CONFORME SOLICITAÇÃO DO AUTOR, ESTA PRODUÇÃO INTELECTUAL POSSUI RESTRIÇÃO DE ACESSO

CAXIAS DO SUL
2025

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

ÁREA DE CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS E TECNOLOGIAS

NIÓBIO COMO METAL ADITIVO PARA MODIFICAÇÃO DE AEROGEL À BASE DE NANOCELULOSE CARBONIZADA PARA POTENCIAL APLICAÇÃO COMO ELETRODOS EM SUPERCAPACITORES

Patricia Rocio Durañona Aznar

Caxias do Sul, 2025

Patricia Rocio Durañona Aznar

NIÓBIO COMO METAL ADITIVO PARA MODIFICAÇÃO DE AEROGEL À BASE DE NANOCELULOSE CARBONIZADA PARA POTENCIAL APLICAÇÃO COMO ELETRODOS EM SUPERCAPACITORES

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Profª. Drª. Lílian Vanessa Rossa Beltrami e co-orientado por Prof. Dr. Ademir José Zattera.

Caxias do Sul, 2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

A995n Aznar, Patricia Rocio Durañona

Níbio como metal aditivo para modificação de aerogel à base de nanocelulose carbonizada para potencial aplicação como eletrodos em supercapacitores [recurso eletrônico] / Patricia Rocio Durañona Aznar. – 2025.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2025.

Orientação: Lilian Vanessa Rossa Beltrami.

Coorientação: Ademir José Zattera.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: https://repositorio.ucs.br

1. Aerogel. 2. Nanoquímica. 3. Nióbio. 4. Cobalto. 5. Supercapacitores. I. Beltrami, Lilian Vanessa Rossa, orient. II. Zattera, Ademir José, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 544.774.2

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

Patricia Rocio Durañona Aznar

NIÓBIO COMO METAL ADITIVO PARA MODIFICAÇÃO DE AEROGEL À BASE DE NANOCELULOSE CARBONIZADA PARA POTENCIAL APLICAÇÃO COMO ELETRODOS EM SUPERCAPACITORES

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Profª. Drª. Lílian Vanessa Rossa Beltrami e co-orientado por Prof. Dr. Ademir José Zattera.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 23 DE JUNHO DE 2025

Orientador: Profª. Drª. Lílian Vanessa Rossa Beltrami / Universidade de Caxias do Sul

Co-Orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera / Universidade de Caxias do Sul

Banca Examinadora:

Dr. Otávio Titton Dias / Universidade de Toronto

Prof. Dr. Giovani Dambros Telli / Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Matheus Poletto / Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me guiar nas decisões mais acertadas, me dar forças nos momentos desafiadores e, com seu amor infinito, me presentear com pessoas incríveis ao longo desta jornada.

A mis padres y hermanos, que me apoyaron desde el primer momento en el que decidí dejar mi casa y mi país, a los que nunca dejo de extrañar y por quienes entrego lo mejor de mí para cumplir los sueños a los que me permitieron aspirar.

À minha orientadora, Professora Doutora Lílian Vanessa Rossa Beltrami que me inspira como mulher cientista e amiga, sou grata pela sua orientação acadêmica e sua paciência e empatia na hora de me ajudar a empreender meus primeiros passos no caminho da ciência. Ao meu coorientador, Professor Doutor Ademir José Zattera, sou profundamente grata pela confiança e dedicação ao longo desta pesquisa, por acreditar no meu potencial e me permitir trabalhar no projeto, demonstrando não apenas excelência profissional, mas também desejo de formar mais cientistas gaúchos (sendo estes brasileiros ou não).

À Doutora. Roselei Claudete Fontana, meu sincero agradecimento pela paciência, apoio e disponibilidade no processamento das amostras, por sua dedicação motivada simplesmente pelo amor à ciência.

À minha amiga Mestre Andressa Antunes Carneiro, que não apenas me inspirou a realizar este mestrado, mas esteve ao meu lado em cada etapa, me apoiando muito além das palavras, tornando essa jornada possível.

À minha amiga, Doutora Marielen Longhi, que nunca deixa de me surpreender com sua resiliência e paciência para ensinar desde o coração. Mais do que metodologia científica, ela me ensinou a capacidade de perceber que coisas boas acontecem até nos momentos menos esperados e que devemos abraçar a vida com coragem e determinação.

Aos meus grandes amigos Cláudia Réquia e Marcus André Bugs, pela amizade, parceria e por toda a ajuda que me permitiu alcançar meus objetivos acadêmicos. Tenho certeza de que Deus coloca as pessoas certas no caminho de quem confia na sua sabedoria.

