



MATHEUS JULIEN FERREIRA BAZZANA

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS PARA
SUPERCAPACITORES ELETROQUÍMICOS DE ALTO
DESEMPENHO A PARTIR DE BIOMASSA FÚNGICA
ANCORADA COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS
BIOSSINTETIZADAS**

**LAVRAS – MG
2024**

MATHEUS JULIEN FERREIRA BAZZANA

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS PARA SUPERCAPACITORES
ELETROQUÍMICOS DE ALTO DESEMPENHO A PARTIR DE BIOMASSA
FÚNGICA ANCORADA COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS
BIOSSINTETIZADAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Prof^a. Dr^a. Adelir Aparecida Saczk
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Tatiana Cardoso e Bufalo
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Bazzana, Matheus Julien Ferreira.

Desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores
eletroquímicos de alto desempenho a partir de biomassa fúngica
ancorada com nanopartículas metálicas biossintetizadas / Matheus
Julien Ferreira Bazzana. - 2024.

135 p. : il.

Orientador(a): Adelir Aparecida Saczk.

Coorientador(a): Tatiana Cardoso e Bufalo.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2024.

Bibliografia.

1. Nanobiotecnologia. 2. Bionanomateriais avançados. 3.
Carbono de biomassa. I. Saczk, Adelir Aparecida. II. Cardoso e
Bufalo, Tatiana. III. Título.

MATHEUS JULIEN FERREIRA BAZZANA

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS PARA SUPERCAPACITORES
ELETROQUÍMICOS DE ALTO DESEMPENHO A PARTIR DE BIOMASSA
FÚNGICA ANCORADA COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS
BIOSSINTETIZADAS**

**DEVELOPMENT OF ELECTRODES FOR HIGH-PERFORMANCE
ELECTROCHEMICAL SUPERCAPACITORS FROM FUNGAL BIOMASS
ANCHORED WITH BIOSYNTHETIC METAL NANOPARTICLES**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 23 de fevereiro de 2024

Dr^a Adalgisa Rodrigues de Andrade USP

Dr Tiago Almeida Silva UFV

Dr^a. Tatiana Cardoso e Bufalo UFLA

Dr^a Zuy Maria Magriotis UFLA

Dr^a Sérgio Scherrer Thomasi UFLA

Prof^a. Dr^a. Adelir Aparecida Saczk
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Tatiana Cardoso e Bufalo
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2024**

*Aos meus pais, Marli e Luis pelo amor incondicional e por se
doarem, abrindo mão de seus sonhos para que os meus
pudessem se realizar.*

*Ao meu parceiro, Marcelo, por sempre me apoiar e ser meu
porto seguro em todos os momentos.*

*A todas as pessoas que influenciaram, direta ou indiretamente,
para que eu pudesse concluir mais essa etapa.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pela dádiva da vida, por tudo que tenho e sou e por mais uma etapa concluída.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), ao Departamento de Química (DQI) e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica (ICN-UFLA) pela oportunidade de realizar esse doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de Financiamento 001 - pelo auxílio financeiro disponibilizado por meio de bolsa de estudo durante a realização do doutorado.

Aos órgãos de fomento FAPEMIG, CNPq e FINEP pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para o desenvolvimento dos experimentos dos laboratórios do DQI e multiusuários da UFLA.

Ao Laboratório de Analítica e Eletroanalítica (LAE) da UFLA pelo fornecimento de equipamentos e subsídios para experimentos envolvendo análises eletroquímicas.

Ao Laboratório de Microbiologia Agrícola da UFLA pelo fornecimento de equipamentos e subsídios para experimentos envolvendo cultivo de biomassa fúngica e produção de nanomateriais avançados.

A Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ) da UFLA pelo suporte técnico para experimentos envolvendo análises térmica e de infravermelho e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da UFLA pelo suporte técnico envolvendo experimentos de microscopia eletrônica.

À minha orientadora Adelir Aparecida Saczk, por ser minha referência como profissional. Por todo o ensinamento compartilhado durante os anos de graduação e pós-graduação, são tantas coisas que seria incapaz de citá-las. Pela confiança e pelos conselhos nas tomadas de decisão. Pelos anos de convivência, cumplicidade e amizade estabelecida.

À minha coorientadora Tatiana Cardoso e Bufalo, por ter me recebido prontamente em sua equipe. Por toda a confiança em meu trabalho como pesquisador. Por ter me apresentado a esse mundo microbiológico fascinante integrado à física de materiais. Com toda certeza, você foi fundamental na minha vida acadêmica e pessoal. A sua motivação também foi a minha em todos os momentos. Obrigado por me tornar uma pessoa mais confiante no meu trabalho.

Ao grupo Inovafungi, pelo acolhimento imediato, por todo o conhecimento compartilhado e por tornar esse trabalho inovador.

Aos professores do DQI da UFLA, pelos ensinamentos transmitidos ao longo desses anos de pós-graduação.

Aos meus pais, Luís e Marli, pelo amor incondicional e serem meus exemplos de vida. Por não medirem esforços e sempre estarem presentes em todos os momentos da minha vida. Por serem meu consolo e encorajamento.

Ao meu parceiro, Marcelo, que nunca mediu esforços para estar ao meu lado. Que me apoiou e ajudou em diversos momentos durante essa longa jornada da pós-graduação.

À minha irmã, Janaina, que mesmo com jeito atrapalhado, esteve presente na minha vida, me dando apoio e confortos nos momentos difíceis.

Aos meus sobrinhos Lívia, Gustavo e Jade, pelos abraços e beijos cheios de carinho na volta para casa, após um longo período. Por me tornar uma pessoa mais humana e especial. Por serem o motivo de eu nunca desistir diante das dificuldades.

Aos amigos do LAE, Gabriela, Juliana, Vitor, Thamiris, Giovana, Pedro, Leonardo, pelas conversas, momentos de descontração e pela ajuda ao longo desses anos.

Aos amigos do grupo Inovafungi, Mylene e Thiago. Eu não tenho palavras para agradecer e explicar como vocês foram diferenciais e essenciais na minha trajetória até aqui. Muito obrigado por estarem comigo em muitas partes de todo esse processo. Gratidão!

À minha amiga e companheira de todas as horas Aline Guimarães (Foca), que foi o meu alicerce durante a pós-graduação. Por me acompanhar durante toda a jornada acadêmica e ajudar com diversas questões. Pelas conversas nos tempos vagos, pelos passeios e por estar presente nos momentos de tristeza e de alegria.

Aos meus amigos que estiveram comigo durante o doutorado, Bruna, Cris, Drielly e Larissa.

A todos que de uma alguma forma contribuíram para a conclusão de mais uma etapa em minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito Obrigado!

RESUMO

O desenvolvimento e melhoramento de dispositivos de armazenamento de energia é uma área de estudo em ascensão que busca viabilizar o máximo aproveitamento da energia gerada por fontes renováveis, intervindo nos problemas relacionados a produção intermitente de energia. Entre esses dispositivos estão os supercapacitores eletroquímicos, que se destacam devido à alta densidade de potência e longa vida útil, sendo ideais para aplicações em dispositivos eletrônicos, veículos elétricos, entre outros. Estudos recentes abordam a utilização de materiais de carbono derivados de biomassa para o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos. A utilização de biomassa derivada de fungos para produção de materiais de carbono tem atraído a atenção devido ao rápido crescimento fúngico e à diversidade de fontes de biomassa. Além disso, a biomassa fúngica também é aplicada na biossíntese de nanopartículas metálicas (NPsM), possibilitando a redução ou eliminação de substâncias químicas potencialmente perigosas, priorizando questões ambientais, econômicas e de eficiência. Estudos recentes reportam o ancoramento de NPsM a materiais de carbono com o intuito de melhorar a capacitância e a condutividade quando aplicados no desenvolvimento de supercapacitores. Apesar das potencialidades associadas à incorporação de NPsM a materiais de carbono para aumento da capacitância específica, os métodos clássicos de síntese de NPsM e o ancoramento a materiais de carbono, fazem uso de substâncias químicas potencialmente tóxicas e com grande gasto energético. O ancoramento das NPsM à biomassa fúngica simultaneamente ao processo de biossíntese intracelular em uma única etapa para posterior produção de um material de carbono para a produção de eletrodos para supercapacitores é uma alternativa viável e sustentável. Assim o objetivo desse trabalho foi realizar a biossíntese intracelular de NPsM utilizando a biomassa do fungo *Coprinopsis calospora* (CPC), pertencente ao filo Basidiomycota, e do fungo *Penicillium flavigenum* (PCF), pertencente ao filo Ascomycota, a fim de produzir materiais de carbono com NPsM ancoradas e utilização no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos de alto desempenho. Por meio dos resultados obtidos, constatou-se que a biossíntese intracelular das NPsAu e NPsAg mediada pela biomassa de micélios dos fungos CPC e PCF e a produção dos carbonos derivados de biomassa de micélios fúngicos (CF) foram realizadas com êxito. A avaliação de desempenho eletroquímico por voltametria cíclica (VC) dos eletrodos de carbono vítreo (ECV) modificados, evidenciaram que o ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFCPC_NPsAg apresentam capacitância específica máxima de $179,00 \text{ F g}^{-1}$ e $208,33 \text{ F g}^{-1}$, respectivamente indicando um aumento de 252,15% e 31,85% em relação ao ECV_CFCPC nos respectivos eletrólitos de suporte avaliados. Os eletrodos construídos a partir dos CF do fungo PCF não apresentaram diferenças significativas com a presença da NPsM. Assim, foi constatada diferenças na estabilidade eletroquímica entre os eletrodos produzido a partir do CF do fungo CPC e PCF, influenciando significativamente no desempenho dos eletrodos modificados utilizados no desenvolvimento supercapacitores eletroquímicos. A estabilidade ao longo das análises para o ECV_CFCPC_NPsAu e o ECV_CFCPC_NPsAg foram avaliadas por carga e descarga galvanostática (CGD) devido aos excelentes desempenhos eletroquímicos entre os eletrodos avaliados, exibindo retenção da capacitância máxima após 1000 ciclos de 97,67% e 98,68% respectivamente.

Palavras-chave: Nanobiotecnologia; Carbono de biomassa; Desempenho eletroquímico; Bionanomateriais avançados.

ABSTRACT

The improvement and development of energy storage devices is a rising field which aims at enabling to make the most of the energy generated by renewable sources, intervening in the problems related to intermittent energy production. Electrochemical capacitors are among these devices, and they stand out for their high potency density and long useful life, being ideal for application in electronic devices, electric vehicles, among others. Recent studies discuss the use of biomass-derived carbon materials for the development of electrodes for electrochemical supercapacitors. The use of fungus-derived biomass for the production of carbon materials has been attracting attention due to the rapid growth of fungi and the diversity of biomass sources. In addition to that, fungal biomass is also applied to the biosynthesis of metallic nanoparticles (MNPs), allowing the reduction or elimination of potentially dangerous chemical substances, prioritizing environmental, economic and efficiency issues. Recent studies report MNPs anchorage to carbon materials with the intention of improving capacitance and conductivity when applied to the development of supercapacitors. Despite the potentialities associated with the incorporation of MNPs to carbon materials for the increase of specific capacitance, MNPs synthesis classic methods and the anchorage to carbon materials make use of potentially toxic chemical substances and demand great energy consumption. MNPs anchorage to fungal biomass simultaneously to the intracellular biosynthesis process in a single step for the further production of a carbon material for the production of electrodes for supercapacitors is a feasible and sustainable alternative. Thus, the objective of this work was to carry out MNPs intracellular biosynthesis using fungal biomass of *Coprinopsis calospora* (CPC), pertaining to the phylum Basidiomycota, and of *Penicillium flavigenum* (PCF), pertaining to phylum Ascomycota, in order to produce carbon materials with anchored MNPs and their use in the development of electrodes for high performance electrochemical supercapacitors. By means of the results gathered, it was possible to attest that NPsAu and NPsAg intracellular biosynthesis mediated by the biomass of the mycelia of fungi CPC and PCF and the production of carbon fungi (CF) were successfully carried out. The electrochemical performance assessment by cyclic voltammetry (CV) of modified glassy carbon electrodes (GCEs) elicited that GCE_CFCPC_NPsAu and GCE_CFCPC_NPsAg presented maximum specific capacitance of 179.00 F g^{-1} and 208.33 F g^{-1} , respectively, indicating a 28.4% and 24.0% increase in relation to GCE_CFCPC in the respective supporting electrolytes assessed. The electrodes made from CF of the PCF fungus did not show significant differences with the presence of MNPs. Thus, differences in electrochemical stability were found between electrodes produced using CF from the fungus CPC and PCF, significantly influencing the performance of modified electrodes used in the development of electrochemical supercapacitors. The stability throughout the analyses for the GCE_CFCPC_NPsAu and GCE_CFCPC_NPSAg were assessed by galvanostatic charge and discharge (GCD) due to the excellent electrochemical performances among the assessed electrodes, showing retention of the maximum capacitance after 1,000 cycles of 97.67% and 98.68% respectively.

Keywords: Nanobiotechnology; Biomass carbon; Electrochemical performance; Advanced bionanomaterials.

Lista de Figuras

Figura 1 – Classificação dos métodos de síntese de nanomateriais.	26
Figura 2 – Tipos de biossíntese de nps mediada por plantas e fungos.	27
Figura 3 – Representação geral dos processos de biossíntese de nps mediada por plantas.	27
Figura 4 – Representação geral dos processos de biossíntese de NPs mediada por microrganismo em extratos livre de células fúngicas e com células fúngicas.	28
Figura 5 – Representação esquemática da biossíntese extracelular realizado em extratos contendo células fúngicas.	32
Figura 6 – Representação esquemática da biossíntese extracelular de NPsM realizada em extratos de ascomicetos e basidiomicetos livres células fúngicas.	33
Figura 7 – Representação esquemática da biossíntese de NPsM realizada intracelularmente na parede celular fúngica.	34
Figura 8 – Representação esquemática de alguns mecanismos de biossíntese de NPsM realizada intracelularmente por fungos basidiomicetos e ascomicetos.	35
Figura 9 – Representação de um supercapacitor eletroquímico de dois eletrodos e seus principais constituintes.	38
Figura 10 - Representação da dupla camada elétrica proposta por Stern.	39
Figura 11 – Representação de um EDLC e seus principais constituintes.	40
Figura 12 – Representação de um supercapacitor pseudocapacitivo e seus principais constituintes.	41
Figura 13 – Representação de um supercapacitor híbrido e seus principais constituintes.	42
Figura 14 – Representação esquemática simplificada de supercapacitores simétricos e assimétricos.	43
Figura 15 – Célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos.	58
Figura 16 – VC e perfil dos sinais eletroquímicos. (a) formato de onda; (b) perfil de voltamograma cíclico reversível tradicional com espécies eletroativas.	59
Figura 17 – Perfil ideal dos voltamogramas cíclicos obtidos em análises realizadas em (a) EDLC (b) supercapacitores pseudocapacitivos e (c) supercapacitores híbridos.	60
Figura 18 – Aspectos teóricos do perfil de um voltamograma cíclico no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos.	61
Figura 19 – Perfil característico de carga e descarga obtidos em análises realizadas em (a) EDLC (b) supercapacitores pseudocapacitivos e (c) supercapacitores híbridos.	63

Figura 20 – Espectros de UV-Vis dos extratos de micélio dos fungos CPC (a) e PCF (b) na ausência de NPs (---) com NPsAu (—) e com NPsAg (—). Inserido nas imagens estão os espectros de UV-Vis normalizados.	72
Figura 21 – Análises de TGA das biomassas fúngicas liofilizadas do fungo CPC (a) e PCF (b) sem NPs (—) com NPsAu (—) e com NPsAg (—).	74
Figura 22 – Análises de DRX do (a) CFCPC_NPsAu, (b) CFCPC_NPsAg, (c) CFPCF_NPsAu e (d) CFPCF_NPsAg.	76
Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV com a morfologias dos CF. (a – b) micrografia do CFCPC, (c – d) micrografia do CFPCF. As regiões aumentadas a partir das Figuras (a) e (c) são identificadas pelo tracejado em vermelho.	78
Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV com a morfologia dos CF produzidos. (a) micrografia do CFCPC, (b) micrografia do CFCPC_NPsAu, (c) micrografia do CFCPC_NPsAg, (d) micrografia do CFPCF, (e) micrografia do CFPCF_NPsAu e (f) micrografia do CFPCF_NPsAg.	79
Figura 25 – Espectros de EDS com a composição elementar dos CF produzidos. (a) espectro de EDS do CFCPC_NPsAu, (b) espectro de EDS do CFCPC_NPsAg, (c) espectro de EDS do CFPCF_NPsAu e (d) espectro de EDS do CFPCF_NPsAg.....	81
Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV e o correspondente mapeamento de elementos por EDS da superfície dos CF. (a) micrografias do CFCPC_NPsAu, (b) mapeamento do elemento Au sobre a superfície do CFCPC_NPsAu, (c) micrografias do CFPCF_NPsAu, (d) mapeamento do elemento Au sobre a superfície do CFPCF_NPsAu.....	83
Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV e o correspondente mapeamento de elementos por EDS da superfície dos CF. (a) micrografias do CFCPC_NPsAg, (b) mapeamento do elemento Ag sobre a superfície do CFCPC_NPsAg, (c) micrografias do CFPCF_NPsAg, (d) mapeamento do elemento Ag sobre a superfície do CFPCF_NPsAg.	84
Figura 28 – Espectros de FTIR dos CF produzidos. (a) espectro do CFCPC na ausência de NPs (---) com NPsAu (—) e com NPsAg (—), (b) espectro do CFPCF e na ausência de NPs (---) com NPsAu (—) e com NPsAg (—).	85
Figura 29 – Estudo da v dos eletrodos modificados com CF produzidos a partir do fungo CPC. (a) voltamogramas cíclicos do ECV_CFCPC em diferentes v, (b) voltamogramas cíclicos do ECV_CFCPC_NPsAu em diferentes v, (c) voltamogramas cíclicos do ECV_CFCPC_NPsAg obtidos em diferentes v, (d) relação da corrente de pico anódica (I_{pa}) dos voltamogramas normalizada em função da v, (e) relação entre a I_{pa} dos voltamogramas normalizada em função	

da raiz quadrada da v e (f) relação entre o log da I_{pa} dos voltamogramas normalizada em função do log v87

Figura 30 – Estudo da v dos eletrodos modificados com CF produzidos a partir do fungo PCF.

(a) voltamogramas cíclicos do ECV_CFPCF em diferentes v , (b) voltamogramas cíclicos do ECV_CFPCF_NPsAu em diferentes v , (c) voltamogramas cíclicos do ECV_CFPCF_NPsAg em diferentes v , (d) relação entre a I_{pa} dos voltamogramas normalizada em função da v , (e) relação entre a I_{pa} dos voltamogramas normalizada em função da raiz quadrada da v e (f) relação entre a log da I_{pa} dos voltamogramas normalizada em função do log v89

Figura 31 – Estudo da natureza dos eletrólitos de suporte: HCl, H₂SO₄, KOH e NaCl, para o desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos. (a) voltamogramas cíclicos do ECV_CFCPC_NPsAu, (b) voltamogramas cíclicos do ECV_CFPCF_NPsAu, (c) voltamogramas cíclicos do ECV_CFCPC_NPsAg (d) voltamogramas cíclicos do ECV_CFPCF_NPsAg (e) histogramas da capacitância específica em função de cada eletrólito de suporte para o ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAu e (f) histogramas da capacitância específica em função de cada eletrólito de suporte para o ECV_CFCPC_NPsAg e ECV_CFPCF_NPsAg.93

Figura 32 – Estudo da concentração do eletrólito de suporte para o desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos. (a) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFCPC_NPsAu, (b) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFPCF_NPsAu, (c) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFCPC_NPsAg (d) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFPCF_NPsAg em diferentes concentrações de eletrólito de suporte (e) histogramas da capacitância específica em função da concentração do eletrólito de suporte HCl referentes ao ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAu e (f) histogramas da capacitância específica em função da concentração do eletrólito de suporte H₂SO₄ para o ECV_CFCPC_NPsAg e ECV_CFPCF_NPsAg.96

Figura 33 – Desempenho eletroquímico do ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAu, ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAu testados em HCl 5,0 mol L⁻¹ (a) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFCPC em diferentes v , (b) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFPCF em diferentes v (c) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFCPC_NPsAu em diferentes v (d) voltamogramas cíclicos para o ECV_CFPCF_NPsAu em diferentes v (e) gráfico da capacitância específica em função da v do ECV_CFCPC e ECV_CFCPC_NPsAu, (f) gráfico da capacitância específica em função da v do ECV_CFPCF e ECV_CFPCF_NPsAu DIGITE A EQUAÇÃO AQUI.. Inserida nas imagens de (a) – (d) encontra-se uma ampliação dos voltamogramas com v entre 1 e 50 mV s⁻¹.99

Figura 34 – Desempenho eletroquímico do ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAg, ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAg testados em H_2SO_4 4,0 mol L^{-1} (a) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFCPC em diferentes v , (b) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFPCF em diferentes v (c) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFCPC_NPsAg em diferentes v (d) voltamogramas cíclicos para o ECV_CFPCF_NPsAg em diferentes v (e) gráfico da capacitância específica em função da v do ECV_CFCPC e ECV_CFCPC_NPsAg, (f) gráfico da capacitância específica em função da v do ECV_CFPCF e ECV_CFPCF_NPsAg. Inserida nas imagens de (a) – (d) encontra-se uma ampliação dos voltamogramas com v entre 1 e 50 mV s^{-1} .	105
Figura 35 – Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos com e sem modificação de carbono. (a) voltamogramas cíclicos do ECV, EVC_Filme, ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAu, ECV_CFCPC_NPsAu, em HCl 5,0 mol L^{-1} . (b) voltamogramas cíclicos do ECV, EVC_Filme, ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAu, ECV_CFPCF_NPsAu em H_2SO_4 4,0 mol L^{-1} . Todas as análises foram realizadas em uma faixa de potencial de 0,0 a 0,6 V com v de 50 mV s^{-1} .	110
Figura 36 – Curvas de GCD do ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFCPC_NPsAg. (a) curvas de GCD do ECV_CFCPC_NPsAu com diferentes densidades de corrente (b) curvas de GCD do ECV_CFCPC_NPsAg com diferentes densidades de corrente, (c) retenção da capacitância máxima das curvas de GCD do ECV_CFCPC_NPsAu ao longo de 1000 ciclos, (d) retenção da capacitância máxima das curvas de GCD do ECV_CFCPC_NPsAg ao longo de 1000 ciclos.	112

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Trabalhos encontrados na literatura que fazem uso de fungos pertencentes ao filo Basidiomycota para a biossíntese de NPsM.	30
Tabela 2 – Trabalhos encontrados na literatura que fazem uso de fungos pertencentes ao filo dos Ascomycotas para a biossíntese de NPsM.	31
Tabela 3 – Técnicas de caracterização das NPsM e suas propriedades.....	36
Tabela 4 – Os tamanhos dos íons livres, solvatados e os valores de condutividade iônica.	46
Tabela 5 – Resumo de abreviaturas, propriedades físicas, redução eletroquímica limitante e potenciais de oxidação de solventes orgânicos comumente usados contendo $0,65 \text{ molL}^{-1}$ de TEACF ₄ a 25 °C.	48
Tabela 6 – Trabalhos que fazem uso de carbono derivado de biomassa fúngica para a construção de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos.	54
Tabela 7 – Lista de carbonos de biomassa de micélios fúngicos produzidos e suas respectivas abreviaturas.....	67
Tabela 8 – Lista dos ECV modificados com carbonos de biomassa de micélios fúngicos produzidos e suas respectivas abreviaturas.	68
Tabela 9 – Parâmetros das regressões lineares da I_p e da corrente de pico catódica (I_{pc}) em função da raiz quadrada de v para cada um dos eletrodos modificados e suas respectivas áreas de superfície eletroativas.	91
Tabela 10 - Comparação das capacitâncias específicas de materiais de carbono com NPsAu utilizadas no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos.....	101
Tabela 11 - Comparação das capacitâncias específicas de materiais de carbono com NPsAg utilizadas no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos.....	107
Tabela 12 - Comparação da estabilidade eletroquímica (retenção da capacitância) de materiais de carbono com NPsAg e NPsAu utilizadas no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos ao longo de ciclos de carga e descarga.....	114

Lista de abreviações

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	Acetato de zinco
3D	Tridimensionais
Ag	Prata
Ag/AgCl	Prata/cloreto de prata
Ag^0	Prata metálica
AgNO_3	Nitrato de prata
Ar	Argônio
Au	Ouro
Au^0	Ouro metálico
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	Piridínio
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CF	Carbonos derivados de biomassa de micélios fúngicos
CFCPC	Carbono derivado de biomassa dos micélios do fungo CPC
CFCPC_NPsAg	Carbono derivado de biomassa dos micélios do fungo CPC com NPsAg
CFCPC_NPsAu	Carbono derivado biomassa dos micélios do fungo CPC com NPsAu
CFPCF	Carbono derivado biomassa dos micélios do fungo PCF
CFPCF_NPsAg	Carbono derivado de biomassa dos micélios do fungo PCF com NPsAg
CFPCF_NPsAu	Carbono derivado biomassa dos micélios do fungo PCF com NPsAu
CH_4	Metano
Cl^-	Ânion cloreto
CO	Óxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
CPC	<i>Coprinopsis calospora</i>
Cu	Cobre
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de cobre
DRX	Difração de Raio X
ECV	Eletrodo de carbono vítreo
ECV_CFCPC	Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono derivado biomassa dos micélios do fungo CPC
ECV_CFCPC_NPsAg	Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono derivado biomassa dos micélios do fungo CPC com NPsAg
ECV_CFCPC_NPsAu	Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono derivado biomassa dos micélios do fungo CPC com NPsAu
ECV_CFPCF	Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono derivado biomassa dos micélios do fungo PCF
ECV_CFPCF_NPsAg	Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono derivado biomassa dos micélios do fungo PCF com NPsAg
ECV_CFPCF_NPsAu	Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono derivado biomassa dos micélios do fungo PCF com NPsAu
EDLCs	<i>Electrical doublelayer capacitors</i>
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
ELEV	Extrato de Levedura
EP	Epicloridrina
Fe	Ferro

FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GCD	Carga e Descarga Galvanostática
H ₂	Gás hidrogênio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ PtCl ₆	Hexacloroplatinato de hidrogênio (IV)
H ₂ PtCl ₆	Hexacloroplatinato de hidrogênio (IV)
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HAuClO ₄	Ácido cloroáurico
HCl	Ácido clorídrico
I _p	Corrente de pico
I _{pa}	Corrente de pico anódica
I _{pc}	Corrente de pico catódica
K	Potássio
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Ferrocianeto de potássio
KCl	Cloreto de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MYPG	<i>Malt, yeast, peptone and glucose</i>
N	Nitrogênio
N ₂	Gás nitrogênio
Na ₂ SeO ₃	Selenito de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NADH	Nicotinamida adenina dinucleotídeo
NADPH	Nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₄ ⁺	Amônio
NPs	Nanopartículas
NPsAg	Nanopartículas de prata
NPsAu	Nanopartículas de ouro
NPsM	Nanopartículas metálicas
O	Oxigênio
O ₂	Gás oxigênio
P	Fósforo
PIH	plano interno de Helmholtz
PEH	plano externo de Helmholtz
PCF	<i>Penicillium flavigenum</i>
Pd	Paládio
PdCl ₂	Cloreto de paládio (II)
Pt	Platina
QT	Quitosana
RES	resistência equivalente de um circuito em série
S	Enxofre
Se	Selênio
Si	Silício
SO ₄ ²⁻	Sulfato
SPR	<i>Surface plasmon resonance</i>
TG	Análises termogravimétricas

UV-Vis	Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível
VC	Voltametria cíclica
Zn	Zinco
v	Velocidade de varredura

Lista de siglas

IEA	<i>International Energy Agency</i>
NNI	<i>National Nanotechnology Initiative</i>

SUMÁRIO

1 Introdução	20
2 Objetivo	23
2.1 Geral	23
2.2 Específicos.....	23
3 Referencial Teórico	24
3.1 Biossíntese de nanopartículas (NPs).....	24
3.1.1 Biossíntese de nanopartículas metálicas (NPsM) mediadas por fungos.....	29
3.2 Supercapacitores eletroquímicos	37
3.2.1 Eletrólito	43
3.2.2 Material dos eletrodos	49
3.3 Eletrodos para supercapacitores eletroquímicos desenvolvidos com carbono fúngico biossintetizado com biomassa	53
3.3.1 Desempenho eletroquímico de eletrodos para o desenvolvimento de supercapacitores	57
4 Materiais e métodos.....	64
4.1 Reagentes.....	64
4.2 Crescimento da biomassa de micélios fúngicos para biossíntese intracelular de NPsM	64
4.2.1 Biossíntese intracelular de nanopartículas de ouro (NPsAu) mediada por fungos.....	65
4.2.2 Biossíntese intracelular das nanopartículas de prata (NPsAg) mediada por fungos	66
4.3 Preparo dos carbonos de biomassa dos micélios fúngicos (CF).....	66
4.4 Preparo dos eletrodos de carbono vítreo modificados com carbono de biomassa micélios fúngicos (CF) para desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos	67
4.5 Análises de Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	68
4.6 Análises Termogravimétricas (TG)	69
4.7 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	69
4.8 Análises de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS).....	69
4.9 Análises de Difração de Raio X (DRX)	69
4.10 Análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	70

4.11 Análises por Voltametria Cíclica (VC)	70
4.12 Análises de estabilidade eletroquímica por Carga e Descarga Galvanostática (GCD)	71
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
5.1 Análises de Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) dos extratos obtidos a partir do processamento da biomassa dos micélios fúngicos	71
5.2 Análise Termogravimétricas (TG).....	73
5.3 Análise de Difração de Raio X (DRX) dos carbonos de biomassa de micélios fúngicos (CF)	75
5.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos carbonos de biomassa de micélios fúngicos.....	77
5.5 Análise por Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS) dos materiais de carbono obtidos pelo tratamento térmico da biomassa de micélios fúngicos.....	80
5.6 Análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos carbonos de biomassa de micélios fúngicos (CF)	85
5.7 Análises por Voltametria Cíclica.....	86
5.7.1 Avaliação do comportamento eletroquímico dos eletrodos de carbono vítreo modificados e determinação de suas respectivas áreas de superfície eletroativa.....	86
5.7.2 Estudo da natureza do eletrólito de suporte no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos com os eletrodos carbono vítreo modificados	92
5.7.3 Estudo da concentração do eletrólito de suporte no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos com os eletrodos de carbono vítreo modificados.....	95
5.7.4 Determinação da capacitância específica dos eletrodos de carbono vítreo modificado com carbono derivado de biomassa de micélios fúngico ancorado com nanopartículas metálicas (NPsM)	98
5.7.5 Avaliação da estabilidade dos eletrodos de carbono vítreo modificado com carbono derivado de biomassa de micélios fúngico (CF) ancorados com nanopartículas metálicas (NPsM) pela técnica de carga e descarga galvanostática (GCD)	111
6 Conclusão	116
Referências	116
Material Suplementar	131

1 INTRODUÇÃO

O rápido crescimento da população e os avanços tecnológicos das últimas décadas, contribuíram para que métodos efetivos de geração de energia fossem desenvolvidos (DA SILVA *et al.*, 2020). Entre as principais fontes de geração de energia estão os combustíveis fósseis (GANI, 2021).

De acordo com a Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency - IEA*), o investimento mundial realizado no ano de 2022 em combustíveis fósseis (gás natural, petróleo e carvão mineral), foi de aproximadamente US\$ 1,0 trilhão, que corresponde a 38,06% do investimento mundial total em fontes energéticas. O Relatório Mundial de Perspectivas Energéticas Mundial de 2023 (*World Energy Outlook 2023 Report*) indicou que os combustíveis fósseis ainda representam aproximadamente 82,0% do suprimento da demanda energética de todo o mundo (IEA, 2023).

Apesar do excelente desempenho energético obtido pela queima dos combustíveis fósseis, sua utilização como fonte de energia é alarmante, devido à poluição ambiental causada pela emissão de gases poluentes, como o dióxido de carbono (CO₂), e os consequentes impactos à saúde humana (CAO *et al.*, 2022; DA SILVA *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2022). Cerca de 90,0% da população mundial é submetida diariamente à inalação de gases poluentes advindos da queima de combustíveis fósseis, sendo esse um agravante responsável por seis milhões de óbitos prematuros por ano (IEA, 2023). Um segundo fator agravante pela utilização desses tipos de combustível é o possível esgotamento desse recurso ao longo do tempo, uma vez que, os combustíveis fósseis são provenientes de fonte não renováveis (CAO *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2022).

Diante desse cenário complexo e emergencial, relacionado à utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia e os severos impactos ambientais, o desenvolvimento de tecnologias que priorizem a geração de energia limpa de forma sustentável, indica a solução para a contenção de danos causados pelas atividades humanas e um novo caminho a ser explorado (DA SILVA *et al.*, 2020; IEA, 2023). Nas últimas décadas, foi constatado um aumento significativo na geração de energia por meio de fontes renováveis, que fazem uso de energia solar, eólica e hídrica. Segundo o IEA, houve um aumento de 40,0% nos investimentos em energias renováveis desde 2020 e que mais de US\$ 1,0 milhão é investido diariamente no desenvolvimento de usinas solares. No entanto, a geração de energia elétrica por meio dessas fontes é intermitente (LIU *et al.*, 2022).

Nessa perspectiva, o desenvolvimento e melhoramento de dispositivos de armazenamento de energia é uma área de estudo em ascensão que busca viabilizar o máximo

aproveitamento da energia gerada por fontes renováveis, intervindo nos problemas relacionados a produção intermitente de energia (LIU *et al.*, 2022; WORKU, 2022). Esses dispositivos têm como princípio de funcionamento a captura da energia produzida em uma determinada forma para uso posterior (KALAIR *et al.*, 2021). Entre os dispositivos de armazenamento de energia estão os supercapacitores eletroquímicos, que se destacam devido à alta densidade de potência e longa vida útil, sendo ideais para aplicações em dispositivos eletrônicos, veículos elétricos, entre outros (LIU *et al.*, 2022).

Os supercapacitores eletroquímicos são constituídos basicamente por dois eletrodos de materiais carbonáceos com elevada área superficial, uma membrana de íons permeável (separador) e um eletrólito (SHARMA; CHAND, 2023). A escolha dos eletrodos é fundamental para um bom comportamento eletroquímico desse tipo de dispositivo. Entre os materiais de carbono mais utilizados no desenvolvimento desses eletrodos estão os nanotubos de carbono, grafeno e carvão ativado. Estudos recentes abordam a utilização de materiais de carbono derivados de biomassa para o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos de alto desempenho (TANG, *et al.*, 2021).

A produção de materiais de carbono proveniente de biomassas para o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos são apreciáveis devido as vastas fontes de obtenção de biomassa, ao custo-benefício, a formação de estruturas nanoporosa in-situ e as características ecologicamente corretas desse tipo de material (MANASA; SAMBASIVAM; RAN, 2022). A utilização de biomassa derivada de fungos tem atraído a atenção de diversos grupos de pesquisa como matéria prima para a produção de materiais de carbono. Isso se deve ao rápido crescimento fúngico, a grande quantidade de quitina em sua estrutura, capaz de conferir uma estrutura carbonácea diferenciada ao material pirolisado, e a diversidade de fontes de biomassa como: micélios, hifas e corpo de frutificação (LI *et al.*, 2023; LONG *et al.*, 2015; MANASA; SAMBASIVAM; RAN, 2022).

Além do potencial de aplicação na produção de material de carbono sustentável para o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos, a biomassa fúngica é aplicada na biossíntese de nanopartículas (NPs), também conhecida como síntese verde. A biossíntese de NPs mediada por fungos é extremamente efetiva, uma vez que, o rápido crescimento fúngico possibilita a produção de biomassa em larga escala e a elevada área superficial fúngica potencializa a interação dos agentes precursores dos nanomateriais, fazendo com que sua produção seja realizada em menor tempo (ANNAMALAI *et al.*, 2021; SIDDIQI; HUSEN, 2016).

Diversos tipos de NPs são produzidas por meio da biossíntese mediada por fungos, no entanto, as NPs metálicas (NPsM) recebe atenção especial, uma vez que, os processos de biossíntese são semelhantes ao processo de biomineralização realizado naturalmente por fungos cultivados em regiões ou substratos abundantes em metais. No processo de biossíntese de NPsM, a biomassa fúngica fresca e ativa é submetida a agentes estressores como: agitação, temperatura e contato direto íons metálicos, provenientes de sais precursores inorgânicos. Na busca por mecanismo de sobrevivência a esses agentes estressores, a biomassa fúngica produz metabólitos que interagem efetivamente com os íons metálicos, produzindo as NPsM intracelular ou extracelular (ANNAMALAI *et al.*, 2021; DHANJAL *et al.*, 2022).

A biossíntese de NPsM pode ser realizada por fungos basidiomicetos e ascomicetos. Os basidiomicetos são fungos de alto valor agregado, que apresentam excelente atividade enzimática e produz micélios atóxicos, de fácil cultivo e em grande quantidade, sendo apreciável para a síntese de NPsM (LOSHCHININA *et al.*, 2018). Em contrapartida, os ascomicetos são fungos muito resistentes à metais, o que garante excelente produtividade na biossíntese de NPsM. Ambos os filos são capazes de produzir NPsM de acordo com seus mecanismos biossintéticos (SEBESTA *et al.*, 2023). Nessa perspectiva, justifica-se a avaliação de ambos os grupos fúngicos na biossíntese de NPsM, devido ao caráter fungo-dependente associado ao processo biossintético.

As NPsM biossintetizadas apresentam características apreciáveis como alta condutividade térmica e elétrica, resistência a processos oxidativos, capacidade de absorção e espalhamento de luz e elevada área superficial (DHANASEKARAN *et al.*, 2011; PINEDA; FORERO; SIERRA, 2023; XU *et al.*, 2023). Devido a tais características esse tipo de material vem sendo aplicado no setor industrial, para o desenvolvimento e melhora de componentes de dispositivos eletrônicos. Entre as NPsM mais utilizadas para essa finalidade estão as nanopartículas de ouro (NPsAu) e as nanopartículas de prata (NPsAg), devido ao baixo custo de produção e ao alto valor econômico associado (PINEDA; FORERO; SIERRA, 2023).

Estudos recentes reportam o ancoramento de NPsM a materiais de carbono com o intuito de melhorar o desempenho eletroquímico e a condutividade para aplicação no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos. O ancoramento de NPsM ao material de carbono destinado ao desenvolvimento de eletrodo para supercapacitores eletroquímicos está intimamente ligado à elevada área superficial e às propriedades condutoras desses nanomateriais, capazes de melhorar a capacitância dos dispositivos (ALBASHIR *et al.*, 2021). No entanto, não são reportados, na literatura, trabalhos que fazem uso de NPs biossintetizadas por fungos para essa aplicação.

Apesar das potencialidades associadas à incorporação de NPsM a materiais de carbono para aumento da capacitância específica, os métodos clássicos de síntese de NPsM (métodos físicos e químicos) e o ancoramento a materiais de carbono, fazem uso de substâncias químicas potencialmente tóxicas, possibilitam a geração de subprodutos perigosos e envolvem um grande gasto energético (PATIL; CHANDRASEKARAN, 2020).

Nesse sentido, a proposta deste trabalho busca o ancoramento das NPsM à biomassa fúngica simultaneamente ao processo de biossíntese intracelular em uma única etapa. O processo simultâneo de biossíntese fúngica intracelular de NPsM e ancoramento aborda uma perspectiva inovadora, eficiente e ambientalmente amigável, atendendo às perspectivas de inovação da química verde. A biomassa fúngica ancorada com NPsM será utilizada para a produção de um material de carbono para aplicação no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos, visando melhorias na capacitância específica e desempenho eletroquímico desse tipo de dispositivo, destinado ao armazenamento de energia.

2 OBJETIVO

2.1 Geral

Realizar a biossíntese intracelular de NPsM utilizando a biomassa do fungo *Coprinopsis calospora* (CPC), pertencente ao filo Basidiomycota, e do fungo *Penicillium flavigenum* (PCF), pertencente ao filo Ascomycota, a fim de produzir materiais de carbono com NPsM ancoradas e utilização no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos de alto desempenho.

2.2 Específicos

- Realizar a biossíntese intracelular de NPsAu e de NPsAg mediada pela biomassa do fungo CPC pertencente ao filo Basidiomycota.
- Realizar a biossíntese intracelular de NPsAu e NPsAg mediada pela biomassa do fungo PCF pertencente ao filo Ascomycota.
- Produzir materiais de carbono derivados da biomassa dos fungos CPC e PCF com NPsM biossintetizadas intracelularmente por meio de tratamento térmico em atmosfera inerte.
- Caracterizar os materiais de carbono com NPsM ancoradas derivadas das biomassas fúngicas por meio das técnicas: Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis), Análise Termogravimétrica (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia

(EDS), Difração de Raio X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

- Construir os eletrodos de carbono vítreo modificados a partir dos materiais de carbono com NPsM ancoradas derivadas das biomassas fúngicas para desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos.
- Avaliar o desempenho eletroquímico dos eletrodos modificados no armazenamento de energia por voltametria cíclica (VC) e comparar os resultados obtidos a fim de verificar a dependência fúngica dos materiais de carbono com NPsM ancoradas no armazenamento de energia.
- Avaliar a estabilidade dos melhores eletrodos modificados desenvolvidos no armazenamento de energia por análises de carga e descarga galvanostática (*Galvanostatic Charge and Discharge* - GCD).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Biossíntese de nanopartículas (NPs)

A crescente demanda da sociedade moderna por evoluções tecnológicas estimulou a comunidade científica a desenvolver materiais sustentáveis, que apresentem alto desempenho quando aplicados em área relacionada ao meio ambiente, saúde e armazenamento de energia. Grande parte desses materiais sustentáveis de alto desempenho estão atrelados a nanotecnologia (CHAIKITTISILP; YAMAUCHI; ARIGA, 2022).

O conceito de nanotecnologia foi iniciado em 1959 por Richard Feynman, e recebeu atenção na revolução tecnológica que ocorreu no final do século XX e início do século XXI, quando em 2001, os EUA promoveram a Iniciativa Nacional de Nanotecnologia (*National Nanotechnology Initiative – NNI*) (CHAIKITTISILP; YAMAUCHI; ARIGA, 2022). De modo geral a nanotecnologia engloba o desenvolvimento de materiais em nanoescala com pelo menos uma de suas dimensões menor que 100 nm (MAT'ATKOVA et al., 2022; YANG et al., 2022b).

Entre os materiais em escala nanométrica aplicados no desenvolvimento tecnológico estão as NPs, consideradas a unidade fundamental da nanotecnologia (SALEM, 2023). Esse tipo de material apresenta propriedades físico-químicas próprias que diferem significativamente de materiais de mesma composição em escala macroscópica (JOUDEH; LINKE, 2022; MAT'ATKOVA et al., 2022). Isso ocorre devido a fatores superficiais e quânticos, que estão relacionados a elevada área superficial e a pequena dimensão dos nanomateriais (JOUDEH; LINKE, 2022). Tais fenômenos refletem diretamente nas propriedades ópticas, mecânicas,

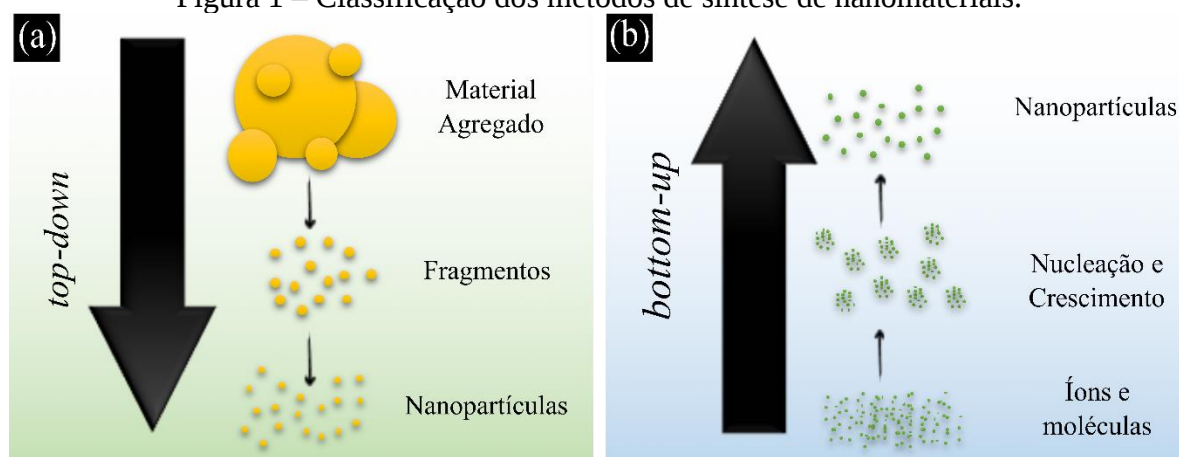
químicas, magnéticas, elétricas e catalíticas assim como na atividade biológica antibacteriana e antiviral das NPs (JOUDEH; LINKE, 2022; MAT'ATKOVA *et al.*, 2022).

