



Obtenção e Caracterização de Compósitos Formados por Material Carbonoso Sustentável e Nanofitas de SnO₂

Beatriz Carvalho da Silva Fonseca¹, Marília Lislaine Alves Silva², Luana Santos Araújo³, Rosana Alves Gonçalves³, Olivia Maria Berengue³, Gisele Aparecida Amaral-Labat¹, Jorge Tadao Matsushima⁴, Maurício Ribeiro Baldan¹

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil.

Aluna de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores – CMS

²Faculdade de Tecnologia, Jacareí, SP, Brasil.

³Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, Brasil.

⁴Faculdade de Tecnologia, São José dos Campos, SP, Brasil.

beatrizalpinopolis@gmail.com

Resumo. *Materiais carbonosos porosos e híbridos formados por carbono e SnO₂ têm sido empregados em sistemas eletroquímicos e catalíticos, e, também, no desenvolvimento de materiais para baterias. Este trabalho objetivou obter compósitos formados por material carbonoso poroso e SnO₂, através de um método simples e com reutilização de um resíduo da indústria de celulose, o licor negro. O SnO₂ foi previamente preparado pelo método de vapor sólido associado a redução carbotérmica. Os materiais estudados serão futuramente empregados em sistemas eletroquímicos e catalíticos. Por meio de análises morfológica e estrutural verificou-se que o método de síntese empregado possibilitou a incorporação de nanofitas de SnO₂ ao material carbonoso. A caracterização eletroquímica mostrou diferenças significativas no perfil voltamétrico dos compósitos obtidos e uma possível aplicação em dispositivos eletroquímicos.*

Palavras-chave: Material Carbonoso; Óxido de estanho; Compósitos.

1. Introdução

Materiais à base de carbono têm sido desenvolvidos para dispositivos eletroquímicos de baixo custo e sustentáveis que convertem e armazenam energia, como por exemplo, células combustíveis e supercapacitores [Alegre, C. et al. 2019]. Muitos destes materiais carbonosos, como por exemplo, xerogéis e aerogéis de carbono, são obtidos da carbonização de géis orgânicos, e suas características texturais (área superficial, volume de poros e distribuição de tamanho de poros) dependem de um controle minucioso das condições experimentais no processo [Cadenas, A. F. et al. 2013]. Do ponto de vista industrial, a temperatura e pressão necessárias para a secagem no processo de síntese de aerogéis de carbono, por exemplo, elevam o custo de operação, além de apresentar manipulação perigosa [Labat, G. A. et al. 2015].

Tendo em vista estas limitações, este trabalho visa obter um material carbonoso poroso por um método com custo baixo, que não utilize altas pressões e temperaturas, mas sim secagem



direta ao ar. Além disso, a síntese compreenderá a reutilização do licor negro em sua forma bruta no processo. O licor negro é um dos principais subprodutos do processo industrial de produção de papel. Este resíduo constituído de lignina, uma macromolécula aromática, é tóxico e pode afetar negativamente os recursos hídricos [Fu, K. et al. 2013]. A complicada estrutura da lignina a torna difícil de ser degradada e, por isso, é necessário buscar soluções para descartá-la ou reaproveitá-la de forma econômica e sustentável [Fu, K. et al. 2013]. Uma das maneiras encontrada na literatura de se reutilizar a lignina é utilizando-a como precursora de carbono para a obtenção de materiais carbonosos [Fu, K. et al. 2013], [Sari, A. A. et al. 2017] e [Boucardi, H. et al. 2020].

Adicionalmente, este trabalho compreende o desenvolvimento de um material híbrido, com a inserção de nanofitas de SnO_2 na estrutura do material carbonoso, visando futuramente direcionar o compósito formado para dispositivos eletroquímicos e sistemas catalíticos.

