



**ALISSON LUIZ ROCHA BALBINO**

**ESTUDO MICROESTRUTURAL E DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE  
BIOCARVÕES E DE UM NANOMATERIAL DO GRUPO PLATINA**

**LAVRAS-MG**

**2022**

**ALISSON LUIZ ROCHA BALBINO**

**ESTUDO MICROESTRUTURAL E DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE  
BIOCARVÕES E DE UM NANOMATERIAL DO GRUPO PLATINA**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Orientadora: Profa. Dra. Jenaina Ribeiro Soares

**LAVRAS-MG**

**2022**



## **AGRADECIMENTOS**

À minha família por todo o suporte necessário nesses longos anos de caminhada na graduação, em especial aos meus pais Valdene e Roberto e minha irmã Larissa, obrigado por acreditarem em mim e me passarem toda a força para seguir em frente ; agradeço também aos meus tios Claret e Eliana por todo o apoio prestado no complicado período da pandemia.

Também agradeço muito aos professores do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras por todos os ensinamentos passados e pela motivação dada para que eu possa me tornar um grande profissional da área.

Agradeço muito à minha orientadora Jenaina por toda a ajuda prestada, pelas várias ideias de trabalho, pelas dicas de futuro na carreira e pela oportunidade de me introduzir na área de nanomateriais tanto na pesquisa quanto na oportunidade de estágio.

Também agradeço à agência de fomento CNPq pela bolsa concedida; à Pró-reitoria de pesquisa da UFLA pela oportunidade de desenvolver o projeto; à Cafeteria Escola CafEsal pela ajuda com a borra de café.

Agradeço ainda ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras (<http://www.prp.ufla.br/labs/microscopiaeletronica/>) e ao seu suporte pela Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica.

## RESUMO

A nanotecnologia tem se desenvolvido muito nos anos recentes e desde 2004 os nanomateriais estão sempre sendo muito estudados pela comunidade científica, muito em conta da grande euforia causada pela descoberta e isolamento de folhas de grafeno no referido ano. A grande área de materiais na qual o grafeno se insere são os materiais bidimensionais e a presente pesquisa buscou estudar dois tipos desses materiais, sendo os materiais carbonáceos bidimensionais representados pelos biocarvões de casca de café e borra de café. E também a Jacutingaíta, um mineral do grupo platina que possui um gigante potencial como isolante topológico.

Os biocarvões são materiais obtidos a partir do processo de pirólise de diferentes biomassas, são materiais que apresentam grandes possibilidades de aplicação na agricultura, em especial como um condicionante de solo capaz de aprimorar características físicas, químicas e também poder atuar como um armazenador de carbono. Um dos maiores motivadores da utilização desses biocarvões é a recriação dos solos chamados Terra Preta de Índio, esses solos são encontrados na região Amazônica e se contrastam muito com os solos típicos da região por apresentarem alta fertilidade, e grandes estoques de carbono orgânico. Muitas das aplicações desse tipo de material se dão em vista de sua estrutura, para tal, é necessário o controle de parâmetros de síntese que visem encontrar a estrutura mais ideal para cada aplicação.

A Jacutingaíta tem demonstrado algumas propriedades muito interessantes como um alto transporte eletrônico em sua superfície, fases isolantes topológicas, propriedades essas habilitam o material para possíveis aplicações como em supercondutores ou computadores quânticos

O presente trabalho se dividiu em dois grandes temas. O primeiro focou na síntese e caracterização de biocarvões feitos com casca de café e borra de café, esses materiais carbonáceos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). O segundo tema foi a caracterização do material laminar Jacutingaíta também por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia.

As sínteses dos biocarvões se mostraram satisfatórias e os parâmetros de síntese adotados produziram biomateriais que podem vir a ser utilizados para recriação da Terra Preta de Índio pois a análise por MEV e EDS mostrou que eles apresentam boas condições morfológicas como poros, elementos como Cálcio, Fósforo, Magnésio, Ferro e faixas homogêneas que mostram que o carbono não se encontra totalmente amorfo, mas sim

organizado de forma análoga a estruturas como o grafeno. Os resultados são animadores tanto pela questão do reaproveitamento de resíduo de biomassas de café que são muito presentes na região do sul de Minas Gerais quanto pelo potencial de ajudar na pesquisa de candidatos a biocarvões que possam recriar os solos conhecidos como Terra Preta de Índio, esses solos são extremamente férteis e também tem potencial a serem utilizados como sequestradores de carbono.

A análise da Jacutingaíta também colaborou muito com a pesquisa experimental desse material, a análise por MEV e EDS foi pioneira e espera colaborar para que mais estudos experimentais aconteçam com esse material bidimensional. A análise morfológica mostrou um material composto por várias folhas e tendo um padrão morfológico muito homogêneo, reforçando outros estudos que mostram o potencial do mesmo ser esfoliado e ter folhas de espessura atômica produzidas. Com relação a análise por EDS foi possível ver um grau de pureza muito alto do material analisado.

Palavras-Chave: Biocarvões, Nanomateriais , Jacutingaíta

## ABSTRACT

Nanotechnology has developed a lot in recent years and since 2004 nanomaterials have been constantly studied by the scientific community, due to the great euphoria caused by the discovery and isolation of graphene sheets in that year. The large area of materials in which graphene is inferred are two-dimensional materials and the present research sought to study two types of these materials, with the two-dimensional carbonaceous materials represented by coffee husk and coffee grounds biochars. And also Jacutingaíta, a platinum group mineral that has a huge potential as a topological insulator.

Biochars are materials obtained from the pyrolysis process of different biomasses, they are materials that have great application possibilities in agriculture, especially as a soil conditioner capable of improving physical and chemical characteristics and also being able to act as a carbon store. One of the biggest motivators for the use of these biochars is the recreation of the soils called “Amazonian Dark Earths”, these soils are found in the Amazon region and contrast a lot with the typical soils of the region because they have high fertility, and large stocks of organic carbon. Many of the applications of this type of material are given in view of its structure, for this, it is necessary to control synthesis parameters in order to find the most ideal structure for each application.

Jacutingaíta has demonstrated some very interesting properties such as a high electronic transport on its surface, topological insulating phases, properties that enable the material for possible applications such as in superconductors or quantum computers.

The present work was divided into two major themes, the first focused on the synthesis and characterization of biochars made with coffee husks and coffee grounds, these carbonaceous materials were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersion Spectroscopy (EDS). The second topic was the characterization of the Jacutingaíta laminar material also by Scanning Electron Microscopy and Energy Scatter Spectroscopy.

The synthesis of biochars proved to be satisfactory and the synthesis parameters adopted produced biomaterials that can be used to recreate the Amazonian Dark Earths because the analysis by SEM and EDS showed that they present good morphological conditions such as pores, elements such as Calcium, Phosphor, Magnesium, Iron and homogeneous bands that show that the carbon is not totally amorphous, but organized in an analogous way to structures such as graphene. The results are encouraging both because of the issue of reuse of coffee biomass residues, that are broadly present in the southern region of Minas Gerais, and because of the potential to help in the search for candidates for biochars that can recreate the soils known

as Amazonian Dark Earths, these soils are extremely fertile and also have the potential to be used as carbon sinks.

The analysis of Jacutingaíta also collaborated a lot with the experimental research of this material, the analysis by SEM and EDS was a pioneer and hopes to collaborate so that more experimental studies take place with this two-dimensional material. The morphological analysis showed a material composed of several sheets and having a very homogeneous morphological pattern, reinforcing other studies that show the potential of the same to be exfoliated and to have sheets of atomic thickness produced. Regarding the EDS analysis, it was possible to see a very high degree of purity of the material analyzed

Keywords: Biochars, Nanomaterials, Jacutingaite

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturação cristalina do grafeno .....	14
Figura 2 - Exemplos de materiais bidimensionais e estruturação de camadas.....	15
Figura 3 - Ilustração do bloco de hematita onde a Jacutingaíta foi encontrada.....	16
Figura 4 - Estrutura atômica da Jacutingaíta .....	16
Figura 5 – Estrutura de folhas grafíticas.....	19
Figura 6 - Estrutura folhas empilhamento turbostrático.....	19
Figura 7 - (a) Folhas cristalinas empilhadas de forma ordenada ; (b) Estruturas aromáticas com ordenação amorfa.....	20
Figura 8 – Estrutura Funcionalizada dos biocarvões.....	21
Figura 9 - Comparação entre aspecto do solo Terra Preta de Índio a direita e o típico solo amazônico a esquerda.....	22
Figura 10 - Esquema estrutural do MEV com seus constituintes básicos.....	25
Figura 11 – Diferentes regiões de elétrons .....	26
Figura 12 - Esquema emissão de energia raio X .....	27
Figura 13 - Esquema básico da montagem do sistema utilizado na pirólise .....	29
Figura 14 - Micrografia na escala de 100 $\mu\text{m}$ biocarvão feito a partir da casca de café .....	32
Figura 15 - Micrografia na escala de 50 $\mu\text{m}$ biocarvão feito a partir da casca de café .....	33
Figura 16 - Micrografia na escala de 20 $\mu\text{m}$ biocarvão feito a partir da casca de café .....	34
Figura 17 - Micrografia na escala de 500 $\mu\text{m}$ do biocarvão feito a partir da borra de café.....	36
Figura 18 - Micrografia na escala de 10 $\mu\text{m}$ biocarvão feito a partir da borra de café.....	37
Figura 19 - Micrografia na escala de 10 $\mu\text{m}$ da Jacutingaíta.....	39
Figura 20 - Micrografia na escala de 10 $\mu\text{m}$ da Jacutingaíta.....	40

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>14</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais Bidimensionais</b>	<b>14</b>
<b>3.2</b>	<b>Jacutingaíta</b>	<b>16</b>
<b>3.3</b>	<b>Biocarvões</b>	<b>18</b>
<b>3.4</b>	<b>Terra Preta De Índio</b>	<b>22</b>
<b>3.5</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	<b>24</b>
<b>3.6</b>	<b>Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)</b>	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>28</b>
<b>4.1</b>	<b>Preparo dos Biocarvões</b>	<b>28</b>
<b>4.2</b>	<b>Condições de pirólise</b>	<b>28</b>
<b>4.3</b>	<b>Nota sobre a amostra da Jacutingaíta</b>	<b>29</b>
<b>4.4</b>	<b>Processo de síntese do biocarvão proveniente da casca de café</b>	<b>30</b>
<b>4.5</b>	<b>Processo de síntese do biocarvão proveniente da borra de café</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>31</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização dos biocarvões carbonáceos</b>	<b>31</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Análise por MEV do Biocarvão produzido a partir da casca de café</b>	<b>31</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Análise por EDS Biocarvão produzido a partir casca de café</b>	<b>35</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Análise por MEV do Biocarvão produzido a partir da borra de café</b>	<b>35</b>
<b>5.1.4</b>	<b>Análise por EDS Biocarvão produzido a partir da borra de café</b>	<b>38</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterização por MEV amostra de Jacutingaíta</b>	<b>39</b>
<b>5.3</b>	<b>Caracterização por EDS amostra de Jacutingaíta</b>	<b>40</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS</b>	<b>42</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A mais de 60 anos atrás, o renomado físico Richard Feynmann ministrou uma palestra em uma cerimônia realizada pela Sociedade Americana de Física, a palestra denominada "There's plenty of room at the bottom". Durante a palestra, Feynmann apresentou várias ideias e mostrava uma grande convicção de que seria possível trabalhar com os átomos quase que de forma individual, ele acreditava que seria possível manusear a matéria em sua escala atômica. Segundo ele, não haviam impedimentos impostos pelas leis da física que inviabilizassem essas ideias e também conjecturava que essa manipulação da matéria em uma escala quase que fundamental daria uma liberdade de espaço gigantesca, visto que, tudo que observamos e tocamos poderia ser reproduzido em escala atômica. De 1959 a 2022 todas essas ideias passaram por muitas mudanças, desde a conferência até hoje foi possível observar uma enorme euforia e expectativa, que de certa forma ainda caminha para mostrar todo seu potencial "prático", como por exemplo a computação quântica e os nanorobôs de Eric Drexler. Mas para além desses primeiros sonhos da manipulação a ciência avançou muito na manipulação cada vez menor da matéria, adentramos de vez em escalas cada vez menores e a nanociência é hoje um ramo gigantesco de estudo multidisciplinar, isso pode ser visto pelas mais de 80 revistas científicas especializadas no tema e pelos milhares de artigos científicos publicados nos últimos anos.

