

ESTUDO DO BIOCHAR DE SABUGO DE MILHO PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES

DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/conresol.8.25.1-016>

Alana Fernandes Golin (*), Pamela Viana Duniz, Caroline da Costa Silva Gonçalves, Marcio de Sousa Góes, Janine Padilha Botton

* Grupo Interdisciplinar de Materiais Avançados e Funcionais (GRIMAF), Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) - alana.golin@unila.edu.br

RESUMO

A crescente demanda por fontes de energia renováveis tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento, como os supercapacitores. Esses dispositivos apresentam vantagens como alta eficiência energética e longa vida útil, mas ainda enfrentam desafios relacionados à baixa densidade de energia. Neste contexto, materiais alternativos para eletrodos vêm sendo estudados, com destaque para o biochar, obtido por pirólise de biomassa. Este trabalho teve como objetivo investigar o uso do biochar de sabugo de milho verde, um resíduo agrícola abundante na região da Tríplice Fronteira, na fabricação de eletrodos para supercapacitores. O biochar foi produzido por pirólise lenta a 500 °C, macerado, fracionado em quatro granulometrias e transformado em tinta condutora, aplicada sobre discos de platina para fabricação de eletrodos. Os eletrodos foram caracterizados por DRX, FTIR e MEV, e avaliados eletroquimicamente por voltametria cíclica. Os resultados mostraram que os eletrodos fabricados com partículas menores do biochar (< 300 µm) apresentaram maior capacidade de armazenamento de carga, enquanto amostras com granulometria maior mostraram porosidade elevada, indicando potencial para melhorias com a inserção de materiais condutores. O estudo demonstrou a viabilidade de se utilizar biochar de resíduos agrícolas na produção de eletrodos, propondo um método simples, sustentável e de baixo custo.

PALAVRAS-CHAVE: pirólise, granulometria, capacitância específica, estocagem de energia, biomassa residual.

ABSTRACT

The growing demand for renewable energy sources has driven the development of storage technologies such as supercapacitors. These devices offer advantages like high energy efficiency and long service life but still face challenges related to low energy density. In this context, alternative electrode materials are being studied, with emphasis on biochar produced via biomass pyrolysis. This study aimed to investigate the use of green corn cob biochar, an abundant agricultural residue in the Triple Frontier region, for the fabrication of electrodes for supercapacitors. The biochar was produced by slow pyrolysis at 500 °C, ground, fractionated into four particle sizes, and transformed into conductive ink, which was applied to platinum discs to manufacture electrodes. The electrodes were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM), and electrochemically evaluated by cyclic voltammetry. The results showed that electrodes made with smaller biochar particles (< 300 µm) had a higher charge storage capacity, while those with larger particles exhibited greater porosity, indicating potential for performance enhancement by incorporating conductive materials. The study demonstrated the feasibility of using agricultural waste-derived biochar in electrode production, proposing a simple, sustainable, and low-cost method.

KEY WORDS: pyrolysis, particle size, specific capacitance, energy storage, residual biomass.

INTRODUÇÃO

A escassez de combustíveis fósseis e os impactos ambientais causados pela emissão de gases de efeito estufa têm gerado uma crescente demanda por fontes de energia renováveis e sustentáveis. Uma alternativa para atender a essa necessidade energética é aproveitar de maneira mais eficiente as fontes solares, hidrelétricas e eólicas. Contudo, essas fontes são intermitentes, exigindo sistemas de armazenamento de energia durante períodos de excedente para garantir um fornecimento constante (SHAO et al., 2018). Entre as tecnologias que se destacam para esse fim, encontram-se as baterias, o hidrogênio gasoso e os supercapacitores (CHANG et al., 2017).

Os supercapacitores são dispositivos capazes de armazenar energia por meio de processos tanto faradaicos quanto não faradaicos. Entre suas vantagens estão a alta capacidade de armazenamento, excelente eficiência energética, resistência a sobrecargas, ciclos rápidos de carga e descarga, baixa necessidade de manutenção e longa durabilidade. No entanto, apresentam desvantagens, como uma densidade de energia inferior às baterias, custos elevados e tendência à autodescarga (ZHANG & PAN, 2015). Esses desafios impulsionam a busca contínua por novas tecnologias e materiais que possam otimizar o desempenho desses dispositivos.