O SnO_2 é um dos óxidos mais investigados para aplicações de sensores de gás, condutores transparentes [Berengue, O. M. et al. 2010], catalisadores, eletrocatalise, fotocatalise e baterias [Mohanta, D. & Ahmaruzzaman, M. 2016]. Esta gama de aplicações varia de acordo com a morfologia, fase e cristalinidade do óxido. Diversas estruturas do SnO_2 vêm sendo produzidas: partículas esféricas, folhas, fitas, entre outros [Mohanta, D. & Ahmaruzzaman, M. 2016]. Nanoestruturas formadas por óxidos apresentam um conjunto de propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas que os tornam promissores para a confecção de nanodispositivos [Berengue, O. M. et al. 2010]. O design desses nanodispositivos requer o conhecimento de suas propriedades fundamentais e, também, dos mecanismos de crescimento dos seus blocos de formação [Berengue, O. M. et al. 2009].

A síntese de nanoestruturas oxidadas normalmente compreende métodos de crescimento por fase de vapor. Dentro deste método encontra-se o mecanismo vapor-sólido (VS), o qual possibilita o crescimento de nanoestruturas a partir da fase de vapor na ausência de catalisador. A fase de vapor do material a ser crescido é diretamente adsorvido pelo substrato, seguido pela nucleação e crescimento das nanoestruturas [Araujo, L. S. 2012]. Devido à alta temperatura de fusão do SnO_2 , um outro método chamado redução carbotérmica é associado ao mecanismo vapor sólido para produzir nanofitas de SnO_2 . A literatura descreve que o SnO_2 pode ser reduzido para SnO ou Sn antes de passar pelo processo de evaporação [Araujo, L. S. 2012]. Assim, a redução carbotérmica faz com que a temperatura de obtenção das nanoestruturas seja diminuída sem que a morfologia das nanofitas seja alterada. De forma geral, no método de redução carbotérmica ocorre a redução do óxido pelo carbono, seguido por evaporação do material reduzido e sublimação do vapor óxido [Araujo, L. S. 2012].

O desenvolvimento de materiais híbridos formados por SnO_2 e materiais carbonosos, pode ampliar a pesquisa em outras áreas da ciência. Filmes finos, nanocompósitos formados por nanotubos de carbono- SnO_2 e grafeno- SnO_2 , e compósitos formados por outros tipos de materiais carbonosos, já têm sido investigados para aplicações em baterias, oxidação CO e sensores químicos [[Mohanta, D. & Ahmaruzzaman, M. 2016], [Priyadharshini, E. et al. 2019] e [Zhiqing, H. et al. 2020]. Além disso, compósitos formados por aerogel de carbono- SnO_2 foram aplicados na redução eletroquímica de CO_2 e foi atingido alta eficiência faradaica para a conversão de CO_2 em formiato [Jinli, Y. et al. 2017]. Assim sendo, o intuito desse trabalho é desenvolver compósitos formados por material carbonoso poroso e SnO_2 (MC- SnO_2), através de um método simples e sustentável que reutilize resíduo industrial de forma bruta (licor negro). Além disso, objetiva-se introduzir na estrutura do material carbonoso nanofitas de SnO_2 produzidas pelo método vapor sólido associado a redução carbotérmica.



2. Metodologia

Para a síntese do material carbonoso poroso (MC), a mistura contendo o licor negro bruto (25 g), resorcinol (3,75 g), formaldeído (11 g) e PMMA (11,25 g), permaneceu sob agitação até a formação de uma estrutura sólida (gelatinosa). Em seguida, o material endurecido passou pelo processo de secagem direta ao ar. Posteriormente, ocorreu a carbonização do material à 900 °C, seguido pela lavagem.

