

## CARBONOS MICROPOROSOS ORDENADOS OBTIDOS A PARTIR DE CASEÍNA COMO NOVOS MATERIAIS DE ALTO DESEMPENHO EM SUPERCAPACITORES

Andressa Della Riva (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Rafael da Silva (Orientador),  
E-mail: rsilva2@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR

**Ciências Exatas e da Terra - Química**

**Palavras-chave:** salt templating, proteína e armazenamento de energia.

### Resumo:

Devido necessidade por sistemas avançados de armazenamento de energia, procura-se desenvolver capacitores eletroquímicos (supercapacitores) com capacidade de armazenamento de cargas semelhantes a baterias, porém com maior durabilidade. A mudança nos materiais ativos que compõe os supercapacitores é uma grande vertente de estudo, onde os materiais porosos se destacam. Dentro deste contexto, o presente trabalho apresenta os resultados obtidos na preparação de carbonos microporosos com elevada área superficial, usando a proteína do leite bovino (caseína) como precursor. O método “*salt templating*” foi utilizado na organização e formação dos materiais microporosos. A mistura dos sais, NaCl e  $ZnCl_2$ , resultaram em folhas de carbonos ordenados com microporos homogêneos de tamanho médio em torno de 2 nm. De forma a estudar o armazenamento de energia, os materiais foram submetidos a análises de Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Os resultados demonstraram que os carbonos obtidos com somente NaCl, apresentaram o maior valor de 68 F/g de capacitância. Interessantemente os carbonos obtidos com somente NaCl possuem a menor área superficial dentre os materiais obtidos, demonstrando assim que a área superficial não está relacionada diretamente com a capacitância.

### Introdução

Dispositivos de armazenamento de energia com maior capacidade obtidos a partir de tecnologias mais limpas, de baixo custo e com alta estabilidade são componentes cada vez mais imprescindíveis no nosso dia a dia. Dentre os dispositivos de armazenamento de energia os supercapacitores eletroquímicos (SCE) se destacam, pois precisam de pouco tempo para carregar completamente, com ciclos de vida mais longos e alta eficiência coulômbica. A eficácia eletroquímica de supercapacitores é determinada pelos materiais do eletrodo, carbonos ativados e carbonos microporosos ordenados apresentam potencial para tal aplicação. (KIM,

2013) Neste trabalho apresentamos a síntese de carbonos microporosos, utilizando como precursor carbonáceo uma fonte inovadora, a caseína (proteína do leite) devido a sua boa estabilidade, baixo custo e de fonte renovável. Esta foi submetida ao método de modelagem “salt templating”, utilizando misturas de sais NaCl e ZnCl<sub>2</sub>, para posterior avaliação eletroquímica na capacidade de armazenamento de energia

## Materiais e métodos

### *Extração da caseína do leite bovino*

A caseína do leite integral bovino foi isolada utilizando ácido acético como desnaturante e lavada com éter etílico. A dispersão foi centrifugada, o precipitado foi separado e seco em condições ambientes.

### *Sínteses de carbonos microporosos ordenados utilizando o método “salt templating”*

Na síntese dos carbonos mesoporosos ordenados, a relação massa/massa estudada foi 1:3 de caseína e mistura salina, respectivamente. Desta forma, 500 mg de caseína foi dispersado em água e após, adicionou-se 1500 mg do respectivo sal, ou a mistura de sais: (a) NaCl; (b) ZnCl<sub>2</sub>; (c) 1:1 (NaCl: ZnCl<sub>2</sub>); (d) 2:1 (NaCl: ZnCl<sub>2</sub>); (e) 1:2 (NaCl: ZnCl<sub>2</sub>) com agitação magnética por um período de 12 horas. Em seguida, liofilizou-se os materiais por 48 horas.

