



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS
MECÂNICAS

Letícia de Souza

**Membrana de Troca de Prótons com base em Nanocelulose/Lignina para
aplicações em Células Combustíveis**

JOINVILLE

2021

Letícia de Souza

**Membrana de Troca de Prótons com base em Nanocelulose/Lignina para
aplicações em Células Combustíveis**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Derce de Oliveira Souza Recouvreux

Coorientador: Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte

JOINVILLE

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Souza, Leticia de
Membrana de Troca de Prótons com base em
Nanocelulose/Lignina para aplicações em Células Combustíveis
/ Leticia de Souza ; orientadora, Derce de Oliveira Souza
Recouvreux, coorientador, Diego Alexandre Duarte, 2021.
84 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Membrana de troca
de prótons. 3. Nanocelulose bacteriana. 4. Lignina. 5.
Remazol Preto B. I. Recouvreux, Derce de Oliveira Souza.
II. Duarte, Diego Alexandre. III. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciências Mecânicas. IV. Título.

Letícia de Souza

Membrana de Troca de Prótons com base em Nanocelulose /Lignina para aplicações em Células Combustíveis

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^a. Dr^a. Regina Vasconcellos Antônio
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Claudimir Antonio Carminatti
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Alexandre Mikowski
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Prof. Dr. Rafael de Camargo Catapan

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas

Prof^a. Dr^a. Derce de Oliveira Souza Recouvreux
Orientadora

Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte
Coorientador

Joinville, 2021.

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais, que sempre me apoiaram e incentivaram, estando sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus que sempre cuida e prepara para que tudo seja o melhor para mim.

Aos meus pais, Sandra e Valdemar, que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado, me aconselhando e incentivando a não desanimar jamais, fornecendo todo o carinho e suporte necessários. Ao meu irmão, Matheus, por sempre me alegrar nos momentos mais estressantes.

À Universidade Federal de Santa Catarina, assim como, ao programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, por disponibilizar a sua estrutura para a realização deste trabalho.

À minha orientadora, Professora Derce, por todo conhecimento, carinho, ensinamentos, conselhos, apoio, e incentivo a finalização do mestrado. A senhora é inspiração e exemplo de mulher e profissional a ser seguida. Obrigada, Professora, por tudo.

Ao meu coorientador, Professor Diego Alexandre Duarte, pelo apoio e orientação.

À minha irmã de coração, Marielle, por estar sempre presente, mesmo quando estava longe. Aos amigos que a UFSC me proporcionou, Laura, Leo, e Monique. À família do Lab, Gabriel, Elizabeth, Ricardo, Daniel, Tatiana, Jéssica e Ana, por todo conhecimento trocado, amizade e alegria em meio a muito trabalho.

Aos professores Alexandre Mikowski, Claudimir Antonio Carminatti e Regina Vasconcellos Antônio por aceitarem serem membros da banca examinadora.

Ao Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos (LPMC) do Campus de Joinville da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina -UDESC.

Ao Laboratório de Análise Instrumental II, Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE

À DyStar Ind. Com. Prod. Quim. Ltda. pela doação do corante Remazol preto B e ao Dimas Teixeira por toda ajuda e conhecimento compartilhado.

À Suzano S.A pela doação da lignina Kraft.

À FAPESC, CAPES, CNPq e à UFSC pelo apoio financeiro.

Por fim, meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma doaram um pouco de si para que a realização deste trabalho se tornasse possível.