Aos professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC), aos meus parentes, aos amigos e a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para esta conquista, minha mais profunda gratidão.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
1.1 MOTIVAÇÃO, INOVAÇÃO E RELEVÂNCIA 15
2 OBJETIVOS 18
2.1 OBJETIVO GERAL 18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18
3 REFERENCIAL TEÓRICO 19
3.1 SUPERCAPACITORES 19
3.2 AEROGÉIS DE NANOCELULOSE 21
3.3 TROCA DE SOLVENTE E LIOFILIZAÇÃO 24
3.4 DOPAGEM COM NITROGÊNIO 25
3.5 CARBONIZAÇÃO 26
3.6 SINTETIZAÇÃO COM METAIS DE TRANSIÇÃO 28
3.7 ELETRÓLITOS 30
3.8 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES 32
3.8.1. Caracterização Estrutural 33
3.9.2 Caracterização Eletroquímica 35
4 MATERIAIS E MÉTODOS 37
4.1 MATERIAIS 37
4.2 MÉTODOS 37
4.2.1 Processamento da Nanocelulose 40
4.2.2 Sonificação 40
4.2.3 Gelificação e adição de metais 40
4.2.3.1 Escolha de solvente para diluição de Nb_2O_5 e Acetato de Cobalto 40
4.2.3.2 Seleção de tipo de Nb_2O_5 41
4.2.3.3 Conformação das amostras submetidas à carbonização. 42
4.2.4 Troca de Solvente 42
4.2.5 Liofilização 43
4.2.6 Carbonização 43
4.2.7 Caracterização 44
4.2.7.1 Caracterização Estrutural 46
4.2.7.2 Caracterização Eletroquímica 47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 52
5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO COM ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO EM ENERGIA (MEV/EDS) 52
5.1.1 Seleção de solvente para diluição de Nb_2O_5 e Acetato de Cobalto 52
5.1.2 Seleção do tipo de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pré-carbonização 57