As NPs podem ser formadas naturalmente por meio de processos de precipitação, erosão, combustão ou atividades vulcânicas (MAT'ATKOVA *et al.*, 2022; SHARMA *et al.*, 2015). Alternativamente às rotas naturais de síntese, métodos químicos, físicos e biológicos foram desenvolvidos e aprimorados para o desenvolvimento de NPs sintéticas com tamanhos e formas desejáveis (MAT'ATKOVA *et al.*, 2022; SALEM; FOU DA, 2021). Os métodos de síntese de NPs são classificados em duas categorias, sendo elas: “de cima para baixo” (*top-down*) e “de baixo para cima” (*bottom-up*) (PATIL; CHANDRASEKARAN, 2020).

Na abordagem *top-down*, ocorre a transformação de um material em escala macrométrica em partículas de tamanho nanométrico (ABID *et al.*, 2022). Esse tipo de abordagem é a base de grande parte dos métodos físicos de obtenção de NPs que inclui a moagem de bolas, ablação a laser pulsado, entre outros (MAT'ATKOVA *et al.*, 2022). Uma representação esquemática da abordagem *top-down* é apresentada na Figura 1 (a). Apesar dos métodos de obtenção de NPs, que utilizam a abordagem *top-down*, apresentarem facilidades na síntese de materiais nanométricos, eles são ineficazes na fabricação de NPs muito pequenas e com formatos regulares (ABID *et al.*, 2022).

A abordagem *bottom-up*, também conhecida como técnica construtiva possui uma perspectiva contrária a abordagem *top-down*, uma vez que, a produção das NPs acontece a partir de entidades menores como átomos e moléculas que se agregam e formam o material em escala nanométrica (ABID *et al.*, 2022). Esse tipo de abordagem é característico dos métodos químicos (que faz uso de reações de redução química, redução eletroquímica, entre outras) e biológicos verdes (que faz uso de extrato de plantas e microrganismo ricos em agentes catalíticos redutores), para a obtenção de materiais nanométricos (MAT'ATKOVA *et al.*, 2022) Uma representação esquemática da abordagem *bottom-up* é apresentada na Figura 1(b).

Figura 1 – Classificação dos métodos de síntese de nanomateriais.

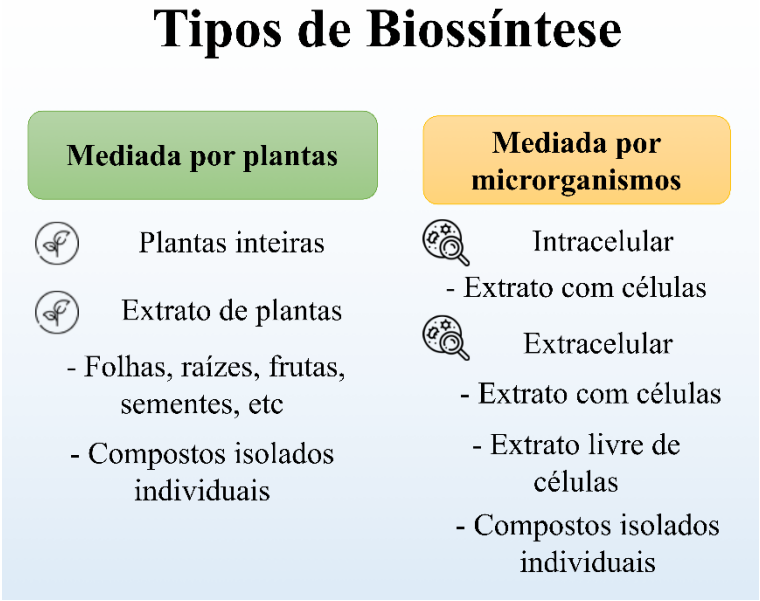


Fonte: Do autor (2024)

Quando comparados aos métodos químicos e físicos, os métodos biológicos exibem vantagens apreciáveis, uma vez que, não fazem uso de substâncias potencialmente tóxicas a saúde humana e ao meio ambiente e de métodos operacionais perigosos para a síntese de NPs. Assim, os métodos biológicos, também conhecidos como métodos de síntese verdes ou biossíntese, estão de acordo com a química verde, que busca a redução ou eliminação de substâncias potencialmente perigosas nos métodos operacionais, priorizando questões ambientais, econômicas e de eficiência (SALEM, 2023; SALEM; FOUDA, 2021).

A biossíntese de NPs prioriza a utilização de rotas biossintéticas realizadas por entidades biológicas. Nesse tipo de síntese, fungos, algas, bactérias e vários tipos de plantas são utilizadas como fonte de agentes biossintéticos, eliminando a utilização de produtos químicos perigosos, agregando a esse tipo de método uma abordagem segura, biocompatível e ecologicamente correta (JADOON *et al.*, 2021). Uma representação esquemática dos tipos de biossíntese de NPs é apresentada na Figura 2.

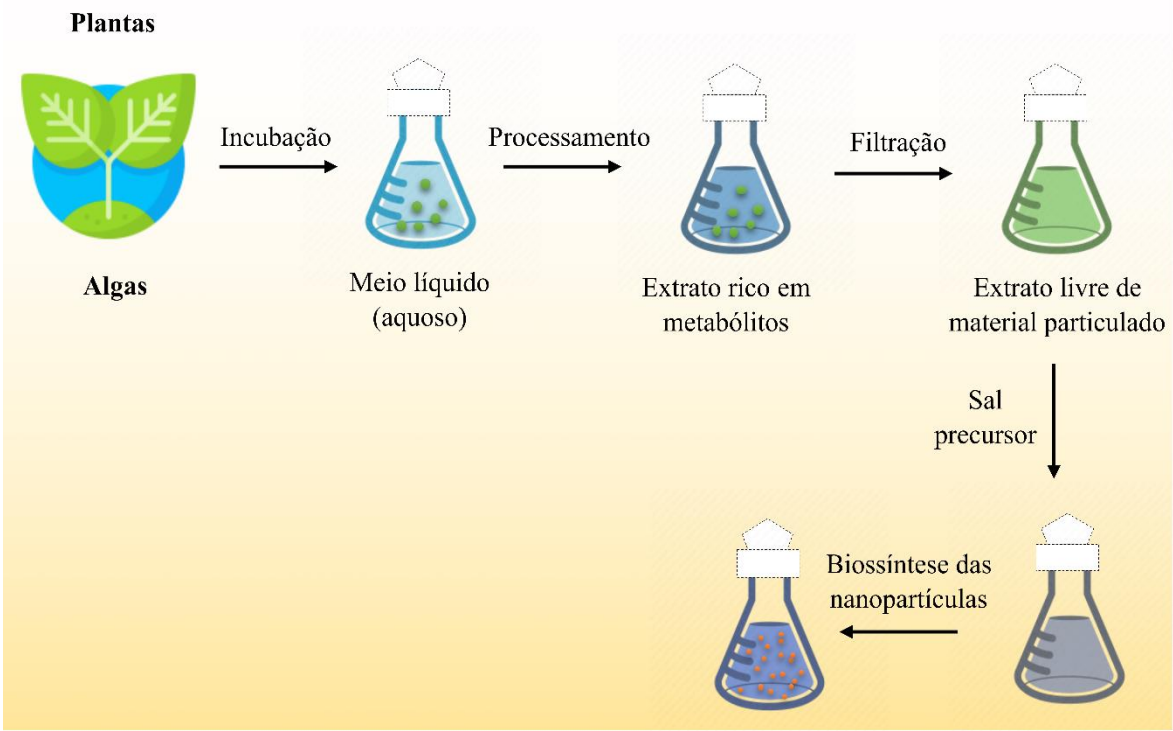
Figura 2 – Tipos de biossíntese de NPs mediada por plantas e fungos.



Fonte: Do autor (2024)

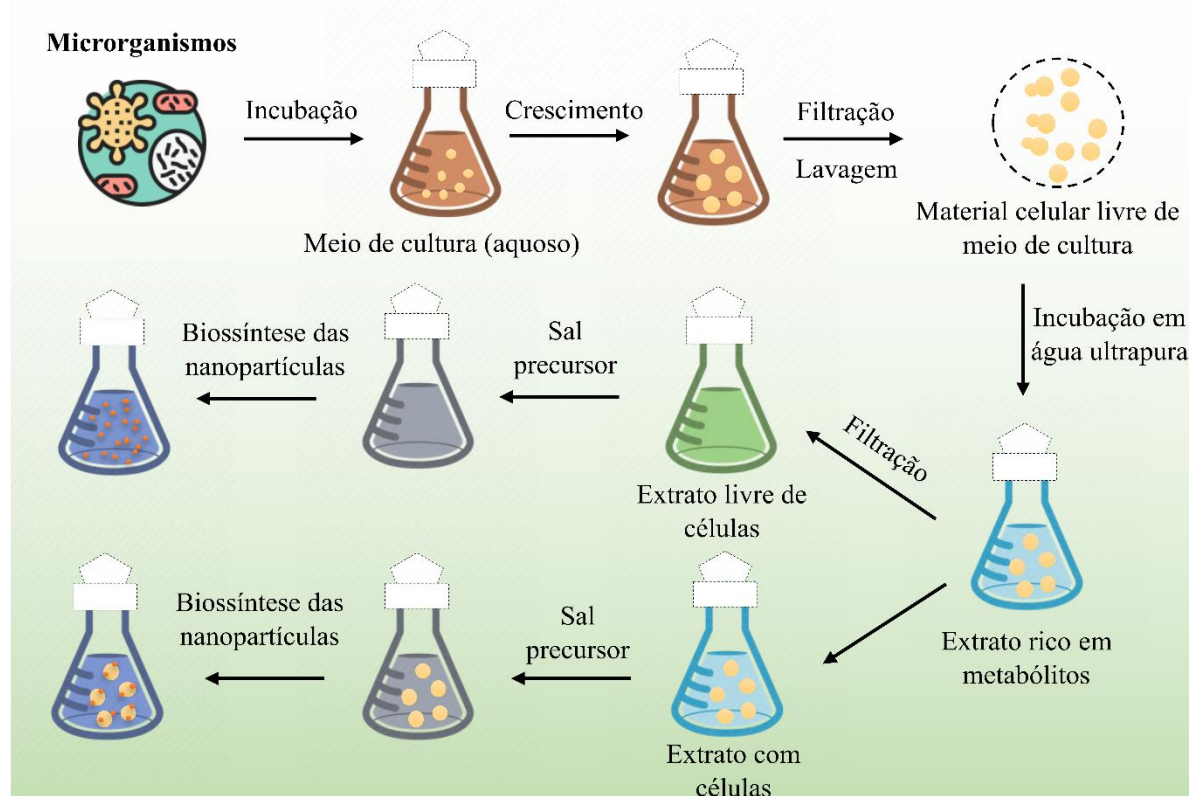
De modo geral, a biossíntese de NPs consiste na redução ou oxidação de íons proveniente de agentes precursores (saís) por meio de biomoléculas liberadas por essas entidades biológicas incluindo enzimas, proteínas, polissacarídeos e carboidratos (SALEM, 2023). A representação geral dos métodos de biossíntese mediada por plantas é apresentada na Figura 3 e a representação geral dos métodos de biossíntese mediada por microrganismo é apresentada na Figura 4.

Figura 3 – Representação geral dos processos de biossíntese de NPs mediada por plantas.



Fonte: Do autor (2024)

Figura 4 – Representação geral dos processos de biossíntese de NPs mediada por microrganismo em extratos livre de células fúngicas e com células fúngicas.



Fonte: Do autor (2024)

Os métodos de biossíntese de NPs faz uso de biomoléculas que apresentam funções bem definidas na rota biossintética como os agentes redutores (realizam a oxirredução de íons em solução), agentes de capeamento (responsáveis pelo controle de forma, tamanho e prevenir aglomeração das NPs) e os ligantes (realizam o recobrimento da superfície das NPs) (KHARISSOVA et al., 2019; MAT'ATKOVA et al., 2022).

Os agentes redutores são moléculas pequenas com características hidrofílicas como polissacarídeos redutores, enzimas, flavonóides, cetonas, aldeídos, polifenóis, flavonóides, amidas, ácidos carboxílicos, alcalóides e terpenóides. Os agentes de capeamento das NPs são as proteínas, os polissacarídeos e os peptídeos, enquanto os ligantes típicos incluem as aminas, tióis e fosfinas (JEEVANANDAM; CHAN; DANQUAH, 2016; MAT'ATKOVA *et al.*, 2022; NASROLLAHZADEH; MOHAMMAD SAJADI, 2015; PRABHU; POULOSE, 2012).

Apesar dos diferentes métodos de síntese de NPs apresentados anteriormente, a biossíntese mediada por microrganismos, em especial os fungos, adquiriu destaque no âmbito científico, pois esse tipo de sistema biológico apresenta uma alta taxa de crescimento e facilidade de cultivo, uma vez que, podem se desenvolver em condições ambientais de temperatura, pressão e pH (BAHRULOLUM *et al.*, 2021).

3.1.1 Biossíntese de nanopartículas metálicas (NPsM) mediadas por fungos

Os fungos são organismos eucariotos, predominantemente decompositores, amplamente utilizados na biossíntese de NPs (ADEBAYO *et al.*, 2021; SALEM; FOUDA, 2021). Pesquisadores consideram que as espécies fúngicas apresentam vantagens significativas quando comparadas a outros microrganismos. Isso ocorre devido ao rápido crescimento da biomassa fúngica em condições acessíveis e da grande área superficial que ela possui. O rápido crescimento fúngico viabiliza a produção de biomassa em larga escala e a grande área superficial desse biomaterial facilita a interação com os agentes precursores dos nanomateriais, fazendo com que sua síntese ocorra em menor tempo (ANNAMALAI *et al.*, 2021; SIDDIQI; HUSEN, 2016). Estudos evidenciaram que os fungos são capazes de secretar maior quantidade de proteínas e enzimas intracelular e extracelular quando comparada a outras entidades biológicas utilizadas na biossíntese de NPs (ANNAMALAI *et al.*, 2021; HORSFALL, 2014).

As NPsM são os principais nanomateriais biossintetizados por fungos. Isso ocorre pois os métodos de biossíntese são análogos aos processos naturais de biomineralização que esses microrganismos realizam. De modo geral, os fungos originários de regiões abundantes em metais, apresentam resistência e tolerância a elementos metálicos, sendo ideais para a síntese desse tipo de NPs (BAHRULOLUM *et al.*, 2021; SALEM, 2023; SALEM; FOUDA, 2021).

A biossíntese de NPs é geralmente realizada por dois filos de fungos, os Basidiomycotas e o Ascomycotas. Os fungos pertencentes ao filo Basidiomycota, chamados de basidiomiceto, são reconhecidos por produzirem cogumelos comestíveis e com aplicações medicinais. O cogumelo produzido por esse filo de fungo, em sua grande maioria, apresenta valor econômico agregado, devido aos seus benefícios nutricionais e biomédicos, possuem alta atividade enzimática, produzem biomassas atóxicas, de fácil cultivo e em grande quantidade. Recentemente, estudos demonstraram a eficiência desse filo de fungos na biossíntese de NPsM. A biossíntese de NPsM por basidiomicetos pode ser realizada por diferentes partes dos fungos, como micélios ou corpos de frutificação (LOSHCHININA *et al.*, 2018; SEBESTA *et al.*, 2023).

Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de trabalhos que fazem uso de fungos pertencente ao filo Basidiomycota para a biossíntese de NPsM.

Tabela 1 – Trabalhos encontrados na literatura que fazem uso de fungos pertencentes ao filo Basidiomycota para a biossíntese de NPsM.

Espécie Fúngica	Tipo da NPs metálica	Tamanho estimado das NPs (nm)	Referências
<i>Agaricus bisporus</i>	Ag	44	(OWAID <i>et al.</i> , 2018)
	Pd	13	(MOHANA; SUMATHI, 2020)
<i>Coprinus comatus</i>	Au	38 - 59	(NAEEM <i>et al.</i> , 2021)
<i>Flammulina velutipes</i>	Au	74	(RABEEA <i>et al.</i> , 2020)
<i>Ganoderma applanatum</i>	Ag	59	(DANDAPAT <i>et al.</i> , 2022)
<i>Ganoderma lucidum</i>	Ag	3-70	(VETCHINKINA, <i>et al.</i> , 2018)
	Au	20-75	
<i>Grifola frondosa</i>	Ag	3-70	VETCHINKINA, <i>et al.</i> , 2018)
	Au	10-55	
<i>Lentinus edodes</i>	Ag	3-70	(VETCHINKINA, <i>et al.</i> , 2018)
	Au	10-75	
<i>Pleurotus florida</i>	Ag	10	(KAUR; KALIA; SODHI, 2020)
<i>Pleurotus ostreatus</i>	Ag	3-70	(VETCHINKINA, <i>et al.</i> , 2018)
	Au	2-75	
<i>Pleurotus sajo-caju</i>	Ag	23	(CHATURVEDI <i>et al.</i> , 2020)
	Au	37	

Fonte: Adaptado de SEBESTA *et al.*, (2023)

Os fungos pertencentes ao filo dos Ascomycotas, chamados de ascomicetos, são conhecidos pelo uso na biossíntese de ácidos orgânicos, medicamentos (antibióticos) e na fermentação de comidas e bebidas. Muitos dos ascomicetos são parasitas de plantas, de outros fungos e de animais vertebrados ou invertebrados, além disso, muitos desses fungos vivem a baixo do solo ou em cavernas, sendo excelente fontes de nutrientes para plantas. Esse filo de fungo está associado à diversas vantagens na biossíntese de NPsM devido à suas estratégias de sobrevivência, fácil manipulação de sua biomassa, crescimento em meio de cultura simples e alta tolerância a grandes concentrações de metais, o que garante uma maior produtividade da produção de NPsM, quando comparada aos fungos do filo Basidiomycota (SEBESTA *et al.*, 2023). Na Tabela 2 são apresentados alguns exemplos de trabalhos que fazem uso de fungos pertencentes ao filo dos Ascomycotas para a biossíntese de NPsM.

Tabela 2 – Trabalhos encontrados na literatura que fazem uso de fungos pertencentes ao filo dos Ascomycotas para a biossíntese de NPsM.

Espécie do fungo	Tipo da NPs metálica	Tamanho estimado das NPs (nm)	Referências
<i>Aspergillus niger</i>	Ag	20	(GADE <i>et al.</i> , 2008)
	Fe	18	(ABDEEN <i>et al.</i> , 2016)
<i>Beauveria spp.</i>	Ag	25	(BHADANI V <i>et al.</i> , 2022)
<i>Penicillium chrysogenum</i>	Ag	16 - 60	(PEREIRA <i>et al.</i> , 2014)
<i>Phoma sp.</i>	Au	19 - 60	(BHADANI V <i>et al.</i> , 2022)
<i>Trichoderma viride</i>	Ag	2 - 4	(FAYAZ <i>et al.</i> , 2009)
	Au	20 – 30	(MISHRA <i>et al.</i> , 2014)

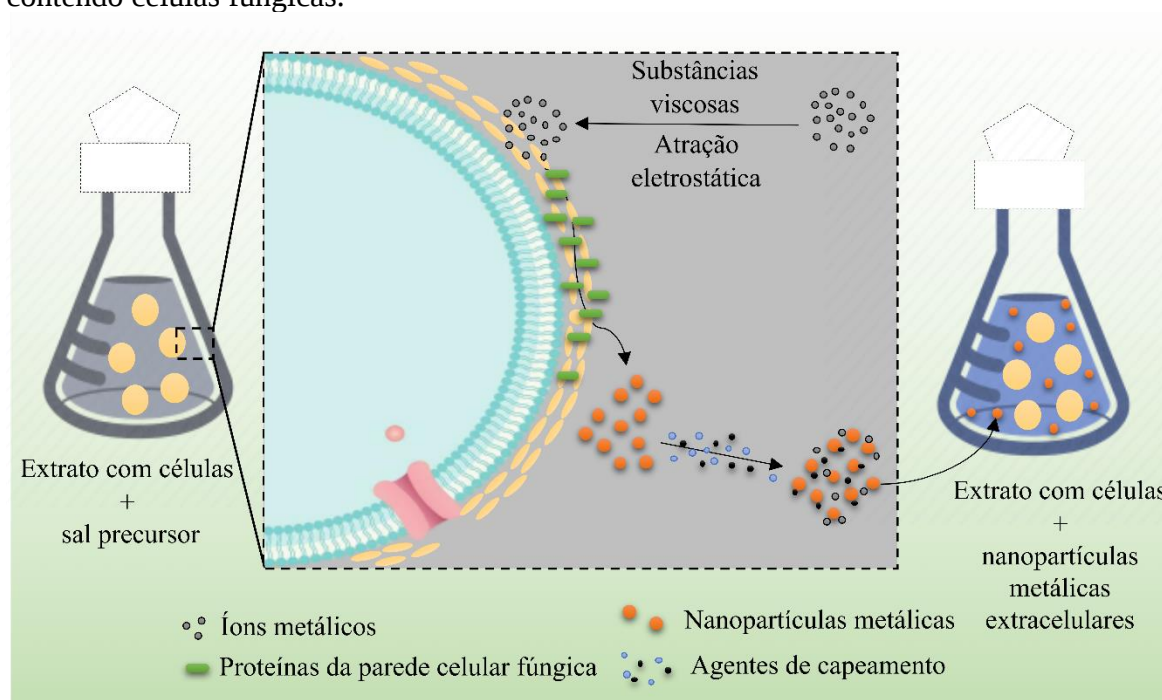
Fonte: Adaptado de SEBESTA *et al.*, (2023)

A biossíntese de NPsM mediada por fungos ocorre por meio de uma resposta defensiva desse microrganismo a agentes contaminantes e estressores seja ele pertencente ao filo dos Basidiomycotas ou dos Ascomycotas. Quando submetidos a esses agentes, os fungos sintetizam e secretam grandes quantidades de metabólitos como enzimas, proteínas ou moléculas ligadas a membrana celular, buscando mecanismo de sobrevivência (ANNAMALAI *et al.*, 2021; DHANJAL *et al.*, 2022). Em contato com íons metálicos, os metabólitos produzidos como: nitroredutase, naftoquinonas e antraquinona atuam como agentes redutores responsáveis pela biossíntese das NPsM (ANNAMALAI *et al.*, 2021; DHANJAL *et al.*, 2022). A biossíntese de NPsM pode ocorrer por meio de mecanismo intracelular ou extracelular.

A biossíntese extracelular de NPsM acontece fora das células fúngicas, em extratos com células fúngicas ou em extratos livres dessas células (YANG *et al.*, 2022b). Na biossíntese realizada em extratos contendo células fúngicas, algumas proteínas presentes na parede celular fúngica, que funcionam como armadilhas (*traps*), capturam e reduzem os íons metálicos, proveniente5 de agentes precursores das NPsM (geralmente cátions advindos de sais precursores), presentes no extrato. A captura desses íons metálicos em solução ocorre devido à carga negativa acumulada na parede celular fúngica ou à presença de substâncias viscosas em sua estrutura (KHANDEL; SHAHI, 2018; XU *et al.*, 2023).

Apesar do acúmulo de carga negativa sobre a parede celular, algumas substâncias como a lisina, auxiliam na captura de íons de carga negativa (ânion) em solução por meio de interações eletrostáticas. Após a biossíntese da NPs metálica na parede celular fúngica, agente de capeamento e ligantes, interagem com esse bionanomaterial, fazendo sua estabilização no meio extracelular (DURAN *et al.*, 2011; MUKHERJEE *et al.*, 2002; XU *et al.*, 2023). Uma representação esquemática do mecanismo de biossíntese extracelular realizado em extratos contendo células fúngicas é apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Representação esquemática da biossíntese extracelular realizado em extratos contendo células fúngicas.



Fonte: Do autor (2024)

A biossíntese extracelular de NPsM realizadas em extratos livres de células fúngicas é um pouco mais complexa e apresenta diferenças significativas no mecanismo realizado por fungos basidiomicetos e ascomicetos. De maneira simplificada, o meio de cultivo contendo biomoléculas excretadas pelas células fúngicas como: enzimas, peptídeos ou proteínas, é separado do conteúdo celular e um agente precursor de íons metálicos (sal) é adicionado (XU *et al.*, 2023).

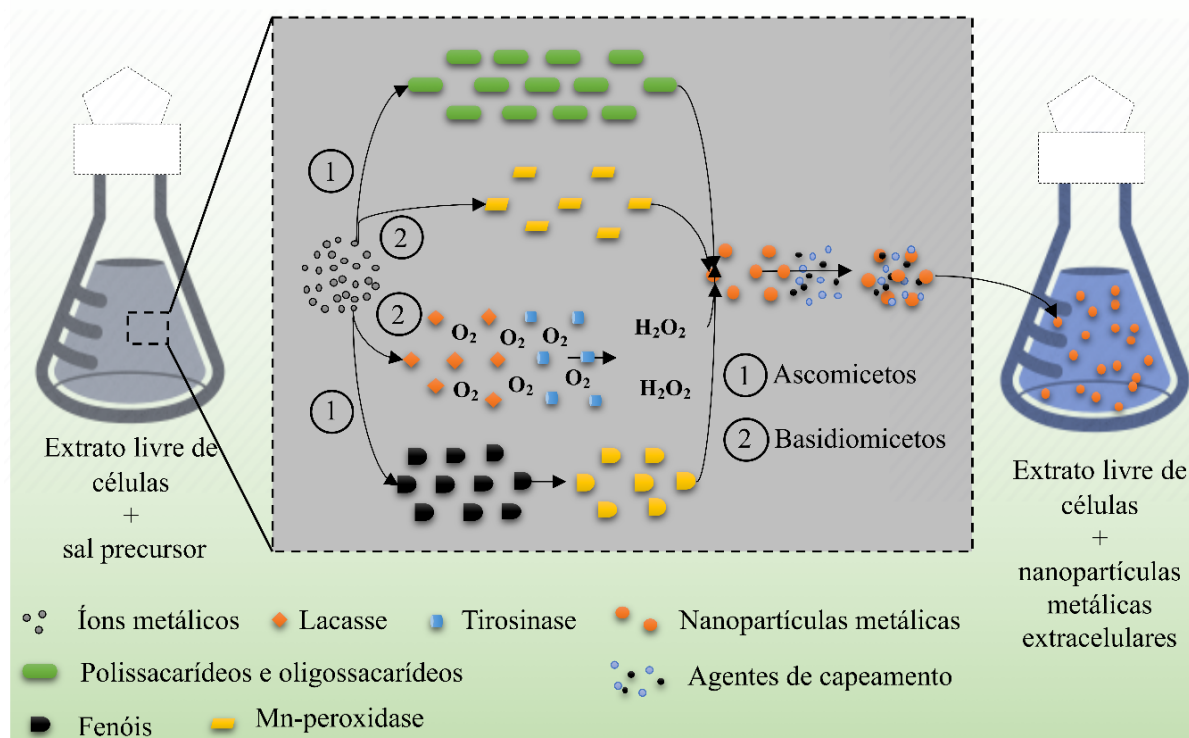
No caso dos fungos basidiomicetos, a biossíntese das NPsM ocorre por meio das fenoloxidasas como a lacasse, tirosinase e Mn-peroxidase, que realizam a redução dos íons metálicos presentes no extrato livre de células fúngicas (VETCHINKINA; POZDNYAKOVA; NIKITINA, 2008; XU *et al.*, 2023). De modo mais específico, a enzimas lacasse e tirosinase, derivada dos fungos, reagem com moléculas de gás oxigênio (O_2) do meio reacional formando peróxido de hidrogênio (H_2O_2), responsáveis por reduzir os íons metálicos em NPs (KUPRYASHINA *et al.*, 2013; VETCHINKINA *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2023).

Após a biossíntese das NPsM, agentes de capeamento e ligantes presentes nesse extrato sem células fúngicas, interagem com esse bionanomaterial, promovendo sua estabilização no meio extracelular (XU *et al.*, 2023).

No caso dos fungos ascomicetos, os íons metálicos em solução sofrem a ação de biomoléculas como polissacarídeos e oligossacarídeos. Um caso mais específico de obtenção de NPsM por esse tipo de fungo é a redução dos íons metálicos por meio de quinonas

provenientes de compostos fenólicos excretados metabolicamente pelos fungos (PHILIP, 2009; XU *et al.*, 2023). Uma representação esquemática da biossíntese extracelular de NPsM realizada em extratos de ascomicetos e basidiomicetos livres células fúngicas é apresentada na Figura 6.

Figura 6 – Representação esquemática da biossíntese extracelular de NPsM realizada em extratos de ascomicetos e basidiomicetos livres células fúngicas.



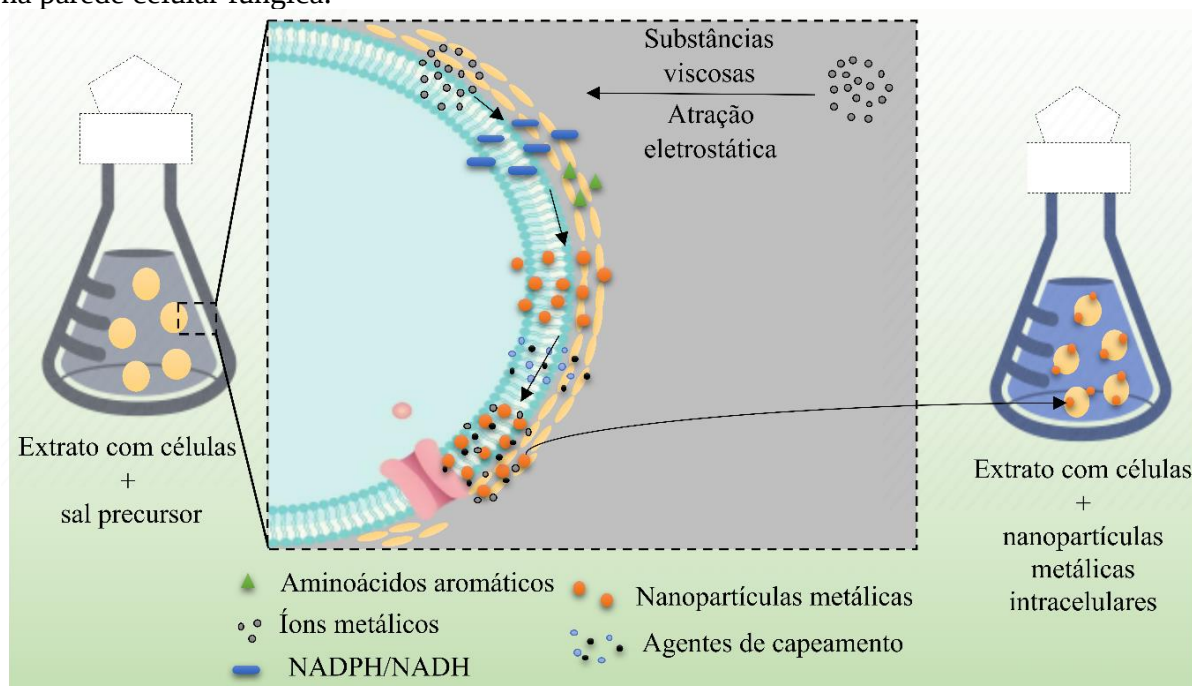
Fonte: Do autor (2024)

A biossíntese intracelular de NPsM mediada por fungos, ocorre em extratos contendo células fúngicas. Esse tipo de biossíntese acontece dentro do material celular, no entanto, o local específico em que a reação pode ocorrer, varia de acordo com o fungo utilizado (XU *et al.*, 2023). Quando submetidas ao contato de íons metálicos, as células fúngicas permitem a difusão desses íons através de sua membrana celular. Isso ocorre, pois, as células desse microrganismo identificam os íons metálicos como agentes tóxicos, iniciando assim seus mecanismos de sobrevivência por meio da liberação de metabólitos redutores, dilatação dos poros da parede celular e de reações de troca com o meio extracelular (ANNAMALAI *et al.*, 2021; DHANJAL *et al.*, 2022).

Semelhantemente ao mecanismo apresentado na biossíntese extracelular em extratos contendo células fúngicas, a redução dos íons metálicos pode ocorrer na parede celular desses microrganismos. Nesse processo os íons metálicos de carga positiva, interagem eletrostaticamente com a parede celular fúngica carregada negativamente (KHANDEL; SHAHI, 2018; XU *et al.*, 2023). No processo de biossíntese intracelular, os íons metálicos

podem ser parcialmente transportados pelos poros da parede celular fúngica. Assim, esses íons interagem com a nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH) e aminoácidos aromáticos (tirosina e triptofano), dando origem as NPsM (XU *et al.*, 2023). Esse tipo de mecanismo é comum a fungos basidiomicetos e ascomicetos. Uma representação esquemática da biossíntese de NPsM realizada intracelularmente na parede celular fúngica é apresentada na Figura 7.

Figura 7 – Representação esquemática da biossíntese de NPsM realizada intracelularmente na parede celular fúngica.



Fonte: Do autor (2024)

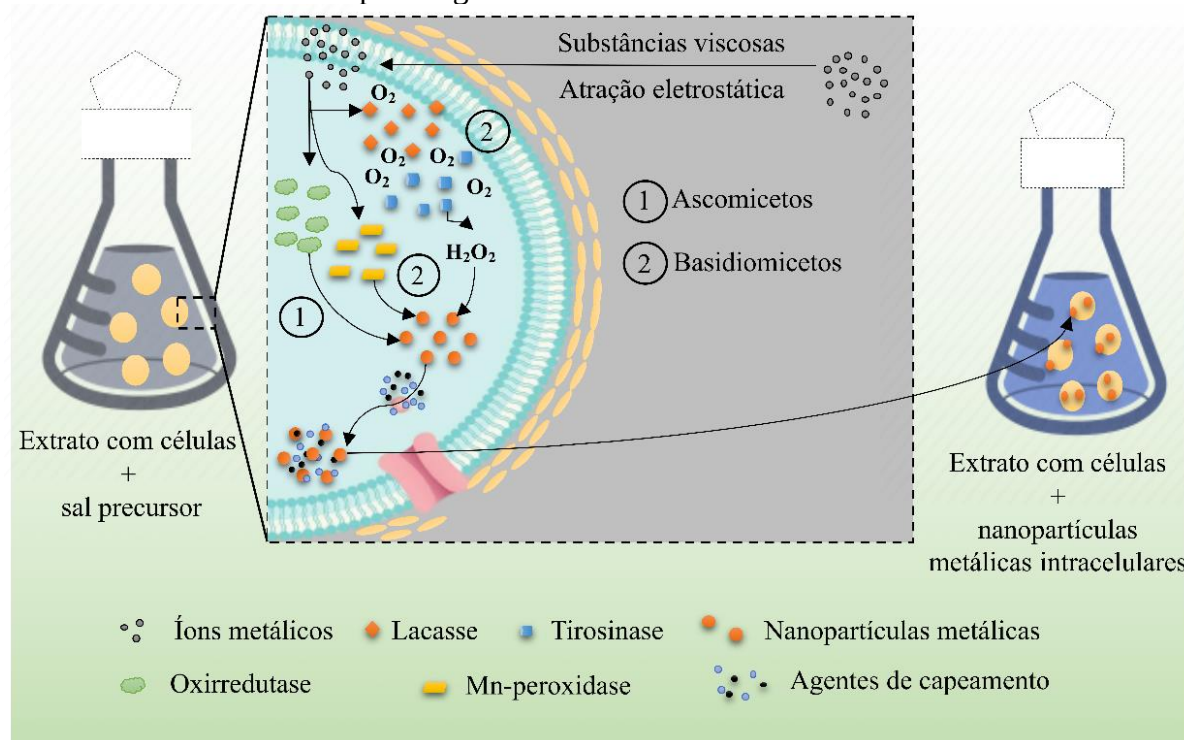
Quando os íons metálicos adentram a membrana celular das células fúngicas, uma série de reações biossintéticas pode ocorrer. No caso dos basidiomicetos, os íons metálicos são oxidados por meio de fenoloxidasas como lacasse, tirosinase e Mn-peroxidase, semelhantemente ao que ocorre na síntese extracelular na ausência de células fúngicas. Na literatura também é reportada a biossíntese de NPsM por basidiomicetos por meio de enzimas e metabólitos como: NADH, nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato (NADPH), enzimas redutoras, naftoquinonas, flavonóides, antraquinonas, ligninases, e ATP sintase (EIDE *et al.*, 1993; MITTAL *et al.*, 2014; VETCHINKINA *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2011; ZHANG, XUWANG *et al.*, 2016).

O mecanismo de biossíntese de NPsM por fungos ascomicetos é complexo e varia significativamente de acordo com o fungo utilizado. De modo geral, no mecanismo mais comum associado aos ascomicetos, os íons metálicos ao acessarem o interior celular, provocam estresse celular, conhecido como estresse oxidativos. Como resposta a esse agente estressor, as

células fúngicas liberam um gene enzimático de resposta, chamado de oxirredutase responsável por reduzir os íons metálicos, agregá-los e transformá-los em NPs (XU *et al.*, 2023).

Uma representação esquemática de alguns mecanismos de biossíntese de NPsM realizada intracelularmente por fungos basidiomicetos e ascomicetos é apresentada na Figura 8.

Figura 8 – Representação esquemática de alguns mecanismos de biossíntese de NPsM realizada intracelularmente por fungos basidiomicetos e ascomicetos



Fonte: Do autor (2024)

Após o processo de biossíntese, realizadas por método intracelular ou extracelular, as NPsM são recobertas por biomoléculas, responsáveis por estabilizar as NPs em solução (XU *et al.*, 2023).

A biossíntese de NPsM, conforme mencionado anteriormente, acontece pela exposição de um sal precursor aos agentes biológicos excretados pelos fungos em extratos, responsáveis pela redução desses íons para a obtenção de NPsM. Na grande maioria dos casos, a biossíntese mediada por fungos é realizada visando a obtenção de NPs de prata (Ag), ouro (Au), zinco (Zn), paládio (Pd), platina (Pt), selênio (Se) e cobre (Cu) por meio da utilização dos sais precursores nitrato de prata (AgNO_3), ácido cloroáurico (HAuClO_4), acetato de zinco ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$), cloreto de paládio (II) (PdCl_2), hexacloroplatinato de hidrogênio (IV) (H_2PtCl_6), selenito de sódio (Na_2SeO_3) e nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), respectivamente (DIKSHIT *et al.*, 2021; MAT'ATKOVA *et al.*, 2022).

O monitoramento e caracterização das propriedades físico-químicas das NPsM biossintetizadas, é uma etapa importante, uma vez que, pode indicar a viabilidade de aplicação desse biomaterial sintetizado. As NPsM podem ser caracterizadas de acordo com seu tamanho, forma, área superficial, homogeneidade, estabilidade, entre outras (SALEM; FOUDA, 2021). As principais técnicas de caracterização das NPsM e suas propriedades são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Técnicas de caracterização das NPsM e suas propriedades

Técnica	Propriedades físico-químicas avaliadas
UV-Vis	Mudança de cor
MEV	Tamanho, forma
MET	Tamanho, forma
FTIR	Tipos específicos de ligações químicas ou grupos funcionais
DRX	Fase cristalina e estrutura
EDS	Constituintes elementares
BET	Área superficial específica de materiais

Fonte: Do Autor (2024).

Entre os diversos tipos de NPsM biossintetizadas, as NPsAg e as NPsAu, exibem características apreciáveis devido à alta condutividade térmica e elétrica, resistência a oxidação e capacidade de absorver e espalhar luz. Devido às essas características, esses dois tipos de NPs, são as mais empregadas em diversas áreas, sendo as mais comercializadas (DHANASEKARAN *et al.*, 2011; PINEDA; FORERO; SIERRA, 2023; XU *et al.*, 2023).

As NPsM biossintetizadas por fungos, principalmente as de Au e Ag, são aplicadas em áreas estratégicas, sendo elas: ciências biomédicas, indústria e agricultura (SALEM; FOUDA, 2021). Na área industrial, a utilização de NPsAg e NPsAu biossintetizadas para o desenvolvimento de componentes e dispositivos eletrônicos, tem atraído o interesse de pesquisadores (PINEDA; FORERO; SIERRA, 2023). Entre esses dispositivos estão os supercapacitores eletroquímicos, que são dispositivos desenvolvidos para o armazenamento de energia (LOKHANDE; CHAVAN; PANDEY, 2020).

Esses dispositivos são construídos por eletrodos de carbono com alta porosidade, e elevada área superficial. Estudos recentes reportam o ancoramento de NPsM ao material de carbono com o intuito de melhorar o desempenho eletroquímico e a condutividade dos materiais carbonáceos dos eletrodos. O ancoramento de NPsAu e NPsAg ao material de carbono destinado ao desenvolvimento de eletrodo para supercapacitores eletroquímicos está intimamente ligado à elevada área superficial e às suas propriedades condutoras desses nanomateriais, capazes de melhorar a capacitância dos dispositivos (ALBASHIR *et al.*, 2021). No entanto, não são reportados na literatura, trabalhos que fazem uso de nanopartículas biossintetizadas por fungos para essa aplicação.

Nessa perspectiva, o presente trabalho abordará nas seções subsequentes o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos, relacionado os conceitos de produção de carbono derivado de biomassa fúngica com NPsM biossintetizadas intracelularmente. Trata-se de uma abordagem inovadora que busca integrar essas duas abordagens provenientes da biotecnologia e da bionanotecnologia, visando a obtenção materiais ambientalmente amigáveis e com alto desempenho no armazenamento de energia.

3.2 Supercapacitores eletroquímicos

Devido ao rápido desenvolvimento tecnológico e o crescente aumento populacional, a sociedade moderna demanda cada vez mais de fontes de energia para a realização de atividades essenciais em seu cotidiano. Diante desse cenário, verifica-se o uso demasiado de fontes não renováveis de energia que inclui o consumo de carvão mineral, petróleo e derivados, gás natural e outros recursos naturais limitados. A utilização desses combustíveis fósseis como fonte de energia, gera grande preocupação devido à poluição ambiental associada ao seu consumo e a escassez desses recursos ao longo do tempo. Nesse sentido, o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente amigáveis para suprir as demandas energéticas e reduzir os possíveis impactos ambientais relacionados, tem chamado a atenção da comunidade científica e de agências de proteção ambiental de diversos países (CAO et al., 2022; DA SILVA et al., 2020; WANG et al., 2022).

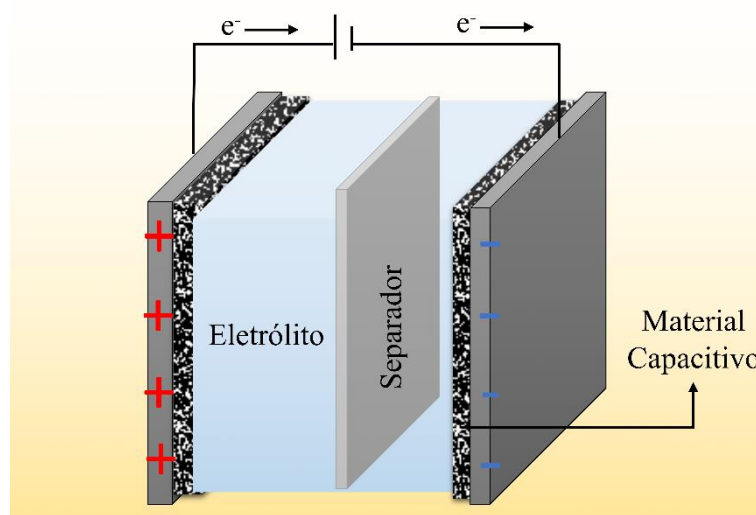
Nos últimos anos, foi observado um aumento significativo na geração de energia por meio de fontes renováveis como a energia solar, eólica, hídrica e outras. Apesar dos benefícios ambientais associados a esses sistemas de geração de energia, eles são intermitentes. Assim a utilização de dispositivos de armazenamento e conversão de energia são fundamentais para o aproveitamento máximo desses recursos (LIU et al., 2022).

Nesse sentido, os supercapacitores eletroquímicos são uma tecnologia emergente para o armazenamento de energia que apresenta características promissoras como: altas densidades de potência, taxas rápidas e eficientes de carga e descarga, excelente vida útil ao longo de vários ciclos, baixa manutenção e baixo custo (LIU et al., 2022; LOKHANDE; CHAVAN; PANDEY, 2020).