RESUMO

Com as alterações climáticas e preocupação com o esgotamento dos recursos energéticos houve uma crescente busca por tecnologias em energias alternativas que apresentem baixas emissões de gases de efeito estufa e elevada eficiência. Células combustíveis convertem energia interna de ligação química em eletricidade e calor de forma eficiente, silenciosa e com baixas emissões de gases de efeito estufa para o meio ambiente. Célula de combustível de membrana de troca de prótons tradicionalmente usa membranas baseadas em polímeros de ácido perfluorossulfônico. No entanto, essas membranas apresentam alto custo e em baixa umidade ou a alta temperatura tem sua aplicação limitada na célula de combustível de membrana de troca de prótons. Assim, estudos que busquem o desenvolvimento de membrana de troca de prótons (MTP) com polímeros funcionalizados para aplicações em célula de combustível, que possibilitem aumentar a condutividade de prótons, e resistam a temperaturas mais elevadas do que as membranas tradicionais, tornam-se cada vez mais necessários. Celulose e lignina (LIG) são biopolímeros, encontrado em abundância na natureza e que não poluem o meio ambiente. São materiais que permitem a sua funcionalização devido à presença de grupos hidroxilas. O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver MTPs funcionalizadas para aplicações em célula de combustível. Para isso, o corante remazol preto B (RPB) foi incorporado nas membranas de nanocelulose bacteriana (NCB) para a inserção de grupos sulfônicos (SO_3^-) e reticuladas com LIG utilizando ácido cítrico como agente reticulante. A morfologia e microestrutura da MTP foram observadas utilizando microscopia eletrônica de varredura revelando a microestrutura e porosidade da membrana. A presença de grupos funcionais que caracterizam a composição química foi confirmada utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Os ensaios de titulação indicaram boa capacidade de troca iônica das membranas desenvolvidas, com valores de $2,31 \text{ mmol g}^{-1}$ para membrana de NCB/RPB/LIG. Os resultados da troca iônica puderam ser confirmados utilizando as membranas como MTP em uma célula combustível microbiana, sendo o melhor resultado apresentado pela membrana constituída de NCB/LIG, com uma densidade de potência máxima de $18,5 \text{ mW m}^{-2}$. Por fim, todas as membranas permitiram a troca de prótons e a geração de energia.

Palavras-chave: Membrana de troca de prótons. Célula combustível. Nanocelulose bacteriana. Lignina. Remazol Preto B.

ABSTRACT

With climate change and concern about the depletion of energy resources, the search for technologies to alternative energies that present low greenhouse gases emissions and high efficiency. Fuel cells convert chemical-bonded internal energy into electricity and heat efficiently, quietly, and with low greenhouse gases emissions to the environment. The proton exchange membrane fuel cell traditionally uses membranes based on polymers of perfluorosulfonic acid. However, these membranes have a high cost, and in low humidity or at high temperature, have limited application in proton exchange membrane fuel cell. Thus, studies that seek the development of a proton exchange membrane (MTP) with functionalized polymers for fuel cells applications, which enable high proton conductivity and resist high temperatures, become increasingly necessary. Cellulose and lignin (LIG) are biopolymers of high abundance in nature and does not pollute the environment. They are materials that allow their functionalization due to the presence of hydroxyl groups. This project aims to develop functionalized MTPs for applications in fuel cells. For this, the remazol black 5 (RPB) dye was incorporated in bacterial nanocellulose (NCB) for the insertion of sulfonic groups (SO_3^-) and cross-linked to LIG with citric acid as crosslinked agent. The morphology and microstructure analysis of MTP were carried out by scanning electron microscopy that reveals the microstructure and porosity. The presence of functional groups that characterize the membrane chemical composition was confirmed using Fourier transform infrared spectroscopy. The titration tests indicated good ion exchange capacity of the developed membranes with values of 2,31 mmol g^{-1} for NCB/RPB/LIG membrane. The ion exchange results could be confirmed using the membranes as MTP in a microbial fuel cell, the best result being present by the membrane consisting of NCB/LIG, with a maximum power density of 18,5 mW m^{-2} . Finally, all membranes have allowed the exchange of protons and the generation of energy.

Keywords: Proton exchange membrane. Fuel cell. Bacterial nanocellulose. Lignin. Remazol black 5 dye.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Princípio de funcionamento de uma célula combustível.....	16
Figura 2 - Ilustração do funcionamento da CCMTP.....	22
Figura 3 - Ilustração do funcionamento da CCM duas câmaras.	23
Figura 4 - Estrutura química do Nafion.	25
Figura 5 - Estrutura micelar invertida da MTP Nafion.....	26
Figura 6 - Evolução da estrutura da membrana com o aumento da hidratação.	27
Figura 7 - Representação do mecanismo de difusão estrutural.....	27
Figura 9 - Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose.	29
Figura 8 - Representação da estrutura molecular da celulose.....	29
Figura 10 - Representação esquemática da produção de CB por <i>K. hansenii</i>	31
Figura 11 - Estrutura química do azo corante reativo RPB.	33
Figura 12 - Estrutura química do ácido cítrico com destaque para os grupos carboxílicos.	35
Figura 13 - Mecanismo de reticulação da celulose e da lignina com ácido cítrico.....	35
Figura 14 - Estrutura química da lignina.	37
Figura 15 - Ligação éter β -O-4 fenilpropanóide.	38
Figura 16 - Fluxograma da metodologia adotada neste trabalho.....	41
Figura 17 - Diagrama do processo de tingimento com o corante RPB.	43
Figura 18 - Em (a) hidrogel de NCB, em (b) hidrogel de NCB/RPB utilizados para a incorporação da LIG Kraft, em (c) membranas no processo de reticulação em agitador orbital, e em (d) finalização do processo de reticulação em ultrassom.	44
Figura 19 - Em (a) CCM de câmaras em forma de "H", (b) eletrodo da câmara anódica e (c) eletrodo da câmara catódica.	49
Figura 20 - Monitoramento da CCM.....	50
Figura 21 - (a) Hidrogel de NCB. (b) Micrografia de MEV do hidrogel de NCB após liofilização.....	52
Figura 22 - Em (a) corante RPB da Dystar, em (b) membranas de NCB em agitação com solução de corante e em (c) membrana de NCB/RPB.....	53