5.1.2 Morfologia e composição superficial dos aerogéis após carbonização 59
5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E DERIVADA TERMOGRAVIMÉTRICA (DTG) DAS AMOSTRAS NÃO CARBONIZADAS. 64
5.3 ANÁLISE DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET e BHJ) 66
5.3 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (XRD) 70
5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN 73
5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR) 74
5.5 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS 76
5.5.1. Voltametria Cíclica (VC) 76
5.5.2. Impedância Eletroquímica 82
5.5.3 Carga e descarga galvanostática 85
6 CONCLUSÃO 89
REFERÊNCIAS 91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação de propriedades de diferentes artigos de pesquisa sobre aerogéis utilizando metais de transição como eletrodos para aplicação em armazenamento de energia. (AZNAR, et al., 2025) 29
Tabela 2. Artigos utilizando eletrólitos de KOH e Na_2SO_4 (AZNAR, et al., 2025). 32
Tabela 3. Detalhes de produtos de Nb_2O_5 empregados no trabalho. 37
Tabela 4. Identificação das amostras preparadas. 44
Tabela 5. Resultados obtidos a partir das análises de adsorção e dessorção de nitrogênio. 67
Tabela 6. Valores de capacitância específica ($F \cdot g^{-1}$) calculados para cada amostra em função da taxa de varredura aplicada. 77
Tabela 7. Avaliação qualitativa do comportamento das curvas de voltametria cíclica para cada amostra. 80
Tabela 8. Desempenho prático dos materiais como eletrodos para supercapacitores por meio do cálculo da densidade de energia (E) e da densidade de potência (P) a partir dos resultados de Voltametria Cíclica. 81
Tabela 9. Resultados observados na plotagem de curvas de Nyquist e Bode para todas as amostras. 84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Influência de propriedades físico-químicas nas propriedades finais desejadas em eletrodos para supercapacitores. 13
Figura 2. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU alinhados ao trabalho. 17
Figura 3. Ilustração Comparativa dos Processos de Armazenamento de Íons em EDLCs e PCs. 19
Figura 4. Esquema de composição de um supercapacitor simétrico. 20
Figura 5. Características apreciadas da nanocelulose para aplicação em supercapacitores (CHOUDHARY et al., 2024). 21
Figura 6. Processos de conformação de aerogéis de nanocelulose, conforme explicado por diversos autores. 23
Figura 7. Dinâmica de troca de solvente e liofilização segundo Román, et al. (2021) 24
Figura 8. Efeitos da dopagem com N na estrutura de aerogéis carbonosos (AZNAR, et al., 2025). 26
Figura 9. Influência da carbonização na estrutura de aerogéis de nanocelulose. 27
Figura 10. Testes de caracterização estrutural e eletroquímica estudadas na bibliografia. 33
Figura 11. Etapas da síntese e seleção de aerogéis de nanocelulose para aplicações em eletrodos. 39
Figura 12. Processo de conformação das amostras. a) Sonificação. b) Polpa de nanocelulose branqueada de *Eucalyptus sp*. (aproximadamente 2,2 % m/m). c) Diluição de Acetato de Cobalto II OSO $4H_2O$ após sonificação. d) Diluição de Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) após sonificação. e) Coleta com seringa das diluições. f) Injeção das diluições na polpa de nanocelulose branqueada de *Eucalyptus sp.* g) Liofilização das amostras após retirada do *ultra-freezer.* h) Resultado da liofilização. i) Colocação das amostras nas barquinhas para colocação no forno tubular. j) Introdução das amostras no forno tubular junto com a barquinha de ureia. k) Forno tubular durante a carbonização. i) Amostras carbonizadas após retirada do forno tubular. 44
Figura 13. Fluxograma de análises classificatórias. 45
Figura 14. Processo de conformação dos eletrodos e montagem da célula eletroquímica. a) Pesagem do Aero NC. b) Colocação da amostra no almofariz. c) Moagem da amostra d) Colocação de DMF (N,N-dimetilformamida). e) Colocação de dispersão de Nafion. f) Preparação das folhas de alumínio, previamente higienizados com álcool isopropílico. g) Gotejamento da solução criada com a amostra com ajuda de uma micropipeta. h) Gotejamento finalizado e retirado da secagem no forno. i) Abertura da célula destinada à colocação do eletrodo de trabalho. i) Disposição da célula montada onde aparece o eletrodo de trabalho (W), o contraeletrodo (C) e o eletrodo de referência (R). 48
Figura 15. Micrografias de MEV-FEG do aerogel de nanocelulose carbonizado sintetizado com acetato de cobalto diluído em água deionizada, em diferentes magnificações. 53
Figura 16. Micrografias de MEV-FEG do aerogel de nanocelulose sintetizado com pentóxido de nióbio diluído em água deionizada, em diferentes magnificações. 53
Figura 17. Micrografias de MEV-FEG do aerogel sintetizado com pentóxido de nióbio diluído em álcool 54
Figura 18. Micrografias de MEV-FEG das amostras a partir da diluição do acetato de cobalto em álcool butílico terciário, em diferentes magnificações. 55
Figura 19. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com aumento de 10.000x, de aerogéis de nanocelulose pré-carbonização, preparados com diferentes precursores de Nb_2O_5.a) AeroNC – Nb_2O_5 AG Nano T: estrutura com fibras entrelaçadas e presença de regiões brilhantes dispersas. b) AeroNC – Nb_2O_5 AG 5 T: rede fibrilar com algumas áreas de acúmulo metálico. c) AeroNC – Nb_2O_5 CG Nano T: superfície recoberta por partículas

brilhantes distribuídas por toda a área. d) AeroNC – Nb_2O_5 HP Micronizado: estrutura compacta com fragmentos e partículas distribuídas. e) AeroNC – Nb_2O_5 HY 340: superfície com acúmulo central de material mais denso. f) AeroNC – Nb_2O_5 Óxido HP: área homogênea recoberta por cristais bem definidos. 57
Figura 20. Micrografias (MEV-FEG) do AeroNC Nb_2O_5 AG Nano T após carbonização, em diferentes magnificações. 60
Figura 21. Mapas de EDS correspondentes à amostra AeroNC Nb_2O_5 AG Nano T. 60
Figura 22. Micrografias (MEV-FEG) do AeroNC Nb_2O_5 CG Nano T após carbonização, em diferentes magnificações. 61
Figura 23. Mapas de EDS correspondentes à amostra AeroNC Nb_2O_5 CG Nano T. 61
Figura 24. Micrografias (MEV-FEG) do AeroNC Acetato de Cobalto após carbonização, em diferentes magnificações. 62
Figura 25. Mapas de EDS correspondentes à amostra AeroNC Acetato de Cobalto. 62
Figura 26. Micrografias (MEV-FEG) do AeroNC Sem Metal após carbonização, em diferentes magnificações. 63
Figura 27. Mapas de EDS correspondentes à amostra AeroNC Sem Metal. 63
Figura 28. Análise TGA das amostras de aerogel de nanocelulose pré-carbonização. 64
Figura 29. Derivada Termogravimétrica (DTG) das amostras. 66
Figura 30. Resultados BET e BHJ para a amostra Aero NC Acetato de Cobalto. 67
Figura 31. Resultados BET e BHJ para a amostra Aero NC Nb_2O_5 AG Nano T. 68
Figura 32. Resultados BET e BHJ para a amostra Aero NC Nb_2O_5 CG Nano T. 69
Figura 33. Resultados BET e BHJ para a amostra Aero NC Sem Metal. 69
Figura 34. Análise de difratograma de raios X (XRD) 71
Figura 35. Espectros obtidos Raman das amostras. 74
Figura 36. Análise FTIR das amostras. 75
Figura 37. Relação Taxa de Varredura x Capacitância Específica para diferentes amostras avaliadas neste trabalho. 78
Figura 38. Curvas de Voltametria Cíclica das diferentes amostras. 79
Figura 39. Diagramas de Bode e Nyquist para cada amostra avaliada. 83
Figura 40. Perfis de Corrente Aplicada e Retenção de Carga após 1000 Ciclos para Diferentes Amostras de Aerogel de Nanocelulose. 87
Figura 41. Representação esquemática dos principais critérios de desempenho eletroquímico avaliados neste trabalho. 88

