

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS BASEADOS EM ESTRUTURAS DE CARBONO COM METAIS PARA APLICAÇÃO EM CAPACITORES

Mariana Marques Morelli<sup>1</sup>, Glauco M. M. M. Lustosa<sup>1</sup>, , Talita Mazon<sup>1</sup>  
glauco.lustosa@cti.gov.br, marimarianamarquesmorelli@gmail.com,  
talita.mazon@cti.gov.br

<sup>1</sup>Divisão de Nano, Microssistemas e Materiais – DINAM CTI/M  
CTI Renato Archer – Campinas/SP

**Abstract.** *In this research, biochar was produced through the pyrolysis of sugarcane with urea and niobium. Scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and X-ray diffraction analyses were performed, confirming the presence of pores and niobium oxide nanostructures on the surface of the carbon, with an orthorhombic phase. A paste was prepared with PVDF, NMP, and carbon black for deposition on a porous nickel electrode in two forms: Coin Cell and Pouch Cell. Cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, and impedance (in 3M KOH and 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) were performed, observing better results in capacitance and energy density as the amount of niobium and urea precursor reagents increased.*

**Resumo** *Nesta pesquisa produziu-se biocarvão através da pirólise da cana de açúcar com ureia e nióbio. Realizou-se análises de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, difração de raios-X, constatando a presença de poros e nanoestruturas de óxido de nióbio na superfície do carbono, com fase ortorrômbica. Preparou-se uma pasta com PVDF, NMP e negro de fumo para deposição em eletrodo de níquel poroso em duas formas: Coin Cell e Pouch Cell. Efetuou-se voltametria cíclica, carga-descarga galvanostática e impedância (em 3M KOH e 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), observando melhores resultados de capacitância e densidade de energia conforme maior quantidade de reagentes precursores de nióbio e uréia.*

### 1. Introdução

Desde a Revolução Industrial, a competitividade econômica dos países e a qualidade de vida de seus cidadãos são bastante influenciadas pela eficiência energética (Tolmasquin *et.al.*, 2007) A energia é um dos fatores cruciais para o desenvolvimento, que é uma das aspirações fundamentais da população dos países da América Latina, Ásia e África (Goldemerg, 1998). No caso do Brasil, ao longo do século XX experimentou-se um intenso desenvolvimento econômico, refletido numa crescente demanda de energia primária. Entre as variáveis que determinaram tal crescimento alinham-se um significativo processo de industrialização, com a instalação de plantas energia-intensivas, e um notável crescimento populacional, acompanhada de rápido aumento da taxa de urbanização (Tolmasquin *et.al.*, 2007).

A eletricidade é com certeza, a forma de energia mais versátil que o ser humano conhece, estando intrinsecamente relacionada à tecnologia. Entretanto, um de seus maiores

desafios desde a sua descoberta refere-se ao seu armazenamento de maneira eficaz e compacta (Carvalho, 2021). O desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o armazenamento de energia mostra-se fundamental para alcançar as metas de segurança energética e de redução da emissão de carbono, através da otimização da distribuição da energia produzida pelas fontes intermitentes e da eficiência dos sistemas de fornecimento e transmissão (Das *et.al.*, 2018). Neste contexto temos o desenvolvimento de alguns dispositivos, tais quais, o capacitor.

No ano de 1745, o físico alemão Ewald Georg von Kleist desvendou que era possível armazenar carga elétrica através da ligação entre um gerador de alta tensão eletrostática a uma jarra de vidro contendo água (a qual ele próprio segurava com a mão). Nesse experimento, tanto a água quanto a mão do cientista agiam como condutores, enquanto a jarra de vidro funcionava como um meio dielétrico. Von Kleist descobriu que, depois de remover o gerador e tocar o fio que o conectava ao jarro, ele recebia choques fortes. No ano seguinte, o físico holandês Pieter van Musschenbroek executou um experimento semelhante ao de Von Kleist e nomeando o aparato de: Garrafa de Leyden. Posteriormente, o físico Daniel Gralath foi o primeiro a associar diversas Garrafas de Leyden em paralelo, com o intuito de aumentar a capacidade de armazenamento de carga. Benjamin Franklin, por sua vez, percebeu que as cargas elétricas armazenadas num Jarro de Leyden eram armazenadas na superfície do jarro, e não na água, como outros físicos haviam proposto (AMLEF, 2024). Estes representam os primórdios da fabricação de capacitores.

Capacitor é um componente constituído por dois condutores separados por um isolante: os condutores são chamados armaduras (ou placas) e o isolante é o dielétrico do capacitor. Este, pode ser um material isolante qualquer como o vidro, a parafina, o papel e até mesmo o próprio ar. Um capacitor apresenta uma característica elétrica dominante que é simples, elementar. Ele apresenta uma proporcionalidade entre corrente (entre seus terminais) e a variação da diferença de potencial elétrico nos terminais. Assim, pode-se afirmar que em capacitor possui uma característica elétrica dominante com a natureza de uma capacitância, consistindo, fundamentalmente em um armazenador de energia sob a forma de um campo eletrostático (Melo, 2025).

Visando preencher as lacunas entre os capacitores convencionais e as baterias, vários tipos de capacitores, denominados eletroquímicos, ou supercapacitores, têm sido tema de intensas pesquisas recentemente (Da Silva, 2019). Tais dispositivos são semelhantes às baterias em design e fabricação, isto é, constituem-se de dois eletrodos, separador e eletrólito, entretanto são projetados para alta potência e longa vida útil (mais de 100 vezes a vida útil da bateria), mas às custas da densidade de energia (Arico *et. al.*, 2005).

Existem vários tipos de capacitores: Capacitores de Dupla Camada elétrica (com armazenamento eletrostático), Pseudocapacitores (com armazenamento eletroquímico) e Supercapacitores Híbridos (com armazenamento eletrostático e eletroquímico) (Carvalho, 2021).

O tipo de supercapacitor escolhido para a realização deste estudo foi o EDLC (Eletric Double-Layer Capacitor ou Capacitor elétrico de duas camadas). Segundo Santos (2020), neste tipo de capacitor, o armazenamento de energia ocorre via separação de carga por fenômenos puramente eletrostáticos na interface eletrodo/eletrolito.

O Carbono é o elemento químico mais utilizados nos eletrodos deste tipo de capacitores. Com efeito, como o carbono exibe uma grande versatilidade no que se refere à sua capacidade de formar ligações (hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ ), dele decorre uma enorme

variedade de materiais como grafenos, nanotubos de carbono (NTC), fulerenos, diamantes e carvão ativado (Malard *et.al.*, 2009).

Ultimamente, materiais orgânicos provenientes de diversos produtos agrícolas secundários têm sido utilizados como precursores de biocarvão, como casca de noz (Hamdouni *et. al.*, 2022), resíduos de grãos de café (Zhang *et. al.*, 2020), casca de arroz (Vieira *et. al.*, 2020), sabugo de milho (Lateef *et al.*, 2019), caroço de azeitonas (Karaka s *et. al.*, 2016) e serragem (Madzaki *et. al.*, 2016).

No presente estudo, a biomassa escolhida foi a de cana-de-açúcar. Torquato, Jesus e Ramos (2016) mostraram que há um grande potencial de produção de energia a partir da biomassa da cana-de-açúcar no Brasil, designadamente no estado de São Paulo, e como Simões e Mazon (2020) afirmam, o processo utilizando bagaço de cana, o qual pode ser obtido através de resíduos de outras indústrias químicas, colabora para o desenvolvimento de tecnologias verdes. Materiais compósitos à base de biomassa de cana com óxidos crescidos em sua superfície mostram-se promissores para aplicações em capacitores EDLC e podem ser uma excelente solução para utilização em novos dispositivos de armazenamento (Bragadiolli, 2021).

Os EDLCs não possuem um material dielétrico sólido convencional e sim um eletrólito (Staaf, Enokson, 2016). Em seu estudo com EDLCs, Andres *et. al.* (2016) verificou que os dispositivos que utilizaram sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) como eletrólito apresentaram 97% de eficiência enquanto a eficiência verificada com o hidróxido de potássio (KOH) foi um pouco inferior, alcançando apenas 95%. Considerando a boa eficiência destes eletrólitos, eles foram os escolhidos para as análises do presente estudo.

Problemas de desempenho eletroquímico podem ser resolvidos, adicionando-se óxido de nióbio à matriz de carbono para a produção de aparatos armazenadores de energia (Da Silva, 2019). Somando isto ao fato de que o Brasil é responsável por quase todo o nióbio consumido no mundo, e que novas aplicações para o elemento são ansiadas e todos os esforços nesse sentido devem ser realizados (Sousa, *et. al.*, 2013), escolheu-se para esta pesquisa, a utilização do óxido deste metal como compósito do biocarvão.