Figura 23 - Em (a) Lignina Kraft em pó, em (b) hidrogel de NCB/LIG e em (c) hidrogel de NCB/RPB/LIG.....	55
Figura 24 - Em (a) nanocompósito NCB/LIG liofilizado. Em (b), (c), (d) e (e) micrografias do MEV do nanocompósito NCB/LIG liofilizado.	56
Figura 25 - Espectros de FTIR-ATR de LIG, NCB e das membranas NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG.....	58
Figura 26 - Porosidade da membrana NCB pura e das membranas NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG utilizando o método de infiltração de etanol.	61
Figura 27 - Capacidade de retenção de água.....	62
Figura 28 - Capacidade de reidratação de água para as amostras de NCB pura, NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG nos tempos de 5, 10, 60 e 90 minutos.....	64
Figura 29 - Capacidade de troca iônica (IEC) para os materiais desenvolvidos.	65
Figura 30 - Em (a) <i>Escherichia coli</i> em meio de cultivo sem membranas, em (b) <i>E. coli</i> em meio de cultivo com membrana de NCB/LIG, e em (c) <i>E. coli</i> em meio de cultivo com membrana de NBC/RPB.....	66
Figura 31 - Acompanhamento do desempenho de uma CCM usando as membranas desenvolvidas como MTP.	68
Figura 32 - CCM para o acompanhamento do desempenho da membrana NCB/LIG como MTP.....	70
Figura 33 - CCM para o acompanhamento do desempenho da membrana NCB/RPB/LIG como MTP.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais tipos de células combustíveis e suas características.	20
Tabela 2 - Atribuições das principais bandas de infravermelho observadas nas amostras de NCB pura, NCB/RPB, NCB/LIG e NCB/RPB/LIG.....	59

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais processos de extração da lignina e suas características.....	39
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC Ácido cítrico

AFC Célula combustível alcalina (*Alkaline fuel cell*)

ASTM Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*)

ATR Reflexão Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance*)

CC Célula combustível

CCM Célula combustível microbiana

CCMTP Célula combustível com membrana trocadora de próton (*PEMFC - Proton exchange membrane fuel cell*)

CMC Carboximetilcelulose

DMFC Célula combustível com injeção direta de metanol (*Direct methanol fuel cell*)

FTIR Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

IEC Capacidade de troca iônica (*Ion exchange capacity*)

LIG Lignina

MEV Microscópio eletrônico de varredura

MCFC Célula combustível com carbonato fundido (*Molten carbonate fuel cell*)

MTP Membrana de troca de prótons

NCB Nanocelulose bacteriana

NCC Nanocristais de celulose

NFC Nanofibras de celulose

PAFC Célula combustível com ácido fosfórico (*Phosphoric acid fuel cell*)

RPB Remazol preto B

SOFC Célula combustível com óxido sólido (*Solid oxide fuel cell*)

UDESC Universidade do Estado de Santa Catarina

UFSC Universidade Federal de Santa Catarina

UNIVILLE - Universidade da Região de Joinville

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral	18
1.1.2	Objetivos Específicos	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	CÉLULA COMBUSTÍVEL	19
2.1.1	Célula combustível com MTP (CCMTP)	21
2.1.2	Célula combustível microbiana (CCM)	23
2.2	MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS PARA CÉLULAS COMBUSTÍVEIS. 24	
2.2.1	Morfologia e mecanismos da condução de prótons na MTP.....	25
2.3	CELULOSE.....	28
2.3.1	Estrutura molecular da celulose	28
2.3.2	Nanocelulose bacteriana	30
2.3.3	Sulfonação da Celulose.....	32
2.3.3.1	<i>Remazol Preto B</i>	32
2.3.4	Reticulação da celulose com ácido cítrico.....	33
2.3.4.1	<i>Ácido Cítrico</i>	35
2.4	LIGNINA.....	36
2.4.1	Estrutura molecular da lignina	36
2.4.2	Lignina Kraft.....	40
3	MATERIAL E MÉTODOS	41
3.1	PREPARAÇÃO DA MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS	41
3.1.1	Produção de membranas de NCB	41
3.1.2	Funcionalização das membranas de NCB com o corante RPB	42
3.1.3	Incorporação de LIG na membrana de NCB.....	43
3.2	CARACTERIZAÇÃO	44
3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44
3.2.2	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier.....	45
3.2.3	Ensaio de Porosidade.....	45
3.2.4	Capacidade de retenção de água.....	46

