. Peng, G. Ma, Synthesis of porous carbon material based on biomass derived from hibiscus sabdariffa fruits as active electrodes for high-performance symmetric supercapacitors, *RSC Adv.* 11 (2020) 354–363. <https://doi.org/10.1039/d0ra09509e>.
- [134] W. Tian, Q. Gao, Y. Tan, K. Yang, L. Zhu, C. Yang, H. Zhang, Bio-inspired beehive-like hierarchical nanoporous carbon derived from bamboo-based industrial by-product as a high performance supercapacitor electrode material, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 5656–5664. <https://doi.org/10.1039/c4ta06620k>.
- [135] S. Hu, J. Cheng, W. Wang, G. Sun, L. Hu, M. Zhu, X. Huang, Structural changes and electrochemical properties of lacquer wood activated carbon prepared by phosphoric acid-chemical activation for supercapacitor applications, *Renew. Energy* 177 (2021) 82–94. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.113>.
- [136] A. Azizpour, N. Bagovic, N. Ploumis, K. Mylonas, D. Hoxha, F. Kienberger, N. Al-Zubaidi-R-Smith, G. Gramse, Electrochemical Analysis of Carbon-Based Supercapacitors Using Finite Element Modeling and Impedance Spectroscopy, *Energies* 18 (2025) 1–20. <https://doi.org/10.3390/en18061450>.
- [137] E. Shanmugasundaram, A. Ravi, V. Ganesan, V. Narayanan, K. Vellaisamy, S. Pandikannan, B. Balakrishnan, S. Thambusamy, Peanut shell-derived activated carbon incorporated with nitrogen anode and cobalt cathode materials (“two-in-one” strategy) for asymmetric supercapacitor (N-PAC//PVA-KOH//Co-PAC) applications, *RSC Sustain.* 3 (2024) 413–426. <https://doi.org/10.1039/d4su00399c>.
- [138] J. Ai, S. Yang, Y. Sun, M. Liu, L. Zhang, D. Zhao, J. Wang, C. Yang, X. Wang, B. Cao, Corncob cellulose-derived hierarchical porous carbon for high performance supercapacitors, *J. Power Sources* 484 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229221>.
- [139] K. Liang, Y. Chen, S. Wang, D. Wang, W. Wang, S. Jia, N. Mitsuzakic, Z. Chen, Peanut shell waste derived porous carbon for high-performance supercapacitors, *J. Energy Storage* 70 (2023) 11. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.107947>.
- [140] D. Zhang, Y. Zhang, H. Liu, Y. Xu, J. Wu, P. Li, Effect of pyrolysis temperature on carbon materials derived from reed residue waste biomass for use in supercapacitor electrodes, 178 (2023).
- [141] Z. Cesaro, R. Nayak-Luke, R. Bañares-Alcántara, *Energy Storage Technologies :*

Power-to-X, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820560-0.00002-3>.

Anexos

Anexo 1

A Figura 53 ilustra o espectro de Raman para o biocarbono preparado a 500 °C, com a respetiva análise das 1ª e 2ª regiões do espectro.

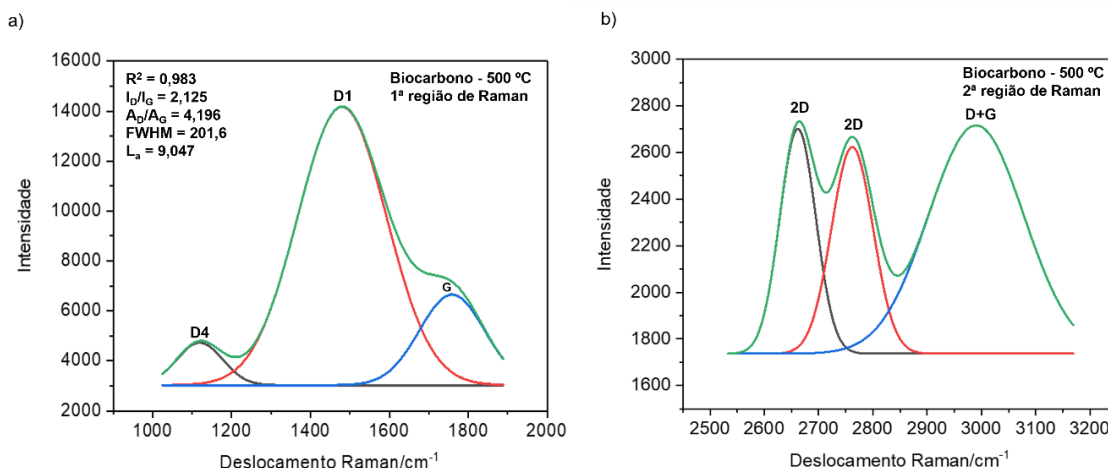


Figura 53 Espectro de Raman do biocarbono preparado a 500 °C: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.

