



JOSÉ ROMÃO FRANCA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÕES
CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO PARA INCORPORAÇÃO
DE BORO**

LAVRAS – MG

2020

JOSÉ ROMÃO FRANCA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÕES CONTENDO ÓXIDO DE
GRAFENO PARA INCORPORAÇÃO DE BORO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Lavras, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Física, para
obtenção do Título de Mestre.

Prof^a. Dr^a. Jenaina Ribeiro Soares

Orientadora

LAVRAS – MG

2020

**Ficha catalográfica elaborada pela Coordenadoria de Processos Técnicos
da Biblioteca Universitária da UFLA**

Franca, José Romão

Produção e caracterização de biocarvões contendo óxido de grafeno para incorporação de boro / José Romão Franca. – Lavras : UFLA, 2020.

64 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2020.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jenaina Ribeiro Soares.

Bibliografia.

1. Biocarvões. 2. Boro. 3. Espectroscopia Raman. 4. Óxido de Grafeno. 5. Tamanho de Cristalito. I. Soares, Jenaina Ribeiro. II. Título.

JOSÉ ROMÃO FRANCA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÕES CONTENDO ÓXIDO DE
GRAFENO PARA INCORPORAÇÃO DE BORO

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Lavras, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Física, para
obtenção do Título de Mestre.

APROVADA em 28 de Fevereiro de 2020.

Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira UFOP
Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira UFLA
Prof. Dr. Robson André Armindo UFLA



Prof^a. Dr^a. Jenaina Ribeiro Soares
Orientadora

LAVRAS – MG
2020

Aos meus amados pais, Elias e Maria Joana.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus pelo dom da vida, pelo discernimento, força e fé durante todo o caminho.

Agradeço aos meus pais, irmãos, sobrinhos e cunhados por sempre acreditarem em meu potencial. Aos amigos Jairo e Saulo, que me encorajaram a entrar no mestrado e continuar os estudos num momento delicado.

Aos amigos e colegas da pós-graduação, em especial a minha namorada (e futura esposa) Juliana e Laiza pela amizade, cuidado, companheirismo e cumplicidade em todos os momentos durante esta caminhada. Não poderia deixar de agradecer ao João Marcelo (famoso Negão) pelas sábias dicas e ajudas com o *Latex*.

À prof^a. Jenaina Ribeiro pela orientação, companheirismo, paciência e confiança depositada durante todo o curso. Certamente guardarei e levarei seus sábios conselhos e ensinamentos.

Aos professores da Gabriel Max, Guilherme Max, Robson Armindo e Raphael Longuinhas pelas contribuições na pesquisa, bem como os funcionários do departamento de Física pelos bons momentos, em especial aqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta para minha formação, tanto acadêmica quanto humana.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (projetos FAPEMIG TEC-AUC-00282-16, RED-00185-17), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (projetos CNPq 310813/2017-4 e 433027/2018-5), à Financiadora de Estudos e Projetos (projetos FINEP 02/2014 NANO 0501/16 e 02/2016), e ao Prêmio L'ORÉAL / UNESCO / ABC "Para Mulheres na Ciência" (área de Física, Brasil, 2017) pelo suporte de equipamentos e reagentes utilizados. Agradeço ainda ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras (<<http://www.prp.ufla.br/labs/microscopiaeletronica/>>) e ao seu suporte pela Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica.

Ao Laboratório de Cristalografia (UNIFAL-MG) pelas medidas de raios X, assim como Rafaela Machado pela assistência técnica e à Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) da Universidade Federal de Lavras (UFLA) pela realização das medidas de FTIR.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à UFLA pelo suporte financeiro e estrutural, que contribuíram fortemente durante todo o curso.

RESUMO

Biocarvões (BC) são materiais carbonáceos derivados do processo de pirólise de biomassa visando a melhoria da qualidade física e química de solos, e vêm sendo estudados para diversas aplicações na indústria. Algumas propriedades apresentadas pelos BC têm despertado interesse da indústria agrícola devido a sua resistência à decomposição e capacidade de atuar como matriz para o armazenamento de nutrientes, promovendo melhorias na qualidade e produção agrícola. A elevada produção cafeeira da região do Sul de Minas Gerais tem chamado atenção devido às grandes quantidades de resíduo gerado. Estes resíduos, quando não são tratados e estabilizados, retornam para o ciclo biogeoquímico do carbono, emitindo gases que contribuem com o efeito estufa. Nesse sentido, é necessária a estabilização térmica desse material para agregação de valor ao produto final, podendo desenvolver propriedades que facilite a agregação de micronutrientes em sua estrutura. Nessa perspectiva, este trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar BC obtidos a partir do tratamento térmico da biomassa de casca de café com superfície funcionalizada com óxido de grafeno (OG), sob atmosfera inerte controlada em diferentes temperaturas de pirólise, visando a retenção do micronutriente boro. Para isso, OG foi sintetizado e utilizado na funcionalização da superfície da biomassa para síntese de BC em quatro temperaturas (400, 500, 750 e 900 °C). Os materiais produzidos, tratados ou não com ácido bórico, foram caracterizados por análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopias Raman e no infravermelho. Os resultados das análises de caracterização indicam mudanças estruturais nos BC causadas pelo tratamento com OG e ácido bórico. Foram observadas mudanças nos tamanhos de cristalito e estabilidade térmica do material, indicando modificações induzidas por interações existentes entre BC e OG, assim como interações entre OG e átomos de boro na estrutura dos BC.

Palavras-chave: Biocarvões. Boro. Espectroscopia Raman. Óxido de Grafeno. Tamanho de Cristalito.

ABSTRACT

Biochars (BC) are carbonaceous materials derived from the biomass pyrolysis process aiming to improve soil quality and are been studied for various industry applications. Some properties presented by BC have awakened interest in the agricultural industry due to their resistance to decomposition and capacity to actuate as a matrix for nutrient storage, promoting improvements in the quality and productivity in agriculture. The high coffee production in the southern region of Minas Gerais has called attention due to the large amounts of generated waste. This waste, when not treated and stabilized, returns to the biogeochemical carbon cycle, emitting gases that contribute to the greenhouse effect. In this sense, thermal stabilization of this material is necessary to add value to the final product, being able to develop properties that facilitate the aggregation of micronutrients in its structure. From this perspective, this work aims to produce and characterize BC obtained from thermally treated biomass of coffee husk surface-functionalized with graphene oxide (GO), under an inert controlled atmosphere in different pyrolysis temperatures ranges, aiming the retention of boron micronutrient. For this purpose, GO was synthesized and used in surface functionalization biomass of coffee husk for BC in four temperatures (400, 500, 750 and 900 °C). The materials produced, treated or not with boric acid, were characterized by thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, Raman and infrared spectroscopies. The results of the characterization analysis indicated structural changes in BC caused by the treatment with GO and boric acid. Changes in crystallite sizes and thermal stability of the material were observed, indication changes induced by existing interactions between BC and GO, as well as interaction GO and boron atom in the structure BC.

Keywords: Biochars. Boron. Raman Spectroscopy. Graphene Oxide. Crystallite Size.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação da estrutura cristalina de materiais e nanomateriais de carbono.	14
Figura 2.2 – Estrutura do grafeno e do grafite.	16
Figura 2.3 – Representação dos grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno.	17
Figura 2.4 – Esquemático de um termograma.	22
Figura 2.5 – Representação pictórica de um espectro Raman.	25
Figura 2.6 – Ilustração do espalhamento Raman na concepção quântica.	26
Figura 2.7 – Exemplo pictórico de espectros Raman de materiais carbonáceos.	28
Figura 2.8 – Representação típica de um espectro de FTIR de OG.	31
Figura 3.1 – Etapas da síntese do OG.	32
Figura 3.2 – Pirólise da biomassa para obtenção do BC.	34
Figura 4.1 – Termograma do óxido de grafeno sintetizado.	37
Figura 4.2 – Micrografias do óxido de grafeno produzido.	38
Figura 4.3 – Espectro de energia dispersiva do óxido de grafeno.	39
Figura 4.4 – Espectros Raman do óxido de grafeno sintetizado.	39
Figura 4.5 – Espectros de FTIR-ATR do óxido de grafeno sintetizado.	40
Figura 4.6 – Perda de massa em função da temperatura da biomassa e dos respectivos biocarvões, antes e depois do tratamento com OG e H_3BO_3 .	41
Figura 4.7 – Micrografia dos BC produzidos em diferentes temperaturas de pirólise.	43
Figura 4.8 – Micrografia dos BIOG produzidos em diferentes temperaturas de pirólise.	44
Figura 4.9 – Espectros Raman dos biocarvões.	45
Figura 4.10 – Tamanho médio de cristalito dos biocarvões.	46
Figura 4.11 – Espectro FTIR do precursor H_3BO_3 .	49
Figura 4.12 – Espectros de FTIR dos biocarvões produzidos.	50
Figura 4.13 – Região de impressão digital dos espectros de FTIR dos biocarvões.	51
Figura 1 – Presença de partículas de OG em superfície dos BIOG.	61
Figura 2 – Gráfico de energia dispersiva do BC-400.	61
Figura 3 – Gráfico de energia dispersiva do BC-500.	62
Figura 4 – Gráfico de energia dispersiva do BC-750.	62
Figura 5 – Gráfico de energia dispersiva do BC-900.	62
Figura 6 – Gráfico de energia dispersiva do BIOG-400.	63

Figura 7 – Gráfico de energia dispersiva do BIOG-500.	63
Figura 8 – Gráfico de energia dispersiva do BIOG-750.	63
Figura 9 – Gráfico de energia dispersiva do BIOG-900.	64

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	APORTE TEÓRICO	11
2.1	Nanomateriais e solos - Perspectivas para aplicação na agricultura	11
2.2	Nanomateriais de carbono	14
2.2.1	Grafeno	14
2.2.2	Óxido de Grafeno	17
2.3	Biocarvões: algumas propriedades e aplicações	18
2.4	Técnicas de caracterização	21
2.4.1	Análise Termogravimétrica	21
2.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	22
2.4.3	Espectroscopia Raman	24
2.4.4	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	29
3	MATERIAL E MÉTODOS	32
3.1	Obtenção do óxido de Grafeno	32
3.2	Preparo das amostras	33
3.3	Técnicas de caracterização	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	Caracterização do óxido de Grafeno	37
4.2	Caracterização dos biocarvões	41
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	53
	REFERÊNCIAS	55
	APENDICE A – Gráficos de EDS dos BC e BIOG e tamanho de L_a dos materiais sintetizados.	61

1 INTRODUÇÃO

O carbono (C) é um dos elementos mais abundantes na natureza, podendo formar estruturas complexas e distintas sendo capaz de se configurar em materiais de espessura nanométrica, conhecidos como nanomateriais de carbono (NMC), que apresentam propriedades de interesse para aplicações em diversos setores da indústria, como o desenvolvimento de supercomputadores e até mesmo na agricultura, por exemplo (GUASSI, 2010).

Os NMC têm sido empregados no ramo agrícola na tentativa de, por exemplo, auxiliar o desenvolvimento de formulações nanoestruturadas dos fertilizantes, visando melhorias físicas e químicas (RALIYA et al., 2017). A perspectiva de emprego de formulações dessa natureza podem propiciar o desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta, que caracterizam-se pela maior eficiência no transporte e entrega de macro e micronutrientes para as culturas (ACHARI; KOWSHIK, 2018). Dentre os NMC se destaca o óxido de grafeno (OG) por conter grupos funcionais em sua superfície, fornecendo algumas vantagens em relação a outros NMC, como o grafeno e os nanotubos de carbono (VITHANAGE et al., 2017).

O OG tem sido bastante usado como agente funcional de superfícies na busca por melhorias na estabilidade de macro e micronutrientes, bem como na capacidade de troca catiônica (CTC) do solo (VITHANAGE et al., 2017). Para Zaytseva e Neumann (2016), os grupos funcionais presentes na estrutura dos OG podem fazer ligações com nutrientes de importância para as culturas como o cálcio, potássio e magnésio, facilitando sua agregação e, conseqüentemente, seu transporte. Apesar de existirem trabalhos descrevendo os benefícios da aplicação direta de OG no solo e nas plantações (MUKHERJEE et al., 2016; ZAYTSEVA; NEUMANN, 2016), os malefícios provenientes da aplicação ainda são desconhecidos pela literatura, pois, dependendo da quantidade utilizada e dos níveis de toxicidade, o OG pode levar as culturas a perdas significativas em seu desenvolvimento (ZAYTSEVA; NEUMANN, 2016; VITHANAGE et al., 2017).

Assim, entende-se que é necessário o uso de um material que possa atuar como uma matriz para agregação do OG (ZHANG et al., 2018), que por sua vez poderá agregar macro e micronutrientes em sua estrutura. Uma alternativa plausível para essa demanda refere-se ao uso dos biocarvões (BC) como matriz para o OG (XIE et al., 2015). Os BC tem sido tema de pesquisas em grandes centros espalhados pelo mundo devido a sua estrutura carbonácea estável, que pode proporcionar mudanças consideráveis no setor agrícola (BOURKE et al., 2007). Existem trabalhos na literatura descrevendo o uso direto de BC e o enriquecimento de

sua superfície com macro e micronutrientes, na tentativa de obtenção de um material fertilizante de liberação lenta com grande potencial agrícola (ACHARI; KOWSHIK, 2018). No entanto, ainda existem dificuldades de agregação de alguns micronutrientes na estrutura de BC, em especial o boro, que desempenha importante papel no desenvolvimento das culturas (PEAK; III; SPARKS, 2003). Logo, a funcionalização da superfície dos BC com OG, pode acarretar mudanças estruturais de interesse para a agricultura.

O fator motivacional para o desenvolvimento deste trabalho é baseado na produção agrícola da região Sul Mineira, em especial a produção cafeeira. Essa região é caracterizada por ser uma das maiores produtoras de café do mundo (SUPLICY, 2013), com produção estimada de 13,93 milhões de sacas de café (60 kg) em 2019 (CONAB, 2019). Estima-se que, para cada saca de café colhida uma saca de resíduo é gerada, sendo muitas vezes usado diretamente como adubo no solo, contribuindo com a microbiologia do solo (SANTOS; MARCHI; MARCHI, 2008). No entanto, o processo de degradação livre da matéria orgânica emite gases que contribuem com o efeito estufa (GLASER, 2006). Logo, o tratamento térmico da biomassa sob condições de atmosfera controlada e fluxo de gás inerte pode influenciar nas propriedades do BC, agregando valor ao resíduo original (SONG; GUO, 2012; KABIRI et al., 2017a)

Nesse sentido, levando em conta algumas potencialidades do uso de BC, este trabalho tem como objetivo realizar a síntese e a caracterização de biocarvões obtidos a partir de pirólise de resíduo da produção cafeeira com superfície funcionalizada com OG para agregação do micronutriente boro, que tem grande importância na agricultura. A escolha do micronutriente boro para agregação na estrutura dos BC ocorreu devido ao seu importante papel no desenvolvimento de diferentes espécies vegetais, assim como o fato de não serem encontrados na literatura, especialmente nas plataformas *Scopus* e *Web of Science*, trabalhos que descrevam tentativas de incorporação do boro em BC.

Nessa perspectiva, este trabalho está estruturado da seguinte forma: No segundo capítulo é realizado um estudo bibliográfico acerca das potencialidades do uso de nanomateriais na agricultura, especialmente o OG, bem como algumas propriedades dos BC e algumas técnicas comumente utilizadas na caracterização deste material. No terceiro capítulo é descrita a abordagem metodológica utilizada no desenvolvimento da pesquisa. A discussão dos resultados da caracterização dos materiais é apresentada no quarto capítulo, e por fim, as considerações finais do trabalho, descritas no quinto capítulo.

2 APORTE TEÓRICO

2.1 Nanomateriais e solos - Perspectivas para aplicação na agricultura

A escassez de produtos do gênero alimentício, em algumas regiões do planeta, têm sido foco de estudos de organizações mundiais no que se refere à sua disponibilidade. Segundo a Organização das Nações Unidas Para a Alimentação e a Agricultura- FAO (do inglês- *Food and Agriculture Organization*), um dos aspectos que inspira esse tema de estudos está relacionado ao aumento do contingente populacional, que sugere um aumento na produção de gêneros alimentícios (FAO, 2017).

Para a FAO (2017), a degradação dos solos, escassez e indisponibilidade de alguns nutrientes são os principais desafios encontrados para a produção de gêneros alimentícios. Segundo Achari e Kowshik (2018), estudos têm mostrado que os solos disponibilizados para a produção agrícola estão cada vez mais deficientes de macro (Nitrogênio, Fósforo e Potássio) e micronutrientes (Zinco, Cobre, Boro, Manganês, entre outros), devido a transformações biológicas.

Na tentativa de aumentar a fertilidade dos solos agrícolas, os fertilizantes tornaram-se agentes essenciais de correção. Todavia, os fertilizantes convencionais são caracterizados por terem baixa eficiência de absorção pelas plantas e serem de liberação rápida, sendo necessárias várias aplicações para obtenção de melhores resultados (RALIYA et al., 2017).

Como estratégia para sanar tais dificuldades, a literatura têm sugerido o uso de nanopartículas como agentes fertilizantes, sendo chamados de nanofertilizantes (NF), ou até mesmo de fertilizantes inteligentes (ACHARI; KOWSHIK, 2018). Os NF são diferenciados dos fertilizantes convencionais por terem formulação nanoestruturada, permitindo entrega de nutrientes de forma mais eficiente, possibilitando melhor absorção pelas plantas e até mesmo liberação lenta de seus compostos ativos, benéficos para o desenvolvimento das culturas (RALIYA et al., 2017).

Por terem dimensões na ordem de nanômetros (1 a 100 nm), os NF possuem características como área de superfície e cristalinidade elevada, que atuam como reservatórios de grupos funcionais que são responsáveis pelas propriedades da taxa de liberação de nutrientes, reduzindo o desperdício do material quando aplicado (DIMKPA; BINDRABAN, 2017; ACHARI; KOWSHIK, 2018). É importante destacarmos que a aplicação de NF depende de parâmetros como concentração do composto, podendo ocorrer efeitos contrastantes nas

culturas em que são empregados, pois doses elevadas podem induzir deficiências na absorção de K e reduzir a capacidade fotossintética e estresse oxidativo (ACHARI; KOWSHIK, 2018).

Nessa perspectiva, o desenvolvimento da nanotecnologia tem proporcionado mudanças significativas referentes à produção em larga escala de gêneros alimentícios (DIMKPA; BINDRABAN, 2017). Aliando inovações tecnológicas e nanotecnologia às técnicas de produção no campo, é possível proporcionar melhorias da precisão na agricultura, pois isso acarretaria mudanças na otimização de recursos na produção, visando aumento na rentabilidade das colheitas e minimizando os impactos ambientais.

Nanomateriais de carbono na agricultura

Os nanomateriais de carbono (NMC) estão sendo propostos na perspectiva de desenvolvimento de diversas culturas (MUKHERJEE et al., 2016; VITHANAGE et al., 2017; ZAYTSEVA; NEUMANN, 2016). Segundo Vithanage et al. (2017), os nanotubos de carbono têm sido estudados devido à facilidade de serem absorvidos pelas plantas, influenciando o seu desenvolvimento, aumentando o crescimento das raízes e, principalmente, estimulando o aumento da biomassa de vegetais e germinação de sementes.

Embora o uso de NMC possa promover melhorias nas culturas, Vithanage et al. (2017) também destacam os pontos negativos referentes a sua toxicidade, como a possibilidade de ocorrência de distúrbios metabólicos e danos na parede celular (VITHANAGE et al., 2017). Vale ressaltar que os danos causados pela utilização de NMC, tanto de nanotubos como de fulerenos e até mesmo o grafeno e o óxido de grafeno (OG), de forma direta na agricultura dependem das concentrações das aplicações, exclusivamente das culturas almeçadas e do modo de aplicação (foliar ou diretamente no solo) (VITHANAGE et al., 2017; ZAYTSEVA; NEUMANN, 2016). Para Achari e Kowshik (2018), não se sabe ao certo se os aspectos negativos apresentados pelos NF e NMC são variáveis exclusivas de sua estrutura ou se são resultado da toxicidade iônica.