O nióbio é um metal de transição com características notáveis. Em sua forma mais pura, é macio, dúctil e muito resistente à corrosão. Através de processos metalúrgicos, obtêm-se produtos de nióbio que, ao aprimorar propriedades e funcionalidades, encontram inúmeras aplicações, como em carros, estruturas de edifícios e pontes, turbinas de avião, aparelhos de ressonância magnética, marcapassos, sondas espaciais, foguetes, tubulações de gás, componentes eletrônicos e baterias. A aplicação de nióbio melhora a propriedade de outros materiais, tornando possível a redução do consumo desses elementos, evitamos desperdícios e, consequentemente, contribuindo para a redução de emissões em toda a cadeia produtiva (CBMM, 2024)

## 2. Procedimento Experimental

### 2.1. Materiais e Reagentes

Para este estudo foram utilizados os seguintes itens laboratoriais: béquer, proveta, espátula, pipeta pasteur, pipeta de vidro, *ependorf*, almofariz, pistilo, peneira de malha 200 mesh, flaconetes, placa de Petri papel alumínio, filtro, funil de porcelana, bomba à vácuo, forno tubular tipo mufla, balança analítica, vortex *mixer*, estufa e potenciostato.

Foram ainda utilizados os seguintes reagentes: ácido sulfúrico, ácido fosfórico, água destilada, ureia, oxalato amoniacal de nióbio, negro de fumo, PVDF (Fluoreto de Polivinilideno), NMP (N-Metil-Pirrolidona), hidróxido de potássio e sulfato de sódio. Como matéria-prima, também foi usada a biomassa do bagaço de cana-de-açúcar.

Foram ainda utilizados os seguintes reagentes: ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), água destilada, ureia, oxalato amoniacal de nióbio, negro de fumo, PVDF (Fluoreto de Polivinilideno), NMP (N-Metil-Pirrolidona), hidróxido de potássio (KOH) e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Como matéria-prima, também foi usada a biomassa do bagaço de cana-de-açúcar.

## 2.2. Síntese do Biocarvão

### 2.2.1. Pré-Tratamento Ácido

Inicialmente realizou-se um pré-tratamento ácido do bagaço de cana-de-açúcar em uma solução ácida a fim de promover a quebra da lignina, e assim facilitar a calcinação da biomassa em uma menor temperatura que a convencional, e também auxiliar na remoção de resíduos e sais minerais presente no bagaço de cana.

Em um béquer preparou-se uma solução contendo 100 mL de água destilada, 15 mL de ácido sulfúrico e 15 mL de ácido fosfórico. Em seguida 5 g de biomassa de bagaço de cana foi adicionada no béquer com a solução ácida, que foi mantido em agitação magnética por 1 hora. Após este período, a temperatura foi elevada a 80 °C e manteve-se em agitação por mais 2 horas. Por fim, foi efetuada a filtração, com auxílio de da bomba de vácuo, no funil de porcelana com papel filtro. O material coletado foi colocado em um béquer com água destilada e novamente filtrado. Essa etapa de lavagem ocorreu até a neutralização do pH da água de lavagem (entre 6 e 7). Por fim, o material foi levado à estufa a 80 °C por 12 horas. Após esse período a biomassa seca foi macerada e utilizada para a síntese do biocarvão.

### 2.1.2. Tratamento Termoquímico

A partir da determinação da quantidade de biomassa seca, a ureia e o oxalato amoniacal de nióbio foram pesados em proporção mássica (m/m) à da biomassa, conforme explanando na Tabela 1.

Tabela 1 – Razões das proporções mássicas usadas na mistura das sínteses do.

| Biomassa:Uréia | Biomassa:Oxalato Amoniacal de Nióbio | Nome da Amostra |
|----------------|--------------------------------------|-----------------|
| 0              | 0                                    | S0-0            |
| 1              | 1                                    | SNb1-1          |
| 1              | 2                                    | SNb1-2          |
| 1              | 3                                    | SNb1-3          |
| 2              | 1                                    | SNb2-1          |
| 2              | 2                                    | SNb2-2          |
| 2              | 3                                    | SNb2-3          |

Fonte: Autor.

Cada reagente foi então pesado e dissolvido em 10 mL de água destilada, misturados com a biomassa seca, colocados em uma barquinha de alumina e levada a um forno tubular do tipo mufla para calcinação em atmosfera de nitrogênio a 750 °C durante 4 horas e com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Após resfriamento, o recipiente foi retirado de dentro do forno e o biocarvão obtido foi macerado com almofariz e pistilo, peneirado em malha 200 mesh e acondicionado em flaconetes hermeticamente fechados.

### 2.2.3.Preparo das *Coin Cell*

Inicialmente, eletrodos circulares foram obtidos a partir de uma malha porosa de níquel que foi cortado com auxílio de um perfurador com 16 mm de diâmetro. Cada eletrodo foi pesado para posterior determinação da massa ativa depositada.

Para cada *Coin Cell* foram preparados dois eletrodos circulares contendo a mesma pasta de biocarvão, que foi preparada com PVDF e negro de fumo na proporção de 8:1:1. Para tal, pesou-se 2,5 mg de negro de fumo dentro de um *eppendorf* ao qual foi adicionado 20 mg do biocarvão e misturado com leve agitação. Em outro *eppendorf*, pesou-se 2,5 mg de PVDF e adicionou-se aproximadamente 7 gotas do solvente NMP e levado ao vortex mixer para dissolução e homogeneização. Depois, esta solução foi misturada ao *eppendorf* contendo biocarvão e negro de fumo e levado ao mixer para obtenção de uma pasta homogênea e depositado via drop casting sobre o eletrodo poroso de níquel. Realizou-se este procedimento para cada uma das amostras. Por fim, os eletrodos foram levados à estufa para secagem a 80°C/12 horas.

Após secagem, os eletrodos foram novamente pesados para determinação da massa ativa. Utilizou-se dois eletrodos para a montagem de uma *Coin Cell*, no modelo CR2032. Entre os eletrodos, colocou-se um papel de filtro recortado no mesmo formato e medidas destes. Foi gotejado solução eletrolítica de KOH na concentração 3 M. Em seguida cada *Coin Cell* foi fechada e selada.

### 2.2.4.Preparo da *Pouch Cell*

Para a caracterização na montagem das *Pouch Cell* foram cortados eletrodos de espuma de níquel de 1x2 cm e soldado com fio de aço para formação do contato elétrico a fim de realizar as medidas elétricas. Cada eletrodo montado foi pesado, para determinação da massa ativa posteriormente.

Uma pasta de biocarvão com PVDF e negro de fumo foi produzida na proporção de 8:1:1. Utilizado-se a balança analítica, pesou-se a massa de 5 mg de negro de fumo dentro de um *eppendorf* ao qual foi adicionado mais 40 mg do biocarvão e misturado com leve agitação. Em outro *eppendorf*, pesou-se a massa de 5 mg de PVDF o qual foi dissolvido em aproximadamente 14 gotas do solvente NMP e levado ao vortex *mixer* para homogeneização. A partir de então, este material foi misturado ao *eppendorf* contendo biocarvão e negro de fumo e também levado ao mixer e depositado via *drop casting* sobre o eletrodo poroso de níquel. Realizou-se este procedimento para cada uma das amostras. Por fim, os eletrodos colocados em placas de Petri foram secos em estufa por 12 horas e novamente pesados depois do resfriamento para determinação da massa ativa; foi cortado papel de filtro no mesmo formato e área dos eletrodos para montagem das *Pouch Cell*. Em seguida, os eletrodos separados por papel de filtro foram colocados em bags de plástico de 1,5 x 2 cm, onde foi depositada a solução eletrolítica. Para essas montagem foram realizados estudos utilizando as soluções 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 3M KOH.

### 2.2.5. Caracterizações morfológicas

Após síntese do pó de biocarvão, o mesmo foi submetido a análises para caracterização morfológica. Para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi usado o Microscópio Eletrônico da Tescan (modelo Mira 3 XMU). Quanto à Espectroscopia Raman utilizou-se o espectrômetro Horiba Jobin Yvon (modelo T64000) na faixa espectral de 100 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  (5 scans) e com laser 532 nm. Já a técnica de difração de raios-x (DRX) analisou a estrutura cristalina pelo difratômetro Shimadzu XRB7000 na faixa de  $2\theta = 10^\circ$  a  $80^\circ$  com incremento de  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$  (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) e os resultados comparados com os padrões JCPDS Card.