Diversos materiais estão sendo investigados para a produção de eletrodos de supercapacitores, com destaque para os materiais de carbono (ZHAI et al., 2022). O biochar, em particular, se sobressai devido à sua alta área superficial e estrutura porosa, características que favorecem o armazenamento de energia. O biochar é gerado por meio da pirólise de biomassa, resíduo que em larga escala, sem destinação correta, podem causar danos ao meio ambiente. Dessa forma, o biochar surge como uma alternativa econômica e sustentável em relação aos materiais de carbono convencionais usados em supercapacitores (DUTTA et al., 2020).

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar um novo material para aplicação em eletrodos de supercapacitores a partir de resíduos sólidos orgânicos, mais especificamente do sabugo de milho verde, um resíduo abundante na região da Tríplice Fronteira, dada a grande produção de milho e a diversidade de alimentos baseados nesse grão.

METODOLOGIA

Para a obtenção do biochar a partir de resíduos de milho, os sabugos de milho foram cortados em pedaços e introduzidos em um reator de aço inox (Fig. 1a), onde foram submetidos à pirólise lenta em mufla por 1 hora a 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. O biochar resultante (Fig. 1b) foi então macerado até se transformar em pó (Fig. 1c) e, posteriormente, fracionado em diferentes granulometrias: < 300 µm, 300-355 µm, 355-425 µm e > 425 µm.

Em seguida, foram preparadas quatro tintas, cada uma correspondendo a uma granulometria do biochar. Cada tinta foi composta por 80 % em massa de biochar, 10 % em massa de *carbon black*, 10 % em massa de polimetilmetacrilato (PMMA) e clorofórmio para a dissolução, sendo mantida em agitação por 2 horas à temperatura ambiente para garantir a completa dispersão e integração dos materiais (Fig. 1d).

Discos de platina (Fig. 1e), previamente lavados com acetona e secos por 3 horas, foram utilizados como coletores de corrente. Para cada formulação de tinta, foram preparadas seis amostras, depositando 50 µL de tinta sobre cada coletor e, em seguida, secando-as em estufa a 100 °C por 3 horas. Como resultado, foram obtidos eletrodos com diferentes granulometrias de biochar de sabugo de milho (Fig. 1f).

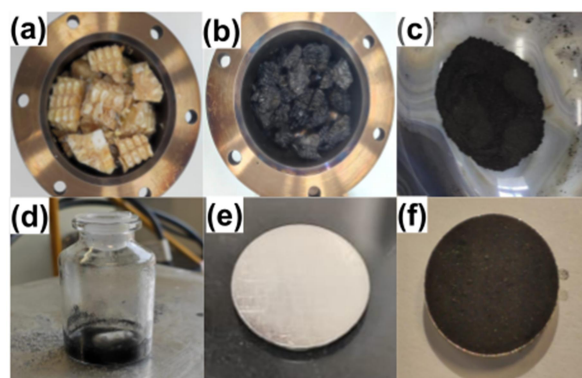


Figura 1: Imagens das etapas do processo para a produção dos eletrodos: (a) sabugo de milho em pedaços no reator, (b) biochar de sabugo de milho no reator, (c) biochar em pó após macerado, (d) tinta de biochar, (e) coletor de corrente de Pt e (f) eletrodo de biochar. Fonte: Autor do Trabalho.

Para as caracterizações eletroquímicas foi montado um sistema utilizando dois eletrodos com a mesma granulometria de biochar (contraeletrodo e eletrodo de trabalho), um filtro de microfibras de vidro como separador e H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ como eletrólito em uma célula tipo Swagelok (Fig. 2).