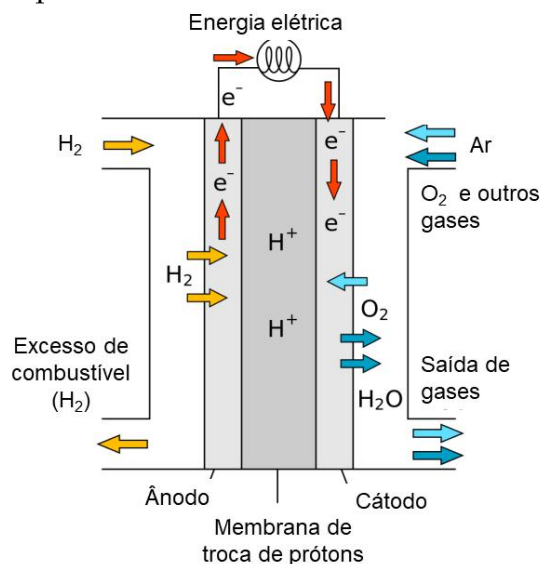
3.2.5 Capacidade de reidratação.....	46
3.2.6 Capacidade de troca iônica.....	47
3.2.7 Avaliação da toxicidade das membranas NCB/LIG e NCB/RPB	48
3.2.8 Avaliação das membranas NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG como MTP em uma CCM.....	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 PREPARAÇÃO DA MTP.....	51
4.1.1 Produção de hidrogel de NCB	51
4.1.2 Sulfonação da NCB com RPB	53
4.1.3 Incorporação da lignina na membrana de NCB e NCB/RPB.....	54
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MTP.....	55
4.2.1 Morfologia e microestrutura	55
4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	56
4.2.3 Porosidade	59
4.2.4 Capacidade de retenção de água.....	61
4.2.5 Capacidade de reidratação.....	63
4.2.6 Capacidade de troca iônica (IEC)	64
4.2.7 Avaliação da toxicidade das membranas NCB/LIG e NCB/RPB	66
4.2.8 Avaliação das membranas NCB-LIG, NCB-RPB e NCB-RPB-LIG como MTP em uma CCM.....	67
5 Conclusão.....	71
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	73
REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

Devido à crescente preocupação com o esgotamento dos recursos energéticos e alterações climáticas, tecnologias de células combustíveis (CC) têm recebido muita atenção nos últimos anos devido à sua elevada eficiência e baixas emissões. As CC se apresentam como uma forma eficiente de transformar a energia química em energia elétrica e são uma alternativa de fonte de energia não poluidora (ROSLI et al., 2020; WALKOWIAK-KULIKOWSKA; WOLSKA; KORONIAK, 2017).

As CC são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química, armazenada em combustíveis, para a energia elétrica. Nesses dispositivos a energia de uma reação química é transformada em energia elétrica e água pura. As CC são constituídas por um eletrólito que separa o ânodo do cátodo, uma camada catalítica em contato com um ânodo e um cátodo (LINARDI, 2010). A Figura 1 apresenta o princípio de funcionamento de uma CC.

Figura 1 - Princípio de funcionamento de uma célula combustível.



Fonte: Dervisoglu, 2012. Licenciado via domínio público, via Wikimedia Commons.

As CC praticamente não geram poluição atmosférica ou sonora, são compactas e de fácil manutenção, e ainda, proporcionam energia de alta qualidade e altamente confiável (WANG et al., 2011).

Existem vários tipos de CC que variam sua tecnologia de fabricação e características de operação de acordo com o combustível e os eletrodos utilizados, o íon transportado e o tipo de eletrólito. Essas características determinam a temperatura de operação e a eficiência elétrica obtida (ANDRADE, 2008). As CCMTP possuem alta densidade de potência (TANER, 2015).

