

Síntese de compósitos nanofios de dióxido de manganês : estruturas de carbono obtidas a partir de biomassa

Vitor Veteri de Souza Costa¹, Talita Mazon¹

{vvscosta, tmazon}@cti.gov.br

¹Divisão de Mostradores da Informação – NMI
CTI/MCTI Renato Archer – Campinas/SP

Abstract. *This paper describes the synthesis of composites based on manganese dioxide nanowires and carbon structures with high degree obtained from cassava waste. First, Cassava waste was heated treated for obtaining carbon structures. Then an appropriated amount of these structures was mixed with manganese nitrate and potassium permanganate and submitted to hydrothermal synthesis aiming to obtain the composite with manganese dioxide nanowires. The influences of oxidant concentration, and temperature on the morphology of the final products are discussed in this paper*

Resumo. *Este artigo descreve a síntese de compósitos baseados em nanofios de dióxido de manganês e estruturas de carbono com alto grau de grafitação obtidas de biomassa mandioca fibra. Primeiro, a biomassa de mandioca fibra foi tratada termicamente para obtenção das estruturas de carbono. Então, uma quantidade apropriada de estruturas de carbono foi misturada com nitrato de manganês e permanganato de potássio e submetidas a síntese hidrotermal, visando obter o compósito com nanofios de dióxido de manganês. A influência da concentração do oxidante e temperatura de síntese na morfologia do produto final sintetizado serão discutidas neste artigo.*

1. Introdução

Por muitos anos, o dióxido de manganês (MnO_2) e seus compostos derivados têm atraído atenção especial, por causa de sua excelente flexibilidade estrutural combinada com novas propriedades químicas e físicas, que são de interesse para aplicações em supercapacitores, baterias e sensores [1-2]. Existem diferentes formas estruturais do MnO_2 na natureza e as formas cristalográficas, bem como a morfologia, são responsáveis pelas propriedades do material.

Por outro lado, estruturas de carbono com alto grau de grafitação obtidas a partir de biomassa, como mandioca, têm sido consideradas promissoras para serem utilizadas como eletrodos em baterias e supercapacitores [3]. A associação de óxidos metálicos, como o MnO_2 , com estruturas de carbono grafitizadas aumenta a eficiência

no armazenamento de energia [4]. Com o desenvolvimento de nanoestruturas unidimensionais, a dimensionalidade e o tamanho dos materiais também estão sendo considerados como fatores críticos que podem trazer algumas propriedades novas e também contribuir para o aumento da eficiência na coleta de elétrons, melhorando o desempenho dos dispositivos armazenadores de energia. Assim, a síntese de dióxido de manganês com dimensionalidade, tamanho e estrutura cristalina bem controlados devem ser de grande importância [5].

Este artigo tem como objetivo a síntese e caracterização de compósitos de MnO_2 : estruturas de carbono grafitizadas obtidas a partir de mandioca fibra, utilizando a técnica de síntese hidrotermal.

2. Metodologia

2.1 Obtenção das estruturas de carbono grafitizadas

Para a síntese de estruturas de carbono, foi utilizada biomassa in natura de Mandioca Fibra.

Inicialmente, a biomassa foi tratada quimicamente em ácido sulfúrico (H_2SO_4) para eliminação de impurezas presentes nas amostras. Para o tratamento químico, utilizou-se a proporção de 3:1 (H_2SO_4 para biomassa). Posteriormente, adicionou-se água deionizada e a solução foi agitada por 10 minutos. Em seguida, a amostra foi aquecida a 120°C por 4 horas. Após este processo, a amostra foi resfriada durante 24 horas, o material resultante foi filtrado e seco em estufa à 100°C .

Após o tratamento químico, a biomassa foi tratada termicamente a 750°C durante quatro horas com atmosfera nitrogenada, com a finalidade de obter estruturas de carbono com alto grau de grafitização. A estrutura de carbono obtida foi caracterizada por RAMAN e FTIR e os resultados foram previamente divulgados [6].

2.1 Síntese Hidrotermal para obtenção do Compósito

Para a obtenção dos compósitos de carbono de biomassa grafitizado com nanofios de MnO_2 , adicionou-se a um recipiente de Teflon quantidades estabelecidas de carbono de biomassa grafitizado, KMnO_4 e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. As proporções 1:4 e 1:2 de KMnO_4 : Mn foram testadas e manteve-se a proporção de carbono grafitizado em relação a concentração de manganês em 40%. A síntese hidrotermal foi realizada no intervalo 100 - 140°C em diferentes tempos. As amostras obtidas foram caracterizadas por MEV e EDX.