Os pontos positivos do uso de NMC ao serem aplicados na agricultura, em geral, são referentes à reposição e biodisponibilidade de micronutrientes e minerais no solo. Conforme Vithanage et al. (2017), Zaytseva e Neumann (2016) e Dimkpa e Bindraban (2017), tanto os NMC quanto os NF promovem melhorias em relação aos parâmetros de crescimento das plantas devido a reduções consideráveis no desperdício de N e na absorção de macronutrientes, quando comparados aos fertilizantes convencionais.

A modificação da superfície de biomassa para produção de BC vem sendo amplamente estudada na literatura, apresentando bons resultados (XIE et al., 2015; ZHANG et al., 2018). Os primeiros estudos sobre o uso de OG e derivados têm indicado os mesmos como uma perspectiva promissora no campo agrícola, pois apresentam resistência mecânica elevada e grupos funcionais em sua superfície, que possibilitam o processo de adaptação em diversas outras superfícies (MUKHERJEE et al., 2016; ALVES, 2013). O OG como agente funcional propicia mudanças significativas na estrutura física e química em fertilizantes (ZAYTSEVA; NEUMANN, 2016). Os resultados apresentados pela utilização de OG diretamente na agricultura se assemelham aos apresentados pelos nanotubos, além de melhorias na atividade fotossintética (MUKHERJEE et al., 2016; ZAYTSEVA; NEUMANN, 2016). Entretanto, os pontos negativos ligados a toxicidade do OG quando aplicado de maneira direta em solos, dependendo da concentração e das culturas, reduzem de forma significativa o crescimento das plantas, tamanho das folhas e biomassa (MUKHERJEE et al., 2016).

Tentativas de modificação de biomassa com NMC têm sido relatadas na literatura para distintas finalidades como, por exemplo, transporte e liberação lenta de micronutrientes para plantas (KABIRI et al., 2017b), adsorção de chumbo (ZHANG et al., 2018) e cádmio (LIU et al., 2016) e, principalmente, para melhorias na estabilidade física e química de biocarvões e fertilizantes (KABIRI et al., 2017a). Todavia, levando em conta o processo de síntese descrito por Kabiri et al. (2017b), é evidente a dificuldade encontrada na modificação de superfícies com micronutrientes, principalmente o boro (B), que apresenta características de interesse (GUO et al., 2018), podendo ser aplicado como agente dopante em catalisadores (WU et al., 2019).

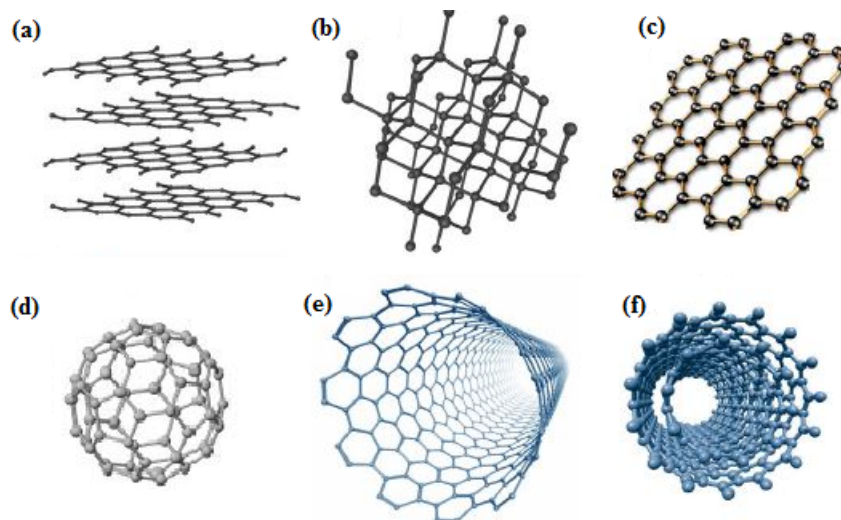
O Boro (B) é um micronutriente que desempenha importante papel na agricultura, destacando-se nos processos de desenvolvimento fisiológico das plantas (RESENDE, 2005). Por possuir um papel de extrema importância, a deficiência de B gera sérios problemas nos mecanismos de desenvolvimento do sistema de produção da parede celular, metabolismo de carboidratos, transporte de açúcares, lignificação, integridade da membrana plasmática, entre outros (YAMADA, 2000; RESENDE, 2005). A disponibilidade de B para as plantas depende da matéria orgânica presente no solo (YAMADA, 2000). Entretanto, para Resende (2005) e Yamada (2000), o B, assim como outros micronutrientes, tem comportamento de ânions em relação à dinâmica apresentada pelos solos. Por apresentar esta característica, o B é fracamente retido nos solos, podendo ser lixiviado com muita facilidade, o que gera a sua baixa disponibilidade.

2.2 Nanomateriais de carbono

2.2.1 Grafeno

O carbono é um elemento químico capaz de compor três estados de hibridização, sp^3 , sp^2 e sp , o que permite a formação de estruturas complexas com distintas propriedades. Pensando apenas em estruturas tridimensionais (ou em forma de *bulk*) formadas puramente por átomos de carbono, temos o grafite e o diamante. Os átomos de carbono do grafite apresentam estados de hibridização sp^2 , assumindo estrutura hexagonal, como mostra a Figura 2.1-a (MELO, 2017). O diamante é formado por átomos de carbono no estado de hibridização sp^3 , possibilitando a formação de uma estrutura tetraédrica, conforme ilustrado na figura 2.1-b (MELO, 2017).

Figura 2.1 – Representação da estrutura cristalina de materiais e nanomateriais de carbono.



Legenda: Estrutura cristalina: a) Grafite, b) Diamante, c) Grafeno, d) Fulereo, e) Nanotubo de carbono de parede simples e f) Nanotubo de carbono de paredes múltiplas.

Fonte: Adaptado de Zarin e Oliveira (ZARIN; OLIVEIRA, 2013).

Embora o diamante e o grafite sejam formados puramente por átomos de carbono, ambos possuem diferentes propriedades. Por exemplo, o diamante é um material brilhante, isolante, raro, duro e de alto custo. Já o grafite é um material abundante na natureza, opaco, condutor de eletricidade, maleável e barato (GUASSI, 2010). Tais características mencionadas permitem que os dois materiais sejam utilizados em diversas aplicações na indústria (GUASSI, 2010).

Na década de 1940, uma forma versátil envolvendo apenas uma folha de átomos de carbono em uma disposição do tipo “colmeia de abelha” (Figura 2.1-c) com hibridização sp^2 , foi proposta teoricamente por Wallace (1947). Porém sucessos experimentais na síntese não foram

obtidos nas décadas seguintes. A estrutura proposta seria uma folha de átomos de carbono com ligações covalentes entre si com hibridização sp^2 , sendo o grafite gerado pelo empilhamento dessas camadas fracamente ligadas entre si por interações de van der Waals (WALLACE, 1947). Em 1986 o termo “grafeno” foi empregado pela primeira vez para descrever esse material de espessura atômica (BOEHM; SETTON; STUMPP, 1986).

Em 1985, Kroto, Smalley e Curl sintetizaram a primeira estrutura artificial formada por átomos de carbono, os fulerenos (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; EKLUND, 1996). Os fulerenos são esferas formadas por átomos de carbono (Figura 2.1-d), sendo consideradas uma forma zero-dimensional devido ao fato de que os elétrons confinados em seu interior têm zero graus de liberdade (SMALLEY, 1997; BIRKETT, 1998; NETO et al., 2009).

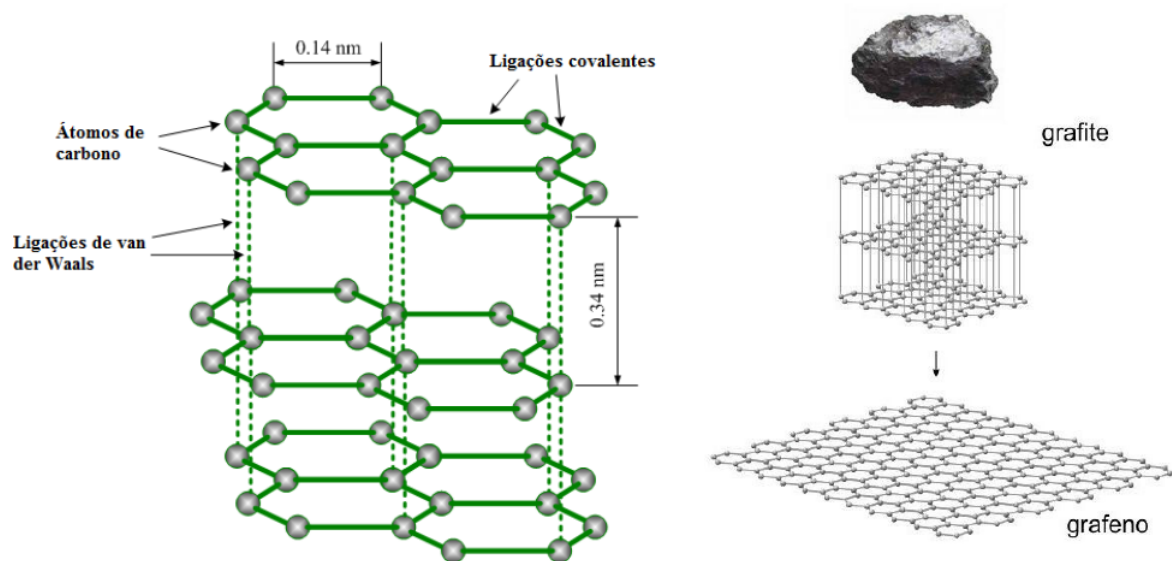
No ano de 1991, Sumio Iijima chamou a atenção do mundo para o resultado de sua síntese efetiva de nanotubos de carbono. Os nanotubos de carbono são nanoestruturas cilíndricas unidimensionais formadas por ligações entre átomos de C (sp^2) com diâmetro médio de 1 nm e comprimento da ordem de μm , representado na Figura 2.1-e (IJIMA, 1991). Estes materiais podem ser entendidos como folhas de átomos de carbono enroladas. Vale ressaltar que as características dos nanotubos dependem da quiralidade apresentada pelos átomos de carbono na formação dessas estruturas, assim como da formação de nanotubos concêntricos como os de múltiplas paredes (Figura 2.1-f) e o padrão estabelecido em seu interior (IJIMA, 1991). Aplicações na indústria envolvendo os nanotubos vêm sendo cada vez mais estudadas devido às propriedades físicas e químicas apresentadas por este material (DRESSELHAUS; RIICHIRO et al., 1998), como as elevadas condutividade elétrica (EBBESEN et al., 1996), resistência mecânica e dureza (MUSSO et al., 2009).

Apesar de os fulerenos e nanotubos serem formados por folhas de grafeno e do grafite ser formado pelo empilhamento de folhas de grafeno, somente em 2004 foi realizado o isolamento experimental de uma folha de grafite pelos pesquisadores André Geim e Konstantin Novoselov (NOVOSELOV et al., 2004), sendo laureados em 2010 com o Prêmio Nobel de Física devido a suas contribuições no estudo das propriedades físicas e químicas do grafeno (MELO, 2017).

O grafeno é um cristal bidimensional composto por átomos de carbono no estado de hibridização sp^2 , onde existem os chamados orbitais sigma (σ) que são responsáveis pela formação de padrões hexagonais planares (GUIMARAES, 2010). A estrutura cristalina do grafeno é formada por duas redes triangulares superpostas formando uma estrutura hexagonal, que nos lembra uma colmeia de abelha (MELO, 2017). Como as ligações planares entre os

átomos são do tipo covalente (NETO et al., 2009), este material passa a ter uma elevada constante elástica, diferentemente das ligações entre as camadas formando o grafite, que são fracas e do tipo van der Waals. A Figura 2.2 ilustra a estrutura do grafite com suas distâncias interatômicas entre camadas e interações de van der Waals, bem como a redução do grafite ao grafeno no limite de uma única camada atômica.

Figura 2.2 – Estrutura do grafeno e do grafite.



Legenda: Esquerda: estrutura cristalina do grafite, mostrando a distância interatômica entre os átomos de carbono, as ligações covalentes entre os átomos e a interação van der Waals entre os planos, bem como a distância entre estes. Direita: grafite em sua forma tridimensional ou volumétrica, o esquemático do empilhamento de camadas atômicas em sua estrutura, e o grafeno, quando o material é reduzido ao nível de uma única camada atômica.

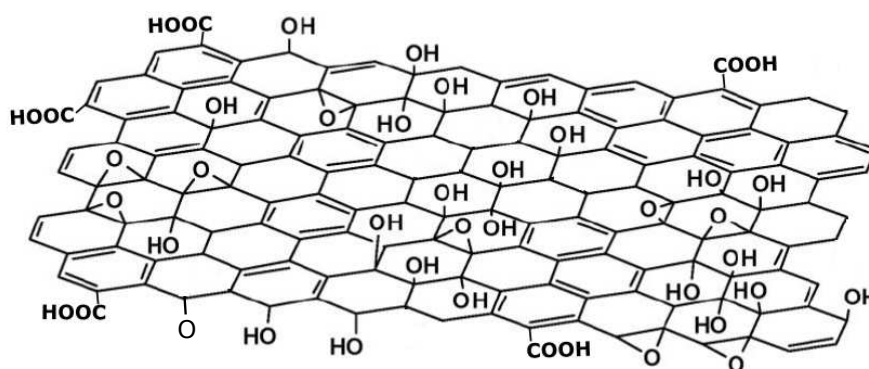
Fonte: (MELO, 2017).

O grafeno tornou-se um material de grande interesse e importância devido a suas propriedades óticas, mecânicas, térmicas e, principalmente, eletrônicas, após sua síntese experimental em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004). Do ponto de vista mecânico, o grafeno corresponde ao material conhecido com mais alta constante elástica (NOVOSELOV et al., 2004), o que possibilita formas de sua funcionalização na aplicação em materiais diversos, como em solos (KABIRI et al., 2017a), argamassas (BARBOSA, 2015) e concretos (CHUAH et al., 2014; PAN et al., 2015; MOHAMMED et al., 2015) por meio de seu óxido ou até mesmo seu óxido reduzido (GUIMARAES, 2010). Neste trabalho utilizaremos somente aspectos envolvendo a funcionalização do grafeno, ou seja, o seu óxido.

2.2.2 Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno (OG) é um derivado do grafeno contendo grupos funcionais (hidroxilas, epóxi, carbonila e carboxílicos) cujas características adquiridas permitem uma gama de aplicações (MARASCHIN, 2016). O OG é usualmente obtido por meio de um processo químico de oxidação do grafite, no qual apenas uma folha de grafite, o grafeno, agrega heteroátomos, em especial o oxigênio (O) e o hidrogênio (H). A oxidação do grafeno gera defeitos (como buracos, por exemplo) em sua estrutura, o que permite a incorporação de grupos funcionais, possibilitando sua interação com materiais de natureza orgânica ou inorgânica (ALVES, 2013).

Figura 2.3 – Representação dos grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno.



Fonte: Adaptado de Maraschin (MARASCHIN, 2016).

A inserção de alguns desses grupos funcionais resulta na alteração da hibridização dos átomos de carbono. Assim, o OG passa a ter uma estrutura que contém átomos de carbono tanto no estado de hibridização sp^2 quanto sp^3 (LERF et al., 1998), conforme a Figura 2.3. Nessa perspectiva, a estrutura do OG apresenta regiões distintas, algumas com anéis aromáticos não oxidados e outras com grupos funcionais contendo O e H, tanto nas bordas da folha como nas partes superior e inferior do plano, sendo determinadas de acordo com o grau de oxidação apresentado pelo material (LERF et al., 1998; ALVES, 2013).

Os níveis de oxidação presentes no OG podem variar conforme o método empregado na preparação do material, assim como a pureza do grafite utilizado (ALVES, 2013). As propriedades químicas do OG podem ser ajustadas, baseando-se em uma possível variação da quantidade de O por meio de sua redução (DREYER; JIA; BIELAWSKI, 2010). Tal remoção parcial pode viabilizar melhorias nas características semi-metálicas, tornando-o semelhante ao grafeno antes da oxidação, aumentando sua condutividade em comparação ao OG inicial (ALVES, 2013).

O OG tem despertado interesse de pesquisadores de diversas áreas devido às suas propriedades multifuncionais (LERF et al., 1998). Dentre as diversas possibilidades de aplicação do OG, podemos destacar o seu uso em nanocompósitos para desempenho em baterias de lítio (MUSSA et al., 2019), pontos quânticos (LI et al., 2019), compósitos de cimentos (LONG et al., 2019), entre outras aplicações. Também tem despertado interesse na área biomédica como agente transportador de fármacos no corpo (KAZEMPOUR et al., 2019), especialmente no combate ao câncer (ASHJARAN et al., 2019; CAMPBELL et al., 2019).

A produção de OG utilizada na literatura é baseada no método desenvolvido por William Hummer's e Richard Offeman, também conhecido como método de Hummer's (JR; OFFEMAN, 1958). A síntese de OG pelo método de Hummer's baseia-se no uso de agentes potencialmente oxidativos que atuam em pequenos flocos de grafite levando a obtenção do óxido de grafite, que após um processo de esfoliação (química ou mecânica) obtém-se o OG (JR; OFFEMAN, 1958). Apesar da obtenção de bons resultados experimentais, este método gera pouco material útil se comparado com a quantidade de resíduo gerado (MARCANO et al., 2010). Assim, a rota utilizada para a obtenção de OG deste trabalho foi baseada na síntese aprimorada do método de Hummer's, descrita por Marcano et al. (2010).

2.3 Biocarvões: algumas propriedades e aplicações

Biocarvões e a Terra Preta de Índio

Os BC são materiais carbonáceos cujas estruturas se apresentam de forma irregular contendo grupos funcionais em sua estrutura, possuindo propriedades físicas e químicas de grande interesse. O estudo envolvendo as propriedades dos BC tem sua origem na caracterização das Terras Pretas de Índio (TPI), as quais apresentam propriedades de grande potencial desejadas pelo setor agrícola (GLASER et al., 2000). Encontradas mais ao norte do país, especialmente na região amazônica (região tropical), o surgimento das TPI está vinculado às atividades de civilizações Pré-Colombianas, como o acúmulo e queima de materiais orgânicos em quantidades consideráveis durante anos (GLASER et al., 2000).

Conforme Glaser et al. (2000), esta região possui características tropicais como alta temperatura e precipitação de chuvas frequente, o que propicia a degradação rápida de matéria orgânica no solo. Devido essas condições, os nutrientes são facilmente lixiviados pelas chuvas, caracterizando solos pobres.

Resultados obtidos por meio de datação por radiocarbono sugerem que a formação dos solos de TPI teve início há mais de 7 mil anos, tendo origem pré-colombiana (NEVES et al., 2004; GLASER, 2006). Estes solos possuem cerca de três vezes mais material orgânico e maior capacidade de retenção de nutrientes do que os solos circundantes (GLASER, 2006). As TPI também são caracterizadas por possuir conteúdo carbonáceo estável (NEVES et al., 2004), o que favorece o condicionamento de sua fertilidade, tornando-se uma alternativa plausível para a agricultura sustentável, diferentemente de solos imediatamente adjacentes que são caracterizados pela baixa fertilidade (RIBEIRO-SOARES et al., 2013). Para Neves et al. (2004), o conteúdo de C estável presente na estrutura das TPI é semelhante a disposição de conteúdo carbonáceo apresentado pelos BC, cuja estrutura varia conforme a estabilização de temperatura durante o processo de pirólise.

Glaser (2006) aponta que alguns pesquisadores buscaram relacionar a alta fertilidade das TPI com uma espécie de super micro-organismo. Entretanto, não foram obtidas evidências experimentais da existência de um micro-organismo especial (GLASER, 2006), pois o processo químico da formação das TPI estaria vinculado a presença do *black carbon*. *Black carbon* é o termo usado para referir-se à nanoestruturas gráficas, ou formas de carbono, gerado pela combustão incompleta de matéria orgânica (RIBEIRO-SOARES et al., 2013).