As nanofitas de SnO₂ foram sintetizadas no LCCTnano – Laboratório de Crescimento de Cristais e Transporte Eletrônico em Nanoestruturas, Departamento de Física e Química – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Como citado anteriormente, o método utilizado foi crescimento vapor sólido associado a redução carbotérmica. O precursor utilizado foi uma mistura contendo pó de SnO₂ (Sigma Aldrich, pureza > 99,9%) e carbono mesoporoso (Sigma Aldrich, pureza > 99,9%), em uma proporção de 95:5 em massa. Para garantir a homogeneização desta mistura, a mesma passou por um processo de moagem em um moinho de bolas durante 60-80 h. O material precursor obtido foi inserido em um cadinho de alumina e introduzido no centro de um tubo de alumina (5,00 cm de diâmetro), posicionado no interior de um forno tubular horizontal (Lindberg/Blue M). O tubo de alumina foi selado e em seguida purgado com um fluxo de N₂ (2.0 Air Liquide). Posteriormente, o fluxo de N₂ foi ajustado para 50 sccm, permanecendo assim até o fim da síntese. O forno foi aquecido até a temperatura de 950°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Esta temperatura foi mantida por 60 minutos e, por fim, o forno foi resfriado até a temperatura ambiente na atmosfera de N₂. As nanofitas de SnO₂ obtidas foram dispersadas em álcool isopropílico (proporção de 1 mg/1 mL) e passaram por um processo de sonificação em uma ponteira de ultrassom, com uma potência de 30 W, por 15 minutos. Em seguida, a solução foi submetida à centrifugação, com rotação de 8000 rpm, por 6 minutos. Estes passos finais garantem uma menor aglomeração das nanofitas e, também, uma menor presença de impurezas formadas durante a síntese.

A produção dos compósitos (MC-SnO₂) seguiu o mesmo procedimento de obtenção do MC, no entanto, as soluções contendo álcool isopropílico e SnO₂ (após sonificação e centrifugação) foram adicionadas na mistura antes da inserção de formaldeído. Foram obtidos dois compósitos com quantidades volumétricas diferentes da dispersão de SnO₂ (5 e 30 mL). Os compósitos foram nomeados como MC-SnO₂-5 e MC-SnO₂-30.

A caracterização morfológica dos materiais sintetizados foi conduzida no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-5310. As amostras foram apenas dispersadas em fita de carbono autocolante, a operação foi em modo SE e sob uma tensão de 5 KV.

A caracterização estrutural das amostras se deu por meio de espectros Raman obtidos pelo HORIBA LabRam HR Evolution, utilizando um feixe laser (514 nm), com intensidade de 25%.

Os compósitos também foram analisados por voltametria cíclica, utilizando uma célula eletroquímica constituída por três eletrodos, sendo a amostra depositada em fita de cobre autocolante aderida a um suporte de tântalo, com a utilização de um contra eletrodo de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl. Os ensaios foram realizados em uma solução aquosa contendo 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, em uma velocidade de varredura de 5 mV.s⁻¹, no intervalo de -0,8 à 0,2 V.



3. Resultados e Discussão

3.1 Análise morfológica e estrutural dos materiais sintetizados

A Fig. 1 ilustra a micrografia da amostra MC. Observa-se que o material carbonoso possui poros com diferentes tamanhos em sua estrutura. Estão presentes tanto poros de tamanho reduzido (apontados pela seta amarela) como poros maiores (seta vermelha). A rugosidade apontada pela seta azul evidencia a existência de poros com larguras mínimas e que não são bem resolvidos na imagem.

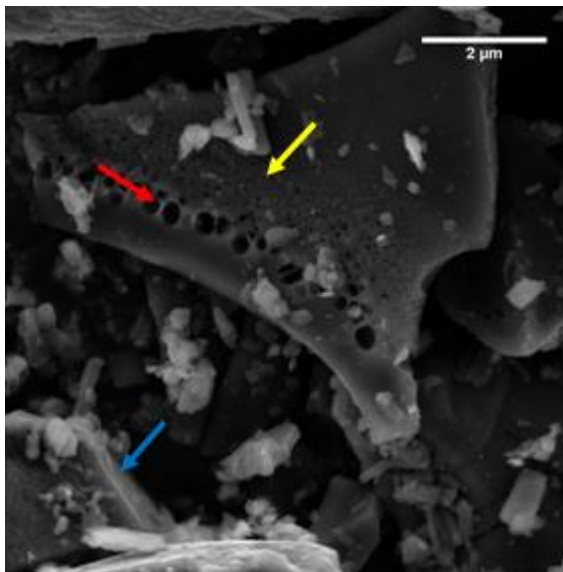


Figura 1. Micrografia da amostra MC, aumento de 30.0 kx.