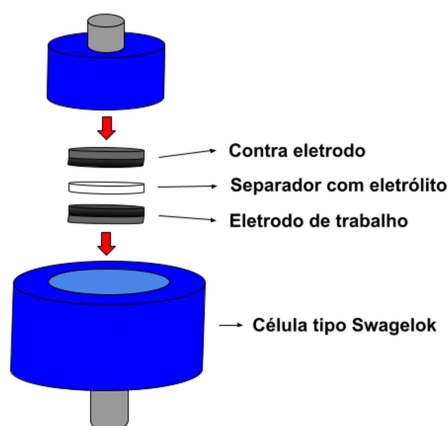


Figura 2: Esquema de montagem da célula eletroquímica. Fonte: Autor do Trabalho.

O biochar de sabugo de milho foi caracterizado por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Enquanto, os eletrodos de biochar com diferentes granulometrias foram analisados eletroquimicamente por voltametria cíclica (VC), em um intervalo de potencial de -0,4 a +0,4 V e com taxa de varredura de 10, 20, 50, 100 e 200 mV/s.

RESULTADOS

As imagens obtidas por MEV revelam que o biochar de sabugo de milho na forma de pó, com granulometria inferior a 300 μm , é composto por partículas de tamanhos variados, superfícies irregulares e poros presentes apenas nas partículas maiores (Fig. 3a).

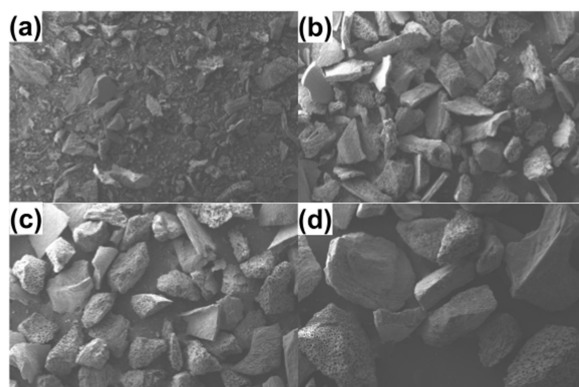


Figura 3: Fotomicrografias com ampliação de 30x do biochar de sabugo de milho com granulometria de: (a) < 300 μm , (b) 300-355 μm , (c) 355-425 μm e (d) > 425 μm . Fonte: Autor do Trabalho.

Em contraste, as amostras com granulometrias de 300–355 μm , 355–425 μm e > 425 μm apresentam maior uniformidade no tamanho das partículas, todas exibindo uma estrutura porosa com macroporos de diferentes tamanhos e formas (Fig. 3b-d).

No difratograma obtido por DRX (Fig. 4), observa-se que o biochar apresenta um espectro predominantemente amorfo, característico de pirólises realizadas em baixas temperaturas. Uma banda larga entre 20° e 30° indica a presença de carbono amorfo, resultante da estrutura turbostrática do material. Além disso, pequenos picos centrados em ~28° e ~40° são associados ao processo de grafitização que ocorre durante a pirólise, correspondendo, respectivamente, ao plano (002) do carbono grafítico e ao plano (100), relacionado à hibridização sp^2 dos átomos de carbono (GIANNAKOPOULOS et al., 2023).

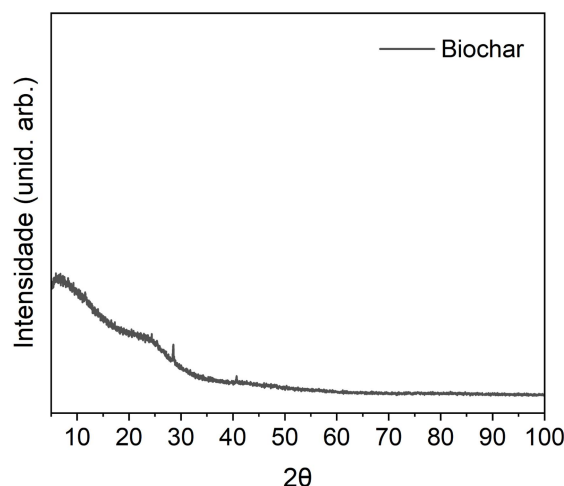


Figura 4: Difratoograma de raios-X do biochar de sabugo de milho. Fonte: Autor do Trabalho.