Por ser um solo muito fértil, as TPI passaram a ser objeto de estudo em diversos centros de pesquisa, especialmente devido a suas propriedades físicas e químicas, como estabilidade térmica e elevado teor de nutrientes (GLASER, 2006). Para a indústria agrícola, o potencial apresentado pelas TPI está vinculado à capacidade de retenção de minerais, nutrientes e de troca catiônica, podendo ser utilizada como um fertilizante natural direto (GLASER, 2006).

Algumas propriedades e aplicações

As propriedades dos BC têm sido estudadas para diversas aplicações, desde a utilização em solos até testes envolvendo sua capacidade adsorptiva. Tais aplicações envolvendo os BC dependem de parâmetros associados a estrutura apresentada por estes materiais.

A estrutura dos BC pode ser entendida como planos de grafeno contendo defeitos e ligações não lineares empilhados de forma aleatória, possuindo heteroátomos como O, fósforo (P), nitrogênio (N) e enxofre (S), ligados nas diferentes formas de grupos funcionais e também nos anéis aromáticos (BOURKE et al., 2007). As ligações entre os átomos de carbono na estrutura dos BC são responsáveis por sua estabilidade, tornando-os materiais com menor taxa

de degradação no solo, diferentemente de outras formas de matérias orgânicas (BOURKE et al., 2007). BC são obtidos por meio do processo de pirólise¹ de biomassa, na ausência ou presença controlada de oxigênio, sendo também denominados de *biochar* quando produzidos com o objetivo de aplicação em solos para melhoramento agrícola (GUILHEN, 2018; LEHMANN; JOSEPH, 2015).

Um dos aspectos fundamentais a ser destacado é sobre a estrutura que os BC apresentam conforme a temperatura de pirólise, que influencia nas possíveis aplicações do material (LEHMANN; JOSEPH, 2015). Segundo Song e Guo (2012), a elevação da temperatura oxida gradualmente componentes alifáticos contidos na biomassa original, que por sua vez são convertidos em componentes aromáticos. Este aumento de temperatura ainda proporciona a formação de estruturas mais organizadas em um processo de grafitação, bem como a elevação do teor de cinzas e pH. Diferentes temperaturas de pirólise e controles de atmosfera durante a síntese podem garantir variadas características ao BC, como por exemplo o crescimento dos poros no material, aumentando a área superficial específica deles (SONG; GUO, 2012). Para Shi, Xie e Qui (2015), o aumento da porosidade dos BC é consequência da remoção de voláteis dos poros devido ao aumento da temperatura.

A temperatura de pirólise também pode influenciar a concentração superficial de diferentes grupos funcionais, elevando a quantidade de grupos básicos e diminuindo os ácidos com o aumento da temperatura, refletindo em mudanças na capacidade de troca de cátions (CTC)² e na propriedade de adsorção (SHI; XIE; QIU, 2015). A aplicação de BC em solos permite que cátions como cálcio (Ca^{2+}), potássio (K^+) e magnésio (Mg^{2+}) possam difundir em sua estrutura, não se alterando com efeitos de lixiviação, tornando-os disponíveis para utilização das culturas por maiores períodos (RONQUIM, 2010; RIBEIRO-SOARES et al., 2013).

Conforme Novak et al. (2009), o processo de troca catiônica ocorre devido às taxas de concentração de nutrientes disponíveis no solo, visto que, com a elevação da temperatura, elementos como O e H volatizam, ocorrendo concentração de C. Os demais elementos que não volatilizaram na mesma faixa de temperatura do O e H, ficam concentrados com o C até

¹ Pirólise é um processo que corresponde a ruptura de ligações da estrutura molecular devido a energia fornecida, conforme o aumento da temperatura (LEHMANN; JOSEPH, 2015).

² A CTC corresponde à capacidade de liberação de nutrientes retidos na superfície dos solos, proporcionando a conservação ou melhoria da fertilidade por períodos prolongados (RONQUIM, 2010). Para Ronquim (2010), valores de CTC podem descrever características de solos, ou seja, se a CTC do solo possui porções de cátions essenciais (Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+}), dizemos que este solo propicia condições favoráveis para nutrição das plantas. Todavia, se a CTC estiver ocupada, em grande parte, por cátions tóxicos/danosos (H^+ e Al^{3+}), este é caracterizado como um solo pobre (RONQUIM, 2010).

atingirem a faixa de temperatura específica de volatilização, gerando diferenças na CTC de acordo com o aumento da temperatura (NOVAK et al., 2009). Nessa perspectiva, desenvolver um material condicionador de solos com propriedades multifuncionais que se assemelhe com as TPI possibilitaria melhorias significativas no setor agrícola.

Atualmente, pesquisas vêm mostrando que os BC podem promover benefícios ao solo, como melhorias no aproveitamento de nutrientes pelas plantas, maior produtividade e melhor qualidade do produto colhido, aproximando-se das características apresentadas pelas TPI (SPERATTI et al., 2018). Além disso, os BC estão sendo usados na recuperação de solos depauperados, como filtros para remoção de poluentes de soluções aquosas devido a suas propriedades de adsorção (GUILHEN, 2018), em solos arenosos (SPERATTI et al., 2018), solos contaminados e como fertilizante de liberação lenta mais estável (FILHO et al., 2020). Esse é um dos desafios encontrados em relação à disponibilidade de nutrientes por maiores períodos no solo.

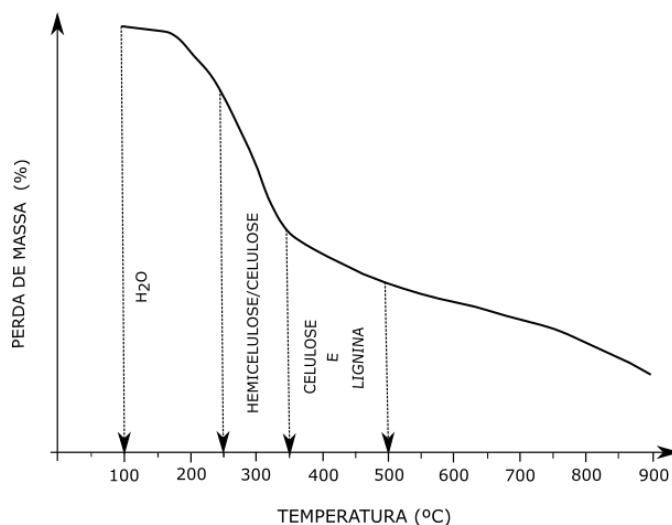
No entanto, a caracterização e compreensão de fenômenos físico-químicos envolvendo os BC, desde o processo de pirólise da biomassa até sua aplicação, são de fundamental importância, pois permitem a verificação de algumas propriedades do material em análise que corroboram para fatores ligados a sua aplicabilidade na indústria. Assim, as técnicas de caracterização têm desempenhado importante papel no entendimento das propriedades dos BC.

2.4 Técnicas de caracterização

2.4.1 Análise Termogravimétrica

BC são derivados de biomassa termicamente tratada, e no processo de pirólise, algumas substâncias presentes na biomassa original se transformam em compostos aromáticos (NOVAK et al., 2009), ocasionando perda de massa. Assim, analisar o processo de perda de massa de uma amostra em função da temperatura é um dos objetivos da Análise Termogravimétrica-TGA (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Segundo Denari e Cavalheiro (2012), a TGA é uma técnica de análise termoanalítica que consiste na medição da variação da massa (perda ou ganho) de uma amostra, sob condições de atmosfera controlada, em função da temperatura (programação controlada). Na Figura 2.4 é representado o modelo pictórico de um termograma típico de biomassa de casca de café, descrevendo as possíveis substâncias cuja volatilização dá origem a perda de massa.

Figura 2.4 – Esquemático de um termograma.



Legenda: Representação pictórica de um termograma de biomassa de casca de café contendo regiões e possíveis substâncias degradadas em relação ao aumento de temperatura, como o H_2O , hemicelulose, celulose e lignina.

Fonte: Adaptado de Veiga e colaboradores (VEIGA et al., 2017).

Veiga et al. (2017) verificaram as potencialidades de três diferentes tipos de biomassa para a produção de BC, sendo as biomassas provenientes de resíduos da produção agrícola (casca de café) e da produção florestal (das espécies *Corymbia Citriodora* e *Eucalyptus Urophylla*) em quatro temperaturas de pirólise: 350, 450, 550 e 900 °C, respectivamente. Os autores constataram que, para as biomassas de casca de eucalipto, a perda de massa obedeceu um padrão com menor estabilidade térmica em comparação à casca de café. Assim, com base na análise de química imediata dos materiais, estes autores destacaram três zonas importantes nos termogramas referentes à degradação de hemicelulose, celulose e lignina (VEIGA et al., 2017), destacando a biomassa de casca de café como potencial para produção de biocarvões. Para Novak et al. (2009) e Veiga et al. (2017) a estrutura apresentada pelos BC e sua recalcitrância estão relacionados à degradação ou perda de hemicelulose, celulose e lignina durante o processo de pirólise.

2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Todos os microscópios possuem a finalidade de tornar visível ao olho humano o que é muito pequeno se comparado à resolução alcançada por ele. Porém, alguns microscópios possuem características de funcionamento peculiares. Desde a invenção da lupa até o

microscópio óptico, melhorias na qualidade da resolução desses instrumentos foram sendo propostas na tentativa de realizar uma análise mais criteriosa do material em estudo.

Segundo Dedavid, Gomes e Machado (2007), a magnificação de até 2000 vezes dos microscópios ópticos convencionais é vinculada aos efeitos de difração associados ao comprimento de onda da radiação incidente, causando limitações na análise. Essas limitações geram dificuldades na resolução do equipamento, que podem ser resolvidas utilizando uma radiação para iluminar a amostra cujo comprimento de onda seja menor do que o comprimento de onda da luz visível (MALISKA, 2005). Nessa ótica, surge o desenvolvimento da microscopia eletrônica de varredura (MEV), que proporcionou mudanças significativas na resolução de imagens apresentadas por microscópios.

O MEV, diferentemente de um microscópio convencional, utiliza um feixe de elétrons de curto diâmetro no lugar dos fótons para análise da amostra, possibilitando aumento de até 300.000 vezes (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Normalmente, uma grande parte dos equipamentos usa o tungstênio aquecido (submetido à tensões entre 1 a 50 kV) como fonte do feixe de elétrons, que é focalizado sobre a superfície da amostra (GOLDSTEIN et al., 2017). Essa interação produz elétrons e fótons que são coletados por um sistema de detectores específicos e, conseqüentemente, convertido em um sinal de vídeo (MALISKA, 2005; DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007)³.

Tendo aplicações constantes em estudos de biologia, química, física e também em engenharia e metalurgia, essa microscopia se destaca por fornecer características sobre a morfologia de uma amostra. É importante mencionarmos as características apresentadas pelas micrografias obtidas pelo MEV, que possuem aspecto bidimensional (2D) com alta profundidade de campo, que é entendida por muitos como sendo tridimensional (3D), o que de fato não é (GOLDSTEIN et al., 2017).

É possível acoplar ao MEV um sistema de energia dispersiva (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*) para fins de maiores informações químicas da superfície amostra, como a identificação de alguns elementos químicos presentes na superfície em análise (DUARTE et al., 2003; MALISKA, 2005). Segundo Duarte et al. (2003) e Maliska (2005), esse sistema possibilita uma análise quali-quantitativa, por meio da emissão de raios X característicos da amostra quando esta interage com o feixe eletrônico, permitindo a quantificação da concentração química de substâncias presentes na região de análise.

³ Mais informações técnicas sobre a estrutura física e funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura podem ser encontradas em (MALISKA, 2005) e (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007)

Em termos de BC, esta técnica possibilita uma análise acerca da morfologia apresentada pela estrutura microscópica destes materiais, mostrando padrões da degradação do material e tendência do crescimento dos poros. O sistema MEV/EDS permite o mapeamento da concentração de elementos químicos associados a possíveis macro e micronutrientes ou minerais agregados na superfície dos BC.

2.4.3 Espectroscopia Raman

Espalhamento Raman

O espalhamento Raman consiste no espalhamento inelástico da luz quando interage com a matéria. Podemos interpretar o termo matéria como sendo formado por moléculas ou cristais. No entanto, usaremos o termo molécula por questões de simplicidade. Assim, a interação entre o campo elétrico da radiação incidente (\mathbf{E}) com uma determinada molécula, por exemplo, gera nesta um momento de dipolo induzido (\mathbf{P}), que é o principal responsável pela atividade nesse tipo de espalhamento (FERRARO, 2003), dado por:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.1)$$

onde α é a chamada polarizabilidade.

Uma vez que ocorrem mudanças em α durante o processo de interação entre a radiação e a molécula, podemos realizar uma expansão de α em torno da coordenada vibracional interna q .

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q \quad (2.2)$$

Note que a derivada primeira é tomada na posição de equilíbrio e que os demais termos de ordens superiores podem ser desprezados devido a pequenas variações da coordenada q . Logo, \mathbf{P} passa a ter a seguinte forma:

$$\mathbf{P} = \left(\alpha_0 + \frac{d\alpha}{dq} q \right) \mathbf{E} \quad (2.3)$$

Sabe-se que em um espalhamento de luz, \mathbf{E} oscila com uma determinada frequência óptica ν_0 e a coordenada vibracional com frequência ν_v . Assim, pode-se escrever tanto \mathbf{E} quanto q em termos de suas componentes oscilatórias:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.4)$$

e

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.5)$$

Substituindo as equações 2.4 e 2.5 em 2.3, obtêm-se:

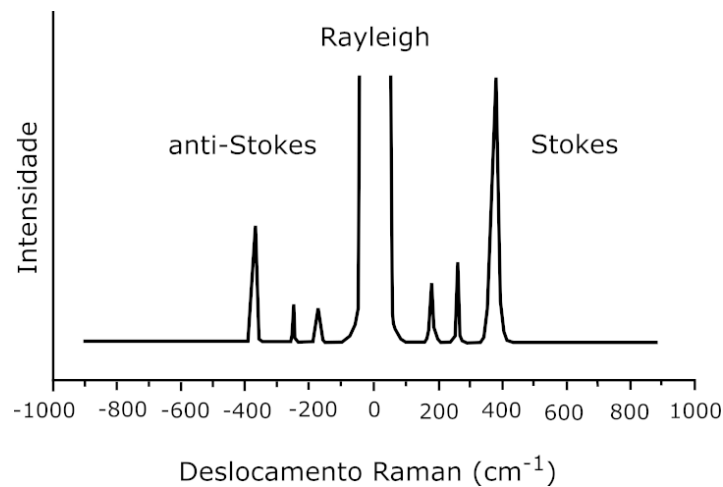
$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.6)$$

Fazendo uso de uma relação trigonométrica de recorrência: $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, chega-se a:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (2.7)$$

O primeiro termo da equação 2.7 corresponde ao espalhamento Rayleigh, elástico. Já o segundo termo, que contém termos de frequência da radiação espalhada, com frequências $\nu_0 - \nu_v$ e $\nu_0 + \nu_v$, corresponde aos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes (SALA, 1996), como é mostrado na Figura 2.5. Um espectro Raman é normalmente expresso em termos da intensidade espectral [geralmente descrita em unidades arbitrárias (u. a.)] em função da diferença entre o número de onda associado às radiações incidente e espalhada, comumente chamada de deslocamento Raman, sendo descrito em termos do inverso do centímetro (cm^{-1}).

Figura 2.5 – Representação pictórica de um espectro Raman.

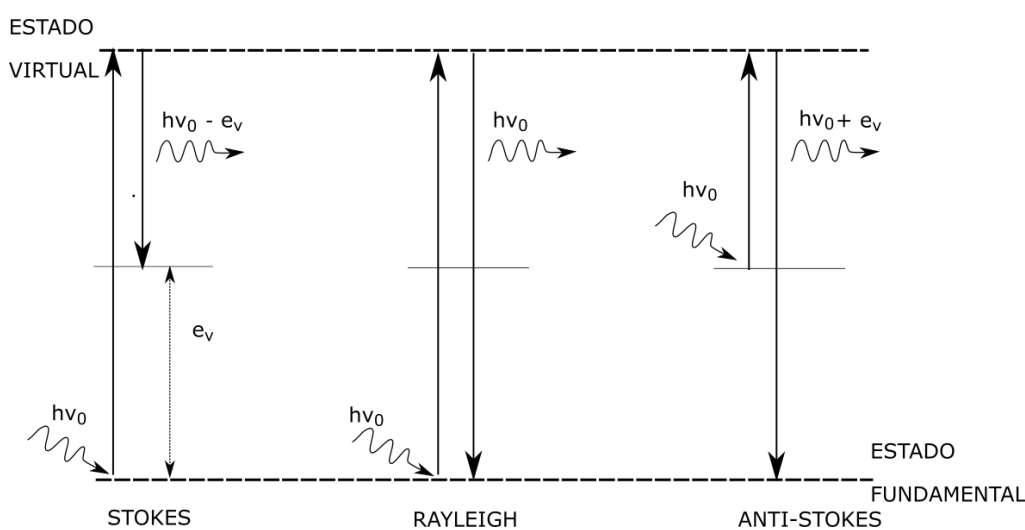


Fonte: Adaptado de Ferraro (FERRARO, 2003).

Conforme Sala (1996), o efeito Raman ocorre devido às variações de α que ocorrem durante as vibrações intramoleculares da molécula. Assim, para que exista atividade Raman deve haver variação de α com pequenas vibrações em torno da posição de equilíbrio, ou seja, $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \neq 0$ deve ser satisfeita. Isso significa que nem todas as vibrações da molécula apresentam atividade Raman, cujo caráter possui relação dependente da simetria molecular. Observa-se que ao lado da linha referente ao espalhamento Rayleigh há duas regiões, Stokes e anti-Stokes com diferentes intensidades. Do ponto de vista clássico, ambas deveriam ter a mesma intensidade, todavia, nota-se que a Stokes é mais intensa e por isso somente estas são normalmente medidas em laboratório (SALA, 1996). Nesse sentido, deve-se levar em consideração a formulação quântica para explicar esse efeito, uma vez que a diferença entre as intensidades dos sinais Raman Stokes e anti-Stokes não são compreendidas classicamente.

No espalhamento Raman (agora sob abordagem quântica) a molécula é excitada pelo fóton da radiação incidente, causando perturbação em todos os níveis de energia (SALA, 1996; FERRARO, 2003). No espalhamento Stokes, o fóton (com energia $h\nu_0$) é incidido na molécula (que está no estado fundamental), promovendo-a para um estado virtual, não precisando ser, necessariamente, um estado estacionário da molécula (SALA, 1996). A molécula então decai para um estado vibracional excitado (com energia e_v), espalhando um fóton com energia $h\nu_0 - e_v$. Nota-se que o fóton espalhado possui energia menor do que o fóton incidente, conforme ilustrado no esquemático da esquerda da Figura 2.6.

Figura 2.6 – Ilustração do espalhamento Raman na concepção quântica.



Fonte: Adaptado de Miranda (MIRANDA, 2014).

Na concepção quântica do espalhamento Rayleigh, depois do processo de interação do fóton da radiação incidente com a molécula, a mesma volta ao seu estado de energia

inicial, espalhando um fóton com mesma frequência, característico de um espalhamento elástico (SALA, 1996). O processo é simbolizado na parte central da Figura 2.6. A diferença entre o espalhamento Stokes e anti-Stokes é que, no caso anti-Stokes, o fóton interage com a molécula, que já está em um estado excitado, decaindo para o estado fundamental, cuja diferença de energia do fóton espalhado é $h\nu_0 + e_\nu$ (parte direita do esquema da Figura 2.6) (SALA, 1996).

As intensidades Stokes e anti-Stokes possuem dependência linear com a potência da frequência da radiação espalhada durante o processo de excitação e também da estatística de população de fônons térmicos presentes, podendo ser estimada com base na distribuição de Bose-Einstein (SALA, 1996; JÚNIOR, 2016). Segundo Júnior (2016), a diferença entre as intensidades Stokes e anti-Stokes ocorre devido a tendência de diminuição de estados populados, como os estados estão menos populados no processo anti-Stokes deve-se esperar que sua intensidade seja menor do que a intensidade Stokes, como é observado experimentalmente.