Na Fig. 2. é mostrada uma micrografia das nanofitas de SnO₂. Observa-se uma aparência transparente nas nanofitas e algumas não apresentam esferas em suas extremidades, sugerindo a eficiência do crescimento por vapor-sólido, ou seja, sem a presença de catalisador.

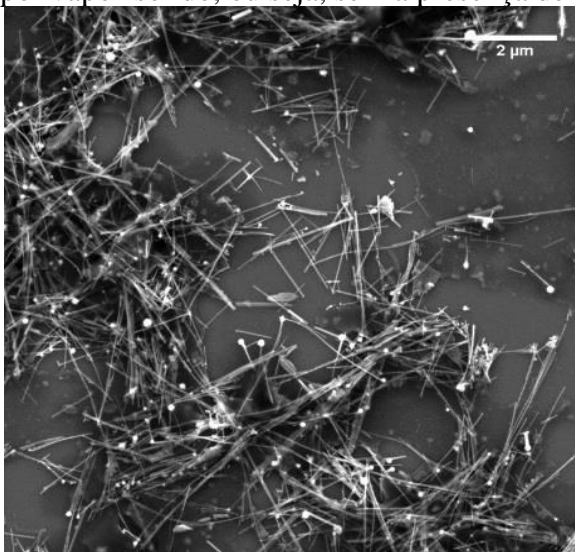


Figura 2. Micrografia da amostra SnO₂, aumento de 20.0 kx.



As Figs. 3 e 4 apresentam micrografias das amostras MC-SnO₂-5 e MC-SnO₂-30, respectivamente. Observa-se a presença de nanofitas na superfície do MC, conforme indicado por setas azuis. A observação das micrografias, Figs. 3(a) e 4(a), permite inferir que a amostra MC-SnO₂-30 possui uma maior quantidade de nanofitas distribuídas em sua superfície. Esta interpretação condiz com o fato de que na amostra MC-SnO₂-30 foi introduzida um volume maior de nanofitas do que a amostra MC-SnO₂-5.