Esse tipo de dispositivo é construído basicamente por dois eletrodos com área superficial apreciável, um eletrólito que realiza o contato entre ambos os eletrodos e uma membrana de íons permeáveis, também conhecido como separador, responsável por realizar o transporte de íons entre os eletrodos durante processos de carga e descarga (SHARMA;

CHAND, 2023). A representação de um supercapacitor eletroquímico constituído por dois eletrodos é apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Representação de um supercapacitor eletroquímico de dois eletrodos e seus principais constituintes.



Fonte: Do autor (2024)

Quando comparados a capacitores eletroquímicos convencionais, os supercapacitores apresentam capacitâncias específicas e densidades de energia significativamente maiores devido aos seus eletrodos de grande área superficial e ao separador dielétrico fino que os constituem. Além disso, quando comparados às baterias e células a combustível, os supercapacitores exibem maior densidades de potência, porém, a quantidade de energia armazenada nesses dispositivos é menor (CHEN, ZHENG *et al.*, 2011; LOKHANDE; CHAVAN; PANDEY, 2020).

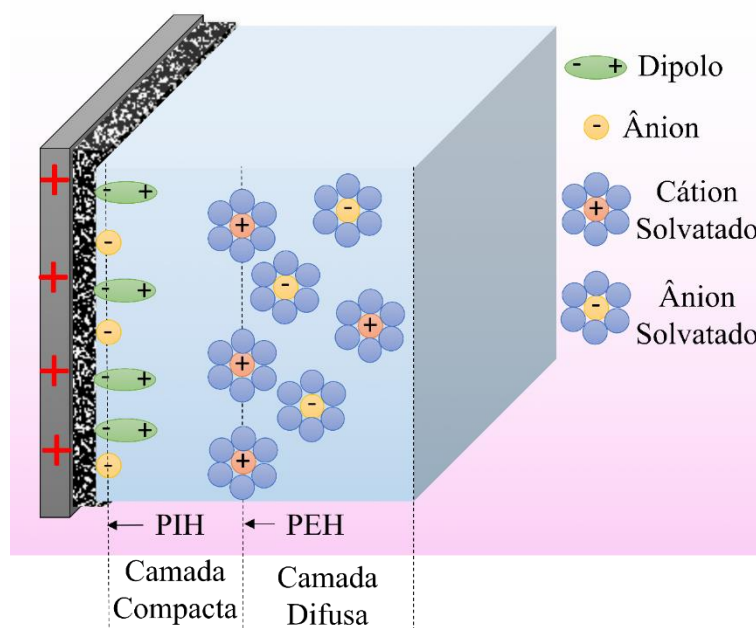
Os supercapacitores eletroquímicos podem ser classificados de acordo com os mecanismos de armazenamento de energia, sendo eles: capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (*electrical doublelayer capacitors* - EDLCs), pseudocapacitores e supercapacitores híbridos (CAO, ZIWEI *et al.*, 2022; DONG *et al.*, 2023; LOKHANDE; CHAVAN; PANDEY, 2020).

Os EDLCs apresentam comportamento simples e característico de funcionamento em que, ocorre o acúmulo de carga eletrostática de íons de forma rápida e reversível na interface entre o eletrodo e o eletrólito, formando uma dupla camada elétrica onde a energia elétrica é acumulada (AMIRI, AHMAD; BRUNO; POLYCARPOU, 2023; PAMETE *et al.*, 2023; SHAO *et al.*, 2018; WANG, YITONG; WANG, 2023).

A dupla camada elétrica é formada por uma camada compacta de íons livres em solução, sem a solvatação por moléculas de solvente, que se adsorvem fortemente à superfície do

eletrodo. O plano que passa entre os íons adsorvidos sobre a superfície do eletrodo recebe o nome de plano interno de Helmholtz (PIH). Após a camada de íons e moléculas livres adsorvidos sobre a superfície do eletrodo, encontra-se uma segunda camada chamada de camada difusa. Nessa região encontram-se os íons solvatados de carga oposta a dos íons adsorvidos à superfície do eletrodo. Nessa camada, os íons solvatados não se encontram adsorvidos à superfície do eletrodo e o plano que passa entre esse agregado de íons e moléculas de solvente é chamado de plano externo de Helmholtz (PEH). Esse modelo, chamado de modelo de Stern, é o mais aceito para a formação da dupla camada elétrica e indica que a densidade de carga máxima é acumulada a uma determinada distância do PEH (DA SILVA *et al.*, 2020; FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2001). Uma representação da dupla camada elétrica proposta por Stern é apresentada na Figura 10.

Figura 10 - Representação da dupla camada elétrica proposta por Stern.

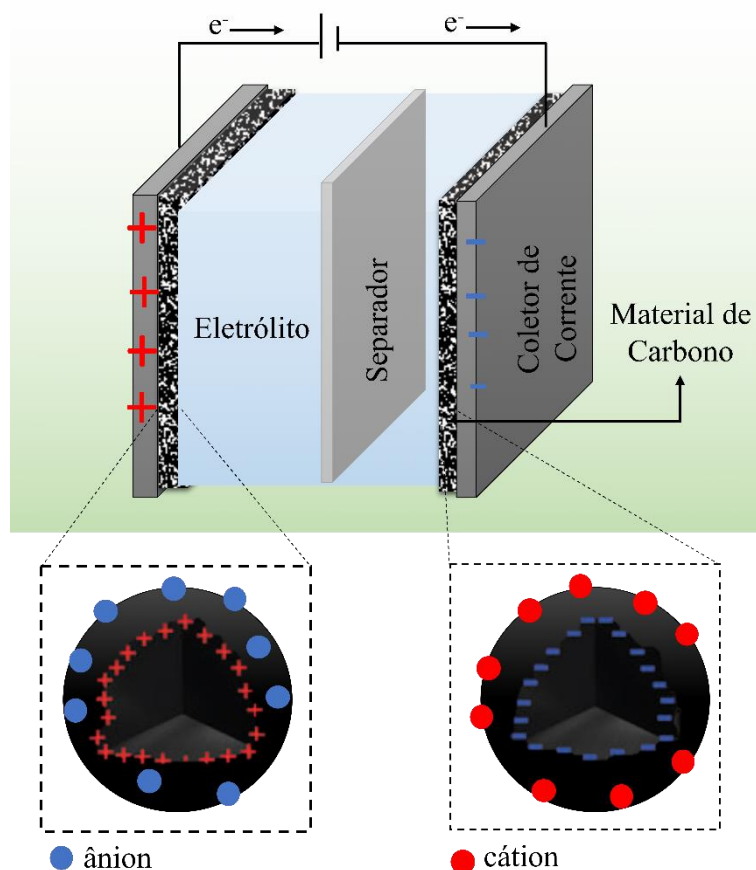


Fonte: Do autor (2024)

Esse acúmulo de carga ocorre por meio da aplicação de potencial elétrico externo que promove a difusão de íons do eletrólito para os poros do eletrodo de carga oposta. O processo de carregamento dos EDLCs envolve a movimentação de elétrons do eletrodo carregado negativamente para o eletrodo carregado positivamente. Assim, os íons eletrolíticos positivos (cátions) se movem em direção ao eletrodo carregado negativamente e os íon eletrolíticos negativos (ânions) se movem em direção ao eletrodo de caga positiva. Já o processo de descarga ocorre de maneira oposta. Em ambos os processos (carga e descarga) os íons eletrolíticos interagem com o eletrodo por meio de adsorção e dessorção eletrostáticas reversíveis e não faradaicas (CAO, ZIWEI *et al.*, 2022; DONG *et al.*, 2023; LOKHANDE; CHAVAN;

PANDEY, 2020; SHAO *et al.*, 2018). A representação de um EDLC e de seus constituintes é apresentado na Figura 11.

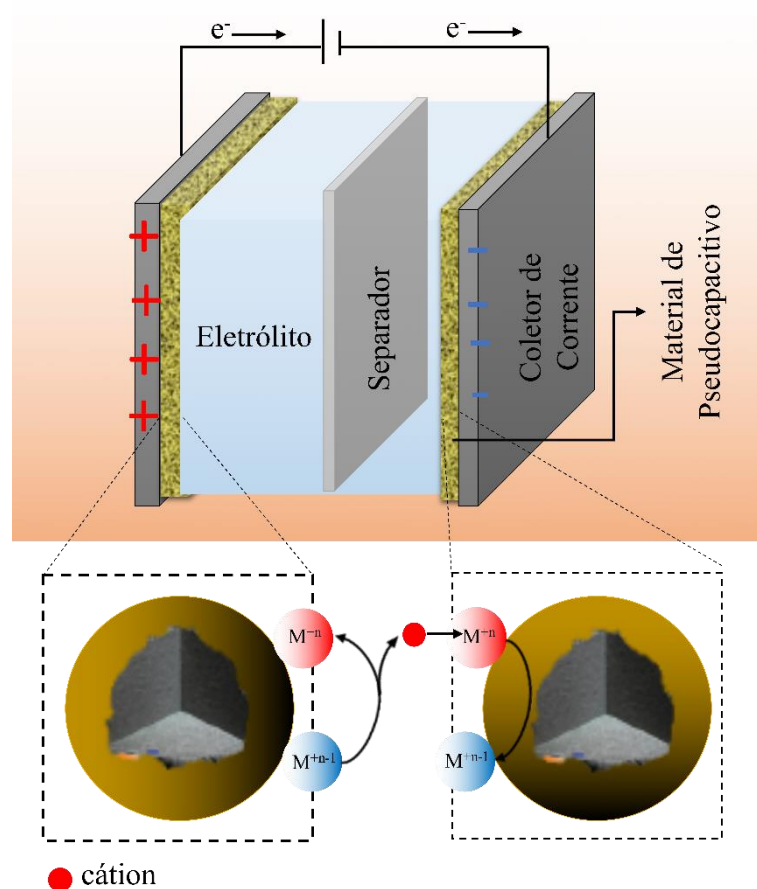
Figura 11 – Representação de um EDLC e seus principais constituintes.



Fonte: Do autor (2024)

Diferentemente dos EDLCs, os supercapacitores pseudocapacitivos possuem mecanismos de armazenamento de energia baseados em reações faradaicas, ou seja, através da transferência de carga por meio de reações de oxidação e redução rápidas e reversíveis induzida pela corrente externa aplicada entre os materiais ativos na superfície dos eletrodos e o eletrólito. Nesse tipo de dispositivo, as espécies iônicas geradas na transferência de carga são adsorvidas sobre a superfície dos eletrodos (CHODANKAR *et al.*, 2020; LOKHANDE; CHAVAN; PANDEY, 2020; MAHALA; KHOSRAVINIA; KIANI, 2023; MUZAFFAR *et al.*, 2019). A representação de um supercapacitor pseudocapacitivo e seus principais constituintes são apresentados na Figura 12.

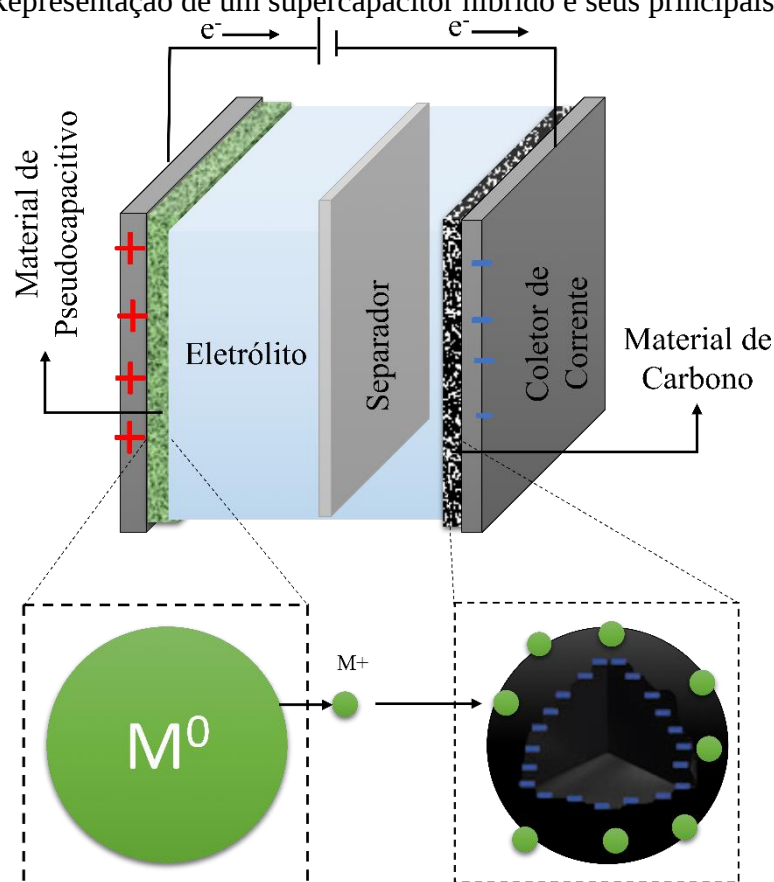
Figura 12 – Representação de um supercapacitor pseudocapacitivo e seus principais constituintes.



Fonte: Do autor (2024)

Os supercapacitores híbridos são assim denominados uma vez que seu mecanismo de funcionamento consiste na fusão entre um EDLC com um supercapacitor pseudocapacitivo. Nesse tipo de dispositivo, as reações não faradaicas características de EDLCs e as reações faradaicas características dos supercapacitores pseudocapacitivos atuam sinergicamente, com o intuito de suprir a baixa densidade de potência e estabilidade cíclica dos supercapacitores pseudocapacitivos e a baixa capacitância específica dos EDLCs (EGA; SRINIVASAN, 2022; IQBAL; AZIZ, 2022; LOKHANDE; CHAVAN; PANDEY, 2020; SHAO *et al.*, 2018). A representação de um supercapacitor híbrido e seus principais constituintes é apresentada na Figura 13.

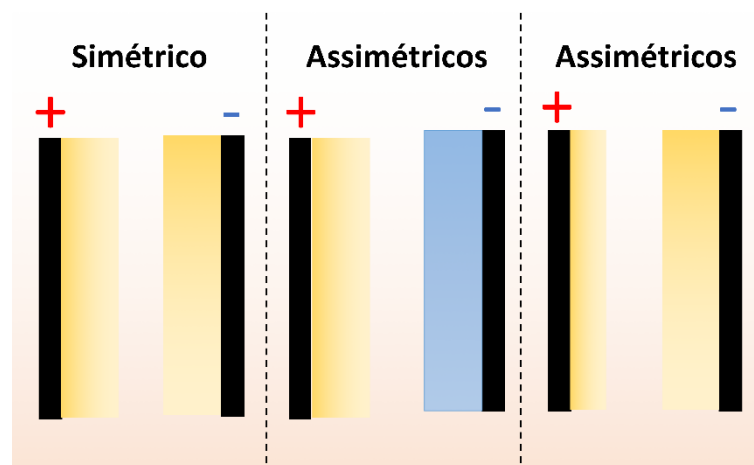
Figura 13 – Representação de um supercapacitor híbrido e seus principais constituintes.



Fonte: Do autor (2024)

Os supercapacitores eletroquímicos, também podem ser agrupados em duas grandes categorias que compreendem os supercapacitores simétricos e supercapacitores assimétricos. Nos supercapacitores simétricos, o par de eletrodos apresenta o mesmo material eletroativo e a mesma carga de massa. Já nos supercapacitores assimétricos, o par de eletrodos é composto por materiais eletroativos diferentes. Quando o material eletroativo é o mesmo em ambos os eletrodos, porém, diferem em sua massa, considera-se o supercapacitor eletroquímico como assimétrico (NOORI *et al.*, 2019). Uma representação esquemática da classificação dos supercapacitores eletroquímicos em simétricos e assimétricos é apresentada na Figura 14.

Figura 14 – Representação esquemática simplificada de supercapacitores simétricos e assimétricos.



Fonte: Do autor (2024)

O desempenho dos eletrodos para supercapacitores eletroquímicos, independentemente de seu tipo, está diretamente relacionado à seleção adequada do eletrólito e do material do eletrodo. As características essenciais de cada um desses constituintes de um supercapacitor eletroquímico serão abordadas a seguir.

3.2.1 Eletrólito

Durante o desenvolvimento de um supercapacitor eletroquímico de alto desempenho, a escolha de um eletrólito de suporte adequado é fundamental para o bom funcionamento do dispositivo. O eletrólito é constituído por uma substância ionizável (sais, ácidos ou bases) e um solvente. Esse constituinte influencia significativamente a formação da dupla camada elétrica uma vez que atuam diretamente como meio de condução entre os eletrodos de superfície eletroativa (ânodo e cátodo) (EGA; SRINIVASAN, 2022; HE; ZHANG, 2022; PERSHAANAA et al., 2022). Os requisitos básicos de um eletrólito efetivo para o desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos são:

Condutividade eletrolítica: essa característica está relacionada à capacidade de uma solução eletrolítica em conduzir corrente elétrica. Nesse sentido a condutividade de uma solução é proporcional a mobilidade iônica, a concentração e carga elementar das espécies eletrolíticas em solução e da amplitude da valência das cargas iônicas móveis (SAJJAD et al., 2021).

Efeito da espécie iônica: a espécie iônica utilizada no desenvolvimento de um supercapacitor, derivada de um sal, de uma base ou de um ácido, pode apresentar comportamentos diferentes de acordo com o solvente ao qual está dissolvida. A concentração dessas espécies em solução e a viscosidade do meio estão intimamente relacionadas. Quando esses dois fatores estão equilibrados, a condutividade do eletrólito é maximizada. Esse

fenômeno ocorre, pois, em concentrações elevadas ocorre o aumento da viscosidade, que dificulta a mobilidade dos íons, e as espécies iônicas podem interagir com íons eletronicamente neutros. Quando essa interação acontece, o número de íons disponíveis em solução é limitado comprometendo a condutividade do eletrólito. Por outro lado, quando a concentração do eletrólito é muito baixa, pode ocorrer problemas de exaustão durante o processo de carregamento do supercapacitor (HE; ZHANG, 2022; SAJJAD et al., 2021).

Efeito do solvente: o solvente constituinte dos eletrólitos influencia significativamente o desempenho eletroquímico de um supercapacitor de alto desempenho, devido a sua constante dielétrica e a sua viscosidade. A constante dielétrica do solvente determina a dissociação das espécies iônicas proveniente de sais base ou ácidos e a viscosidade, conforme mencionado anteriormente, determina a mobilidade iônica (CHE et al., 2017; KAMATH et al., 2014; SAJJAD et al., 2021).

Estabilidade eletroquímica: a estabilidade eletroquímica de um eletrólito está ligada à janela de potencial elétrico ao qual esse constituinte pode ser submetido sem que ocorra sua degradação e alterações significativas em seu comportamento eletroquímico, comprometendo a vida útil do supercapacitor. Essa estabilidade também se relaciona com a composição do eletrodo que constitui o supercapacitor, uma vez que, o eletrólito pode alterar sua estrutura (SAJJAD et al., 2021).

Estabilidade térmica: durante seu processo operacional, os supercapacitores eletroquímicos passam por processo de liberação de calor ao longo da realização dos ciclos de carga e descarga. Nesse sentido, a estabilidade térmica do eletrólito é um parâmetro importante, uma vez que pode comprometer o funcionamento do dispositivo devido a possíveis reações paralelas desencadeadas entre o eletrólito e o eletrodo (CHANCELIER et al., 2014; FENG et al., 2015; SAJJAD et al., 2021).

Solvatação de íons: a solvatação é um fenômeno químico que ocorre entre os íons em solução e o solvente utilizado no desenvolvimento dos eletrólitos. Nesse processo, os íons interagem como os dipolos elétricos das moléculas do solvente (aquoso ou orgânico). Assim, o número de espécies iônica em solução diminui comprometendo a condutividade elétrica do eletrólito (SAJJAD et al., 2021).

Ajuste de pH: o pH de um eletrólito é expresso por meio da concentração de íons H^+ e OH^- em uma solução aquosa, classificando-os em ácidos (pH menor que 7,0), básicos (pH maior que 7,0) e neutros (pH igual a 7,0 a 25 °C). Consequentemente esse parâmetro estabelece influência direta sobre o eletrólito de suporte, uma vez que, o pH pode favorecer que certos processos redox ocorram, sendo muito importantes no desenvolvimento de pseudocapacitores,

além favorecer a eletrólise da água (SAJJAD *et al.*, 2021; SHAO *et al.*, 2018; ZHONG *et al.*, 2015).

Os eletrólitos líquidos comumente utilizados no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos de alto desempenho podem ser classificados como: eletrólitos aquosos, eletrólitos orgânicos e eletrólitos de líquido iônico. Independentemente de seu tipo, os eletrólitos podem ser adaptados com o intuito de melhorar a performance eletroquímica do supercapacitor. Os detalhes de cada tipo de eletrólito são especificados a seguir.

3.2.1.1 Eletrólitos aquosos

Os eletrólitos aquosos é o tipo mais utilizado no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos de alto desempenho. Isso ocorre devido ao baixo custo associado ao seu preparo, segurança e a versatilidade de substância que podem ser utilizadas, atraindo o interesse de pesquisadores que buscam o desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos práticos e de baixo custo. Esse tipo de eletrólito apresenta baixa resistividade elétrica, fácil manipulação e não necessita de etapas de purificação em seu preparo. No entanto, a janela de potencial a qual supercapacitores eletroquímicos com eletrólito aquoso pode atuar é restrita. O aumento da tensão, acima de 1,23 V, pode provocar o rompimento da célula devido ao desprendimento de gases nos eletrodos provenientes da eletrodecomposição da água. Assim, no eletrodo de carregado positivamente pode ocorrer a formação de O_2 e no eletrodo carregado negativamente positivo pode ocorrer o desprendimento de gás hidrogênio (H_2). Além da janela de potencial restrita, como a composição majoritária desse tipo de eletrodo é a água, a temperatura operacional deve atender a critérios prévios de acordo com as propriedades físico-químicas do eletrólito empregado (EGA; SRINIVASAN, 2022; HE, XIYUE; ZHANG, 2022; PERSHAANAA *et al.*, 2022; SAMANTARAY *et al.*, 2023).

Conforme mencionado anteriormente, os eletrólitos aquosos podem ser divididos em ácidos, básicos e neutros. Os eletrólitos ácidos são os mais utilizados por apresentarem maior condutividade elétrica. Os valores de condutividade elétrica baseada nos íons constituintes, hidratados ou livres, dos eletrólitos aquosos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Os tamanhos dos íons livres, solvatados e os valores de condutividade iônica.

Íon	Tamanho do íon livre (Å)	Tamanho do íon solvatado (Å)	Condutividade iônica (S cm ² mol ⁻¹)
H ⁺	1,15	2,80	350,10
Li ⁺	0,60	2,82	38,69
Na ⁺	0,95	3,58	50,11
K ⁺	1,33	3,31	73,50
NH ₄ ⁺	1,48	3,31	73,70
Mg ²⁺	0,72	4,28	106,12
Ca ²⁺	1,00	4,12	119,00
Ba ²⁺	1,35	4,04	127,80
Cl ⁻	1,81	3,32	76,31
NO ₃ ⁻	2,64	3,35	76,31
SO ₄ ²⁻	2,90	3,79	160,00
OH ⁻	1,76	3,00	198,00
ClO ₄ ⁻	2,92	3,38	67,30
PO ₄ ³⁻	2,23	3,39	207,00
CO ₃ ²⁻	2,66	3,94	138,60

Fonte: ZHONG et al., (2015)

Esse tipo de eletrólito é ambientalmente amigável quando comparado aos eletrólitos orgânicos, que faz uso de solventes orgânicos potencialmente tóxicos e de custo elevado (EGA; SRINIVASAN, 2022; PERSHAANAA *et al.*, 2022).

3.2.1.2 Eletrólitos orgânicos

Diferentemente dos eletrólitos aquosos, os eletrólitos orgânicos são constituídos por uma substância ionizável orgânica adicionada a um solvente orgânico. Esse tipo de eletrólito é apreciável no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos devido a possibilidade de operação em janelas de potencial de maior tensão (2,0 V – 3,0 V). No entanto, os supercapacitores desenvolvidos com eletrólitos orgânicos exibem baixa densidade de potência e menor desempenho capacitivo, uma vez que, os solventes orgânicos apresentam menor condutividade iônica quando comparados aos eletrólitos aquosos (EGA; SRINIVASAN, 2022; HE, XIYUE; ZHANG, 2022; PERSHAANAA *et al.*, 2022; SAMANTARAY *et al.*, 2023).

Grande parte dos eletrólitos orgânicos, demandam de processos onerosos em seu desenvolvimento pois, necessitam de etapas de purificação devido a presença de água e outros

contaminantes que influencia diretamente nos processos de carga de descarga do supercapacitor. Além disso, alguns solventes orgânicos apresentam propriedades físico-químicas que dificultam sua utilização no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos como: alta inflamabilidade, volatilidade e toxicidade (PERSHAANAA *et al.*, 2022).

Devido à capacidade de operação em janelas de potenciais mais altas, os supercapacitores eletroquímico com eletrólitos orgânicos podem apresentar problemas de estabilidade, uma vez que, o solvente orgânico quando em contato com um eletrodo a base de carbono em potencial elevado, pode resultar na degradação do material carbonáceo, devido a oxidação eletroquímica, e a decomposição do próprio eletrólito (HE; ZHANG, 2022; PERSHAANAA *et al.*, 2022). Na Tabela 5 está apresentada as propriedades físico-química de solventes orgânicos comumente utilizados no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos.

Tabela 5 – Resumo de abreviaturas, propriedades físicas, redução eletroquímica limitante e potenciais de oxidação de solventes orgânicos comumente usados contendo 0,65 molL⁻¹ de TEACF₄ a 25 °C.

Solvente	ϵ_r	η (cp)	P.E (°C)	P.F (°C)	MM (g mol ⁻¹)	γ (mS cm ⁻¹)	E _{red}	E _{ox}
							(V vs. SCE)	
Carbonato de propileno	65	2,5	242	-49	102	10,6	-3,0	3,6
Carbonato de butileno	53	3,2	240	-53	116	7,5	-3,0	4,2
γ -Butirolactona	42	1,7	204	44	86	14,3	-3,0	5,2
γ -Valerolactona	34	2,0	208	-31	100	10,3	-3,0	5,2
Acetonitrila	36	0,3	82	-49	41	49,6	-2,8	3,3
Glutaronitrila	37	5,3	286	-29	94	5,7	-2,5	5,0
Adiponitrila	30	6,0	295	2	108	4,3	-2,9	5,2
Metoxiacetonitrila	21	0,7	120	-35	71	21,3	-2,7	3,0
3-metoxipropionitrila	36	1,1	165	-57	85	15,8	-2,7	3,1
N,N-Dimetilformamida	37	0,8	153	-61	73	22,8	-3,0	1,6
N,N-Dimetilacetamida	38	0,9	166	-20	87	15,7	-	-
N-Metilpirrolidinona	32	1,7	202	-24	99	8,9	-	-
N-Metiloxazolidinona	78	2,5	170	15	101	10,7	-3,0	1,7
N,N'-Dimetilimidazolidinona	38	1,9	226	8	114	7,0	-3,0	1,2
Nitrometano	38	0,6	101	-29	61	33,8	-1,2	2,7
Nitroetano	28	0,7	115	-90	75	22,1	-1,3	3,2
Sulfolano	43	10,0	287	28	120	2,9	-3,1	3,3
Dimetilsulfóxido	47	2,0	189	19	78	13,9	-2,9	1,5
Fosfato de trimetila	21	2,2	197	-46	140	8,1	-2,9	3,5

Legenda: ϵ_r é permissividade relativa, η é viscosidade, P.E. é o ponto de ebulição, P.F. é o ponto de fusão, MM é a massa molecular, σ é a condutividade iônica, E_{red} é o potencial de redução e E_{ox} é o potencial de oxidação.

Fonte: ZHONG et al., (2015)

3.2.1.3 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são um tipo alternativo de eletrólito, constituídos por íons provenientes da dissociação de espécies orgânicas e inorgânicas que originam uma solução líquida em temperatura ambiente ou abaixo de 100 °C (MIAO *et al.*, 2021).

De maneira mais específica, trata-se de fluido semi-orgânico, composto por um cátion orgânico volumoso como: piridínio (C₅H₅NH⁺), entre outros, e um ânion orgânico ou inorgânico de coordenação fraca como: halogenetos, imidas, entre outros (RAJADURAI;

ANGURAJ, 2021). Nesse sentido, a combinação adequada de cátions e ânions é essencial para o bom funcionamento eletroquímico de um supercapacitor de alta eficiência (PERSHAANAA *et al.*, 2022).

Esse tipo de eletrólito é apreciável no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos devido às suas excelentes propriedades físico-químicas como: maior estabilidade térmica, boa capacidade de dissolução, maior condutividade iônica, opera em uma alta e ampla janelas de potencial eletroquímico (3,0 V – 6,0 V), alta polaridade, baixa pressão de vapor e com baixo potencial de inflamabilidade e volatilidade (PERSHAANAA *et al.*, 2022; RAJADURAI; ANGURAJ, 2021).

Apesar das características promissoras dos líquidos iônicos, a alta viscosidade desses fluidos gera complicações no processo de carga e descarga dos supercapacitores eletroquímicos. Isso ocorre devido ao comprometimento na movimentação dos íons em direção aos eletrodos, resultando em baixas correntes capacitivas. Semelhantemente aos eletrólitos orgânicos, os líquidos iônicos apresentam alto custo associado à sua produção, devido à matéria prima do qual é composto e as condições experimentais, que em muitos casos deve ocorrer em ambiente controlado, uma vez que, determinados líquidos iônicos podem degradar em contato com o O₂ atmosférico (EGA; SRINIVASAN, 2022; HE; ZHANG, 2022).

3.2.2 Material dos eletrodos

O material do qual os eletrodos de um supercapacitor eletroquímico são constituídos é um requisito fundamental para seu bom desempenho capacitivo. Isso se deve as interações que ocorrem entre esse constituinte e o eletrólito, responsável por gerar a dupla camada elétrica e armazenar energia. Nesse sentido, almeja-se que os eletrodos possuam elevada área superficial eletroativa, não degradem na presença do eletrólito de suporte e tenham boa condutividade elétrica. Os eletrodos utilizados no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos podem ser categorizados em materiais a base de carbono, óxidos metálicos e polímeros condutores (EGA; SRINIVASAN, 2022; HE, XIYUE; ZHANG, 2022; LOKHANDE; CHAVAN; PANDEY, 2020).

Os materiais carbono são fundamentais para o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos devido às suas excelentes propriedades físico-químicas, que compreendem uma elevada área superficial, forte resistência mecânica e excelente condutividade elétrica. (LOKHANDE; CHAVAN; PANDEY, 2020; YUE; SHEN; GAO, 2022).

Esses materiais podem exibir formas estruturais distintas, que consequentemente atribuem vantagens no desempenho eletroquímico dos eletrodos como: a elevada área superficial eletroativa que favorece as interações e reações na interface entre o eletrodo e o eletrólito, a excelente estabilidade durante a realização de ciclos de carga e descarga que garante operações contínuas e estáveis, estrutura porosa que fornece canais eficientes para o transporte de íons, a presença de sítios ativos que proporcionam a adição de materiais pseudocapacitivos a estrutura dos eletrodos e a melhora na condutividade elétrica (WANG, HONGXIA; CUI, 2019; WANG et al., 2021; YUE; SHEN; GAO, 2022). De acordo com sua estrutura, os materiais de carbono podem ser categorizados em carbono ativado, nanotubos de carbono, grafeno e carbono derivado de biomassa.

Diante do escopo deste trabalho, os eletrodos a base de carbono derivados de biomassa para o desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos será enfatizado, com o intuito de entender suas propriedades e características.

3.2.2.1 Materiais de carbono derivado de biomassa para desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos

A biomassa é um tipo de material definido como um produto derivado de organismos vivos (animais, plantas, entre outros). Esse tipo de material é constituído majoritariamente por lipídios, proteínas, amido, lignina e carboidratos. A concentração e estrutura molecular desses constituintes podem variar extensivamente de acordo com a origem da biomassa. As fontes de obtenção são abundantes e podem ser categorizada como: biomassa derivada de fungo, biomassa deriva de bactérias, biomassa derivada de algas marinhas, biomassa derivada de frutas e vegetais, biomassa derivada de resíduos humanos, biomassa derivada de resíduos industriais e biomassa derivada de animais. Todos as categorias de biomassa mencionadas podem ser aplicadas no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos, por meio de sua conversão térmica em materiais de carbono (MANASA; SAMBASIVAM; RAN, 2022; TANG, XIAOFU *et al.*, 2021)

Segundo Manasa e colaboradores (2022), quando comparado a outros materiais utilizados no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos como grafeno, nanotubos de carbono, e carbono ativado, o carbono derivado de biomassa apresenta características excelentes conforme apresentado a seguir:

Custo-benefício: os materiais precursores utilizados no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos são de baixo custo e de fácil acesso. O carbono derivado de biomassa possui características gerais notáveis, como elevada área de superfície, excelente

condutividade elétrica, estabilidade química, eletroquímica e térmica. Essas características sugerem que esses materiais são ideais e adequados para serem utilizados como eletrodos em supercapacitores eletroquímicos.

Formação de estruturas nanoporosas in-situ: à medida que as biomacromoléculas (lipídios, proteínas, amido, lignina e carboidratos) são transformadas em carbono ao longo de um tratamento térmico, sua estrutura é preservada, formando nanoestruturas interconectadas por todo o material carbonáceo produzido.

Versatilidade em produtos e processamentos: diversos bioprecursores podem ser transformados em carbono derivado de biomassa através de etapas de processamento similares, que incluem carbonização, ativação e purificação.

Ecologicamente corretos: quando comparados aos processos de produção dos nanotubos de carbono e grafeno, a obtenção de carbono derivado de biomassa é mais simples e sustentável, uma vez que não necessita de condições de alta pressão e produtos químicos com potencial toxicidade ambiental e à saúde humana.

A síntese do carbono derivado de biomassa é realizada em duas etapas que envolvem um tratamento térmico (carbonização) e a ativação química ou física desse material precursor.

No processo de carbonização, o material precursor é submetido a um tratamento térmico com temperaturas entre 700 °C e 1200 °C em atmosfera inerte (nitrogênio (N) ou argônio (Ar)) para a obtenção do carbono amorfo. Isso ocorre por meio da eliminação de compostos voláteis na forma de CO₂, óxido de carbono (CO) e água e de quebras sucessiva na estrutura do material precursor (LOKHANDE; CHAVAN; PANDEY, 2020; MANASA; SAMBASIVAM; RAN, 2022; SAINI; CHAND; JOSHI, 2021). É importante que o material carbonáceo obtido apresente carbono sp², uma vez que esse tipo de hibridização melhora significativamente a condutividade elétrica do material (WANG et al., 2023).

Os processos de carbonização também são conhecidos como pirolise (TANG et al., 2021). Quando realizado em atmosfera inerte com temperatura entre 300 e 800 °C, com taxa de aquecimento entre 5 e 10 °C min⁻¹ e mantendo sob a temperatura máxima por mais de 1 hora, o processo é chamado de pirolise lenta, sendo o mais utilizado no desenvolvimento de materiais para eletrodos de supercapacitores eletroquímicos (MANASA; SAMBASIVAM; RAN, 2022; et al., 2023).

No processo de ativação química, o carbono sintetizado é submetido a um tratamento térmico com temperatura entre 400 °C e 900 °C na presença de um agente ativador (álcalis, carbonatos, cloretos e ácidos). A ativação modifica a estrutura carbonácea do material por meio

da criação de redes com poros de tamanhos variados, melhorando a área superficial eletroativa do material, sendo essa característica apreciável no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores (LOKHANDE; CHAVAN; PANDEY, 2020; SAINI; CHAND; JOSHI, 2021; YANG et al., 2023; ZHANG et al., 2023).

A ativação física dos materiais de carbono ocorre por meio da exposição do material de carbono a um gás oxidante como O_2 , CO_2 ou ar sintético, em ambiente com temperaturas controladas que varia entre 600 e 1200 °C. Quando comparada à ativação química, a ativação física apresenta um longo tempo de ativação em temperaturas mais elevadas (ZHANG et al., 2023; ZHANG, YA-NAN et al., 2023)

Nos processos operacionais dos supercapacitores eletroquímicos, que envolvem ciclos de carga e descarga, o tamanho dos poros do carbono derivado de biomassa influencia expressivamente o desempenho eletroquímico. Os macroporos, que exibem tamanhos maiores que 50 nm, atuam como uma estrutura protetora que impede o contato de íons maiores com os mesoporos e microporos causando a obstrução desses canais, realizando o chamado tampão iônico. Já os mesoporos, que apresentam tamanhos entre 2,0 nm e 50 nm, favorece a difusão eficiente dos íons entre o eletrólito e o eletrodo, sendo conhecidos como poros de transição. Os microporos, que apresentam tamanhos inferiores a 2,0 nm, atuam como armazenadores de carga elétrica (MANASA; SAMBASIVAM; RAN, 2022; SAINI; CHAND; JOSHI, 2021).

Apesar dos benefícios associados à elevada área superficial eletroativa dos eletrodos e dos poros que os constituem, estudos evidenciam que essa característica pode provocar a decomposição dos eletrólitos do supercapacitor eletroquímico, principalmente os de natureza orgânica, ao longo dos ciclos de carga e descarga (LOKHANDE; CHAVAN; PANDEY, 2020; RAYMUNDO-PINERO; LEROUX; BEGUIN, 2006).

Estudos mostram que eletrodos de carbono derivados de biomassa, obtidos como resultado da pirólise lenta sem ativação química (menor área superficial eletroativa) também demonstram bom desempenho no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos (MANASA; SAMBASIVAM; RAN, 2022; REN *et al.*, 2014)

Entre os tipos de biomassa utilizada no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos, a biomassa proveniente de fungos tem atraído a atenção de pesquisadores em várias partes do mundo. Isso se deve a estudos detalhados que evidenciaram ao rápido crescimento fúngico e a presença de grande quantidade de quitina nesse tipo de biomassa, sendo um material precursor interessante, pois, se diferencia dos precursores das biomassas vegetais (lignina e celulose) e que pode conferir uma estrutura carbonácea

diferenciada ao material pirolizado utilizado no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos (LI et al., 2023; LONG et al., 2015; MANASA; SAMBASIVAM; RAN, 2022).

3.3 Eletrodos para supercapacitores eletroquímicos desenvolvidos com carbono fúngico biossintetizado com biomassa

Recentemente a utilização de biomateriais para a produção de novos materiais carbonáceos com poros e com boa condutividade elétrica, tem atraído a atenção de diversos pesquisadores (CHEN, et al., 2022). A síntese convencional desses materiais envolve a utilização de produtos químicos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Nesse sentido a biotecnologia verde, que inclui a manipulação de microrganismos como: bactérias, leveduras, fungos, vírus e algas, são propostas como uma abordagem alternativa para a síntese de materiais a base carbono (SHEN *et al.*, 2023).

Estudos recentes relatam a utilização de biomassa proveniente de fungos como excelentes biomodelos para o desenvolvimento de materiais carbonáceos para dispositivos de armazenamento de energia (HAO *et al.*, 2018). Esse tipo de material precursor é proveniente de fontes ambientalmente amigáveis, com alta disponibilidade e baixo custo (WU *et al.*, 2022).

A composição do material fúngico é fundamental para a obtenção de um carbono derivado de biomassa fúngica com propriedades físico-químicas interessantes para o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos. De modo geral, a biomassa fúngica utilizada no desenvolvimento de materiais de carbono são provenientes das hifas, que são estruturas tridimensionais (3D) relativamente complexas, composta por uma camada na camada externa constituída por uma mucosa de dextrana, misturada internamente com proteínas e fibras de quitina. A camada mais interna é composta por uma bicamada fosfolipídica (CHEN et al., 2022; DJAMEI et al., 2011; LEI et al., 2018).

Na Tabela 6, são apresentados os trabalhos encontrados na literatura que faz uso de carbono derivado de biomassa fúngica para a construção de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos, assim como algumas informações apreciáveis sobre o desempenho eletroquímico obtido.

Tabela 6 – Trabalhos que fazem uso de carbono derivado de biomassa fúngica para a construção de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos (continua).

Fungo	Tipo de material	Eletrólito	Capacitância específica máxima (F g⁻¹)	Nº ciclos de carga e descarga	Capacidade de retenção (%)	Referência
<i>Fomes fomentarius</i>	Fibras de carbono	KOH 6,0 molL ⁻¹	220,0	25000	-	(CHERNYSHEVA <i>et al.</i> , 2023)
<i>Auricularia sp.</i>	Carbono poroso semelhante ao grafeno	KOH 6,0 molL ⁻¹	360,0 (F cm ⁻³)	10000	96,0%	(LONG <i>et al.</i> , 2015)
<i>Pleurotus djamor</i>	Carbonos porosos	KOH 6,0 molL ⁻¹	60,0	-	-	(GARCIA-HERNANDEZ <i>et al.</i> , 2021)
<i>Shiraia bambusicola</i>	Carbono esponjoso dopado com heteroátomos de N e Si.	KOH 6,0 molL ⁻¹	339,0	5000	98,0%	(HU <i>et al.</i> , 2019)
<i>X. ylaria sp.</i>	Fibra de carbono dopados com heteroátomos de N e silício (Si)	KOH 6,0 molL ⁻¹	235,0	3000	72,8%	(LEI <i>et al.</i> , 2018)
<i>X. ylaria sp.</i>	Material de carbono baseado em hifa co-dopado com N e enxofre (S)	KOH 6,0 molL ⁻¹	206,0	10000	86,1%	(LEI <i>et al.</i> , 2019)
<i>Flammulina velutipes,</i> <i>Pleurotus ostreatus</i>	Carbono poroso	Na ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	197,0	10000	98,7%	(LI, XIANGPING <i>et al.</i> , 2023)
		Na ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	~122,0	-	-	

Tabela 6 – Trabalhos que fazem uso de carbono derivado de biomassa fúngica para a construção de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos (conclusão).

<i>X. ylaria sp.</i>	Carbono proveniente de hifas fúngicas dopadas com N	KOH 1,0 molL ⁻¹	279,0	10000	-	(LIAN <i>et al.</i> , 2019)
<i>Agaricus sp.</i>	Carvões ativados porosos hierárquicos	Tetraetilamônio tetrafluoroborato (TEACF ₄) 1,0 molL ⁻¹ em acetonitrila	158,0	10000	92,0%	(WANG; LIU, 2015)
<i>Aspergillus aculeatus</i>	Carvão ativado poroso	KOH 6,0 molL ⁻¹	298,0	10000	100,0%	(YANG <i>et al.</i> , 2017b)
<i>Auricularia sp.</i>	Grafeno nanohíbrido incorporado ao carbono	H ₂ SO ₄ 1 molL ⁻¹	256,0	10000	92,0%	(ZHU, ZHENGJU <i>et al.</i> , 2015)

Fonte: Do autor (2024)

Na literatura também são reportados o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos derivados do corpo de frutificação de fungos, ou seja, de cogumelos desenvolvidos a partir dos filos Ascomycota e Basidiomycota.

No trabalho desenvolvido por Li, et al., (2023), estirpes de cogumelo Shiitake submetidos a tratamento térmicos para produção de carbono poroso, foram utilizados no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos. Os ensaios eletroquímicos realizados em Na_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$ como eletrólito de suporte, exibiram capacitância específica de aproximadamente $109,0 \text{ F g}^{-1}$.

No trabalho desenvolvido por Zhao, et al., (2022), cogumelos (espécie não identificada) foram utilizados no desenvolvimento de um material poroso à base de carbono derivado de fungos com óxido de ferro. O eletrodo para supercapacitor eletroquímico desenvolvido apresentou uma capacitância específica de 565 F g^{-1} em uma capacidade de retenção de 100,0% após 3000 ciclos de carga e descarga.

Alguns trabalhos encontrados na literatura fazem uso do cogumelo proveniente do fungo *Phallus indusiatus* popularmente conhecido como fungos de bambu (*bamboo fungi*). No trabalho desenvolvido por Zhao, et al., (2020) nanoespuma de carbono dopada com nitrogênio (N) e oxigênio (O) foram produzidas por meio desse cogumelo. Nesse trabalho, o eletrodo desenvolvido foi avaliado em KOH $6,0 \text{ molL}^{-1}$ como eletrólito de suporte, apresentado uma capacitância de $367,0 \text{ F g}^{-1}$ com uma capacidade de retenção de 100,0% após 10000 ciclos.