Potencialidades na caracterização de BC

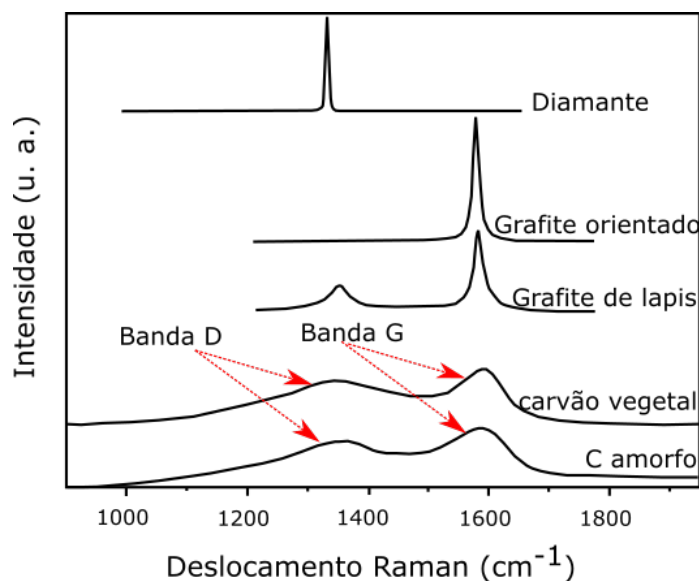
Técnicas espectroscópicas vêm sendo cada vez mais usadas como métodos de caracterização física e química de BC. A espectroscopia Raman tem se mostrado uma técnica de caracterização ampla e efetiva devido a sua simplicidade (pois muitas vezes não requer tratamento da amostra), rapidez, alta resolução e por ser não destrutiva (FERRARI; ROBERTSON, 2000), dependendo da energia e da potência utilizada do *laser*.

A espectroscopia Raman é uma técnica caracterizada pelo espalhamento específico de luz para a estrutura atômica de cada material. Ao acessar a estrutura atômica do material são identificadas vibrações dos componentes da estrutura. Por serem específicas de cada material, estas vibrações fornecem a assinatura vibracional do material, também chamada de impressão digital. Essa assinatura permite a obtenção de informações sobre os tipos de ligações presentes, bem como uma estimativa da quantidade de defeitos presentes na região de análise (RIBEIRO-SOARES et al., 2013). Logo, com tal espectro é possível verificar informações acerca das modificações estruturais (como no anel aromático, por exemplo), tal como suas fases orgânicas ou inorgânicas (CANÇADO; JORIO; PIMENTA, 2007; PADILHA et al., 2017).

No caso de materiais de estrutura carbonácea amorfa, o espectro Raman apresenta picos alargados em duas regiões, comumente chamadas de bandas. A primeira região, conhecida como banda "D", confere informações referentes ao grau de desordem da estrutura cristalina analisada, surgindo devido ao movimento de respiração dos átomos de carbono dispostos em

estrutura hexagonal (sp^2 predominantemente) (TUINSTRA; KOENIG, 1970; JORIO et al., 2011). Já a segunda região, denominada banda "G", corresponde ao estiramento entre ligações planares C-C (TUINSTRA; KOENIG, 1970). A Figura 2.7 representa o esboço de espectros Raman de alguns materiais carbonáceos, desde estruturas mais organizadas (diamante) até estruturas amorfas.

Figura 2.7 – Exemplo pictórico de espectros Raman de materiais carbonáceos.



Legenda: Espectro Raman de materiais carbonáceos indicando o surgimento das bandas D e G para o carvão vegetal e carbono amorfo, que obedecem um padrão semelhante.

Fonte: Adaptado de Ribeiro-Soares e colaboradores (RIBEIRO-SOARES et al., 2013).

Em relação à caracterização de BC, a espectroscopia Raman possibilita uma análise da quantidade de defeitos estruturais da amostra na região de análise, baseando na simplificação proposta na teoria de tamanho de cristalito (L_a). Segundo Cañado, Jorio e Pimenta (2007), o tamanho de cristalito corresponde ao tamanho da seção transversal de uma estrutura carbonácea nanocristalina. Essa estrutura nanocristalina confere características de um material com disposição grafítica mais organizada (sp^2) ou com perfil amorfo, ou seja, maior L_a indica predominância de domínios sp^2 enquanto menor L_a refere-se à um padrão mais amorfo (LUCCHESI et al., 2010), podendo ser mensurada com referência na largura a meia altura da banda G dos espectros obtidos (RIBEIRO-SOARES et al., 2013). Para estimativa do tamanho de cristalito, quanto maior o valor da largura a meia altura da banda G, menor será L_a , podendo ser calculado usando a seguinte equação:

$$L_a = \frac{496}{(\Gamma_G - 15)} \quad (2.8)$$

em que Γ_G corresponde à largura a meia altura da banda G, fornecida por ajuste gráfico com dois picos de Lorentz (RIBEIRO-SOARES et al., 2013). Para obtenção da equação 2.8, Ribeiro-Soares e colaboradores fizeram uso de análise de medidas Raman em conjunto com medidas de Raio-X das amostras modelo (RIBEIRO-SOARES et al., 2013), estando próximo da proposta de Cançado, Jorio e Pimenta (CANÇADO; JORIO; PIMENTA, 2007). Vale ressaltar que o L_a possui relações com a razão entre as intensidades das bandas D e G ($I_D/I_G \propto L_a^{-1}$) (TUINSTRA; KOENIG, 1970). No entanto, como o L_a depende de características descritas pela banda G, seu cálculo deve ser baseado por meio de informações referentes a Γ_G (CANÇADO; JORIO; PIMENTA, 2007; RIBEIRO-SOARES et al., 2013), visto que modificações na intensidade da banda D podem ocorrer de acordo com a linha do *laser* utilizado (CANÇADO; JORIO; PIMENTA, 2007).

A cristalinidade apresentada pelo material pode ser interpretada em termos do alargamento das respectivas bandas D e G (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Um espectro Raman de BC pode fornecer também informações sobre seus estágios de amorfização, como a conversão de C amorfo para uma estrutura mais organizada (FERRARI; ROBERTSON, 2000; CANÇADO; JORIO; PIMENTA, 2007; RIBEIRO-SOARES et al., 2013).

Diversos trabalhos envolvendo caracterização de BC têm usado dados obtidos por espectroscopia Raman. Carneiro e colaboradores, por exemplo, fizeram uso de dados Raman para estimativa do tamanho médio de cristalito apresentado por BC de biomassa de casca de café e cama de frango tratados com ácido fosfórico (H_3PO_4) e óxido de magnésio (MgO) (CARNEIRO et al., 2018). Os autores verificaram que o tratamento das biomassas com H_3PO_4 e MgO causou diminuição na cristalinidade (aumento de carbonos amorfos indicando defeitos estruturais), promovendo boa estabilidade física e reatividade química dos BC (CARNEIRO et al., 2018) para aplicação em solos.

2.4.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica de caracterização baseada na mudança da energia de vibração dos modos normais de vibração sob influência de radiação eletromagnética, assim como a espectroscopia Raman. As duas técnicas diferem-se no princípio físico explorado, pois a espectroscopia Raman está vinculada ao fenômeno de

espalhamento inelástico da luz devido à variação do momento de dipolo induzido no material por um campo elétrico externo proveniente da radiação de excitação, já a espectroscopia no infravermelho baseia-se no fenômeno de absorção da radiação, tendo como fundamento as variações no momento dipolar intrínseco (SALA, 1996).

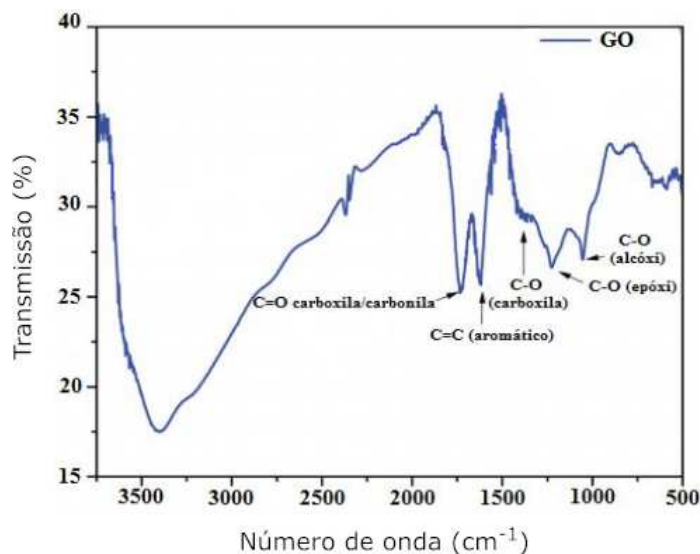
O mecanismo de ocorrência do fenômeno de absorção no infravermelho se dá quando a frequência da radiação incidente, ao ser multiplicada pela constante de Planck, possui o mesmo valor que a diferença de energia de dois estados vibracionais. Logo, para que o material absorva radiação no infravermelho, é necessário que seu momento de dipolo oscile na mesma frequência da radiação (SALA, 1996), podendo sofrer variações de acordo com os modos vibracionais das moléculas que o compõe (EISBERG; RESNICK, 1985). As variações no momento dipolar intrínseco das moléculas em torno da posição de equilíbrio destas, bem como o seu respectivo momento de transição, possibilitam a detecção de modos normais de vibração ativos no infravermelho.

Em termos de caracterização de materiais, é mais comum nos referirmos à Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês - *Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy*) devido ao fato do espectrofotômetro produzir maior quantidade de interferogramas, com maior velocidade e com melhor razão sinal/ruído (PAVIA et al., 2010).

A FTIR é uma técnica utilizada na caracterização de materiais de natureza orgânica ou inorgânica, permitindo a obtenção de informações sobre grupos funcionais presentes (composição química), assim como os possíveis tipos de ligações conforme os modos normais de vibração (estiramentos ou deformações angulares) (PAVIA et al., 2010; SMITH, 2011).

O espectro típico apresentado pela FTIR pode ser dividido em três regiões: de grupos funcionais, impressão digital e das deformações angulares fora do plano. A região dos grupos funcionais, que compreende a faixa espectral de frequências que vão de 4000 a 1200 cm^{-1} , é atribuída às frequências associadas a grande parte das vibrações de estiramento (SMITH, 2011). É também entendida como a região correspondente ao diagnóstico de formação de grupos funcionais de moléculas de natureza orgânica, possibilitando, da mesma forma, a detecção de ausência dos mesmos tendo como base o perfil das frequências de absorção obtidas (ZHANG; HINES; AKINS, 2014). A Figura 2.8 mostra um espectro típico de FTIR de OG, representando algumas bandas e as respectivas ligações associadas a elas.

Figura 2.8 – Representação típica de um espectro de FTIR de OG.



Legenda: Espectro de FTIR de OG na região de 4000 a 500 cm^{-1} , onde são indicadas algumas bandas características de alguns grupos funcionais.

Fonte: Adaptado de Zhangn Hines e Akins (ZHANG; HINES; AKINS, 2014).

Já a região de impressão digital, de 1300 a 900 cm^{-1} , corresponde à faixa de absorções características das deformações angulares, cuja interpretação pode ser complexa. Esta complexidade se dá devido ao surgimento de muitas bandas de absorção exclusivas, em que cada molécula possui um padrão peculiar, definido como impressão digital da substância. A faixa de frequência de 1000 a aproximadamente 400 cm^{-1} corresponde a deformações angulares fora do plano associadas às vibrações de alcenos e arenos (SMITH, 2011; ZHANG; HINES; AKINS, 2014).

Na caracterização de BC, a FTIR possibilita, além da identificação de tipos de ligações associadas a alguns compostos em sua superfície, a identificação de grupos funcionais (CASTRO, 2003). Também é possível estabelecer conexões entre teores de celulose e hemiceluloses e seu desaparecimento em relação ao aumento da temperatura de pirólise (NANDA et al., 2013; CASTRO, 2003), bem como o aparecimento de agentes recalcitrantes nos biocarvões em determinadas bandas (NANDA et al., 2013), dentre outras potencialidades.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Obtenção do óxido de Grafeno

A rota química usada para obtenção do OG foi baseada na síntese descrita por Marcano et al. (2010). Em um béquer foram adicionados 360 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 - 98 %) e misturado com 40 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4 - 85 %). Em seguida, em outro recipiente, foram colocados 3 g de pequenos flocos de grafite ($\geq 150\mu m$), disponibilizado pela Nacional do Grafite, e 18 g de permanganato de potássio ($KMnO_4 \geq 99 \%$), adicionando a solução de H_2SO_4/H_3PO_4 . Neste momento, a reação produziu uma coloração verde-musgo com uma exotermia que variou a temperatura entre 33 e 40 °C.

A mistura foi então aquecida a 50 °C e agitada durante 12 h em um agitador magnético com chapa aquecedora. Após o processo de aquecimento e agitação, a reação apresentou uma coloração próxima do marrom, sendo resfriada posteriormente à temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 400 mL de água deionizada sob forma de gelo, juntamente com 3 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - 30 %) na mistura, sendo submetida à decantação por aproximadamente 12 h para facilitar a retirada do sobrenadante e minimizar a perda de material sólido. A figura 3.1 mostra as etapas de evolução da coloração durante a síntese do OG.

Figura 3.1 – Etapas da síntese do OG.



Fonte: Do autor (2020).

Em seguida, a mistura foi peneirada usando uma peneira para análise granulométrica de 355 μm (42 mesh). Assim, o material que foi peneirado passou por um processo de centrifugação por 4 h a 4000 rpm em uma centrífuga (modelo Heraeus Megafure 40R) em

tubos Falcon de 50 mL, tendo o sobrenadante retirado e devidamente descartado ao final dessa etapa. Por conseguinte, o material sólido resultante foi submetido à um processo de sucessivas lavagens. A primeira lavagem foi realizada usando 200 mL de água deionizada, sendo a mistura peneirada e centrifugada durante 4 h a 4000 rpm para facilitar a separação entre o material sólido e o sobrenadante. O mesmo processo foi realizado usando 200 mL de ácido clorídrico (*HCl* - 37 %) e, posteriormente, 200 mL de álcool etílico (37 %). Esse procedimento foi realizado duas vezes com o objetivo de uma purificação mais efetiva do OG por meio da remoção do excedente dos materiais precursores.

Após o procedimento de lavagem, o material foi filtrado a vácuo utilizando uma membrana PTFE (Teflon Politetrafluoretileno) de 45 μm . O sobrenadante retirado de cada lavagem foi encaminhado para a estação de tratamento de resíduos químicos da Universidade Federal de Lavras.

3.2 Preparo das amostras

I: Preparo da biomassa

A biomassa de resíduo da produção cafeeira utilizada é da espécie *Coffea arabica*, de origem da Fazenda Limeira no município de Nepomuceno-MG. As amostras de biomassa de foram submetidas, inicialmente, a um processo de secagem em estufa a 45 °C durante 24 h para facilitar sua moagem. A moagem da biomassa foi feita em um moinho de facas com peneira de 1 mm.

Parte da biomassa seca foi submetida a impregnação do OG em sua superfície conforme o método proposto por Andelkovic e colaboradores (ANDELKOVIC et al., 2018). Nesse processo, 0,5 g de OG foi inicialmente disperso em 500 mL de água deionizada juntamente com 50 g da biomassa, sendo sonicada utilizando um ultrasonicador (Unique Uniclearn) durante 1 h. Assim, o produto biomassa-OG (superfície funcionalizada) ficou submetido a temperatura de 95 °C durante 24 h, conforme descrito por Andelkovic et al. (2018).

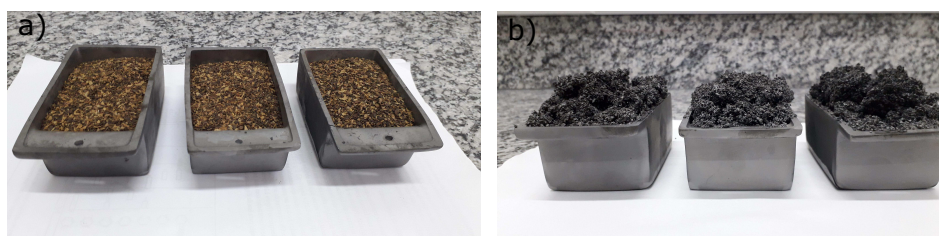
II: Síntese dos biocarvões

A pirólise da biomassa impregnada com OG foi realizada em quatro temperaturas distintas (400, 500, 750 e 900 °C) usando um forno túnel (EDG/série FT-HI) horizontal e inclinável, bipartido, com 3 zonas de aquecimento independentes. A taxa de aquecimento

foi de 10 °C/min, sob atmosfera controlada inerte e fluxo de 400 mL/min de gás carreador Argônio (Ar), permanecendo em patamar durante 2 h e sendo deixado resfriar naturalmente até a temperatura ambiente.

Para servir como parâmetro de comparação na análise dos resultados, foi realizada a pirólise da biomassa pura sob as mesmas condições mencionadas anteriormente, como mostra a Figura 3.2. Nomearemos os biocarvões como biocarvão puro (BC) pirolisado a 400, 500, 750 e 900 °C (BC-400, BC-500, BC-750 e BC-900) e biocarvão com superfície modificada com óxido de grafeno-BIOG (BIOG-400, BIOG-500, BIOG-750 e BIOG-900).

Figura 3.2 – Pirólise da biomassa para obtenção do BC.



Legenda: Etapas da pirólise: a) biomassa e b) biocarvão obtido após a pirólise da biomassa.

Fonte: Do autor (2020).

III: Enriquecimento dos biocarvões com boro

O produto BIOG foi enriquecido com o micronutriente boro (B) tendo o ácido bórico (H_3BO_3) como precursor, conforme o método descrito por Sahu, Bindumadhavan e Doong (SAHU; BINDUMADHAVAN; DOONG, 2017) com modificações. O método descrito por estes autores foi usado para dopagem de óxido de grafeno com boro para o desenvolvimento de catalizadores, divergindo da proposta de aplicação deste trabalho. Foram adicionados 2 g de H_3BO_3 a 10 g do BIOG produzido, sendo suspensos em 100 mL de água deionizada e sonicada por 1 h. Assim, a mistura foi seca em estufa a 105 °C durante 24 h. O material resultante foi nomeado por BIOG-B (400, 500, 750 e 900).

Outra metodologia para o enriquecimento dos BC com boro foi realizada retirando a etapa de funcionalização da biomassa com OG e passando a enriquecer diretamente os BC produzidos com um produto OGB (óxido de grafeno + H_3BO_3). Nessa proposta foi realizado um processo de funcionalização dos BC diretamente, na qual 1,5 g de H_3BO_3 e 0,3 g de OG foram suspensos em 100 mL de água deionizada sendo sonicados durante 1 h. Em seguida,

foram adicionados 10 g do BC produzido e sonificado por mais 1 h. Após a sonicação, o produto BC-OGB foi filtrado e seco em estufa a 105 °C por 24 h.

3.3 Técnicas de caracterização

Análise Termogravimétrica (TGA)

Foram realizados estudos de TGA para sondar a estabilidade térmica da biomassa, dos biocarvões e do OG produzido. Para tal foi utilizado um analisador DTG-60 AH, da Shimadzu. Foram utilizadas 5 mg de cada umas das amostras (biomassa, OG, BC, BC-OGB, BIOG e BIOG-B), sendo submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min de 25 °C até atingirem 900 °C, sob atmosfera inerte de N₂ e fluxo de gás 50 mL/min.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliação da morfologia da estrutura microscópica dos biocarvões produzidos (BC, BC-OGB, BIOG e BIOG-B) e do OG, foi usado um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40 XVP com sistema EDS, empregando uma tensão de 20 kV. O procedimento de preparo das amostras obedeceu a sequência: a) foi separada cerca de 8 mg das amostras; b) colocadas sobre suportes de alumínio cobertos com fita de carbono dupla face e c) levadas para realização de vácuo no material. Esse procedimento teve a finalidade de remoção de possíveis impurezas no material que poderiam comprometer o funcionamento do equipamento.

Espectroscopia Raman

Para o estudo do nível de cristalinidade das amostras e análise das alterações promovidas pelos diferentes tratamentos térmicos e químicos, foi realizada análise Raman das amostras. Foram utilizadas aproximadamente 8 mg das amostras dos biocarvões (BC, BC-OGB, BIOG e BIOG-B) e do OG para a realização das medidas em um espectrômetro Horiba LabRAM HR Evolution, com laser de 532 nm, na faixa espectral de 300 a 3000 cm^{-1} , com objetivas de 50 X e com 1% da potência nominal de 100 mW.