### 2.2.6. Caracterização Elétrica das *Coin Cell* e das *Pouch Cell*

As caracterizações de voltametria cíclica (VC), carga-descarga galvanostática (CDG) e impedância também foram efetuadas no Potenciostato AutoLab modelo PGSTAT302N. Para a VC, foi aplicada varredura entre -0,5 a 0,3 Volts nas velocidades de 10, 50, 100 e 200 mV/s. Já para a CDG, os eletrodos foram submetidos a uma corrente de 0,5 e 1,0 A.g<sup>-1</sup> e, a partir das Equações 1 a 3, os valores de capacitância (C – F/g), densidade de energia (E – W.h/kg) e densidade de potência (P – W/kg) foram determinados. Neste trabalho, a capacitância foi calculada conforme a primeira equação:

$$C = (i \cdot \Delta t) / (m \cdot \Delta V) \quad (\text{Equação 1})$$

onde m (g) representa a massa de material ativa no sistema, isto é, na *Coin Cell* ou na *Pouch Cell*,  $\Delta V$  (Volts) é a janela de potencial da curva de descarga, i (A) é a corrente aplicada e  $\Delta t$  (s) é o tempo de descarga.

A outra variável considerada na caracterização elétrica foi a densidade de energia, determinada através da seguinte equação:

$$E = (0,5 \cdot C \cdot \Delta V^2) / 3,6 \quad (\text{Equação 2})$$

o valor de 3,6 na equação 2 é usado como um fator de correção para tempo e massa (convertendo de segundos e gramas para horas e quilogramas, respectivamente).

Por fim, a densidade de potência em Watt por quilograma foi usada para avaliar a eficiência com que o sistema pode fornecer energia em relação à sua massa e foi computada segundo a equação a seguir:

$$P = E / (\Delta t / 3600) \quad (\text{Equação 3})$$

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Difração de Raios -X

Após a síntese dos pós compósitos de biocarvão, foram feitas as análises de Difração de Raios-X e em seguida as comparações com as respectivas fichas padrões cristalográficas JCPDS-ICDD. Analisando os difratogramas (Figura 1) foi possível observar a presença de um pico largo na região 20–30°, característico de carbono amorfo. Observou-se ainda outros picos, os quais foram atribuídos à fase ortorrômbica do óxido de nióbio (de

acordo com a ficha catalográfica JCPDS card nº 30-0873), onde a intensidade e a sua boa definição indicam um alto grau de cristalinidade. Nenhum outro pico relacionado à fase secundária do nióbio de qualquer elemento químico foi detectado, confirmando o cuidado no processamento da biomassa para evitar possível contaminação.

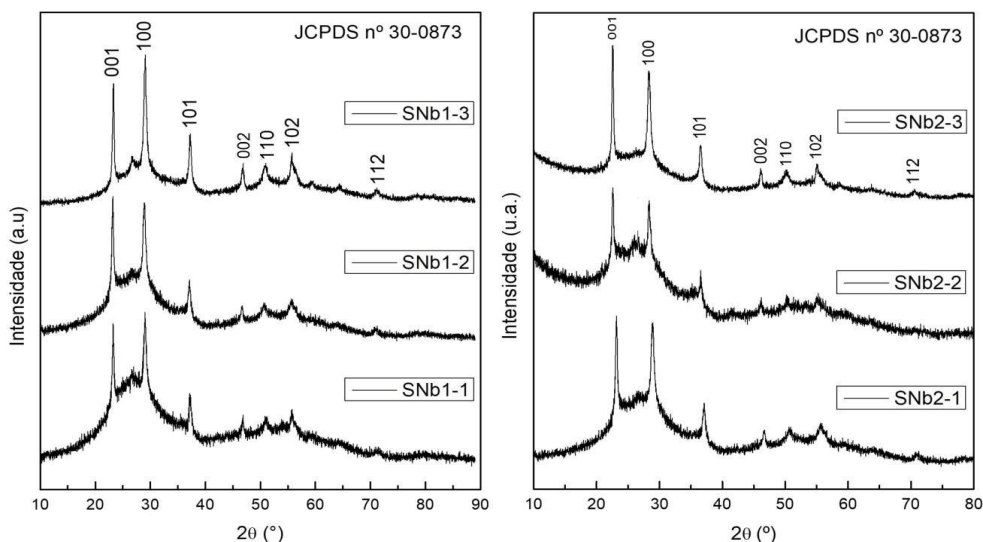


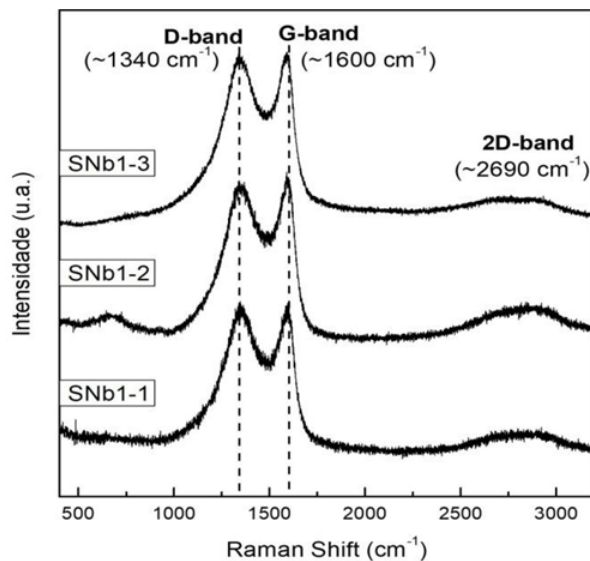
Figura 1. Difração de Raios-X e respectiva comparação entre seus planos cristalinos.

Fonte: Autor.

### 3.2. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman (Figura 2) possibilitou uma avaliação mais estrutural do biocarvão identificando a presença das bandas D, G e 2D, características de materiais carbonáceos, similares a uma estrutura de grafeno. A banda D, observada no comprimento de onda de cerca de  $1340\text{ cm}^{-1}$ , relacionado aos defeitos estruturais e desordenado nas camadas hexagonais simétricas. Quanto à banda G, verificada no comprimento de onda  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ , está relacionada à presença de estruturas de carbono de hibridização  $\text{sp}^2$  e das duplas ligações (C=C). Também foi observada uma banda larga em  $\sim 2690\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à banda 2D e associada ao espalhamento de 2ª ordem da banda D. (Ferrari; Robertson, 2000; Schuepfer et al., 2020).

Figura 2. Espectroscopia Raman dos compósitos biocarvão e nióbio.

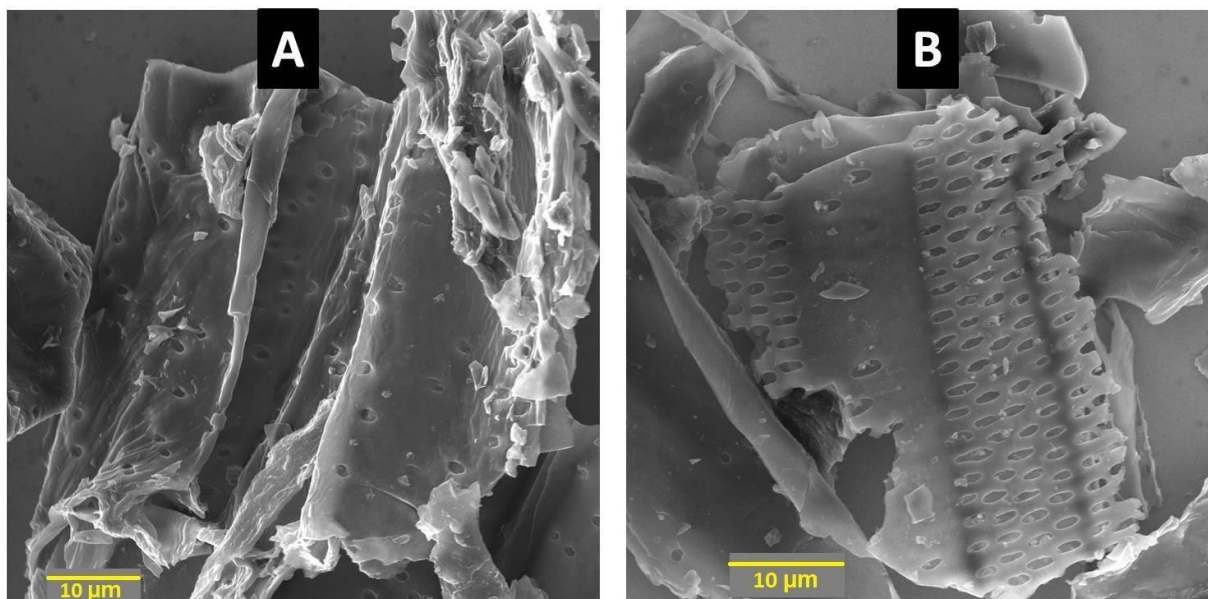


Fonte: Autor.