As bandas D (D1 e D4) surgem por volta dos 1122 cm⁻¹ e 1481 cm⁻¹, respetivamente, e estão relacionadas com os defeitos estruturais de uma estrutura de carbono perturbada [3]. A banda G surge a 1757 cm⁻¹ e é atribuída à ordem grafítica estrutural [3]. O tamanho médio das regiões cristalinas grafíticas é relativamente baixo, com um valor de 9,047 nm. A presença das bandas 2D, a 2660 cm⁻¹ e 2762 cm⁻¹, sugere alguma grafitização, mas a intensidade relativamente baixa confirma que o material não é altamente ordenado.

Na Figura 54 encontra-se o espectro de Raman para o biocarbono tratado a 750 °C, com a respetiva análise.

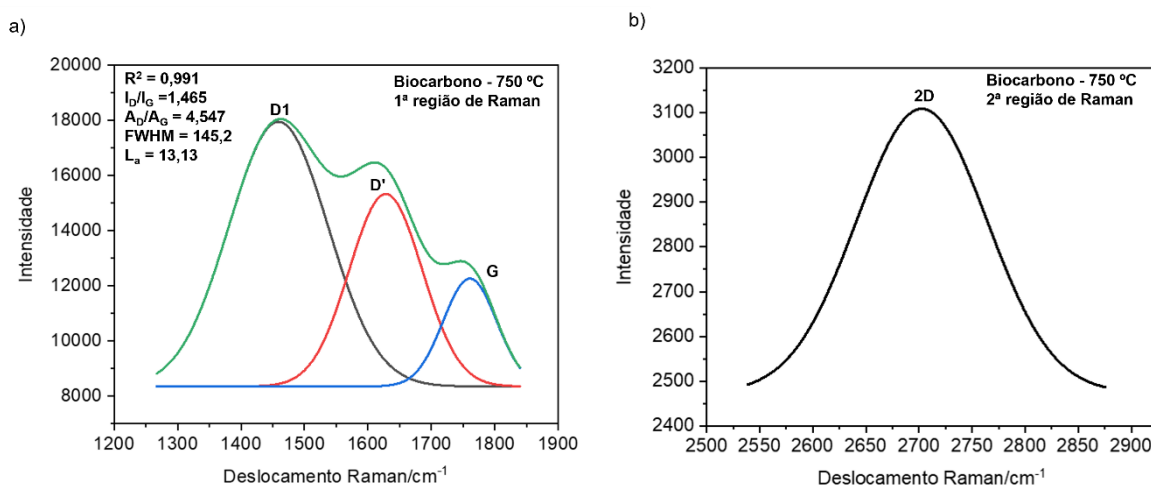


Figura 54 Espectro de Raman do biocarbono preparado a 750 °C: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.

Para o biocarbono preparado a 750 °C existem três bandas: D1, D' e G surgindo cada uma delas, a 1460 cm⁻¹, 1628 cm⁻¹ e 1761 cm⁻¹, respetivamente [3]. As bandas D1 e D' estão relacionadas com os defeitos estruturais de uma estrutura de carbono perturbada, no entanto a D' também indica a presença de estruturas grafíticas. Já a banda G é atribuída à ordem grafítica estrutural. Para este biocarbono, verifica-se um aumento do tamanho das regiões cristalinas, com um valor de 13,13 nm, o que indica uma conversão progressiva para carbono grafítico. Na segunda região do espectro (Figura 54 b)) verifica-se a existência de uma única banda (2D) bem definida a 2702 cm⁻¹ [3], o que sugere um aumento na ordenação do material. Este comportamento é característico de materiais mais grafíticos, nos quais a banda 2D torna-se mais intensa e menos dispersa.

A figura que se segue ilustra o espectro de Raman para o biocarbono preparado a 1200 °C, evidenciando as duas regiões distintas do espectro.