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Visando sondar os grupos funcionais presentes nos biocarvões e suas modificações induzidas pela temperatura de pirólise e interação com o OG, além da adição de boro, foi

realizada a análise espectroscópica vibracional na região do infravermelho. Foi empregado o equipamento FT-IR Spectrometers VARIAN 600-IR Series no modo de refletância total atenuada - ATR (do inglês *Attenuated Total Reflectance*), possuindo resolução de 4 cm^{-1} e um total de 32 varreduras, na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Foram utilizadas cerca de 8 mg das amostras de biocarvão (BC, BC-OGB, BIOG e BIOG-B), do OG e do H_3BO_3 .

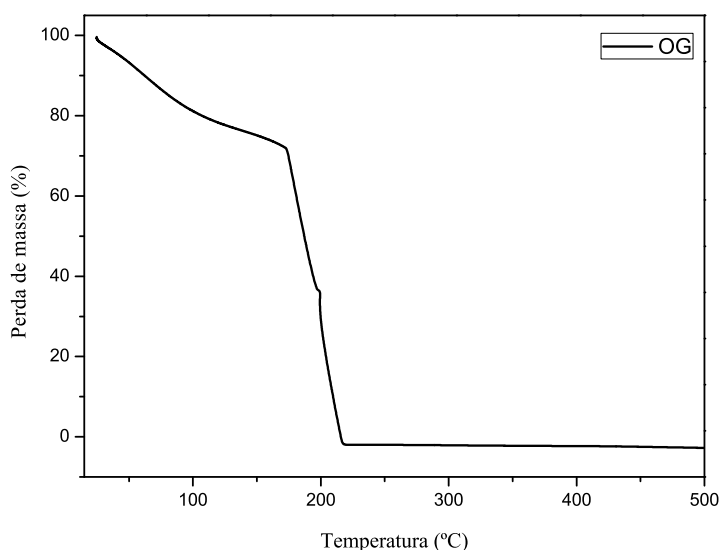
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do óxido de Grafeno

Análise Termogravimétrica

O perfil de perda de massa do óxido de grafeno sintetizado em função do aumento de temperatura foi realizado por meio da análise termogravimétrica (TGA), conforme apresentado na Figura 4.1. Pode-se observar que o OG apresenta baixa estabilidade térmica, perdendo massa em temperaturas mais baixas, entre 50 e 120 °C, referente a perda de moléculas de água adsorvidas na superfície do OG em regiões hidrofílicas. A perda de massa entre 25 e 185 °C (25,09%) pode ser associada à degradação de grupos funcionais e funções oxigenadas presentes na superfície do OG (STANKOVICH et al., 2007). Segundo Marcano et al. (2010), essa perda de massa pode ser correspondente a degradação de parcelas de CO e CO₂ adsorvidos na superfície do OG, bem como a remoção de grupos funcionais mais instáveis, que fazem parte de sua estrutura. Nota-se que, após atingir a faixa de temperatura de aproximadamente 190 °C, ocorre uma perda de massa brusca, podendo ser atribuída a saída da amostra da câmara durante a realização da medida. Andelkovic et al. (2018) também observaram perda brusca de massa próximo a 200 °C durante a caracterização de OG, sendo relacionada a intensidade do processo endotérmico que ocorre no OG em domínio de muitas camadas ou devido à volatilização do material durante a medida (*bulk*) (ANDELKOVIC et al., 2018).

Figura 4.1 – Termograma do óxido de grafeno sintetizado.

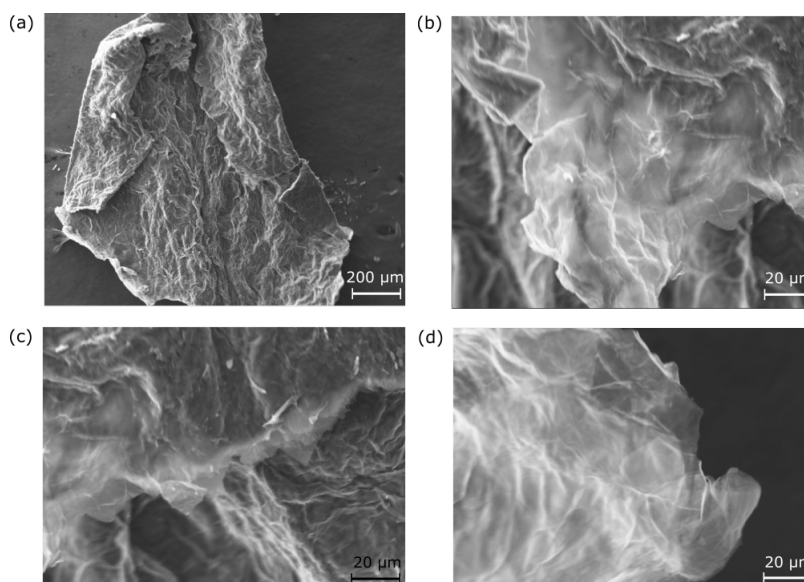


Fonte: Do autor (2020).

Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 4.2 são mostradas diferentes regiões da superfície do óxido de grafeno (OG). Para a análise MEV, o OG foi simplesmente destacado da membrana de PTFE e colado sobre uma fita de carbono, sem maior preocupação em isolar camadas únicas. Na micrografia 4.2-a a amostra é apresentada na escala de 200 μm . Já as micrografias 4.2-b,c e d são correspondentes a regiões distintas da amostra numa escala de 20 μm . As micrografias 4.2-b,c e d apresentam aspecto análogo a folhas onduladas, cujo contraste nas bordas indicam a existência de poucas camadas, conforme similarmente descrito no trabalho desenvolvido por Marcano et al. (2010).

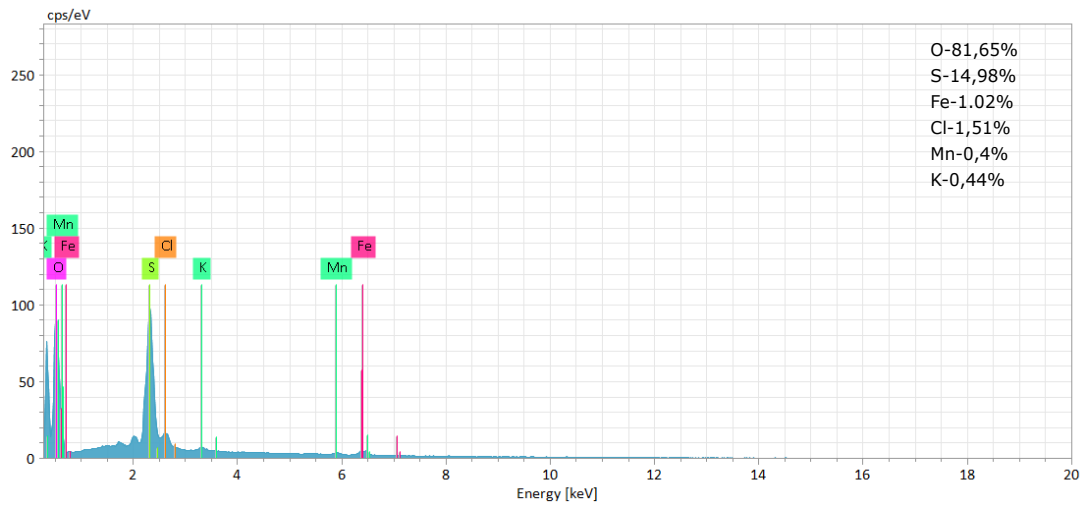
Figura 4.2 – Micrografias do óxido de grafeno produzido.



Fonte: Do autor (2020).

Observa-se que o material apresentou concentrações de seus precursores como parcelas de enxofre (H_2SO_4), cloro (HCl), potássio e manganês (KMnO_4). Estas concentrações são apresentadas no espectro de EDS (Figura 4.3).

Figura 4.3 – Espectro de energia dispersiva do óxido de grafeno.

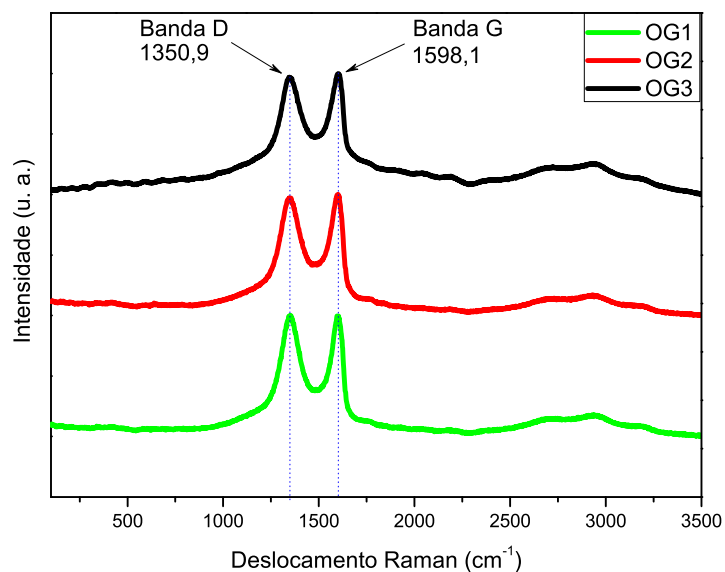


Fonte: Do autor (2020).

Espectroscopia Raman

Na Figura 4.4 são descritos os espectros Raman de três repetições (três pontos distintos da amostra, OG1, OG2 e OG3) do OG. Os espectros apresentam as posições das bandas D e G do OG, cujos picos estão localizados em $1350,9$ e $1598,1$ cm^{-1} . Estes valores de frequência estão em acordo com os resultados apresentados por Marcano et al. (2010) (banda D: 1350 cm^{-1} e banda G: 1590 cm^{-1}), sugerindo que o material possui estrutura aproximadamente homogênea em relação ao padrão das regiões analisadas (OG1, OG2 e OG3), apresentando assinatura espectral de óxido de grafeno.

Figura 4.4 – Espectros Raman do óxido de grafeno sintetizado.

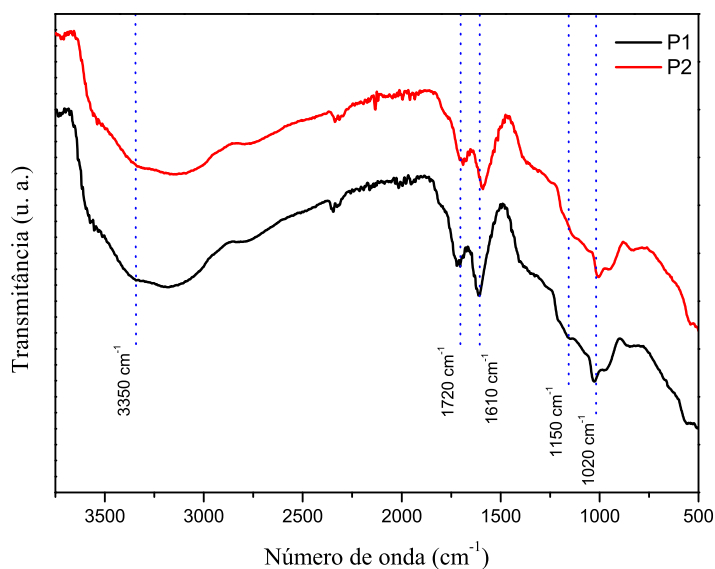


Fonte: Do autor (2020).

Espectroscopia vibracional FTIR

A Figura 4.5 corresponde aos espectros de FTIR-ATR de duas porções distintas do OG, onde são destacadas cinco regiões, próximas a 3350, 1720, 1610, 1150 e 1020 cm^{-1} .

Figura 4.5 – Espectros de FTIR-ATR do óxido de grafeno sintetizado.



Fonte: Do autor (2020).

A banda larga próxima a 3350 cm^{-1} corresponde ao estiramento vibracional de grupos hidroxilas (O-H) (LONG et al., 2019). Os picos localizados em 1720 e 1610 cm^{-1} estão relacionados ao estiramento vibracional de grupos carbonila (C=O) e do anel aromático (C=C), respectivamente (ZHANG; HINES; AKINS, 2014). Já os picos em 1150 e 1020 representam vibrações C-O de grupos epóxi e alcoxi (MANNAN et al., 2018).

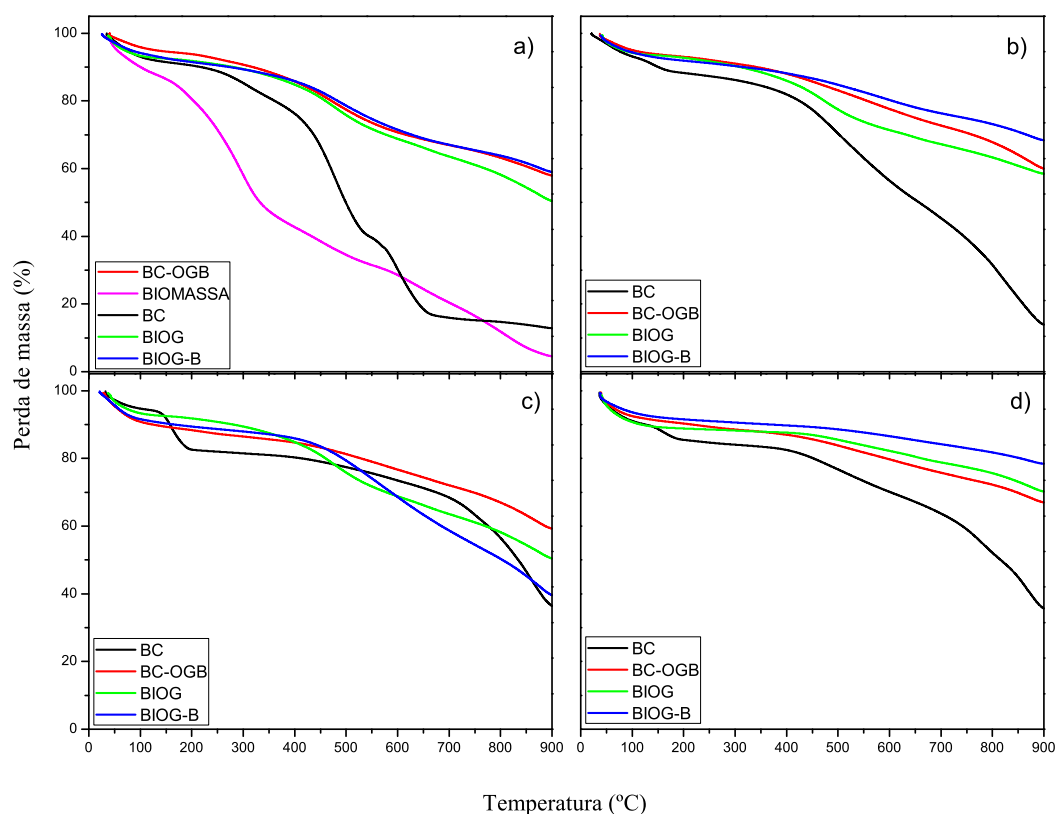
O espectro FTIR-ATR do OG apresenta regiões características de óxido de grafeno como as descritas nos trabalhos de Marcano et al. (2010), Zhang, Hines e Akins (2014) e Mannan et al. (2018), apesar de não ter sido realizado o isolamento de camada única do material, sendo as medidas realizadas em sua forma de *bulk*. Segundo Zhang, Hines e Akins (2014), quando se aproxima do domínio de poucas camadas, a banda correspondente às vibrações dos grupos epóxi tende a ficar mais intensa. Esse regime de poucas camadas descreveria as características apresentadas na Figura 2.8.

4.2 Caracterização dos biocarvões

Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica da biomassa e dos biocarvões produzidos foram investigadas por análise termogravimétrica (TGA), conforme indicam os termogramas da Figura 4.6. De acordo com os termogramas da Figura 4.6-a, é possível observar que a biomassa apresenta menor estabilidade térmica se comparada aos biocarvões, perdendo cerca de 55,98% de massa a 400 °C, diferentemente dos biocarvões, que perderam entre 11 e 24% de massa. Este resultado já era esperado devido a presença de grandes quantidades de moléculas de água, celulose, hemicelulose e lignina na biomassa em comparação aos biocarvões (PROTÁSIO et al., 2012). Todos os biocarvões apresentam perda de massa abaixo de 200 °C, geralmente atribuída a perda de moléculas de água presente na superfície do material.

Figura 4.6 – Perda de massa em função da temperatura da biomassa e dos respectivos biocarvões, antes e depois do tratamento com OG e H_3BO_3 .



Legenda: Termograma da biomassa e dos biocarvões produzidos a: a) 400, b) 500, c) 750 e d) 900 °C.
Fonte: Do autor (2020).

Nota-se uma perda de massa acentuada para os BC entre 180 e 550 °C, podendo ser relacionadas a degradação de parcelas de hemicelulose, celulose e lignina presentes nos BC-400

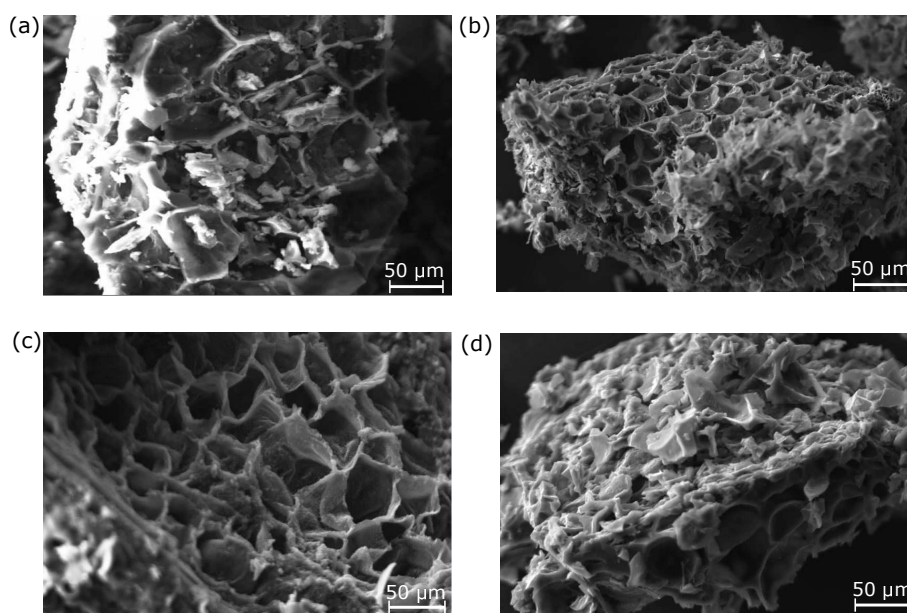
e 500 e de carbonatos (MELO et al., 2013) ou cinzas nos BC- 750 e 900 (VEIGA et al., 2017). Para os BC-OGB e BIOG-B observa-se uma baixa perda de massa entre 380 e 560 °C se comparado aos BC, sendo relacionada a degradação de funções oxigenadas e grupos funcionais no material, provenientes da impregnação de OG ou ligações contendo boro na estrutura dos materiais, bem como da remoção de compostos inorgânicos solúveis em água durante o processo de sonicação (SAHU; BINDUMADHAVAN; DOONG, 2017; ZHANG et al., 2018). Para temperaturas superiores a 560 °C, nota-se que os BC-OGB, BIOG e BIOG-B apresentaram menor perda de massa, sendo atribuída à decomposição de frações orgânicas ou baixas porções de grupos OH ou ainda a existência de ligações contendo OG e B (XIE et al., 2015).

De modo geral, observa-se que o tratamento com OG e H_3BO_3 resultou no aumento de carbono fixo dos biocarvões, promovendo maior estabilidade térmica (baixa perda de massa) se comparadas aos BC puros, especialmente os produzidos a 400 °C, podendo ser atribuída à interações que ocorreram entre OG e BC, assim como possíveis interações entre o OG e H_3BO_3 .