3. Resultados e Discussões

Na Figura 1 estão apresentadas as imagens obtidas por MEV dos compósitos sintetizados a 100°C utilizando diferentes proporções de KMnO_4 : Mn. Observa-se, que independente da proporção utilizada (1:2 ou 1:4) não ocorreu a formação de nanofios de

MnO₂ na superfície das estruturas de carbono grafritizadas. Provavelmente a não formação de nanofios de MnO₂ está relacionada com a baixa temperatura de síntese.

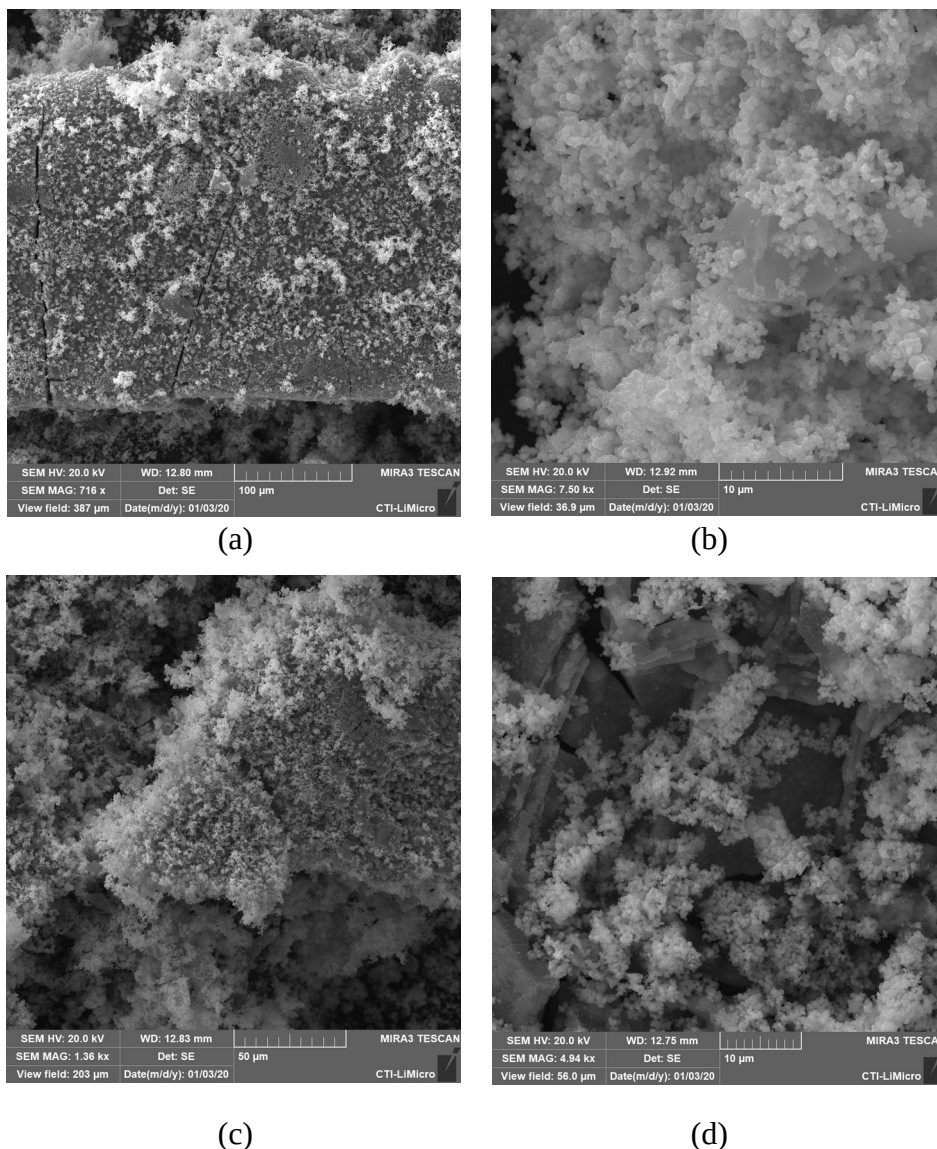


Figura 1. Imagens obtidas por MEV para amostras de carbono de biomassa grafritizado com nanoestruturas de MnO₂, utilizando na síntese hidrotermal 40% em massa das estruturas de carbono, temperatura de 100 °C e diferentes proporções de KMnO₄ : Mn. (a) amostras preparadas utilizando a relação 1:2 e (b) amostras preparadas utilizando a relação 1:4.