### *Etapas de tratamento térmico dos precursores e lavagem*

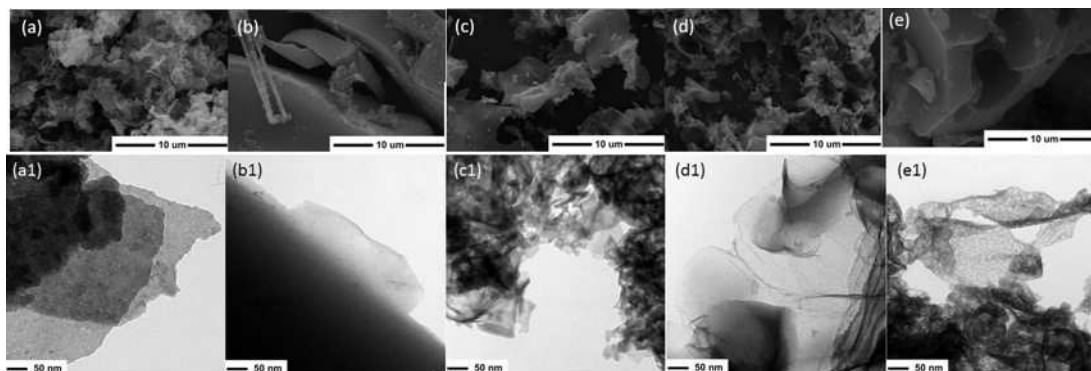
Os materiais resultantes foram levados ao forno tubo e aquecidos sob atmosfera de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) em várias etapas de aquecimento. A fim de remover o sal residual, os materiais foram lavados com água durante 12 horas e filtrados, esse processo foi repetido por duas vezes. Em seguida, os carbonos foram secos em estufa a 80°C. Os materiais foram denominados Cas\_NaCl (caseína e NaCl), Cas\_ZnCl<sub>2</sub> (caseína e ZnCl<sub>2</sub>) Cas\_1:1 (caseína e NaCl: ZnCl<sub>2</sub>,1:1) Cas\_2:1 (caseína e NaCl: ZnCl<sub>2</sub>,2:1) e Cas\_1:2 (caseína e NaCl: ZnCl<sub>2</sub>,1:2).

## Resultados e Discussão

Os carbonos obtidos foram submetidos a adsorção/dessorção de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) e suas áreas superficiais foram calculadas pelo método DFT, variando entre de 389 a 1230 m<sup>2</sup>/g. O material Cas\_NaCl possui a menor área superficial e inesperadamente o material com a mistura de sais com maior quantidade de NaCl, Cas\_2:1, possui a maior área superficial. Pelo mesmo método (DFT), as distribuições de tamanho de poro resultaram em dois valores: 1,9 a 2,0 nm, demonstrando que todos os materiais carbonosos de caseína são microporosos com área superficial relativamente elevada e tamanhos de poros homogêneos devido a constante proporção da mistura salina com a massa de caseína.

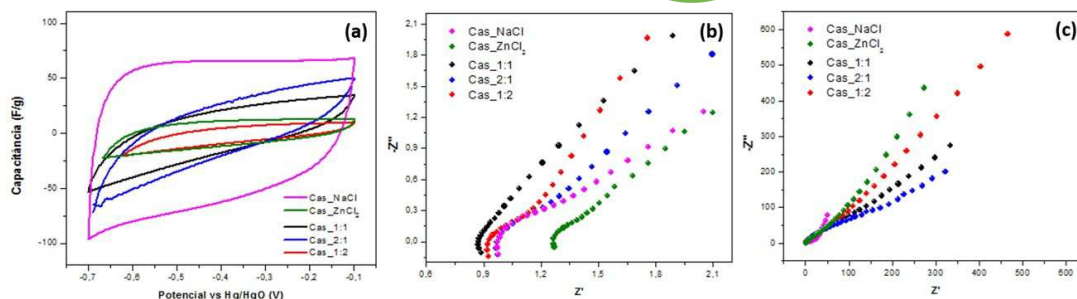
Os materiais carbonosos foram caracterizados por espectroscopia Raman, apresentando bandas D e G, em torno de 1337 e 1585 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. A banda G está relacionado à presença de uma estrutura