Microscopia Eletrônica de Varredura

As mudanças na morfologia dos biocarvões (BC) foram observadas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 4.7 apresenta as micrografias dos BC produzidos nas temperaturas de pirólise de 400, 500, 750 e 900 °C. Pode-se observar que os BC produzidos a 400 e 500 °C apresentam a estrutura dos poros menos degradada, não apresentando tendência para o aumento do tamanho e regularidade deles. A micrografia 4.7-c, correspondente ao BC-750, apresenta um perfil de irregularidades na estrutura dos poros. Segundo Shi, Xie e Qui (2015), a tendência apresentada pelos BC é característica da remoção de voláteis da estrutura original da biomassa conforme a temperatura de pirólise. Já o BC produzido a 900 °C apresenta estrutura mais degradada, com maiores irregularidades do que o BC produzido a 750 °C. Conforme Veiga et al. (2017), BC produzidos a temperaturas mais elevadas apresentam estruturas mais degradadas devido ao fato de ocorrerem maiores volatilizações e, conseqüentemente, maior degradação da parede celular da biomassa.

Figura 4.7 – Micrografia dos BC produzidos em diferentes temperaturas de pirólise.



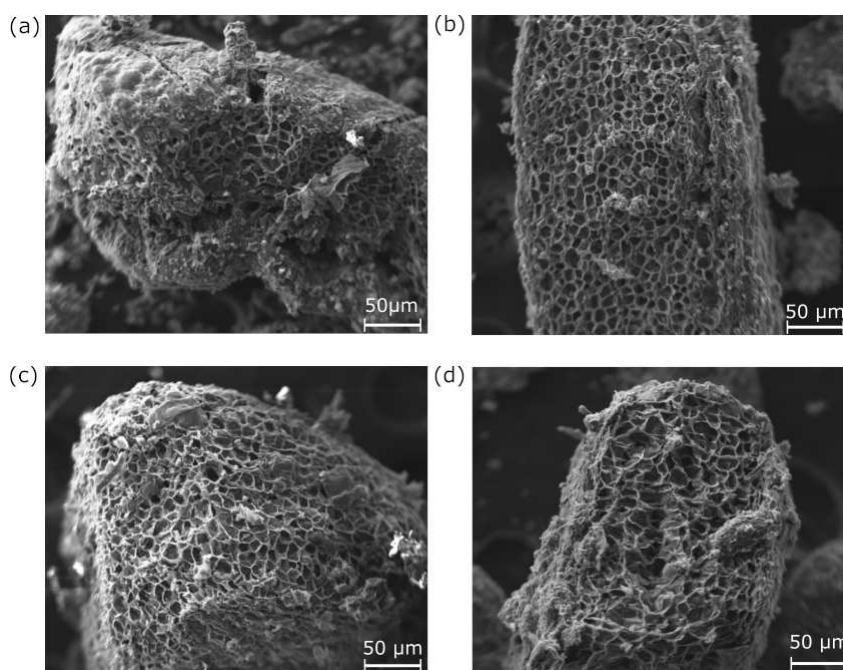
Legenda: Biocarvões produzidos: a)-400, b)-500, c)-750 e d)-900.

Fonte: Do autor (2020).

Na Figura 4.8 é mostrada a morfologia da superfície dos biocarvões derivados do tratamento da biomassa contendo OG (BIOG). É possível observar que o padrão morfológico dos BIOG é semelhante ao apresentado pelos BC puros. Todavia, os BIOG-750 e 900 apresentam perfil morfológico menos degradado, com diferenças significativas em relação aos

BC-750 e 900, com a presença de partículas de OG retidos na superfície dos BIOG, mais visíveis em BIOG- 400 e 750 (ver Figura 1, apêndice B). A presença de elementos como cálcio, magnésio, potássio, ferro e oxigênio foram identificados na superfície, tanto dos BC quanto dos BIOG, por EDS e são apresentadas nas Figuras 2 a 9, no apêndice B. No entanto, a presença de boro na superfície dos materiais BC-OGB e BIOG-B não foram detectadas devido a limitações do equipamento utilizado.

Figura 4.8 – Micrografia dos BIOG produzidos em diferentes temperaturas de pirólise.



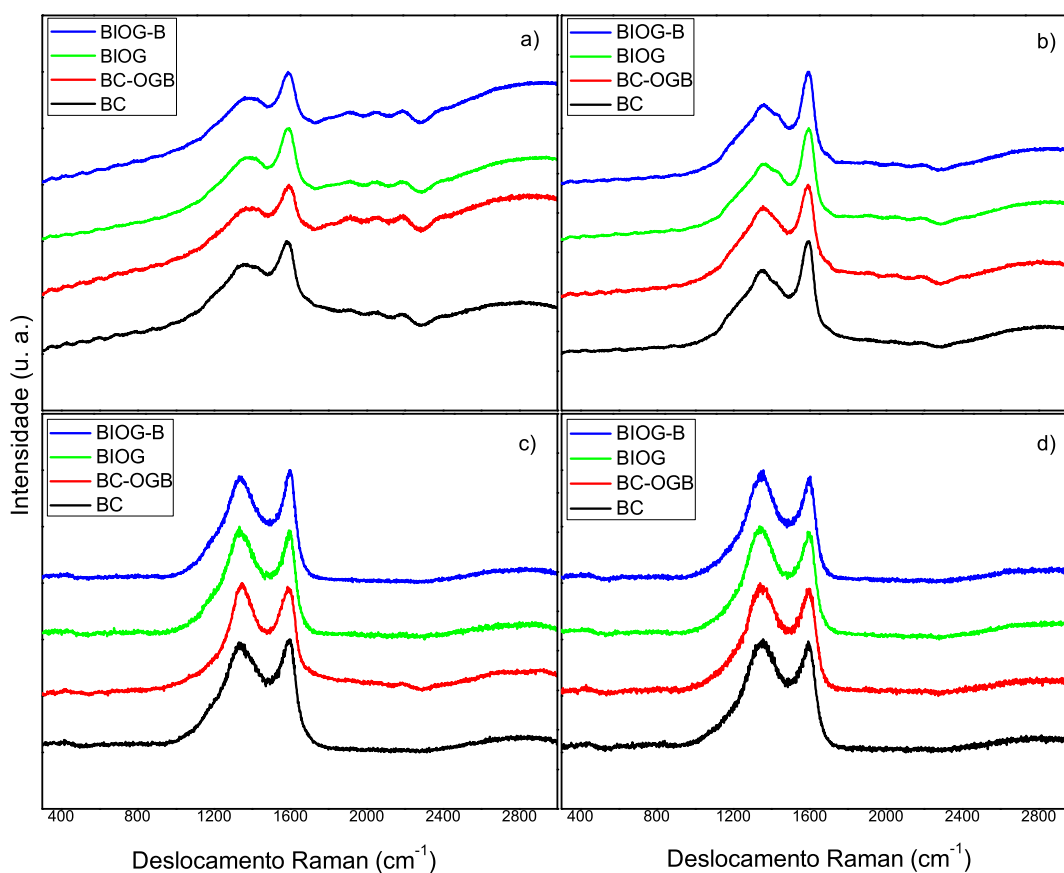
Legenda: BIOG produzidos: a)-400, b)-500, c)-750 e d)-900.

Fonte: Do autor (2020).

Espectroscopia Raman

A Figura 4.9 mostra os espectros Raman dos BC produzidos antes e depois do tratamento com OG e ácido bórico, em que foram realizadas cinco repetições (cinco pontos distintos) para cada amostra. Logo, verifica-se que os espectros dos BC apresentam padrão semelhante, com bandas relativamente largas, próximas a 1350 cm^{-1} , correspondentes à banda D, para cada temperatura de pirólise. Conforme mencionado anteriormente, a banda D refere-se à vibração de estruturas aromáticas de C, as mesmas observadas apenas em estruturas desordenadas, ou seja, presença de ligações amorfizadas em sua estrutura. A outra banda observada próxima a 1595 cm^{-1} corresponde à banda G, que está relacionada ao alongamento simétrico da ligação C-C do anel aromático (RIBEIRO-SOARES et al., 2013).

Figura 4.9 – Espectros Raman dos biocarvões.



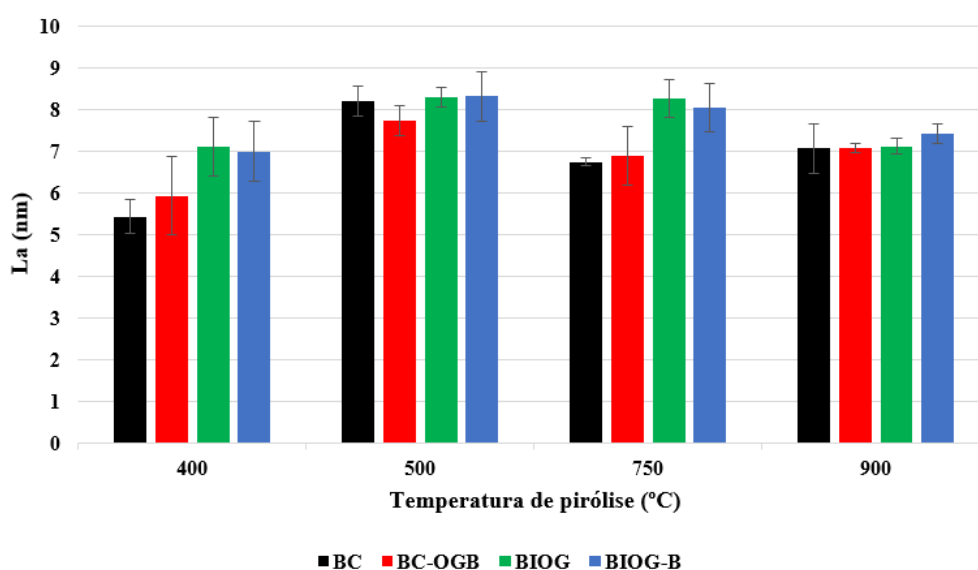
Legenda: Espectros Raman dos biocarvões produzidos nas faixas de temperatura: a) 400, b) 500, c) 750 e d) 900 °C e seus respectivos tratamentos com OG e H_3BO_3 .

Fonte: Do autor (2020).

O gráfico da Figura 4.10 representa os tamanhos médios de cristalito (L_a) dos biocarvões, obtidos por meio da equação 2.8 proposta por Ribeiro-Soares et al. (2013). Os

tamanhos de cristalito e os respectivos desvios padrões dos materiais podem ser verificados na Tabela 1. Pode-se verificar que o tratamento dos BC com OGB (OG + H_3BO_3) provocou um pequeno aumento no L_a dos biocarvões BC-OGB400 (5,9 nm) e BC-OGB750 (6,8 nm) em relação aos biocarvões BC-400 (5,4 nm) e BC-750 (6,7 nm). Já o tratamento do BC-500 com OGB resultou numa pequena redução no L_a de 8,2 nm para 7,7 nm, diferentemente do resultado apresentado pelo BC-OGB900 que permaneceu aproximadamente inalterada em relação ao seu biocarvão puro, variando de 7,05 nm (BC-900) para 7,07 nm (BC-OGB900).

Figura 4.10 – Tamanho médio de cristalito dos biocarvões.



Fonte: Do autor (2020).

Verifica-se que o tratamento da biomassa diretamente com OG para produção de biocarvões (BIOG) causou aumento mais expressivo no L_a dos biocarvões produzidos a 400 (7,11 nm) e 750 °C (8,2 nm), tanto em relação aos biocarvões puros (BC-400 e BC-750) quanto ao tratamento com $OG+H_3BO_3$ (BC-OGB400 e BC-OGB750). Vale ressaltar que BC-OGB400 e BC-OGB750 foram os materiais que apresentaram partículas de OG em sua superfície conforme as imagens de microscopia, indicando que o OG gerou modificações em suas estruturas. Já os biocarvões BIOG-500 (8.2 nm) e BIOG-900 (7.1 nm) não apresentaram mudanças significativas para o tratamento com OG. Essa mudança pode ter acontecido devido a prevalência de domínios sp^2 do OG na estrutura do BIOG (ZHANG et al., 2018). Em seu trabalho de funcionalização de biocarvões com grafeno para adsorção de íons de chumbo, Zhang et al. (2018) verificaram redução na razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) do material. A razão I_D/I_G pode ser relacionada ao tamanho de cristalito por meio da relação $I_D/I_G \propto L_a^{-1}$ (TUINSTRA; KOENIG, 1970). Assim, a funcionalização com OG acarretou na

resiliência de domínios sp^2 na estrutura dos BC e, conseqüentemente, aumento no L_a dos BIOG (ZHANG et al., 2018).

O tratamento do BIOG com ácido bórico (BIOG-B) gerou um comportamento de redução no L_a de pouca significância para o BIOG-B400 (6,9 nm) e BIOG-B750 (8,4 nm) e praticamente inalterada para o BIOG-B500 (8,3 nm), diferentemente do BIOG-B900, que causou um pequeno aumento em relação aos seus tratamentos com OG (BIOG), com 7,4 nm. A redução nos L_a dos biocarvões após o tratamento com boro pode estar relacionada ao fato de que as possíveis ligações B-O presentes mascaram as vibrações das ligações C-C do material (SAHU; BINDUMADHAVAN; DOONG, 2017).

Xie et al. (2015) e Sahu, Bindumadhavan e Doong (2017) realizaram dopagem de boro em folhas de óxido de grafeno e observaram um aumento na razão I_D/I_G do material, o que pode estar relacionado com a inserção de átomos de boro na estrutura do OG. Como mencionado anteriormente, um aumento na razão I_D/I_G sugere uma redução no tamanho de cristalito (TUINSTRAN; KOENIG, 1970). Nessa ótica, a redução do L_a gerada nos BIOG após o tratamento com H_3BO_3 pode estar vinculada à presença de átomos de boro ou ligações B-O e BO_3 na estrutura do material (XIE et al., 2015; SAHU; BINDUMADHAVAN; DOONG, 2017)

Nessa perspectiva, percebe-se que o tratamento com OG e H_3BO_3 causou mudanças para todas as classes de modificações, sendo mais significativas para os biocarvões relacionados às temperaturas de 400 e 750 °C. Os materiais correspondentes à faixa de temperatura de 500 (BC, BIOG e BIOG-B) e 750 °C (BIOG e BIOG-B) apresentaram maior L_a , ou seja, correspondência de uma estrutura mais ordenada, diferentemente dos materiais produzidos a 400 e 900 °C, que sugere um aumento de C amorfo em sua estrutura (RIBEIRO-SOARES et al., 2013). Este fato é diferente do esperado para a faixa de temperatura de 900 °C, em que as temperaturas mais elevadas tendem a induzir aumento nos níveis de grafitização (ZHANG et al., 2015). Uma hipótese seria pelo fato de que a biomassa apresentou alto grau de volatilização durante a pirólise, que pode ter gerado maior desordem estrutural. Outra hipótese para a redução do L_a está relacionada ao fato de que as ligações C-O, assim como possíveis ligações B-O, não permitiram a formação de uma estrutura mais gráfrica (ZHANG et al., 2015).

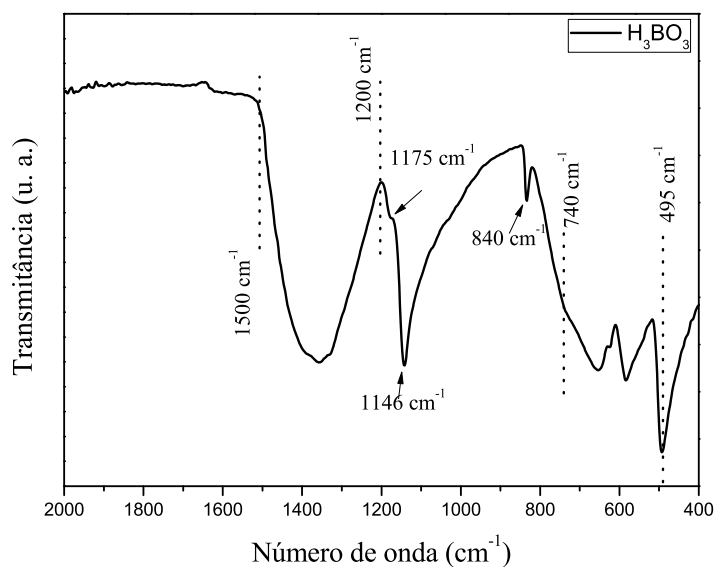
Segundo Ribeiro-Soares et al. (2013), o núcleo gráfrica mais organizado nos BC assume um papel importante, pois ele confere recalcitrância ao material e aumenta sua resiliência no solo. Alguns elementos como o cálcio (Ca) e P podem ser difundidos na estrutura desses materiais, ocorrendo disponibilidade de nutrientes por períodos mais prolongados e

resistindo a fatores externos como a lixiviação, por exemplo (RIBEIRO-SOARES et al., 2013). Outro fato importante refere-se às ligações quebradas na estrutura dos BC, causadas pela oxidação dos anéis aromáticos, que apresentam tendência de aumentar a CTC do solo (RIBEIRO-SOARES et al., 2013; CARNEIRO et al., 2018).

Espectroscopia vibracional FTIR

As frequências de vibração características das ligações B-O, B-O-H e O-B-O do precursor ácido bórico foram analisadas por meio da espectroscopia vibracional FTIR. A Figura 4.11 refere-se à região de impressão digital do H_3BO_3 . A banda larga e intensa presente na região entre 1200 a 1500 cm^{-1} corresponde a vibrações de alongamento assimétrico das ligações B-O, vibração da ligação B-O trigonal e estiramento vibracional da espécie BO_3 do ácido bórico (PEAK; III; SPARKS, 2003). O surgimento de uma banda suave em 1175 cm^{-1} e de um pico em 1146 cm^{-1} sugerem a vibração de dobramento da ligação B-O-H no plano e fora do plano em 840 , que são vibrações bem descritas na literatura (PEAK; III; SPARKS, 2003; MANNAN et al., 2018). Já a região compreendida entre 495 e 740 cm^{-1} é atribuída a vibração da ligação O-B-O (FARMER, 1974).

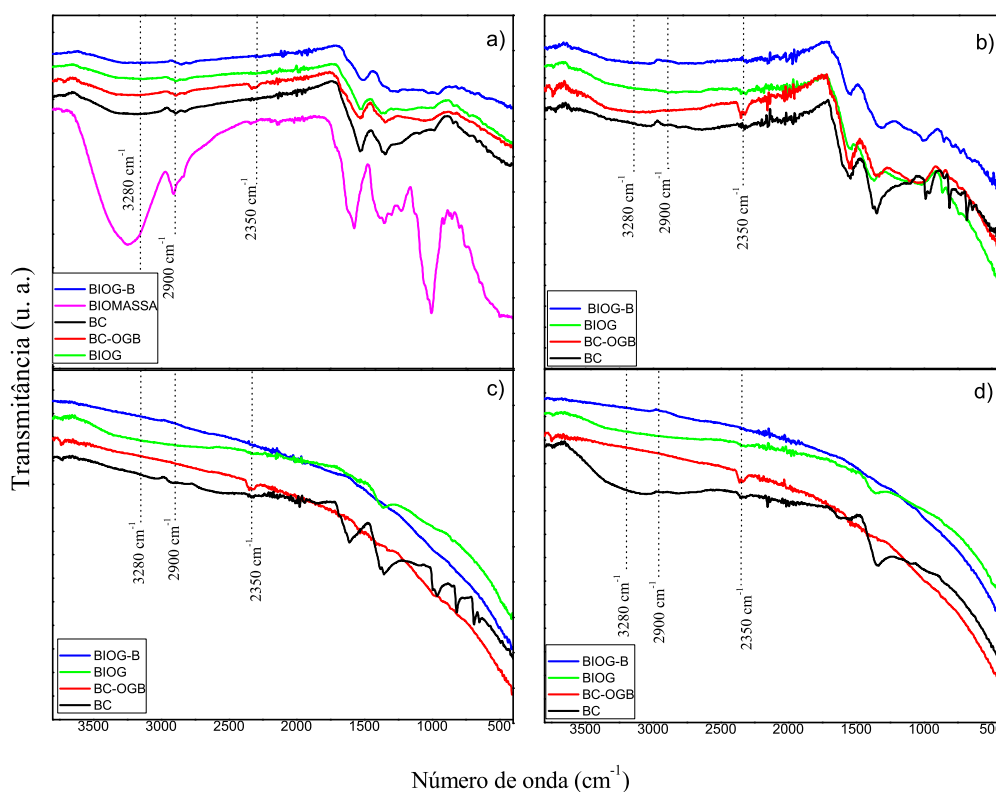
Figura 4.11 – Espectro FTIR do precursor H_3BO_3 .



