

Síntese de carbonos a partir de biomassa brasileira para armazenamento de energia.

Agnes Nascimento Simões (CTI) agnes.simoes@cti.gov.br
Talita Mazon (CT) talita.mazon@cti.gov.br

Resumo

Supercapacitores baseados em biomassas das mais diversas variedades estão em crescente ascensão dentro da comunidade científica uma vez que permite associar elementos do desenvolvimento amigável ao meio ambiente sem perder a versatilidade do material e também o seu desempenho no armazenamento de cargas. No Brasil, a cana de açúcar é uma das principais culturas agrícolas produzidas, gerando milhões de toneladas do produto por ano. O aproveitamento dessa biomassa pode ser essencial para contribuir para o aproveitamento de resíduos e além disso utilizar estes no desenvolvimento de novas tecnologias sustentáveis.

Neste trabalho a biomassa de cana de açúcar foi tratada com H_2SO_4 e posteriormente em forno à 750° , funcionalizada em uma síntese por banho químico formando nanobastões de óxido de zinco em sua superfície. O material obtido foi utilizado em um eletrodo e caracterizado eletroquimicamente mostrando-se promissor na sua utilização como supercapacitor.

Palavras-chave: supercapacitor; biomassa; bagaço de cana; armazenamento de energia; nanobastões de óxido de zinco; ZnO ; voltametria cíclica.

1. Introdução

Atualmente há um grande foco no desenvolvimento de tecnologias verdes e amigáveis ao meio ambiente. Dentre elas, há uma vasta literatura relacionada a sensores e geradores de energia. Com isso, faz-se necessário o desenvolvimento em conjunto de armazenadores de energia que podem ser acoplados a esses dispositivos. No mercado atual há uma grande variedade de baterias e capacitores, mas com o objetivo de alinhar-se a tecnologias sustentáveis, muitas pesquisas estão emergindo com foco na síntese e aplicação de diferentes materiais ecologicamente corretos.

Supercapacitores se assemelham a células combustíveis e baterias uma vez que todos esses funcionam na fronteira eletrólito/eletrodo (Martin Winter, 2004). Porém diferente destes últimos, supercapacitores não se utilizam do conceito cátodo/ânodo, uma vez que este utiliza no eletrodo filmes finos de materiais de alta área de superficial para atingir altos valores de capacitâncias através do fenômeno que ocorre na dupla camada elétrica (Marin S. Halper, 2006) (Marin S. Halper, 2006).

Os materiais utilizados variam, e entre os mais utilizados estão alguns óxidos (Ananthakumar Ramadoss, 2013) e polímeros (Qiufeng Meng, 2017), porém neste trabalho foi desenvolvida uma rota de síntese de carbonos com alto grau de grafitação a partir de biomassas e sua funcionalização com nanoestruturas de óxidos metálicos para utilização como material capacitivo. Estes materiais apresentam como vantagem grande área superficial, estabilidade química, boa condutividade e alta capacidade de armazenamento de íons (Elfina Azwar, 2018). Muitos trabalhos na literatura apresentam essa abordagem mais ecologicamente correta utilizando biomassa de diversas variedades (Jiaming Sun, 2019) (Cheol-Soo Yang, 2014) (Zan Gao, 2016) de acordo com a sua disponibilidade ou facilidade/acessibilidade de tratamento.

O Brasil é um dos maiores produtores de cana de açúcar do mundo e os produtos advindos do seu plantio são vários desde açúcar a etanol, além de ser um agregador de valor em outros

produtos (Ricardo de Oliveira Bordonal, 2018). Dados do Ministério da Agricultura (MAPA), dizem que a safra 2017/2018 de cana-de-açúcar foi estimada em 646,34 milhões de toneladas [MAPA] e apesar da utilização da cana em diversas cadeias de produção, há uma grande geração de resíduos desses processos. Sendo composta de 50% celulose, 25% hemicelulose e 25% lignina (Raveendran Sindhu, 2016), moléculas onde se apresentam majoritariamente átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, essa biomassa mostra-se um potencial material para sintetizar carbono e consequente utilização para supercapacitores.

Neste trabalho utilizou-se a biomassa de cana de açúcar, e foi desenvolvida uma rota de tratamento e funcionalização desta para aplicação em supercapacitores.