Podemos definir a nanociência como um campo de estudo dentro da física e química do estado sólido, nesse campo de estudo se estuda a síntese, caracterização, e as propriedades dessas estruturas de dimensões nanométricas . As estruturas estudadas são moléculas ou arranjos de átomos nas quais se encontram na ordem de grande de 1 nanômetro. A nanoescala pode ser então abrangida dentro da faixa de 1 a 100nm, aproximadamente, e dentro dessa faixa temos o comportamento da matéria sendo distinto do apresentado por átomos ou moléculas dentro da escala macroscópica. Essa diferença de comportamento físico-químico é denominado de efeito do tamanho e se deve ao aparecimento de efeitos quânticos de tamanho e também com relação ao aparecimento de fenômenos de superfície.

Alguns autores já apontam que a nanotecnologia será a base de uma nova revolução industrial (SILVA et al., 2008) e afirmações como essa são baseadas em resultados que já se manifestam no dia a dia da sociedade, já temos produtos provenientes da nanociência e da nanotecnologia e eles são encontrados nos mais diversos exemplos como fármacos, chips de smartphones, catalisadores, fertilizantes, cosméticos, entre tantos outros. No Brasil, desde 2007

a nanotecnologia foi classificada como uma área estratégica pelo grande potencial em inovação, o país tem mostrado resultados de vanguarda nas áreas farmacêuticas e de biotecnologia, órgãos como a Embrapa também sempre apresentam grandes inovações tecnológicas nas áreas de nanotecnologia aplicada a agronomia, e as universidades brasileiras são destaque em publicações nessa área, segundo dados do *Web Of Science* o país ocupa atualmente o 13<sup>o</sup> lugar em publicações, mostrando a relevância do país em pesquisas na área.

Um dos um dos campos mais promissores da nanotecnologia são os nanomateriais, as propriedades dos materiais de escala nanométrica diferem daquelas observadas em maior escala, e essa característica que garante o destaque aos nanomateriais. O mais conhecido nanomaterial é o grafeno, uma folha de espessura atômica onde átomos de carbono estão dispostos em uma organização hexagonal. O grafeno faz parte dos materiais conhecidos como materiais bidimensionais, esses materiais podem ser modulados para terem a espessura de um átomo e propriedades muito particulares e que abrem caminho para muitas aplicações tecnológicas.

O mineral Jacutingaíta é um desses materiais bidimensionais, um mineral do grupo platina de fórmula química  $Pt_2HgSe_3$ , descoberto em 2008 na cidade mineira de Itabirito em um bloco de hematita (CABRAL et al., 2004). Posteriormente, em 2012 houve a primeira síntese do material em laboratório e sua caracterização por Difração de Raios-X (VYMAZALOVÁ et al., 2012). Trata-se de um material que está sobre intensa atenção pois ele se mostrou ser um isolante topológico, esses isolantes possuem um grande potencial em muitas aplicações tecnológicas. Por se tratar de um material recentemente descoberto, ele ainda carece de estudos experimentais pois a maioria da bibliografia encontrada se refere a estudos teórico que utilizam técnicas computacionais para obter as propriedades desse material. O presente trabalho visa colaborar com o estudo experimental do material, realizando análises por microscopia e Espectroscopia de Dispersão de Energia.

Para além de aplicações normalmente imaginadas a nanotecnologia tem também colaborado para o avanço de temas ligados a biomateriais, materiais cada vez mais avançados e que também têm sido produzidos e analisados à luz da escala nanométrica. Os biocarvões, em especial, são biomateriais que estão sendo analisados com o intuito de serem utilizados como condicionadores de solo capazes de participar da replicação das Terras Pretas de Índio. Em vários pontos da região Amazônica é possível encontrar manchas de solos com a coloração preta, esses solos são conhecidos por sua alta fertilidade e também pela grande quantidade de carbono em sua constituição. Várias pesquisas têm apontado que esses solos podem inclusive participar de estratégias para o sequestro de carbono e diminuição do efeito estufa. Na busca em recriar esses solos, pesquisas têm analisado a nanoestrutura do carbono das terras pretas de

índio e os resultados mostram que os altos teores de carbono que esse solo apresenta possuem uma nanoestrutura muito própria e responsável pela elevada capacidade de troca de cátions (CTC) que esses solos antropogênicos apresentam e que pode ser considerado um importante fator para a recriação e replicação desse solo (JORIO et al., 2012). Para alcançar essa nanoestrutura os biocarvões despontam como os melhores candidatos e para tal sua síntese deve ter os parâmetros muito bem controlados e vários estudos precisam ser feitos a respeito de como ele se estrutura em escala nanométrica.

O presente trabalho estuda a síntese desses biocarvões, em especial os produzidos por resíduos da biomassa de café, a casca e também a borra. Essa motivação provém de buscar soluções para reaproveitar os resíduos da maior produção agrícola do Sul de Minas Gerais. A região é uma das maiores produtoras de café do mundo (ALVES, 2019) e essa produção traz consigo a produção de resíduos, alguns estudos estimam que para cada saca produzido também se produz uma saca de resíduo (VENTURIN, 2002). No caso da borra também estima que para cada tonelada de café produzido se produz 480kg de borra (SOARES, 2015). Números como esses mostram a importância de se obter estratégias que sejam ambientalmente e economicamente viáveis, a produção de biocarvões é uma das mais importantes.

## **2 OBJETIVOS**

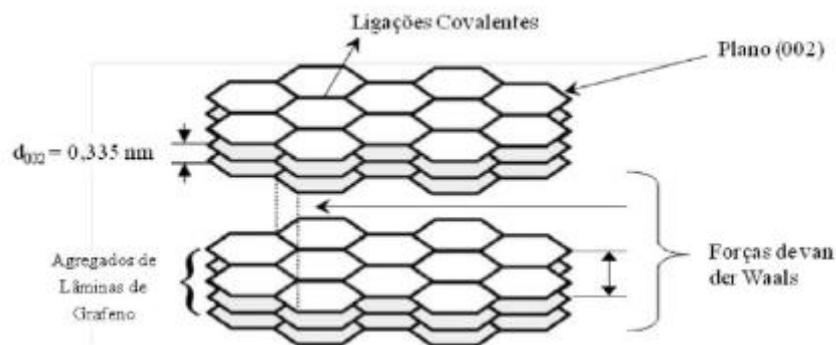
O presente trabalho tem como objetivos a síntese e o estudo morfológico por MEV e EDS de biocarvões produzidos a partir da casca e borra do café. Nesse trabalho buscou-se alinhar a busca por reaproveitamento das biomassas de café com a produção de biomateriais que podem ser analisados pela ótica de materiais carbonáceos com potencial a serem utilizados no solo para a recriação de solos do tipo Terra Preta de Índio. Além disso, também possui como objetivo um estudo morfológico do nanomaterial Jacutingaíta também por MEV e EDS, esse novo material bidimensional apresenta grandes potenciais como isolante topológico, no entanto, os estudos experimentais ainda são escassos. Pretende-se então fazer uma análise preliminar de sua morfologia, espera-se que esse trabalho inicial (e pioneiro) contribua para mais estudos experimentais em um futuro próximo.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Materiais Bidimensionais

Em 2004, após o isolamento do grafeno os materiais bidimensionais ganharam grande destaque na comunidade científica em virtude das várias propriedades interessantes que ele apresentava (NOVOSELOV, et al., 2004). O grafeno tem sua estrutura constituída por uma monocamada de átomos de carbono, eles se mantem unidos por ligações covalentes hibridizadas do tipo  $sp^2$  com estruturas hexagonais. A Figura 1 mostra a representação cristalina do grafeno.

Figura 1 - Estruturação cristalina do grafeno



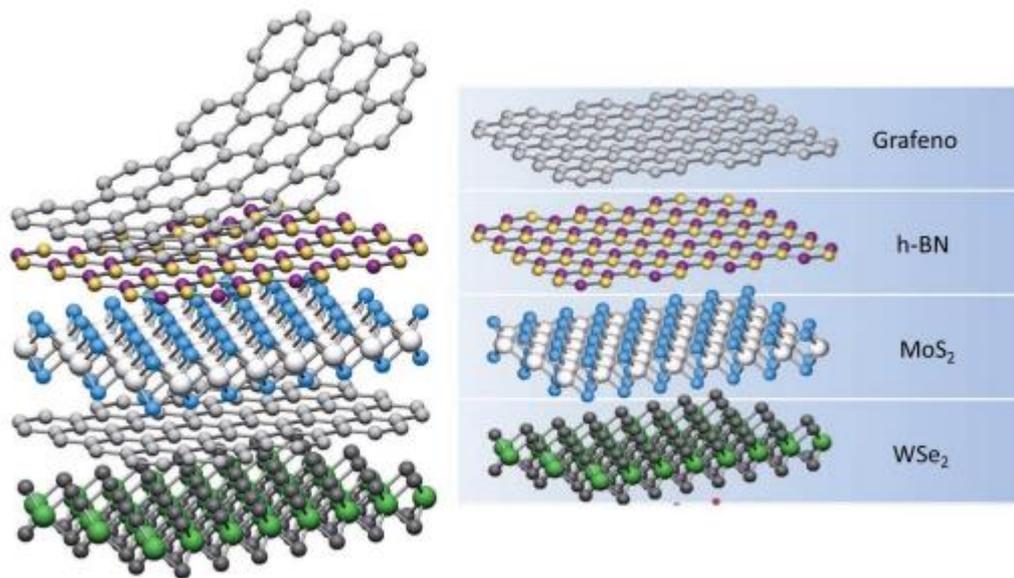
Fonte : Adaptado de NOVOSELOK (2004)

Sua forma estrutural de espessura atômica garante ao grafeno propriedades ópticas, térmicas e mecânicas muito diferentes das observadas no grafite. Essas diferentes propriedades observadas dão ao grafeno várias possíveis aplicações muito promissoras, no entanto, algumas aplicações ainda são projeções futuras e que ainda carecem de estudos como mostra o trabalho de (ZARBIN; JORIO; OLIVEIRA, 2013). Muitas dessas ressalvas se dão em função de certas características do grafeno como, por exemplo, o fato do material ser um material de *band gap* nulo, propriedade essa que dificulta a aplicação em dispositivos como os transistores.

Passado mais de 10 anos desde a descoberta de Novoselov, hoje sabe-se que o grafeno é apenas um exemplo dos vários materiais bidimensionais possíveis. Essa classe de materiais é encontrada como tendo várias camadas únicas de átomo, esses átomos estão fortemente ligados no plano e por isso apresentam a marcante propriedade de alta rigidez mecânica. As várias

folhas lamelares se ligam e se estabilizam por ligações de Van der Waals fora do plano onde os átomos estão ligados, temos então interações intra-camadas do tipo dipolo-dipolo. Temos então ligações covalentes fortes que proporcionam a estabilidade no plano e as ligações de Van der Waals que proporcionam a estruturação de empilhamento. Cada uma das monocamadas se posiciona sobre outra camada, e é essa interação dipolar que permite que os materiais bidimensionais sejam isolados em camadas de espessura atômica (YEAH et al.,2016) a Figura 2 ilustra esse comportamento.

Figura 2 - Exemplos de materiais bidimensionais e estruturação de camadas



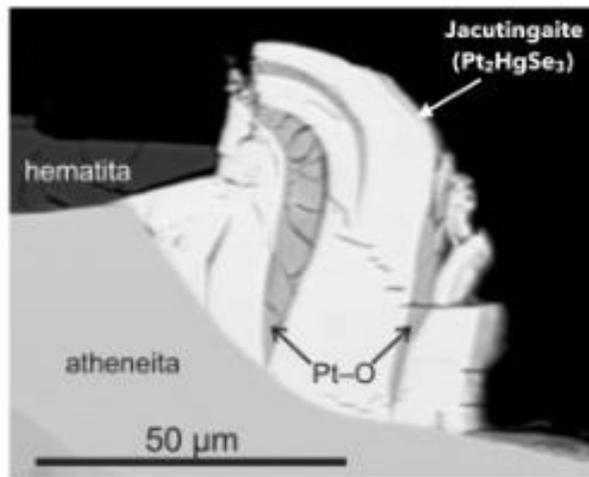
Fonte: Adaptado de GEIM (2013)

Existem vários exemplos de materiais bidimensionais além do grafeno e com propriedades muito apreciáveis para aplicações tecnológicas . Temos o h-BN (Nitreto de Boro Hexagonal) que é um material isolante com um bom valor de banda *gap* (YANKOWITS et al ., 2019) , o Fósforo Negro que possui grande aplicação na construção de baterias do tipo íon sódio (CHEN et al., 2017), os Dicalcogenetos Metais de Transição que são semicondutores com grande potencial para o uso em aplicações fotovoltaicas e ópticas (GANATRA; ZHANG, 2014).