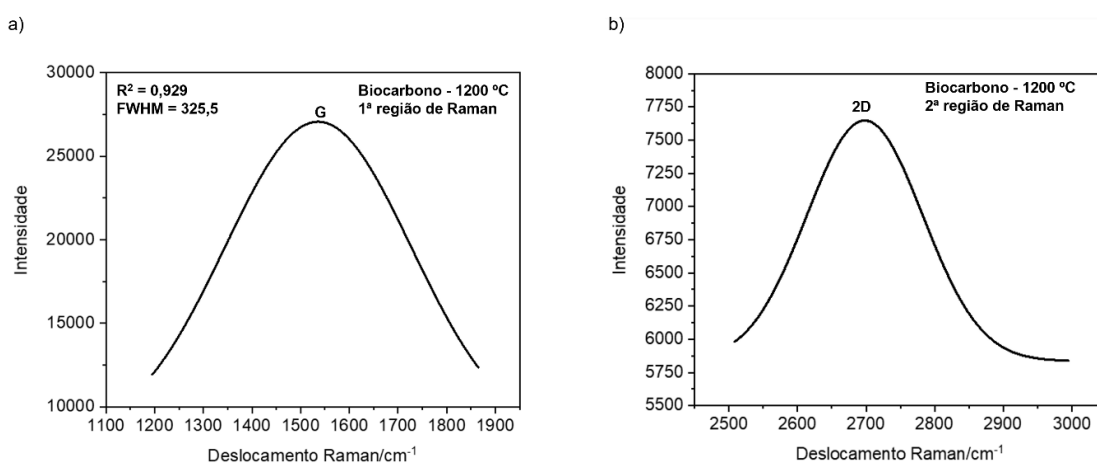


Figura 55 Espectro de Raman do biocarbono preparado a 1200 °C: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.

Para este material verifica-se a existência de uma banda G a 1574 cm^{-1} e de uma banda 2D a 2694 cm^{-1} [3]. A existência destas bandas indica um alto grau de grafitização. A banda G está associada à vibração dos átomos de carbono em estruturas gráficas ordenadas e a banda 2D está relacionada com a presença de camadas gráficas empilhadas.

Foi realizado o mesmo estudo para os compósitos de biocarbono: nitrato de zinco, nas diferentes proporções, encontrando-se os dados obtidos reportados a seguir. A Figura 56 ilustra o espectro Raman do compósito com proporção de 3:1.

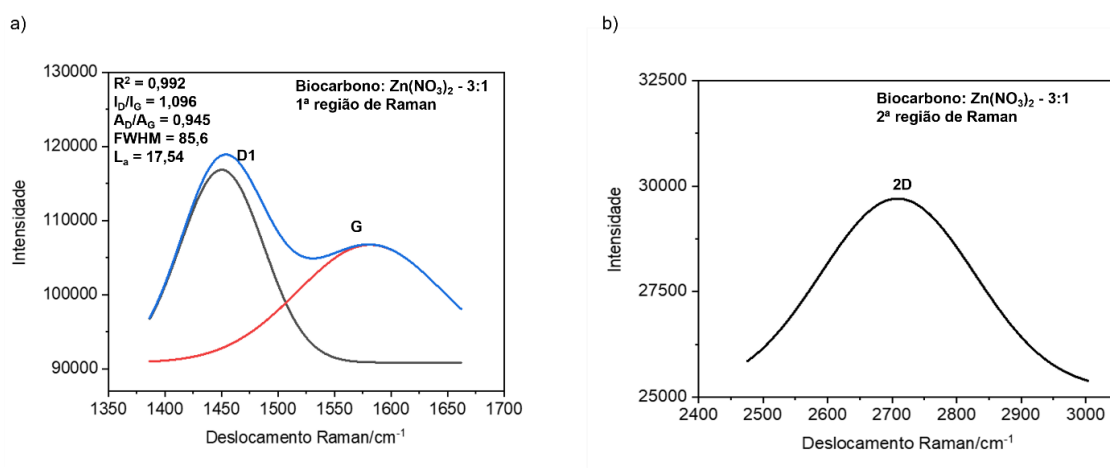


Figura 56 Espectro de Raman do compósito preparado na proporção de 3:1: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.

A banda D1 surge a 1451 cm^{-1} e encontra-se relacionada com os defeitos estruturais de uma estrutura de carbono perturbada, já a banda G (1581 cm^{-1}) está relacionada com a ordem gráfica estrutural [3]. O tamanho médio das regiões cristalinas gráficas é elevado, exibindo um valor de $17,54\text{ nm}$. Já na 2ª região de Raman existe apenas uma banda, 2D (2710 cm^{-1}), sendo indicativa da existência de estruturas gráficas [3].

A figura que se segue apresenta o espectro Raman para o compósito preparado na proporção de 6:1.