Os componentes mais importantes da CC são o conjunto de eletrodos e MTP. É nesta parte que as reações eletroquímicas são realizadas. O papel da MTP entre os eletrodos é a condução de íons produzidos do ânodo para o cátodo. A MTP tem um papel muito importante para a funcionalidade da CC, sendo um dos componentes mais críticos para o desempenho dessas células. A MTP é uma membrana seletiva de prótons que atua para separar o combustível e o oxidante da reação direta. Deve ter boa capacidade de transportar prótons a partir do compartimento anódico para o compartimento catódico. Além disso, as MTP devem impedir a transferência de outros materiais, como substrato entre os compartimentos (LAMBERG; BREN, 2016).

A maioria das MTP hoje é baseada em polímeros. Elas têm boa condutividade e propriedades mecânicas, mas possuem processos de produção complicados e de altos custos. Não são resistentes a elevadas temperaturas, possuem vida útil curta e sua produção gera poluição ambiental (BARATI et al., 2018).

Com o desenvolvimento e a popularização de CC no futuro, a demanda por MTP aumentará significativamente. Como também, será crescente a busca por matérias-primas renováveis e ambientalmente corretas para o desenvolvimento de novas MTP.

Neste contexto, este trabalho de pesquisa visa desenvolver uma MTP para célula combustível baseada em biopolímeros de baixo custo e biodegradáveis em comparação com outras membranas de MTP, como a Nafion. Os biopolímeros propostos são abundantes e não poluem o meio ambiente.

1.1 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos desta dissertação.

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta pesquisa foi desenvolver uma MTP baseada em NCB sulfonada e LIG para aplicações em CC.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Produzir membranas de NCB a partir da bactéria *Komagataeibacter hansenii* utilizando glicerol como fonte de carbono;
- b) Funcionalizar a membrana de NCB utilizando o corante RPB para a sulfonação;
- c) Incorporar LIG nas membranas de NCB sulfonadas utilizando AC como agente reticulante;
- d) Caracterizar as propriedades morfológicas e físico-químicas da membrana obtida para conhecer e compreender a influência da morfologia, da microestrutura e da composição química na condução de prótons pelas membranas;
- e) Avaliar a capacidade de troca iônica das membranas funcionalizadas;
- f) Avaliar a toxicidade das membranas para a bactéria *Escherichia coli*;
- g) Avaliar o potencial gerado em célula combustível microbiana (CCM) utilizando as membranas desenvolvida como MTP.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados os fundamentos necessários para o conhecimento e a compreensão dos temas relacionados à célula combustível e membrana trocadora de prótons, celulose, sulfonação e reticulação da celulose, e lignina.

2.1 CÉLULA COMBUSTÍVEL

As CC são dispositivos eletroquímicos que transformam energia química de uma reação em energia elétrica, de corrente contínua e baixa tensão, gerando água e calor como subproduto (LUPATINI, 2016; PERLES, 2008; WALKOWIAK-KULIKOWSKA; WOLSKA; KORONIAK, 2017).

Em 1839, o físico britânico William Robert Grove criou a primeira CC, denominada na época de bateria a gás, que utilizava ácido sulfúrico como eletrólito e era alimentada com hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2). O termo célula combustível foi usado pela primeira vez em 1889 pelo químico inglês (nascido alemão) Ludwig Mond e seu assistente Charles Langer. Apenas em 1960, as CC começaram a ser mais exploradas devido ao avanço de pesquisas espaciais norte americanas que visavam produzir eletricidade e água potável dentro das aeronaves. Essas pesquisas realizadas pela NASA, e também pela *General Motors*, deram início aos estudos sobre CC com membrana trocadora de prótons (CARVALHO, 2011; PERLES, 2008; WALKOWIAK-KULIKOWSKA; WOLSKA; KORONIAK, 2017).

Após a crise energética de 1973, estudos buscando fontes de energias alternativas ganharam espaço, aumentando as pesquisas sobre CC, que utilizam membranas como eletrólito, direcionadas para aplicações civis (CARVALHO, 2011; PERLES, 2008). As CC podem ser aplicadas em meios de transporte (caminhões, carros, ônibus, trens e aviões), em equipamentos eletrônicos, na geração de energia para unidades consumidoras e em estações de tratamento de efluentes (LUPATINI, 2016; OLIVEIRA, 2018).

Existem diferentes tipos de CC que variam de acordo com o combustível utilizado, o tipo de eletrólito, o íon trocado, além da temperatura e pressão de operação (ANDRADE, 2008). O Tabela 1 apresenta a classificação e características de diferentes tipos de CC mais conhecidos.

Tabela 1 - Principais tipos de células combustíveis e suas características.