### 3.2 Jacutingaíta

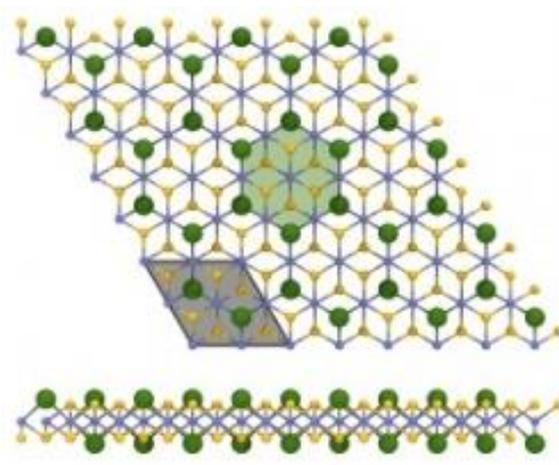
O mineral Jacutingaíta é um mineral do grupo platina, descoberto em 2008 na cidade mineira de Itabirito em um bloco de hematita (CABRAL; GALLBIATI; LEHMANN, 2008) como ilustra a Figura 3. Posteriormente, em 2012 houve a primeira síntese do material em laboratório e sua caracterização por Difração de Raios-X (VYMAZALOVÁ et al., 2012). Sua fórmula química é  $Pt_2HgSe_3$  e a distribuição atômica de sua estrutura pode ser vista na Figura 4.

Figura 3 - Ilustração do bloco de hematita onde a Jacutingaíta foi encontrada



Fonte : CABRAL et al (2008)

Figura 4 - Estrutura atômica da Jacutingaíta



Fonte: VYMAZALOVÁ (2012)

Trata-se de um material que está sobre intensa atenção pois ele se mostrou ser um isolante topológico, essa classe de isolantes possui um comportamento muito interessante onde ele se comporta como isolante em seu interior mas a superfície contém alguns estados que apresentam caráter condutivo (KLAUS, 2004). A descoberta desses isolantes garantiu o Nobel de Física a David Thouless, Duncan Haldane e Michael Kosterlitz. Os isolantes topológicos têm demonstrado uma vasta gama de aplicações como a criação de novos supercondutores, direcionamento de corrente elétrica pela luz, criação de componentes para computação quântica, entre outras.

Os materiais ditos topológicos possuem fases exóticas da matéria, essas fases ocorrem por efeito de propriedades do estado quântico de suas superfícies, um desses efeitos é o Efeito Spin-Hall Quântico. Basicamente, esse efeito faz com que existam estados topologicamente protegidos contra perturbações. Nesses materiais o dito “ espalhamento em estados da borda” é protegido por simetria de reversão temporal , levando a um transporte eletrônico sem dissipação de energia.

A Jacutingaíta mostrou em estudos teóricos se comportar como um isolante topológico com efeito de spin hall quântico, inclusive tendo uma topologia muito alta em um gap de 0,5V (MARRAZZOV et al., 2018). Trabalhos teóricos também apontaram que o encapsulamento do material com nitreto de boro hexagonal consegue preservar a capacidade o caráter de efeito spin hall quântico (MARRAZZOV et al., 2018).

O trabalho recente de Longuinhas et al (2020) indicam que a interação entre as camadas da Jacutingaíta é de cerca de três vezes mais forte do que o exibido por grafite e nitreto de boro hexagonal, isso demonstra uma tendência de que o material laminar de Jacutingaíta pode ser obtido de sua forma em *bulk* por meio de técnicas de síntese como intercalação, ou exfoliação mecânica e química assim como outros materiais 2D como o grafeno (LONGUINHOS et al., 2020).

A Jacutingaíta desponta como um material muito promissor para o estudo cada vez mais aprofundado de isolantes topológicos e que apresentam efeito de hall quântico, entre mais de 1000 candidatos estudados (KANDRAI et al., 2020), (MOUNET et al., 2018). Outro ponto explorado em recentes pesquisas também elucidam certos materiais que são análogos a Jacutingaíta como o mineral *tilkerodeite* que é um análogo do grupo do Paládio (LONGUINHOS ; SOARES , 2021).

Apesar dos vários trabalhos teóricos já publicados, a literatura carece de mais estudos experimentais, por se tratar de um material relativamente recente e com poucos relatos de síntese a literatura apresenta a maioria de seus estudos focados em resultados teóricos obtidos

por técnicas computacionais como DFT. O presente trabalho pretende contribuir com aspectos experimentais como a análise morfológica e de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS).

### 3.3 Biocarvões

Os biocarvões são representantes dos materiais carbonáceos, são materiais de origem orgânica, mas que ao contrário de materiais como o homus ou outros carvões, tem sua produção feita de forma controlada. Sua forma de síntese é feita pela pirólise da biomassa em condições de ausência de oxigênio e condições controladas de temperatura.

A pirólise pode ser entendida como um processo endotérmico, onde a biomassa é decomposta termicamente na presença controlada de oxigênio e que gera como produto três frações: a fase sólida, onde temos o biocarvão e cinzas; a parte líquida, que consiste no chamado bio-óleo (ou líquido pirolenhoso); e a parte gasosa, composta por gases como  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e hidrocarboneto (ALCALA; BRIDGWATER, 2013), (ALMEIDA, 2008), (LORA et al., 2012). Como se necessita de um ambiente sem oxigênio, um dos gases mais utilizados durante o processo é o nitrogênio. Têm como objetivos evitar a combustão da biomassa, eliminar o gás atmosférico e também promover o arraste dos gases gerados durante a síntese (ZAROR et al., 1985).

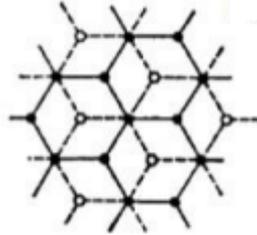
Com relação a reações típicas durante a pirólise destacam-se as realizadas por radicais livres. Segundo Maia (2010), são essas reações as responsáveis por ocasionarem a quebra das estruturas da biomassa, como por exemplo as estruturas celulósicas.

Estruturalmente, o biocarvão se apresenta como composto por folhas 2D de grafeno com uma estrutura bem cristalina, e também por regiões amorfas constituídas por estruturas aromáticas (BOURKE et al., 2007). Com relação a composição química são encontrados elementos inorgânicos como nitrogênio, fósforo e também oxigênio. A presença de elementos como esse em quantidades relevantes nos anéis aromáticos se devem muito pela grande diferença de eletronegatividade entre o carbono e esses elementos, isso leva à ligações com grande energia e que são dificilmente quebradas nas típicas temperaturas de pirólise na formação do biocarvão e que garantem uma estrutura interna inerte (NOVOTNY et al., 2009).

As várias características do produto da pirólise estão totalmente relacionadas diretamente com as condições estipuladas durante o processo. As mais importantes condições são: as características da biomassa escolhida, a temperatura, a rampa de aquecimento e tempo de reação no forno. Segundo trabalhos de Consoni (2014) e Bourke (2007) e a medida que se eleva a temperatura de pirólise a valores maiores que  $600^\circ C$  temos folhas de grafite mais

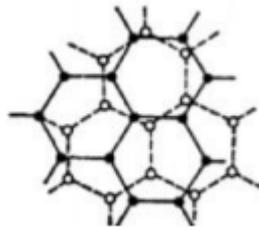
ordenadas como na Figura 5, enquanto que temperaturas menores 600°C levam a estruturas com camadas gráficas com empilhamento turbostrático como mostrado na Figura 6.

Figura 5 – Estrutura de folhas gráficas



Fonte : Adaptado de INAGAKI (2000)

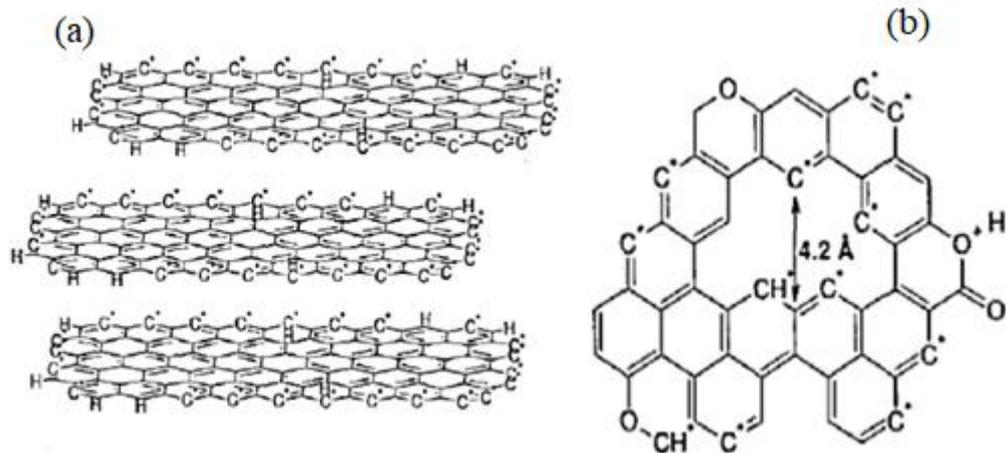
Figura 6 - Estrutura folhas empilhamento turbostrático



Fonte : Adaptado de INAGAKI (2000)

Diz-se então que estruturalmente o biocarvão é composto por dois tipos de estruturas principais, folhas cristalinas de grafeno empilhadas de forma mais ordenadas e também folhas aleatoriamente ordenadas com estruturas aromáticas amorfas como mostra a Figura 7. Os heteroátomos mais predominantemente encontrados são N, P, O e S, esses átomos se encontram incorporados dentro dos anéis aromáticos (BOURKE et al., 2007). A presença dessas estruturas aromáticas dão uma grande contribuição para a elevada heterogeneidade da superfície química e também para a questão relacionada a grande reatividade do biocarvão.

Figura 7 - (a) Folhas cristalinas empilhadas de forma ordenada ; (b) Estruturas aromáticas com ordenação amorfa



Fonte: BOURKE (2007)

A porosidade do biocarvão está relacionada com as estruturas e poros da biomassa escolhida. A composição química da biomassa leva a mudanças estruturais em decorrência da liberação de gases, fusão, reações paralelas, etc (CONZ , 2015). Dessa forma, o conhecimento das características físicas e químicas da biomassa é de suma importância para se obter êxito na devida aplicação do biocarvão. Alguns trabalhos como os de (BROWN et al., 2009) mostram que, em geral, as biomassas vegetais mais tipicamente utilizadas na pirólise são compostas majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina. A proporção desses compostos na biomassa afeta como as reações ocorreram e, dessa forma, afetam as características do biocarvão a ser preparado.

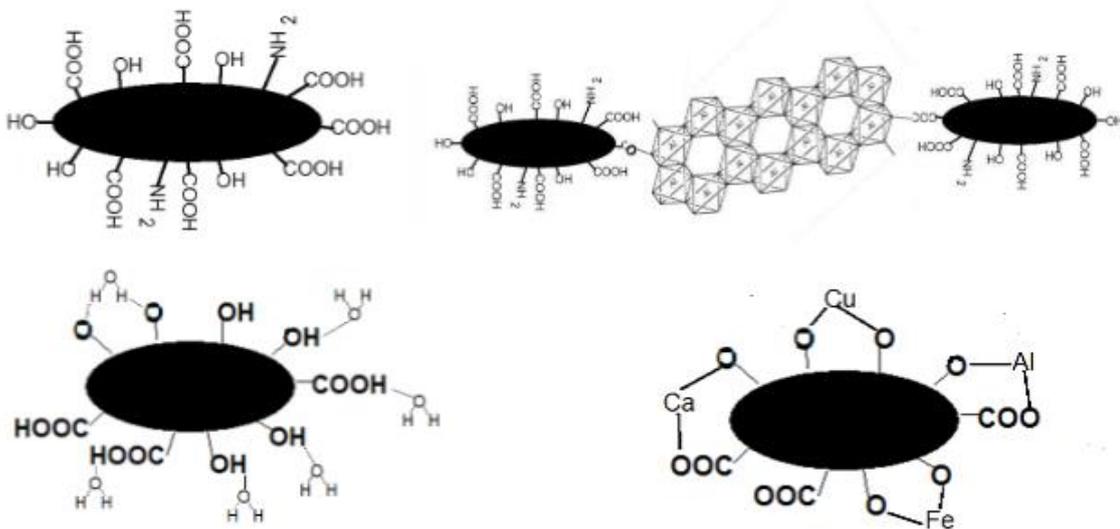
Com relação a taxa de aquecimento, trabalhos como o de Zeng (2015) mostram que quanto maior a taxa de aquecimento maior é perda de massa pois ocorre um aumento no grau de despolimerização do material original da biomassa em produtos voláteis. Esses produtos voláteis se adsorvem no biocarvão e são carbonizados.