No espectro de FTIR do biochar (Fig. 5), observa-se uma banda larga de absorção em torno de 3300 cm^{-1} , atribuída às vibrações de deformação axial O-H, possivelmente de grupos funcionais alcoólicos, fenólicos ou carboxílicos. Para menores números de onda, identifica-se um pico de maior intensidade em 1580 cm^{-1} , relacionado ao estiramento C=C aromático; picos em 1428 e 1376 cm^{-1} , atribuídos ao dobramento C-H-CH₃; uma banda em torno de 1148 cm^{-1} , associada às vibrações C-O de ácidos carboxílicos; e picos em 868 , 812 e 752 cm^{-1} , também relacionados ao grupo funcional C-H, especificamente a aromáticos com dobramento fora do plano.

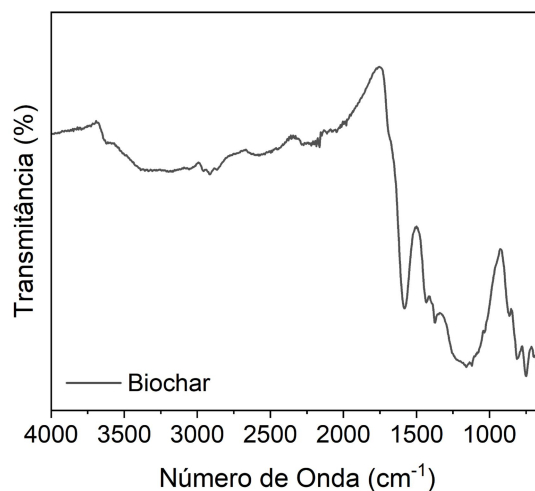


Figura 5: Espectros de infravermelho do biochar de sabugo de milho. Fonte: Autor do Trabalho.

Nas curvas de voltametria cíclica obtidas com uma taxa de varredura de 20 mV/s (Fig. 6), observa-se uma redução significativa na área da curva à medida que a granulometria do biochar aumenta. Esse comportamento também foi constatado nas medidas realizadas com taxas de 10 , 50 , 100 e 200 mV/s .

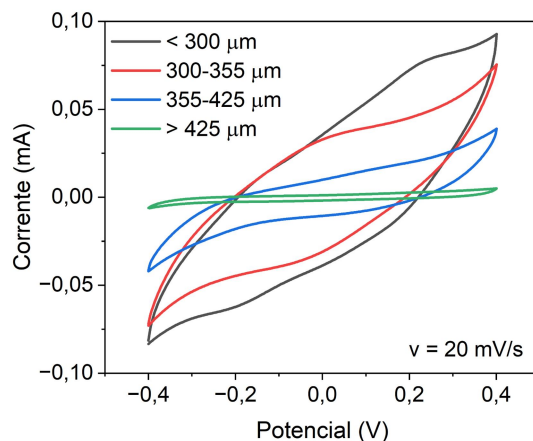


Figura 6: Voltamogramas dos eletrodos de biochar de sabugo de milho em eletrólito H_2SO_4 1 mol.L⁻¹, obtidos com taxa de varredura de 20 mV/s. Fonte: Autor do Trabalho.

A capacitância específica do biochar em cada eletrodo de trabalho foi calculada utilizando a equação 1:

$$C_{esp} = \frac{Q}{2.\Delta V.m_{bio}.v} \quad \text{equação (1)}$$

Nesta equação, Q representa a carga elétrica, determinada pela área do voltamograma apresentado na Fig. 6. Os gráficos com os valores de C_{esp} calculados (Fig. 7) revelam que, para todas as granulometrias, a capacitância específica do biochar de sabugo de milho diminui com o aumento da taxa de varredura. Esse comportamento, comum à maioria dos materiais, é atribuído à limitação de difusão (QU et al., 2015).