Tipo de CC - Sigla em inglês	Eletrólito	Íon Conduzido no Eletrólito	Temperatura de Operação (°C)	Eficiência Elétrica (%)	Aplicação	Referência
Ácido fosfórico - <i>PAFC</i>	H ₃ PO ₃	H ⁺	160-220	40	Unidades estacionárias e cogeração eletricidade/ calor	(LUPATINI, 2016; TRINDADE, 2015; VARGAS et al., 2006)
Alcalina - <i>AFC</i>	KOH	OH ⁻	60-90	35-55	Espaçonaves e aplicações militares	(LUPATINI, 2016; TRINDADE, 2015; VARGAS et al., 2006)
Carbonato fundido - <i>MCFC</i>	Carbonato de potássio e de lítio	CO ₃ ⁻²	500-800	50	Unidades estacionárias e cogeração eletricidade/ calor	(LUPATINI, 2016; TRINDADE, 2015; VARGAS et al., 2006)
Injeção direta de metanol - <i>DMFC</i>	Polímero sólido	H ⁺	60-120	20-40	Veículos, espaçonaves e unidades estacionárias	(LUPATINI, 2016; TRINDADE, 2015)
Membrana polimérica - <i>PEMFC</i>	Polímero sólido - Nafion	H ⁺	60-100	35-45	Veículos, espaçonaves e unidades estacionárias	(ANDRADE, 2008; LUPATINI, 2016; TRINDADE, 2015; VARGAS et al., 2006)
Óxido sólido - <i>SOFC</i>	ZrO ₂	O ⁻²	500-1000	50	Unidades estacionárias e cogeração eletricidade/ calor	(LUPATINI, 2016; TRINDADE, 2015; VARGAS et al., 2006)

Fonte: Autora (2020).

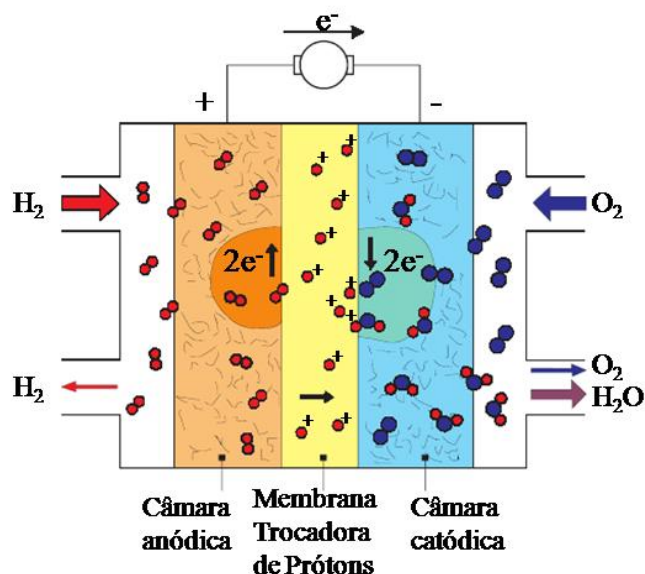
Os diferentes tipos de CC apresentam técnicas de construção variada e quantidade de energia que dependem de diversos fatores como o combustível, eletrodos catódicos e anódicos, e, principalmente, o eletrólito utilizado (ANDRADE, 2008; OLIVEIRA, 2018). Por apresentarem elevada potência e operarem a baixas temperaturas, as CC com MTP tem sido de grande interesse de estudo (CARVALHO, 2011; TRINDADE, 2015).

2.1.1 Célula combustível com MTP (CCMTP)

A célula combustível com membrana trocadora de prótons (CCMTP) tem despertado atenção devido a tecnologia empregada que permite boa eficiência de conversão de energia e redução de emissão de poluentes, sendo ambientalmente amigável (BARATI et al., 2018; CARVALHO, 2011; WALKOWIAK-KULIKOWSKA; WOLSKA; KORONIAK, 2017). As CCMTP utilizam eletrólitos poliméricos sólidos, denominados de membranas de troca de prótons (MTP), e operam entre 60 e 100 °C, sendo aplicadas em plantas pequenas, gerando de 5 a 250 kW (LUPATINI, 2016; SALVI, 2010).