### 3.3. Micrografia Eletrônica de Varredura

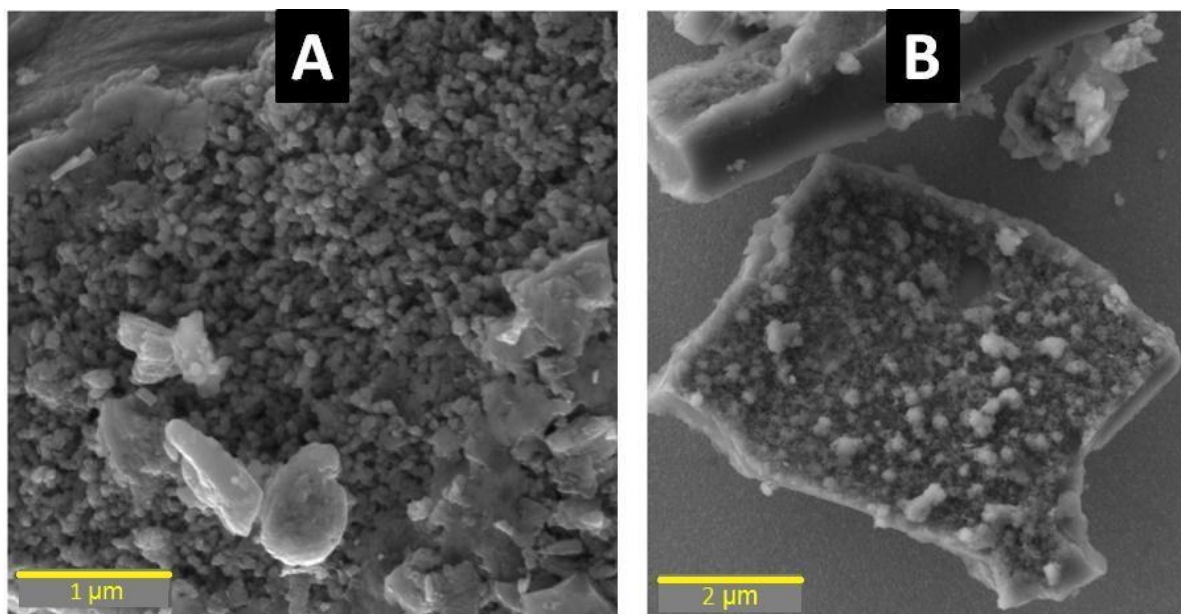
Através das micrografias eletrônicas de cada amostra foi possível observar de forma clara suas composições estruturais. Nas imagens obtidas, foi utilizado o software ImageJ para auxiliar na determinação dos tamanhos das estruturas. A Figura 3, referente à amostra S0-0, é possível observar as estruturas de carbono com uma morfologia irregular e com presença de poros. Na amostra SNb1-1 (Figura 4) além do biocarvão, identifica-se em sua superfície, a formação de uma camada de estruturas do óxido de nióbio, com formatos esféricos e diâmetro na faixa entre 50-90 nm. Na amostra SNb1-2 (Figura 5) nota-se que as estruturas se formaram sobre o biocarvão de forma aglomerada, promovendo o crescimento das estruturas esféricas, devido ao uso de uma quantidade maior de reagente durante a síntese, apresentando largura na faixa de 40-60 nm e comprimento entre 150-220 nm. Já a amostra SNb1-3 (Figura 6), devido ao fato de ter sido adicionado a maior proporção do oxalato amoniacal de nióbio, as estruturas na morfologia agulha apresentaram maior crescimento, com largura na faixa de 50-90 nm e comprimento na faixa de 500-700 nm.

Figura 3. Micrografias de varredura do biocarvão puro (S0-0).



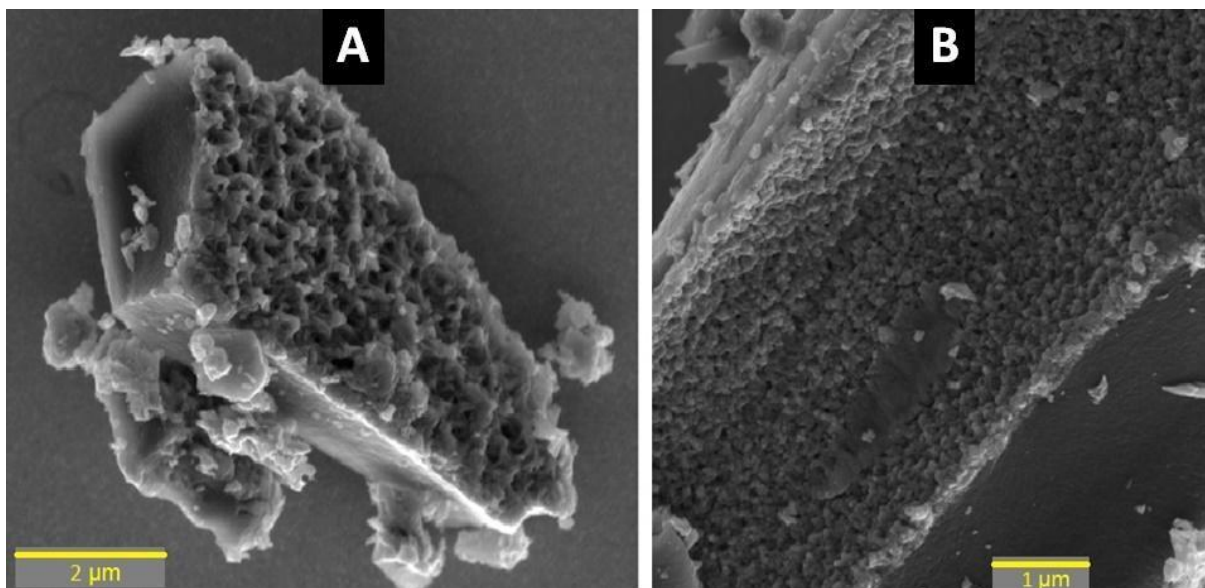
Fonte: Autor.

Figura 4. Micrografias de varredura do pó composto de biocarvão SNb1-1.



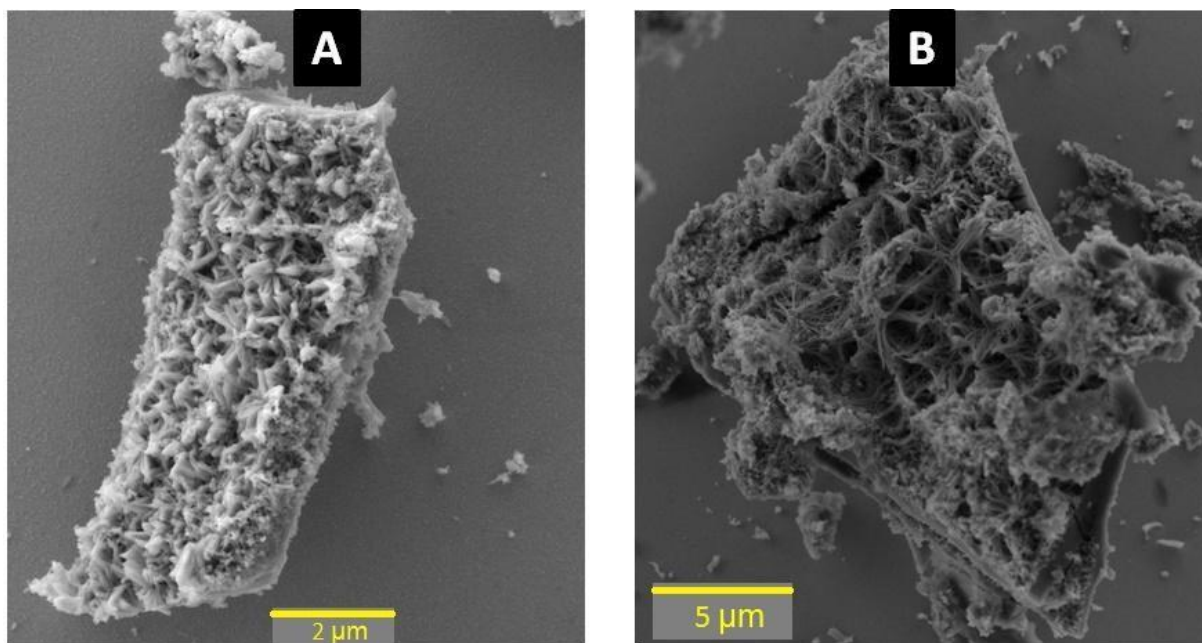
Fonte: Autor.

Figura 5. Micrografias de varredura do pó composto de biocarvão SNb1-2.



Fonte: Autor.

Figura 6. Micrografias de varredura do pó composto de biocarvão SNb1-3.



Fonte: Autor.