2. Metodologia Experimental

Antes de realizar as medidas eletroquímicas foram realizadas etapas de tratamento e funcionalização da biomassa. Primeiramente um tratamento químico foi realizado em autoclave à 80°C, com diferentes ácidos e em diferentes proporções. Em seguida, a mesma foi retirada da autoclave, lavada e filtrada à vácuo com água deionizada até o pH neutro do filtrado. A biomassa retida no filtro foi então colocada em estufa à 100°C por 24 horas.

Após a secagem completa, seguiu-se com tratamento térmico da biomassa em forno tubular à vácuo sob fluxo de gás nitrogênio (N₂) por 750°, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Após a pirólise da biomassa no forno tubular, realizou-se outro processo de tratamento ácido sob agitação por 20 minutos a temperatura ambiente. Em seguida, a biomassa foi retirada e lavada e filtrada com água deionizada até o pH neutro do filtrado que foi posteriormente colocada em estufa à 100°C por 24 horas. Antes da etapa de síntese a biomassa foi tratada em uma solução de acetato de zinco em etanol de concentrações pré-determinadas, sob agitação à temperatura ambiente.

A síntese dos nanobastões de óxido de zinco foi então realizada pelo método de banho químico à 90°C por duas horas sendo o agente precursor nitrato de zinco hexahidratado [Zn(NO₃)₂.6H₂O] em meio básico de hidróxido de amônio (NH₄OH).

Terminado a etapa de síntese, a solução foi recolhida e centrifugada a 10000 RPM por 30 minutos. O produto obtido foi então seco em estufa à 100°C durante 24 horas e sem seguida caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Após a funcionalização da biomassa a partir dos tratamentos acima mencionados, seguiu-se o processo de deposição do material em eletrodos metálicos para caracterização eletroquímica. A uma amostra da biomassa funcionalizada foi adicionado fluoreto de polivinilideno (PVDF) e uma alíquota de n-metil-2-pirrolidona (NMP) até a obtenção de um produto pastoso. Essa pasta foi depositada no eletrodo de trabalho do sensor com auxílio de um pincel e em seguida foi colocado em estufa à 60°C por 24 horas para secar. Em seguida as medidas eletroquímicas foram realizadas: voltametria cíclica e impedância. O eletrólito utilizado para as medidas foi uma solução de sulfato de sódio (NaSO₄) 1M e as medidas foram realizadas no equipamento Autolab Metrohm.

3. Resultados e Discussões

Os resultados preliminares do tratamento ácido (Figura 1) mostram a formação de poros na estrutura da biomassa. Os testes preliminares do tratamento ácido foram realizados com biomassa de bambu com ácido fosfórico (H₃PO₄).

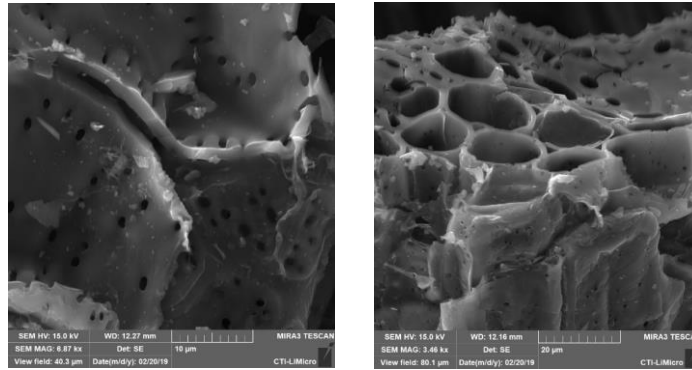


Figura 1. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) evidenciando a formação de poros na estrutura da biomassa.

A porosidade tem relação com a área superficial do material; no caso das biomassas para utilização em supercapacitores, a maior área superficial possibilita a melhor difusão de íons e conseqüentemente aprimora a propagação de cargas e condução elétrica.

Após o tratamento ácido, a biomassa foi utilizada como substrato para crescimento de nanobastões de óxido de zinco (ZNO NR's), através da síntese por banho químico descrita anteriormente.