A química de superfície dos biocarvões também é muito dependente da biomassa utilizada e das condições de síntese, podendo assumir caráter ácido, básico e tendo o pH muito dependente de metais alcalinos que restaram da biomassa (AMONETTE.; JOSEPH ., 2009). Com relação ao comportamento com água, a superfície também pode variar entre possuir comportamento hidrofóbico ou hidrofílico.

Um dos aspectos importantes da definição de um biocarvão é em relação a sua aplicação, diferente de outros carvões como o carvão vegetal, o biocarvão é produzido com o intuito de ser utilizado na agricultura (LEHMANN; JOSEPH ., 2009). Apesar de autores como ((LEHMANN; JOSEPH ., 2009) mostrarem que o processo da pirólise libere 50% do carbono presente na biomassa, o residual do processo, o biocarvão, é um produto com uma estabilidade muito maior do que se comparado com a biomassa sem esse tratamento de pirólise.

Vários estudos tem demonstrado uma grande aplicação dos biocarvões, principalmente com sua adição nos solos. O biocarvão possui uma estrutura muito funcionalizada, essa característica permite que sua adição aos solos ajude o solo a se estruturar com as várias ligações entre o biocarvão e estruturas inorgânicas assim como mostra a Figura 8 , isso leva a um solo mais resistente a desmoronamentos durante períodos de maior estiagem. Outras capacidades do biocarvão são a capacidade de liberar íons  $H^+$  e  $OH^-$  na ação de controle de pH e reter íons metálicos como Ca, Fe, e Cu . E por fim, mas não menos importante, uma das grandes aplicações relatadas é o sequestro de carbono (REZENDE et al., 2011) .

Figura 8 – Estrutura Funcionalizada dos biocarvões



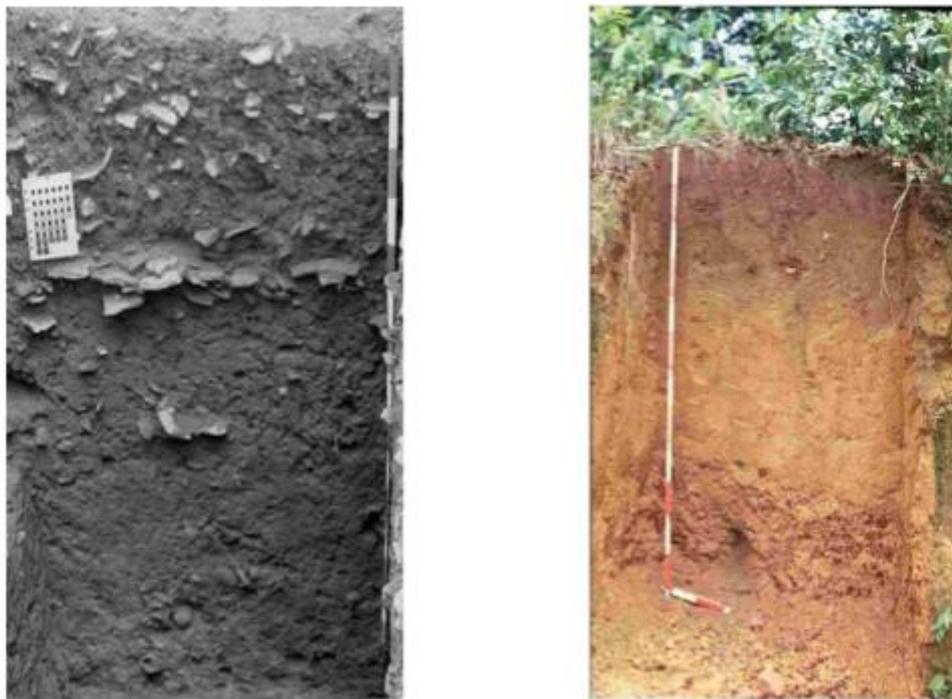
Fonte : REZENDE (2011)

### 3.4 Terra Preta De Índio

Desde 1870, alguns geólogos e outros pesquisadores viajaram até a Amazônia e notaram algumas manchas profundas e de coloração mais escura no solo (MANGRICH; MAIA.; NOVOTNY , 2011). Esse solo, apresentava uma alta fertilidade, diferente do solo normalmente encontrado na Amazônia que é muito pobre.

O solo amazônico é comumente argiloso, tem poucos nutrientes e apresenta somente uma fina camada de humus produzida naturalmente pela floresta. São solos que possuem um caráter mais ácido e com conseqüente baixa fertilidade (WOODS.; FALCÃO.; TEIXEIRA, 2006). Estudos mostraram que essas manchas encontradas eram muito ricas em carbono, tendo mais que o triplo de carbono encontrado no típico solo amazônico (REZENDE et al., 2011).

Figura 9 - Comparação entre aspecto do solo Terra Preta de Índio a direita e o típico solo amazônico a esquerda



Fonte : NOVOTNY (2009)

Esses solos com maior teor de carbono estão associados a antigas ocupações indígenas, isso foi corroborado por achados arqueológicos como cerâmicas e ossos, e em virtude disso esse solo ganhou o nome de “terra preta de índio”. A ocupação humana dessas regiões em períodos pré-Columbianos resultou em resíduos vegetais, animais, com quantidades significativas de carvão e também com a presença de elementos traços como fósforo, zinco, estrôncio e bário (NOVOTNY, 2009). A grande questão ainda não descoberta é se esse solo

negro foi produzido intencionalmente para uma melhora na fertilidade ou se ele é fruto de atividades agrícolas que perduraram durante a habitação desses povos no passado.

Vários núcleos de pesquisa estão estudando esse solo amazônico em virtude de sua alta fertilidade e capacidade de sequestro de carbono. Em 2006 , por exemplo, a reunião da Associação Americana para o Avanço da Ciência apresentou um simpósio tratando desse tema, e revistas científicas de grande renome como *Science* e *Nature* também dedicaram cartas e artigos para abordagem do tema (HAYES, 2006), (LEHMANN, 2007) (GLASER, 2009).

Alguns trabalhos como os de Novotny (2009) estimam que a terra preta de índio corresponda em torno de 1% de toda extensão da floresta amazônica. A tonalidade mais escura desse solo se deve a alta concentração de carbono na forma de carvão, e esse carvão deve ter sido formado por meio da queima de matéria orgânica em condições de baixa presença de oxigênio. Essa grande concentração de carbono é o que garante a esses solos uma melhora na absorção de água e torna as plantas ali encontradas mais resistentes, a junção de fatores como esses leva as maiores taxas de fertilidade ali encontradas. O carvão lá encontrado apresenta uma forma estrutural muito propícia para que o mesmo se retenha no solo (LEHMANN, 2007) e isso o diferencia muito do tipo de carbono normalmente encontrado na região amazônica, normalmente a matéria orgânica se degrada rapidamente em virtude das condições climáticas da região (altas temperaturas e alta umidade relativa do ar), no entanto, nas terras pretas o processo demora milhares de anos. Já foram encontrados terras pretas de índio com idades estimadas como tendo mais de 8 mil anos em que o carbono ali presente continua em taxas muito altas de preservação (NOVOTNY et al., 2009).

Vários pesquisadores acreditam relatam que a aplicação de biocarvão no solo pode contribuir para a criação de uma terra preta nova, tenta-se então criar um biocarvão que atue como condicionador químico, físico e biológico do solo, aumentando a capacidade de troca de cátions, melhorando a estrutura do solo e criando um ambiente mais favorável ao desenvolvimento do sistema radicular e às atividade biológicas como um todo (JEFFERY. et al., 2015), (DELUCA ; MACKENZIE ; GUNDALE , 2009).

Trabalhos como o de Neves (2004), mostram que o conteúdo de carbono mais estável presente na estrutura desses solos é semelhante ao encontrado na disposição estrutural de material carbonáceo apresentado pelos biocarvões. O processo de formação das Terras Preta de Índio parece estar muito vinculado a presença do chamado *black carbon*. O termo *Black carbon* é utilizado para referir-se à nanoestruturas gráficas, gerado pela combustão incompleta de matéria orgânica (RIBEIRO-SOARES, 2013).

Em virtude do avanço tecnológico de hoje existe uma grande possibilidade para resgatar o conhecimento nos exemplos dos povos indígenas e unir isso com tecnologias modernas que solucionem as necessidades dos produtores e habitantes de áreas com solos mais debilitados no sentido de fertilidade e ao mesmo tempo sendo ambiental e economicamente corretos. Portanto, existe um grande entusiasmo de que as pesquisas com biocarvões e as terras pretas de índio possam contribuir para a melhora da fertilidade dos solos, melhorar a produção agrícola e também ajudar na diminuição da emissão de gases de efeito estufa.

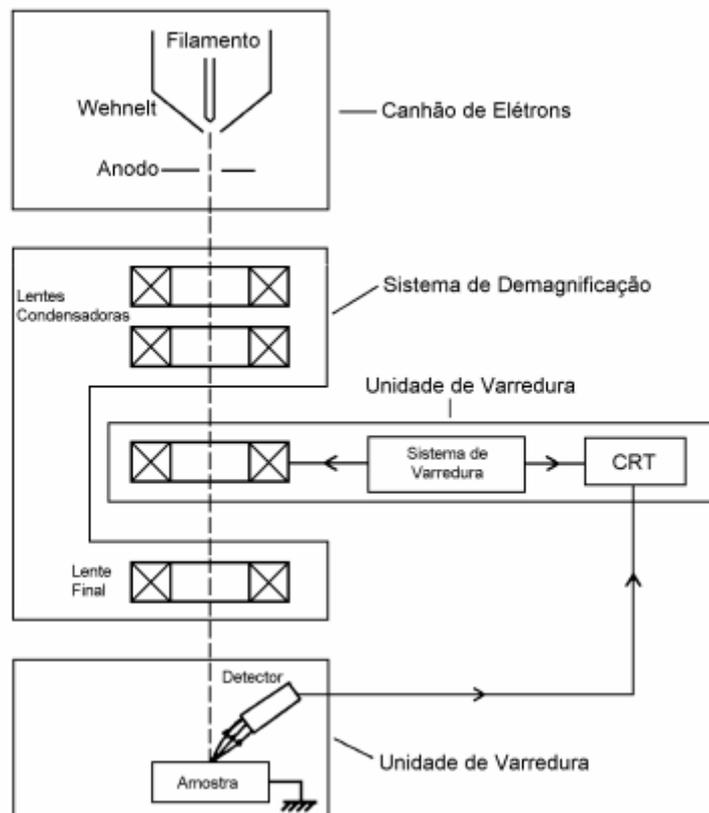
### **3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Um dos métodos de caracterização estrutural e morfológica é a Microscopia Eletrônica de Varredura. A técnica se utiliza do microscópio eletrônico, a partir dessa técnica é possível produzir imagens de alta ampliação e resolução da superfície de uma amostra.

Na microscopia óptica o aumento da imagem e o seu contraste são resultado da diferença entre reflectividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, o sistema é constituído basicamente por uma fonte de iluminação e o sistema de lentes, o aumento máximo da ampliação da imagem fica em torno de 2000 vezes e temos toda uma preparação da superfície a ser analisada. No caso da microscopia eletrônica de varredura, a superfície da estrutura a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons ao invés da luz e um aumento máximo de ampliação da imagem de 400000 vezes (DUARTE et al., 2003). Outra diferença marcante é o fato do equipamento utilizar mais de um plano focal e isso possibilitar a formação de imagens tridimensionais de alta resolução.

O equipamento é formado por alguns itens como mostra a Figura 10. É composto basicamente da coluna ótico-eletrônica, da unidade de varredura, da câmara da amostra, sistema detector e de visualização da imagem.