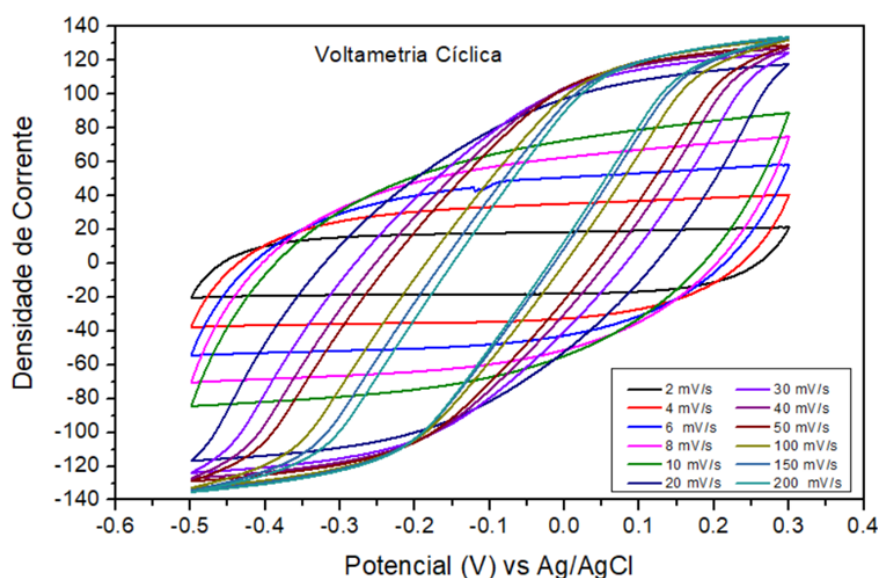
### 3.4.Caracterização Elétrica

Após serem realizadas as caracterizações morfológicas e estruturais, foram feitas as caracterizações elétricas tanto das *Coin Cell*, quanto das *Pouch Cell*. Estudos exploratórios anteriores demonstraram que o melhor desempenho quanto às análises elétricas, se deu nas amostras cuja proporção mássica é de 2 de ureia para 3 oxalato amoniacal de Nióbio. Assim, a seguir, serão expostos os gráficos e cálculos resultantes a amostras nesta proporção mássica (Amostras SNb2-3).

#### 3.4.1. Voltametria Cíclica

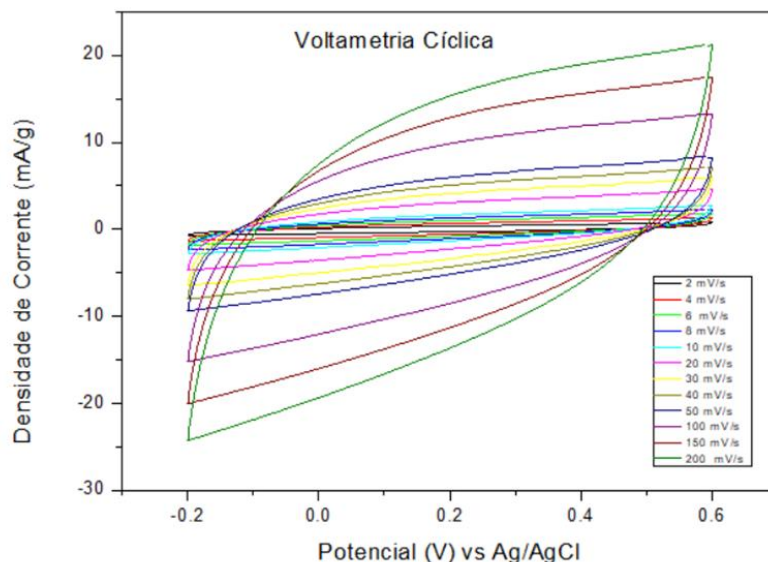
Para analisar a estabilidade química do eletrodo, aplicou-se as caracterizações de voltametria cíclica, determinado os parâmetros de varredura entre -0,5 a 0,3 Volts nas velocidades de 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 e 200 mV/s. Na Figura 7 são apresentadas as curvas obtidas para a *Coin Cell* preparada com a amostra SNb2-3 em solução eletrolítica de 3M KOH. Nela, é possível observar o formato quasi-retangular típico de um capacitor sobre sua capacidade de armazenar energia, em cada uma das diferentes velocidades aplicadas. Não foram observados picos relacionados ao processo redox, confirmando o comportamento capacitivo do compósito de biocarvão com nióbio. A Figura 8 exibe as curvas obtidas para a *Pouch Cell* preparada com a amostra SNb2-3 em solução eletrolítica de 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Assim como para a amostra em *Coin Cell*, nota-se o formato quasi-retangular sem a presença de picos de oxidação/redução, típico de um capacitor sobre sua capacidade de armazenar energia, nas diferentes velocidades aplicadas.

Figura 7. Gráfico de voltametria cíclica da Coin Cell preparada com o compósito SNb2-3 em solução eletrolítica de 3M KOH.



Fonte: Autor.

Figura 8. Gráfico de voltametria cíclica da Pouch Cell preparada com o composto SNb2-3 em solução eletrolítica de 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Fonte: Autor.

### 3.4.2. Carga-descarga galvanostática

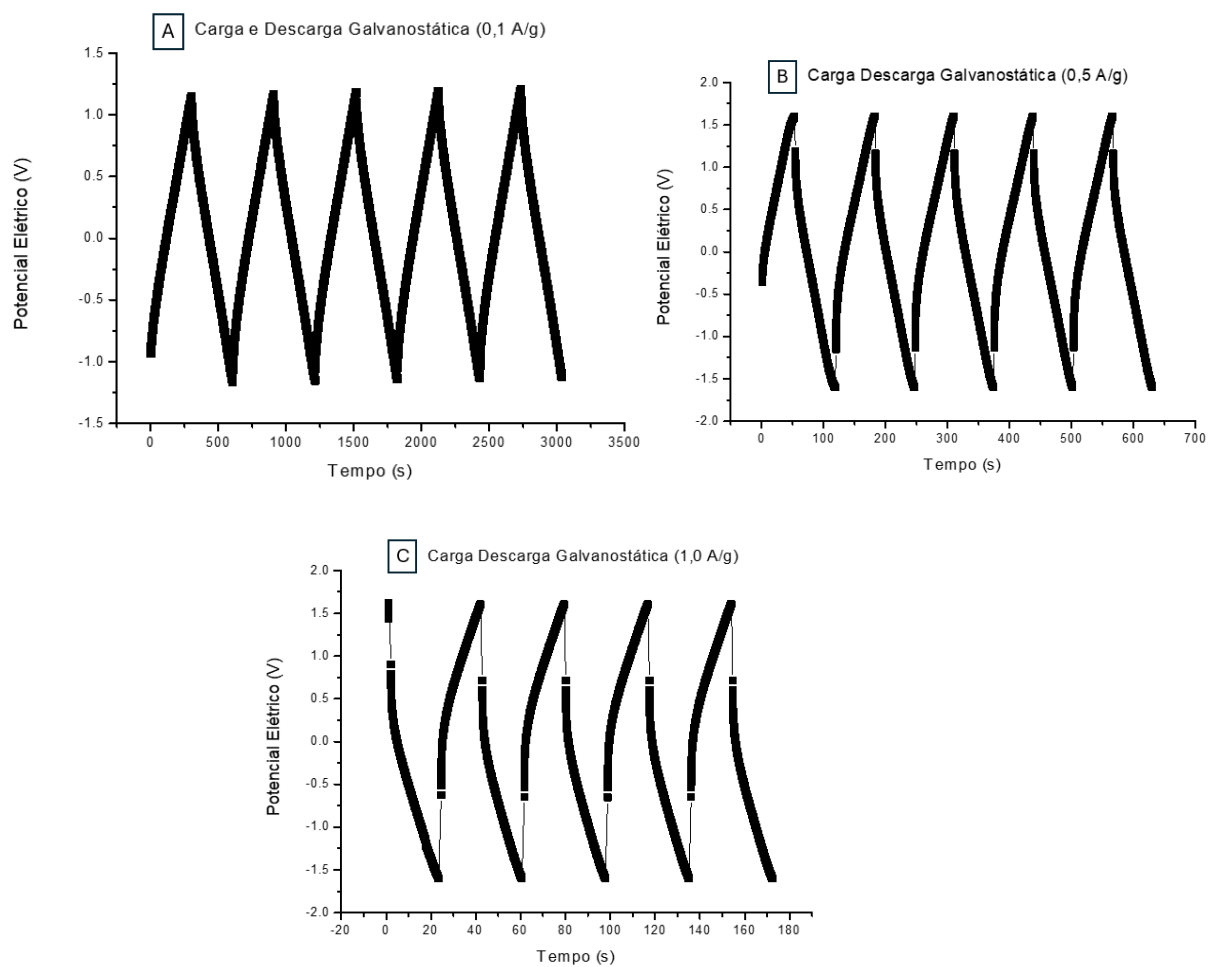
A caracterização por carga-descarga galvanostática foi utilizada para observar a capacidade de armazenamento de carga ao longo do processo, tanto para o caso da *Coin Cell* quanto para o da *Pouch Cell*.