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento e a caracterização de aerogéis de nanocelulose carbonizada sintetizados com metais de transição, com foco na aplicação como eletrodos em supercapacitores. A proposta busca alternativas mais sustentáveis e ambientalmente seguras aos materiais convencionais, como o cobalto, explorando o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) como aditivo funcional. Os aerogéis foram obtidos a partir de dispersões de nanocelulose com diferentes precursores metálicos (Nb_2O_5 CG Nano T, Nb_2O_5 AG Nano T e Acetato de Cobalto), passando por etapas de gelificação, troca de solvente com álcool butílico terciário, liofilização e carbonização a 800 °C. As caracterizações estruturais (FTIR, DRX, Raman), morfológicas (MEV/EDS) e texturais (BET/BJH) confirmaram a formação de uma matriz porosa com estrutura amorfa e incorporação dos metais. As análises eletroquímicas revelaram que a sintetização com Nb_2O_5 CG Nano T resultou na melhor performance, atingindo capacitância específica de 106,8 $F \cdot g^{-1}$, densidade de energia de 0,064 $Wh \cdot kg^{-1}$ e densidade de potência de 1,07 $W \cdot kg^{-1}$. As amostras com Nb_2O_5 AG Nano T e com cobalto também apresentaram desempenho superiores em relação à amostra controle (sem metais), que obteve apenas 11,3 $F \cdot g^{-1}$. Os dados de carga-descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica confirmaram menores resistências internas e maior eficiência nas amostras com metais. Os resultados demonstram que a sintetização metálica com Nb_2O_5 é eficaz para a melhoria do desempenho capacitivo, posicionando os aerogéis desenvolvidos como candidatos promissores para dispositivos de armazenamento de energia com menor impacto ambiental.

Palavras-chave: nanocelulose, aerogel, cobalto, nióbio, supercapacitor

ABSTRACT

This work presents the development and characterization of carbonized nanocellulose aerogels synthesized with transition metals, aiming at their application as electrodes for supercapacitors. The proposal seeks more sustainable and environmentally safe alternatives to conventional materials, such as cobalt, by exploring niobium pentoxide (Nb_2O_5) as a functional additive. The aerogels were obtained from nanocellulose dispersions with different metallic precursors (Nb_2O_5 CG, Nb_2O_5 AG, and cobalt acetate), through gelation, solvent exchange with tert-butyl alcohol, freeze-drying, and carbonization at 800 °C. Structural (FTIR, XRD, Raman), morphological (SEM/EDS), and textural (BET/BJH) characterizations confirmed the formation of a porous matrix with amorphous structure and effective metal incorporation. Electrochemical analyses revealed that synthesis with Nb_2O_5 CG Nano T resulted in the best performance, reaching a specific capacitance of 106.8 $F \cdot g^{-1}$, energy density of 0.064 $Wh \cdot kg^{-1}$, and power density of 1.07 $W \cdot kg^{-1}$. The samples synthesized with Nb_2O_5 AG Nano T and Cobalt Acetate also showed superior performance compared to the control sample (without metals), which exhibited only 11.3 $F \cdot g^{-1}$. Galvanostatic charge-discharge tests and electrochemical impedance spectroscopy confirmed lower internal resistances and higher efficiency in the metal-containing samples. The results demonstrate that metal synthesis with Nb_2O_5 is effective in improving capacitive performance, positioning the developed aerogels as promising candidates for energy storage devices with reduced environmental impact.

Keywords: nanocellulose, aerogel, cobalt, niobium, supercapacitor