De forma semelhante, o trabalho desenvolvido por Zou et al., (2019) desenvolveu um supercapacitor simétrico com eletrodos de carbono meso e microporoso hierárquico dopado com N produzido a partir dos fungos de bambu. O supercapacitor eletroquímico desenvolvido foi avaliado em KOH $2,0 \text{ molL}^{-1}$ como eletrólito de suporte, exibindo uma capacitância específica de $228,0 \text{ F g}^{-1}$, com capacidade de retenção de 100,0% após 10000 ciclos.

No trabalho desenvolvido por Zheng et al., (2020) foi produzido um material de carbono tridimensional proveniente do fungo de bambu rico em N e O. O eletrodo desenvolvido apresentou capacitância específica máxima de $310,5 \text{ F g}^{-1}$ com capacidade de retenção de 96,01% após 5000 ciclos de carga e descarga, performando em KOH $6,0 \text{ molL}^{-1}$ como eletrólito.

Até o momento, não foi reportado na literatura o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos utilizando a metodologia proposta nesse trabalho, que busca o ancoramento das NPsM à biomassa fúngica simultaneamente ao processo de biossíntese intracelular em uma única etapa e posterior produção de um material de carbono com NPsM biossintetizadas ancoradas por meio de tratamento térmico dessa biomassa.

O processo simultâneo de biossíntese fúngica intracelular de NPsM e ancoramento é eficiente e ambientalmente amigável, seguindo os princípios da química verde. Esse bionanomaterial faz uso de matéria prima biológica e pretende viabilizar uma possível aplicação análoga aos materiais industriais, sem que alterações de extremas sejam realizadas na biomassa fúngica. Um segundo fator é a utilização de solvente aquosos para o processo de síntese, dispensando solventes orgânicos potencialmente tóxico. Além disso, os processos de síntese desse bionanomaterial são realizados em condições brandas, exigindo menor gasto energético quando comparado processos físicos e químicos de síntese de NPs e de ancoramento. Todos os aspectos mencionados estão de acordo com as perspectivas de inovação da química verde (HORVÁTH; ANASTAS, 2007).

Apesar das potencialidades associadas à biossíntese intracelular e ao simultâneo ancoramento das NPsM sobre a biomassa fúngica para a produção de um material de carbono e aplicação no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos com a finalidade de aumentar a capacitância específica, algumas ressalvas são necessárias. Apesar da efetividade na biossíntese de NPsM mediada por fungos ascomicetos e basidiomicetos, as rotas sintéticas possuem especificidades, tornando a síntese fungo-dependente, o que pode impactar diretamente nas propriedades físico-químicas, concentração das NPsM produzidas e distribuição sobre a biomassa fúngica, podendo comprometer o desempenho eletroquímicos dos eletrodos desenvolvidos (ALAM *et al.*, 2023; XU *et al.*, 2023). Um segundo fator é a composição e estrutura fúngica, que confere propriedades específicas ao material de carbono produzido (O'BRIEN; RALPH, 1966; OSIŃSKA-JAROSZUK *et al.*, 2015). Nesse sentido, o bionanomaterial produzido pode atuar sinergicamente ou antagonicamente no processo de aumento da capacitância específica do eletrodo desenvolvido.

Conforme apresentado anteriormente, são diversas as formas de obtenção, produção e propriedades físico-químicas associadas aos materiais de carbono provenientes de biomassa. Nesse sentido, o desempenho eletroquímico desse tipo de material deve ser avaliado, a fim de averiguar sua real contribuição no desenvolvimento de eletrodos para desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos.

3.3.1 Desempenho eletroquímico de eletrodos para o desenvolvimento de supercapacitores

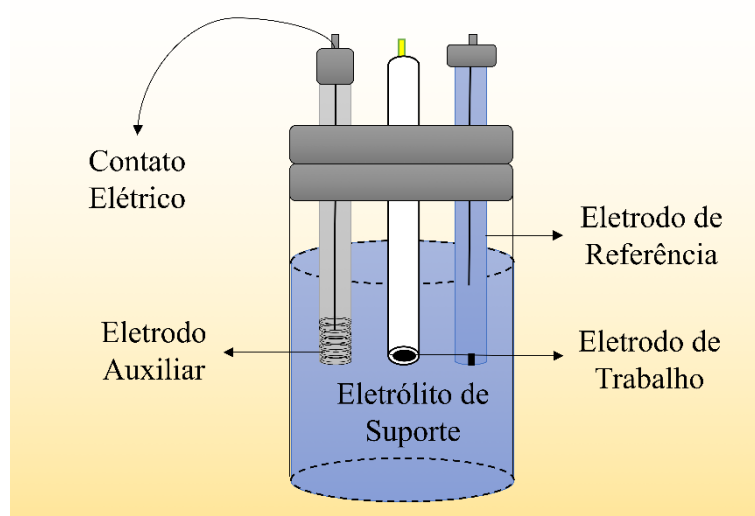
A análise eletroquímica de eletrodos para o desenvolvimento de supercapacitor eletroquímico pode ser conduzida utilizando uma célula eletroquímica convencional com configuração de dois ou três eletrodos (BAZZANA *et al.*, 2023; SARDANA *et al.*, 2022).

As células eletroquímicas compostas por três eletrodos são utilizadas na determinação da capacitância específica dos eletrodos desenvolvidos. Nessa configuração, é utilizado um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência, imersos em um eletrólito de suporte (BAZZANA *et al.*, 2023; SARDANA *et al.*, 2022).

O eletrodo de trabalho é composto pelo material a ser avaliado. Nesse eletrodo ocorrem as interações físicas e/ou químicas entre a superfície do eletrodo com o eletrólito de suporte, sendo essas interações, responsáveis pelas características capacitivas do eletrodo. O eletrodo de referência, que na grande maioria dos casos é composto por prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), fornece um potencial fixo com o qual o potencial do eletrodo de trabalho é controlado e medido. O eletrodo auxiliar, também conhecido como contra eletrodo, é constituído de um fio de Pt ou Au e possibilita uma passagem adequada de corrente elétrica na célula eletroquímica, evitando desvios de potencial do eletrodo de referência, preservando sua estabilidade (BAZZANA *et al.*, 2023; SARDANA *et al.*, 2022).

Em contrapartida, as células eletroquímicas, com configuração de dois eletrodos (Figura 9), fornecem a capacitância específica da célula eletroquímica completamente montada. Ela é composta por dois eletrodos com o material de interesse, e um separador poroso embebido com o eletrólito. Nesse dispositivo ocorre as interações e reações eletroquímicas, responsáveis pelo armazenamento de energia (SARDANA *et al.*, 2022). Uma representação de uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos é apresentada na Figura 15.

Figura 15 – Célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos.



Fonte: Do autor (2024)

O desempenho eletroquímico de eletrodos para o desenvolvimento de supercapacitor eletroquímico pode ser avaliado por meio de técnicas como a voltametria cíclica (VC) e carga e descarga galvanostática (Galvanostatic Charge and Discharge - GCD). Por meio dessas

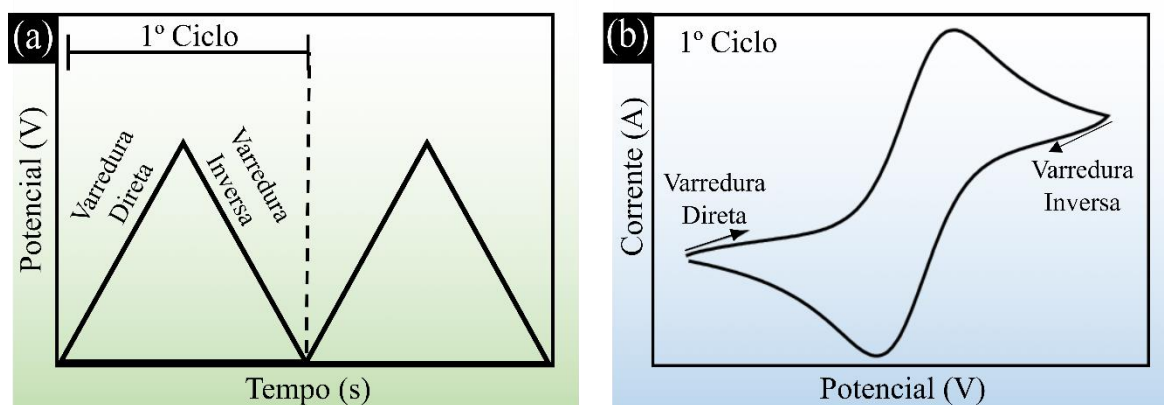
técnicas é possível determinar a capacitância específica dos eletrodos e dos dispositivos desenvolvidos, assim como sua estabilidade em processos longos e sucessivos de carga e descarga (IQBAL; AZIZ, 2022). Detalhes de ambas as técnicas serão apresentadas a seguir.

3.3.1.1 Desempenho eletroquímico de eletrodos para supercapacitores por voltametria cíclica (VC)

O desempenho eletroquímico de eletrodos desenvolvidos para a construção de supercapacitores é comumente avaliado por meio da VC, sendo essa uma técnica que investiga o processo de transferência de elétrons em sistemas eletroquímicos (MUZAFFAR *et al.*, 2019; NOORI *et al.*, 2019).

A VC é realizada por meio da aplicação de um potencial ao longo do tempo na forma de uma onda triangular no eletrodo de trabalho, conforme apresentado na Figura 16 (a). Enquanto o pulso triangular de potencial é aplicado ao longo do tempo, a corrente que se desenvolve na célula eletroquímica é monitorada, conforme apresentado na Figura 16 (b) (MUZAFFAR *et al.*, 2019; NOORI *et al.*, 2019).

Figura 16 – VC e perfil dos sinais eletroquímicos. (a) formato de onda; (b) perfil de voltamograma cíclico reversível tradicional com espécies eletroativas.



Fonte: Adaptado de Wang, (2000).

De acordo com voltamograma apresentado na Figura 16 (b), constata-se que o potencial aplicado no eletrodo de trabalho aumenta linearmente ao longo do tempo. Após atingir o potencial máximo previamente definido, a aplicação de potencial ocorre no sentido inverso, até o ponto de partida seja atingido. A aplicação de potencial é controlada por uma velocidade de varredura (v) definida (DOS SANTOS, *et al.*, 2023).

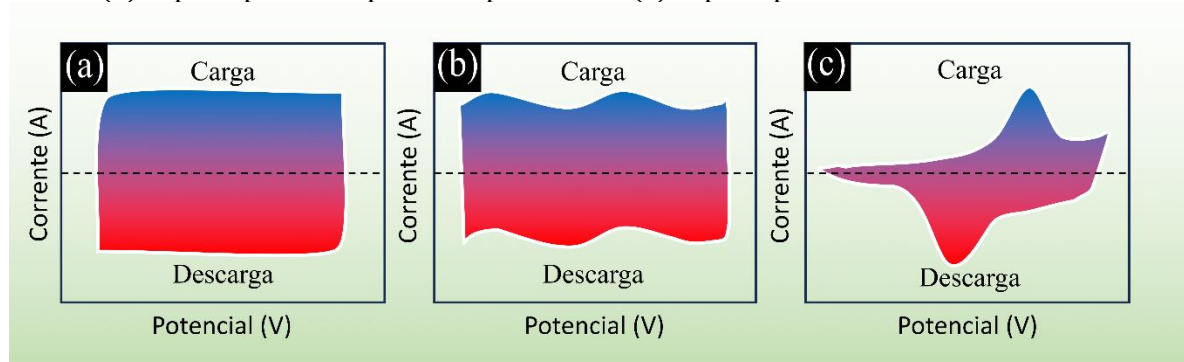
Quando aplicada na avaliação eletroquímica de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos (célula eletroquímica com três eletrodos), a VC investiga a dinâmica iônica entre o eletrodo e o eletrólito, a capacitância específica do eletrodo desenvolvido, a faixa de

potencial correta a ser utilizada nos processos de carga e descarga e a ocorrência de reações faradaicas (DOS SANTOS, et al., 2023).

Baseados nos mecanismos de armazenamento de carga é possível verificar comportamentos característicos nos voltamogramas cíclicos obtidos. Nos EDLCs, como já mencionado anteriormente, durante o processo de carga, os elétrons se movem do eletrodo negativo para o eletrodo positivo por meio de um circuito externo. Os cátions do eletrólito se movem em direção ao eletrodo negativo e os ânions em direção ao eletrodo positivo, enquanto no processo de descarga ocorre o fenômeno oposto. Nesse sentido, o perfil de um voltamograma cíclico ideal para um EDLC, apresenta um formato regular sem a presença de picos relacionados a processos faradaicos, conforme apresentado na Figura 17 (a) (SAHOO et al., 2022).

Diferentemente dos EDLCs, os supercapacitores pseudocapacitivos possuem mecanismos de armazenamento de energia baseados em processos faradaicos. Assim, espera-se que o perfil de voltamograma cíclico para esse tipo de capacitor, apresente picos relacionados aos processos redox que acontecem entre o eletrodo e o eletrólito. A representação de um voltamograma cíclico característico de um supercapacitor pseudocapacitivo é apresentado na Figura 17 (b) (CHODANKAR *et al.*, 2020; MUZAFFAR *et al.*, 2019). Voltamogramas cíclicos semelhantes aos apresentados na Figura 17 (c), podem ser esperados para os supercapacitores híbridos.

Figura 17 – Perfil ideal dos voltamogramas cíclicos obtidos em análises realizadas em (a) EDLC (b) supercapacitores pseudocapacitivos e (c) supercapacitores híbridos.



Fonte: Do autor (2024)

De maneira mais prática, de acordo com os parâmetros de medição: v e faixa de potencial, e da integração gráfica referente à área dos voltamogramas cíclicos, pode-se calcular a capacitância específica do eletrodo de acordo com a Equação 1.

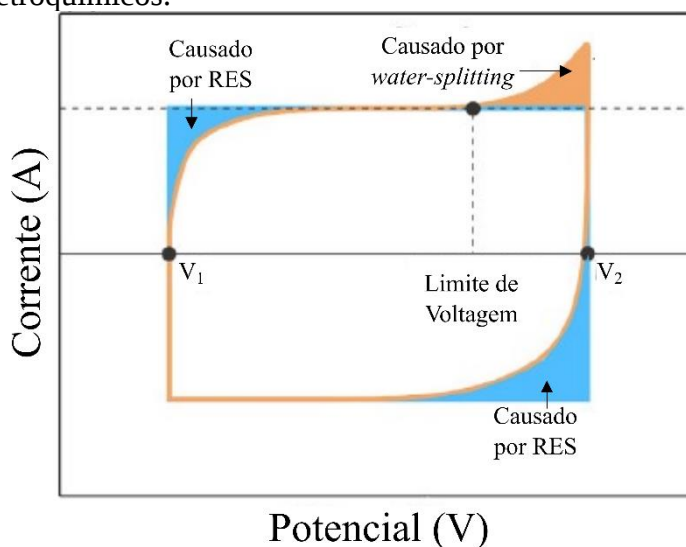
$$C_{\text{específica}}(F \cdot g^{-1}) = \frac{\int I \cdot V \cdot dV}{m \cdot v \cdot \Delta V} \quad (1)$$

em que I (A) é a corrente medida, V (V) é o potencial medido, m (g) é a massa de material ativo depositado no eletrodo de carbono vítreo, v ($V\ s^{-1}$) é a velocidade de varredura, e ΔV (V) é a janela potencial (ARIAS et al., 2021; DOS SANTOS et al., 2023; SHARMA; CHAND, 2023).

De acordo com os membros da Equação 1, é possível verificar a influência direta da v sobre a capacitância específica do eletrodo. Quando as análises eletroquímicas são realizadas em altas v , os processos faradaicos associados a processos redox que ocorrem na célula eletroquímica são omitidos. Nesse caso, somente os processos capacitivos de armazenamento de carga podem ser observados. Em contrapartida, os processos faradaicos são favorecidos em v mais baixas, devido aos fenômenos de interface. Nesse sentido, velocidades de varredura menores são apreciáveis no estudo dos processos eletroquímicos relacionados ao desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos (DOS SANTOS et al., 2023).

O formato dos voltamogramas cíclicos obtidos na avaliação de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos pode apresentar um perfil quase-retangular. O perfil quase-retangular fornece informações importantes sobre o sistema eletroquímico como: faixa de potencial eletroquímico ideal, potencial relacionado a quebra eletroquímica das moléculas de água (*water-splitting*) e resistência equivalente de um circuito em série (RES) (DOS SANTOS, et al., 2023). As características do perfil voltamétrico que representam tais informações são apresentadas na Figura 18.

Figura 18 – Aspectos teóricos do perfil de um voltamograma cíclico no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos.



Fonte: Adaptado de DOS SANTOS, et al., (2023)

Apesar das grandes contribuições da VC para a avaliação do desempenho eletroquímico dos eletrodos desenvolvidos para supercapacitores, técnicas complementares como a GCD podem ser utilizadas com o intuito de avaliar o bom comportamento do eletrodo desenvolvido.

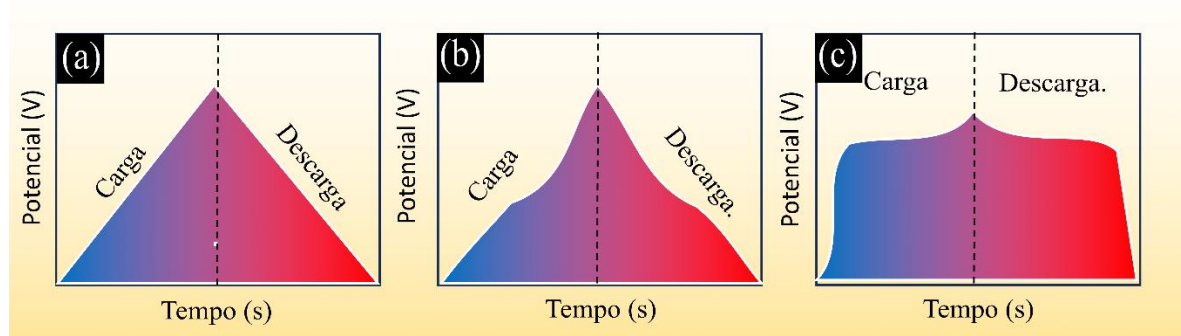
3.3.1.2 Desempenho eletroquímico de eletrodos para supercapacitores por carga e descarga galvanostática (GCD)

A técnica de GCD, também conhecida como cronopotenciometria, é muito utilizada como uma técnica complementar à VC, que contribui significativamente para a avaliação do armazenamento de energia dos eletrodos desenvolvidos para supercapacitores eletroquímicos. Por meio dessa técnica pode-se estabelecer parâmetros fundamentais como: armazenamento de energia, ciclabilidade dos eletrodos e eficiência coulômbica (DING et al., 2018; DOS SANTOS et al., 2023; NOORI et al., 2019).

Nas análises realizadas por GCD, uma corrente constante é aplicada durante os processos de carga e descarga entre dois limites de potencial, enquanto a mudança na tensão é observada ao longo do tempo de análise. Em um supercapacitor ideal com mecanismo de armazenamento de energia baseado em EDLC, a capacitância específica é constante ao longo do tempo, assim o perfil de carga e descarga são lineares (DOS SANTOS et al., 2023; NOORI et al., 2019). O perfil de carga e descarga ideal de um supercapacitor eletroquímico com mecanismo de armazenamento de energia baseado em EDLC é apresentado na Figura 19 (a).

Nos supercapacitores pseudocapacitivos e nos supercapacitores híbridos, a capacitância específica pode não exibir um comportamento constante ao longo do tempo, provocando modificações no perfil de carga e descarga, exibindo uma ou mais regiões de platô de potencial (DOS SANTOS et al., 2023; NOORI et al., 2019). O perfil característico de carga e descarga de um supercapacitor pseudocapacitivo e de um supercapacitor híbrido é apresentado na Figura 19 (b) e Figura 19 (c), respectivamente.

Figura 19 – Perfil característico de carga e descarga obtidos em análises realizadas em (a) EDLC (b) supercapacitores pseudocapacitivos e (c) supercapacitores híbridos.



Fonte: Do autor (2024)

A modificação do perfil de carga e descarga não está unicamente atrelada aos mecanismos de armazenamento de carga, uma vez que, quando altas densidades de corrente são aplicadas à célula eletroquímica, os processos faradaicos são atenuados e somente a superfície externa do material do eletrodo contribui para os processos de carga e descarga. Isso ocorre devido ao comprometimento no transporte de massa dos íons presentes na solução eletrolítica até a superfície do eletrodo (DOS SANTOS et al., 2023; NOORI et al., 2019). De maneira oposta, nas análises de carga e descarga realizadas em densidade de corrente menores, tanto os locais eletroativos internos quanto os externos são acessados pelos íons eletrolíticos, assim, obtém-se valores maiores de capacitância específica. No entanto, densidade de corrente extremamente baixas devem ser evitadas, uma vez que pode induzir a autodescarga do material (NOORI et al., 2019).

Nesse sentido, é fundamental a utilização de densidades de corrente adequadas para que os mecanismos de armazenamento de energia de supercapacitores pseudocapacitivos e híbridos sejam identificados e caracterizados (DOS SANTOS et al., 2023).

A análise de carga e descarga é convenientemente utilizada nos testes de estabilidade cíclica dos eletrodos desenvolvidos para supercapacitores eletroquímicos. Esse teste é realizado por meio da realização de vários ciclos (100 a 10000 ciclos), onde verifica-se a permanência do perfil de carga e descarga, assim como a estabilidade da capacitância específica ao longo dos ciclos (NOORI et al., 2019). A capacitância específica nas análises de GCD pode ser calculada por meio da Equação 2.

$$C_{\text{específica}} (F g^{-1}) = \frac{I}{m \cdot \frac{\Delta V}{\Delta t}} \quad (2)$$

em que I (A) é a corrente constante aplicada, $\Delta V/\Delta t$ ($V s^{-1}$) é a inclinação da curva de descarga levando em consideração a janela de potencial e o tempo de descarga e m é a massa do eletrodo (ARIAS et al., 2021; SHARMA, SWATI; CHAND, 2023).

Por meio das análises de carga e descarga, assim como pela técnica de VC, é possível verificar uma faixa de potencial ideal de trabalho, em que, procura-se maximizar o armazenamento de energia e minimizar os efeitos negativos associados a decomposição do material eletroativo dos eletrodos e do eletrólito. A degradação do eletrólito, assim como do material eletroativos dos eletrodos, pode ser identificado pela presença de platô em regiões de alta tensão. Nesse sentido, o faixa de potencial deve ser alterado a fim de preservar a estabilidade do sistema. (NOORI *et al.*, 2019).

Diante das características mencionadas é evidente as contribuições da técnica de GCD no desenvolvimento e caracterização de eletrodos para desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram: extrato de malte (Kasvi, SA, Espanha), glicose, agar-agar bacteriológico 99,0%, D-Glicose monoidratada P.A, hidróxido de sódio (NaOH) P.A e ácido cloroáurico (HAuCl₄) 99,0% (Dinâmica, SP, Brasil), peptona 99,9% (TM Media, Delhi, Índia), extrato de levedura (Himedia, PA, USA), nitrato de prata (AgNO₃) e cloreto de sódio (NaCl) P.A. ACS (Êxodo científica, SP, Brasil), hidróxido de potássio (KOH) 85,0% (Acros Organics, MO, USA), ácido sulfúrico (H₂SO₄) 99,0% (Synth, SP, Brasil), ácido clorídrico (HCl) 37,0% (Qhemis, SP, Brazil), quitosana (C₆H₁₁O₄N)_n 99,0% e epicloridrina (C₃H₅ClO) 99,0% (Sigma Aldrich, St. Louis, USA).

4.2 Crescimento da biomassa de micélios fúngicos para biossíntese intracelular de NPsM

O método de crescimento da biomassa de micélios fúngicos para biossíntese intracelular de NPsM foi baseado e modificado de acordo com os trabalhos desenvolvidos por Sheikhloo e Salouti, (2011) e Velhal e colaboradores (2016). O crescimento da biomassa de micélios dos fungos CPC foi realizado em placas de petri no meio de cultura Extrato de Malte Ágar (EMA) composto por extrato de malte (2,0% m/v), glicose (2,0% m/v), peptona (0,1% m/v) e ágar (1,5% m/v). O crescimento da biomassa de micélios do fungo PCF foi realizado em placas de petri nos meios de cultura Sabourau Dextrose Ágar (SDA) composto por peptona (4,0% m/v), glicose (1,0% m/v) e ágar (1,5% m/v).

As placas foram incubadas em incubadoras *Biological Oxygen Demand* (BOD) (Agroads, TE-371) sob temperatura de 27 °C por um período de 7 dias (Figura Suplementar 1). O cultivo biomassa de micélios do fungo PCF em meio líquido foi realizado aerobiamente na

ausência de luz ambiente, com a inoculação de 3 plugs de micélio fúngico (diâmetro de 10,0 mm) em 100 mL do meio MYPG (“*malt, yeast, peptone and glucose*”) composto por extrato de malte (0,3% m/v), extrato de levedura (0,3% m/v), peptona (0,5% m/v) e glicose (1,0% m/v) com pH entre 5,5 e 6,0 em erlenmeyer de 250mL (Figura Suplementar 2). O cultivo da biomassa de micélios do fungo CPC em meio líquido também foi realizado aerobiamente, na presença de luz ambiente, com a inoculação de 3 plugs de micélio fúngico (diâmetro de 10,0 mm) em 100 mL do meio Extrato de Levedura (ELEV) composto por extrato de levedura (1,0% m/v), glicose (1,0% m/v) e peptona (1,0% m/v) com pH entre 5,5 e 6,0 em erlenmeyer de 250 mL (Figura Suplementar 2). Os meios de cultura líquidos, contendo os plugs do meio de cultura com micélios dos fungos foram incubados em incubadora shaker (SPLabor Modelo SP222), com rotação de 160 rpm e aquecimento de 27 – 29 °C por 4 dias (Figura Suplementar 3).

A biomassa fúngica produzida por ambos os fungos foi separada do meio líquido por um sistema de filtração com peneira e gaze. A biomassa de micélios fúngicos foi recolhida e transferida para um sistema de filtração simples com filtro de papel e lavada extensivamente com água ultrapura para a completa remoção do meio de cultura (Figura Suplementar 3).

4.2.1 Biossíntese intracelular de nanopartículas de ouro (NPsAu) mediada por fungos

O método de biossíntese intracelular de NPsAu mediada por fungos foi baseado e modificado de acordo com os trabalhos desenvolvidos por Sheikhlou e Salouti (2011) e Velhal e colaboradores (2016). Para a biossíntese das NPsAu com os fungos CPC e PCF, 10,0 g de biomassa de micélios fúngicos fresca e livre de meio de cultura foram pesadas separadamente e suspensas em 100 mL da solução aquosa de HAuCl_4 1,0 mmolL⁻¹ em erlenmeyer de 250 mL. A mistura foi incubada na ausência de luz ambiente em incubadora shaker (SPLabor Modelo SP222) com rotação de 160 rpm e temperatura de 27 – 29 °C por 3 dias.

Após o período de síntese, determinado qualitativamente por meio da mudança de coloração dos meios de síntese, da mudança de coloração das biomassas de micélios (Figura Suplementar 4) e da verificação de picos característicos por espectros de UV-Vis, as biomassas de micélios fúngicos com as NPsAu foram separadas do meio líquido por sistema de filtração simples com filtro de papel, lavadas com água ultrapura para a remoção do sal precursor e armazenada em tubos de polipropileno com capacidade de 50,0 mL em ultrafreezer (Bosch Intelligent - Freezer 32) à -22 °C.

Em ambos os casos, foram feitas amostras controle para cada tipo de biomassa de micélios fúngicos utilizada, submetidas às mesmas condições de síntese, sem a adição do sal

precursor com o intuito de avaliar e a mudança de coloração do meio de síntese e obter uma biomassa de micélios fúngico sem a presença de NPs para efeito de comparação.

4.2.2 Biossíntese intracelular das nanopartículas de prata (NPsAg) mediada por fungos

O método de biossíntese intracelular de NPsAg foi baseado e modificado de acordo com os trabalhos desenvolvidos por Sheikhlou e Salouti (2011) e Velhal e colaboradores (2016) Para a biossíntese das NPsAg com o fungo PCF, 10,0 g de biomassa de micélios fúngicos fresca e livre de meio de cultura, foi suspensa em 100 mL da solução aquosa de AgNO_3 $1,0 \text{ mmolL}^{-1}$ em erlenmeyer de 250 mL. A mistura foi incubada na ausência de luz ambiente em incubadora shaker (SPLabor Modelo SP222) com rotação de 160 rpm e temperatura de 27– 29°C por 3 dias. Para a biossíntese das NPsAg com o fungo CPC, 10,0 g de biomassa de micélios fúngicos fresca e livre de meio de cultura, foi suspensa em 100 mL da solução aquosa de AgNO_3 $1,0 \text{ mmolL}^{-1}$ em Erlenmeyer de 250 mL. A mistura foi incubada na ausência de luz ambiente em incubadora shaker (SPLabor Modelo SP222) com rotação de 220 rpm e temperatura de 27 – 29 °C por 30 dias.

Em ambos os processos, após o período de síntese determinado qualitativamente por mudança de coloração do meio de síntese, via mudança da coloração da biomassa de micélios (Figura Suplementar 5) e da verificação de picos característicos por espectros de UV-Vis, a biomassa fúngica com as NPsAg foi separada do meio líquido por sistema de filtração simples com filtro de papel, lavada com água ultrapura para a remoção do sal precursor e armazenada em tubos de polipropileno com capacidade de 50 mL em ultrafreezer (Bosch Intelligent – Modelo Freezer 32) à -22°C.

Em ambos os casos, foram feitas amostras controle para cada tipo de biomassa de micélios fúngicos utilizados, submetidas às mesmas condições de síntese, sem a adição do sal precursor com o intuito de avaliar e a mudança de coloração do meio de síntese e obter uma biomassa de micélios fúngico sem a presença de NPs para efeito de comparação.

4.3 Preparo dos carbonos de biomassa dos micélios fúngicos (CF)

O preparo dos carbonos de biomassa dos micélios fúngicos, foi baseado e modificado a partir do trabalho desenvolvido por Chen, et al., (2022) Chen e colaboradores. A biomassa de micélios fúngicos congeladas em ultrafreezer à -22°C foram liofilizadas por 48h com o intuito de estabilizar a estrutura do biomaterial. Após a etapa de liofilização, as biomassas de micélios fúngicos liofilizadas foram submetidas a um tratamento térmico em forno tubular sob atmosfera inerte de gás nitrogênio (N_2) com vazão de 100 mL min^{-1} e com rampa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ partindo da temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) até $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a qual foi mantida por 2 h. Após o

tratamento térmico, as amostras de carbono foram maceradas em almofariz com pistilo de ágata para evitar perda do material. O carbono macerado foi peneirado em uma peneira com granulometria de 200 mesh para se obter um material particulado mais uniforme. Os carbonos de biomassa dos micélios fúngicos preparados foram nomeados de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7 – Lista de carbonos de biomassa de micélios fúngicos produzidos e suas respectivas abreviaturas.

Carbono	Abreviatura
Carbono derivado biomassa dos micélios do fungo CPC	CFCPC
Carbono derivado biomassa dos micélios do fungo CPC com NPsAu	CFCPC_NPsAu
Carbono derivado biomassa dos micélios do fungo CPC com NPsAg	CFCPC_NPsAg
Carbono derivado biomassa dos micélios do fungo PCF	CFPCF
Carbono derivado biomassa dos micélios do fungo PCF com NPsAu	CFPCF_NPsAu
Carbono derivado biomassa dos micélios do fungo PCF com NPsAg	CFPCF_NPsAg

Fonte: Do autor (2024)

4.4 Preparo dos eletrodos de carbono vítreo modificados com carbono de biomassa micélios fúngicos (CF) para desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos

Preparo dos eletrodos de carbono vítreo modificado com carbono de micélios fúngicos foram realizados baseado e adaptado dos trabalhos desenvolvidos por Bahar e Ekinci, (2020) e Santos, et al., (2019). Para realizar o preparo dos eletrodos modificados, a superfície do eletrodo de carbono vítreo (ECV, 3,0 mm de diâmetro) foi polida em uma pasta de alumina de 1,0 μm em um pano de polimento e depois lavada extensivamente com água destilada. A partir de condições previamente otimizadas, as dispersões dos carbonos derivados de biomassa de micélios fúngicos (CF) foram preparadas pela adição de 5,0 mg de CF, 100 μL de solução de quitosana (QT) a 0,1% (m/v) dissolvida em ácido acético (1,0%), 100 μL de solução de epicloridrina (EP) a 0,1% (v/v) dissolvida em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e 800 μL de água ultrapura. A mistura de reagentes foi agitada vigorosamente em vórtex por 5 min para a obtenção de uma dispersão homogênea. A seguir, uma alíquota de 8,0 μL da dispersão obtida foi pipetada sobre a superfície do eletrodo do ECV previamente limpa. O eletrodo modificado foi seco em

temperatura ambiente por 24 h. A dispersão contendo QT e EP foi utilizada com o intuito de imobilizar o CF sobre a superfície do ECV, formando um filme aderente e condutor sobre o eletrodo. Os eletrodos preparados foram nomeados de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8 – Lista dos ECV modificados com carbonos de biomassa de micélios fúngicos produzidos e suas respectivas abreviaturas.

Eletrodo modificado	Abreviatura
Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono derivado biomassa dos micélios do fungo CPC	ECV_CFCPC
Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono derivado biomassa dos micélios do fungo CPC com NPsAu	ECV_CFCPC_NPsAu
Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono derivado biomassa dos micélios do fungo CPC com NPsAg	ECV_CFCPC_NPsAg
Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono derivado biomassa dos micélios do fungo PCF	ECV_CFPCF
Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono derivado biomassa dos micélios do fungo PCF com NPsAu	ECV_CFPCF_NPsAu
Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono derivado biomassa dos micélios do fungo PCF com NPsAg	ECV_CFPCF_NPsAg

Fonte: Do autor (2024)

4.5 Análises de Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

As análises de espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis, realizadas para a verificação qualitativa e prévia da biossíntese intracelular das NPsAu e das NPsAg, foram feitas em um espectrofotômetro ELISA Multiskan GO (Thermo Fisher Scientific) pelo Skanit Software 5.0 for Microplate Readers RE versão 5.0.0.42.34-135. Para a obtenção dos espectros, 4,0 g de biomassa de micélios fúngicos foram previamente processados em 30,0 mL de HCl 0,1 molL⁻¹ por um período de 2h em repouso. Após esse período o extrato foi sonificado em ultrassom por 30 mim. O extrato obtido após sonicação foi acondicionado em uma seringa

plástica de 5mL, filtrado em membranas Milipore® de 0,45 µm e diluído 20 vezes. Uma alíquota de 150 µL do extrato diluído foi transferida para as microplacas de ELISA e os espectros foram obtidos em uma faixa espectral entre 300 e 800 nm em triplicata. As análises foram realizadas no Laboratório de Cultura de Tecidos Vegetais do Departamento de Agricultura (DAG) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais, Brasil.

4.6 Análises Termogravimétricas (TG)

As análises por TG foram obtidas por meio de um analisador DTG-60AH (Shimadzu Co). As amostras foram aquecidas a uma taxa de 5,0 °C min⁻¹ de 25 °C a 800 °C sob fluxo de N₂ (50 mL min⁻¹). As análises foram realizadas na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) localizada no Departamento de Química (ICN) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais, Brasil.

4.7 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas dos CF por MEV foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico MEV-FEG TESCAN CLARA de ultra resolução, operando com feixe de elétrons de 20 kV. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), situado no Departamento de Fitopatologia (DFP) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais, Brasil.

4.8 Análises de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

Os espectros de EDS foram coletados por microscopia óptica utilizando um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 3D Field Emission Gun. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Processamento da Nanomateriais (LCPnano) localizada no Departamento de Física (ICEX) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

4.9 Análises de Difração de Raio X (DRX)

A composição química superficial dos CF produzidos foram avaliadas por difração de raio-X (DRX) (XRD, Empyrean) com radiação Cu Kα usando scans de $\theta/2\theta$. O tamanho médio dos cristalitos referente às NPsAu e NPsAg sobre a superfície dos CF produzidos, foi calculado por meio da equação de Debye–Scherrer apresentada na Equação 3.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

onde D é o diâmetro médio das partículas, K é a constante dependente do formato das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é o ângulo de difração e β (2θ) é a

largura na metade de altura do pico de difração (largura de pico a meia altura). Nos cálculos realizados, o valor de K adotado foi de 0,94, considerando o formato majoritariamente esférico das NPs sintetizadas (RABEEA *et al.*, 2020). As análises foram realizadas no Laboratório de Cristalografia (LabCri) localizada no Departamento de Física (ICEX) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

4.10 Análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro vibracional na região do infravermelho foi obtido a partir de um espectrômetro FT-IR Varian 600-IR com transformada de Fourier (FTIR), com acessório GladiATR da Pike Technologies acoplado para medidas por reflectância total atenuada (ATR) a 45° com cristal de seleneto de zinco. A faixa espectral analisada foi de 500 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} e 16 scans. As análises foram realizadas na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) localizada no Departamento de Química (ICN) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais, Brasil.

4.11 Análises por Voltametria Cíclica (VC)

Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos pela técnica de VC utilizando um potenciostato Metrohm (μ AutoLab Tipo III) e a coleta de dados foi realizada por meio do software Nova 2.1. As análises foram realizadas no Laboratório de Analítica e Eletroanalítica (LAE) localizado no Departamento de Química (ICN) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais, Brasil.

As análises eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos com capacidade de 15,0 mL em uma faixa de potencial de 0,0 V a 0,6 V. O eletrodo de trabalho utilizado foi o de ECV (3,0 mm de diâmetro) com haste de teflon de 7,0 cm e contato elétrico de cobre. O eletrodo auxiliar utilizado foi o de fio de platina e o eletrodo de referência utilizados foi o de Ag|AgCl (KCl_{sat}).

A performance eletroquímica do ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFCPC_NPsAg como eletrodos para supercapacitores eletroquímico foram avaliadas em 10,0 mL do eletrólito de suporte HCl 5,0 molL^{-1} e do ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAg foram avaliadas em 10,0 mL do eletrólito de suporte H_2SO_4 4,0 molL^{-1} .

A áreas de superfície eletroativas dos eletrodos modificados (ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAu, ECV_CFCPC_NPsAg, ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAg) foram determinadas por VC em diferentes taxas de varredura, utilizando a equação de Randles-Sevcik Equação 4.

$$i_p = (2,69 \times 10^{-5}) \cdot n^{2/3} \cdot A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (4)$$

onde n é o número de elétrons, A é a área de superfície eletroativa do eletrodo (cm^2), C_0 é a concentração das espécies eletroativas ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e v é a velocidade de varredura (V s^{-1}). Nas análises realizadas, a espécie eletroativa utilizada foi o ferrocianeto de potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) com concentração (C_0) de $1,0 \text{ mmolL}^{-1}$ em $10,0 \text{ mL}$ de eletrólito de suporte cloreto de potássio (KCl) $0,1 \text{ molL}^{-1}$ que apresenta um coeficiente de difusão (D) igual a $5,95 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ nessas condições (SHARMA, SWATI; CHAND, 2023). Os valores das capacitâncias específicas no sistema de três eletrodos foram calculados a partir dos voltamogramas cíclicos de acordo com a Equação 1.

4.12 Análises de estabilidade eletroquímica por Carga e Descarga Galvanostática (GCD)

Os experimentos de GCD foram realizados utilizando um potenciostato Metrohm ($\mu\text{AutoLab}$ Tipo III) e a coleta de dados foi realizada por meio do software Nova 2.1. no Laboratório de Analítica e Eletroanalítica (LAE) localizado no Departamento de Química (ICN) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais, Brasil.

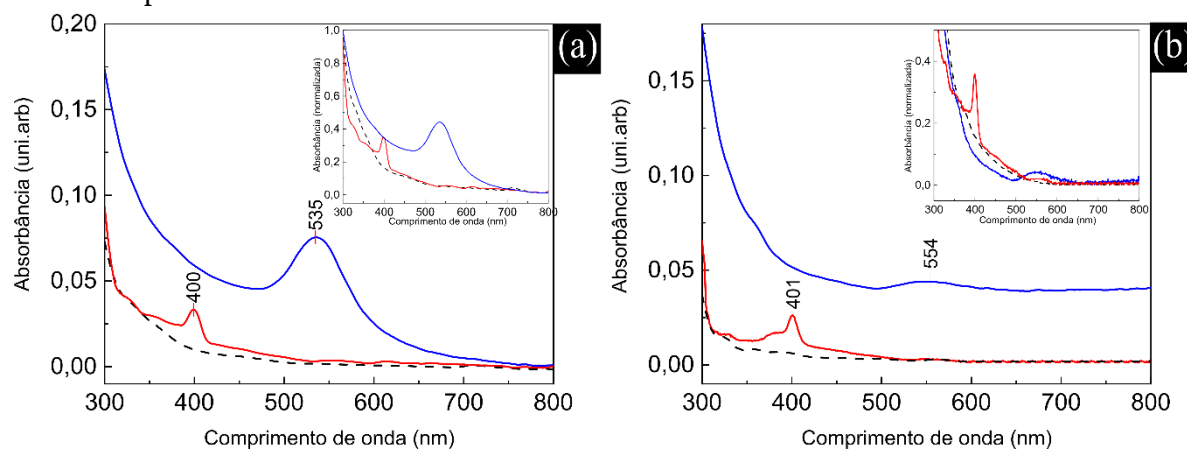
As análises eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos com capacidade de $15,0 \text{ mL}$ em uma faixa de potencial de $0,0 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$. As análises foram realizadas em densidades de corrente entre $0,5$ e 10 A g^{-1} . As capacitâncias específicas obtidas a partir de curvas GCD com o intuito de avaliar a estabilidade dos eletrodos modificado, foram calculadas por meio da Equação 2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises de Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) dos extratos obtidos a partir do processamento da biomassa dos micélios fúngicos

Com o intuito de avaliar qualitativamente, de maneira prévia, a formação das NPsM nos micélios fúngicos produzidos, análise de espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis foram realizadas. O extrato obtido a partir do processamento dos micélios dos fungos CPC e PCF na ausência de NPs, com NPsAu e com NPsAg, foram analisados na região de comprimento de onda entre 300 e 800 nm . Os espectros de UV-Vis obtidos são apresentados na Figura 20.

Figura 20 – Espectros de UV-Vis dos extratos de micélio dos fungos CPC (a) e PCF (b) na ausência de NPs (---) com NPs_{Au} (—) e com NPs_{Ag} (—). Inserido nas imagens estão os espectros de UV-Vis normalizados.



Fonte: Do autor (2024)

Por meio dos espectros apresentados na Figura 20 (a), referentes aos extratos fúngicos obtidos a partir da biomassa de micélios processada do fungo CPC, foi possível constatar bandas de alta intensidade e bem definidas com comprimento de onda de máxima absorção em 400 nm e 535 nm, referente às NPs_{Ag} e NPs_{Au} respectivamente.

Nos espectros obtidos a partir da análise do extrato da biomassa processada do fungo PCF, apresentados na Figura 20 (b), foi possível verificar uma banda de absorção mais definida e com maior intensidade para as NPs_{Ag} e uma banda de menor definição e mais alargada para as NPs_{Au} com comprimento de onda de máxima absorção em 401 nm e 554 nm, respectivamente.

Em ambos os espectros analisados, não houve a constatação de bandas de absorção no comprimento de onda específico das NPs no extrato fúngicos sem NPs, evidenciando a ausência de agentes concomitantes da matriz que possam interferir na identificação qualitativa desses nanomateriais.

A biossíntese intracelular das NPs_{Au} e NPs_{Ag} por meio da biomassa dos fungos CPC e PCF ocorre pela biorredução dos íons Au^{3+} e Ag^+ disponíveis em solução aquosa por intermédio de enzimas e metabólitos característicos de cada fungo, levando a formação de prata metálica (Ag^0) e ouro metálico (Au^0) com tamanho nanométrico (XU *et al.*, 2023). As bandas de absorção constatadas nos espectros da Figura 20 (a) e (b), surgem devido à ressonância plasmônica de superfície (*surface plasmon resonance – SPR*), um fenômeno físico que ocorre pela oscilação coletiva de elétrons da banda condução dentro das NPsM induzida por campos eletromagnéticos, que permite a absorção e o espalhamento de luz em comprimentos de onda específicos (MOLLICK *et al.*, 2019; ROSE *et al.*, 2023).