Para a amostra SNb2-3, utilizando-se como eletrólito 3M KOH, foram realizados testes com as seguintes densidades de corrente: 0,1, 0,5 e 1,0A/g, os quais são mostrados na Figura 9. Determinou-se o cutoff de 1,6 V para as três densidades de corrente.

Observa-se que para a menor densidade de corrente, não foi alcançado o *cutoff*, sendo que as cargas atingiram valor máximo aproximado de 1,25 V e as descargas, atingiram um valor mínimo de cerca de -1,25V, levando um tempo médio de 600 segundos para carregar e descarregar (Figura 9. A), visto que neste caso a corrente aplicada foi muito baixo. Já para as demais densidades de corrente (Figuras 9. B e C) o *cutoff* de 1,6V foi alcançado em um menor tempo de ciclagem. Quanto ao tempo médio de carga e descarga, observa-se que para a densidade de 0,5 A/g, este teve duração de aproximadamente 125 segundos (Figura 9. B) e para a densidade de 1,0 A/g, nota-se a duração de cerca de 40 segundos (Figura 9. C).

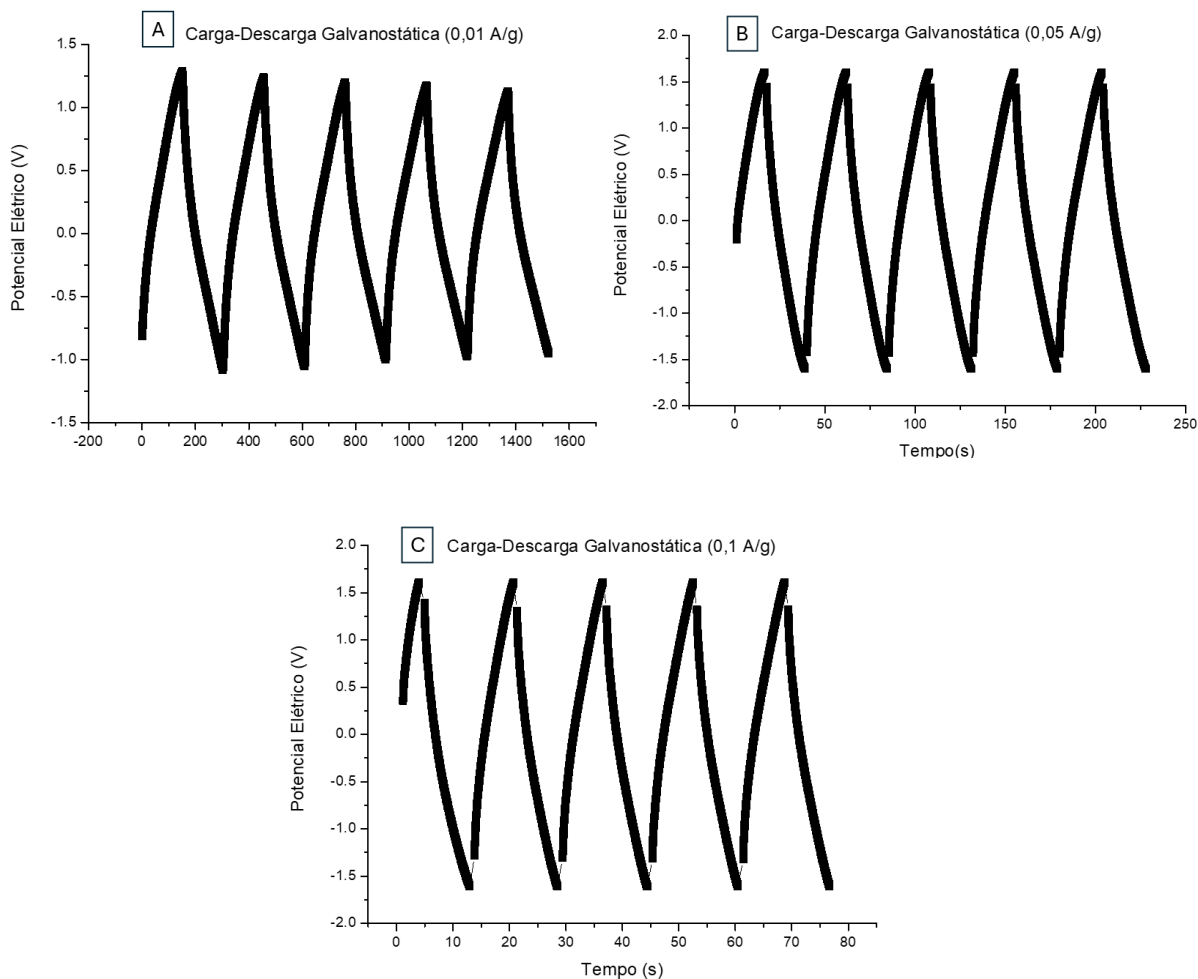
Para a amostra SNb2-3, utilizando-se como eletrólito 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, foram realizados testes com as seguintes densidades de corrente: 0,01, 0,05 e 0,1A/g, os quais são mostrados na Figura 10. Determinou-se o cutoff de 1,6 V para os três casos. Verificou-se que para a menor densidade de corrente, não foi alcançado o cutoff, e levaram um tempo médio de 300 segundos para carregar e descarregar (Figura 10. A). Já para as demais densidades de corrente (Figuras 10. B e C) o cutoff de 1,6V foi alcançado. Quanto ao tempo médio de carga e descarga, observa-se que para a densidade de 0,05 A/g, este teve duração de aproximadamente 50 segundos (Figura 10. B) e para a densidade de 0,1 A/g, nota-se a duração de apenas 15 segundos (Figura 10. C).

Figura 9. Curvas de carga-descarga da *Coin Cell* preparada com o composto SNb2-3 em solução eletrolítica de 3M KOH, com densidades de corrente de 0,1, 0,5 e 1,0 A/g.



Fonte: Autor.

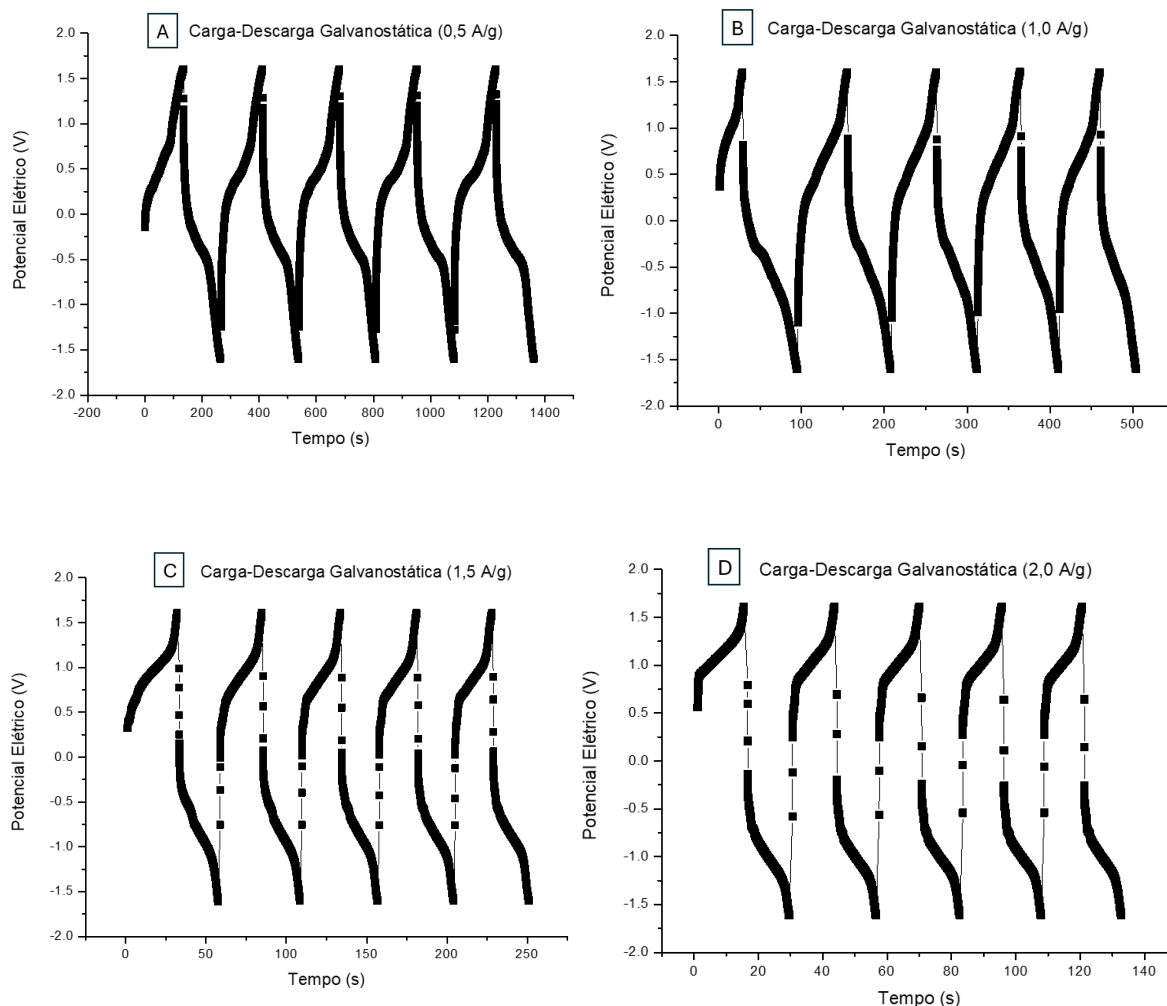
Figura 10. Curvas de carga-descarga da Pouch Cell preparada com o compósito SNb2-3 em solução eletrolítica de 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com densidades de corrente de 0,01, 0,05 e 0,1 A/g.