Quando aumentou-se a temperatura da síntese hidrotermal para 140 °C, observa-se na Figura 2, a formação de nanofios de MnO₂ para as amostras preparadas utilizando a proporção 1:2 de KMnO₄ : Mn (Figura 2^a, 2b e 2c). Uma diminuição na concentração do agente oxidante levou a formação de nanopartículas esféricas na superfície do carbono grafritizado (Figura 2d). A comprovação do compósito de nanoestruturas de

carbono com nanofios de MnO_2 foi verificada por análise por EDX, Figura 3. É possível observar a presença dos elementos Mn, O e C, com uma pequena contaminação de K.

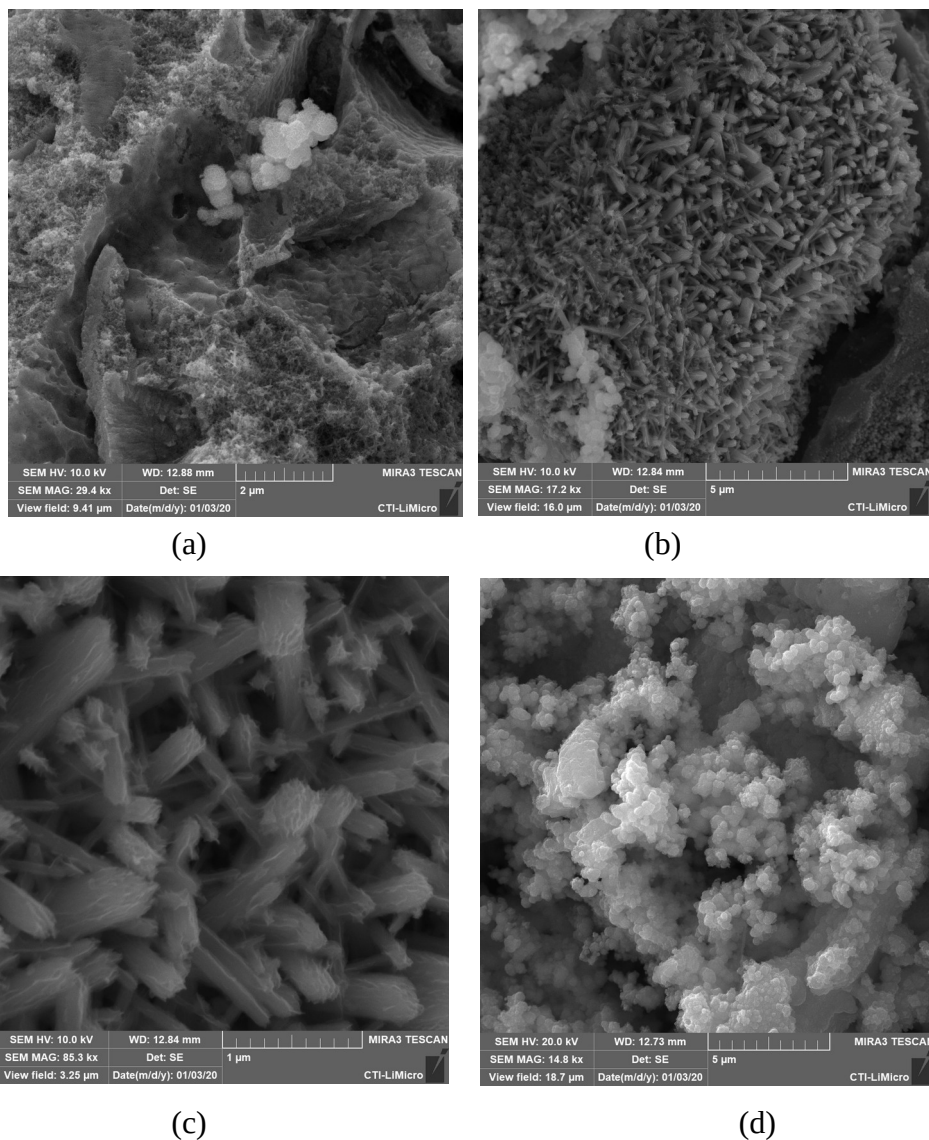


Figura 2. Imagens obtidas por MEV para amostras de carbono de biomassa grafitizado com nanoestruturas de MnO_2 , utilizando na síntese hidrotermal 40% em massa das estruturas de carbono, temperatura de 140 °C e diferentes proporções de KMnO_4 : Mn. (a), (b) e (c) amostras preparadas utilizando a relação 1:2 e (d) amostras preparadas utilizando a relação 1:4.

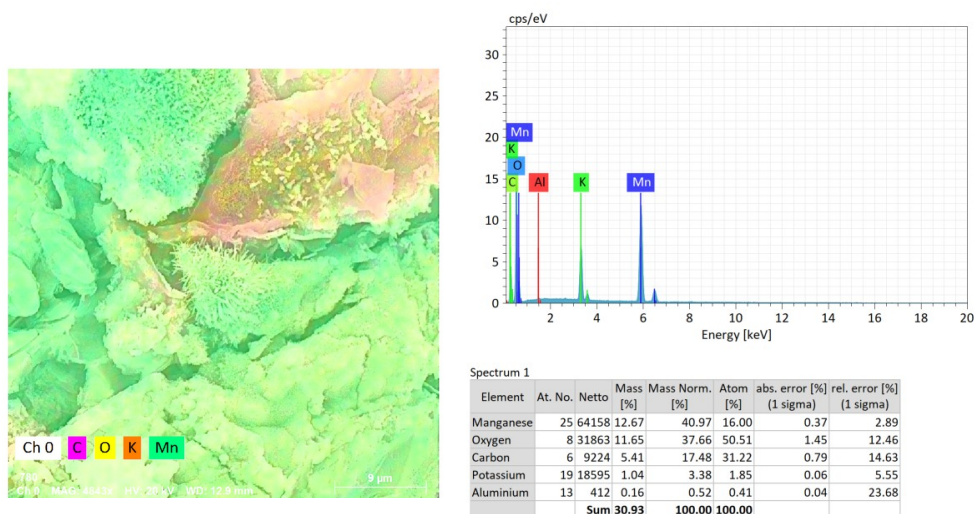


Figura 3. Resultados obtidos por EDX dos nanofios de MnO_2 .

4. Conclusões

Compósitos de carbonos de biomassa com alta grafitação (obtidos de mandioca fibra) com nanofios de MnO_2 foram preparados, utilizando procedimento fácil e de baixo custo. Dados de caracterização química e morfológica confirmaram o crescimento de nanofios de MnO_2 na superfície do carbono. A melhor condição de síntese foi utilizando a proporção de 1:2 KMnO_4 : Mn e temperatura de 140 °C.