grafítica tipicamente organizada nos materiais e a banda D revela folhas de grafeno desordenadas e/ou estruturas de carbono amorfo dentro dos materiais. A razão  $I_D/I_G$  para estes materiais varia entre 0,94 a 1,07. O uso do sal  $ZnCl_2$  na síntese provoca um aumento gradativo na organização do material. O material Cas\_1:2, com maior massa de  $ZnCl_2$ , apresenta menor valor e conseqüentemente, a estrutura mais organizada e cristalina. E o material Cas\_1:1 com maior valor da relação de  $I_D/I_G$ , representando uma estrutura mais desorganizada e amorfa, concluindo que na mistura de sais, o sal  $NaCl$  promove maior desorganização do que o  $ZnCl_2$ . Através da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pode-se observar que os materiais que utilizaram o sal  $ZnCl_2$  em maior proporção (**Figura 1 (b) e (e)**), apresentaram morfologia com aspecto de placas compactas mais organizadas. Já os materiais que possuem maiores quantidades de  $NaCl$  apresentam uma morfologia mais irregular, menos compacta e mais porosa. A partir das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), **figura 1 (a1-e1)** é possível inferir que todos os carbonos microporosos sintetizados possuem morfologia em aspecto de folhas. Outro aspecto importante dessa análise é a constatação que os tamanhos dos poros dos materiais são homogêneos, em concordância com a análise de adsorção e dessorção de  $N_2$ .



**Figura 1.** Imagens de MEV em (a) Cas\_NaCl; (b) Cas\_ZnCl<sub>2</sub>; (c) Cas\_1:1; (d) Cas\_2:1 e (e) Cas\_1:2. Imagens de MET em (a1) Cas\_NaCl; (b1) Cas\_ZnCl<sub>2</sub>; (c1) Cas\_1:1; (d1) Cas\_2:1 e (e1) Cas\_1:2.

A fim de aplicar as amostras como material ativo em SCE de dupla camada, estudou-se os comportamentos eletroquímicos capacitivos dos CASs através da Voltametria Cíclica (VC) (**Figura 2(a)**). É perceptível que entre as curvas de VC o material que se assemelha a um retângulo é o Cas\_NaCl, constatando que este possui maior valor de capacitância específica, aproximadamente 68 F/g, sugerindo então, a existência de capacitância de dupla camada e pseudo-capacitância no material. Sendo que os outros materiais apresentaram valores baixos de capacitância e curvas não retangulares, assumindo uma baixa eficiência. Portanto, os resultados de VC indicam que não há relação linear entre o aumento da área superficial com o aumento da capacitância, pois, o material, Cas\_NaCl, é o que possui menor área específica. (SIMON, 2008)



**Figura 2.** (a) Voltamogramas cíclicos (VCs) com taxa de varredura de 2 mV/s para os materiais Cas\_NaCl, Cas\_ZnCl<sub>2</sub>, Cas\_1:1, Cas\_2:1 e Cas\_1:2. (b) (c) Diagrama de Nyquist para os materiais Cas\_NaCl, Cas\_ZnCl<sub>2</sub>, Cas\_1:1, Cas\_2:1 e Cas\_1:2.

Através do diagrama de Nyquist (**Figura 2(b) e (c)**) analisou-se que todos os materiais sintetizados não apresentam semicírculo em regiões de alta frequência, o que demonstra que nessa região, a condutividade combinada do eletrólito, eletrodo e coletores de corrente é muito elevada. No entanto, quando se analisam os resultados de impedância em baixas frequências (**Figura 2(c)**) é possível verificar que o material Cas\_NaCl possui a excelente performance capacitiva em relação aos materiais analisados, confirmando o que foi observado pelos testes de VC.

## Conclusões

A síntese de carbonos microporosos ordenados de caseína utilizando o sal NaCl influenciou positivamente no valor de capacitância, sendo o mais promissor dos materiais para o uso de armazenamento de carga capacitiva, possibilitando assim novos estudos com o mesmo material. O método “salt templating” influencia na estrutura do carbono ao qual promove área superficial elevada e propriedades de armazenamento de carga capacitiva. Instigando assim, para novas sínteses utilizando o mesmo método, mas com relações de massa/massa diferentes para caseína e mistura salina, respectivamente.

## Agradecimentos

Agradeço a UEM, Capes e a CNPQ.

## Referências

KIM, T.; JUNG, G.; YOO, S.; SUH, K. S.; RUOFF, R. S. Activated Graphene-Based Carbons as Supercapacitor Electrodes with Macro- and Mesopores. **Acs Nano**, v. 30, p. 6899–6905, 2013.

SIMON P.; GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature materials**, v. 7, p. 845-854, 2008.