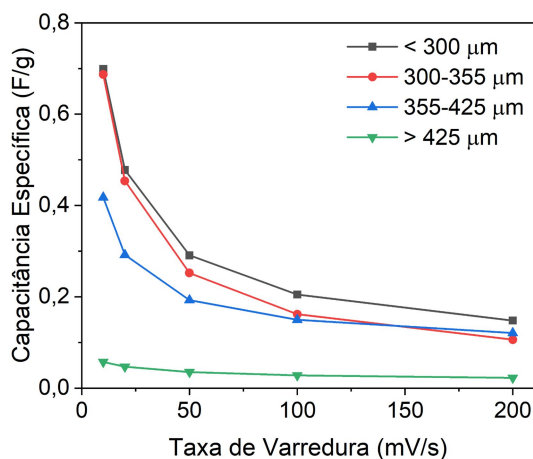


Figura 7: Capacitância específica do biochar de sabugo de milho para as taxas de varredura de 10, 20, 50, 100 e 200 mV/s. Fonte: Autor do Trabalho.

Além disso, independentemente da taxa de varredura, observa-se uma redução na capacitância específica à medida que a granulometria do biochar aumenta, indicando uma menor capacidade de armazenamento de carga nos eletrodos preparados com partículas de maior tamanho.

CONCLUSÕES

Este estudo possibilitou o desenvolvimento de eletrodos de biochar a partir de resíduos sólidos de milho verde, com boa uniformidade, um aspecto fundamental para a caracterização eletroquímica de materiais de carbono. Além disso, foi estabelecido um método simples e de baixo custo para a fabricação e análise desses eletrodos.

Os resultados eletroquímicos revelaram que o biochar possui baixa capacitância específica. No entanto, verificou-se que eletrodos produzidos com biochar de menor granulometria são mais eficientes para o armazenamento de carga em supercapacitores. Por outro lado, a elevada porosidade das amostras de maior granulometria sugere um potencial aprimoramento do desempenho capacitivo ao preencher esses poros com materiais condutores, como óxidos metálicos ou líquidos iônicos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio da CAPES, CNPq, Fundação Araucária, PPGIES, UNILA/PRPPG e apoio dos laboratórios multiusuários LATEPS, SiCaMat e LICF da UNILA. A.F.G. agradece a CAPES pela bolsa de pós-doutorado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shao, Y.; Li, X.; Wang, H.; Wu, J.; Zhang, Y.; Sun, X. **Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors.** Chemical Reviews, v. 118, n. 18, p. 9233–9280, 2018.
2. Chang, L.; Tang, Y.; Xia, Y.; Ren, Y.; Gu, W.; Guo, Y. **Review on distributed energy storage systems for utility applications.** CPSS Transactions on Power Electronics and Applications, v. 2, n. 4, p. 267–276, 2017.
3. Zhang, S.; Pan, N. **Supercapacitors performance evaluation.** Advanced Energy Materials, v. 5, n. 6, p. 1401401, 2015.
4. Dutta, A.; Mahanta, J.; Banerjee, E. T. **Supercapacitors in the light of solid waste and energy management: a review.** Advanced Sustainable Systems, v. 4, n. 12, p. 2000182, 2020.
5. Zhai, Z.; Zhang, L.; Du, T.; Ren, B.; Xu, Y.; Wang, S. et al. **A review of carbon materials for supercapacitors.** Materials & Design, v. 221, p. 111017, 2022.
6. Giannakopoulos, S.; Vakros, J.; Frontistis, Z.; Manariotis, I. D.; Venieri, D.; Pouloupoulos, S. G.; Mantzavinos, D. **Biochar from lemon stalks: a highly active and selective carbocatalyst for the oxidation of sulfamethoxazole with persulfate.** Catalysts, v. 13, n. 2, p. 233, 2023.
7. Qu, W. H.; Xu, Y. Y.; Lu, A. H.; Zhang, X. Q.; Li, W. C. **Converting biowaste corncob residue into high value added porous carbon for supercapacitor electrodes.** Bioresource Technology, v. 189, p. 285–291, 2015. Conselho