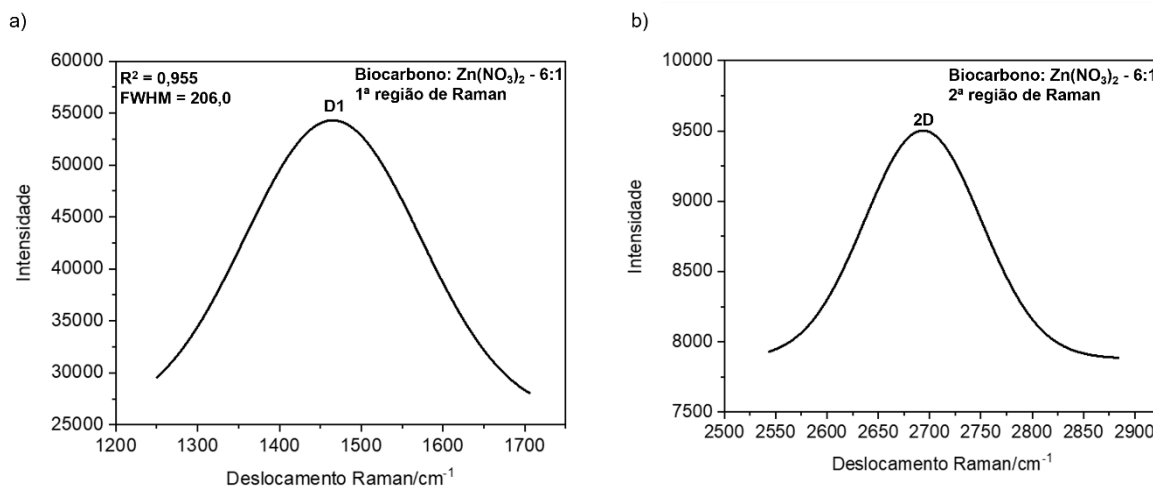


Figura 57 Espectro de Raman do composto preparado na proporção de 6:1: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.

Na 1ª região de Raman existe apenas uma banda, banda D1 (1465 cm^{-1}) indicativa da existência de defeitos estruturais da estrutura de carbono. Já na 2ª região existe uma banda do tipo 2D, relacionada com a existência de ordenação [3]. A figura seguinte representa o espectro Raman do composto preparado na proporção de 12:1.

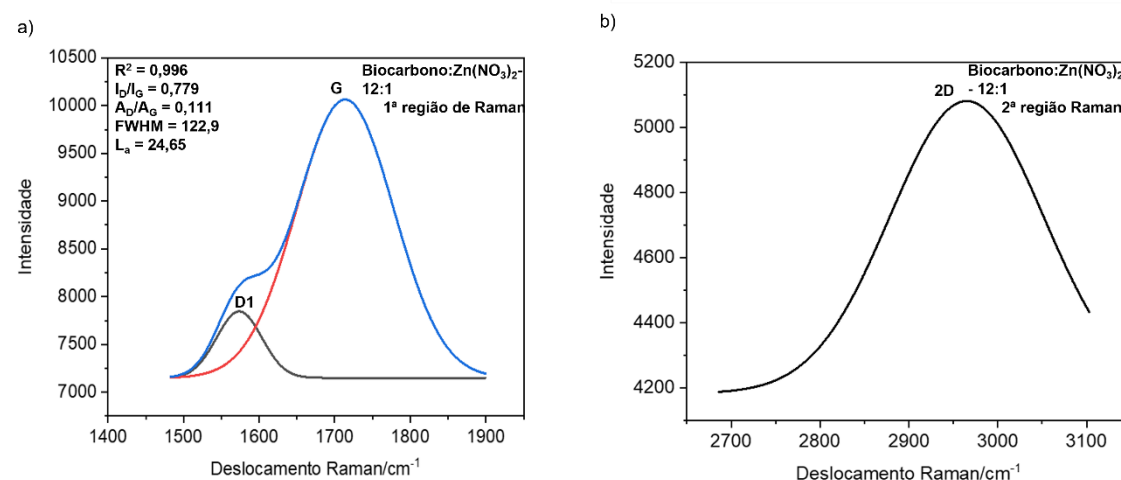


Figura 58 Espectro de Raman do composto preparado na proporção de 12:1: a) 1ª região de Raman e b) 2ª região de Raman.

O composto preparado na proporção 12:1 apresenta uma banda D1 (1574 cm^{-1}) e uma banda G (1713 cm^{-1}) [3]. A primeira banda está relacionada com defeitos estruturais, o que indica que o carbono formado ainda apresenta imperfeições na matriz, possivelmente devido à incorporação com Zn. Já a banda G está relacionada com uma estrutura gráfrica mais ordenada. O tamanho médio das regiões cristalinas gráficas é

elevado, exibindo um valor de 24,65 nm, sugerindo que as regiões cristalinas gráficas estão bem desenvolvidas. Na 2ª região do espectro de Raman verifica-se a existência de uma banda G (2965 cm^{-1}) indicativa da presença de camadas gráficas [3]. A intensidade desta banda é relativamente menor à da banda G, o que indica que o material contém maior grau de desordem.