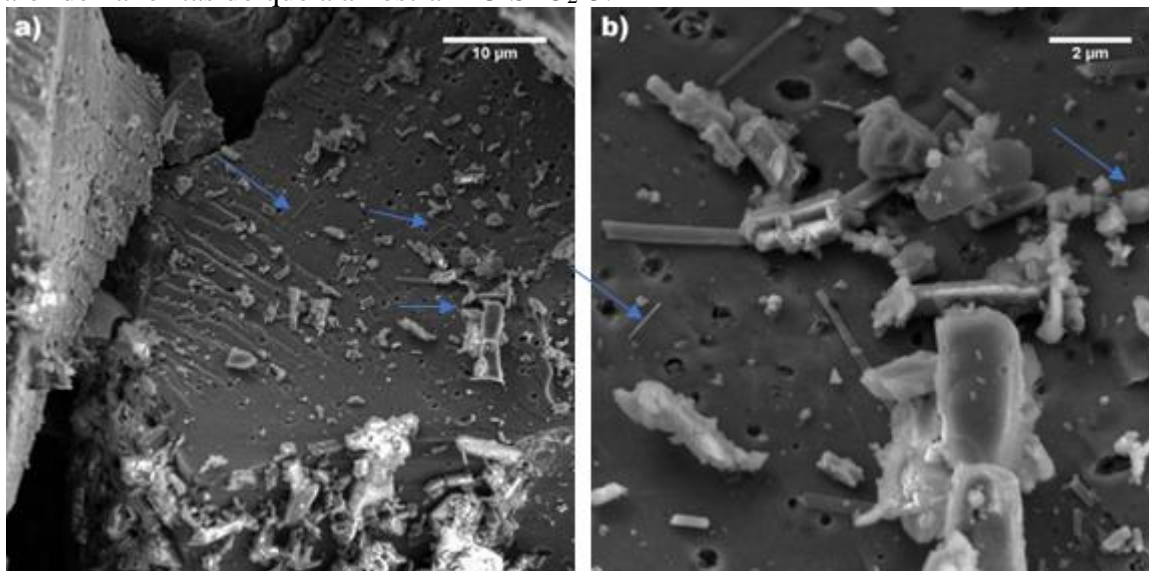


Figura 3. Micrografias (a, b) da amostra MC-SnO₂-5, aumento de 5.0 kx e 30.0 kx, respectivamente.

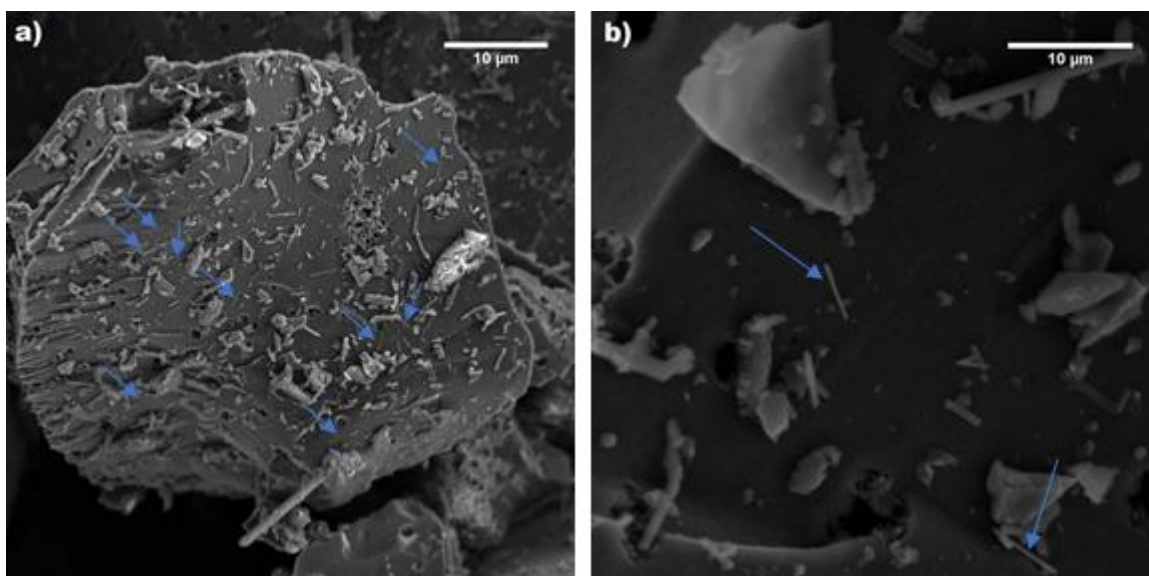


Figura 4. Micrografias (a, b) da amostra MC-SnO₂-30, aumento de 5.0 kx e 30.0 kx, respectivamente.

A Fig.5 ilustra o espectro Raman obtido para a amostra SnO₂. Os modos de vibração característicos do SnO₂ (E_g, A_{1g} e B_{2g}) são mostrados no espectro [Drabeski, R. G. et al. 2020] e [Gao, T. & Wang, T. 2008]. A_{1g} e B_{2g} simbolizam modos de vibração de expansão e contração da ligação Sn-O e, E_g está relacionado com a vibração de oxigênio no plano de oxigênio



[Drabeski, R. G. et al. 2020] e [Gao, T. & Wang, T. 2008]. O modo A_{1g} é descrito também como sendo uma impressão digital da fase rutila do SnO_2 [Othmen, W. B. H. et al. 2018] e [Ahmad, N. et al. 2019].