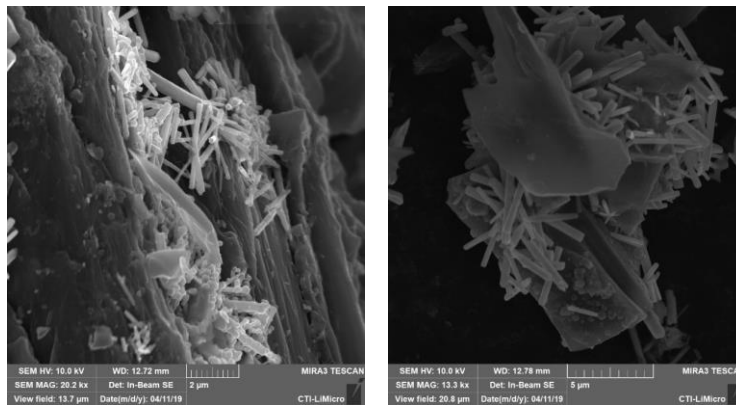


Figura 2. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) evidenciando a formação de nanobastões de óxido de zinco (ZnO NR's) na superfície da biomassa de bambu tratada com ácido fosfórico (H_3PO_4).

As imagens MEV (Figura 2) mostram que houve crescimento de ZNO NR's, e então seguiu-se com as medidas eletroquímicas do produto formado (Figura 3).

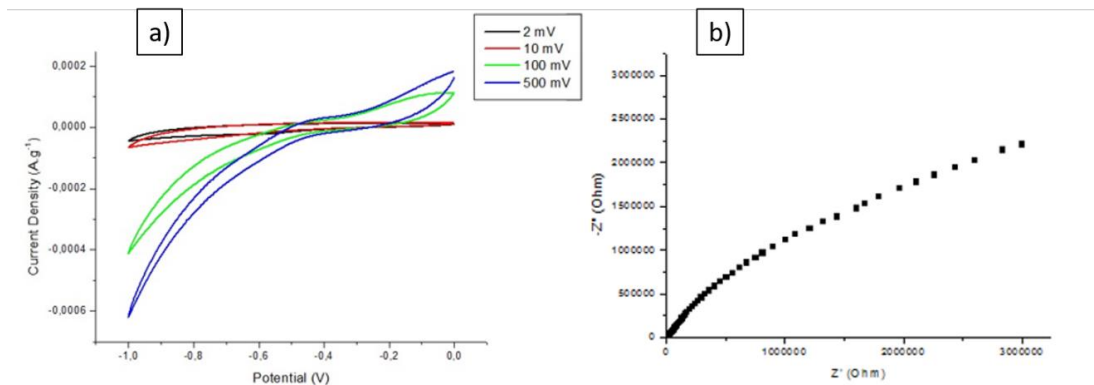


Figura 3. Gráficos de caracterização eletroquímica da amostra de biomassa de bambu tratada em H_3PO_4 . a) Voltametria Cíclica em diferentes velocidades de varredura; b) Espectro de Impedância da amostra.

A partir da análise dos gráficos é possível observar que a amostra não apresentou comportamento característico de um supercapacitor. No caso do resultado de voltametria cíclica, a curva apresenta baixo pico de corrente além de um formato de curva característico de um processo reversível, ou seja, as cargas estão fluindo pelo material, porém não estão sendo retidas. Pela análise do gráfico de impedância, a amostra demonstra alta resistividade. Portanto, esses resultados corroboram o resultado obtido das imagens MEV uma vez que sem a cobertura homogênea de ZnO NR's sobre a biomassa, dificultaria o deslocamento de carga na amostra.

A fim de aprimorar os resultados eletroquímicos obtidos foram realizadas alterações no desenvolvimento do dispositivo. Alterou-se a biomassa utilizada para bagaço de cana e testou-se a utilização de ácido sulfúrico (H_2SO_4) também no tratamento ácido do material.

Após o tratamento térmico as amostras de cada biomassa foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) (Figura 4).