Figura 10 - Esquema estrutural do MEV com seus constituintes básicos



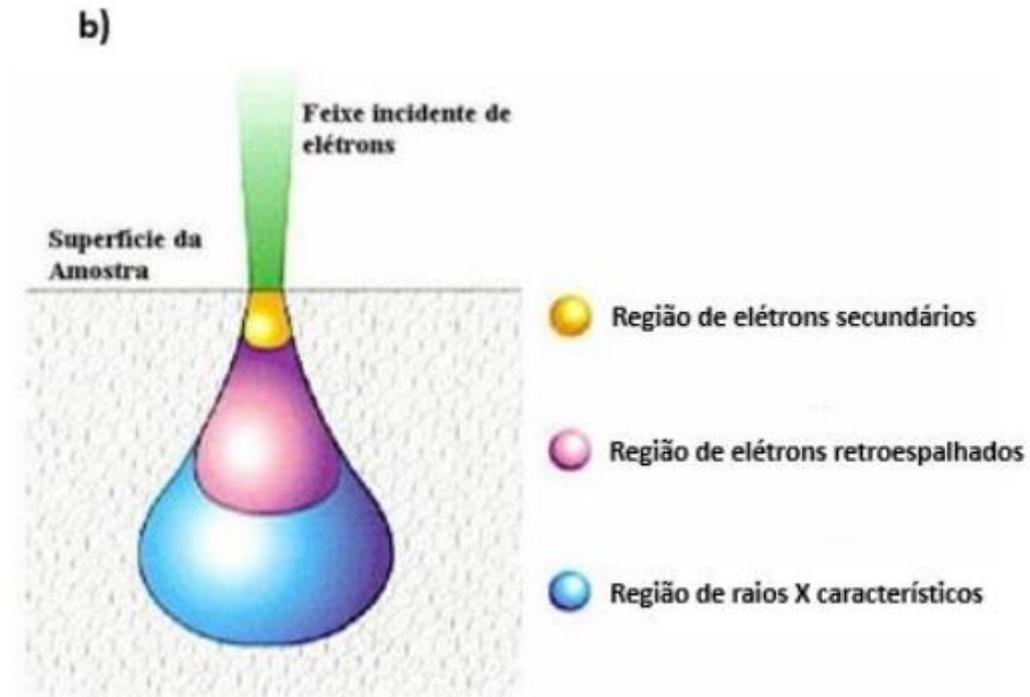
Fonte : MANNHEIMER (2002)

Seu processo de funcionamento baseia-se na emissão termoiônica, essa emissão ocorre quando uma corrente elétrica passa por um filamento e o aquece. Esse aquecimento leva à excitação dos átomos e consequentemente alguns elétrons são expelidos do material. Esses elétrons são então acelerados na direção do ânodo e se tornam um feixe mais coeso. O feixe é captado pelas lentes condensadoras e são focalizados pelas lentes objetivas antes mesmo desse feixe interagir com a amostra (EDINGTON , 1996).

A amostra é então escaneada pelo feixe de elétrons, tem sua superfície varrida por esse escaneamento, o feixe é capturado por um coletor e então os dados são gerados, convertidos e armazenados por um software e as imagens são produzidas a partir desses dados.

Quando interage com a amostra, o feixe de elétrons faz com que a amostra emita radiação, podendo ela ser: Raios X Brestlung, Raios X de fluorescência, radiação na região do infravermelho, visível, ultravioleta, elétrons secundários, elétrons retroespalhados e elétrons Auger (USP, 2019). A Figura 11 mostra as diferentes regiões de elétrons.

Figura 11 – Diferentes regiões de elétrons



Fonte : USP (2019)

No caso do MEV, a técnica utiliza a análise dos elétrons retroespalhados (provenientes das colisões elásticas entre os elétrons com os átomos da amostra) e os elétrons secundários (provenientes das colisões inelásticas entre os elétrons primários com os átomos da amostra).

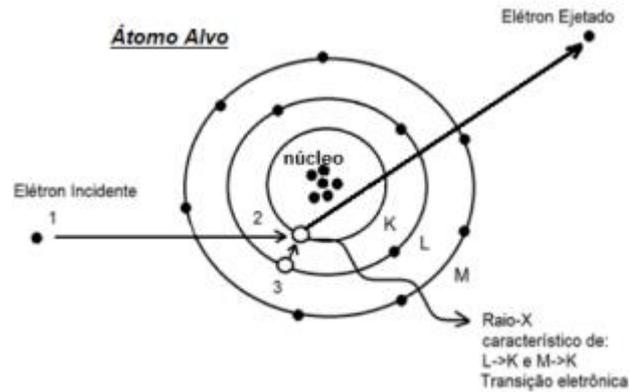
Cada tipo de análise é característica da obtenção de resultados específicos a partir da análise desses diferentes tipos de feixes de elétrons gerados, ou seja, através de elétrons retroespalhados se consegue informações mais qualitativas da composição do material, através dos elétrons secundários tem-se imagens mais morfológicas da superfície da amostra e através dos raios X emitidos é possível obter a composição química do material estudado.

### 3.6 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

Ao Microscópio de Varredura Eletrônica pode ser acoplado o sistema de Espectroscopia de Dispersão de Energia, essa técnica possibilita a determinação da composição qualitativa e quantitativa das amostras a partir da emissão de raios X. Quando o feixe de elétrons do MEV se choca com os átomos da amostra ocorre a excitação de seus elétrons mais internos ( mais próximos do núcleo) a níveis eletrônicos mais externos (camadas mais afastadas no núcleo), essa promoção de níveis leva à formação de vacâncias. Para que ocorra o preenchimento dessa vacância e a estabilização eletrônica um elétron de camadas mais externas ao núcleo a preenche

e essa transição entre níveis de maior energia para menor energia leva a emissão de energia na forma de raios X como mostra a Figura 12.

Figura 12 - Esquema emissão de energia raio X



Fonte : NASCIMENTO (2017)

O raio X gerado possui valores característicos para cada elemento químico em cada transição eletrônica, quando ele atinge um detector é possível registrar esses dados e gerar um espectro. A partir desse espectro é possível obter a composição química semi-quantitativa da amostra.

A técnica permite determinar heterogeneidades da composição química em níveis microscópicos, a partir disso pode-se mapear e compreender as características elementares em escala macroscópica.

Um ponto muito positivo desse tipo de análise é o fator de se tratar de uma técnica não destrutiva, a mesma amostra pode vir a ser re-analisada ou passar por outras técnicas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão apresentados a metodologia de síntese dos biocarvões, observações sobre a Jacutingaíta e também o processo de caracterização dessas amostras.

O processo de síntese foi realizado em laboratórios do Departamento de Física e as sínteses foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras.

### 4.1 Preparo dos Biocarvões

As biomassas escolhidas para o trabalho foram a borra de café e a casca de café da espécie *Coffea Arabica*, sendo a casca de café proveniente da Fazenda Limeira no município de Nepomuceno-MG. No caso da biomassa borra de café, ela foi coletada na Cafeteria Escola “CafEsal”, no período coletado o café utilizado também era da *Coffea Arábica*, sendo o café especial da Marca Café Brunelli, segundo dados da própria marca o café é proveniente da Fazenda Três Porteiras no município de Ingaí-MG.

A casca de café ficou sobre secagem em estufa na temperatura de 45 °C durante 24h e a bora de café ficou na secagem também por 24h no entanto a temperatura adotada foi de 100°C.

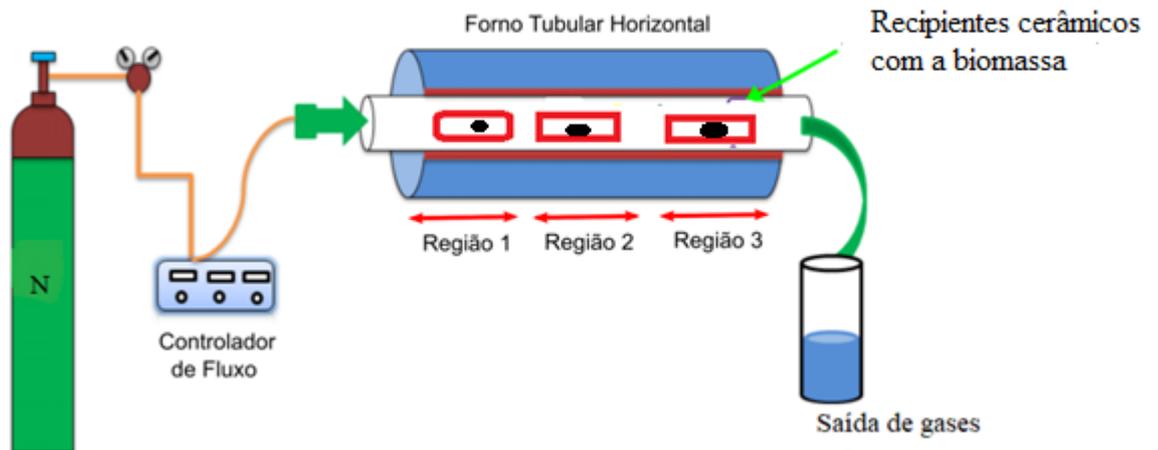
Depois desse primeiro preparo a casca de café passou por um processo de moagem utilizando um moinho de facas com peneira de 1mm. Já no caso da borra de café não houve mais nenhum processo antes do processo de pirólise.

### 4.2 Condições de pirólise

A pirólise das biomassas foi feita utilizando usando um forno tubular horizontal da marca EDG/SÉRIE FT-HI. Esse forno é dividido em três zonas de aquecimento, sendo possível a programação dos parâmetros de temperatura, tempo de aquecimento para cada zona e velocidade de aquecimento.

A Figura 13 ilustra o esquemático do sistema utilizado para a síntese. O sistema é composto por um cilindro contendo o gás carreador, o controlador de fluxo de gás, o forno tubular horizontal, e também um Kitasato preenchido com água para a solubilização de gases formados durante a reação.

Figura 13 - Esquema básico da montagem do sistema utilizado na pirólise



Fonte : Adaptado de ELIETE (2019)

Depois de passar pelo processo preparo tanto a casca de café quanto a borra foram coladas em recipientes cerâmicos. Elas foram distribuídas uniformemente em um tubo de quartzo com dimensões aproximadas de 1,20 m de comprimento e 5cm de diâmetro que fica dentro do forno tubular. Apesar de possível programar cada uma das três regiões do forno com parâmetros de síntese diferentes o presente trabalho optou por manter as três regiões com os mesmos parâmetros.

A pirólise ocorre sobre a temperatura de 700°C, com a taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera controlada inerte e fluxo de 400mL/min de gás carreador Nitrogênio(N), permanecendo em patamar de aquecimento por 2h e sendo resfriado naturalmente até temperatura ambiente.

### 4.3 Nota sobre a amostra da Jacutingaíta

A amostra de Jacutingaíta analisada não foi sintetizada no presente trabalho, mas sim, sintetizada no Departamento de GeoQuímica de Rochas, locado no Centro de Pesquisas Geológicas Checo( *Department of Rock Geochemistry, Czech Geological Survey*) em um trabalho de parceria entre grupo de pesquisas da UFLA NanoMat, coordenado pela professora Jenaina Ribeiro Soares e o professor Raphael Longuinhos. A amostra foi então sintetizada na República Checa e enviada para a Universidade Federal de Lavras. Os detalhes da síntese são relatados no trabalho “*Raman spectrum of layered jacutingaite (Pt<sub>2</sub>HgSe<sub>3</sub>) crystals—Experimental and theoretical study*”

#### **4.4 Processo de síntese do biocarvão proveniente da casca de café**

O processo de síntese se mostrou muito simples, bastando apenas programar o forno tubular e aguardar até que o processo findasse no tempo programado. Ao final da síntese foi possível ver experimentalmente as três fases da dissociação da biomassa se formando: o bio-óleo, o biocarvão e a formação de gases.

O bio-óleo formado foi descartado, e apesar de não ser do escopo do trabalho é importante citar que trabalhos como de Caldas (2009) mostram que este óleo tem potencial para ser utilizado como fertilizantes, adesivos e até mesmo na saborização de alimentos. Trabalhos futuros podem pensar em metodologias que visem analisar e reutilizar o bio-óleo formado.

Os gases formados foram arrastados pelo Nitrogênio e o sistema de síntese montado se mostrou efetivo para que os gases formados fossem solubilizados na água.

#### **4.5 Processo de síntese do biocarvão proveniente da borra de café**

Assim como na síntese do biocarvão a partir da casca de café o processo de síntese se mostrou muito simples e também foi possível ver experimentalmente as três fases da dissociação da biomassa se formando.

A diferença observada nessa síntese se deu por conta da maior quantidade de bio-óleo produzida durante o processo de pirólise. Vários estudos como os de (ATABANI et al., 2019) e (BLINOVÁ; BARTOSOVÁ; SIROTIK, 2017) e mostram que essa biomassa possui na sua composição entre 15-20% em massa de óleo em sua composição, isso é um dos fatores que explicam essa maior produção de bio-óleo do que a biomassa de casca produziu. Os estudos citados também mostram que esse óleo é composto por celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e tem potencial para ser usado em aplicações como a produção de pellets e como combustível de caldeiras.