De acordo com a literatura, o ombro localizado no modo E_g (apontado pela seta), em aproximadamente 430 cm^{-1} , é referente a vacâncias profundas de oxigênio [Drabeski, R. G. et al. 2020].

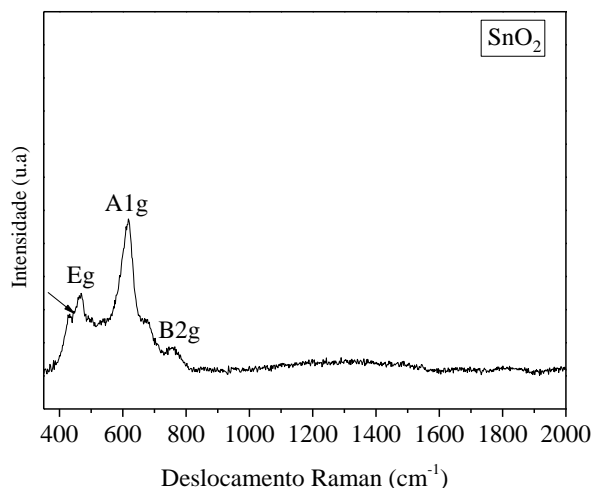


Figura 5. Espectro Raman da amostra SnO_2 .

Na Fig. 6 são mostrados os espectros Raman das amostras MC, MC- SnO_2 -5 e MC- SnO_2 -30. As bandas presentes nos três espectros, com deslocamentos Raman em torno de 1350 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , correspondem as bandas D e G, respectivamente. Estas bandas são características de materiais carbonosos e, em geral, os defeitos e desordem são atribuídos à banda D, já a banda G reflete a integridade estrutural do grafite [Li, Q. et al. 2016] e [Liu, Y. et al. 2016]. Bandas pertencentes aos modos de vibração do SnO_2 não estão presentes nesses espectros. No entanto, é possível notar diferenças entre os espectros do material carbonoso e dos compósitos, principalmente no que se refere a largura a meia altura (FWHM) das bandas D e G. A Tab. 1 contém FWHM e razão I_D/I_G para cada uma destas bandas. Nos compósitos, a banda D reflete mudanças estruturais induzidas por defeitos, nesse caso, proveniente de uma possível interação entre o SnO_2 e carbono. Conforme descrito na Tab. 1, os compósitos possuem largura a meia altura das bandas D e G superior ao material carbonoso (MC). Com relação as razões I_D/I_G , todas as amostras apresentam altos valores que podem estar associados a alto grau de desordem, porém, esta razão é maior na amostra MC- SnO_2 -5.

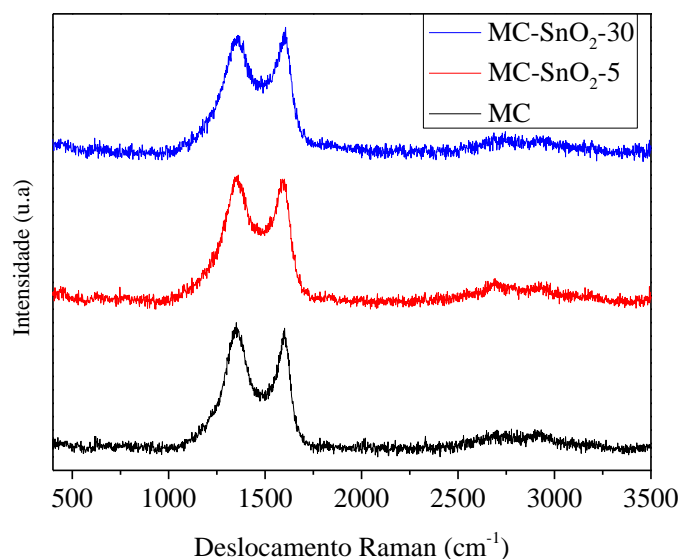


Figura 6. Espectro Raman das amostras MC, MC-SnO₂-5 e MC-SnO₂-30.