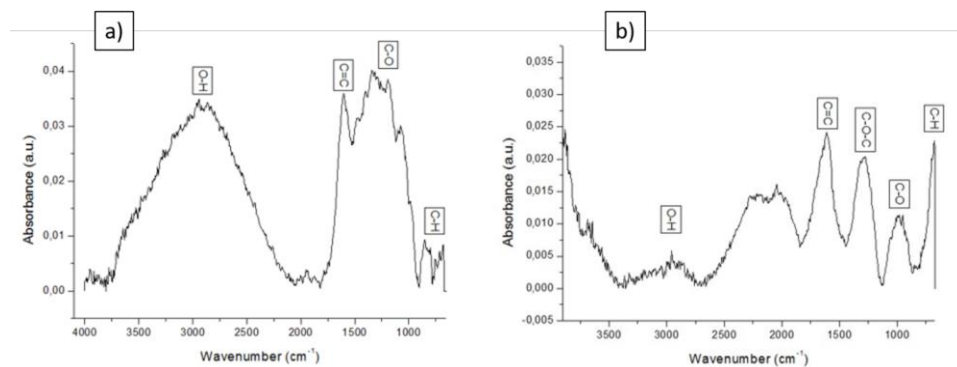
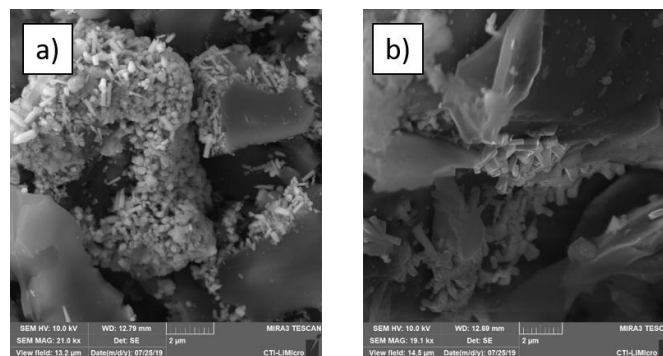


Figura 4. Espectros de absorção no infravermelho das amostras de biomassa de bagaço de cana tratadas com ácido. a) Ácido fosfórico; b) Ácido sulfúrico.

Através dos resultados obtidos por espectroscopia IV, observa-se que na amostra tratada com H_3PO_4 há ainda uma grande banda em 3000cm^{-1} indicando a presença de ligações de hidrogênio, além da coalescência de picos próximos de 1250cm^{-1} . A diferença para a amostra tratada com H_2SO_4 pode ser explicado pelo fato deste ser um ácido mais forte e quebrar mais facilmente as ligações orgânicas presentes na amostra da biomassa.

Dado esses resultados, as amostras de biomassa de bagaço de cana descritas a seguir foram então tratadas com H_2SO_4 . Após a etapa de tratamento ácido, antes da síntese a amostra de biomassa foi retirada do forno e macerada a fim de aumentar a área superficial, além disso foi colocada em uma solução alcóolica de acetato de zinco com o objetivo de criar sítios de zinco na superfície da biomassa e favorecer a maior homogeneidade no crescimento dos ZnO NR's. Outro ponto importante a ser destacado é que nesta etapa uma das sínteses foi realizada com metade da massa inicial de biomassa, com o intuito de obter maior recobrimento de ZnO NR's.