Nos espectros apresentados na Figura 20 (a) e (b), o comprimento de máxima absorção das NPsAg em ambos os extratos fúngicos estão na região entre 400 e 420nm, que corresponde a SPR altamente característica de NPsAg (GIL-KORILIS *et al.*, 2023; SINGH; GAUD; JAYBHAYE, 2020).

No trabalho desenvolvido por Akther e colaboradores (2019), as NPsAg foram biosintetizadas a partir do células fúngicas endofíticas isoladas da planta *Catharanthus roseus* L., que apresentaram formato esférico polidisperso com tamanho variável entre 2 e 50 nm exibindo comprimento de máxima absorção em 450 nm (AKTHER *et al.*, 2019).

No trabalho desenvolvido por Yassin e colaboradores (2021) as NPsAg biosintetizadas a partir do fungo *Penicillium verrucosum* exibiram formato esférico polidisperso com tamanho variável entre 2 e 12 nm, que exibiu comprimento de onda de máxima absorção em 420 nm (YASSIN *et al.*, 2021). Nesse sentido, constata-se que a o comprimento de onda de máxima absorção referente a SPR das NPsAg, pode variar significativamente de acordo com o material fúngico utilizado, tipo de fungo e característica das NPs sintetizadas.

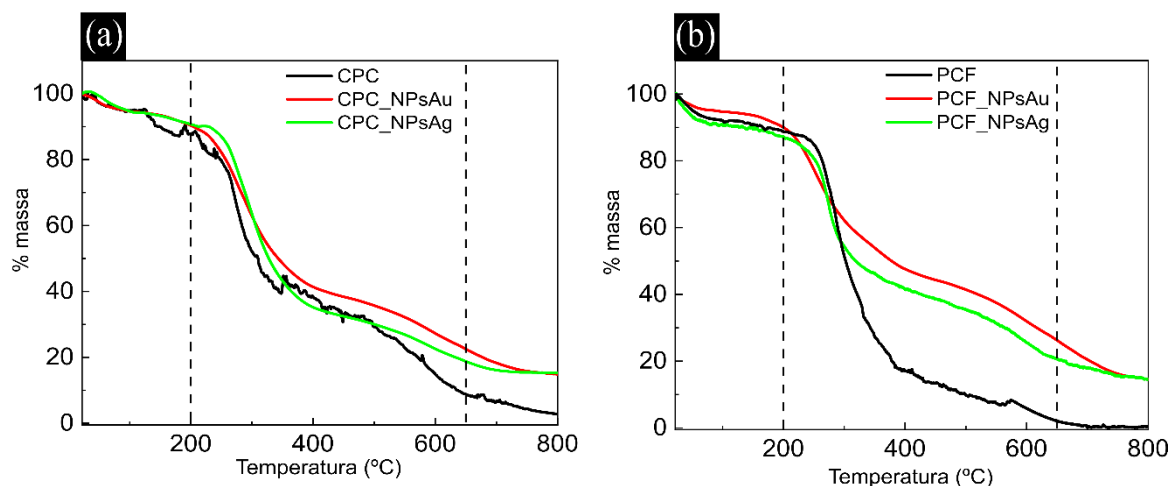
Já os espectros apresentados na Figura 20(a) e (b), referente aos extratos fúngicos com NPsAu, apresentaram comprimento de onda de máxima absorção próximo a 543 nm, indicando a SPR de NPsAu (PARK *et al.*, 2023). No trabalho desenvolvido por Rabeea e colaboradores (2020), as NPsAu foram sintetizadas por meio do fungo *Flammulina velutipes*, que apresentaram formas triangulares, esféricas e irregulares com tamanho médio de 74,32 nm e comprimento de onda de máxima absorção em 563 nm (RABEEA *et al.*, 2020).

No trabalho desenvolvido por Nascimento e colaboradores, as NPsAu, foram biosintetizadas por meio do fungo *Trichoderma harzianum*, que apresentou um formato esférico e tamanho médio de 30 nm e exibiu um comprimento de onda de máxima absorção em 530 nm (DO NASCIMENTO *et al.*, 2021). De maneira semelhante ao que foi verificado nas NPsAg biosintetizadas por fungos, pode-se constatar que o comprimento de onda de máxima absorção referente a SPR das NPsAu, pode variar significativamente de acordo com o material fúngico utilizado, tipo de fungo e característica das NPs sintetizadas.

5.2 Análise Termogravimétricas (TG)

As análises por TG da biomassa fúngica liofilizada na ausência de NPs e com NPS foram realizadas com o intuito de verificar os processos térmicos envolvidos na obtenção de carbono derivado de biomassa fúngica. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Análises de TGA das biomassas fúngicas liofilizadas do fungo CPC (a) e PCF (b) sem NPs (—) com NPsAu (—) e com NPsAg (—).



Legenda: Os intervalos de temperatura foram divididos entre 0 e 200°C, 200 e 650°C e 650 a 800°C.
Fonte: Do autor (2024)

Na Figura 21 (a) é apresentado os termogramas referentes às análises por TG das biomassas fúngicas advindas do fungo CPC. Na Figura 21 (b) são apresentados os termogramas referentes análises por TG das biomassas fúngicas provenientes do fungo PCF.

Os perfis de perda de massa da biomassa fúngica liofilizada, constatados na Figura 21 (a – b), exibem três estágios sem diferenças significativas relacionadas a decomposição das biomassas fúngicas. O primeiro estágio de decomposição observado, ocorreu entre 25°C e 200°C. Nessa etapa, o processo térmico observado refere-se à evaporação de possíveis moléculas de água (H_2O) livres ou quimicamente ligadas à estrutura da biomassa fúngica liofilizada (JONES et al., 2018; ZHU et al., 2011).

Nessa etapa, os termogramas observados na Figura 21 (a), referente à biomassa fúngica liofilizada proveniente dos fungos CPC, indicaram uma perda de massa com valores variáveis entre 10,0 e 13,0 %, evidenciando que não houve diferenças significativas na perda de massa entre as amostras analisadas nessa etapa. Já nos termogramas apresentados na Figura 21 (b), referente à biomassa fúngica liofilizada proveniente dos fungos PCF, observou-se uma perda de massa de 11,0 a 13,0 %. Semelhantemente ao que foi observado nos termogramas da Figura 21 (a), não foram constatadas diferenças significativas na perda de massa entre as amostras analisadas nessa etapa, apresentadas na Figura 21 (b).

No segundo estágio de degradação, apresentado na Figura 21 (a), que compreende os processos térmicos que ocorrem entre 200 e 650°C, foi observada uma perda de massa de 91,21% na amostra CPC, de 77,45% da amostra CPC_NPsAu e de 81,22% da amostra CPC_NPsAg. Nos termogramas apresentados na Figura 21 (b), foi observada uma perda de

massa de 97,00% da amostra PCF, uma perda de massa de 73,60% da amostra PCF_NPsAu e de 79,25% da amostra. As perdas de massa observadas na segunda etapa, estão relacionadas a processo de desidratação e descarboxilação, resultantes da degradação de constituintes da biomassa fúngica como: aminoácidos, polissacarídeos, quitina, entre outros (JONES et al., 2018; ZHU et al., 2011).

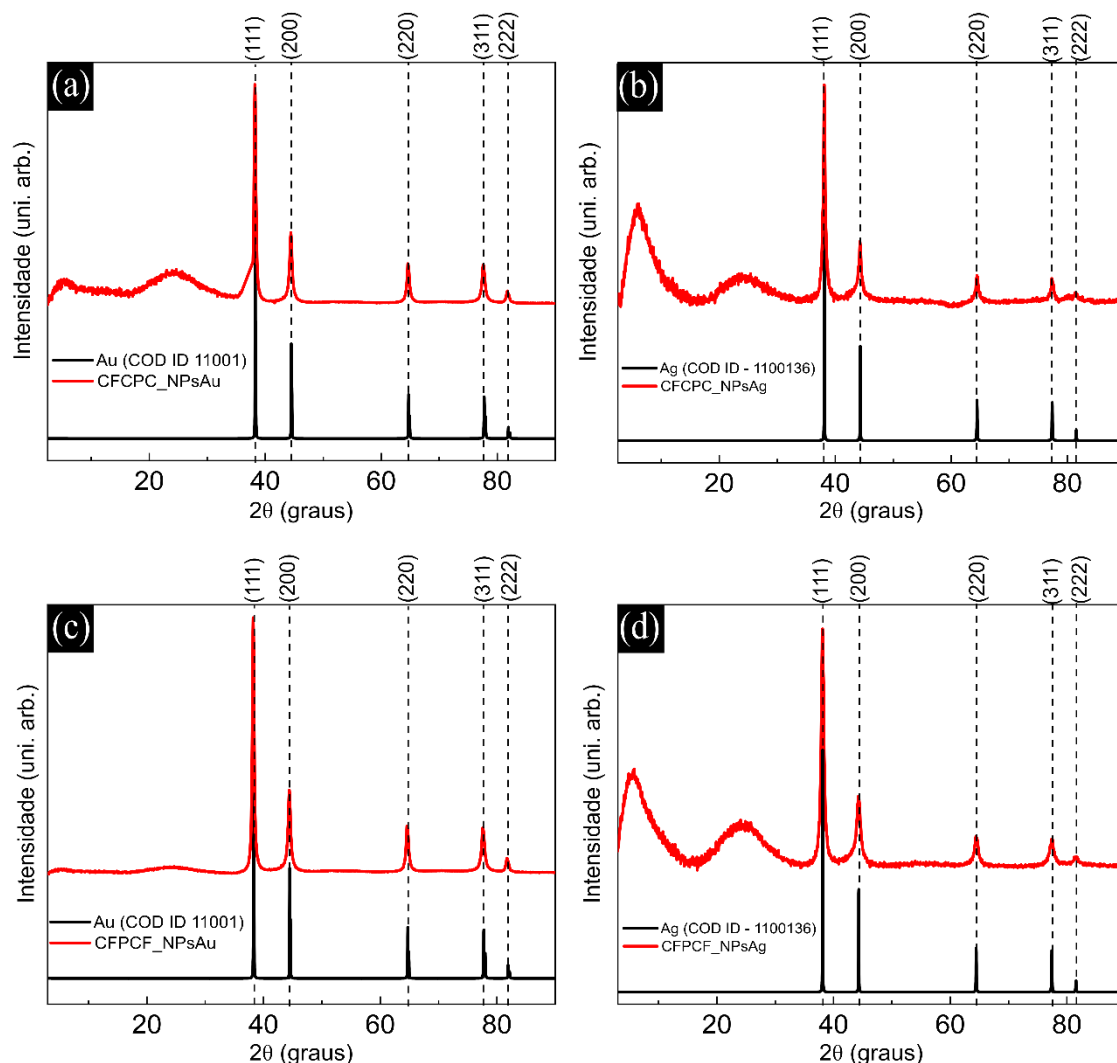
No terceiro e último estágio de decomposição, com temperatura de 650 a 800°C, ocorre a completa redução dos constituintes químicos das amostras de biomassa fúngica liofilizada, havendo a formação de compostos como metano (CH_4) e resíduos amorfos, referentes ao material carbonáceo de interesse (JONES *et al.*, 2018). No termograma apresentado na Figura 21 (a), foi possível constatar que após a terceira etapa de decomposição, a de massa percentual de material carbonáceo obtida foi de 2,82%, 14,84% e 15,86%, para as amostras CPC, CPC_NPSAu e CPC_NPsAg, respectivamente.

Nas análises realizadas, apresentadas na Figura 21 (b) foi possível observar que o material carbonáceo obtido foi de 1,0%, 14,53% e 14,54% para as amostras PCF, PCF_NPsAu, e NPSAg, respectivamente. Constata-se que nas amostras de biomassa fúngica com NPsM (CPC_NPsAu, CPC_NPsAg, PCF_NPsAu e PCF_NPsAg), obteve-se um maior rendimento em massa, indicando que o nanomaterial ancorados sobre a superfície fúngica não se decompõe com o aumento da temperatura.

5.3 Análise de Difração de Raio X (DRX) dos carbonos de biomassa de micélios fúngicos (CF)

Com o intuito obter informações mais detalhadas da composição química do CFCPC_NPsAu, CFCPC_NPsAg, CFPCF_NPsAu e CFPCF_NPsAg, análises de DRX foram realizadas. Os espectros de DRX de cada CF foram comparados com um espectro de referência de cristalitos de NPsAu (COD ID – 11001) e de cristalitos de NPsAg (COD ID – 1100136). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 22.

Figura 22 – Análises de DRX do (a) CFCPC_NPsAu, (b) CFCPC_NPsAg, (c) CFPCF_NPsAu e (d) CFPCF_NPsAg.



Fonte: do autor (2024)

De acordo com os padrões de DRX apresentando na Figura 22 (a - d), foi possível constatar que os picos alargados em $24,8^\circ$ podem ser atribuídos ao plano (0 0 2) de carbono grafítico, sugerindo que os materiais preparados possuem características amorfas e certo grau de grafitização (BAHAR; EKINCI, 2020; MUKHIYA *et al.*, 2019). As análises de DRX da Figura 22 (a) e (c) referente aos materiais CFCPC_NPsAu e CFPCF_NPsAu respectivamente, exibiram picos de difração em $38,27^\circ$, $44,48^\circ$, $64,73^\circ$, $77,76^\circ$ e $81,93^\circ$ referente aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) respectivamente, que são característicos dos padrões de difração das NPsAu (COD ID – 11001) (ANJANA *et al.*, 2019; BAHAR; EKINCI, 2020; PATIL, SWATI J; DUBAL; LEE, 2020). Por meio das análises de DRX apresentadas na Figura 22 (b) e (d), foi possível verificar a presença de picos de difração em $38,12^\circ$, $44,30^\circ$, $64,45^\circ$, $77,63^\circ$ e $81,79^\circ$ referente aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) respectivamente, que são característicos dos padrões de difração das NPsAg (COD ID – 1100136) (ALAM *et al.*,

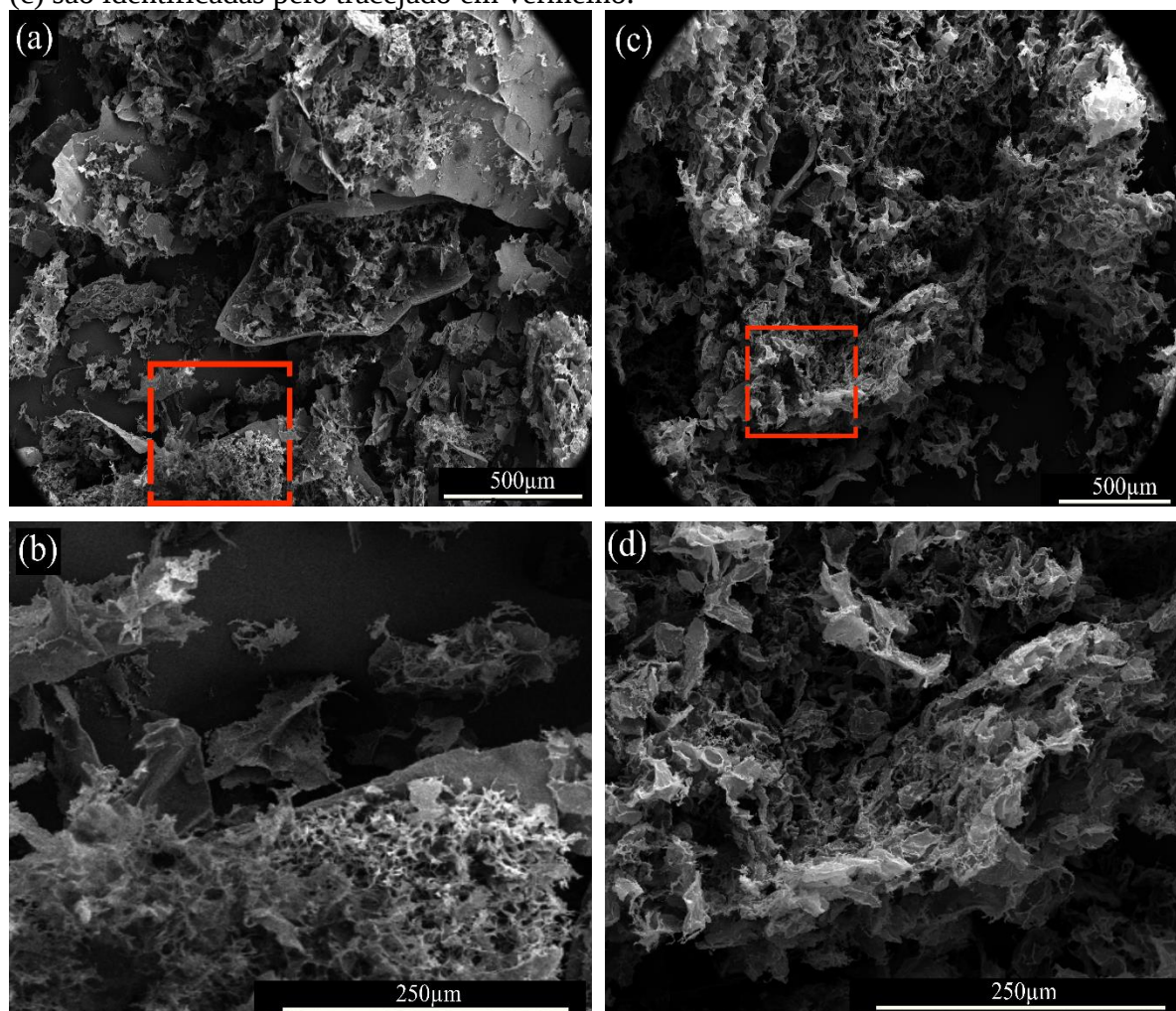
2023; JAIN *et al.*, 2022). Nesse sentido, foi possível comprovar a presença das NPsAu e NPsAg sobre a estrutura dos respectivos CF obtidos.

Por meio da equação de Debye–Scherrer (Equação 3), o tamanho médio dos cristalitos das NPs foi calculado, usando todos os picos de difração, obtendo-se um valor médio representativo. O tamanho médio das NPsAu presentes no CFCPC_NPsAu e no CFPCF_NPsAu foram de 17,45 nm e 15,32 nm, respectivamente. Já as NPsAg presentes no CFCPC_NPsAg e no CFPCF_NPsAg, exibiram tamanho médio de 17,60 nm e 10,55 nm, respectivamente.

5.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos carbonos de biomassa de micélios fúngicos

As análises de MEV foram realizadas com o intuito de avaliar a morfologia dos CF e das NPsM presentes em sua estrutura. Na Figura 23, são apresentadas as micrografias obtidas por MEV com a morfologias dos CF produzidos.

Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV com a morfologias dos CF. (a – b) micrografia do CFCPC, (c – d) micrografia do CFPCF. As regiões aumentadas a partir das Figuras (a) e (c) são identificadas pelo tracejado em vermelho.



Fonte: do autor (2024)

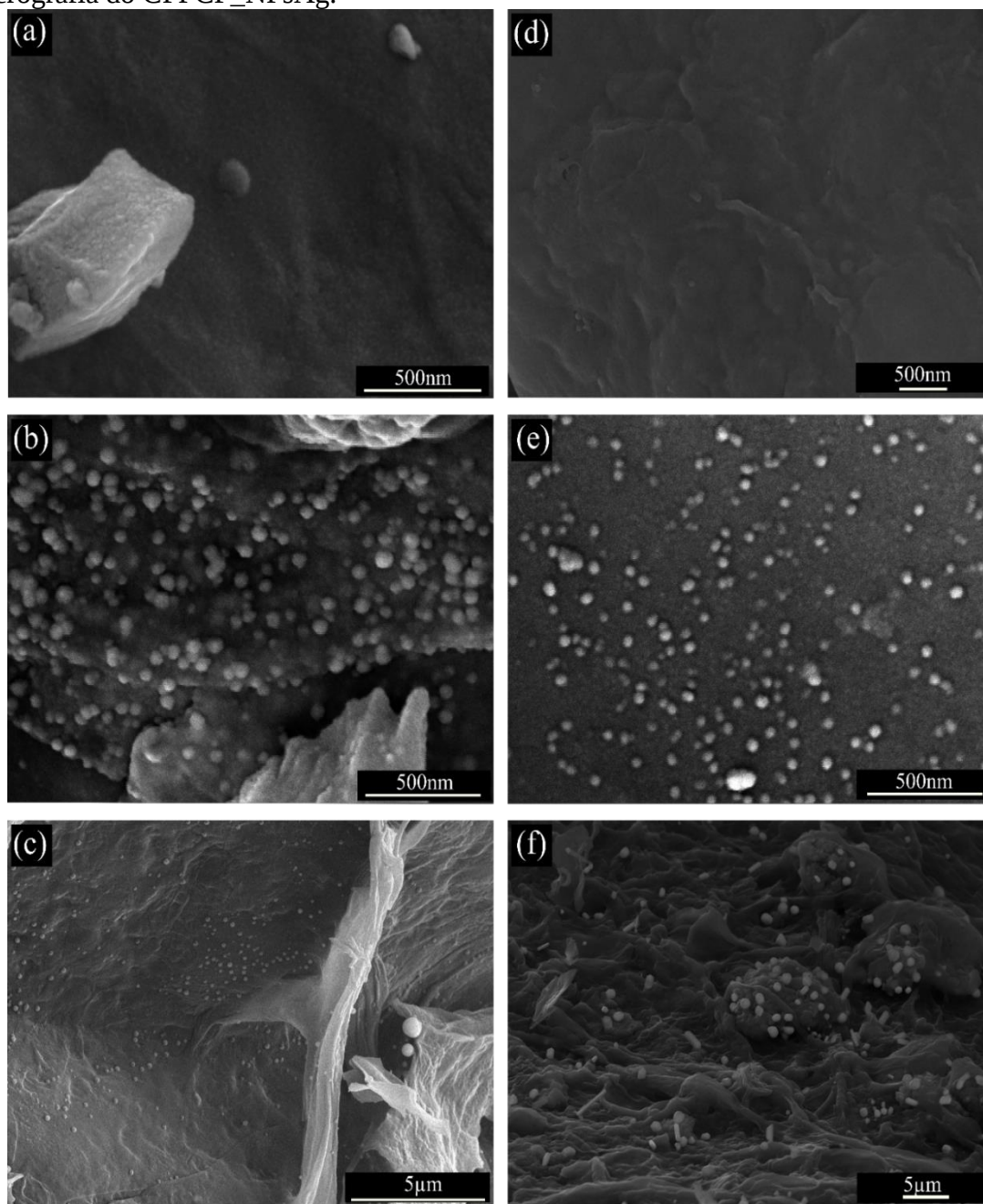
De acordo com as micrografias apresentadas na Figura 23, foi possível verificar que a morfologia do CFCPC (Figura 23a) e do CFPCF (Figura 23b), exibem uma arquitetura tridimensional com textura robusta, enrugada e com formatos irregulares. As Figura 23 (b) e (d) apresentam uma ampliação de duas regiões da Figura 23 (a) e (c) respectivamente. Nessa ampliação torna-se evidente a presença poros desordenados e de diferentes tamanhos em estruturas relativamente esponjosas.

Trabalhos recentes reportados na literatura assemelham esse tipo de arquitetura tridimensional a favos de mel, que consiste em uma estrutura com aspecto esponjoso, conectados por poros e cavidades de diferentes tamanhos (CHEN et al., 2022b; HE et al., 2022; TIAN et al., 2022). Estruturas de carbono com tais características viabilizam a troca de íons quando em contato com soluções eletrolíticas, uma vez que, favorecem as vias de difusão iônica, diminuindo a resistência elétrica do material (CHEN et al., 2022b; HE et al., 2022; TIAN

et al., 2022). Assim, pode-se inferir que os CF produzidos apresentam característica favoráveis para o desenvolvimento de eletrodos para super capacitores eletroquímicos.

Na Figura 24, são apresentadas as micrografias obtidas por MEV com a morfologias dos CF e das NPsM.

Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV com a morfologia dos CF produzidos. (a) micrografia do CFCPC, (b) micrografia do CFCPC_NPsAu, (c) micrografia do CFCPC_NPsAg, (d) micrografia do CFPCF, (e) micrografia do CFPCF_NPsAu e (f) micrografia do CFPCF_NPsAg.



Fonte: Do autor (2024)

De acordo com as micrografias apresentadas na Figura 24 (a) e (d), referente ao CFCPC e ao CFPCF respectivamente, foi possível verificar que as estruturas superficiais exibem uma

arquitetura enrugada com formatos irregulares, em que se observam dobramentos e estrias. Em ambos os casos não foram constatadas a presença de estruturas que podem indicar a presença de NPsM.

Nas micrografias apresentadas na Figura 24 (b) e (e), referentes ao CFCPC_NPsAu e ao CFPCF_NPsAu respectivamente, observa-se a presença de esferas e esferoides com coloração mais claras que indicam a localização de NPsAu sob a superfície dos respectivos CF. Em ambos os casos pode-se constatar certa proximidade entre as NPsAu que exibem tamanhos variados (polidispersas). O tamanho das NPsAu sobre a superfície do CFCPC_NPsAu e do CFPCF_NPsAu na região analisada estão entre 10 nm e 80 nm e 15 nm e 60 nm, respectivamente.

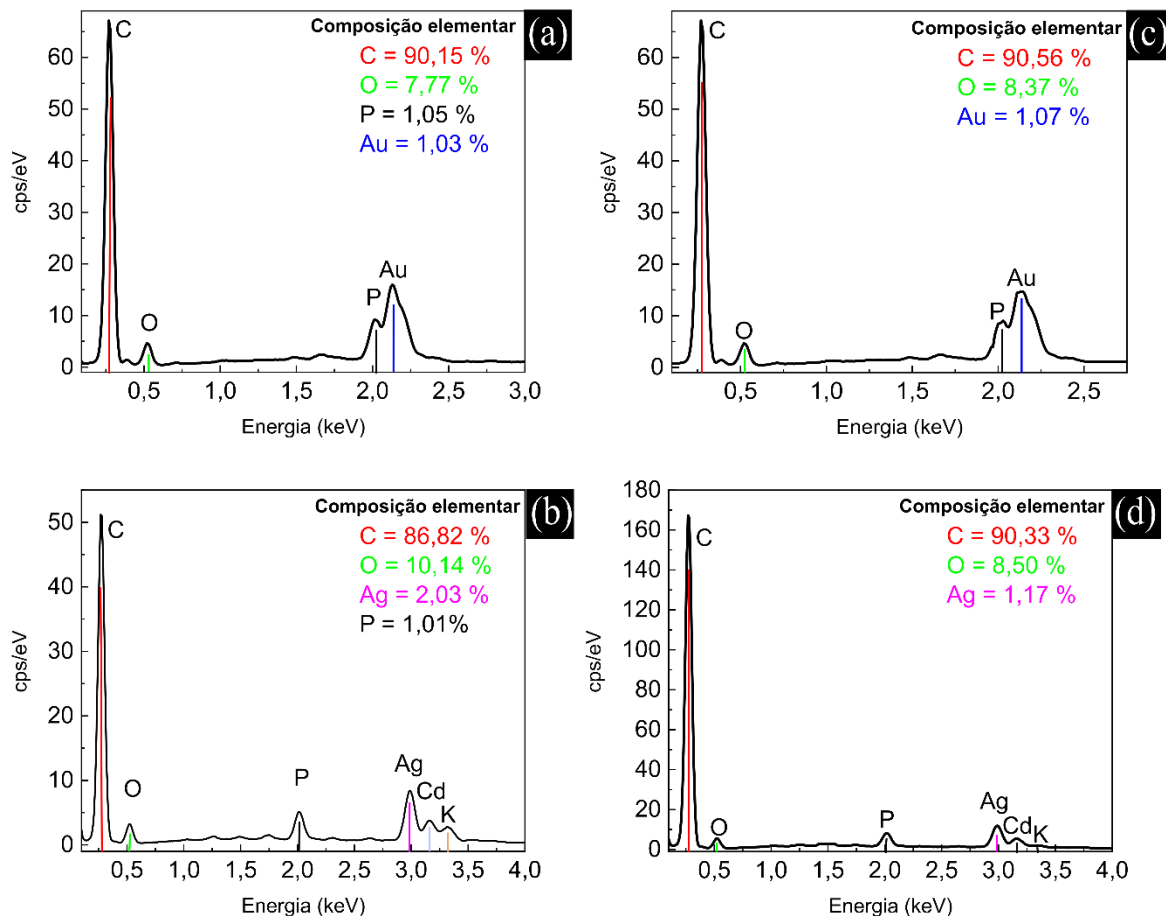
Na Figura 24 (c) observa-se a presença de esferas e esferoides com coloração mais claras que indicam a localização de NPsAg sob a superfície do CFCPC_NPsAg. Por meio da análise das estruturas nessa região, verificou-se a presença de microestruturas de Ag de formato majoritariamente esférico com dimensões entre 100 e 200 nm. Também foi verificada a presença de NPsAu polidispersas nessa região, com dimensões entre 10 e 100 nm. Na Figura 24 (f), além das estruturas metálicas em formato de esferas e esferoides, pode-se constatar estruturas em forma de bastonetes sobre a superfície do CFPCF_NPsAg. A análise das estruturas apresentadas na micrografia, indicou a presença de microestruturas com dimensões entre 100 e 900 nm e de NPsAg polidispersas com dimensões entre 10 e 100 nm.

A polidispersão das NPsM sintetizadas por fungos, ocorre devido à complexidade do sistema de síntese que envolve a redução dos íons metálicos em solução. Esse método de síntese é influenciado por diversos fatores como o tipo do fungo, a concentração de íons metálicos disponíveis durante a síntese intracelular, pH da solução de síntese e a temperatura. Devido à variabilidade desses fatores, que influenciam a cinética química reacional, o tamanho e a forma das NPs podem variar extensivamente (BAHRULOLUM *et al.*, 2021).

5.5 Análise por Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS) dos materiais de carbono obtidos pelo tratamento térmico da biomassa de micélios fúngicos

Com o intuito de avaliar qualitativamente a composição química elementar dos CF produzidos, análises por EDS foram realizadas. Os espectros de EDS dos CF com NPsAu e com NPsAg são apresentados na à.

Figura 25 – Espectros de EDS com a composição elemental dos CF produzidos. (a) espectro de EDS do CFCPC_NPsAu, (b) espectro de EDS do CFCPC_NPsAg, (c) espectro de EDS do CFPCF_NPsAu e (d) espectro de EDS do CFPCF_NPsAg.



Fonte: Do autor (2024)

As composições elementares obtidas por EDS apresentadas na Figura 25 (a) e (b), evidenciaram que o CFCPC_NPsAu e o CFCPC_NPsAg, são majoritariamente compostos por carbono (C), oxigênio (O), fósforo (P) e as composições elementares apresentada na Figura 25 (c) e (d), referente ao CFPCF_NPsAu e do CFPCF_NPsAg respectivamente, indicaram que a matriz desses CF são majoritariamente compostas por carbono (C) e oxigênio (O).

Por meio dos espectros de EDS foi possível verificar a presença expressiva de ouro (Au) na composição elemental do CFCPC_NPsAu (Figura 25a) e do CFPCF_NPsAu (Figura 25c), evidenciando a presença das NPsAu. De modo semelhante, foi constatada a presença de Ag na composição elemental do CFCPC_NPsAg (Figura 25b) e do CFPCF_NPsAg (Figura 25d) indicando a presença das NPsAg.

Os elementos carbono (C) e oxigênio (O), presente em todos os CF analisados, são característicos desse tipo de material. As altas intensidades dos picos do elemento carbono (C), constatadas nos mapeamentos elementares realizado por EDS apresentados na Figura 25 (a –

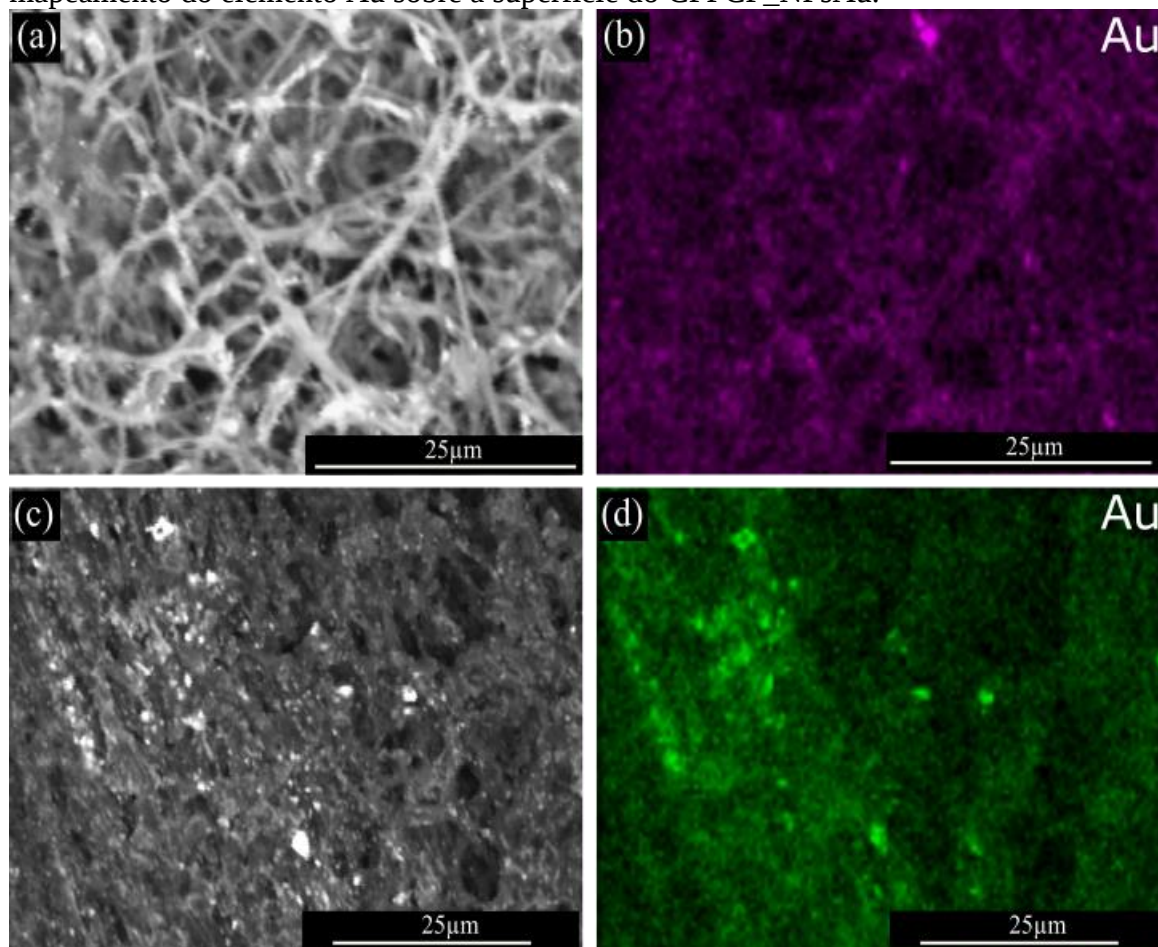
d), são esperadas, uma vez que, tratamentos térmicos realizados com temperaturas elevadas ($>600^{\circ}\text{C}$) são responsáveis por aumentar o teor de carbono (C) no material (LI, YIZE; GUPTA; YOU, 2022).

Já os elementos fósforo (P) e potássio (K), são minerais provenientes dos micélios fúngicos. Os componentes fúngicos (hifas, micélios e corpos de frutificação), são fontes valiosas de minerais como: cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P) e potássio (K), assim como de micronutrientes como: cobre (Cu), zinco (Zn), manganês (Mn) molibdênio (Mo) e ferro (Fe) (HNYDIUK-STEUFAN *et al.*, 2023; MATTILA *et al.*, 2001).

Suspeita-se que o elemento cádmio (Cd), presente nos espectros apresentados na Figura 25 (b) e (d), possa ser uma contaminação contraída durante os tratamentos térmicos realizado para a obtenção dos CF em forno tubular, uma vez que não apresenta uma contribuição expressiva na composição elementar dos CF analisados.

As micrografias obtidas por MEV e o correspondente mapeamento das NPsAu realizadas por EDS sobre a superfície do CFCPC_NPsAu e do CFPCF_NPsAu são apresentadas na Figura 26.

Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV e o correspondente mapeamento de elementos por EDS da superfície dos CF. (a) micrografias do CFCPC_NPsAu, (b) mapeamento do elemento Au sobre a superfície do CFCPC_NPsAu, (c) micrografias do CFPCF_NPsAu, (d) mapeamento do elemento Au sobre a superfície do CFPCF_NPsAu.

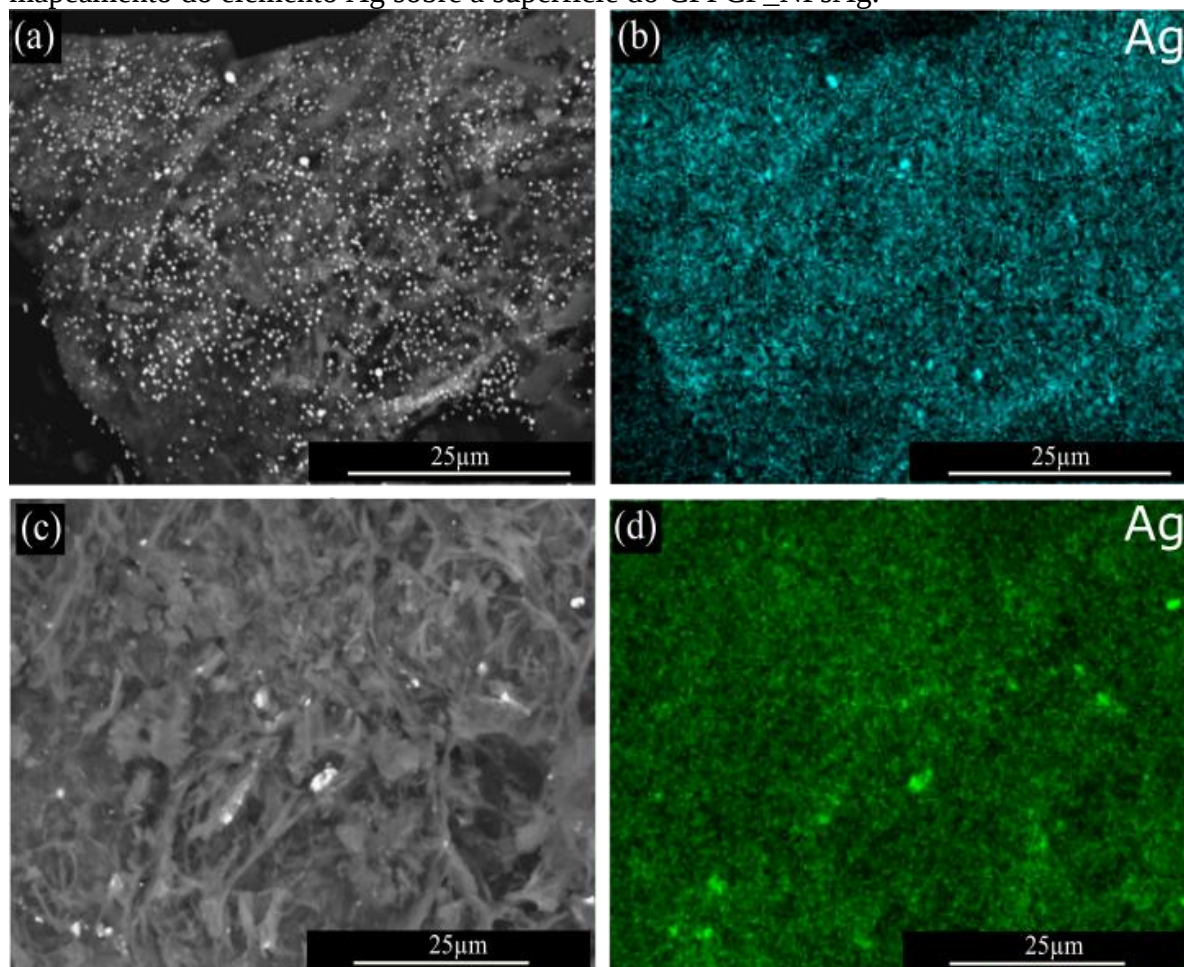


Fonte: Do autor (2024)

Por meio da combinação da Figura 26 (a) e (b), foi possível verificar a distribuição das NPsAu sobre toda a superfície do CFCPC_NPsAu. Algumas regiões apresentam coloração purpura mais intensa, que indica regiões com maior concentração de NPsAu. De maneira semelhante, a combinação da Figura 26 (c) e (d) evidencia a dispersão das NPsAu sobre toda a superfície do CFPCF_NPsAu com algumas regiões com maior concentração de NPsAu em verde mais intenso.

As micrografias obtidas por MEV e o correspondente mapeamento das NPsAg realizadas por EDS sobre a superfície do CFCPC_NPsAg e do CFPCF_NPsAg são apresentadas na Figura 27.

Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV e o correspondente mapeamento de elementos por EDS da superfície dos CF. (a) micrografias do CFCPC_NPsAg, (b) mapeamento do elemento Ag sobre a superfície do CFCPC_NPsAg, (c) micrografias do CFPCF_NPsAg, (d) mapeamento do elemento Ag sobre a superfície do CFPCF_NPsAg.



Fonte: Do autor (2024)

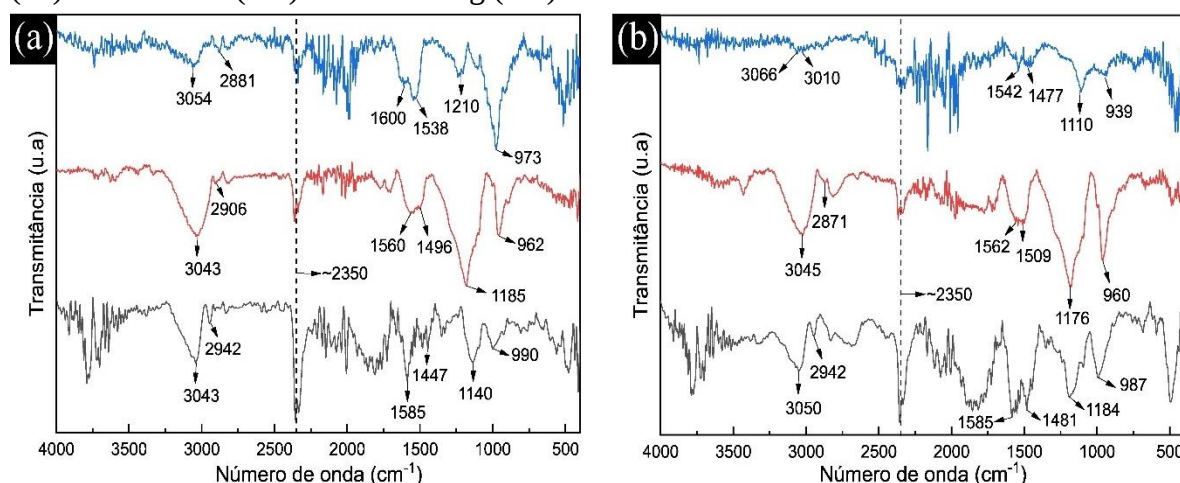
De maneira semelhante às análises realizadas para as NPsAu, as micrografias obtidas por MEV e o mapeamento das superfícies dos carbonos por EDS para o elemento Ag apresentadas na Figura 27 (a – d), evidenciam que as NPsAg estão presentes sobre toda a superfície do CFCPC_NPsAg e do CFPCF_NPsAg. Por meio da combinação da Figura 27 (a) e (b), foi possível observar a distribuição das NPsAg sobre a superfície do CFCPC_NPsAg. Algumas regiões apresentam coloração azulada mais intensa, que indica localizações com maior concentração de NPsAg ou de estruturas em escala micrométrica, que foram constatadas na micrografia apresentada na Figura 24 (c).

Semelhantemente as análises anteriores, a combinação da Figura 27 (c) e (d) evidencia a dispersão das NPsAg sobre a superfície do CFPCF_NPsAu com algumas regiões com maior concentração de NPsAu em verde mais intensa, mas que podem remeter algumas estruturas em escala micrométrica conforme constatado na Figura 24 (f).

5.6 Análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos carbonos de biomassa de micélios fúngicos (CF)

As análises por FTIR dos CF produzidos, foram realizadas com o intuito de obter informações da composição carbonácea e verificar a presença de possíveis grupos funcionais na estrutura desses materiais. Os espectros de FTIR obtidos são apresentados na Figura 28.

Figura 28 – Espectros de FTIR dos CF produzidos. (a) espectro do CFCPC na ausência de NPs (---) com NPsAu (—) e com NPsAg (—), (b) espectro do CFPCF e na ausência de NPs (---) com NPsAu (—) e com NPsAg (—).