Tabela 1. Parâmetros das bandas D e G dos espectros Raman de MC, MC-SnO₂-5 e MC-SnO₂-30.

Amostra	Posição banda D	Posição banda G	FWHM (D)	FWHM (G)	I _D /I _G
MC	1354,14	1592,74	161,61	82,48	1,13
MC-SnO ₂ -5	1358,11	1585,43	185,44	94,73	1,95
MC-SnO ₂ -30	1358,43	1591,44	192,46	103,06	1,07

3.2 Caracterização eletroquímica dos materiais sintetizados

A partir de voltamogramas cíclicos é possível obter informações qualitativas sobre a atividade eletroquímica dos materiais estudados. A Fig. 7 apresenta os voltamogramas obtidos em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ para as amostras MC, MC-SnO₂-5 e MC-SnO₂-30. É notável a diferença no perfil voltamétrico entre o material carbonoso e os compósitos. No voltamograma da amostra MC é observado um pico relacionado a reações redox dos grupos funcionais superficiais oxigenados. Já os compósitos apresentam um comportamento que define uma forma quase retangular, típica de materiais capacitivos [Liu, X. et al. 2015]. No entanto, este comportamento é mais pronunciado na amostra MC-SnO₂-30. Além disso, os compósitos obtiveram maiores valores de corrente do que a amostra MC. A inclinação observada nos voltamogramas dos compósitos, característica de um processo resistivo, pode estar atrelada a estrutura do material e o processo difusional dos íons dificultado pela porosidade do material.

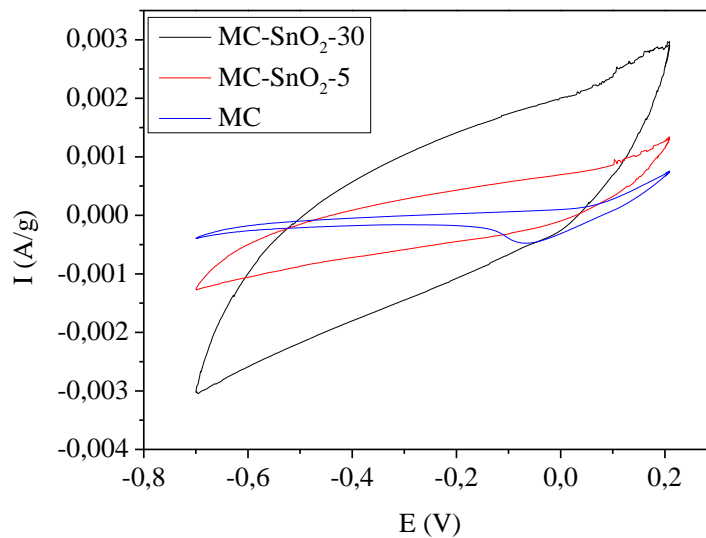


Figura 7. Voltamogramas cíclicos das amostras MC, MC-SnO₂-5 e MC-SnO₂-30 obtidos em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ a 5 mVs⁻¹.

4. Conclusão

Este trabalho constitui um estudo preliminar que tem como intuito obter compósitos formados por material carbonoso poroso e nanofitas de SnO₂ para futuras aplicações em dispositivos eletroquímicos e sistemas catalíticos. Foi analisado as propriedades morfológicas e estruturais, além do comportamento eletroquímico dos materiais MC, MC-SnO₂-5 e MC-SnO₂-30, obtidos pelo método de síntese que emprega a reutilização do licor negro. A microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia Raman mostraram que a metodologia utilizada possibilitou a incorporação de SnO₂ ao material carbonoso poroso. Os ensaios eletroquímicos mostraram que os compósitos MC-SnO₂-5 e MC-SnO₂-30 possuem características favoráveis para dispositivos capacitivos.