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao CDMF – CEPID-FAPESP pelo apoio financeiro.

6. Referências

1. CHENG, S. et al. Phase evolution of an alpha MnO_2 -based electrode for pseudocapacitors probed by in operando Raman spectroscopy. *Nano Energy*, v. 9, p. 161-167, 2014.
2. Frackowiak E, Béguin F (2001) *Carbon* 39:937.
3. GERMSCHIEDT, R. L.; VESSALLI, B. A. ; BIZZO, W. A. ; MAZON, T. . Synthesis of Graphene Oxide from Biomass. In: XVI Brazil MRS Meeting, 2017, Gramado, RS. Livro de resumos do XVI Brazil MRS Meeting, 2017.
4. H. Zhang, Z. Zhang, X. Qi, J. Yu, J. Cai, and Z. Yang. Manganese monoxide/biomass-inherited porous carbon nanostructure composite based on the high water absorbent agaric for asymmetric supercapacitor. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(4):4284–4294, 2019.

5. Kötzt R, Carlen M (2000) *Electrochim Acta* 45:2483.
6. Y. Li, N. Yu, P. Yan, Y. Li, X. Zhou, S. Chen, G. Wang, T. Wei, and Z. Fan. Fabrication of manganese dioxide nanoplates anchoring on biomass-derived cross-linked carbon nanosheets for high-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 300:309–317, 2015.