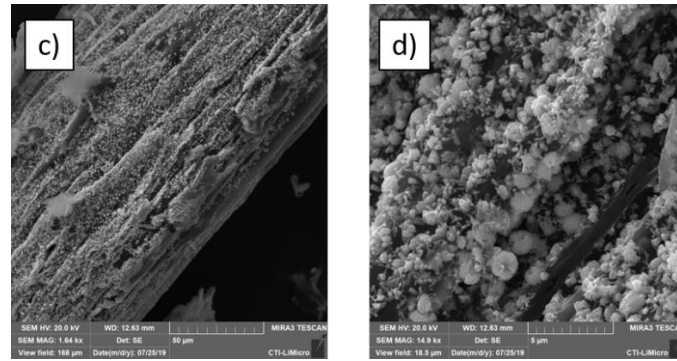
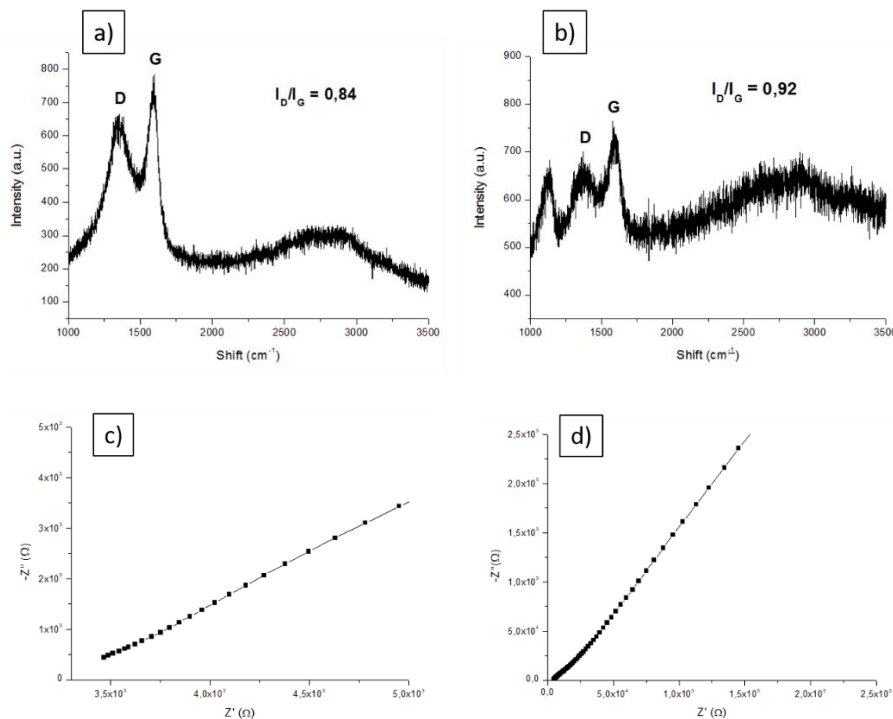


Figura 5. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) evidenciando a formação de nanobastões de óxido de zinco (ZnO NR's) na superfície da biomassa de bagaço de cana tratada com ácido sulfúrico (H₂SO₄). a) e b) 100% da massa inicial de biomassa; c) e d) 50% da massa inicial de biomassa.

A partir das imagens MEV (Figura 5) é possível observar um crescimento mais homogêneo das nanoestruturas no substrato de biomassa, porém, comparando-se os dois tipos de síntese fica evidente que reduzir a massa inicial de biomassa permite um aumento na concentração de íons zinco adsorvidos na superfície da biomassa e corrobora com o crescimento homogêneo dos nanobastões na superfície de todo o substrato.

Além disso comparando-se outras propriedades das diferentes biomassas tratadas é possível observar que reduzindo a massa inicial de biomassa também foi possível obter um aumento na relação I_D/I_G , indicando uma maior grafitação da estrutura de carbono obtida da biomassa devido a maior quantidade de ácido disponível no meio de crescimento dos nanobastões (Figura 6.a e 6.b). Além disso, pode-se observar que os gráficos de voltametria cíclica apresentam um maior pico de corrente e comportamento característico de supercapacitor, sendo que a amostra de 50% de biomassa apresentou os melhores resultados (Figuras 6.e e 6.f).



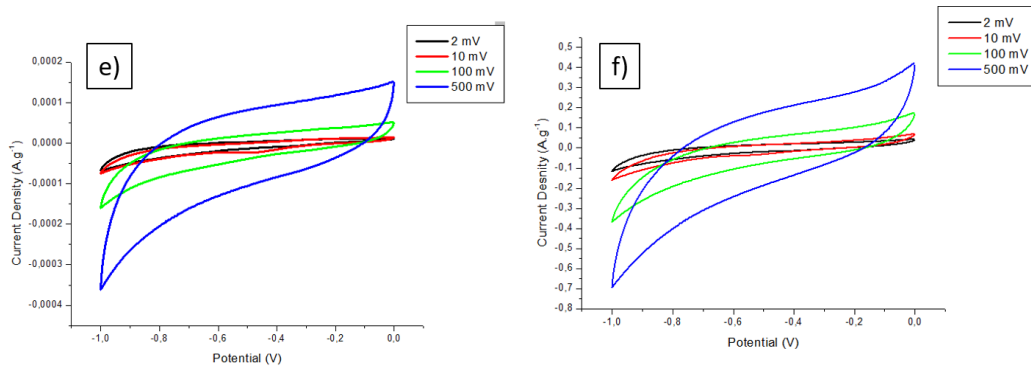


Figura 6. Espectro RAMAN a) 100% massa biomassa e b) 50% massa biomassa; Gráfico impedância c) 100% massa biomassa e d) 50% massa biomassa; Gráfico de voltametria cíclica e) 100% massa biomassa e f) 50% massa biomassa.