Fonte: Do autor (2024)

Carbonos obtidos a partir do tratamento térmico de materiais orgânicos em altas temperatura sob atmosfera inerte, exibem alongamentos de vibração característicos. Nos espectros de FTIR apresentados na Figura 28 (a) e (b) são identificados os principais alongamentos de vibração para o CFCPC e para o CFPCF, respectivamente. Próximo a 3060cm^{-1} foi possível verificar um estiramento referente a ligação $=\text{C}-\text{H}$ de anel aromático (carbono sp^2), entre 3000cm^{-1} e 2860cm^{-1} constata-se estiramentos de ligações $-\text{C}-\text{H}$ (carbono sp^3) de estruturas alifáticas e próximo a 1600cm^{-1} e 1475cm^{-1} verifica-se o duplo estiramento devido aos modos de alongamento referente a ligações $\text{C}=\text{H}$ de anel aromático (CIBATI et al., 2017; PAVIA, 2014; GANIE et al., 2023; JANU et al., 2021).

O estiramento duplo que ocorre próximo a 2350cm^{-1} é característico de CO_2 , proveniente de moléculas adsorvidas à superfície do CF (UDAWATTA; DE SILVA; DE SILVA, 2023). Segundo Wang, et al., (2023) a presença de carbono sp^2 na estrutura do material carbonáceo após o processo de pirólise contribui para as propriedades elétricas no material. Isso ocorre devido a presença de orbitais π antiligantes (π^*) nesse tipo de estrutura que contribui para o transporte de elétrons na estrutura do material.

Segundo Cibati e colaboradores (2017), carbonos produzidos a partir de tratamento térmico em temperatura igual ou superior a $600\text{ }^\circ\text{C}$, apresentam espectros de FTIR com menor

intensidade de picos devido ao aumento na atividade de carbono. Com o aumento da temperatura, constata-se o desaparecimento de estiramentos de O–H e C–H, devido aos processos de desidratação que ocorrem durante o tratamento térmico (CIBATI *et al.*, 2017). Essas características são evidentes nos espectros de FTIR apresentados na Figura 28 (a) e (b), em que, não se constata a presença de estiramentos de O–H próximo a 3400 cm^{-1} e os estiramentos entre 3000 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} (estiramentos de ligações –C–H) são pouco evidentes.

Nos espectros referentes às NPsAg para ambos os CF, o estiramento em 3060 cm^{-1} é atenuado. Isso ocorre devido a um comportamento característicos de estruturas aromáticas em carbonos produzidos sob tratamento térmico com temperatura elevada. Nesses casos, os picos de C–H, que estão na forma alifática em menor temperatura, se ordenam formando um anel cíclico aromático gerando os estiramentos característicos, mas que em alguns caso pode desaparecer, semelhante ao observado nos espectros referentes aos CF com NPsAg (CHENG; LEHMANN; ENGELHARD, 2008; CIBATI *et al.*, 2017).

A região de *finger print*, que compreende o intervalo entre 1000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , apresenta estiramentos característicos de ambos os materiais. De acordo com a composição elementar apresentada na Figura 25 (a – d), pode-se inferir que o forte estiramento entre 1210 e 1140 cm^{-1} são referentes a óxido de fosfina (P=O). Abaixo dessa região, encontra-se estiramento médios entre 990 e 885 cm^{-1} que remetem a grupos fosfina (P–H) (PAVIA, 2014).

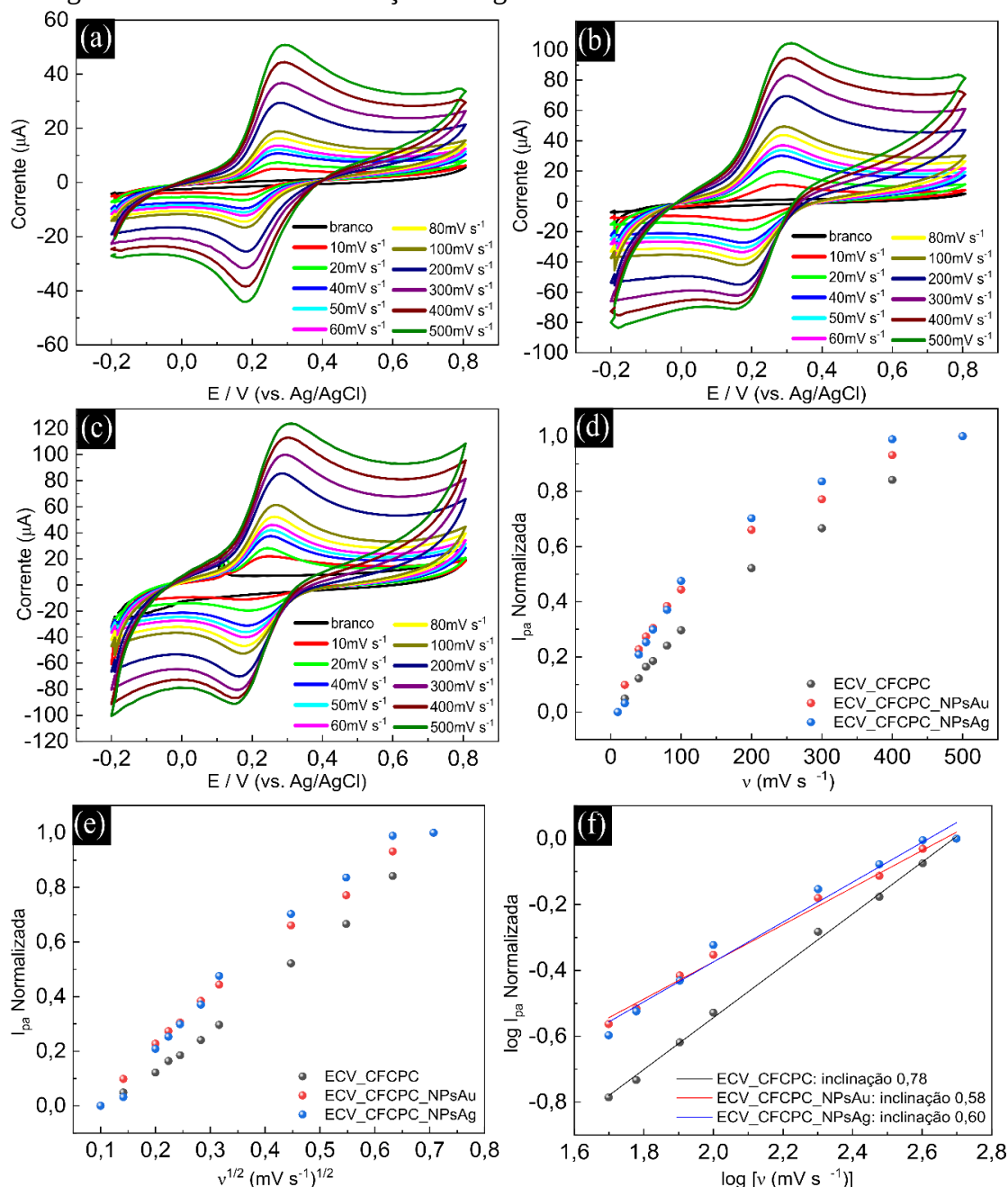
Segundo Mat'átková e colaboradores (2022), as fosfinas são consideradas ligantes (revestimento de superfície) típicos das NPsM, proveniente dos mecanismos de ação dos fungos durante o processo de biossíntese desse material, justificando a presença desses grupos funcionais nos materiais avaliados.

5.7 Análises por Voltametria Cíclica

5.7.1 Avaliação do comportamento eletroquímico dos eletrodos de carbono vítreo modificados e determinação de suas respectivas áreas de superfície eletroativa

Com o intuito de avaliar como o as estruturas 3D superficiais dos CF afetam o comportamento do ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAu, ECV_CFCPC_NPsAg, ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAg análises por VC foram executadas na presença de $1,0\text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $\text{KCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. A v foi variada de 10 a 500 mV s^{-1} em uma faixa de potencial de $-0,2$ a $0,8\text{ V}$. Os estudos de v realizados por VC para os ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAu, ECV_CFCPC_NPsAg, são apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Estudo da v dos eletrodos modificados com CF produzidos a partir do fungo CPC. (a) voltamogramas cíclicos do ECV_CFCPC em diferentes v , (b) voltamogramas cíclicos do ECV_CFCPC_NPsAu em diferentes v , (c) voltamogramas cíclicos do ECV_CFCPC_NPsAg obtidos em diferentes v , (d) relação da corrente de pico anódica (I_{pa}) dos voltamogramas normalizada em função da v , (e) relação entre a I_{pa} dos voltamogramas normalizada em função da raiz quadrada da v e (f) relação entre o log da I_{pa} dos voltamogramas normalizada em função do log v .



Fonte: Do autor (2024)

De acordo com as análises eletroquímicas por VC realizadas com o ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFCPC_NPsAg apresentados na Figura 29 (a), (b) e (c) respectivamente, foi possível constatar previamente que os eletrodos modificados apresentaram voltamogramas cíclicos semelhantes e com característicos de processos eletroquímicos

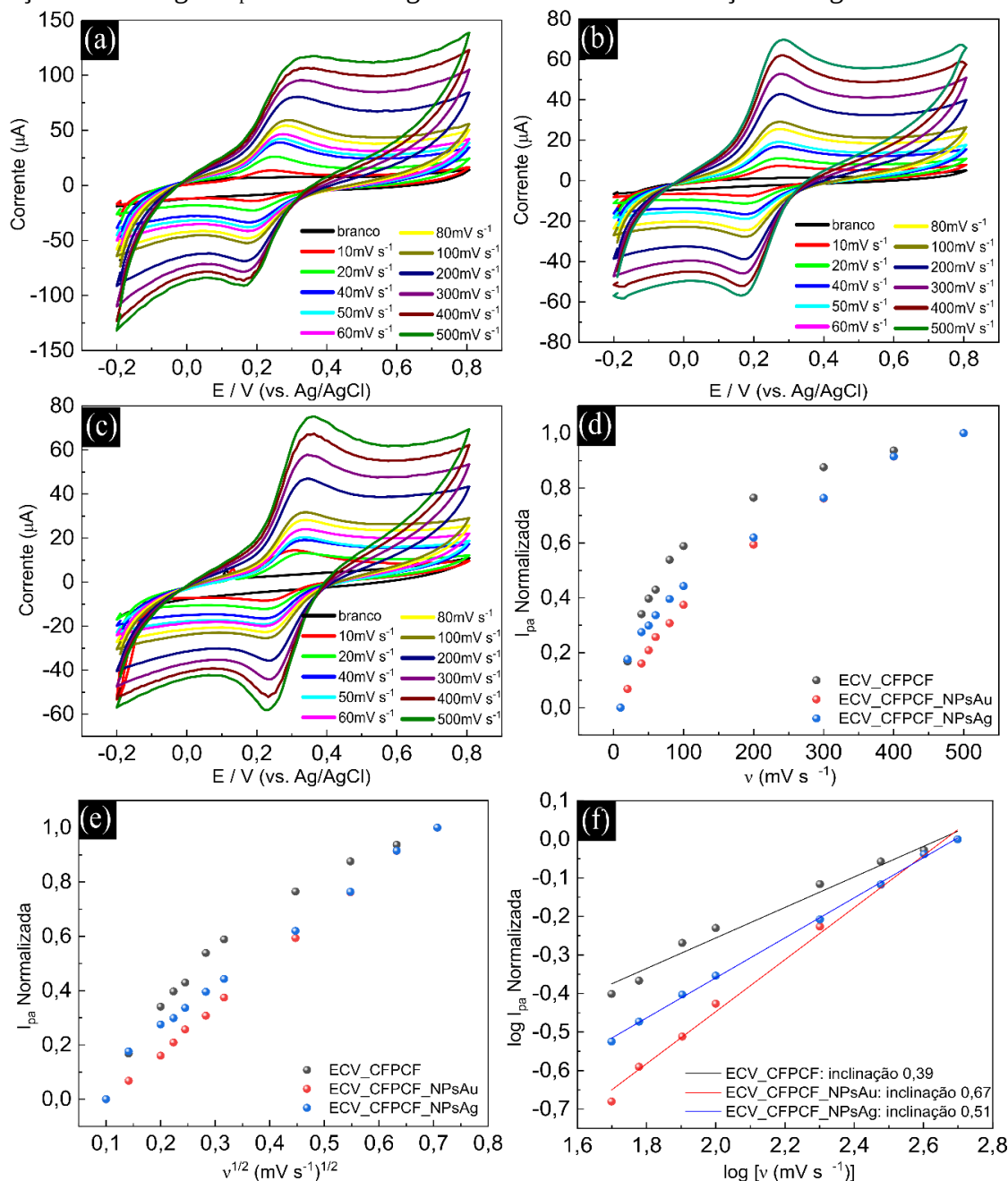
controlados por difusão, uma vez que, ocorre o aumento da corrente com a v (CAO et al., 2021; NEGUT et al., 2020).

A relação apresentada na Figura 29 (d) entre a I_{pa} normalizada e a v , evidencia uma dependência não linear indicando que os processos eletroquímicos que ocorrem sobre a superfície dos eletrodos modificados não são controlados por efeito de camada fina (*thin layer effect – TLE*). Na Figura 29 (e) foi possível constatar que as relações estabelecidas entre a I_{pa} e a raiz quadrada da v , são próximas a linearidade, indicando que os processos eletroquímicos que ocorrem sobre a superfície do eletrodo podem ser controlados por difusão (CAO et al., 2021).

O gráfico apresentado na Figura 29 (f), que estabelece a relação linear entre o log da I_{pa} em função do log da v , é capaz de fornecer mais indícios sobre os processos eletroquímicos que ocorrem sobre a superfície tridimensional dos eletrodos. Os processos eletroquímicos podem ser controlados por difusão quando exibem uma inclinação próxima a 0,5 ou por TLE quando exibem uma inclinação próxima a 1,0. De acordo com a Figura 29 (f) a relação linear entre o log da I_{pa} em função do log da v para a ECV_CFCPC, apresenta uma inclinação de 0,78, indicando que os processos eletroquímicos que ocorrem na superfície desse eletrodo são majoritariamente controlados o TLE. Já a relação linear referente aos eletrodos ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFCPC_NPsAg, apresentam uma inclinação de 0,58 e 0,60 respectivamente, indicando que os processos eletroquímicos sobre a superfície tridimensional dos eletrodos são majoritariamente controlados por difusão (CAO et al., 2021).

Os estudos de v realizados por VC para os ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAg, são apresentados na Figura 30.

Figura 30 – Estudo da v dos eletrodos modificados com CF produzidos a partir do fungo PCF. (a) voltamogramas cíclicos do ECV_CFPCF em diferentes v , (b) voltamogramas cíclicos do ECV_CFPCF_NPsAu em diferentes v , (c) voltamogramas cíclicos do ECV_CFPCF_NPsAg em diferentes v , (d) relação entre a I_{pa} dos voltamogramas normalizada em função da v , (e) relação entre a I_{pa} dos voltamogramas normalizada em função da raiz quadrada da v e (f) relação entre a $\log$ da I_{pa} dos voltamogramas normalizada em função do $\log v$.



Fonte: Do autor (2024)

As análises eletroquímicas realizadas por VC dos eletrodos ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAg apresentados na Figura 30 (a), (b) e (c) respectivamente, indicou que os eletrodos analisados também apresentaram voltamogramas cíclicos com formatos semelhantes e característicos de processos eletroquímicos controlados por difusão. Conforme discutido anteriormente, as análises realizadas indicam que os eletrodos

modificados favorecem processo eletroquímico controlado de difusão uma vez que ocorre o aumento da corrente com o aumento da raiz quadrada da v (CAO et al., 2021; NEGUT et al., 2020).

A relação apresentada na Figura 30 (d) entre a I_{pa} normalizada e a v , evidencia uma dependência não linear indicando que os processos eletroquímicos que ocorrem sobre a superfície dos eletrodos modificados não são controlados por TLE. Na Figura 30 (e) foi possível constatar que a relação estabelecida entre a I_{pa} e a raiz quadrada da v , estabelece uma relação próxima a linearidade, indicando que os processos eletroquímicos que ocorrem sobre a superfície do eletrodo podem ser controlados por difusão (CAO et al., 2021).

De acordo com a Figura 30 (f) a relação linear entre o log da I_{pa} em função do log da v para a ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAg, apresenta uma inclinação de 0,39, 0,67 e 0,51 respectivamente indicando que os processos eletroquímicos que ocorrem na superfície tridimensional desses eletrodos são majoritariamente controlados por difusão, uma vez que, as inclinações das regressões lineares são próximas a 0,5 (CAO et al., 2021).

Uma vez constatado que os eletrodos modificados estudados são controlados majoritariamente por processos faradaicos controlados por difusão na presença de eletrólitos com espécies redox, pode-se inferir que eles apresentam uma estrutura tridimensional porosa que permite a difusão dos íons em múltiplas direções. A natureza porosa constatada no material garante uma grande área de contato entre o eletrodo e o eletrólito (YANG et al., 2022a).

De acordo com os mecanismos de armazenamento de energia em eletrodos de dupla camada elétrica, a atração eletrostática dos materiais dos eletrodos modificados pelos íons eletrolíticos é vital, assim seu desempenho depende da área superficial eletroativa e da estrutura dos poros dos materiais dos eletrodos (ZHANG et al., 2021). Nesse sentido, a área superficial eletroativas dos eletrodos foram estimadas.

A área de superfície eletroativa dos eletrodos modificados foi determinada pela equação de Randles-Sevcik (Equação 2) para sistemas controlados por difusão. As análises foram realizadas na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. A v foi variada de 10 a 500 mV s^{-1} em uma faixa de potencial de $-0,2$ a $0,8 \text{ V}$. Os parâmetros das regressões lineares da corrente de pico (I_p) em função da raiz quadrada de v para cada um dos eletrodos modificados e suas respectivas áreas efetivas são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros das regressões lineares da I_p e da corrente de pico catódica (I_{pc}) em função da raiz quadrada de v para cada um dos eletrodos modificados e suas respectivas áreas de superfície eletroativas.

Eletrodo modificado	Inclinação I_{pa}	Inclinação I_{pc}	R^2 I_{pa}	R^2 I_{pc}	Área de superfície eletroativa (cm^2)
ECV_CFCPC	5,950E-5	-5,390E-5	0,997	0,984	0,222
ECV_CFCPC_NPsAu	9,934E-5	-6,368E-5	0,991	0,973	0,370
ECV_CFCPC_NPsAg	1,113E-4	-8,525E-5	0,979	0,951	0,414
ECV_CFPCF	7,076E-5	-6,630E-5	0,929	0,981	0,247
ECV_CFPCF_NPsAu	6,350E-5	-5,500E-5	0,999	0,999	0,236
ECV_CFPCF_NPsAg	6,540E-5	-6,320E-5	0,986	0,983	0,243

Fonte: Do autor (2024)

Por meio da análise dos dados apresentados na Tabela 9 foi possível constatar que o ECV_CFCPC_NPsAg exibiu a maior área efetiva (0,414 cm^2). De maneira geral, observa-se que os eletrodos modificados, construídos a partir do CFCPC apresentaram uma maior área de superfície eletroativa quando comparados aos eletrodos construídos a partir do CFPCF.

Os eletrodos construídos a partir do carbono derivado do fungo CFPCF não apresentam diferenças significativas em suas áreas de superfície eletroativa com a presença NPsAu e NPsAg em sua superfície. Em contrapartida, os eletrodos construídos a partir do CFCPC tiveram suas áreas de superfície eletroativas aumentadas com a presença das NPsAu e NPsAg.

Segundo Sahoo e colaboradores (2021), a incorporação de NPs metálica à superfície de matérias de carbono com estrutura tridimensional melhora a condutividade iônica do material e aumenta a área de superfície acessível durante os processos eletroquímicos (SAHOO et al., 2021). Uma segunda possibilidade é a formação de estruturas micro-nano entre a superfície do material de carbono poroso com as NPsM, que além de aumentar a área superficial, ajuda a manter a estrutura porosa original do material ao longo das análises eletroquímicas, atuando como um suporte (MA et al., 2019). Nesse sentido, justifica-se o aumento da área de superfície eletroativas dos eletrodos produzidos a partir do CFCPC com as NPsM.

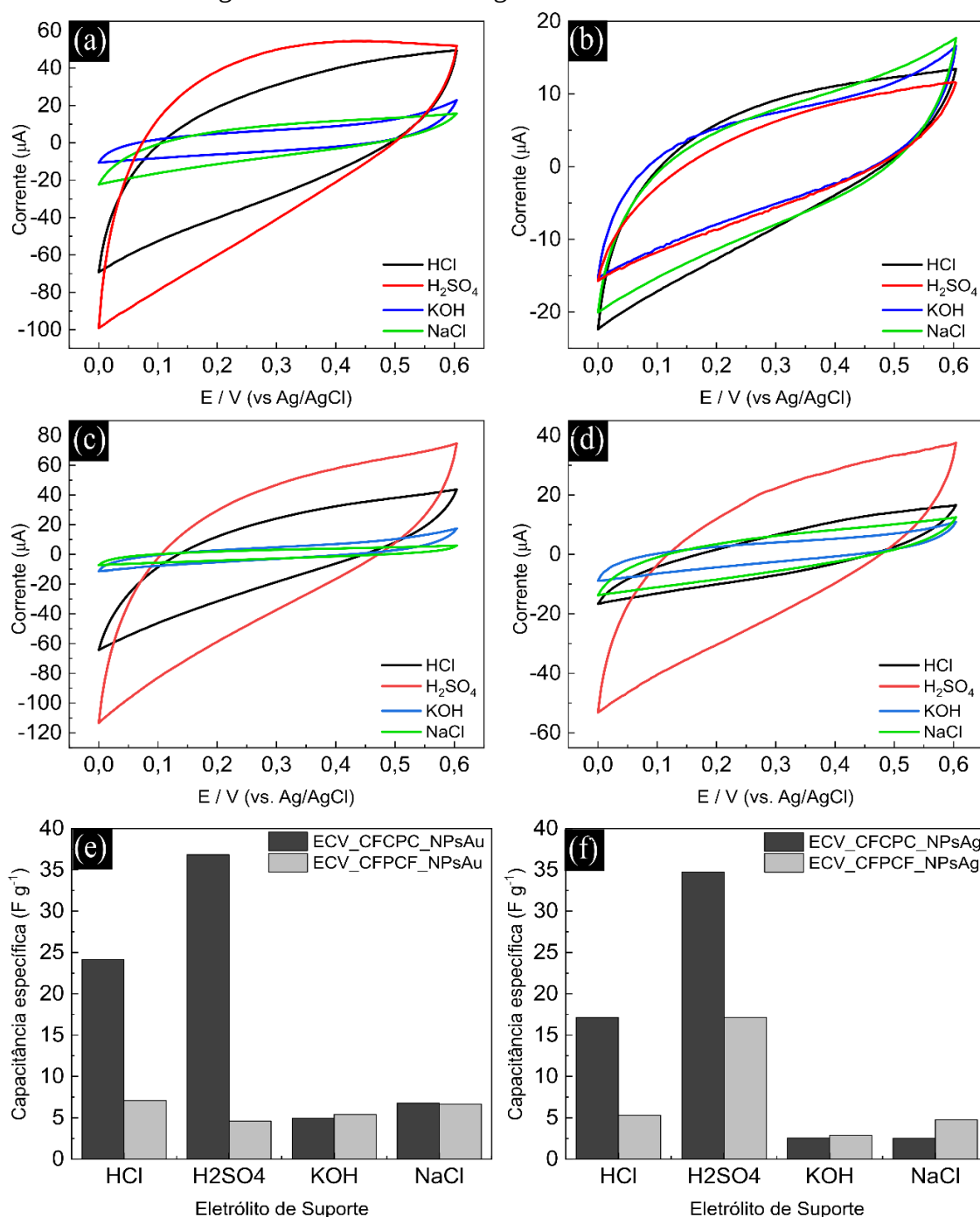
De acordo com os resultados apresentados, os eletrodos produzidos por meio do CFPCF não exibiram aumento na área superficial eletroativa com o ancoramento das NPsM. Essa característica fungo-dependente pode estar relacionada à estabilidade eletroquímica das NPs biossintetizadas pelo fungo PCF na estrutura carbonácea, uma vez que NPsM podem degradar com a aplicação de potencial elétrico (TANG et al., 2010).

5.7.2 Estudo da natureza do eletrólito de suporte no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos com os eletrodos carbono vítreo modificados

Para avaliar performance do ECV_CFCPC_NPsAu, ECV_CFCPC_NPsAg, ECV_CFPCF_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAg no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos de acordo com as NPs a eles ancoradas, a natureza dos eletrólitos de suportes foi avaliada em uma célula eletroquímica tradicional composta por três eletrodos.

Os eletrodos modificados mencionados anteriormente atuaram como eletrodos de trabalho. Foram avaliados por VC com v de 50 mV s^{-1} em uma faixa de potencial de 0,0 a 0,6 V os eletrólitos: HCl, H_2SO_4 , KOH e NaCl, todos em uma concentração inicial de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os voltamogramas cíclicos obtidos com a análise de cada eletrodo modificado e os histogramas com suas respectivas capacitâncias específicas são apresentadas na Figura 31.

Figura 31 – Estudo da natureza dos eletrólitos de suporte: HCl, H₂SO₄, KOH e NaCl, para o desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos. (a) voltamogramas cíclicos do ECV_CFCPC_NPsAu, (b) voltamogramas cíclicos do ECV_CFPCF_NPsAu, (c) voltamogramas cíclicos do ECV_CFCPC_NPsAg (d) voltamogramas cíclicos do ECV_CFPCF_NPsAg (e) histogramas da capacitância específica em função de cada eletrólito de suporte para o ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAu e (f) histogramas da capacitância específica em função de cada eletrólito de suporte para o ECV_CFCPC_NPsAg e ECV_CFPCF_NPsAg.



Fonte: Do autor (2024)

Por meio da análise dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 31 (a) e (b) foi possível constatar que os voltamogramas cíclicos referentes aos eletrólitos HCl, KOH e NaCl

apresentaram formatos quase-retangulares característicos de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (*electric double layer capacitors*- EDLC) com bom comportamento capacitivo. No entanto, os voltamogramas cíclicos referentes ao eletrólito de suporte H_2SO_4 , apresentam um comportamento anômalo ao esperado a um EDLC próximo ao ideal, uma vez que o processo direto de varredura (0,0 – 0,6V) não é proporcional ao processo inverso (0,6 – 0,0V), indicando certa deficiência no processo de carga e descarga do eletrodo. Esse comportamento é fortemente evidenciado no voltamograma cíclico para o eletrólito H_2SO_4 , apresentado na Figura 31 (a). Nesse voltamograma observou-se um bom comportamento no sentido direto, referente ao processo de carregamento do eletrodo. No entanto, o processo no sentido inverso, que indica a descarga do eletrodo, foi possível verificar um decaimento linear da corrente, indicando uma perda de carga abrupta do eletrodo.

O bom comportamento eletroquímico de um eletrodo de trabalho para o desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos, está diretamente relacionada a natureza do eletrólito de suporte utilizado combinado com as características superficiais do eletrodo. O tamanho das espécies catiônicas e aniônicas provenientes dos eletrólitos de suporte se relacionam intimamente com o tamanho dos poros do material do qual o eletrodo de trabalho é composto. Nos materiais de carbono, os poros de tamanho pequeno contribuem significativamente para o aumento da área superficial, mas podem limitar o acesso de íons eletrolíticos maiores, influenciando expressivamente no comportamento eletroquímico do eletrodo conforme mencionado anteriormente (PAL *et al.*, 2019).

Analizando o histograma apresentado na Figura 31 (e), foi possível verificar que os eletrólitos ácidos (HCl e H_2SO_4) apresentaram maior capacitância específica para o ECV_CFCPC_NPsAu com valores de $36,83 \text{ F g}^{-1}$ e $24,16 \text{ F g}^{-1}$ para o eletrólito de suporte H_2SO_4 e HCl , respectivamente. Para o ECV_CFPCF_NPsAu não foram constatadas diferenças significativas na capacitância específica em função do eletrólito de suporte utilizado. Porém, constatou-se que o eletrólito de suporte HCl proporcionou uma maior capacitância específica ($7,07 \text{ F g}^{-1}$). Apesar da elevada capacitância específica apresentada, devido ao comportamento anômalo constatados no voltamograma cíclico do eletrólito de suporte H_2SO_4 (Figura 31a), o eletrólito de suporte HCl foi selecionado para os testes posteriores com os eletrodos ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAu uma vez que, apresenta uma boa capacitância específica e um perfil satisfatório nos voltamogramas cíclicos obtidos.

Por meio da análise dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 31 (c) e (d) foi possível constatar que os voltamogramas cíclicos referentes aos eletrólitos HCl , H_2SO_4 , KOH e NaCl apresentaram formatos quase-retangulares característicos de supercapacitores

eletroquímicos de EDLC com bom comportamento capacitivo. Um claro aumento de corrente foi observado nos voltamogramas cíclicos referentes ao eletrólito de suporte H_2SO_4 .

Semelhantemente ao que foi constatado nos eletrodos ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAu, os histogramas apresentados na Figura 31 (f), indicaram que os eletrólitos ácidos (H_2SO_4 e HCl) apresentaram maior capacitância específica no ECV_CFCPC_NPsAg e ECV_CFPCF_NPsAg. A capacitância específica obtida para o ECV_CFCPC_NPsAg foi de $34,35 \text{ F g}^{-1}$ e de $17,16 \text{ F g}^{-1}$ para o ECV_CFPCF_NPsAg. Nesse sentido, o eletrólito de suporte H_2SO_4 foi selecionada para as posteriores análises com os eletrodos ECV_CFCPC_NPsAg e ECV_CFPCF_NPsAg.

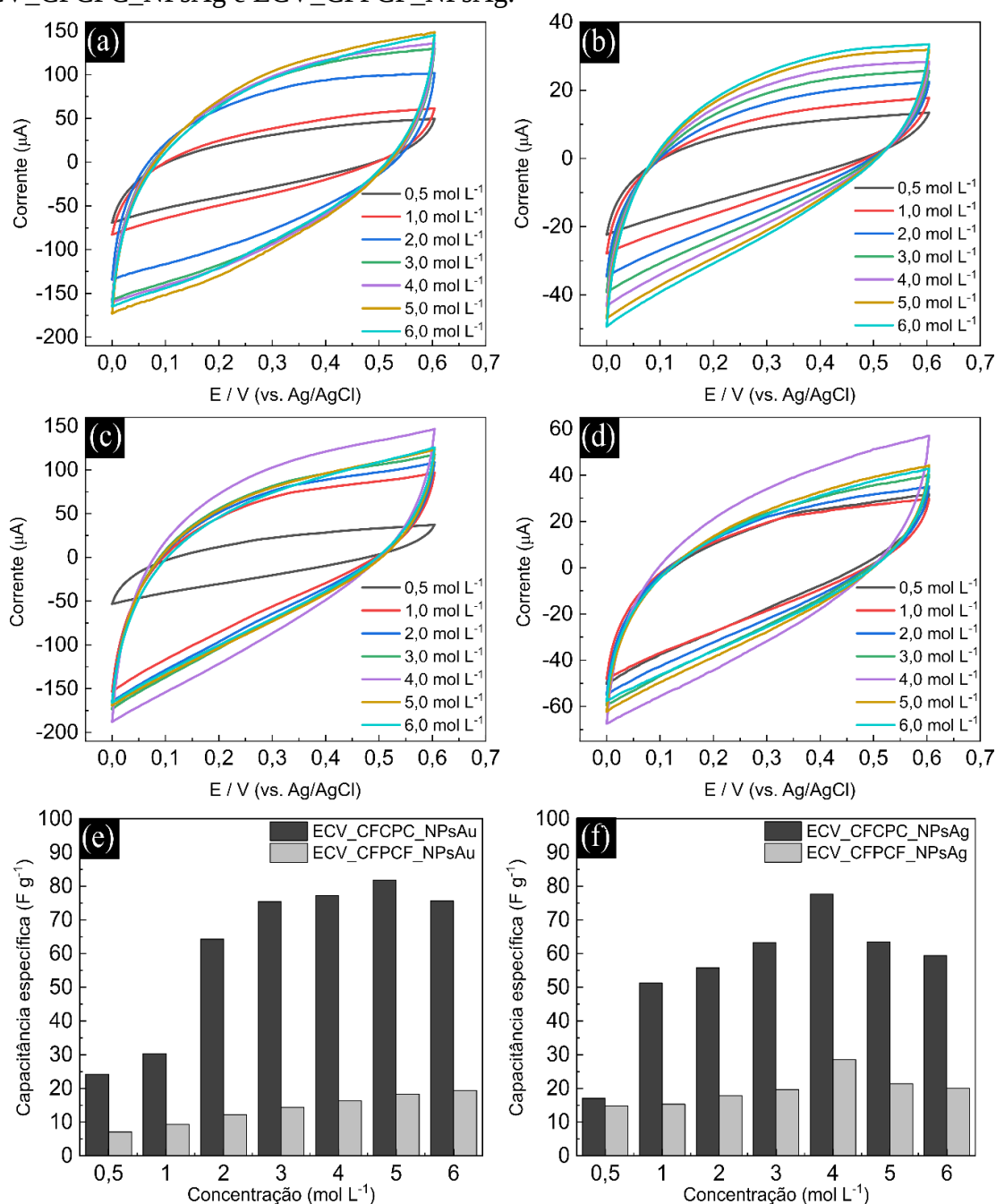
Segundo Sajjad et al., (2021), os ácidos fortes, como H_2SO_4 e HCl , são amplamente utilizados como eletrólitos aquosos no desenvolvimento de EDLC devido a condutividade iônica relativamente alta ($0,8 \text{ S cm}^{-1}$ para o H_2SO_4 e $0,426 \text{ S cm}^{-1}$ para o HCl ambos com concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C), proporcionando a obtenção de capacitâncias específicas máximas superiores às observadas em EDLC que utilizam eletrólitos aquosos neutros, corroborando com os resultados apresentados na Figura 31.

5.7.3 Estudo da concentração do eletrólito de suporte no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos com os eletrodos de carbono vítreo modificados

Com o intuito de averiguar a performance do ECV_CFCPC_NPsAu, ECV_CFCPC_NPsAg, ECV_CFPCF_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAg no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos em função das NPs a eles ancoradas, a concentração dos eletrólitos de suportes foram avaliadas em uma célula eletroquímica tradicional composta por três eletrodos.

A performance eletroquímica do ECV_CFCPC_NPsAu e do ECV_CFPCF_NPsAu foi averiguada no eletrólito de suporte HCl em concentrações que variaram de $0,5$ a $6,0 \text{ mol L}^{-1}$. A performance eletroquímica do ECV_CFCPC_NPsAg e do ECV_CFPCF_NPsAg foi avaliada no eletrólito de suporte H_2SO_4 em concentrações que variaram de $0,5$ a $6,0 \text{ mol L}^{-1}$. As análises foram realizadas em VC em uma v de 50 mV s^{-1} em uma faixa de potencial de $0,0$ a $0,6 \text{ V}$. Os voltamogramas cíclicos obtidos com a análise de cada eletrodo modificado e os histogramas com suas respectivas capacitâncias específicas são apresentados na Figura 32.

Figura 32 – Estudo da concentração do eletrólito de suporte para o desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos. (a) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFCPC_NPsAu, (b) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFPCF_NPsAu, (c) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFCPC_NPsAg (d) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFPCF_NPsAg em diferentes concentrações de eletrólito de suporte (e) histogramas da capacitância específica em função da concentração do eletrólito de suporte HCl referentes ao ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFPCF_NPsAu e (f) histogramas da capacitância específica em função da concentração do eletrólito de suporte H₂SO₄ para o ECV_CFCPC_NPsAg e ECV_CFPCF_NPsAg.



Fonte: Do autor (2024)

Por meio da análise dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 32 (a) e (b) foi possível constatar que nas diferentes concentrações de eletrólito de suporte (HCl), os

voltamogramas cíclicos apresentaram formato quase retangular característicos de EDLC. De acordo com a Figura 32 (a), constatou-se um aumento significativo da corrente dos voltamogramas cíclicos em concentrações de HCl acima de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. No intervalo de concentração de HCl entre $3,0$ e $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ não houve variações significativas na corrente dos voltamogramas cíclicos.

De acordo com os voltamogramas cíclicos apresentado na Figura 32 (b), foi possível observar que houve um amento proporcional e progressivo da corrente em função do aumento da concentração de HCl. Nas concentrações de $5,0$ e $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, não houve uma variação significativa na corrente, uma vez que os voltamogramas cíclicos estão quase sobrepostos.

Analisando os histogramas apresentados na Figura 32 (e), constatou-se que o eletrólito de suporte na concentração de $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou capacitância específica de $81,75 \text{ F g}^{-1}$ indicando o melhor desempenho entre as concentrações de HCl testadas para o ECV_CFCPC_NPsAu. Em relação ao ECV_CFPCF_NPsAu verificou-se que nas concentrações de $5,0$ e $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, a capacitância específica foi de $18,33$ e $19,33 \text{ F g}^{-1}$ respectivamente, indicando uma variação menor que $6,0\%$ entre os resultados. Nesse sentido, a fim de manter os parâmetros de comparação entre as análises do ECV_CFCPC_NPsAu e do ECV_CFPCF_NPsAu, HCl na concentração de $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi selecionado como eletrólito de suporte para as posteriores análises.

A Figura 32 (c) e (d), apresenta os voltamogramas cíclicos referentes as análises em diferentes concentrações de H_2SO_4 com o ECV_CFCPC_NPsAg e com o ECV_CFPCF_NPsAg, respectivamente. Por meio dessas análises, constata-se que os voltamogramas cíclicos apresentaram formato retangular característicos de EDLC, sem a modificações em seu perfil com a variação de H_2SO_4 . De acordo com a Figura 32 (c), foi possível verificar que houve um aumento significativo da corrente nos voltamogramas cíclicos em H_2SO_4 com concentrações maiores que $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Na concentração de $4,0 \text{ mol L}^{-1}$, observou-se o voltamograma cíclico com a maior corrente, que decresce com o aumento da concentração de H_2SO_4 . Analisando a Figura 32 (d), foi possível verificar um comportamento semelhante ao observado na Figura 32 (c), referente ao ECV_CFCPC_NPsAg, em que, na concentração de $4,0 \text{ mol L}^{-1}$, observa-se o voltamograma cíclico com a maior corrente. Em concentrações acima de $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ a corrente dos voltamogramas cíclicos decai significativamente.

Analisando os histogramas apresentados na Figura 32 (f), verificou que o H_2SO_4 na concentração de $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou capacitância específica de $77,67 \text{ F g}^{-1}$ indicando o

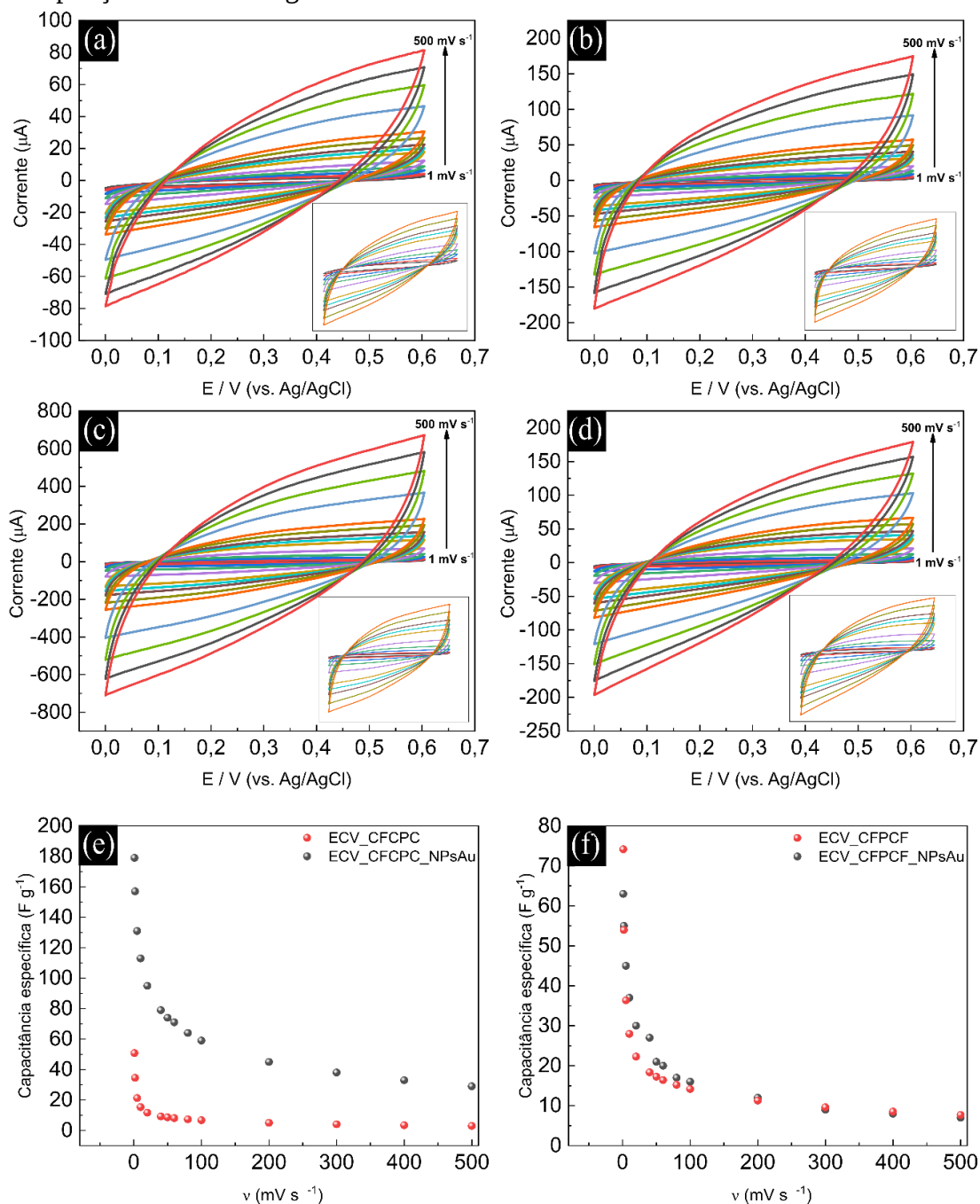
melhor desempenho entre as concentrações de eletrólito de suporte testadas para o ECV_CFCPC_NPsAg. Em relação ao ECV_CFPCF_NPsAg verificou-se que nas concentrações de $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , a capacitância específica foi de $28,5 \text{ F g}^{-1}$. Nesse sentido, H_2SO_4 na concentração de $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi selecionado como eletrólito de suporte para as posteriores análises.

A concentração do eletrólito de suporte está ligada diretamente a condutividade do sistema elétrico. Quando o eletrólito de suporte avaliado se encontra em uma baixa concentração, a quantidade de íons livres é dominante, assim uma concentração ideal pode aumentar a condutividade iônica, favorecendo o comportamento capacitivo do sistema eletroquímico. Quando a concentração do eletrólito é muito alta, pode ocorrer processos de associação das espécies iônicas com íons neutros em solução, comprometendo o comportamento capacitivo (PAL *et al.*, 2019).

5.7.4 Determinação da capacitância específica dos eletrodos de carbono vítreo modificado com carbono derivado de biomassa de micélios fúngico ancorado com nanopartículas metálicas (NPsM)

A performance eletroquímica do ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAu, ECV_CFCPC_NPsAg, ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAu, ECV_CFPCF_NPsAg, ECV_CFPCF, no armazenamento de energia foi avaliada em uma célula eletroquímica tradicional com três eletrodos por VC. Na Figura 33 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para o ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAu, ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAu com variação na v de 1 a 500 mV s^{-1} e os gráficos com a relação entre a capacitância específica calculada e a v .

Figura 33 – Desempenho eletroquímico do ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAu, ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAu testados em HCl 5,0 mol L⁻¹ (a) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFCPC em diferentes v , (b) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFPCF em diferentes v (c) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFCPC_NPsAu em diferentes v (d) voltamogramas cíclicos para o ECV_CFPCF_NPsAu em diferentes v (e) gráfico da capacitância específica em função da v do ECV_CFCPC e ECV_CFCPC_NPsAu, (f) gráfico da capacitância específica em função da v do ECV_CFPCF e ECV_CFPCF_NPsAu. Inserida nas imagens de (a) – (d) encontra-se uma ampliação dos voltamogramas com v entre 1 e 50 mV s⁻¹.