Fonte: Autor.

Para a amostra SNb2-3, utilizando-se como eletrólito 3M KOH, foram efetuados testes com as seguintes densidades de corrente: 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 A/g, os quais são mostrados na Figura 11. A, B, C e D, respectivamente. Determinou-se o *cutoff* de 1,6 V para os quatro casos. O tempo de carga e descarga foi em torno de 300 segundos para a densidade de corrente de 0,5 A/g (Figura 11. A), 100 segundos para 1,0 A/g (Figura 11. B), 50 segundos para 1,5 A/g (Figura 11. C) e 30 segundos para 2,0 A/g (Figura 11. D).

Figura 11. Curvas de carga-descarga da Pouch Cell preparada com o compósito SNb2-3 em solução eletrolítica de 3M KOH, com densidades de corrente de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 A/g.



Fonte: Autor.

A partir das curvas obtidas e das Equações 1-3, foram calculados os parâmetros de Capacitância, Densidade de Energia e Densidade de Potência para cada uma das amostras caracterizadas, apresentados na Tabela 2.

Para o compósito de biocarvão e nióbio montado no formato de *Coin Cell*, e com 3M KOH como eletrólito, o melhor resultado foi obtido quando aplicou-se uma densidade de corrente de 0,5A/g. Foi calculado uma capacitância de 23,62 F/g, densidade de energia de 23,09 W.h/kg e densidade de potência de 1326,60 W/kg.

Já para as amostras montadas no formato de *Pouch Cell* com 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito, o melhor desempenho alcançado foi o referente à aplicação de uma densidade de corrente de 0,05 A/g, apresentando a mais ampla densidade de energia: 0,98 W.h/kg, com capacitância média, de 0,78 F/g e densidade de potência, relativamente elevada: 150,73 W/kg. Quanto às amostras montadas no formato de *Pouch Cell* com 3M KOH como eletrólito, o melhor resultado obtido foi o relativo à aplicação de 0,5 A/g de densidade de corrente, apresentando tanto a maior densidade de energia do grupo: 44,05 W.h/kg, quanto o maior

valor de capacitância: 53,98 F/g, apesar da menor densidade de energia: 1212,01 W/kg.

Comparando os valores das caracterizações das amostras dos três grupos, tem-se que a o sistema de *Pouch Cell* de SNb2-3 com 3M KOH à densidade de corrente de 0,5 A/g, exibiu os melhores resultados para duas variáveis: densidade de energia e capacitância. Quanto aos piores resultados destas mesmas variáveis, foram apresentados pelo sistema de *Pouch Cell* de SNb2-3 com 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e densidade de corrente de 0,1 A/g (0,59 W.h/kg e 0,50 F/g, respectivamente).

Tabela 2: Resultados calculados para as *Coin Cell* e *Pouch Cell* após realização de análise de carga-descarga galvanostática.

| Amostras                                                   | I "Densidade de Corrente" (A/g) | V "Tensão Elétrica" (V) | C "Capacitância" (F/g) | E "Densidade de Energia" (W.h/kg) | P "Densidade de Potência" (W/kg) |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| SNB2-3_Coin Cell 3M KOH                                    | 0,1                             | 2,24                    | 26,84                  | 18,63                             | 223,54                           |
|                                                            | 0,5                             | 2,65                    | 23,62                  | 23,09                             | 1326,60                          |
|                                                            | 1                               | 2,20                    | 15,97                  | 10,74                             | 2199,77                          |
| SNb2-3_Pouch Cell 1,5x2 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,01                            | 2,01                    | 1,49                   | 0,84                              | 20,10                            |
|                                                            | 0,05                            | 3,01                    | 0,78                   | 0,98                              | 150,73                           |
|                                                            | 0,1                             | 2,93                    | 0,50                   | 0,59                              | 292,63                           |
| SNb2-3_Pouch Cell 1,5x2 3M KOH                             | 0,5                             | 2,42                    | 53,98                  | 44,05                             | 1212,01                          |
|                                                            | 1                               | 2,20                    | 38,85                  | 26,10                             | 2199,19                          |
|                                                            | 1,5                             | 2,25                    | 29,53                  | 20,68                             | 3368,00                          |
|                                                            | 2                               | 1,75                    | 26,12                  | 11,11                             | 3500,24                          |

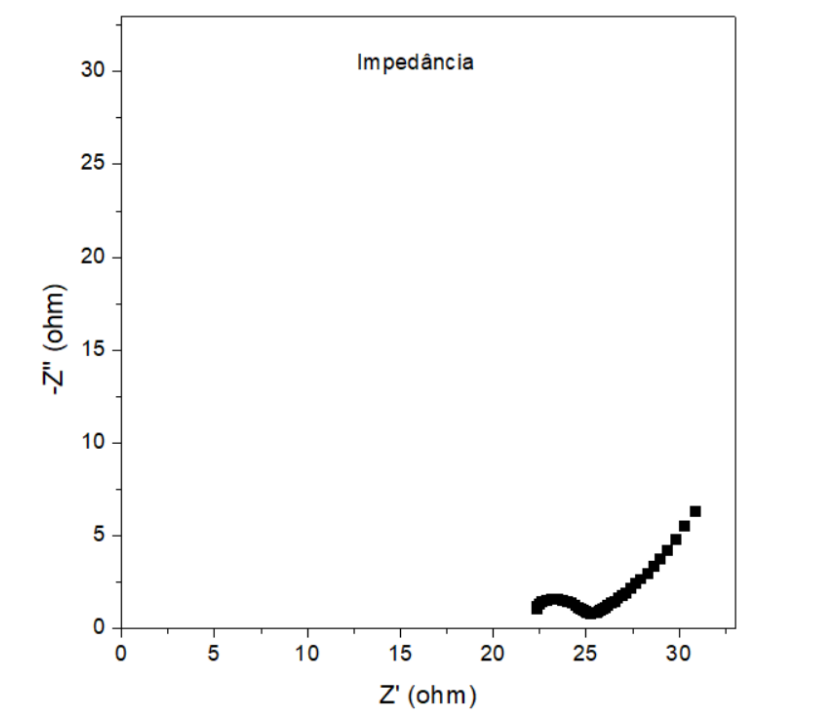
Fonte: Autor.

### 3.1.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A caracterização por impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica poderosa para investigar as propriedades de interfaces e materiais. Um dos métodos mais comuns para apresentar os dados obtidos por EIS é através dos diagramas de Nyquist. Nesses diagramas, a parte real da impedância ( $Z'$ ) é plotada no eixo x, e a parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) é plotada no eixo y. Cada ponto no diagrama de Nyquist corresponde à impedância em uma determinada frequência. Os gráficos exibem um semicírculo na região de altas frequências que se transforma em uma linha vertical com a diminuição da frequência. O software Zview foi utilizado para ajustar as medidas de impedância e determinar o circuito equivalente correspondente, conforme mostrado na inserção do gráfico. A região inicial é relacionada como uma resistência intrínseca originada da solução eletrolítica (denominada R1), e na sequência está a região da resistência do material: um elemento de fase constante (CPE) em combinação paralela com uma resistência de transferência de carga (R2) e um elemento de impedância de Warburg (W) na região de baixa frequência (representada pela linha quase vertical), característica de natureza capacitiva (a ligeira inclinação está relacionada ao comportamento controlado por resistor pequeno).