## **5 CARACTERIZAÇÃO**

Para a avaliação morfológicas dos biocarvões e também da Jacutingaíta foi utilizado o Microscópio de Varredura FEG-MEV Tescan Clara de ultra-alta resolução com detector Bruker XFlash 6-60 para Espectroscopia por energia dispersiva de raios X.

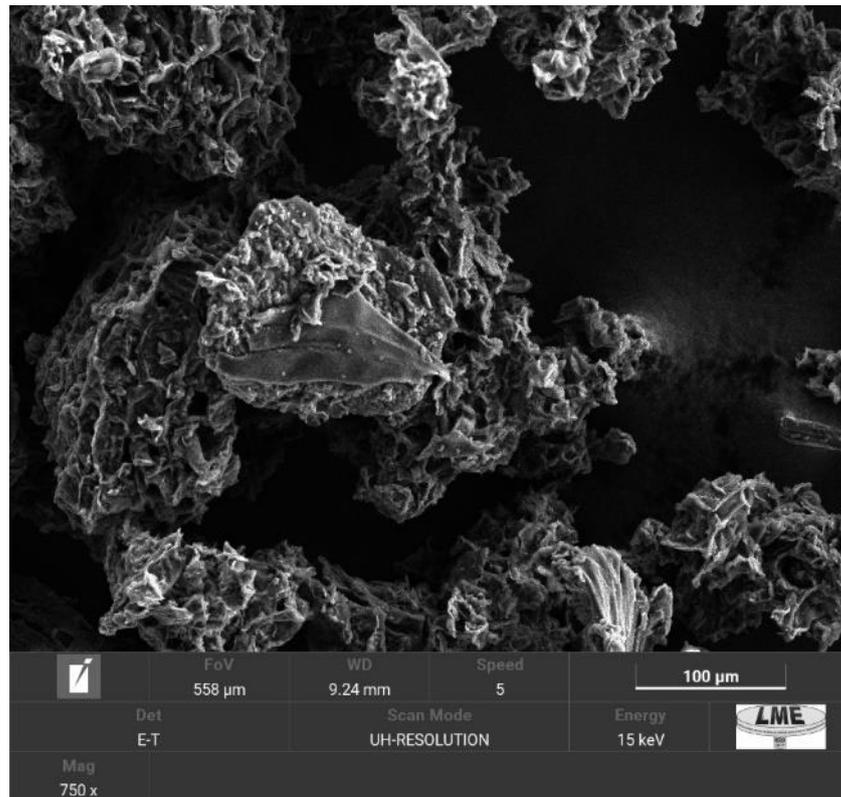
Por se tratarem de materiais muito condutivos não foi necessário nenhum preparo de amostra. Pequenas quantidades dos materiais foram colocados em suportes de alumínio cobertos com fita de carbono dupla face e deixados por algumas horas no dessecador apenas para garantir melhores imagens.

### **5.1 Caracterização dos biocarvões carbonáceos**

#### **5.1.1 Análise por MEV do Biocarvão produzido a partir da casca de café :**

As micrografias da Figura 14 mostram a morfologia da superfície do material na escala de 100µm. É possível observar a presença de várias estruturas porosas características de biocarvões, o aparecimento dos poros se deu em virtude da pirólise. Os vários poros surgem em virtude da permanência de estruturas do material original como os vasos e paredes celulares da biomassa. Essa permanência se dá em virtude de suas composições, principalmente a lignina enquanto que as partes mais degradadas se dão em virtude da degradação térmica da celulose e hemicelulose (LEE et al., 2013). Isso é explicado pelas faixas de decomposição de cada substância, a lignina é o componente mais estável e só se degrada em temperaturas acima de 500°C, já a celulose e hemicelulose são muito degradadas em temperaturas acima de 400°C (KAMMAN et al., 2017). Outros fatores que explicam a criação de poros é a intensa eliminação de voláteis e gases que normalmente estão adsorvidos no material, este comportamento foi também observado no trabalho de (WANG.; CAO; WANG, J., 2010).

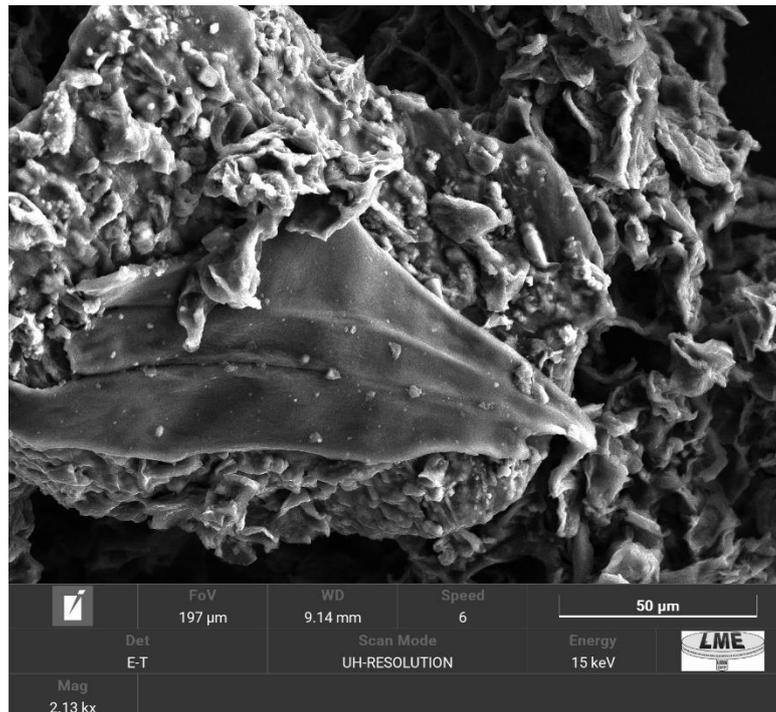
Figura 14 - Micrografia na escala de 100  $\mu\text{m}$  biocarvão feito a partir da casca de café



Fonte : Do autor (2022)

Analisando o material na escala de 50  $\mu\text{m}$  como mostrado na Figura 15 é possível observar a formação de grandes folhas no material, esse tipo de comportamento é o esperado para biocarvões feitos em pirólise acima de 600°C como mostram os trabalhos de Lehmann (2009). Em temperaturas acima de 600°C possibilita derretimento, fusão e quebras de ligação que modificam muito a estrutura do biocarvão. A formação de folhas se dá por um aumento de carbono na amostra, o que ocorre então é a formação de mais estruturas aromáticas, o material deixa de possuir a predominância de carbono amorfo e passa a possuir estruturas mais organizadas de carbono.

Figura 15 - Micrografia na escala de 50µm biocarvão feito a partir da casca de café



Fonte: Do autor (2022)

A Figura 16 mostra a micrografia do biocarvão na escala de 20µm e evidencia ainda mais a questão da fusão de partículas e poros em estruturas lisas que se assemelham a folhas. Temos então mais uma corroboração de que a pirólise em temperaturas acima de 600°C faz com que ocorra o aparecimento de folhas gráficas muito semelhantes ao grafeno, elas vão crescendo lateralmente e eventualmente vão se coalescendo em estruturas maiores e com menos defeitos e poros.

Figura 16 - Micrografia na escala de 20 µm biocarvão feito a partir da casca de café



Fonte: Do autor (2022)

A alternância entre regiões com mais poros (e defeitos) e regiões mais lisas e com menos poros é algo muito importante e necessário para a recriação de Terras Pretas de Índio, pois se têm regiões onde grãos mais porosos levam a adsorção e liberação de nutrientes e regiões mais grafíticas que são sumidouros muito estáveis de carbono e que levam à grande estabilidade desse tipo de solo (RIBEIRO-SOARES et al ., 2013).

### 5.1.2 Análise por EDS Biocarvão produzido a partir casca de café

A tabela 1 mostra os elementos encontrados e a porcentagem dos átomos encontrados

Tabela 1 - Dados de porcentagem dos átomos presentes na amostra feitos por EDS para o biocarvão

<b>Elementos</b>	<b>Porcentagem dos átomos [%]</b>
Oxigênio	75,3289
Potássio	13,1381
Calcio	4,038512
Magnésio	5,320702
Fósforo	2,173784

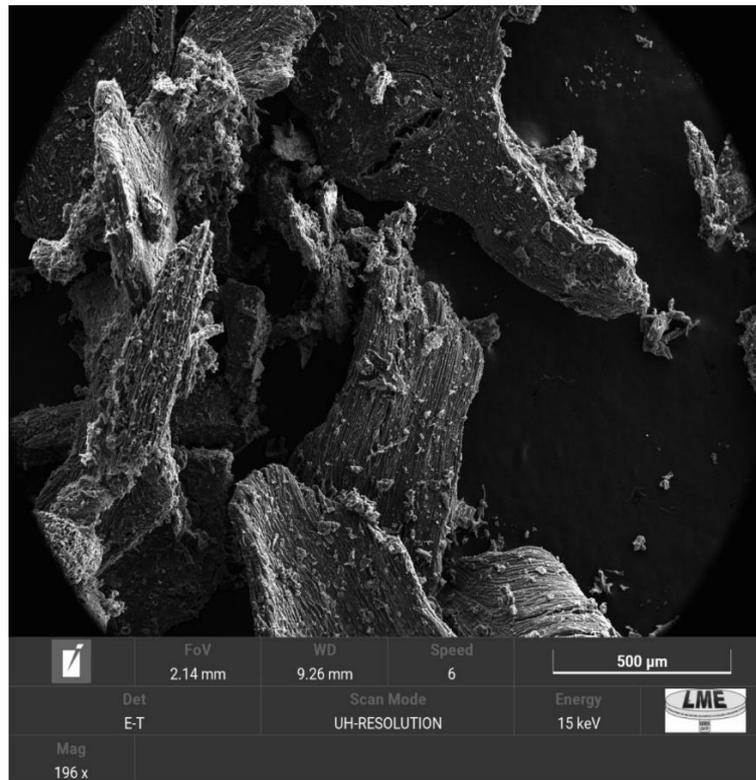
Fonte: Do Autor (2022)

Os elementos encontrados são tipicamente reportados em vários trabalhos como os de Yang (2007), o transporte desses elementos para o biocarvão se dá no momento da pirólise onde ocorre a perda de Carbono, Oxigênio e Hidrogênio. Os valores encontrados estão condizentes com trabalhos feitos em condições de síntese e biomassa parecidas, como exemplo temos o trabalho de Romão (2020).

### 5.1.3 Análise por MEV do Biocarvão produzido a partir da borra de café :

A Figura 17 mostra as micrografias do biocarvão. Ao contrário da casca de café pode-se observar um menor grau de estruturas porosas, o material apresenta uma distribuição que demonstra um caráter mais liso

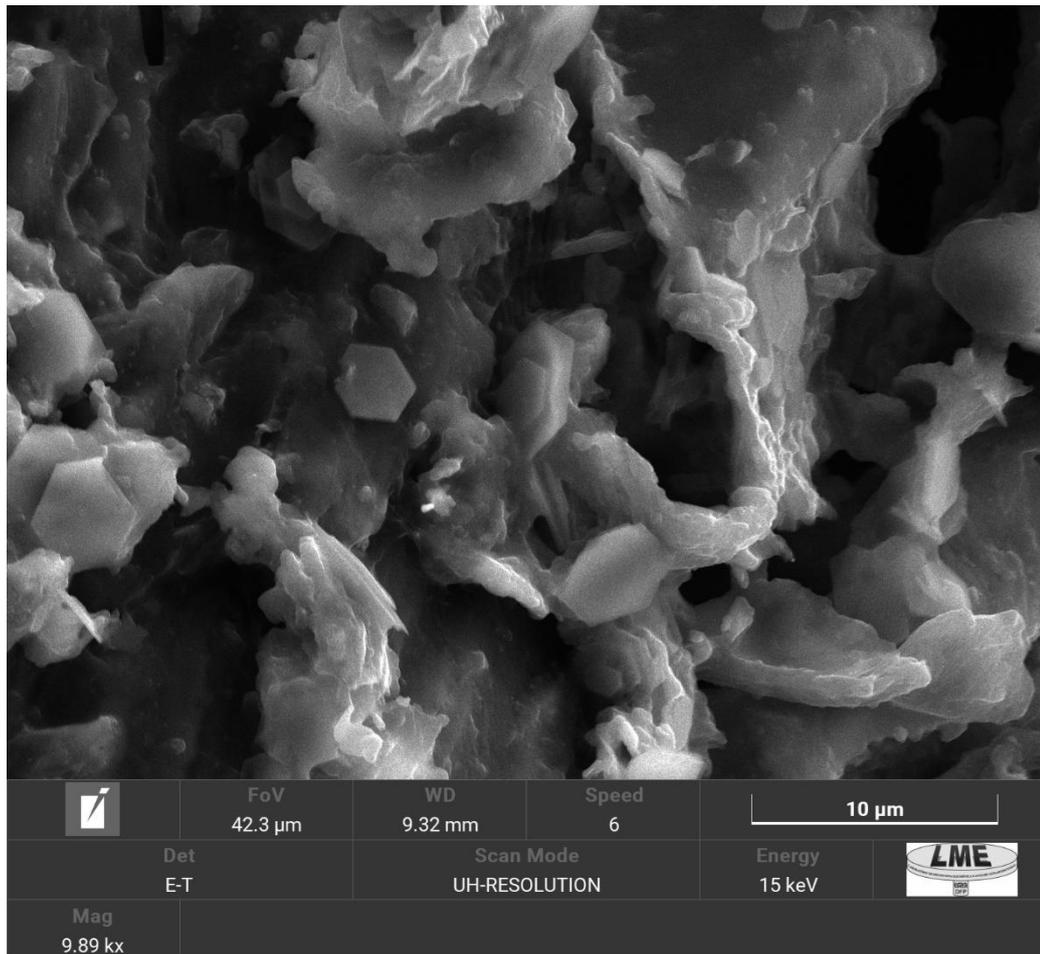
*Figura 17* - Micrografia na escala de 500  $\mu\text{m}$  do biocarvão feito a partir da borra de café