Fonte: Do autor (2024)

Os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 33 (a – d) demonstraram formatos quase-retangulares na ausência de pico pseudo-capacitivos na faixa de potencial de 0,0 a 0,6 V

em todas as v analisadas, indicando um excelente comportamento EDLC (LI *et al.*, 2023; LONG *et al.*, 2015). O formato quase-retangular e simétrico se mantem nos voltamogramas cíclicos de 1 a 500 mV s^{-1} , evidenciando previamente que os eletrodos modificados analisados apresentam um bom desempenho no armazenamento de energia (HUANG *et al.*, 2021; WANG, HUIHUI, 2021). Devido ao formato estável e simétrico dos voltamogramas cíclicos em altas v ($> 100 \text{ mV s}^{-1}$), pode-se constatar que os eletrodos podem demonstrar uma rápida resposta de carga e descarga, excelente reversibilidade eletroquímica com baixa polarização e boa difusão de íons nos poros desses eletrodos sendo essas características apreciáveis no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos (HOU *et al.*, 2019; LUO *et al.*, 2021; SELVARAJ *et al.*, 2021; ZHAO, Y. *et al.*, 2020).

A Figura 33 (e) exibe a capacitância específica do ECV_CFCPC e do ECV_CFCPC_NPsAu em diferentes v , que foram calculadas a partir da área integral de cada voltamograma cíclico (Equação 1) apresentados na Figura 33 (a) e (c) respectivamente. A capacitância específica máxima calculada para o ECV_CFCPC foi de $50,83 \text{ F g}^{-1}$ e para o ECV_CFCPC_NPsAu a capacitância específica máxima calculada foi de $179,0 \text{ F g}^{-1}$, ambas com v de 1 mV s^{-1} .

Por meio dos resultados obtidos, foi possível constatar que as NPsAu, contribuíram significativamente para o aumento da capacitância específica nas análises eletroquímica, contribuindo em 252,15% na capacitância específica máxima do ECV_CFCPC_NPsAu em comparação ao ECV_CFCPC. Isso se deve às excelentes propriedades físico-químicas das NPsAu, que atuam na rápida transferência de carga entre a interface do eletrodo e o eletrólito, devido à alta condutividade elétrica e alta energia superficial (CHAN *et al.*, 2019; HRYNIEWICZ; GIL; VIDOTTI, 2022; JI *et al.*, 2020). Outra propriedade intrínseca desse tipo de matéria é a elevada área superficial específica que atua em consonância com propriedade do CFCPC, exibindo uma capacitância específica máxima apreciável (ALBASHIR *et al.*, 2021).

Alguns trabalhos reportados na literatura que utilizam materiais de carbono com NPsAu ancoradas no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos, apresentam valores de capacitância específica distintos. A comparação entre os valores de capacitância específica máxima obtida nesse trabalho, e dos valores encontrados na literatura é realizada na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação das capacitâncias específicas de materiais de carbono com NPsAu utilizadas no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos (continua).

Material	Capacitância específica (F g⁻¹)	Eletrólito	Técnica Eletroquímica	Condições experimentais	Referência
Carbono poroso	192	KOH 6 mol L ⁻¹	GCD	0,5 A g ⁻¹	ALBASHIR <i>et al.</i> , (2021)
Carbono poroso ancorado com NPsAu	421,4	KOH 6 mol L ⁻¹	GCD	0,5 A g ⁻¹	MA <i>et al.</i> , (2019)
Carbono poroso 3D hierarquicamente ancorado com NPsAu	440	KOH 6 mol L ⁻¹	GCD	0,5 A g ⁻¹	BAHAR; EKINCI, (2020)
Óxido de grafeno reduzido ancorado com NPsAu porosas	325	Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	VC	20,0 mV s ⁻¹	SCOTT; PUMERA, (2011)
Nanofibras de grafeno empilhadas ancoradas com NPsAu	15,82	KCl 0,5 mol L ⁻¹	VC	25,0 mV s ⁻¹	NIU <i>et al.</i> , (2012)
Óxido de grafeno reduzido em multicamadas ancorado com NPsAu	65	LiClO ₄ 1 mol L ⁻¹	GCD	1,0 A g ⁻¹	BUGLIONE <i>et al.</i> , (2011)
Óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido com NPsAu utilizadas como espaçadores	174,2	KCl 0,5 mol L ⁻¹	VC	25,0 mV s ⁻¹	YANG <i>et al.</i> , (2017a)
Hidrogel de grafeno incorporados com NPsAu	135,0	KCl 0,5 mol L ⁻¹	GCD	1,0 A g ⁻¹	

Tabela 10 - Comparação das capacitâncias específicas de materiais de carbono com NPsAu utilizadas no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos (conclusão).

Óxido de grafeno reduzido ancorado com NPsAu	288,0	H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	GCD	28,0 A g ⁻¹	YU; SUN; HUANG, (2016)
ECV_CFCPC_NPsAu	179,0	HCl 5,0 mol L ⁻¹	VC	1,0 mV s ⁻¹	Este trabalho
ECV_CFPCF_NPsAu	63,0	HCl 5,0 mol L ⁻¹	VC	1,0 mV s ⁻¹	Este trabalho

Fonte: Do autor (2024)

Apesar da maior capacitância específica máxima apresentada em alguns trabalhos mencionados na Tabela 10, quando comparada a capacitância específica máxima de 179 F g^{-1} estimada nesse trabalho para o ECV_CFCPC_NPsAu, pode-se afirmar que a abordagem empregada, é vantajosa e apresentou resultados satisfatórios. Isso se deve a utilização de um método de síntese e ancoramento realizados em uma única etapa sem a utilização de solventes orgânicos potencialmente tóxicos, em condições brandas de temperatura, agitação, com tempo reduzido e com metodologia simples. Tais características estão de acordo com os princípios de inovação da química verde, potencializando o caráter ambientalmente amigável do processo de armazenamento de energia a partir de fontes renováveis.

De acordo os resultados apresentados Figura 33 (e), foi possível constatar que na maior velocidade estudada (500 mV s^{-1}) a retenção da capacitância foi de 16,00% para o ECV_CFCPC_NPsAu e de 5,83% para o ECV_CFCPC. A redução da capacitância específica com o aumento da v observado, está relacionada com o acesso dos íons do eletrólito de suporte sobre a área superficial eletroativa do eletrodo, que não é suficientemente efetivo em v mais altas devido a menor taxa de difusão dos íons da solução para a superfície do eletrodo durante a transição redox da VC (PATIL; DUBAL; LEE, 2020). Assim, pode-se inferir, que em ambos os casos apresentados, a difusão iônica é favorecida em menores v .

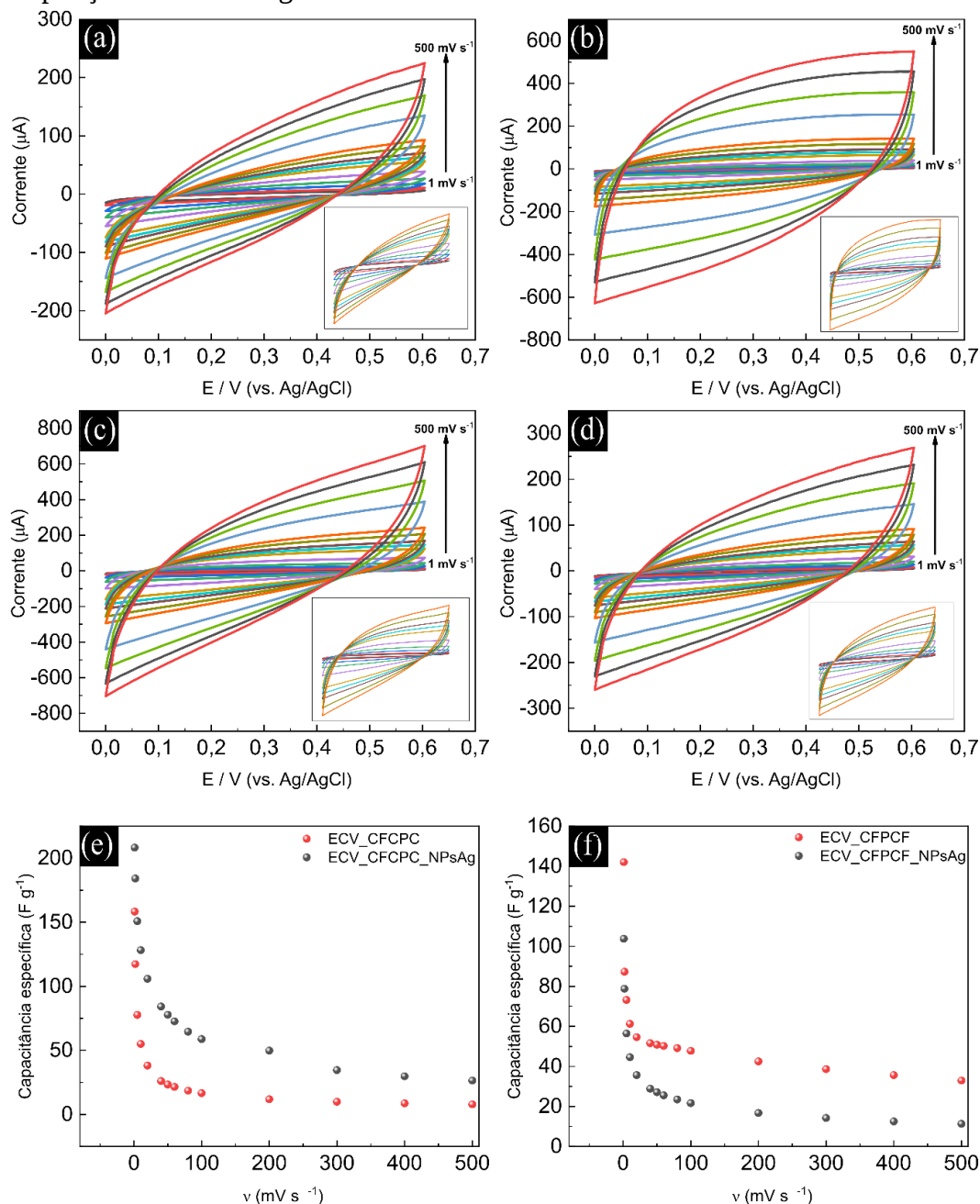
A Figura 33 (f) exibe a capacitância específica do o ECV_CFPCF e do ECV_CFPCF_NPsAu em diferentes v , que foram calculadas a partir da área integral de cada voltamograma cíclico (Equação 1) apresentados na Figura 33 (b) e (d) respectivamente. Na Figura 33 (f), o ECV_CFPCF exibiu uma capacitância específica máxima de $74,16 \text{ F g}^{-1}$, e o ECV_CFPCF_NPsAu exibiu uma capacitância específica máxima de $63,00 \text{ F g}^{-1}$ na $v 1 \text{ mV s}^{-1}$. De acordo com esses resultados, foi possível constatar que o ECV_CFPCF exibiu uma capacitância específica máxima de 15,05% maior que o ECV_CFPCF_NPsAu. Esse resultado evidencia, que nesse caso, as NPsAu não contribuíram significativamente para o aumento da capacitância específica máxima do eletrodo. A não contribuição das NPsAu no armazenamento de energia pode estar relacionada a uma dispersão desuniforme das NPs sobre o material e consequentemente sobre a superfície do eletrodo. Segundo Chan e colaboradores (2019), a dispersão uniforme das NPsAu é fundamental para que ocorra a contribuição efetiva dessas NPs e garanta um alto armazenamento de energia elétrica (CHAN *et al.*, 2019).

Na maior v , estudada (500 mV s^{-1}) a retenção da capacitância foi de aproximadamente 11,00% para ambos os eletrodos avaliados. Conforme discutido anteriormente, a redução da capacitância específica com o aumento da v observado, se deve a dificuldade de acesso dos íons do eletrodo no sobre a área superficial ativa do eletrodo durante a transição redox da VC

(PATIL; DUBAL; LEE, 2020). Assim, pode-se inferir que em ambos os casos apresentados, a difusão dos iônica é favorecida em menores v .

Na Figura 34 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para o ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAg, ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAg com variação na v (1 a 500 mV s⁻¹) e os gráficos com a relação entre a capacitância específica calculada e a v .

Figura 34 – Desempenho eletroquímico do ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAg, ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAg testados em H_2SO_4 4,0 mol L^{-1} (a) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFCPC em diferentes v , (b) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFPCF em diferentes v (c) voltamogramas cíclicos referentes ao ECV_CFCPC_NPsAg em diferentes v (d) voltamogramas cíclicos para o ECV_CFPCF_NPsAg em diferentes v (e) gráfico da capacitância específica em função da v do ECV_CFCPC e ECV_CFCPC_NPsAg, (f) gráfico da capacitância específica em função da v do ECV_CFPCF e ECV_CFPCF_NPsAg. Inserida nas imagens de (a) – (d) encontra-se uma ampliação dos voltamogramas com v entre 1 e 50 mV s^{-1} .



Fonte: Do autor (2024)

De acordo com os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 34 (a – d), foi possível constatar formatos quase-retangulares em todas as v analisadas na faixa de potencial de 0,0 a 0,6 V, evidenciando um excelente comportamento EDLC sem a presença de pico, que indica

pseudo-capacitância no processo de armazenamento de energia dos eletrodos (LI, XIANGPING *et al.*, 2023b; LONG *et al.*, 2015). A simetria observada nos voltamogramas cíclicos com formato quase-retangular no intervalo de v entre 1 e 500 mV s^{-1} , indica que há um bom comportamento eletroquímico no armazenamento de energia dos eletrodos analisados. (HUANG *et al.*, 2021; WANG, HUIHUI, 2021). O comportamento simétrico e estável dos voltamogramas cíclicos em altas v ($> 100 \text{ mV s}^{-1}$), indicam que os eletrodos podem apresentar características apreciáveis no desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos como: rápida resposta de carga e descarga, excelente reversibilidade eletroquímica com baixa polarização e boa difusão de íons nos poros desses eletrodos (HOU *et al.*, 2019; LUO *et al.*, 2021; SELVARAJ *et al.*, 2021; ZHAO, Y *et al.*, 2020).

Na Figura 34 (e) é apresentado o gráfico da capacitância específica do ECV_CFCPC e do ECV_CFCPC_NPsAg em diferentes v , que foram calculadas a partir da área integral de cada voltamograma cíclico (Equação 1) apresentados na Figura 34 (a) e (c) respectivamente. A capacitância específica máxima calculada foi obtida na v de 1 mV s^{-1} com valores de $158,00 \text{ F g}^{-1}$ para o ECV_CFCPC e de $208,33 \text{ F g}^{-1}$ para o ECV_CFCPC_NPsAg.

Analisando os resultados apresentado na Figura 34 (e) verificou-se que as NPsAg contribuíram significativamente na capacitância específica das análises eletroquímicas, promovendo um aumento de 31,85% para o ECV_CFCPC_NPsAg em comparação ao ECV_CFCPC. Esse ganho está relacionado a excelente propriedade cinética de transferência de elétrons das NPsAg. A presença desse tipo de NPs nos eletrodos avaliados reduz a resistência interna à transferência de carga, proporcionando caminhos mais curtos e efetivos para que transporte de carga aconteça, além de aumentar a energia de superfície polar, responsável por melhorar a absorção de elétrons sobre a estrutura tridimensional do eletrodo (ALAM *et al.*, 2023; HUANG *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2019).

Além de contribuir com propriedades cinéticas apreciáveis, as NPsAg aumentam consideravelmente a área superficial específica exposta do eletrodo ao eletrólito de suporte, fazendo com que dupla a camada elétrica ocorra de maneira mais efetiva (ZHANG *et al.*, 2019). Esse fenômeno juntamente com as com propriedade do CFPCF, contribuem para uma capacitância específica máxima apreciável.

Alguns trabalhos reportados na literatura que utilizam materiais de carbono com NPsAg no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos, apresentam valores de capacitância específica variáveis. A comparação entre os valores de capacitância específica máxima obtida nesse trabalho, e dos valores encontrados na literatura é realizada na Tabela 11.

Tabela 11 - Comparação das capacitâncias específicas de materiais de carbono com NPsAg utilizadas no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos

Material	Capacitância específica (F g ⁻¹)	Eletrólito	Técnica Eletroquímica	Condições experimentais	Referência
Nanotubos de carbono de parede simples ancorados com NPsAg	106,0	PVA/H ₃ PO ₄	GCD	1 mA cm ⁻²	WEE <i>et al.</i> , (2010)
Nanofibras de carbono com NPsAg sintetizadas in situ pelo método de cultivo em vapor	216,0	H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	GCD	2 A g ⁻¹	GAMINIAN <i>et al.</i> , (2019)
Carvão ativado com NPsAg ancoradas	398,0	Na ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	VC	5 mV s ⁻¹	JAIN <i>et al.</i> , (2022)
Compósito de polianilina com grafeno ancorado com NPsAg	591,0	KCl 1,0 mol L ⁻¹	VC	5 mV s ⁻¹	DHIBAR; DAS, (2015)
Grafeno tridimensional ancorado com NPsAg	110,0	KOH 2,0 mol L ⁻¹	GCD	0,5 A g ⁻¹	BELLO <i>et al.</i> , (2014)
Compósito de Grafeno/NPsAg/Polipirrol revestido em eletrodo de carbono vítreo	450,0	KCl 1,0 mol L ⁻¹	GCD	0,9 mA g ⁻¹	KALAMBATE <i>et al.</i> , (2015)
ECV_CFCPC_NPsAg	208,33	H ₂ SO ₄ 4,0 mol L ⁻¹	VC	1 mV s ⁻¹	Este trabalho
ECV_CFPCF_NPsAg	103,75	H ₂ SO ₄ 4,0 mol L ⁻¹	VC	1 mV s ⁻¹	Este trabalho

Fonte: Do autor (2024)

O trabalho desenvolvido por Joshi e colaboradores (2023), foi o único encontrado na literatura que apresenta semelhanças significativas com a metodologia proposta nesse trabalho. NPsAg foram biossintetizadas por meio do extrato de folhas de *Ficus religiosa* (síntese extracelular). As NPsAg biossintetizadas foram ancoradas em um biocarvão, produzido a partir de biomassa de algas. O biocarvão ancorado com NPsAg foi aplicado no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos. A capacitância específica máxima obtida foi de $675,0 \text{ F g}^{-1}$, indicando a efetividade do eletrodo desenvolvido para o armazenamento de energia.

Apesar da maior capacitância específica máxima apresentada nos trabalhos mencionadas na Tabela 11, quando comparada a capacitância específica máxima de 206 F g^{-1} estimada nesse trabalho para o ECV_CFCPC_NPsAg, pode-se afirmar que a abordagem empregada proporcionou resultados satisfatórios. Conforme mencionado anteriormente, isso se deve a utilização de um método de síntese e ancoramento realizados em uma única etapa sem a utilização de solventes orgânicos potencialmente tóxicos, em condições brandas de temperatura, agitação, com tempo reduzido e com metodologia simples. Tais características estão de acordo com os princípios de inovação da química verde, potencializando o caráter ambientalmente amigável do processo de armazenamento de energia a partir de fontes renováveis.

De acordo com a Figura 34 (e), na maior v estudada (500 mV s^{-1}) a retenção da capacitância foi de aproximadamente 4,95% para ECV_CFCPC e de 12,68% para o ECV_CFCPC_NPsAg. Conforme discutido anteriormente, a redução da capacitância específica com o aumento da v observado, se deve a dificuldade de acesso dos íons do eletrodo no sobre a área superficial ativa do eletrodo durante a transição redox da VC (PATIL; DUBAL; LEE, 2020). Assim, pode-se afirmar a difusão dos iônica é favorecida em menores v , em ambos os casos.

A Figura 34 (f) exhibe a capacitância específica do o ECV_CFPCF e do ECV_CFPCF_NPsAg em diferentes v , que foram calculadas a partir da área integral de cada voltamograma cíclico (Equação 2) apresentados na Figura 34 (b) e (d) respectivamente. Por meio dos resultados apresentados na Figura 34 (f), foi possível verificar que o ECV_CFPCF e o ECV_CFPCF_NPsAg, em análises com v de 1 mV s^{-1} , exibiram uma capacitância específica máxima de $142,00 \text{ F g}^{-1}$ e $103,75 \text{ F g}^{-1}$, respectivamente. Assim, constatou-se que o ECV_CFPCF exibiu uma capacitância específica máxima de 26,94% maior em relação ao ECV_CFPCF_NPsAg. Nesse sentido é possível inferir que neste caso, as NPsAg não promoveram melhoras no armazenamento eletroquímicos de energia. Em conformidade com

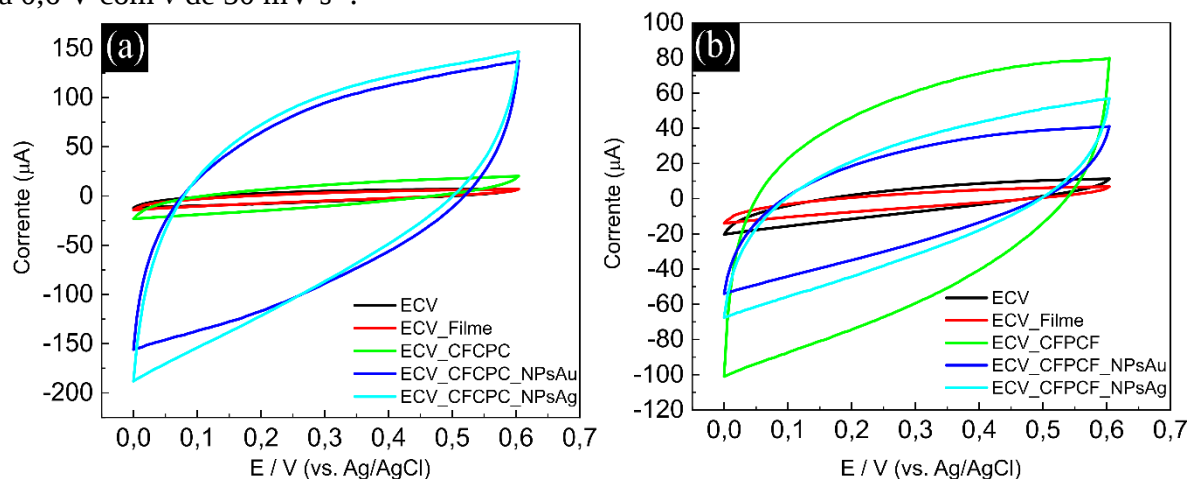
os resultados discutidos anteriormente, referente ao ECV_CFPCF e ECV_CFPCF_NPsAu, é possível inferir que a não contribuição da NPsAg na melhora da capacitância específica máxima do ECV_CFPCF_NPsAg pode estar relacionada a não distribuição uniforme das NPsAg no eletrodo (CHAN *et al.*, 2019).

Segundo Alam e colaboradores (2023), a concentração das NPsAg no eletrodo também pode influenciar na capacitância máxima específica obtida. Nesse trabalho a concentração de 0,0 a 25,0% (m/m) de NPsAg foram avaliadas, em que, foi observado um aumento significativo da capacitância em concentrações de 0,0 a 20,0% (m/m). Na concentração de 25,0% (m/m) de NPsAg ocorre a diminuição da capacitância específica máxima (ALAM *et al.*, 2023). Nesse sentido, pode-se inferir que o ECV_CFPCF_NPsAg apresenta uma baixa concentração de NPsAg, uma vez que, a composição elementar de Ag apresentada na Figura 25 (d) é 42,37% menor em relação ao ECV_CFCPC_NPsAg, que apresentou a maior capacitância específica máxima (208,33 F g⁻¹) entre os eletrodos analisados.

De acordo com a Figura 34 (f), na maior v estudada (500 mV s⁻¹) a retenção da capacitância foi de aproximadamente 22,53% para ECV_CFCPC e de 10,92% para o ECV_CFCPC_NPsAg. Conforme discutido anteriormente, a redução da capacitância específica com o aumento da v observado, se deve a dificuldade de acesso dos íons do eletrodo no sobre a área superficial ativa do eletrodo durante a transição redox da VC (PATIL; DUBAL; LEE, 2020). Assim, pode-se afirmar a difusão dos iônica é favorecida em menores v , em ambos os casos.

Com o intuito de avaliar a contribuição de cada constituinte do eletrodo modificado para o aumento de capacitância específica, experimentos foram realizados com o ECV e com o ECV com o filme de QT com EP (agente quelante) (ECV_Filme) ambos na ausência de carbono. A comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletros sem modificação com carbono (ECV e ECV_Filme) e com modificação com os carbonos estão apresentados na Figura 35.

Figura 35 – Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos com e sem modificação de carbono. (a) voltamogramas cíclicos do ECV, ECV_Filme, ECV_CFCPC, ECV_CFCPC_NPsAu, ECV_CFCPC_NPsAg, em HCl 5,0 mol L⁻¹. (b) voltamogramas cíclicos do ECV, ECV_Filme, ECV_CFPCF, ECV_CFPCF_NPsAu, ECV_CFPCF_NPsAg em H₂SO₄ 4,0 mol L⁻¹. Todas as análises foram realizadas em uma faixa de potencial de 0,0 a 0,6 V com v de 50 mV s⁻¹.



Fonte: Do autor (2024)

Por meio dos voltamogramas cíclicos apresentados nas Figura 35 (a) e (b), foi possível verificar que o ECV e ECV_Filme não contribuem expressivamente para o armazenamento de energia no desenvolvimento dos eletrodos modificados. Nesse sentido, foi possível verificar que o armazenamento de energia e consequente melhoramento da capacitância específica se deve a presença dos CF.

De maneira geral, os eletrodos construídos a partir do CFPCF não apresentaram melhoras na capacitância específica e consequentemente armazenamento de energia. Esse fato poder estar relacionado a biossíntese das NPs realizadas pelo fungo PCF. De acordo a literatura, o tipo fungo utilizado na biossíntese das NPs pode influenciar significativamente concentração e distribuição das NPs produzidas devido ao complexo metabólito específico de cada tipo de fungo, responsáveis pelo processo de redução dos íons metálicos (ALAM et al., 2023; BAHRULOLUM et al., 2021; CASAGRANDE, 2019; XU et al., 2023).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 25 referente às análises de EDS, foi possível verificar que os que o CFPCF apresenta uma menor composição elementar de heteroátomos como fosforo (P), potássio (K) e oxigênio (O) em sua estrutura, quando comparado ao CFCPC. Segundo Yang e colaboradores (2019) os heteroátomos presente na estrutura dos carbonos, adicionam sítios ativos estáveis à estrutura carbonácea que promovem o desempenho eletroquímico dos materiais ao qual estão associados (YANG et al., 2019).

O ECV_CFCPC_NPsAu e o ECV_CFCPC_NPsAg apresentaram as maiores capacitância específica máxima com valores de 179,00 F g⁻¹ e 208,33 F g⁻¹ respectivamente.

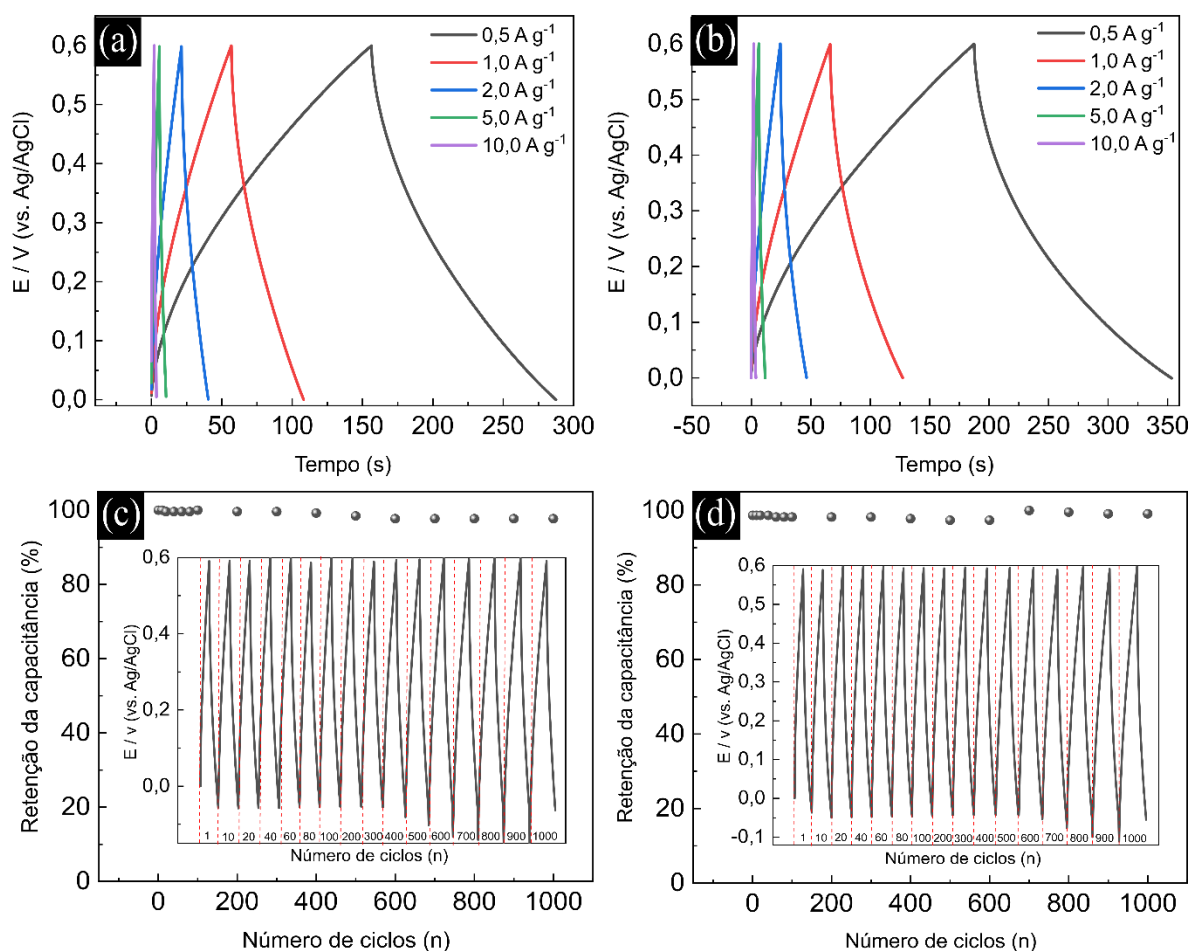
Uma vez que esses eletrodos apresentam o melhor desempenho no armazenamento de energia, análise de GCD foram realizadas a fim de avaliar a estabilidade desses eletrodos ao longo de processos de carga e descarga.

5.7.5 Avaliação da estabilidade dos eletrodos de carbono vítreo modificado com carbono derivado de biomassa de micélios fúngico (CF) ancorados com nanopartículas metálicas (NPsM) pela técnica de carga e descarga galvanostática (GCD)

A estabilidade cíclica durante longos períodos de análise de um material eletroativo tem importância predominante nas aplicações práticas de supercapacitores. Nesse sentido, as curvas de GCD do ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFCPC_NPsAg, que apresentaram melhor desempenho no armazenamento de energia, obtidas na faixa de potencial de 0 a 0,6 V com densidades de corrente de 0,5 a 10 A g⁻¹ são apresentadas na Figura 36 (a) e (b) respectivamente.

A estabilidade cíclica ao longo de 1000 ciclos com densidade de corrente de 5,0 A g⁻¹ para o ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFCPC_NPsAg são apresentadas na Figura 36 (c) e (d) respectivamente.

Figura 36 – Curvas de GCD do ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFCPC_NPsAg. (a) curvas de GCD do ECV_CFCPC_NPsAu com diferentes densidades de corrente (b) curvas de GCD do ECV_CFCPC_NPsAg com diferentes densidades de corrente, (c) retenção da capacitância máxima das curvas de GCD do ECV_CFCPC_NPsAu ao longo de 1000 ciclos, (d) retenção da capacitância máxima das curvas de GCD do ECV_CFCPC_NPsAg ao longo de 1000 ciclos.



Fonte: Do autor (2024)

De acordo com os resultados apresentados na Figura 36 (a) e (b), foi possível verificar que as curvas de GCD apresentaram um comportamento triangular, sem a presença de platôs, evidenciando um excelente comportamento capacitivo (AMIRI et al., 2022; MOLAHALLI et al., 2023).

Com o aumento da densidade de corrente, observou-se a redução gradual no tempo de carga e descarga das curvas GCD. Esse fenômeno ocorre devido a diminuição da difusão dos íons eletrolíticos em solução, assim, apenas uma parte da superfície eletroativa do eletrodo participa do processo de carga e descarga em densidades de corrente mais altas. Em densidade de corrente maiores, os íons eletrolíticos dispõem de menor tempo de interação com o eletrodo devido ao coeficiente de difusão intrínseco do eletrólito, assim a transferência de carga entre o

eletrólito e o eletrodo é comprometida, fazendo com que o processo de carga e descarga ocorra rapidamente (AMIRI et al., 2022; MOLAHALLI et al., 2023).

O desempenho de ciclagem do ECV_CFCPC_NPsAu e do ECV_CFCPC_NPsAg, apresentados na Figura 36 (c) e (d) respectivamente, evidenciou que após 1000 ciclos, ambos os eletrodos apresentaram excelente estabilidade. Após os 1000 ciclos o ECV_CFCPC_NPsAu exibiu retenção de capacitância de 97,67 % e o ECV_CFCPC_NPsAg exibiu retenção de capacitância de 98,68 %. A estabilidade apresentada por ambos os eletrodos, se deve às características desses eletrodos, que apresenta estrutura tridimensional eletroativa proveniente da morfologia do carbono e das NPsM, favorecendo a interação eletrólito/eletrodo por meio e caminhos eficientes de transporte de íons (AMIRI et al., 2022; RAGHAVENDRA et al., 2020).

Segundo Minyawí e colaboradores 2023, as NPsM, em especial as NPsAu, devido a sua alta condutividade, contribui para a melhoras significativas no processo de carga e descarga e estabilidade do eletrodo (MINYAWI *et al.*, 2023). Tais contribuições foram constatadas nos resultados apresentados.

Na Tabela 12, é apresentada uma comparação entre alguns trabalhos da literatura que fazem uso de materiais de carbono com NPsAg e NPsAu para o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos.

Tabela 12 - Comparação da estabilidade eletroquímica (retenção da capacitância) de materiais de carbono com NPsAg e NPsAu utilizadas no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos ao longo de ciclos de carga e descarga (continua).

Material	Densidade de corrente	Número de ciclos	Retenção da capacitância (%)	Referência
Compósito de polianilina com grafeno ancorado com NPsAg	0,5 A g ⁻¹	1500	96,00	DHIBAR; DAS, (2015)
Nanotubos de carbono de parede simples ancorados com NPsAg	1,0 mA cm ⁻²	8000	84,00	WEE <i>et al.</i> , (2010)
Carvão ativado com NPsAg ancoradas	1,0 mA cm ⁻²	10000	-	JAIN <i>et al.</i> , (2022)
Grafeno tridimensional ancorado com NPsAg	0,5 A g ⁻¹	1000	93,00	BELLO <i>et al.</i> , (2014)
Compósito de Grafeno/NPsAg/Polipirrol revestido em eletrodo de carbono vítreo	0,9 mA g ⁻¹	1000	92,00	KALAMBATE <i>et al.</i> , (2015)
ECV_CFCPC_NPsAg	5,0 A g ⁻¹	1000	98,68	Este trabalho
Nanocomposito de biocarvão de algas ancorado com NPsAg	0.2 A g ⁻¹	5000	96,10	JOSHI <i>et al.</i> , (2023)
ECV_CFCPC_NPsAg	5,0 A g ⁻¹	1000	98,68	Este trabalho
Carbono poroso ancorado com NPsAu	1,0 A g ⁻¹	10000	96,40	ALBASHIR <i>et al.</i> , (2021)

Tabela 12 - Comparação da estabilidade eletroquímica (retenção da capacitância) de materiais de carbono com NPsAg e NPsAu utilizadas no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos ao longo de ciclos de carga e descarga (conclusão).

Carbono poroso 3D hierarquicamente ancorado com NPsAu	10,0 A g ⁻¹	2000	100,0	MA <i>et al.</i> , (2019)
Hidrogel de grafeno incorporados com NPsAu	1,0 A g ⁻¹	1000	94,0 %	YANG <i>et al.</i> , (2017a)
ECV_CFCPC_NPsAu	5,0 A g ⁻¹	1000	97,67	Este trabalho

Fonte: Do autor (2024)

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 12, foi possível constatar que a retenção da capacitância obtida para o ECV_CFCPC_NPsAg e ECV_CFCPC_NPsAu foram satisfatórias em comparação aos outros trabalhos reportados na literatura.

6 CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos, foi possível constatar que a biossíntese intracelular das NPsAu e NPsAg mediada pela biomassa de micélios dos fungos CPC e PCF e a produção do CF foram realizadas com êxito. Por meio das caracterizações realizadas, verificou-se que a morfologia dos CF produzidos por meio dos fungos CPC e PCF, exibiu uma estrutura carbonácea porosa tridimensional com NPsM ancoradas. O tamanho médio das NPsAu presentes no CFCPC_NPsAu e no CFPCF_NPsAu foi de 17,45 nm e 15,32 nm, respectivamente. As NPsAg presentes no CFCPC_NPsAg e no CFPCF_NPsAg, exibiram tamanho médio de 17,60 nm e 10,55 nm, respectivamente. A avaliação de desempenho eletroquímico por VC dos eletrodos modificados, evidenciaram que o ECV_CFCPC_NPsAu e ECV_CFCPC_NPsAg apresentam capacitância específica máxima de 179,00 F g⁻¹ e 208,33 F g⁻¹, respectivamente indicando um aumento de 252,15% e 31,85% em relação ao ECV_CFCPC nos respectivos eletrólitos de suporte avaliados. Os eletrodos construídos a partir dos CF do fungo PCF (ECV_PCF, ECV_PCF_NPsAu e ECV_PCF_NPsAg) não apresentaram diferenças significativas com a presença da NPsM. Assim, foi constatada diferenças na estabilidade eletroquímica entre os eletrodos produzido a partir do CF do fungo CPC e PCF, influenciando significativamente no desempenho dos eletrodos modificados utilizados no desenvolvimento supercapacitores eletroquímicos. A estabilidade ao longo das análises para o ECV_CFCPC_NPsAu e o ECV_CFCPC_NPsAg foram avaliadas devido aos excelentes desempenhos eletroquímicos entre os eletrodos avaliados, exibindo retenção da capacitância máxima após 1000 ciclos de 97,67% e 98,68 % respectivamente. Nesse sentido, pode-se afirmar que os eletrodos modificados produzidos a partir do CF do fungo CPC com NPsAu e NPsAg, apresentam potencial de aplicação no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos.

REFERÊNCIAS

- ABDEEN, M. *et al.* Microbial-Physical Synthesis of Fe and Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Using *Aspergillus niger* YESM1 and Supercritical Condition of Ethanol. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, p. 1–7, 2016.
- ABID, N. *et al.* Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 102597, 1 fev. 2022.

ADEBAYO, E. A. *et al.* Fungi as veritable tool in current advances in nanobiotechnology. **Heliyon**, v. 7, n. 11, p. e08480, nov. 2021.

AKTHER, T. *et al.* Fungal-mediated synthesis of pharmaceutically active silver nanoparticles and anticancer property against A549 cells through apoptosis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 13, p. 13649–13657, 27 mar. 2019.

ALAM, A. *et al.* Direct Ink Writing (DIW) printed high-performance asymmetric supercapacitor based on 0D@2D silver-nanoparticles@MXene as anode and 0D@2D MnO₂-nanoparticles@MXene as cathode materials. **Journal of Energy Storage**, v. 72, n. 2352-1538, p. 108227, 20 nov. 2023.

ALBASHIR, A. I. M. *et al.* Straightforward Solution Polymerization Synthesis of Porous Carbon@Gold Nanoparticles Electrode for High-Performance Supercapacitor. **Journal of Energy Storage**, v. 33, n. 2352-1538, p. 102041, 1 jan. 2021.

AMIRI, A.; BRUNO, A.; POLYCARPOU, A. A. Configuration-dependent stretchable all-solid-state supercapacitors and hybrid supercapacitors. **Carbon energy**, v. 5, n. 5, 23 jan. 2023.

AMIRI, D. *et al.* Electrospun NiMoO₄-encapsulated carbon nanofibers electrodes for advanced supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 55, 12 nov. 2022.

ANJANA, P. M. *et al.* Antibacterial and electrochemical activities of silver, gold, and palladium nanoparticles dispersed amorphous carbon composites. **Applied Surface Science**, v. 479, n. 0169-4332, p. 96–104, jun. 2019.

ANNAMALAI, J. *et al.* Recent trends in microbial nanoparticle synthesis and potential application in environmental technology: a comprehensive review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 36, p. 49362–49382, 30 jul. 2021.

ARIAS, A., N. *et al.* One-pot synthesis of hierarchical porous carbons with extended ultramicropores: New prospective materials for supercapacitors. **Carbon Trends**, v. 5, n. 2667-0569, p. 100110–100110, 1 out. 2021.

BAHAR, N.; EKINCI, D. Hollow porous gold nanoparticle/reduced graphene oxide composite films for electrochemical supercapacitor applications. **Electrochimica Acta**, v. 337, p. 135844, mar. 2020.

BAHRULOLUM, H. *et al.* Green synthesis of metal nanoparticles using microorganisms and their application in the agrifood sector. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 19, n. 1, 26 mar. 2021.

BAZZANA, M. J. F. *et al.* Electrochemical biosensors in agricultural and veterinary applications. In: KUMAR, P. *et al.* (Eds.). [s.l.] Springer Nature Singapore, 2023. p. 349–385.
BELLO, A. *et al.* Silver nanoparticles decorated on a three-dimensional graphene scaffold for electrochemical applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, n. 1, p. 109–114, jan. 2014.

BHADANI, R. V. *et al.* Biosynthesis and characterization of extracellular metabolites-based nanoparticles to control the whitefly. **Archives of Microbiology**, v. 204, n. 6, p. 311, 10 maio

2022.

BUGLIONE, L. *et al.* Gold Nanospacers Greatly Enhance the Capacitance of Electrochemically Reduced Graphene. **ChemPlusChem**, v. 77, n. 1, p. 71–73, 16 dez. 2011.

CAO, Q. *et al.* Influence of Geometry on Thin Layer and Diffusion Processes at Carbon Electrodes. **Langmuir**, v. 37, n. 8, p. 2667–2676, 16 fev. 2021.

CAO, Z. *et al.* Metal–Organic Framework Materials for Electrochemical Supercapacitors. **Nano-Micro Letters**, v. 14, n. 1, 1 set. 2022.

CASAGRANDE, M. G.; DE LIMA, R. Synthesis of Silver Nanoparticles Mediated by Fungi: A Review. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 7, 22 out. 2019.

CHAIKITTISILP, W.; YAMAUCHI, Y.; ARIGA, K. Material Evolution with Nanotechnology, Nanoarchitectonics, and Materials Informatics: What will be the Next Paradigm Shift in Nanoporous Materials? **Advanced Materials**, v. 34, n. 7, p. 2107212, 5 jan. 2022.

CHANCELIER, L. *et al.* Targeting adequate thermal stability and fire safety in selecting ionic liquid-based electrolytes for energy storage. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 1967–1976, 1 jan. 2014.

CHAN, K.-Y. *et al.* Boosting the electrical and mechanical properties of structural dielectric capacitor composites via gold nanoparticle doping. **Composites Part B: Engineering**, v. 178, n. 1359–8368, p. 107480–107480, 1 dez. 2019.

CHATURVEDI, V. K. *et al.* Pleurotus sajor-caju-Mediated Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles Active against Colon Cancer Cell Lines: A New Era of Herbonanocutics. **Molecules**, v. 25, n. 13, p. 3091–3091, 7 jul. 2020.

CHE, H. *et al.* Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 10, n. 5, p. 1075–1101, 2017.

CHEN, J. *et al.* Fungal hypha-derived freestanding porous carbon pad as a high-capacity electrode for water desalination in membrane capacitive deionization. **Chemical Engineering Journal**, v. 433, n. 0009–2509, p. 133781–133781, 1 abr. 2022a.

CHEN, X. *et al.* One-Step Carbonization Synthesis of Magnetic Biochar with 3D Network Structure and Its Application in Organic Pollutant Control. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 20, p. 12579, 1 jan. 2022b.

CHEN, Z. *et al.* High-Performance Supercapacitors Based on Intertwined CNT/V2O5 Nanowire Nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 23, n. 6, p. 791–795, 1 fev. 2011.

CHENG, C. H.; LEHMANN, J.; ENGELHARD, M. H. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 6, p. 1598–1610, mar. 2008.

CHERNYSHEVA, D. *et al.* Fomes fomentarius as a Bio-Template for Heteroatom-Doped Carbon Fibers for Symmetrical Supercapacitors. **Symmetry**, v. 15, n. 4, p. 846, 1 abr. 2023.