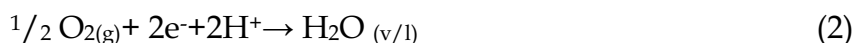
A geração de energia pelas CCMTP é ilustrada na Figura 2 e ocorre pela oxidação do combustível no ânodo e pela redução no cátodo. Com a injeção do combustível H_2 na câmara anódica, ocorre a sua oxidação, resultando em prótons de H^+ e em elétrons. Os elétrons captados por um eletrodo passam por um circuito externo até o eletrodo da câmara catódica. Na câmara catódica esses elétrons juntam-se aos prótons transportados através da MTP e ao O_2 , finalizando o processo com a formação de água (ANDRADE, 2008; CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001; SALVI, 2010; SEGER; VINODGOPAL; KAMAT, 2007; WALKOWIAK-KULIKOWSKA; WOLSKA; KORONIAK, 2017).

Figura 2 - Ilustração do funcionamento da CCMTP.



Fonte: Carrete, Friedrich e Stimming (2001), com permissão.

De acordo com Carrete, Friedrich e Stimming (2001) e Perles (2008), as reações redox que ocorrem para a geração de energia elétrica são expressas por meio da Equação (1) na câmara anódica, com a geração de prótons de H^+ e elétrons livre, e da Equação (2) na câmara catódica resultando na formação de água:

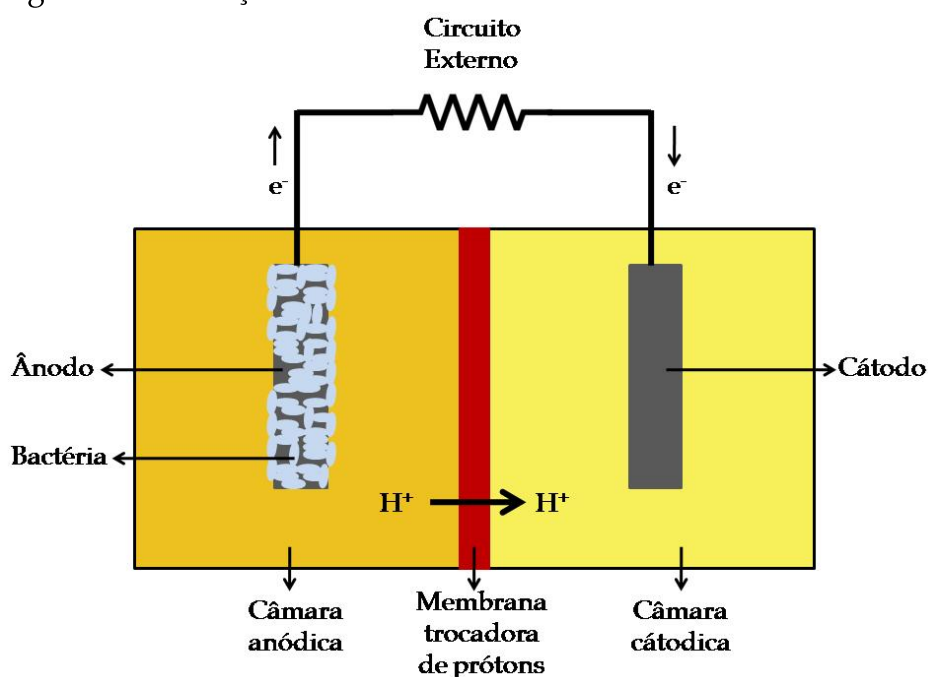


O principal componente da CCMTP é o eletrólito, a MTP, que precisa ter características específicas para o bom funcionamento da célula. Essas membranas possuem capacidade de serem impermeáveis a gases e permeáveis à passagem de prótons em sua estrutura (CARVALHO, 2011). Para que haja a condução dos prótons através da membrana é necessário que a mesma mantenha-se hidratada durante todo o processo, sendo este um elemento principal para a manutenção da geração de energia (BARATI et al., 2018; CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001; CARVALHO, 2011; LUPATINI, 2016).

2.1.2 Célula combustível microbiana (CCM)

Semelhante à CCMTM, células combustíveis microbianas (CCM) também utilizam MTP como eletrólito. As CCM são dispositivos eletroquímicos que geram energia elétrica por meio de reações bioquímicas resultantes de microrganismos (SLATE et al., 2019). Elas utilizam bactérias como catalisadores para oxidação de matéria orgânica (MIN; LOGAN, 2004; RAHIMNEJAD et al., 2015). A Figura 3 ilustra o funcionamento de uma CCM. As CCM normalmente são constituídas por duas câmaras, anódica e catódica, separadas por uma MTP. Nestas câmaras estão localizados os eletrodos, o ânodo e o cátodo, que são conectados a um circuito externo (LEONG et al., 2013; MIN; LOGAN, 2004).

Figura 3 - Ilustração do funcionamento da CCM duas câmaras.