Além das características eletroquímicas a efetividade da síntese e crescimento dos nanobastões na superfície da biomassa tratada foi analisada pela técnica EDX (Figura 7). As imagens obtidas por mapeamento dos elementos químicos por EDX revelam o crescimento homogêneo de ZnO NR's ao longo da superfície da biomassa.

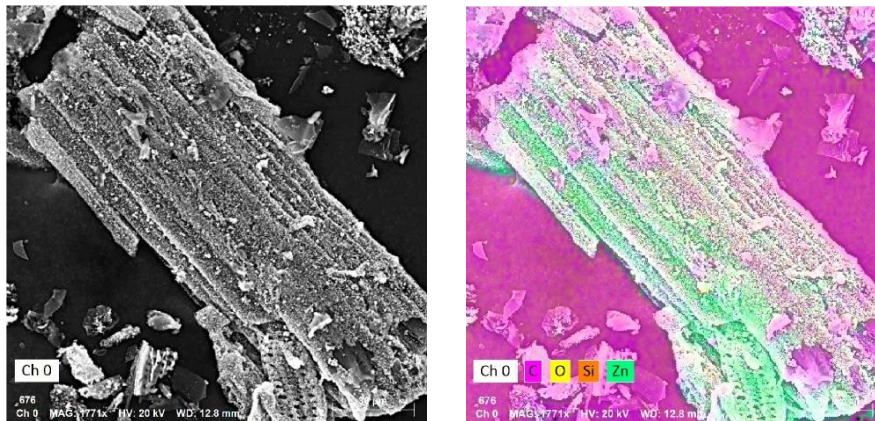


Figura 7. Mapeamento obtido por EDX da biomassa tratada com H_2SO_4 após síntese de nanobastões de ZnO.

Através dos resultados é possível notar que um melhor recobrimento da superfície da biomassa com as nanoestruturas de fato pode levar a melhores condições eletroquímicas.

4. Conclusão

Através de testes e modificações superficiais e de síntese das amostras, foi possível aperfeiçoar a técnica de grafitação e funcionalização da biomassa de bagaço de cana obtendo-se um produto passível de ser utilizado como material para supercapacitores. As caracterizações eletroquímicas apresentaram melhora ao longo do processo conforme a adaptação e mudança nas metodologias de tratamento da biomassa e síntese das nanoestruturas. Além disso, os materiais desenvolvidos recentemente se mostraram promissores para a aplicação. Vale ressaltar que o processo foi realizado utilizando bagaço de cana que pode ser obtido através de resíduos de outras indústrias químicas colaborando para o desenvolvimento de tecnologias verdes.

Referências

- Ananthakumar Ramadoss, S. J. (2013). Improved activity of a graphene–TiO₂ hybrid electrode in an electrochemical supercapacitor. *CARBON* 63, 434 – 445.
- Cheol-Soo Yang, Y. S. (2014). Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications. *Current Applied Physics* , 14, 1616-1620.
- Elfina Azwar, W. A.-V. (2018). Transformation of biomass into carbon nanofiber for supercapacitor application - A review. *International Journal of Hydrogen Energy* , 43, 20811-20821.
- Jiaming Sun, L. E. (2019). Fabrication of three-dimensional microtubular kapok fiber carbon aerogel/RuO₂ composites for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 300, 225-234.
- Marin S. Halper, J. C. (2006). Supercapacitors: A Brief Overview. *MITRE Nanosystems Group*.
- Martin Winter, R. J. (2004). What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104(10), 4245–4270.
- Qiufeng Meng, K. C. (2017). Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy*, 36, 268–285.
- Raveendran Sindhu, E. G. (2016). Bioconversion of sugarcane crop residue for value added products - An overview. *Renewable Energy* , 98, 203-215.
- Ricardo de Oliveira Bordonal, J. L. (2018). Sustainability of sugarcane production in Brazil. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 38, 13.
- Zan Gao, C. B. (2016). Cotton-textile-enabled flexible self-sustaining power packs via roll-to-roll fabrication. *Nature Communications* , 7, 11586.