Referências

- AHMAD, N. et al. (2019). Exploration of Raman spectroscopy, dielectric and magnetic properties of (Mn, Co) co-doped SnO₂ nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, vol. 558, p. 131–141.
- ALEGRE, C. et al. (2019). Carbon xerogels electrochemical oxidation and correlation with their physico-chemical properties. *Carbon*, vol. 144, p. 382-394.
- ARAÚJO, L. S. (2012). Fabricação e caracterização de dispositivos baseados em nanofitas de Óxido de Estanho (SnO₂). 48 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.



- BERENGUE, O. M. et al. (2009). Synthesis and Electrical Characterization of Tin Oxide Nanostructures, In: Symposium AA – Semiconductor Nanowires–Growth, Size-Dependant Properties and Applications, 1178-AA06-33.
- BERENGUE, O. M. et al. (2010). Semiconducting Sn₃O₄ nanobelts: Growth and electronic structure. *Journal of Applied Physics*, 107, 033717-1.
- BOUCARD, H. et al. (2020). Insights in mechanisms of carbonaceous microparticles formation from black liquor hydrothermal conversion. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 161.
- CADENAS, A. F., et al. (2013). Metal-doped carbon xerogels for the electro-catalytic conversion of CO₂ to hydrocarbons. *Carbon*, vol. 56, p. 324-331, 2013.
- DRABESKI, R. G. et al. (2020). Raman and photoacoustic spectroscopies of SnO₂ thin films deposited by spin coating technique. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 109, 103094.
- FU, K. et al. (2013). Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. *Chemical Engineering Journal*, vol. 228, p. 1074-1082.
- GAO, T. & WANG, T. (2008). Vapor phase growth and optical properties of single-crystalline SnO₂ nanobelts. *Materials Research Bulletin*, vol. 43, p. 836–842.
- JINLI, Y. et al. (2017). Electrochemical reduction of carbon dioxide at nanostructured SnO₂/carbon aerogels: The effect of tin oxide content on the catalytic activity and formate selectivity. *Applied Catalysis A, General*, vol. 545, p. 159–166.
- LABAT, G. A., et al. (2015). Unique bimodal carbon xerogels from soft templating of tannin. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 149-150, p. 193-201.
- LI, Q. et al. (2016). One-step approach for fabrication of 3D porous carbon/graphene composites as supercapacitor electrode materials. *Catalysis Today*, vol. 330, p. 228-239.
- LIU, X. et al. (2015) Porous structure design of carbon xerogels for advanced supercapacitor. *Applied Energy*, vol. 153, p. 32-40.
- LIU, Y. et al. (2016). Fabrication of 3D foam-like hybrid carbon materials of porous carbon/graphene and its electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, vol. 196, p. 153-161.
- MOHANTA, D. & AHMARUZZAMAN, M. (2016). Tin oxide nanostructured materials: an overview of recent developments in synthesis, modifications and potential applications. *The Royal Society of Chemistry*, vol. 6, p. 110996–111015.
- OTHMEN, W. B. H. ET AL. (2018). Effect of high Fe doping on Raman modes and optical properties of hydrothermally prepared SnO₂ nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 77, p. 31–39.



- PRIYADHARSHINI, E. et al. (2019). Investigation on electrochemical performance of SnO₂-Carbon nanocomposite as better anode material for lithium ion battery. *Physica B: Condensed Matter*, vol. 569, p. 8-13.
- SARI, A. A. et al. (2017). Mechanism, adsorption kinetics and applications of carbonaceous adsorbents derived from black liquor sludge. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 000, p. 1-8.
- ZHIQING, H. et al. (2020). Ultrafine SnO₂ nanoparticles anchored in the porous corn straw carbon substrate for high-performance Li-ion batteries application. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 835, 155446.