Fonte: Do autor (2020).

Para a sondagem da presença de grupos funcionais nos biocarvões produzidos, foi realizada a espectroscopia vibracional FTIR, como ilustra a Figura 4.12. Os espectros de FTIR dos biocarvões apresentam uma banda localizada na região de 3100 a 3500 cm^{-1} correspondente à vibração de estiramento de grupos hidroxilas (-OH) ligada a grupos carboxílicos e de moléculas de água (VEIGA et al., 2017). A localização dessa banda também pode corresponder ao alongamento N-H em compostos amins, que apresenta um padrão de enfraquecimento após a pirólise (CARNEIRO et al., 2018).

Figura 4.12 – Espectros de FTIR dos biocarvões produzidos.



Legenda: Espectros de FTIR-ATR dos biocarvões produzidos a: a) 400 °C, b) 500 °C, c) 750 °C e d) 900 °C, bem como os respectivos tratamentos com OG e ácido bórico.

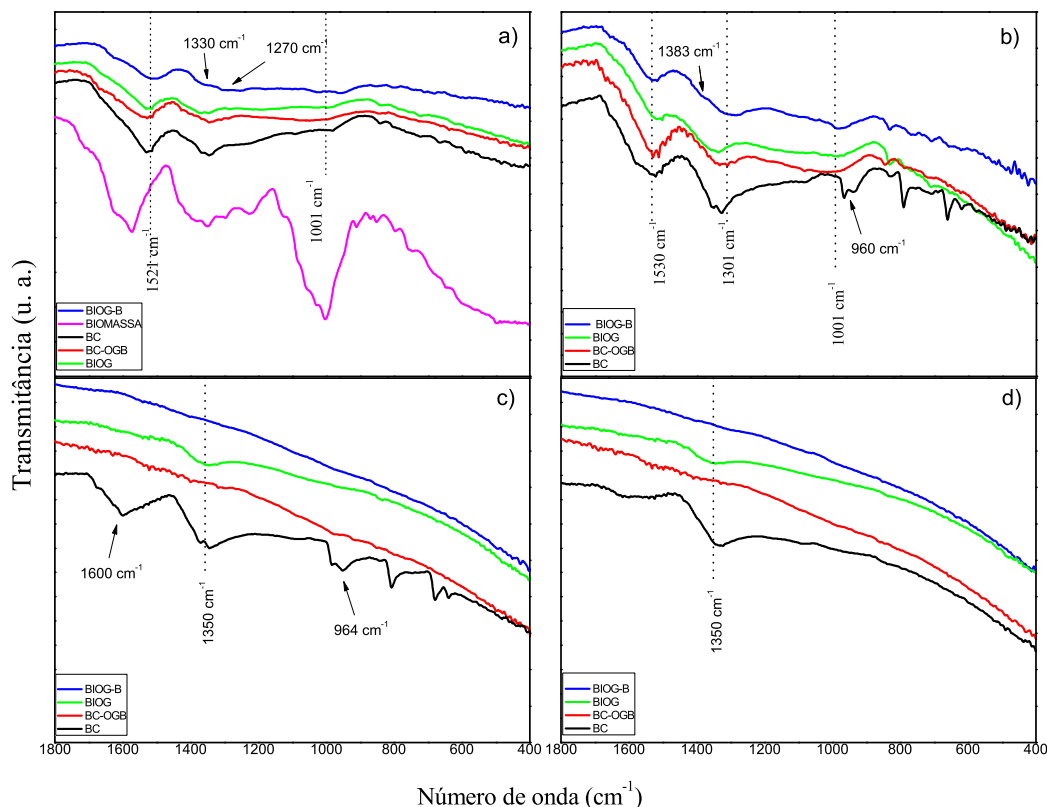
Fonte: Do autor (2020).

O pico situado em 2900 cm^{-1} , mais nítido no espectro da biomassa (Figura 4.12-a), corresponde ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico dos grupos CH_2 que apresenta tendência de desaparecimento conforme o aumento da temperatura durante a pirólise (Figuras 4.12-b,c e d), assim como a redução dos grupos hidroxilas, como relatado nos trabalhos de Veiga et al. (2017) e Carneiro et al. (2018). O surgimento de uma banda larga no espectro do BIOG-750, BC-900 e BIOG-900 que engloba os pontos 3280 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} indicam uma possível adsorção de moléculas de água pelo material durante o processo de armazenamento, que podem ser responsáveis pela perda de massa destes materiais a temperaturas mais baixas como indicado nos termogramas.

A região correspondente a 2350 cm^{-1} pode ser relacionada a vibrações de alongamento CO_2 (LIANG et al., 2018). Segundo Liang et al. (2018), essa vibração é proveniente da liberação de dióxido de carbono durante o aquecimento da biomassa. As regiões mencionadas anteriormente correspondem à vibrações características de BC, que já são bem descritos pela literatura. Para uma visão clara sobre a existência de ligações com boro nos BC, é necessário

uma análise mais detalhada sobre a região de impressão digital do material, como mostra a Figura 4.13.

Figura 4.13 – Região de impressão digital dos espectros de FTIR dos biocarvões.



Legenda: Região de impressão digital dos biocarvões: a) 400 °C, b) 500 °C, c) 750 °C e d) 900 °C. Fonte: Do autor (2020).

O pico localizado próximo a 1600 cm^{-1} em BC-750 pode ser atribuída a vibrações do tipo C=N e C=C (CARNEIRO et al., 2018). Já os picos localizados na região de 1530 cm^{-1} ($1520\text{-}1542\text{ cm}^{-1}$) podem ser atribuídos a vibrações –COO e vibrações de alongamento C=O de grupos carbonila (LIANG et al., 2018; CARNEIRO et al., 2018), presente nos espectros dos BC produzidos a 400 e 500 °C (Figura 4.13-a e b).

Nas Figuras 4.13-a e b é possível observar diferenças sutis entre os BC, como o deslocamento das bandas em ≈ 1521 dos BC produzidos a 400 °C, para 1530 cm^{-1} devido a vibração de alongamento da ligação C=O de carboxilatos. É importante destacarmos a região entre 1200 e 1500 cm^{-1} , que corresponde às vibrações de alongamento assimétrico e estiramento das ligações B-O e BO_3 . Observa-se no espectro do BIOG-B da Figura 4.13-a o surgimento de uma banda de baixa intensidade em 1330 e 1270 cm^{-1} que pode indicar a

existência de ligações B-O trigonal, atribuído ao ácido bórico (H_3BO_3) fisicamente adsorvido, conforme descrito por Peak, III e Sparks (2003) ¹.

No espectro BIOG-B da Figura 4.13-b é indicado o surgimento de uma banda de baixa intensidade em 1383 cm^{-1} , que pode ser associada ao estiramento assimétrico da espécie BO_3 trigonal (PEAK; III; SPARKS, 2003). O surgimento da banda em 1383 cm^{-1} pode ter induzido o deslocamento das bandas em 1301 cm^{-1} devido à presença de ligações contendo boro nos espectros BC-OGB e BIOG-B. Segundo Peak, III e Sparks (2003) e Mannan et al. (2018), a presença de boro numa estrutura carbonácea pode causar deslocamentos de bandas características, como o deslocamento de bandas relacionadas às vibrações de CO_2 , comumente localizadas em $\approx 1350\text{ cm}^{-1}$. Em relação a presença de boro, podemos ainda observar um alargamento considerável e aumento de intensidade na banda localizada em 1001 cm^{-1} , correspondente ao BC-OGB (Figura 4.13-a e b).

Para biocarvões puros, a banda localizada em 1000 cm^{-1} está relacionada a vibrações de estiramento de ligações C-O da celulose, hemicelulose e lignina ou C-O-C da celulose e hemicelulose, que tendem a desaparecer à medida que a temperatura aumenta (VEIGA et al., 2017). No entanto, o alargamento dessa banda pode ter ocorrido devido ao movimento de flexão de ligações B-O-H no plano (PEAK; III; SPARKS, 2003). Conforme Peak, III e Sparks (2003), esse tipo de ligação pode sobrepor ligações B-O e C-O, dificultando uma análise mais detalhada da região. Os picos indicados em 960 cm^{-1} (Figura 4.13-b) e em 964 cm^{-1} (Figura 4.13-c) podem ser associados a vibrações de ligações simples como C-O, C-N e C-C (MANNAN et al., 2018). Não são observadas bandas/picos de significância em relação a presença de ligações contendo boro para os biocarvões produzidos a 750 e 900 °C. Este fato pode ser associado à baixa quantidade ou ausência de grupos funcionais nestes materiais, que podem refletir na estabilização do L_a , especialmente para os biocarvões produzidos a 900 °C.

De modo geral, os espectros de FTIR dos BC indicaram diferenças em relação aos seus tratamentos com óxido de grafeno e ácido bórico, dando indícios da presença de ligações contendo boro nos BC-OGB e BIOG-B relacionados a 400 e 500 °C. Algumas regiões indicadas nos espectros evidenciam elevada quantidade de grupos funcionais nos biocarvões produzidos a 400 e 500 °C, que podem ser relacionados com a perda de massa destes materiais em temperaturas inferiores à 500 °C, como indicaram os termogramas.

¹ O trabalho desenvolvido por Peak, III e Sparks (2003) consiste na caracterização da adsorção de ácido bórico em óxido férrico hidratado por meio da FTIR, destacando as regiões de vibrações de complexos de boro na superfície adsorvedora.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A busca por melhorias na estabilidade térmica, transporte e entrega controlada de macro e micronutrientes têm despertado cada vez mais o interesse pelo uso dos NMC na agricultura. A formulação de fertilizantes de liberação lenta, relacionados ao transporte e entrega controlada de nutrientes é encarada como um dos maiores desafios no setor agrícola devido à sua dificuldade de agregação. Este fato é decorrente da fraca dinâmica de ligação de alguns nutrientes quando aplicados, em especial o boro, cuja indisponibilidade gera grandes perdas no desenvolvimento das culturas. Esta pesquisa indica uma nova abordagem para a produção de BC de resíduo da produção cafeeira, baseando no tratamento com o nanomaterial OG e ácido bórico.

O OG produzido indicou padrões morfológicos e espectroscópicos característicos, assim como descrito na literatura. Este trabalho evidenciou que a produção de BC baseada no uso de OG como agente ligante para incorporação de boro, promoveu aumento na estabilidade térmica e, conseqüentemente, menor perda de massa dos materiais. Os resultados de TGA mostraram que os materiais produzidos a temperaturas mais elevadas (900 °C) apresentaram maior estabilidade térmica e menor perda de massa. Destes, o BIOG-B foi o que apresentou maior estabilidade térmica, se comparado aos BC-OGB e BIOG, sugerindo que ocorreram interações entre o OG e o BC, assim como interações entre OG e H_3BO_3 .

As características espectroscópicas do material indicaram mudanças na estrutura após o tratamento com OG e H_3BO_3 , se comparados aos biocarvões puros. As mudanças nos L_a dos BC foram mais significativas nos BIOG e BIOG-B (400 e 750). Os materiais produzidos na faixa de temperatura de 500 (BC, BIOG e BIOG-B) e 750 °C (BIOG e BIOG-B) apresentaram maior tamanho de L_a . De todos os biocarvões produzidos, o BIOG-B500 foi o material que indicou maior L_a (8,31 nm). O resultado de L_a para os biocarvões produzidos a 500 °C foi diferente do esperado, visto que os materiais produzidos a 900 °C deveriam apresentar maior L_a , ao contrário dos materiais produzidos a 500 °C, que deveriam apresentar tamanhos intermediários. Os variados tamanhos de L_a dão indícios da presença de boro na estrutura dos materiais produzidos. Estas ligações podem ser responsáveis pelo surgimento de bandas de infravermelho nos BC-OGB e BIOG-B (400 e 500 °C), assim como o alargamento e deslocamento de bandas nos respectivos biocarvões, como foram descritas nos espectros de FTIR.

As variações no L_a podem ter ocorrido em consequência da estabilização de carbono causadas por modificações do OG durante o processo de pirólise, ou ainda devido a presença

de possíveis ligações contendo boro na estrutura dos biocarvões, por meio de sua interação com o OG, assim como os resultados apresentados pelo TGA. De fato, os resultados indicam que o OG propiciou aumento no teor de carbono fixo dos biocarvões, resultando em diferentes padrões termogravimétricos, morfológicos e espectroscópicos. Entretanto, faz-se necessário o uso de outras técnicas de caracterização estrutural como a difração de raios X (DRX) e a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), para indicar a efetiva presença de boro nos biocarvões e como são as características de sua ligação na estrutura, bem como a sondagem de novas possibilidades de uso do material produzido, que pode se destacar como grande potencial agrícola.

Para a obtenção de resultados mais claros e concordantes, ressalta-se a necessidade de reprodução de uma nova configuração experimental da estratégia apresentada. A variação de parâmetros como as quantidades de H_3BO_3 e de OG podem ser testadas para fins de aperfeiçoamento de superfície e presença de boro, bem como a comparação entre resultados obtidos utilizando soluções com diferentes valores de pH.

REFERÊNCIAS

- ACHARI, G. A.; KOWSHIK, M. Recent developments on nanotechnology in agriculture: Plant mineral nutrition, health, and interactions with soil microflora. **Journal of agricultural and food chemistry**, ACS Publications, v. 66, n. 33, p. 8647–8661, 2018.
- ALVES, D. C. B. Estudo e aplicações de nanomateriais multifuncionais: Propriedades de transporte de nanotubos de titanato e novos materiais baseados em óxido de grafeno. **Universidade Federal de Minas Gerais, Tese de Doutorado**, 2013.
- ANDELKOVIC, I. B. et al. Graphene oxide-fe (iii) composite containing phosphate—a novel slow release fertilizer for improved agriculture management. **Journal of cleaner production**, Elsevier, v. 185, p. 97–104, 2018.
- ASHJARAN, M. et al. **Stimuli-responsive polyvinylpyrrolidone-NIPPAM-lysine graphene oxide nano-hybrid as an anticancer drug delivery on MCF7 cell line**. [S.l.]: Taylor & Francis, 2019. 443–454 p.
- BARBOSA, D. F. **Influência do óxido de grafeno em argamassas de cal hidráulica natural**. Tese (Doutorado), 2015.
- BIRKETT, P. . fullerene chemistry. **Annual Reports Section "A" (Inorganic Chemistry)**, Royal Society of Chemistry, v. 94, p. 55–84, 1998.
- BOEHM, H.; SETTON, R.; STUMPP, E. **Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds**. [S.l.]: Pergamon, 1986.
- BOURKE, J. et al. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. a model of the chemical structure of carbonized charcoal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 46, n. 18, p. 5954–5967, 2007.
- CAMPBELL, E. et al. **Graphene Oxide as a Multifunctional Platform for Intracellular Delivery, Imaging, and Cancer Sensing**. [S.l.]: Nature Publishing Group, 2019. 416 p.
- CANÇADO, L.; JORIO, A.; PIMENTA, M. Measuring the absolute raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. **Physical Review B**, APS, v. 76, n. 6, p. 064304, 2007.
- CARNEIRO, J. S. d. S. et al. Carbon stability of engineered biochar-based phosphate fertilizers. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, ACS Publications, v. 6, n. 11, p. 14203–14212, 2018.
- CASTRO, G. R. d. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com o ligante P-aminobenzóico em pré-concentração de íons metálicos**. Dissertação (Mestrado), 2003.
- CHUAH, S. et al. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 73, p. 113–124, 2014.
- CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira-Café**. [S.l.]: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2019.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [S.l.]: EdiPUCRS, 2007.

- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. Princípios e aplicações de análise térmica. **São Carlos: IQSC**, 2012.
- DIMKPA, C. O.; BINDRABAN, P. S. Nanofertilizers: new products for the industry? **Journal of agricultural and food chemistry**, ACS Publications, v. 66, n. 26, p. 6462–6473, 2017.
- DRESSELHAUS, G.; RIICHIRO, S. et al. **Physical properties of carbon nanotubes**. [S.l.]: World scientific, 1998.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. **Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications**. [S.l.]: Elsevier, 1996.
- DREYER, D. R.; JIA, H.-P.; BIELAWSKI, C. W. Graphene oxide: a convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions. **Angewandte Chemie**, Wiley Online Library, v. 122, n. 38, p. 6965–6968, 2010.
- DUARTE, L. d. C. et al. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (mev) e sistema de energia dispersiva (eds) no estudo de gemas exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2 (2003), p. 3-15.**, 2003.
- EBBESEN, T. et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 382, n. 6586, p. 54, 1996.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles. **Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles, 2nd Edition, by Robert Eisberg, Robert Resnick, pp. 864. ISBN 0-471-87373-X. Wiley-VCH, January 1985.**, p. 864, 1985.
- FAO. **The future of food and agriculture—Trends and challenges**. [S.l.]: FAO Rome, 2017.
- FARMER, V. C. **Infrared spectra of minerals**. [S.l.]: Mineralogical society, 1974.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical review B**, APS, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000.
- FERRARO, J. R. **Introductory raman spectroscopy**. [S.l.]: Elsevier, 2003.
- FILHO, J. F. L. et al. Aging of biochar-based fertilizers in soil: Effects on phosphorus pools and availability to urochloa brizantha grass. **Science of The Total Environment**, Elsevier, v. 709, p. 136028, 2020.
- GLASER, B. Prehistorically modified soils of central amazonia: a model for sustainable agriculture in the twenty-first century. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, The Royal Society London, v. 362, n. 1478, p. 187–196, 2006.
- GLASER, B. et al. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the brazilian amazon region. **Organic Geochemistry**, Elsevier, v. 31, n. 7-8, p. 669–678, 2000.
- GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. [S.l.]: Springer, 2017.
- GUASSI, M. R. **Estrutura eletrônica do Grafeno e Nanofitas: efeito de spin-órbita e strain**. Dissertação (Mestrado), 2010.

GUILHEN, S. N. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2018.

GUIMARAES, M. H. D. **Aspectos eletrônicos e estruturais do grafeno e derivados: um estudo teórico-experimental**. Dissertação (Mestrado), 2010.

GUO, T. et al. Boron-doped carbon microspheres as the catalyst for rechargeable air-air batteries. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, Taylor & Francis, n. just-accepted, p. 1–7, 2018.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **nature**, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991.

JORIO, A. et al. **Raman spectroscopy in graphene related systems**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.

JR, W. S. H.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, ACS Publications, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.

JÚNIOR, F. S. de A. Estudo da correlação no espalhamento raman stokes e anti-stokes da água. UFMG, 2016.

KABIRI, S. et al. Cogranulation of low rates of graphene and graphene oxide with macronutrient fertilizers remarkably improves their physical properties. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, ACS Publications, v. 6, n. 1, p. 1299–1309, 2017.

KABIRI, S. et al. Graphene oxide: A new carrier for slow release of plant micronutrients. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 9, n. 49, p. 43325–43335, 2017.

KAZEMPOUR, M. et al. Synthesis and characterization of peg-functionalized graphene oxide as an effective ph-sensitive drug carrier. **Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology**, Taylor & Francis, v. 47, n. 1, p. 90–94, 2019.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. In: **Biochar for environmental management**. [S.l.]: Routledge, 2015. p. 33–46.

LERF, A. et al. Structure of graphite oxide revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998.

LI, X. et al. Fluorescent labelling in living dental pulp stem cells by graphene oxide quantum dots. **Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology**, Taylor & Francis, v. 47, n. 1, p. 115–122, 2019.

LIANG, F. et al. Investigating pyrolysis characteristics of moso bamboo through tg-ftir and py-gc/ms. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 256, p. 53–60, 2018.

LIU, T. et al. Biochar-supported carbon nanotube and graphene oxide nanocomposites for pb (ii) and cd (ii) removal. **Rsc Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 29, p. 24314–24319, 2016.

LONG, W.-J. et al. Mitigating the electromagnetic radiation by coupling use of waste cathode-ray tube glass and graphene oxide on cement composites. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier, v. 168, p. 25–33, 2019.