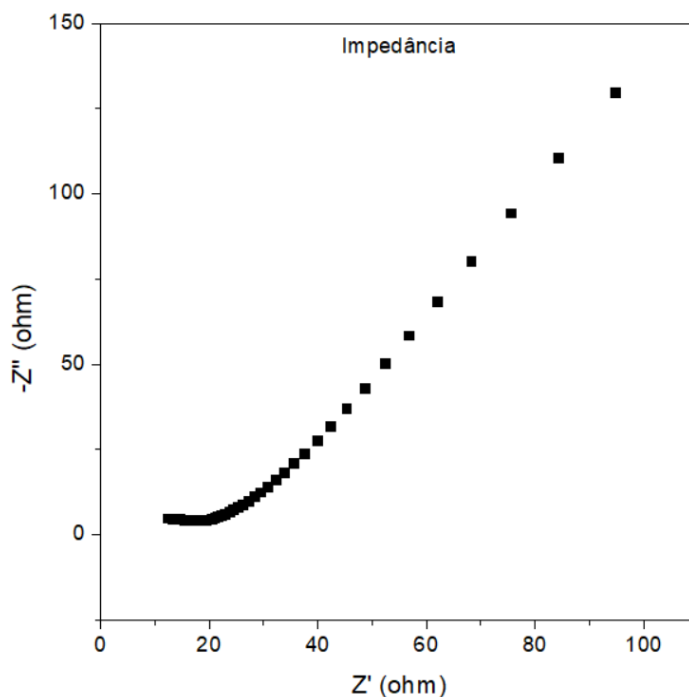
O ponto de intercepção do semicírculo com o eixo real (eixo X) em altas frequências (região esquerda) representa a resistência do eletrólito ou a resistência ôhmica do sistema. O ponto de intercepção do semicírculo com o eixo real em baixas frequências (onde o semicírculo termina) representa a soma da resistência do eletrólito e da resistência de transferência de carga. Com isso, fazendo uma análise comparativa, temos que o eletrólito KOH (Figura. 12) apresenta uma maior resistência ôhmica que o eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Figura 13). O diâmetro do semicírculo em um diagrama de Nyquist está diretamente relacionado com a resistência de transferência de carga do compósito de biocarvão com nióbio. Um semicírculo maior (maior diâmetro) indica uma maior resistência de transferência de carga, o que significa que a reação eletroquímica é mais lenta. Um semicírculo menor (menor diâmetro) indica uma menor resistência de transferência de carga, o que sugere que a reação eletroquímica é mais rápida. Apesar da resistência do eletrólito, a *Coin Cell* preparada com KOH apresentou menor diâmetro, implicando assim em um processo de transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito mais eficiente e mais rápido.

Figura 12. Curva de impedância da amostra SNb2-3 de *Coin Cell* utilizando como eletrólito 3M KOH (massa de 0,0415g).



Fonte: Autor.

Figura 13. Curva de impedância da amostra SNb2-3 de *Pouch Cell* utilizando como eletrólito 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (massa de 0,0988g).



Fonte: Autor.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A produção do biocarvão a partir da pirólise da cana-de-açúcar, óxido de nióbio e uréia se mostrou eficiente, sendo inclusive possível observar a presença de nanoestruturas na superfície do carbono, a partir da análise por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essas nanoestruturas foram identificadas como óxido de nióbio a partir da técnica de difração de raios-X (DRX). Após preparação dos eletrodos em substrato de níquel poroso, efetuou-se as caracterizações elétricas e, a partir dos testes de carga-descarga galvanostática, os resultados revelaram-se bons para os eletrodos com compósito de nióbio@biocarvão com relação a valores de capacitância e densidade, principalmente nas amostras em proporções mássicas de 1:2 de ureia e 1:3 oxalato amoniacal de nióbio, indicando o seu potencial uso para a preparação de dispositivos de armazenamento de energia, gerando assim uma nova oportunidade de integrar ao mercado uma tecnologia sustentável e eficiente, preferencialmente utilizando-se o eletrólito 3M KOH.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**AMLEF - Acervo Museológico dos Laboratórios de Ensino de Física.** UFRGS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2024. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/amlef/glossario/capacitor-2/>. Acesso em: maio de 2025.

Andres B, Engstrom A-C, Blomquist N, Forsberg S, Dahlstrom C, Olin H (2016) **Electrode Mass Balancing as an Inexpensive and Simple Method to Increase the Capacitance of Electric Double-Layer Capacitors.** PLoS ONE 11(9): e0163146. doi:10.1371/journal.pone.0163146

ARICO, A.S., BRUCE, P., SCROSATI, B, TARASCON, J.M. SCHALKWIJK W.V. **Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices.** Nature Mater., 4 (2005) 366.

BREGADIOLLI, Bruna. Comparação do desempenho de supercapacitores de compósitos baseados em óxidos@biomassa de cana-de-açúcar. *In: , 2021. Anais [...]. [S. l.:s. n.], 2021.*

CARVALHO, Marcel Castilho Batista de. **Fabricação e caracterização de supercapacitores com eletrodos de silício poroso passivados com grafeno.** Universidade de São Paulo. 2021.

DA SILVA, Thayse Ricardo. **Eletrodos à base de NiO para armazenamento de energia: síntese, microestrutura e caracterização eletroquímica.** 2019. 69 f. - Universidade Federal da Paraíba, [s. l.], 2019.

DAS, C.K., BASS, O., KOTHAPALLI, G., MAHMOUD, T.S., HABIBI, D., **Overview of energy storage systems in distribution networks: Placement, sizing, operation, and power quality,** Renewable & Sustainable Energy Reviews, 91 (2018) 1205-1230.

FERRARI, AC; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, [s. l.], v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 2000. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.14095>.

GOLDEMBERG, J. Energia e desenvolvimento. **Dossiê Recursos Naturais • Estud. av. 12 (33) • Ago 1998 .** Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ea/a/kPNDL4zBm8dMYXgyg4NKf7h/>. Acesso em: maio de 2025.

HAMDOUNI, E.Y. HAJJAJIA ,S. E., SZABOB,T., TRIFB, L., FELHOSIB, I.,ABBIC, K, LABJARC, N.,HARMOUCHEA,L., SHABANB,A. **Biomass valorization of walnut shell into biochar as a resource for electrochemical simultaneous detection of heavy metal ions in water and soil samples: Preparation, characterization and applications,** Arabian Journal of Chemistry. 2022. 15. 104252.

KARAKAS,C., OZCIMEN,D., INAN, B.\_. **Potential use of olive stone biochar as a hydroponic growing medium** J. Anal. Appl. Pyrolysis, 125, no. December 2016, pp. 17–23, 2017, doi: 10.1016/ j.jaap.2017.05.005.

LATEEF, A., NAZIR, R., JAMIL, N., ALAM, S., SHAH, R., KHAN, M.N., SALEEM, M., REHMAN, S., 2019. **Synthesis and characterization of environmental friendly corncob biochar based nano-composite– a potential slow-release nano-fertilizer for sustainable**

**agriculture.** Environ. Nanotechnol., Monit. Manag. 11,. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100212> 100212.

MADZAKI, H., KARIMGHANI, W.A.W.A.B., NURZALIKHAREBITANIM, A., 2016. **Carbon dioxide adsorption on sawdust biochar.** Procedia Eng. 148, 718–725. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.591>.

MALARD, L.M., PIMENTA, M.A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M.S. **Raman spectroscopy in graphene.** Physics Reports, vol. 473, no. 5–6. pp. 51–87, 2009.

MELO, L. F. **Capacitores.** Universidade Estadual de Londrina. UEL. Disponível em: <https://www.uel.br/pessoal/leonimer/Capacitores.pdf>. Acesso em: maio de 2025.

**Novos estud. CEBRAP (79) - Nov 2007 . Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0101-33002007000300003>.** Acesso em: maio de 2025.

SANTOS, Mayara Cele Gonçalves. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES UTILIZANDO CARBONOS NANOESTRUTURADOS, ELETRÓLITOS AQUOSOS, ORGÂNICO E LÍQUIDOS IÔNICOS.** 2020. – Universidade Federal de Minas Gerais, [s. l.], 2020.]]

SCHUEPFER, Dominique B et al. **Assessing the structural properties of graphitic and non graphitic carbons by Raman spectroscopy.** Carbon, [s. l.], v. 161, p. 359–372, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622319313417>.

SIMÕES, Agnes Nascimento; MAZON, Talita. **Síntese de carbonos a partir de biomassa brasileira.** 2020.

SOUSA, Raquel Maria Ferreira de; FERNANDES, Lucianne Eduardo; GUERRA, Wendell. **NIÓBIO.** Química Nova na Escola. Vol. 35, Nº 1, p. 68-69, FEVEREIRO 2013 . Disponível em: [https://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc35\\_1/11-EQ-13-11.pdf](https://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc35_1/11-EQ-13-11.pdf). Acesso em maio de 2025.

TOLMASQUIM, M. T., GUERREIRO, A., GORINI, R. **Matriz energética brasileira: uma prospectiva**

VIEIRA, F. R., ROMERO LUNA, C. M. , ARCE, G. L. A. F., AVILLA, I., **Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk** Biomass and Bioenergy, biombioe.2019.105412. 132, 2020, DOI: 10.1016/j.

Zhang, X., Zhang, Y., Ngo, H.H., Guo, W., Wen, H., Zhang, D., Li, C., Qi, L., 2020. **Characterization and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of spent coffee grounds based biochar and hydro-char.** Sci. Total Environ. 716. <https://doi.org>