Fonte : Do autor (2022)

A micrografia do material em escala de 10 $\mu\text{m}$  como mostra a Figura 18 reforça a observação de que o material apresenta uma estrutura com estruturas menos porosas e mais lisas. É possível observar o surgimento de folhas gráficas ordenadas crescendo umas sobre as outras. Outro aspecto interessante observado são partes do material que apresentam estruturas hexagonais.

Figura 18 - Micrografia na escala de 10 µm biocarvão feito a partir da borra de café



Fonte: Do Autor (2022)

O biocarvão sintetizado a partir da borra de café mostrou possuir esse comportamento de forma superior ao biocarvão feito a partir da casca de café. Isso pode se explicar pelo fato de que a borra de café é um resíduo de biomassa que já passou por um processos de aquecimento durante a torra do café e durante o preparo da bebida, esses processos de aquecimento podem ser os responsáveis pela diferença estrutural dos biocarvões.

A estrutura superficial mostra então que esse tipo de biocarvão garante um melhor sumidouro de carbono, temos então o carbono mais inerte e com menos poros. Isso é um indicativo de que esse biocarvão é menos apropriado para o aumento de fertilidade do solo, pois a priori não possui tanta habilidade de liberar nutrientes pela menor quantidade de poros .

Segundo trabalho de Ribeiro-Soares (2013) a presença de estruturas gráficas mais organizadas pode vir a conferir uma maior recalcitrância ao material, aumentado então a sua permanência no solo. Essa é uma característica muito desejada para a recriação dos solos do tipo Terra Preta de Índio, solos estes que consigam reter seus nutrientes mesmo passando por processos de lixiviação típicos de regiões como a Amazônia.

#### 5.1.4 Análise por EDS Biocarvão produzido a partir da borra de café

Os elementos encontrados na análise por EDS foram muito parecidos com os do encontrado para o biocarvão produzido a partir da casca de café, como mostra a Tabela 2 apresentando os elementos típicos reportados em trabalhos feitos na área. Mesmo as porcentagens dos elementos Oxigênio e Potássio se mostraram muito similares, isso demonstra que mesmo se tratando de biocarvões feitos com partes diferentes do resíduo do café eles são similares no que a tange a presença de elementos e minerais.

Tabela 2 - Dados de porcentagem dos átomos presentes na amostra feitos por EDS para o biocarvão sintetizado a partir de borra de café

Elementos	Porcentagem dos átomos [%]
Oxigênio	76,66698
Potássio	18,98234
Cálcio	2,853723
Ferro	0,348273
Alumínio	0,697493
Fósforo	0,451185

Fonte: Do Autor (2022)

As diferenças encontradas são a presença de Ferro e Alumínio e a ausência de Magnésio. A presença Ferro e Alumínio pode estar relacionada ao processamento da borra de café, por ser um resíduo que fica em contato com partes do maquinário de cafeteria, pode ter havido a agregação de elementos traços na biomassa e eles permaneceram agregados no biocarvão mesmo após a pirólise. Essa agregação pode também ser a responsável pela diminuição da porcentagem de Fósforo no material quando comparado com o biocarvão proveniente da casca de café, tendo então o Alumínio e o Ferro tendo ocupado mais sítios de ligação e diminuído assim a presença de fósforo no material.

Com relação ao Magnésio, esse elemento apresentou o comportamento mais anômalo, estando presente em mais 5% no biocarvão da casca de café e não tendo sido detectado no biocarvão proveniente da borra de café, segundo trabalho como o de Bourk esse elemento tende a se ligar ionicamente e covalentemente com as moléculas da biomassa e por isso só se vaporiza em altas temperaturas (acima de 800°C). Uma possível explicação para a não presença desse elemento no biocarvão da borra de café pode ser a menor presença de poros e sítios onde

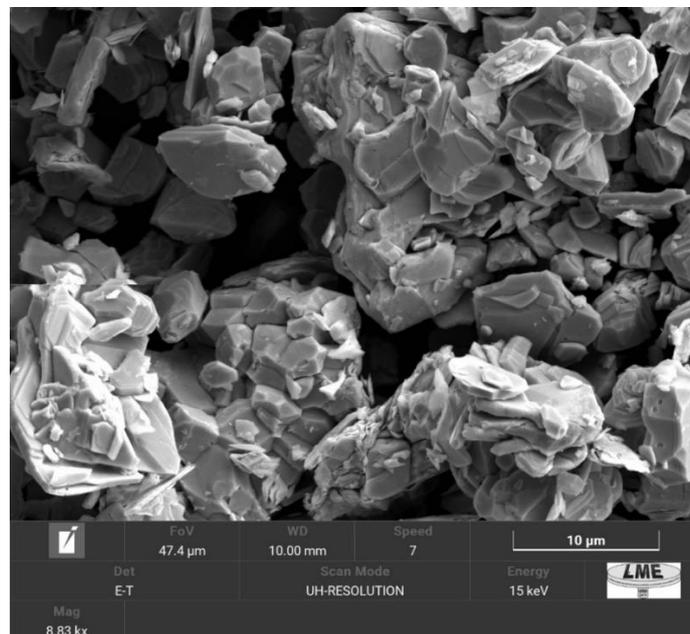
ocorrem as ligações que agregam o elemento ao biocarvão. No caso do biocarvão da casca de café foi reportado uma estrutura um pouco mais porosa e esse fato leva a maior agregação de minerais. Outro fator a ser considerado é o pré processamento da biomassa, a borra de café é um resíduo de biomassa que passou por processos de aquecimento durante a torra e o preparo do café e isso pode ter levado a remoção de alguns constituintes que estão presentes na polpa e na casca do café

## 5.2 Caracterização por MEV amostra de Jacutingaíta

Primeiramente é importante salientar que não existem muitos trabalhos experimentais a cerca da estrutura da Jacutingaíta e o presente trabalho visa colaborar com esses primeiros trabalhos a cerca desse material.

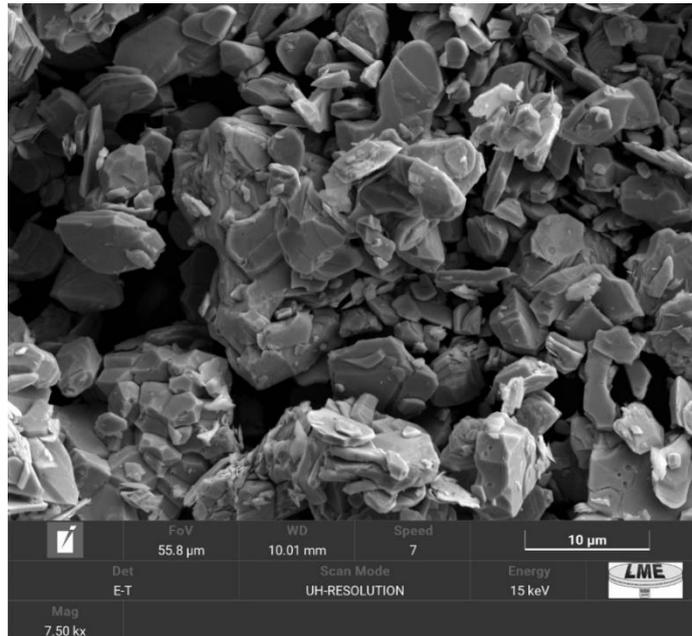
As micrografias mostradas na Figuras 19 e Figura 20 mostram claramente a presença de folhas muito homogêneas no material, comportamento esse esperado para o material 2D. As folhas se mostram bem agregadas entre si e sem apresentar muitos defeitos estruturais de superfície.

Figura 19 - Micrografia na escala de 10 µm da Jacutingaíta



Fonte: Do Autor (2022)

Figura 20 - Micrografia na escala de 10 µm da Jacutingaíta



Fonte: Do Autor (2022)

O estudo por Microscopia Eletrônica de Varredura é importante para esse material pois se trata de um material relativamente novo, sua primeira síntese em laboratório data de 2012 e as futuras aplicações desse possível isolante topológico passam por estudos experimentais do material. Um estudo recente ( KANDRAI et al., 2020) demonstrou que o material consegue ser isolado em monocamadas, mas ressaltou que medições de transporte de carga podem ser realizadas se o material for mais bem estudado em questões como sua agregação com outros materiais 2D e também com questões referentes a defeitos de sua estrutura.

### 5.3 Caracterização por EDS amostra de Jacutingaíta

A análise por EDS mostrou que a síntese realizada conseguiu um grau de pureza muito interessante, sendo o material constituído quase que somente por Platina, Selênio e Mercúrio. As porcentagens encontradas são mostradas na Tabela 3, os valores também justificam a proporção atômica da fórmula molecular  $Pt_2HgSe_3$ . Também existe a presença de Oxigênio mas em quantidade diminuta, principalmente se comparado com os materiais carbonáceos, o valor de 14% encontrado deve-se principalmente a agregação dessas moléculas na superfície que foi analisada. A não presença de poros ou defeitos superficiais explica o baixo valor encontrado.

O único elemento estranho encontrado foi o Níquel, mas sua detecção foi de apenas 0,23%, a presença desse material pode ser fruto de alguma pequena contaminação do material no pós-síntese ou no armazenamento.

Tabela 3 - Dados de porcentagem dos átomos presentes na amostra feitos por EDS  
*para o material Jacutingaíta*

<b>Elementos</b>	<b>Porcentagem dos átomos [%]</b>
Platina	26,29666
Selênio	46,3258
Mercúrio	12,93097
Oxigênio	14,21472
Níquel	0,231846

Fonte : Do autor (2022)

## 6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

O presente trabalho buscou o estudo de novos materiais de tipos bem diferentes, os biocarvões representando os materiais carbonáceos e a Jacutingaíta como um material do grupo platina. Os biocarvões feitos a partir de rejeitos de café foram sintetizados com o intuito de inovação tecnológica e também com um viés ambiental, mostrando uma possível forma de reaproveitamento de biomassa. A utilização dos biocarvões para a recriação de novas Terras Pretas de Índio podem contribuir para a introdução de novas tecnologias de melhora da fertilidade dos solos, e ao mesmo tempo diminuir a emissão de gases de efeito estufa pois pode agir como um sequestrador de carbono.

Os biocarvões sintetizados mostraram que a metodologia de síntese adotada é eficaz e tem resultados bem compatíveis com outros trabalhos publicados. O estudo da morfologia superficial feito por MEV mostrou que tanto o biocarvão produzido pela casca de café quanto borra de café mostraram resultados promissores para a utilização deles no solo para obtenção de Terra Preta de Índio. O biocarvão produzido a partir da casca de café mostrou possuir mais poros e algumas regiões onde o carbono demonstra comportamento mais organizado e de estrutura mais lisa, a alternância dessas regiões mostra que esse biocarvão tem seu uso potencial mais focado na questão da absorção ou liberação de nutrientes. Já o biocarvão da borra de café apresentou uma morfologia estrutural onde o carbono adota uma conformação muito organizada, semelhantes as mostradas por folhas de grafeno, esse tipo de organização se assemelha muito as encontradas em *Black Carbon* que remontam a forma de organização dos solos Terra Preta de Índio, esse padrão morfológico atesta um possível uso mais focado na questão do biocarvão atuar como um sumidouro de carbono. Os estudos por EDS mostraram que os elementos presentes em ambos biocarvões são muito parecidos, mostrando assim um padrão de nutrientes e elementos presentes em biocarvões produzidos por diferentes rejeitos do café. Estudos posteriores podem se focar em controlar ainda mais a produção de superfícies mais cristalinas ou que apresentem mais poros, como a metodologia de síntese se mostrou eficaz, a variação dos parâmetros adotados podem vir a produzir produtos ainda melhores. Outra questão a ser explorada são estudos empíricos que visem demonstrar de forma prática a atuação dos biocarvões como condicionante químico tanto em escala laboratorial como também em maiores áreas de solos.