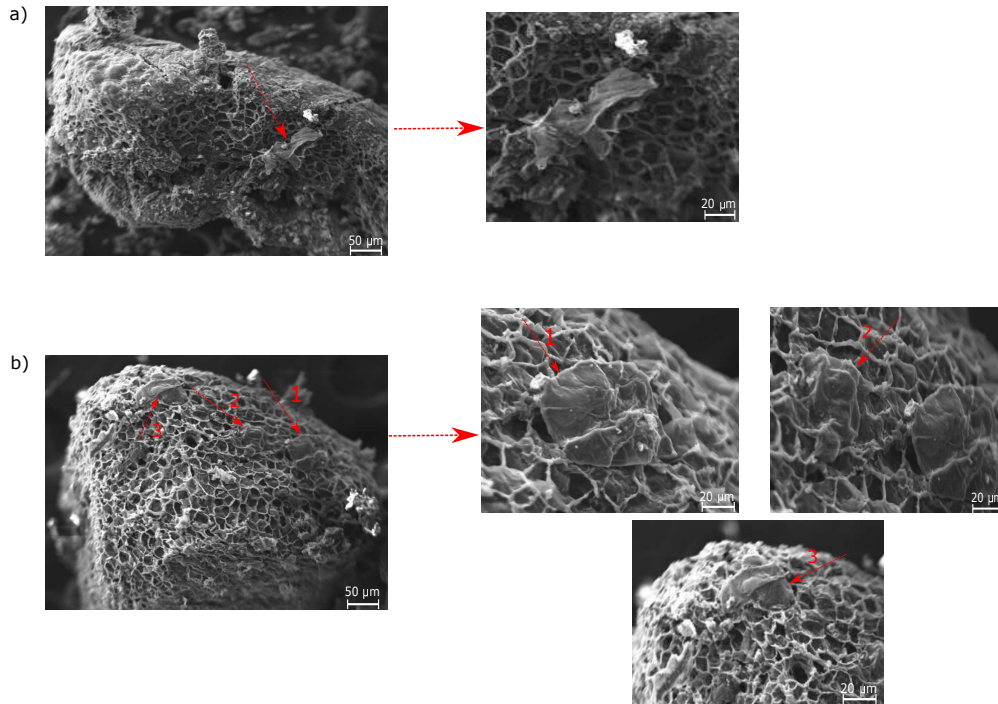
- LUCCHESE, M. M. et al. Quantifying ion-induced defects and raman relaxation length in graphene. **Carbon**, Elsevier, v. 48, n. 5, p. 1592–1597, 2010.
- MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. [S.l.: s.n.], 2005.
- MANNAN, M. et al. Boron doped graphene oxide: synthesis and application to glucose responsive reactivity. **J. Mater. Sci. Eng.**, v. 7, p. 1–6, 2018.
- MARASCHIN, T. G. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. Dissertação (Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2016.
- MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS nano**, ACS Publications, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.
- MELO, B. M. d. S. **Estrutura eletrônica de folhas de grafeno onduladas**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.
- MELO, L. C. et al. Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw–derived biochar. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 4992–5004, 2013.
- MIRANDA, A. M. de. **Caracterização do biodiesel com base na técnica de espectroscopia Raman**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- MOHAMMED, A. et al. Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 84, p. 341–347, 2015.
- MUKHERJEE, A. et al. Carbon nanomaterials in agriculture: a critical review. **Frontiers in plant science**, Frontiers, v. 7, p. 172, 2016.
- MUSSA, Y. et al. Enhanced electrochemical performance at high temperature of cobalt oxide/reduced graphene oxide nanocomposites and its application in lithium-ion batteries. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 44, 2019.
- MUSSO, S. et al. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. **Composites Science and Technology**, Elsevier, v. 69, n. 11-12, p. 1985–1990, 2009.
- NANDA, S. et al. Characterization of north american lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. **Bioenergy Research**, Springer, v. 6, n. 2, p. 663–677, 2013.
- NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of modern physics**, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.
- NEVES, E. G. et al. The timing of terra preta formation in the central amazon: archaeological data from three sites. In: **Amazonian dark earths: Explorations in space and time**. [S.l.]: Springer, 2004. p. 125–134.
- NOVAK, J. M. et al. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. **Annals of Environmental Science**, 2009.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

- PADILHA, F. d. J. et al. **Caracterização física, química e espectroscópica do biocarvão em Latossolo Amarelo distrófico da Amazônia Central**. Dissertação (Mestrado), 2017.
- PAN, Z. et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite. **Cement and Concrete Composites**, Elsevier, v. 58, p. 140–147, 2015.
- PAVIA, D. L. et al. Introdução à espectroscopia, tradução da 4^a edição norte-americana. **São Paulo: Cengage Learning**, 2010.
- PEAK, D.; III, G. W. L.; SPARKS, D. L. Atr-ftir spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Elsevier, v. 67, n. 14, p. 2551–2560, 2003.
- PROTÁSIO, T. de P. et al. Correlações canônicas entre as características químicas e energéticas de resíduos lignocelulósicos. **Cerne, Lavras, SciELO Brasil**, v. 18, n. 3, p. 433–439, 2012.
- RALIYA, R. et al. Nanofertilizer for precision and sustainable agriculture: current state and future perspectives. **Journal of agricultural and food chemistry**, ACS Publications, v. 66, n. 26, p. 6487–6503, 2017.
- RESENDE, Á. V. d. Micronutrientes na agricultura brasileira: disponibilidade, utilização e perspectivas. CETEM, 2005.
- RIBEIRO-SOARES, J. et al. The use of raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in amazonian anthrosoils. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 44, n. 2, p. 283–289, 2013.
- RONQUIM, C. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. **Embrapa Monitoramento por Satélite. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, Campinas, SP: Embrapa Monitoramento por Satélite., 2010.
- SAHU, R. S.; BINDUMADHAVAN, K.; DOONG, R.-a. Boron-doped reduced graphene oxide-based bimetallic ni/fe nanohybrids for the rapid dechlorination of trichloroethylene. **Environmental Science: Nano**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 3, p. 565–576, 2017.
- SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. [S.l.]: Unesp, 1996.
- SANTOS, J. C. F.; MARCHI, G.; MARCHI, E. C. S. Cobertura do solo no controle de plantas daninhas do café. **Embrapa Cerrados-Documentos (INFOTECA-E)**, Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2008., 2008.
- SHI, K.; XIE, Y.; QIU, Y. Natural oxidation of a temperature series of biochars: opposite effect on the sorption of aromatic cationic herbicides. **Ecotoxicology and environmental safety**, Elsevier, v. 114, p. 102–108, 2015.
- SMALLEY, R. E. Discovering the fullerenes. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 69, n. 3, p. 723, 1997.
- SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy**. [S.l.]: CRC press, 2011.
- SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Elsevier, v. 94, p. 138–145, 2012.

- SPERATTI, A. B. et al. Biochars from local agricultural waste residues contribute to soil quality and plant growth in a cerrado region (brazil) arenosol. **GCB Bioenergy**, Wiley Online Library, v. 10, n. 4, p. 272–286, 2018.
- STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **carbon**, Elsevier, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007.
- SUPLICY, E. M. Brasil se consolida na tradição de grande produtor mundial de café. **Visão Agrícola-Esalq, Piracicaba**, v. 12, n. 12, p. 124–126, 2013.
- TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970.
- VEIGA, T. R. L. A. et al. Different plant biomass characterizations for biochar production. **Cerne**, SciELO Brasil, v. 23, n. 4, p. 529–536, 2017.
- VITHANAGE, M. et al. Contrasting effects of engineered carbon nanotubes on plants: a review. **Environmental geochemistry and health**, Springer, v. 39, n. 6, p. 1421–1439, 2017.
- WALLACE, P. The band structure of graphite. **Phys. Rev**, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1947.
- WU, R.-C. et al. Effect of boron doping and preparation method of ni/ce0. 5zr0. 5o2 catalysts on the performance for steam reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, 2019.
- XIE, Y. et al. Effect of boron-doping on the graphene aerogel used as cathode for the lithium–sulfur battery. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 7, n. 45, p. 25202–25210, 2015.
- YAMADA, T. Boro: será que estamos aplicando a dose suficiente para o adequado desenvolvimento das plantas. **Informações Agronômicas**, Potafos, v. 90, p. 1–5, 2000.
- ZARBIN, A. J.; OLIVEIRA, M. M. Carbon nanostructures (nanotubes and graphene): Quo vadis? **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.
- ZAYTSEVA, O.; NEUMANN, G. Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, SpringerOpen, v. 3, n. 1, p. 17, 2016.
- ZHANG, H.; HINES, D.; AKINS, D. L. Synthesis of a nanocomposite composed of reduced graphene oxide and gold nanoparticles. **Dalton Transactions**, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 6, p. 2670–2675, 2014.
- ZHANG, J. et al. Multiscale visualization of the structural and characteristic changes of sewage sludge biochar oriented towards potential agronomic and environmental implication. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 5, p. 9406, 2015.
- ZHANG, Y. et al. Biochar-supported reduced graphene oxide composite for adsorption and coadsorption of atrazine and lead ions. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 427, p. 147–155, 2018.

APÊNDICE A – Gráficos de EDS dos BC e BIOG e tamanho de L_a dos materiais sintetizados.

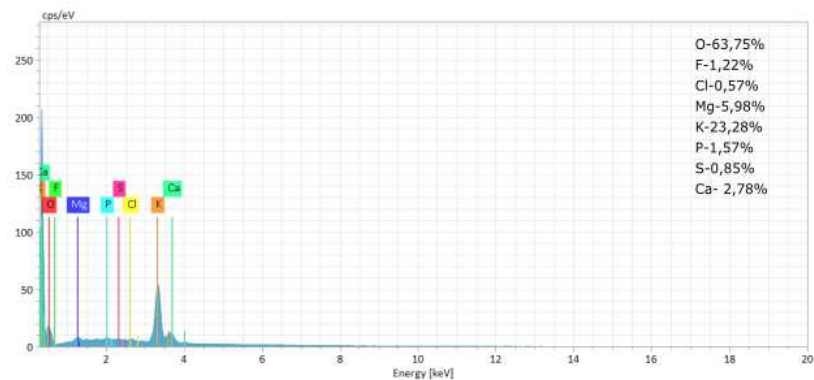
Figura 1 – Presença de partículas de OG em superfície dos BIOG.



Legenda: Micrografias dos BIOG produzidos a: a) 400 e b)750, bem como a indicação da presença de partículas de OG em sua superfície.

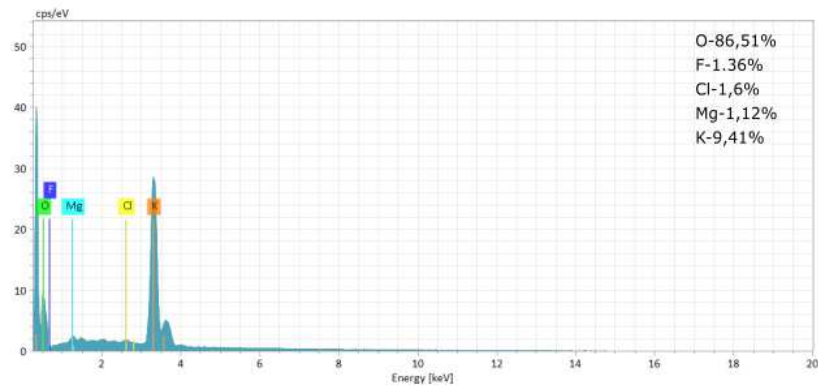
Fonte: Do autor (2020).

Figura 2 – Gráfico de energia dispersiva do BC-400.



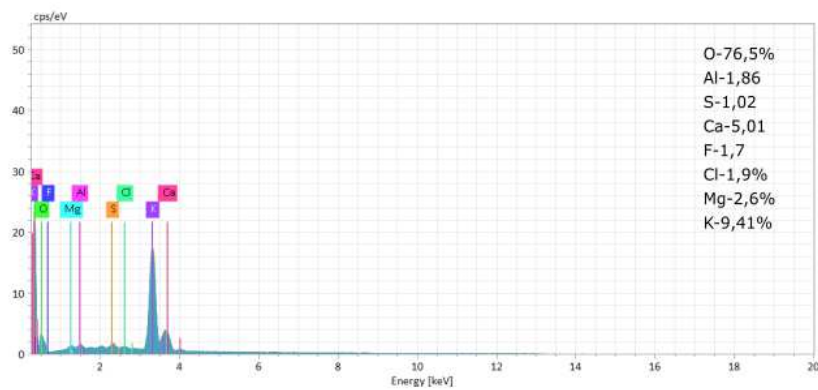
Fonte: Do autor (2020).

Figura 3 – Gráfico de energia dispersiva do BC-500.



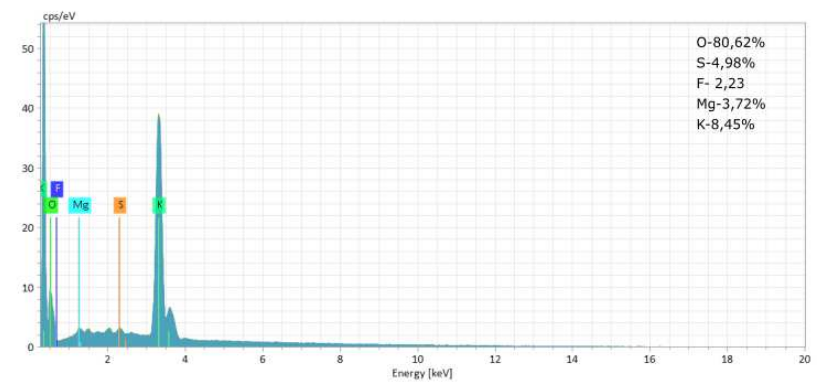
Fonte: Do autor (2020).

Figura 4 – Gráfico de energia dispersiva do BC-750.



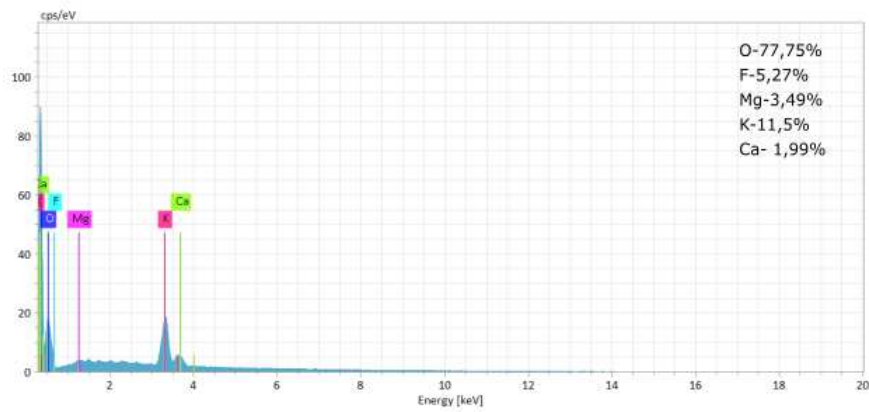
Fonte: Do autor (2020).

Figura 5 – Gráfico de energia dispersiva do BC-900.



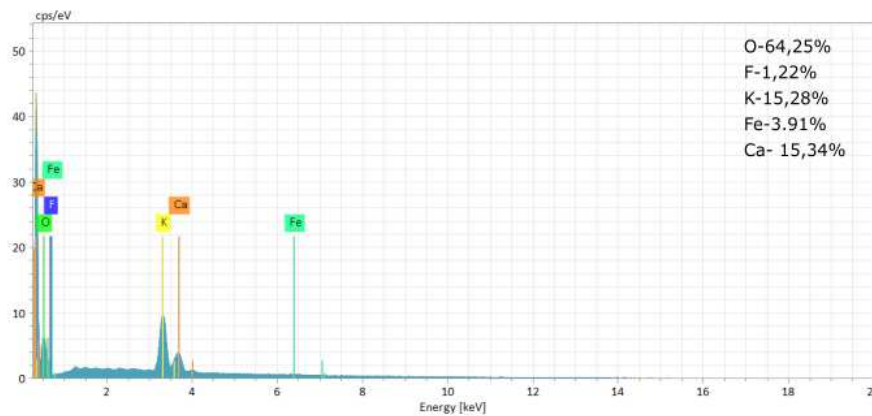
Fonte: Do autor (2020).

Figura 6 – Gráfico de energia dispersiva do BIOG-400.



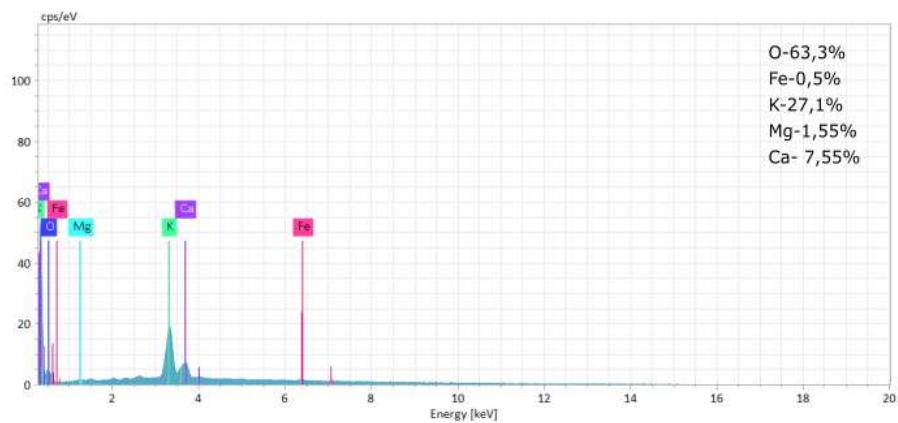
Fonte: Do autor (2020).

Figura 7 – Gráfico de energia dispersiva do BIOG-500.



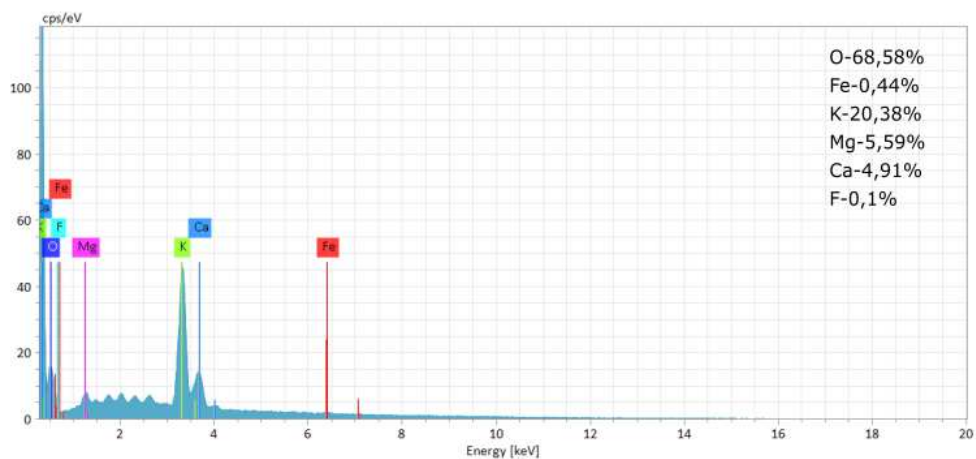
Fonte: Do autor (2020).

Figura 8 – Gráfico de energia dispersiva do BIOG-750.



Fonte: Do autor (2020).

Figura 9 – Gráfico de energia dispersiva do BIOG-900.



Fonte: Do autor (2020).

Tabela 1 – Tamanho médio de cristalito e desvio padrão.

Amostra	Tamanho médio de L_a (nm)	Desvio padrão
BC-400	5,427910632	0,408300769
BC-500	8,203738501	0,370562402
BC-750	6,745860316	0,107109548
BC-900	7,059571488	0,592365023
BC-OGB400	5,931359991	0,947609705
BC-OGB500	7,731532896	0,365275936
BC-OGB750	6,89563751	0,69651133
BC-OGB900	7,071497783	0,116703779
BIOG-400	7,113243977	0,696896229
BIOG-500	8,300909018	0,242485621
BIOG-750	8,262573055	0,440007251
BIOG-900	7,11786	0,193222564
BIOG-B400	6,988306568	0,716161751
BIOG-B500	8,31283776	0,603086077
BIOG-B750	8,048165467	0,571910808
BIOG-B900	7,426063845	0,238072903

Fonte: Do autor (2020).