CHODANKAR, N. R. *et al.* True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. **Small**, v. 16, n. 37, p. 2002806, 6 ago. 2020.

CIBATI, A. *et al.* Assessment of *Miscanthus × giganteus* derived biochar as copper and zinc adsorbent: Study of the effect of pyrolysis temperature, pH and hydrogen peroxide modification. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, n. 0959-6526, p. 1285–1296, set. 2017.

DA SILVA, L. M. *et al.* Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. **Energy Storage Materials**, v. 27, n. 2405-8297, p. 555–590, maio 2020.

DANDAPAT, S. *et al.* Ganoderma applanatum extract mediated synthesis of silver nanoparticles. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 58, 2022.

DHANASEKARAN, D. *et al.* Biosynthesis and Antimicrobial Potential of Metal Nanoparticles. **International Journal of Green Nanotechnology**, v. 3, n. 1, p. 72–82, jan. 2011.

DHANJAL, D. S. *et al.* Mycology-Nanotechnology Interface: Applications in Medicine and Cosmetology. **International Journal of Nanomedicine**, v. 17, p. 2505–2533, 2 jun. 2022.

DHIBAR, S.; DAS, C. K. Electrochemical performances of silver nanoparticles decorated polyaniline/graphene nanocomposite in different electrolytes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 653, p. 486–497, dez. 2015.

DIKSHIT, P. K. *et al.* Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications and Limitations. **Catalysts**, v. 11, n. 8, p. 902, 26 jul. 2021.

DING, J. *et al.* Review of Hybrid Ion Capacitors: From Aqueous to Lithium to Sodium. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 14, p. 6457–6498, 28 jun. 2018.

DJAMEI, A. *et al.* Metabolic priming by a secreted fungal effector. **Nature**, v. 478, n. 7369, p. 395–398, out. 2011.

DO NASCIMENTO, J. M. *et al.* Evaluation of the kinetics of gold biosorption processes and consequent biogenic synthesis of AuNPs mediated by the fungus *Trichoderma harzianum*. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101238, fev. 2021.

DONG, W. *et al.* Materials design and preparation for high energy density and high power density electrochemical supercapacitors. **Materials Science and Engineering R**, v. 152, n. 1687-8442, p. 100713–100713, 1 fev. 2023.

DOS SANTOS, J. P. A. *et al.* Best practices for electrochemical characterization of supercapacitors. **Journal of Energy Chemistry**, v. 80, n. 0360-5442, p. 265–283, 1 maio 2023.

DURÁN, N. *et al.* Mechanistic aspects in the biogenic synthesis of extracellular metal

nanoparticles by peptides, bacteria, fungi, and plants. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 90, n. 5, p. 1609–1624, 12 abr. 2011.

EGA, S. P.; SRINIVASAN, P. Quinone materials for supercapacitor: Current status, approaches, and future directions. **Journal of Energy Storage**, v. 47, n. 2352-1538, p. 103700, dez. 2022.

EIDE, D. J. *et al.* The vacuolar H(+)-ATPase of *Saccharomyces cerevisiae* is required for efficient copper detoxification, mitochondrial function, and iron metabolism. **Molecular & general genetics: MGG**, v. 241, n. 3-4, p. 447–456, 1 nov. 1993.

FAYAZ, A. M. *et al.* Fungal based synthesis of silver nanoparticles—An effect of temperature on the size of particles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 74, n. 1, p. 123–126, nov. 2009.

FENG, J. *et al.* Nonflammable electrolyte for safer non-aqueous sodium batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 28, p. 14539–14544, 8 jul. 2015.

FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, v. 39, n. 6, p. 937–950, maio 2001.

GADE, A. K. *et al.* Exploitation of *Aspergillus niger* for Synthesis of Silver Nanoparticles. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 2, n. 3, p. 243–247, 1 set. 2008.

GAMINIAN, H. *et al.* Capacitance performance boost of cellulose-derived carbon nanofibers via carbon and silver nanoparticles. **Cellulose**, v. 26, n. 4, p. 2499–2512, 2 jan. 2019.

GANI, A. Fossil fuel energy and environmental performance in an extended STIRPAT model. **Journal of Cleaner Production**, v. 297, n. 0959-6526, p. 126526, maio 2021.

GANIE, Z. A. *et al.* Clean water production from plastic and heavy metal contaminated waters using redox-sensitive iron nanoparticle-loaded biochar. **Environmental Research**, v. 253, n. 0013-9351, p. 116605–116605, 1 jul. 2023.

GARCÍA-HERNÁNDEZ, P. N. *et al.* Revalorization of *Pleurotus djamor* Fungus Culture: Fungus-Derived Carbons for Supercapacitor Application. **Sustainability**, v. 13, n. 19, p. 10765, 28 set. 2021.

GIL-KORILIS, A. *et al.* Comparison of antibacterial activity and cytotoxicity of silver nanoparticles and silver-loaded montmorillonite and saponite. **Applied Clay Science**, v. 240, p. 106968–106968, 1 ago. 2023.

HAO, J. *et al.* Bio-templated fabrication of three-dimensional network activated carbons derived from mycelium pellets for supercapacitor applications. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, 12 jan. 2018.

HE, D. *et al.* Rational design of nano-Fe₃O₄ encapsulated in 3D honeycomb biochar for enhanced lithium storage performance. **Nanotechnology**, v. 33, n. 3, 27 out. 2022.

HE, X.; ZHANG, X. A comprehensive review of supercapacitors: Properties, electrodes,

electrolytes and thermal management systems based on phase change materials. **Journal of Energy Storage**, v. 56, n. 2352-1538, p. 106023, dez. 2022.

HNYDIUK-STEFAN, A. *et al.* Accumulation of pollutants from fly ash in *Pleurotus ostreatus* and a substrate based on coffee grounds by elemental analysis using the ICP-OES method and photometric method. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 30, n. 37, p. 88197–88212, 1 ago. 2023.

HORSFALL, L. Biological Synthesis of Metallic Nanoparticles by Bacteria, Fungi and Plants. **Journal of Nanomedicine & Nanotechnology**, v. 05, n. 05, 2014.

HORVÁTH, I. T.; ANASTAS, P. T. Innovations and Green Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2169–2173, jun. 2007.

HOU, L. *et al.* Hierarchically porous and heteroatom self-doped graphitic biomass carbon for supercapacitors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 540, n. 0021-9797, p. 88–96, mar. 2019.

HRYNIEWICZ, B. M.; GIL, I.; VIDOTTI, M. Enhancement of polypyrrole nanotubes stability by gold nanoparticles for the construction of flexible solid-state supercapacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 911, n. 1572-6657, p. 116212, 15 abr. 2022.

HU, X. *et al.* Heteroatoms (N-, Si-) self-doped spongy carbon derived from wild fungus *sharia bambusicola* as electrode materials for supercapacitors. **Chemical Physics**, v. 525, p. 110383, set. 2019.

HUANG, Q. *et al.* High performance fully paper-based all-solid-state supercapacitor fabricated by a papermaking process with silver nanoparticles and reduced graphene oxide-modified pulp fibers. **EcoMat**, v. 3, n. 1, 11 jan. 2021.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **IEA - The global energy authority**. Disponível em: <<https://www.iea.org/>>.

IQBAL, M. Z.; AZIZ, U. Supercapattery: Merging of battery-supercapacitor electrodes for hybrid energy storage devices. **Journal of Energy Storage**, v. 46, p. 103823, fev. 2022.

JADOUN, S. *et al.* Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, 13 ago. 2021.

JAIN, A. *et al.* Surface modification of activated carbon with silver nanoparticles for electrochemical double layer capacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 54, p. 105367, out. 2022.

JANU, R. *et al.* Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature. **Carbon Resources Conversion**, v. 4, p. 36–46, 2021.

JEEVANANDAM, J.; CHAN, Y. S.; DANQUAH, M. K. Biosynthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles. **ChemBioEng Reviews**, v. 3, n. 2, p. 55–67, 18 mar. 2016.

Ji, X. *et al.* Dual High-Conductivity Networks *via* Importing a Polymeric Gel Electrolyte into the Electrode Bulk. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 37, p. 41239–41249, 13 ago. 2020.

JONES, M. *et al.* Thermal Degradation and Fire Properties of Fungal Mycelium and Mycelium - Biomass Composite Materials. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, dez. 2018.

JOSHI, N. C. *et al.* Synthesis and Electrochemical Properties of Silver Incorporated Biochar Nanocomposites. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 33, n. 7, p. 1909–1921, 4 abr. 2023.

JOUDEH, N.; LINKE, D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 20, n. 1, 7 jun. 2022.

KALAIR, A. *et al.* Role of energy storage systems in energy transition from fossil fuels to renewables. **Energy Storage**, v. 3, n. 1, 4 fev. 2021.

KALAMBATE, P. K. *et al.* High performance supercapacitor based on graphene-silver nanoparticles-polypyrrole nanocomposite coated on glassy carbon electrode. **Journal of Power Sources**, v. 276, p. 262–270, fev. 2015.

KAMATH, G. *et al.* In Silico Based Rank-Order Determination and Experiments on Nonaqueous Electrolytes for Sodium Ion Battery Applications. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 25, p. 13406–13416, 11 jun. 2014.

KAUR, G.; KALIA, A.; SODHI, H. S. Size controlled, time-efficient biosynthesis of silver nanoparticles from *Pleurotus florida* using ultra-violet, visible range, and microwave radiations. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 50, n. 1, p. 35–41, 10 set. 2020.

KHANDEL, P.; SHAHI, S. K. Mycogenic nanoparticles and their bio-prospective applications: current status and future challenges. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 369–391, 3 nov. 2018.

KHARISSOVA, O. V. *et al.* Greener synthesis of chemical compounds and materials. **Royal Society Open Science**, v. 6, n. 11, p. 191378, nov. 2019.

KUPRIASHINA, M. A. *et al.* Biosynthesis of gold nanoparticles by *Azospirillum brasilense*. **Mikrobiologiya**, v. 83, n. 1, p. 41–48, 2013.

LEI, J. *et al.* Bioconcentration of organic dyes *via* fungal hyphae and their derived carbon fibers for supercapacitors. **Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability**, v. 6, n. 23, p. 10710–10717, 1 jan. 2018.

LEI, J. *et al.* Bioconcentration and bioassembly of N/S co-doped carbon with excellent stability for supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 488, p. 316–325, 1 set. 2019.

LI, X. *et al.* Construction of fungus waste-derived porous carbon as electrode materials for electrochemical supercapacitor. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 7, 5 jun. 2023.

LI, Y.; GUPTA, R.; YOU, S. Machine learning assisted prediction of biochar yield and

composition via pyrolysis of biomass. **Bioresource Technology**, v. 359, p. 127511, set. 2022.

LIAN, J. *et al.* Ultra-high nitrogen content biomass carbon supercapacitors and nitrogen forms analysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 809, p. 151664, 15 nov. 2019.

LIU, X. *et al.* Tungsten oxide-based nanomaterials for supercapacitors: Mechanism, fabrication, characterization, multifunctionality, and electrochemical performance. **Progress in Materials Science**, v. 130, p. 100978–100978, 1 out. 2022.

LOKHANDE, P. E.; CHAVAN, U. S.; PANDEY, A. Materials and Fabrication Methods for Electrochemical Supercapacitors: Overview. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 3, n. 1, p. 155–186, 4 dez. 2020.

LONG, C. *et al.* Porous layer-stacking carbon derived from in-built template in biomass for high volumetric performance supercapacitors. **Nano Energy**, v. 12, p. 141–151, mar. 2015.

LOSHCHININA, E. A. *et al.* Nanoparticles synthesis by *Agaricus* soil basidiomycetes. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 126, n. 1, p. 44–52, 1 jul. 2018.

LUO, X. *et al.* Construction of hierarchically porous biomass carbon using iodine as pore-making agent for energy storage. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 599, p. 351–359, 1 out. 2021.

MA, H. *et al.* 3D hierarchically gold-nanoparticle-decorated porous carbon for high-performance supercapacitors. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, 19 nov. 2019.

MAHALA, S.; KHOSRAVINIA, K.; KIANI, A. Unwanted degradation in pseudocapacitors: Challenges and opportunities. **Journal of Energy Storage**, v. 67, p. 107558, 1 set. 2023.

MANASA, P.; SAMBASIVAM, S.; RAN, F. Recent progress on biomass waste derived activated carbon electrode materials for supercapacitors applications—A review. **Journal of Energy Storage**, v. 54, p. 105290, out. 2022.

MAŤÁTKOVÁ, O. *et al.* Antimicrobial properties and applications of metal nanoparticles biosynthesized by green methods. **Biotechnology Advances**, v. 58, p. 107905, set. 2022.

MATTILA, P. *et al.* Contents of Vitamins, Mineral Elements, and Some Phenolic Compounds in Cultivated Mushrooms. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 5, p. 2343–2348, maio 2001.

MIAO, L. *et al.* Ionic Liquids for Supercapacitive Energy Storage: A Mini-Review. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 10, p. 8443–8455, 22 mar. 2021.

MINYAWI, B. A. *et al.* Printed Electrodes Based on Vanadium Dioxide and Gold Nanoparticles for Asymmetric Supercapacitors. **Nanomaterials**, v. 13, n. 18, p. 2567, 1 jan. 2023.

MISHRA, A. *et al.* Biocatalytic and antimicrobial activities of gold nanoparticles synthesized by *Trichoderma* sp. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 235–242, ago. 2014.

MITTAL, A. K. *et al.* Biosynthesis of silver nanoparticles: Elucidation of prospective

mechanism and therapeutic potential. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 415, p. 39–47, 1 fev. 2014.

MOHANA, S.; SUMATHI, S. Multi-Functional Biological Effects of Palladium Nanoparticles Synthesized Using *Agaricus bisporus*. **Journal of Cluster Science**, v. 31, n. 2, p. 391–400, 13 ago. 2020.

MOLAHALLI, V. *et al.* ZnO doped SnO₂ nano flower decorated on graphene oxide/polypyrrole nanotubes for symmetric supercapacitor applications. **Journal of Energy Storage**, v. 69, p. 107953, 1 out. 2023.

MOLLICK, MD. M. R. *et al.* Studies on green synthesized silver nanoparticles using *Abelmoschus esculentus* (L.) pulp extract having anticancer (in vitro) and antimicrobial applications. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, maio 2019.

MUKHERJEE, P. *et al.* Extracellular Synthesis of Gold Nanoparticles by the Fungus *Fusarium oxysporum*. **ChemBioChem**, v. 3, n. 5, p. 461, 3 maio 2002.

MUKHIYA, T. *et al.* Silver nanoparticles entrapped cobalt oxide nanohairs/electrospun carbon nanofibers nanocomposite in apt architecture for high performance supercapacitors. **Composites Part B: Engineering**, v. 178, p. 107482, dez. 2019.

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

NAEEM, G. A. *et al.* Green Synthesis of Gold Nanoparticles from *Coprinus comatus*, Agaricaceae, and the Effect of Ultraviolet Irradiation on Their Characteristics. **Walailak Journal of Science and Technology**, v. 18, n. 8, 11 abr. 2021.

NASROLLAHZADEH, M.; MOHAMMAD SAJADI, S. Green synthesis of copper nanoparticles using *Ginkgo biloba* L. leaf extract and their catalytic activity for the Huisgen [3+2] cycloaddition of azides and alkynes at room temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 457, p. 141–147, nov. 2015.

NEGUT, C. C. *et al.* Rapidly renewable graphite paste electrode modified with 5,10,15,20-tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphine cobalt(II) for electrochemical determination of nicotinic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 863, p. 114063, 15 abr. 2020.

NIU, Z. *et al.* Electrophoretic Build-Up of Alternately Multilayered Films and Micropatterns Based on Graphene Sheets and Nanoparticles and their Applications in Flexible Supercapacitors. **Small**, v. 8, n. 20, p. 3201–3208, 10 jul. 2012.

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

O'BRIEN, R. W.; RALPH, B. J. The Cell Wall Composition and Taxonomy of Some Basidiomycetes and Ascomycetes. **Annals of Botany**, v. 30, n. 120, p. 831–843, 1966.

OSIŃSKA-JAROSZUK, M. *et al.* Extracellular polysaccharides from Ascomycota and

Basidiomycota: production conditions, biochemical characteristics, and biological properties. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 31, n. 12, p. 1823–1844, 4 set. 2015.

OWAID, M. N. *et al.* Synthesis, Characterization and Antitumor Efficacy of Silver Nanoparticle from *Agaricus bisporus* Pileus, Basidiomycota. **Walailak Journal of Science and Technology**, v. 17, n. 2, p. 75–87, 13 out. 2018.

PAL, B. *et al.* Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 10, p. 3807–3835, 2019.

PAMETÉ, E. *et al.* The Many Deaths of Supercapacitors: Degradation, Aging, and Performance Fading. **Advanced Energy Materials**, v. 13, 16 jun. 2023.

PARK, S. C. *et al.* Preparation of gold nanoparticles using monoolein cubic phase as a template. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 121, p. 132–141, 25 maio 2023.

PATIL, S.; CHANDRASEKARAN, R. Biogenic nanoparticles: a comprehensive perspective in synthesis, characterization, application and its challenges. **Journal of Genetic Engineering and Biotechnology**, v. 18, n. 1, 26 out. 2020.

PATIL, S.; DUBAL, D. P.; LEE, D.-W. Gold nanoparticles decorated rGO-ZnCo₂O₄ nanocomposite: A promising positive electrode for high performance hybrid supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122211–122211, 1 jan. 2020.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introduction to Spectroscopy**. [s.l.] Cengage Learning, 2014. v. 5p. 1–784

PEREIRA, L. *et al.* Synthesis, characterization and antifungal activity of chemically and fungal-produced silver nanoparticles against *Trichophyton rubrum*. **Journal of Applied Microbiology**, v. 117, n. 6, p. 1601–1613, 4 nov. 2014.

PERSHAANAA, M.; BASHIR, S.; RAMESH, K. P. Every bite of Supercap: A brief review on construction and enhancement of supercapacitor. **Journal of Energy Storage**, v. 50, p. 104599–104599, 1 jun. 2022.

PHILIP, D. Biosynthesis of Au, Ag and Au–Ag nanoparticles using edible mushroom extract. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 73, n. 2, p. 374–381, jul. 2009.

PINEDA, M. E. B.; MARINA, L.; SIERRA, C. A. Mycosynthesis of silver nanoparticles: a review. **BioMetals**, v. 36, n. 4, p. 745–776, 9 dez. 2023.

PRABHU, S.; POULOSE, E. K. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. **International Nano Letters**, v. 2, n. 1, 29 out. 2012.

RABEEA, M. A. *et al.* Mycosynthesis of gold nanoparticles using the extract of *Flammulina velutipes*, *Physalacriaceae*, and their efficacy for decolorization of methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103841, 1 jun. 2020.

RAGHAVENDRA, K. V. G. *et al.* Facile synthesis of nanoparticles anchored on honeycomb-like MnCo₂S₄ nanostructures as a binder-free electroactive material for supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 27, p. 101159, 1 fev. 2020.

RAJADURAI, V.; ANGURAJ, B. L. Ionic liquids to remove toxic metal pollution. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 2, p. 1173–1203, 12 nov. 2021.

RAYMUNDO-PIÑERO, E.; LEROUX, F.; BÉGUIN, F. A High-Performance Carbon for Supercapacitors Obtained by Carbonization of a Seaweed Biopolymer. **Advanced Materials**, v. 18, n. 14, p. 1877–1882, 18 jul. 2006.

REN, Y. *et al.* Functionalization of Biomass Carbonaceous Aerogels: Selective Preparation of MnO₂@CA Composites for Supercapacitors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 12, p. 9689–9697, 6 jun. 2014.

ROSE, G. K. *et al.* Biosynthesis of silver nanoparticles using nitrate reductase from *Aspergillus terreus* N4 and their potential use as a non-alcoholic disinfectant. **Journal of Biotechnology**, v. 373, p. 49–62, 20 ago. 2023.

SAHOO, B. B. *et al.* Self-assembled 3D graphene-based aerogel with Au nanoparticles as high-performance supercapacitor electrode. **Journal of Energy Storage**, v. 43, p. 103157, nov. 2021.

SAHOO, S. *et al.* A review on supercapacitors based on plasma enhanced chemical vapor deposited vertical graphene arrays. **Journal of Energy Storage**, v. 53, p. 105212, 1 set. 2022.

SAINI, S.; CHAND, P.; JOSHI, A. Biomass derived carbon for supercapacitor applications: Review. **Journal of Energy Storage**, v. 39, p. 102646, jul. 2021.

SAJJAD, M. *et al.* A review on selection criteria of aqueous electrolytes performance evaluation for advanced asymmetric supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 40, p. 102729–102729, 1 ago. 2021.

SALEM, S. S. A mini review on green nanotechnology and its development in biological effects. **Archives of Microbiology**, v. 205, n. 4, 22 mar. 2023.

SALEM, S. S.; FOUDA, A. Green Synthesis of Metallic Nanoparticles and Their Prospective Biotechnological Applications: an Overview. **Biological Trace Element Research**, v. 199, 6 maio 2021.

SAMANTARAY, S. *et al.* Unleashing recent electrolyte materials for next-generation supercapacitor applications: A comprehensive review. **Journal of Energy Storage**, v. 72, p. 108352, 20 nov. 2023.

SANTOS, A. M. *et al.* Square-wave adsorptive anodic stripping voltammetric determination of norfloxacin using a glassy carbon electrode modified with carbon black and CdTe quantum dots in a chitosan film. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 3, 2 fev. 2019.

SARDANA, S. *et al.* Conducting polymer hydrogel based electrode materials for

supercapacitor applications. **Journal of Energy Storage**, v. 45, p. 103510, nov. 2022.

SCOTT, C. L.; PUMERA, M. Nanogold Spacing of Stacked Graphene Nanofibers for Supercapacitors. **Electroanalysis**, v. 23, n. 4, p. 858–861, 17 fev. 2011.

ŠEBESTA, M. *et al.* Mycosynthesis of Metal-Containing Nanoparticles—Synthesis by Ascomycetes and Basidiomycetes and Their Application. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 1, p. 304–304, 24 dez. 2023.

SELVARAJ, A. R. *et al.* Ultrahigh surface area biomass derived 3D hierarchical porous carbon nanosheet electrodes for high energy density supercapacitors. **Carbon**, v. 174, p. 463–474, abr. 2021.

SHAO, Y. *et al.* Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 18, p. 9233–9280, 11 set. 2018.

SHARMA, S.; CHAND, P. Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. **Results in Chemistry**, v. 5, p. 100885, jan. 2023.

SHARMA, V. K. *et al.* Natural inorganic nanoparticles – formation, fate, and toxicity in the environment. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 23, p. 8410–8423, 2015.

SHEIKHLOO, Z.; SALOUTI, M. Intracellular Biosynthesis of Gold Nanoparticles by the Fungus *Penicillium Chrysogenum*. **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 2, p. 102–105, 1 jun. 2011.

SHEN, S. *et al.* Microbe-Mediated Biosynthesis of Multidimensional Carbon-Based Materials for Energy Storage Applications. **Advanced Energy Materials**, v. 13, n. 19, 5 abr. 2023.

SIDDIQI, K. S.; HUSEN, A. Fabrication of Metal Nanoparticles from Fungi and Metal Salts: Scope and Application. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, 24 fev. 2016.

SINGH, A.; GAUD, B.; JAYBHAYE, S. Optimization of synthesis parameters of silver nanoparticles and its antimicrobial activity. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 232–236, 2020.

TANG, L. *et al.* Electrochemical Stability of Elemental Metal Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 33, p. 11722–11726, 29 jul. 2010.

TANG, X. *et al.* Research advances in biomass-derived nanostructured carbons and their composite materials for electrochemical energy technologies. **Progress in Materials Science**, v. 118, p. 100770–100770, 1 maio 2021.

TIAN, Y. *et al.* Yeast-Based Porous Carbon with Superior Electrochemical Properties. **ACS Omega**, v. 7, n. 1, p. 654–660, 27 dez. 2022.

UDAWATTA, M. M.; DE SILVA, R. C. L.; DE SILVA, D. S. M. Facile, green approach for aqueous methylene blue dye adsorption: Coconut vinegar treated *Trema orientalis* wood biochar. **Environmental Engineering Research**, v. 28, 17 dez. 2023.

VELHAL, S. G.; KULKARNI, S. D.; LATPATE, R. V. Fungal mediated silver nanoparticle synthesis using robust experimental design and its application in cotton fabric. **International Nano Letters**, v. 6, n. 4, p. 257–264, 21 set. 2016.

VETCHINKINA, E. *et al.* Green synthesis of nanoparticles with extracellular and intracellular extracts of basidiomycetes. **PeerJ**, v. 6, p. e5237, 20 jul. 2018.

VETCHINKINA, E. P. *et al.* Biosynthesis of nanoparticles of metals and metalloids by basidiomycetes. Preparation of gold nanoparticles by using purified fungal phenol oxidases. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 101, n. 3, p. 1047–1062, 7 out. 2017.

VETCHINKINA, E. P.; POZDNIAKOVA, N. N.; NIKITINA, V. E. Enzymes of the xylotrophic basidiomycete *Lentinus edodes* F-249 in the course of morphogenesis. **Mikrobiologiya**, v. 77, n. 2, p. 171–177, 2008.

WANG, H. Facile synthesis of silver fungus-like CoS for high-performance supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 40, p. 102764, ago. 2021.

WANG, H.; CUI, Y. Nanodiamonds for energy. **Carbon Energy**, v. 1, n. 1, p. 13–18, set. 2019.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, LTD, 2000. p. 28–59.

WANG, J.; LIU, Q. Fungi-derived hierarchically porous carbons for high-performance supercapacitors. **RSC Advances**, v. 5, n. 6, p. 4396–4403, 2015.

WANG, X. *et al.* Controllable synthesis of NiCo₂O₄, NiCo₂O₄/graphene composite and their electrochemical application in supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 55, p. 105837, nov. 2022.

WANG, Y. *et al.* Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: a review. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 1, p. 173–200, 28 ago. 2021.

WANG, Y. *et al.* Biomass-based materials for advanced supercapacitor: principles, progress, and perspectives. **Aggregate**, 21 set. 2023.

WANG, Y.; WANG, Y. Recent progress in MXene layers materials for supercapacitors: High-performance electrodes. **SmartMat**, v. 4, 15 jun. 2023.

WEE, G. *et al.* Particle Size Effect of Silver Nanoparticles Decorated Single Walled Carbon Nanotube Electrode for Supercapacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 2, p. A179–A179, 1 jan. 2010.

WORKU, M. Y. Recent Advances in Energy Storage Systems for Renewable Source Grid Integration: A Comprehensive Review. **Sustainability**, v. 14, n. 10, p. 5985, 15 maio 2022.

WU, Y. *et al.* Ultrasonic-assisted fungi modification of lignocellulose-derived hierarchical porous carbon for efficient desalination. **Desalination**, v. 541, p. 116035, nov. 2022.

XU, F. *et al.* Diversity of fungus-mediated synthesis of gold nanoparticles: properties,

mechanisms, challenges, and solving methods. **Critical Reviews in Biotechnology**, p. 1–17, 16 jul. 2023.

YANG, K. *et al.* Bendable solid-state supercapacitors with Au nanoparticle-embedded graphene hydrogel films. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 11 jan. 2017a.

YANG, N. *et al.* Electrochemical Capacitors with Confined Redox Electrolytes and Porous Electrodes. **Advanced Materials**, v. 34, n. 34, 14 jul. 2022a.

YANG, S. *et al.* Biomass derived interconnected hierarchical micro-meso-macro- porous carbon with ultrahigh capacitance for supercapacitors. **Carbon**, v. 147, p. 540–549, jun. 2019.

YANG, T. *et al.* Black aspergillus-derived highly porous carbon fibers for capacitive applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 23, p. 17592–17600, 6 set. 2017b.

YANG, X. *et al.* Fabrication of biomass-based functional carbon materials for energy conversion and storage. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 154, p. 100736, 1 jul. 2023.

YANG, Y. *et al.* Microbial-enabled green biosynthesis of nanomaterials: Current status and future prospects. **Biotechnology Advances**, v. 55, p. 107914, mar. 2022b.

YASSIN, M. A. *et al.* Biosynthesis of silver nanoparticles using *Penicillium verrucosum* and analysis of their antifungal activity. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 28, n. 4, p. 2123–2127, abr. 2021.

YU, Z.; SUN, S.; HUANG, M. Electrodeposition of Gold Nanoparticles on Electrochemically Reduced Graphene Oxide for High Performance Supercapacitor Electrode Materials. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 5, p. 3643–3650, 1 maio 2016.

YUE, T.; SHEN, B.; GAO, P. Carbon material/MnO₂ as conductive skeleton for supercapacitor electrode material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 158, p. 112131, abr. 2022.

ZHANG, D. *et al.* Ultra-high specific surface area porous carbon derived from chestnut for high-performance supercapacitor. **Biomass and Bioenergy**, v. 153, p. 106227, out. 2021.

ZHANG, X. *et al.* Different Active Biomolecules Involved in Biosynthesis of Gold Nanoparticles by Three Fungus Species. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 7, n. 2, p. 245–254, 1 abr. 2011.

ZHANG, X. *et al.* Biogenic synthesis of gold nanoparticles by yeast *Magnusiomyces ingens* LH-F1 for catalytic reduction of nitrophenols. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 497, p. 280–285, 1 maio 2016.

ZHANG, X. *et al.* Silver-Quantum-Dot-Modified MoO₃ and MnO₂ Paper-Like Freestanding Films for Flexible Solid-State Asymmetric Supercapacitors. **Small**, v. 15, n. 13, p. 1805235–1805235, 1 mar. 2019.

ZHANG, X. *et al.* Porous and graphitic structure optimization of biomass-based carbon materials from 0D to 3D for supercapacitors: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 460, p. 141607, 15 mar. 2023a.

ZHANG, Y.-N. *et al.* Recent progress of transition metal-based biomass-derived carbon composites for supercapacitor. **Rare Metals**, v. 42, n. 3, p. 769–796, 24 nov. 2023b.

ZHAO, S. *et al.* A facile synthesis strategy of fungi-derived porous carbon-based iron oxides composite for asymmetric supercapacitors. **Ceramics International**, v. 48, n. 7, p. 9197–9204, 1 abr. 2022.

ZHAO, Y. *et al.* Nitrogen/oxygen co-doped carbon nanofoam derived from bamboo fungi for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 479, p. 228835, dez. 2020.

ZHENG, Y. *et al.* 3D fungi carbon by less-alkali activation for supercapacitors. **Vacuum**, v. 181, p. 109746, 1 nov. 2020.

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

ZHU, H. *et al.* Promising Carbons for Supercapacitors Derived from Fungi. **Advanced Materials**, v. 23, n. 24, p. 2745–2748, 26 abr. 2011.

ZHU, Z. *et al.* Dual Tuning of Biomass-Derived Hierarchical Carbon Nanostructures for Supercapacitors: the Role of Balanced Meso/Microporosity and Graphene. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, 30 out. 2015.

ZOU, Z. *et al.* Nitrogen-Doped Hierarchical Meso/Microporous Carbon from Bamboo Fungus for Symmetric Supercapacitor Applications. **Molecules**, v. 24, n. 20, p. 3677–3677, 12 out. 2019.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Figura Suplementar 1 – Crescimento da biomassa de micélios dos fungos em placas de petri a 27°. (a) biomassa de micélios dos fungos CPC no meio de cultura EMA após 7 dias e (b) biomassa de micélios dos fungos PCF no meio de cultura SDA após 7 dias e crescimento.....132

Figura Suplementar 2 - Meio líquidos produzidos para o crescimento dos micélios fúngicos. (a) meio líquido ELEV e (b) meio líquido MYPG.....132

Figura Suplementar 3 - Cultivo biomassa de micélios dos fungos em meio líquido. (a) crescimento da biomassa de micélios do fungo CPC e (b) crescimento da biomassa de micélios do fungo PCF.....

Figura Suplementar 3 - Cultivo biomassa de micélios dos fungos em meio líquido. (a) crescimento da biomassa de micélios do fungo CPC após 3 dias e (b) crescimento da biomassa de micélios do fungo PCF após 3 dias.....133

Figura Suplementar 4 – Evidências qualitativas da síntese intracelular das NPsAu mediada por fungos. (a) comparação entre a amostra controle (branco) e as amostras de síntese de NPsAu com biomassa dos micélios do fungo CPC após 4 dias, (b) comparação entre a amostra controle (branco) e as amostras de síntese de NPsAu com biomassa dos micélios do fungo PCF após 4 dias (c) comparação entre a biomassa de micélios do fungo CPC controle (sem NPsAu) e com NPsAu após 4 dias respectivamente, (d) comparação entre a biomassa de micélios do fungo PCF controle (sem NPsAu) e com NPsAu após 4 dias respectivamente.....134

Figura Suplementar 5 - Evidências qualitativas da síntese intracelular das NPsAg mediada por fungos. (a) comparação entre a amostra controle (branco) e as amostras de síntese de NPsAg com biomassa dos micélios do fungo CPC após 30 dias, (b) comparação entre a amostra controle (branco) e as amostras de síntese de NPsAg com biomassa dos micélios do fungo PCF após 4 dias, (c) comparação entre a biomassa de micélios do fungo CPC com NPsAg após 30 dias e amostra controle (sem NPsAg) respectivamente, (d) comparação entre a biomassa de micélios do fungo PCF com NPsAu após 4 e amostra controle (sem NPsAu) respectivamente.....135

Figura Suplementar 1 – Crescimento da biomassa de micélios dos fungos em placas de petri a 27°. (a) biomassa de micélios dos fungos CPC no meio de cultura EMA após 7 dias e (b) biomassa de micélios dos fungos PCF no meio de cultura SDA após 7 dias e crescimento.

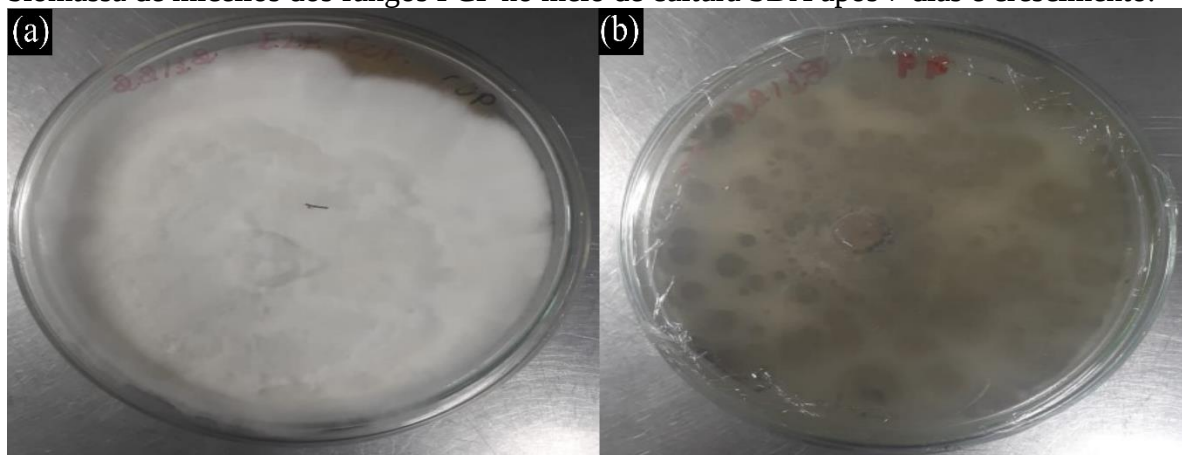


Figura Suplementar 2 - Meio líquidos produzidos para o crescimento dos micélios fúngicos. (a) meio líquido ELEV e (b) meio líquido MYPG.

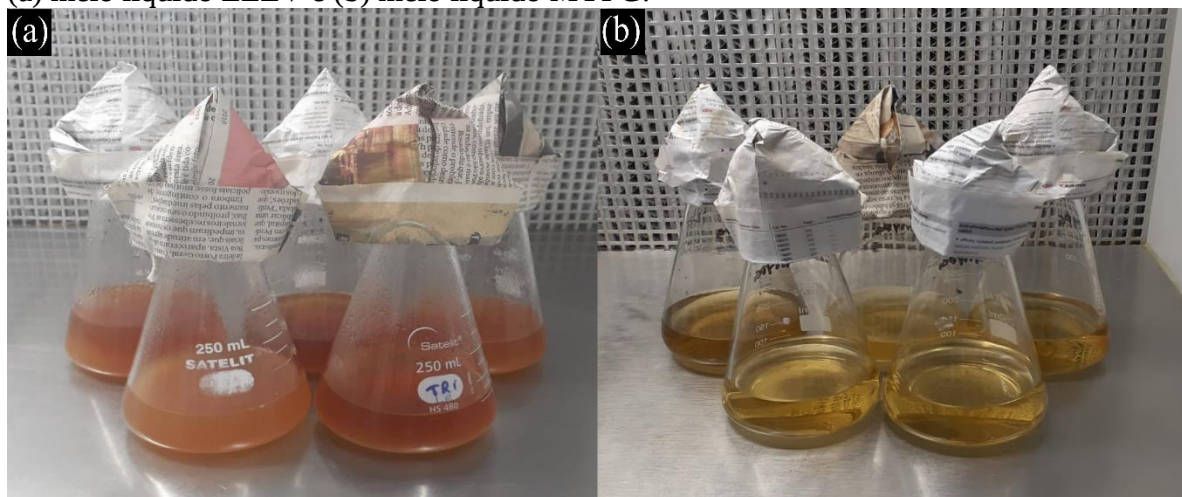


Figura Suplementar 3 - Cultivo biomassa de micélios dos fungos em meio líquido. (a) crescimento da biomassa de micélios do fungo CPC após 3 dias e (b) crescimento da biomassa de micélios do fungo PCF após 3 dias.

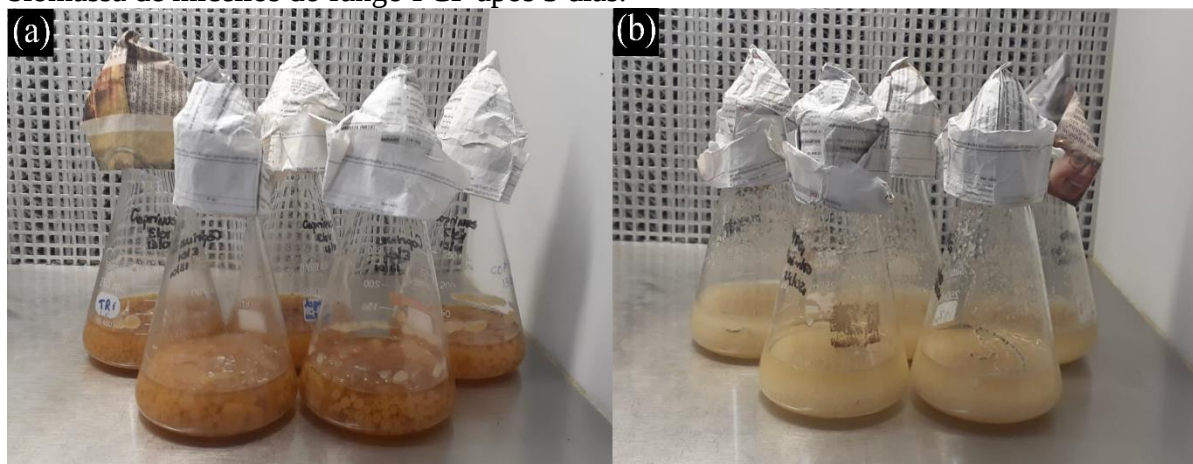


Figura Suplementar 4 – Evidências qualitativas da síntese intracelular das NPs Au mediada por fungos. (a) comparação entre a amostra controle (branco) e as amostras de síntese de

NPsAu com biomassa dos micélios do fungo CPC após 4 dias, (b) comparação entre a amostra controle (branco) e as amostras de síntese de NPsAu com biomassa dos micélios do fungo PCF após 4 dias (c) comparação entre a biomassa de micélios do fungo CPC controle (sem NPsAu) e com NPsAu após 4 dias respectivamente, (d) comparação entre a biomassa de micélios do fungo PCF controle (sem NPsAu) e com NPsAu após 4 dias respectivamente.

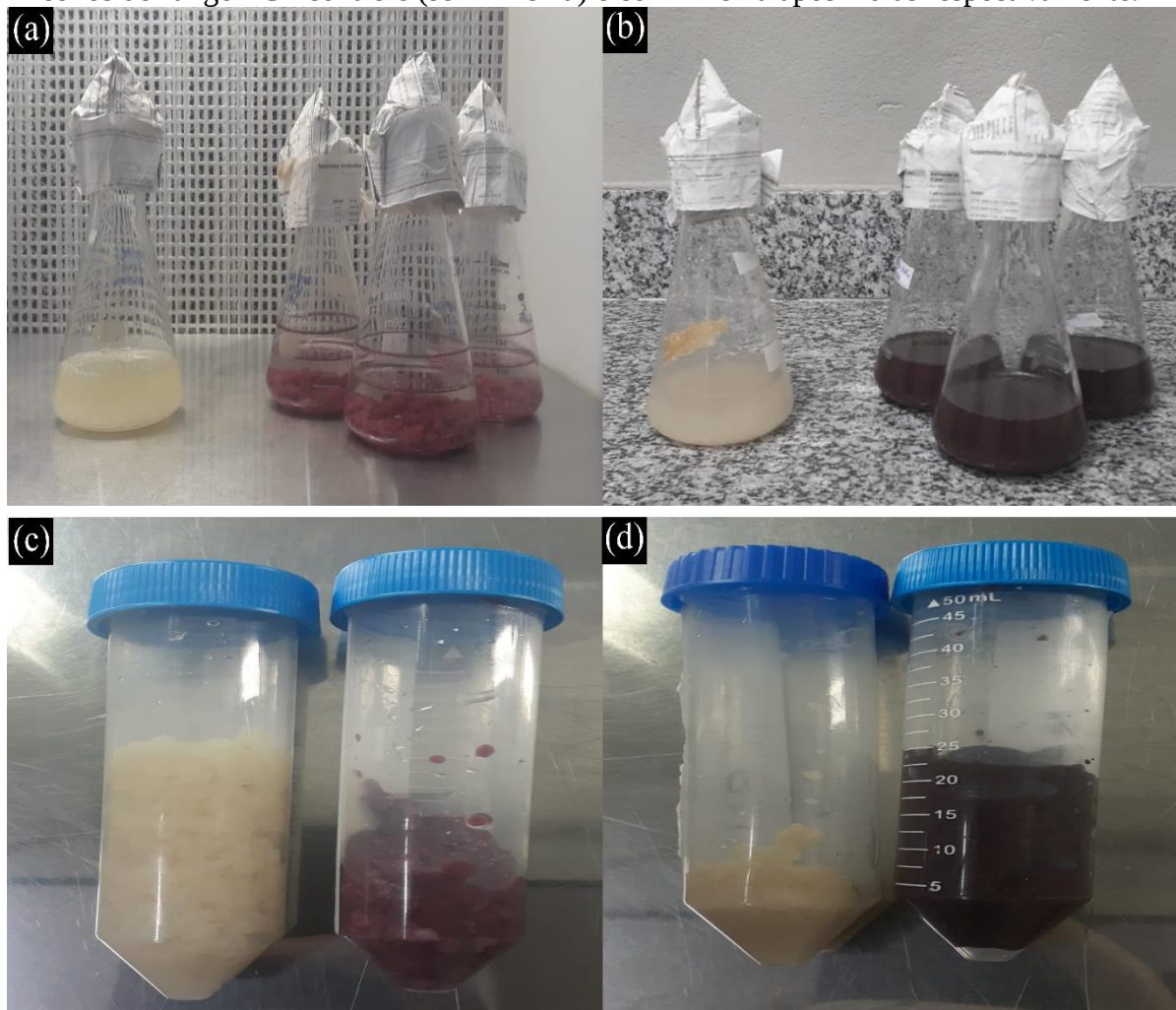


Figura Suplementar 5 - Evidências qualitativas da síntese intracelular das NPsAg mediada por fungos. (a) comparação entre a amostra controle (branco) e as amostras de síntese de NPsAg com biomassa dos micélios do fungo CPC após 30 dias, (b) comparação entre a amostra controle (branco) e as amostras de síntese de NPsAg com biomassa dos micélios do fungo PCF após 4 dias, (c) comparação entre a biomassa de micélios do fungo CPC com NPsAg após 30 dias e amostra controle (sem NPsAg) respectivamente, (d) comparação entre a biomassa de micélios do fungo PCF com NPsAu após 4 dias e amostra controle (sem NPsAu) respectivamente.