Nos estudos realizados com a Jacutingaíta buscou-se a realização de estudos experimentais iniciais para esse material, os resultados de EDS e de MEV são pioneiros para o material, os resultados corroboram estudos teóricos que demonstram a estrutura lamelar desse material e também mostram que a amostra analisada possui um grau muito bom de pureza. Com

a atestação experimental desses fatos, estudos posteriores que busquem caracterizar o material por outras técnicas são passos interessantes a serem feitos. Outro ponto a ser explorado em estudos posteriores é a exfoliação do material para averiguação da formação de lamelas bidimensionais.

## REFERÊNCIAS

- ALCALA, A., BRIDGWATER A. V. “Upgrading fast pyrolysis liquids: Blends of biodiesel and pyrolysis oil”, **Fuel**, v. 109, p. 417-426, 2013.
- ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-deaçúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**, Tese de Doutorado, Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ. 2008.
- ALVES; FLAMARION.D. O agronegócio do café e a territorialização no Sul de Minas Gerais. In: **ALVES, Flamarion Dutra et al (Orgs.). A Dimensão política no espaço: conflitos e desigualdades territoriais na sociedade contemporânea**. Alfenas: Editora UNIFAL-MG, 306-323, 2019
- AMONETTE, J. E.; JOSEPH, S. Characteristics of biochar: microchemical properties. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. London: Earthscan, p. 34-51, 2009
- ATABANI, A. E. et al. Valorization of spent coffee grounds into biofuels and value-added products: Pathway towards integrated bio-refinery. **Fuel**, v. 254, n.115, p. 615-640, 2019.
- BLINOVÁ, L., BARTOSOVÁ, A., SIROTIK, M. Biodiesel production from spent coffee grounds. **Research Papers. Slovak University of Technology in Bratislava**. v.25, n. 40, p. 91-101, 2017.
- BOURKE, J. et al. Do all carbonized charcoals have the same structure: a model of the chemical structure of carbonized charcoal. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 46, p. 5954-5970, 2007
- BROWN, R. Biochar production technology. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. London: Earthscan, p. 127-146, 2009
- CABRAL, A.R et al. “Platinum enrichment at low temperatures and related microstructures, with examples of hongshiite (PtCu) and empirical “Pt<sub>2</sub>HgSe<sub>3</sub>” from Itabira, Minas Gerais, Brazil. **Terra Nova**, v.20, p. 32–37, 2008.
- CABRAL, H. F; GALLBIATI, R.,; LEHMANN, B “Platinum enrichment at low temperatures and related microstructures, with examples of hongshiite (PtCu) and empirical “Pt<sub>2</sub>HgSe<sub>3</sub>” from Itabira, Minas Gerais, Brazil.”. **Terra Nova**, v. 20, p. 32–37, 2008.
- CALDAS, F. **Análise da utilização de usinas de pirólise para geração de energia elétrica com resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

- CHEN, T. et al. Two-fold anisotropy governs morphological evolution and stress generation insodiated black phosphorus for sodium ion batteries. **Nano letters**, ACS Publications, v. 17, n. 4, p. 2299–2306, 2017
- CONSONI, D. R. Morfologia e estrutura dos nódulos de grafite gerados pela dissociação de sic na sinterização de ligas ferrosas - Tese de Doutorado - UFSC. Florianópolis, 2014
- CONZ, R. F. Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura. 2015. 132 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2015.
- DELUCA, T. H.; MACKENZIE, M. D.; GUNDALE, M. J. Biochar effects on soil nutrient transformations. **In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). Biochar for environmental management: science and technology**. London: Earthscan, p. 251-270 , 2009.
- DUARTE, L. C. et al. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistemade energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.
- EDINGTON, J. W. Practical electron microscopy in materials science, 3rd ed. N.V.Philips, 1996
- ELIETE, C. B . Síntese por Deposição Química de Fase Vapor e Caracterização Estrutural do Dissulfeto de Molibdênio. Tese (Mestrado)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019
- FONSECA, C. et al. CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DO GRAFENO E DO ÓXIDO DE GRAFENO E AS PRINCIPAIS ROTAS PARA SÍNTESE. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 38, p.1118–1130, 2017
- GANATRA, R.; ZHANG, Q. Few-layer MoS<sub>2</sub>: a promising layered semiconductor. ACS Nano, ACS Publications, v. 8, n. 5, p. 4074–4099, 2014
- GEIN, A. K; GRIGORIEVA, I. V , “Van der Waals heterostructures.,” **Nature**, v.499, n. 7459, p. 419–25, 2013.
- GLASER, B., *et al.* Biochar is carbon negative. *Nature Geoscience*, v. 543, n. 6543, 2009.
- HAYES, M. H. B. **Biochar and biofuels for a brighter future**. Nature, v. 443, n. 7108, p. 144-144, 2006.
- INAGAKI, Michio (Ed.). **New carbons-control of structure and functions**. Elsevier, 2000.
- JEFFERY, S. et al. Biochar application does not improve the soil hydrological function of a sandy soil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 251/252, p. 47-54, 2015.
- JORIO, A. et al. Microscopy and spectroscopy analysis of carbon nanostructures in highly fertile Amazonian anthrosoils. **Soil and Tillage Research**, v. 122, 2012.
- KAMMAN, C al.. Biochar as a tool to reduce the agricultural greenhouse gas burden – knowns, unknowns 43 and Future Research Needs. Review Article. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. v. 25, p. 114-119 , 2017

KANDRAI, K. et al . Signature of large-gap quantum spin Hall state in the layered mineral jacutingaite . **Nano letters**, v. 20, n. 7, p. 5207-5213, 2020.

KLAUS, V 25 Years of Quantum Hall Effect (QHE) A Personal View on the Discovery, Physics and Applications of this Quantum Effect , 2004. » (PDF) (em inglês). Max-Planck-Institut. Consultado em 9 de Agosto de 2022.

LEE, Y et al. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. *Bioresource Technology*, Oxford, v. 148, p. 196–201, 2013

LEHMANN, J. **A handful of carbon**. *Nature*, v. 447, n. 7141, p. 143-144. 2007.

LEHMANN, J; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management- Science and Technology**, Earthscan, London, 2009

LONGUINHOS, R. L. M. et al. Raman spectrum of layered jacutingaite (Pt<sub>2</sub>HgSe<sub>3</sub>) crystals—Experimental and theoretical study. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 51 , p. 357-365, 2020.

LONGUINHOS, R. L. M.; SOARES, J. R. Mechanical properties of layered tilkerodeite (Pd<sub>2</sub>HgSe<sub>3</sub>) and jacutingaite (Pt<sub>2</sub>HgSe<sub>3</sub>) crystals: insights on the interlayer, intralayer interactions, and phonons. **Journal of Applied Physics**, v. 130, n. 1, 2021.

LORA, E.E.S, et al. In : **Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis** , Capítulo 6 , p. 411-498, 2012. Disponível em <https://www.researchgate.net/publication/284163742>. Acesso em 3 Agosto de 2022

MAIA, C. M. B. de F. **Biochar: uma nova ferramenta no manejo de solos**. 11º Seminário de Atualização Florestal e XI Semana de Estudos Florestais. Colombo, PR – Brasil. 2010. Anais de congresso.

MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. UFSC, Santa Catarina, 2004.

Mangrich, A. S.; Maia, C. M. B. F.; Novotny, E. H. **Revista Ciência Hoje**, 47- 48. 2011

MANNHEIMER, W. A. Microscopia dos Materiais - Uma introdução. Rio de Janeiro: **E-papers Serviços Editoriais**, 2002

MARRAZZOV, M. et al. Prediction of a Large-Gap and Switchable Kane-Mele Quantum Spin Hall Insulator. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 120, 2018.

MOUNET, N. et al . Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds. **Nature Nanotech**, v. 13, p.246-252, 2018.

NASCIMENTO, D, et all. Utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. **Revista Brasileira de Ensino de Física [online]**, v. 39, n. 4, 2017 , e4308. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2017-0089>>. Epub 29 Maio 2017. ISSN 1806-9126. <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2017-0089>. [Acessado 27 Julho 2022]

NEVES, E. G. et al. The timing of terra preta formation in the central amazon: archaeological In: *Amazonian dark earths: Explorations in space and time*. [S.l.]: Springer, p. 125–134, 2004.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science, American Association for the Advancement of Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

NOVOTNY, E. H. et al. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society [online]**, v. 20, n. 6, pp. 1003-1010, 2009.

Rezende, E. I. P. et al. Biocarvão (Biochar) e Sequestro de Carbono. **Rev. Virtual Quim**, v.3, n. 5, p. 426-433, 2011

RIBEIRO-SOARES, J. et al. The use of raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in amazonian anthrosoils. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 44, n. 2, p. 283–289, 2013.

ROMÃO, José Franca. Produção e Caracterização de biocarvões contendo óxido de grafeno para incorporação de boro. Tese (Mestrado)- Universidade Federal de Lavras, 2020

SILVA, L.P. et al. BioNanotecnologia/Nanobiotecnologia: a quarta revolução industrial. In: **SIMPÓSIO SOBRE INOVAÇÃO E CRIATIVIDADE CIENTÍFICA NA EMBRAPA**, 1., Brasília, DF.2008

SOARES, L.S. et al. Utilização de Resíduos de Borra de Café e Serragem na Moldagem de Briquetes e Avaliação de Propriedades. *Matéria (Rio de Janeiro) [online]*. v. 20, n. 2, p. 550-560, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1517-707620150002.0055>>. Epub Apr-Jun 2015. ISSN 1517-7076. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620150002.0055>. [Acessado 3 Agosto 2022]

USP, “Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia,” Princípio de Funcionamento, 2019. [Online]. Available: <http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>. [Acessado em 20 de Agosto de 2019]

VENTURIM, J. B. **Gestão de resíduos orgânicos produzidos no meio rural: o caso do beneficiamento do café**. Tese (Doutorado em Engenharia da Produção), Programa de pós-graduação em Engenharia de Produção. UFSC, Florianópolis, 2002.

VYMAZALOVÁ, A. et al. Prediction of a Large-Gap and Switchable Kane-Mele Quantum Spin Hall Insulator. Autores. **Physical Review Letters**, v. 50, n.50, p. 431, 2012.

VYMAZALOVÁ, A. et al. Jacutingaite, Pt<sub>2</sub>HgSe<sub>3</sub>, a new platinum group mineral from the Cauê iron-ore deposit, Itabira District, Minas Gerais, Brazil. **Canadian Mineralogist**, v. 50, p. 431-440, 2012

WANG, Z. F.; CAO, J.; WANG, J. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 8, p. 942–950, 2010.

WOODS, W.; FALCÃO, N.; TEIXEIRA, W. **Biochar trials aim to enrich soil for smallholders**. *Nature* 443, 144 , 2006

YANG , H.et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignine pyrolysis, *Fuel*, v. 86, pp. 1781-1788 , 2007

YANKOWITZ, M. et al. van der waals heterostructures combining graphene and hexagonalboron nitride. **Nature Reviews Physics**, Nature Publishing Group, p. 1, 2019

YEH, N.C. et al. Nanoscale strain engineering of graphene and graphene-based devices. **ActaMechanica Sinica**, Springer, v. 32, n. 3, p. 497–509, 2016.

ZARBIN; JORIO, A; OLIVEIRA,M .Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. **Química Nova [online]**., v. 36, n. 10, pp. 1533-1539, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>>. Epub 27 Nov 2013. ISSN 1678-7064. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>. [Acessado 23 Julho 2022]

ZAROR, C. A. et al. Secondary char formation in the catalytic pyrolysis of biomass. **Fuel**, v. 64, n. 7, p. 990-994, 1985.

ZENG, K. et al. The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. **Bioresource Technology**, Essex, v. 182, p. 114-119, 2015