Fonte: Autora (2020).

Os elétrons produzidos pela bactéria devido à oxidação do substrato, glicose presente na matéria orgânica, são transferidos para o ânodo diretamente ou com o auxílio de mediadores (LOGAN et al., 2006; MIN; LOGAN, 2004). Os prótons são conduzidos da câmara anódica para a câmara catódica através da MTP. Os elétrons produzidos fluem para o cátodo pelo circuito externo, onde são combinados com os

prótons para a formação de água se o aceptor de elétrons for o oxigênio, ou ferrocianeto se o aceptor de elétrons for o ferricianeto (CHATURVEDI; VERMA, 2016; LEONG et al., 2013; MIN; LOGAN, 2004).

2.2 MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS PARA CÉLULAS COMBUSTÍVEIS

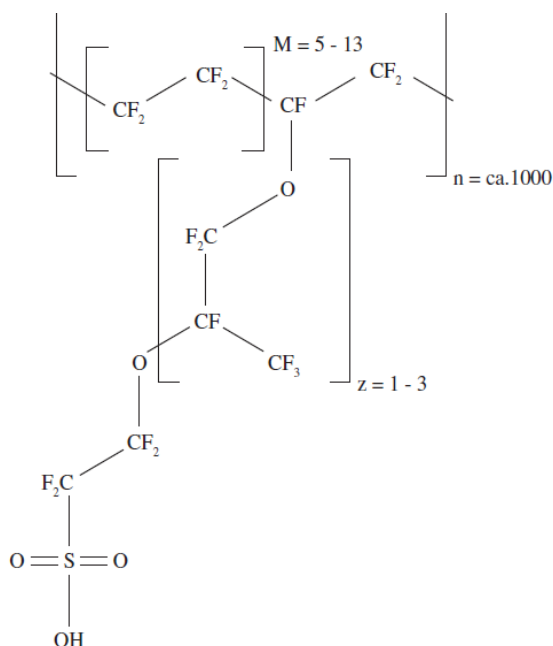
As membranas utilizadas em CCMTMP apresentam características como boa permeabilidade a água e baixa permeabilidade ao redutor e oxidante (H_2 e O_2), boa resistência mecânica, estabilidade térmica e química, durabilidade, baixo custo e, principalmente, alta condutividade iônica (CARVALHO, 2011; PERLES, 2008; WALKOWIAK-KULIKOWSKA; WOLSKA; KORONIAK, 2017).

Diversos são os métodos de obtenção das MTP, estando em estudo alternativas que apresentem a melhor configuração de membrana que permita o seu uso em altas temperaturas com uma excelente taxa de intumescimento (CARVALHO, 2011). Entre os polímeros mais utilizados para a produção de MTP estão ionômeros perfluorados, polímeros parcialmente perfluorados, membranas não fluoradas com cadeia aromática, hidrocarbonetos não fluorados, e blendas poliméricas ácido-base (CARVALHO, 2011; PERLES, 2008).

As membranas tradicionalmente utilizadas nas CCMTMP são baseadas no ácido perfluorossulfônico e possuem alta condutividade protônica (entre 0,1 e 0,2 $S\text{ cm}^{-1}$), sendo a mais conhecida a Nafion, desenvolvida e patenteada pela Du Pont em 1960. Possuem também boa durabilidade e estabilidade química, sendo resistente por 60.000 horas de uso. No entanto, são membranas de alto custo e que limitam a temperatura de operação até no máximo 80 °C (TRINDADE, 2015; WALKOWIAK-KULIKOWSKA; WOLSKA; KORONIAK, 2017).

A estrutura da Nafion é composta pela copolimerização do vinil éter perfluorado, formando cadeias de fluorcarbono, que garantem à Nafion propriedades hidrofóbicas e estabilidade do polímero, e clusters iônicos com grupo de ácido sulfônico, de características hidrofílicas (PERLES, 2008; SALVI, 2010; SEGER; VINODGOPAL; KAMAT, 2007; ZEN, 2008). A Figura 4 mostra a estrutura química do polímero Nafion.

Figura 4 - Estrutura química do Nafion.



Fonte: Perles (2008), com permissão.

As boas propriedades de condutividade iônica do Nafion devem-se as cadeias de perfluoroéter, terminadas com grupos sulfônicos (SO_3^-), ligadas à cadeia principal. Esses grupos dão a membrana Nafion características hidrofílicas que permitem a hidratação da membrana e, conseqüentemente, o transporte de prótons (ANDRADE, 2008; LUPATINI, 2016; PERLES, 2008).

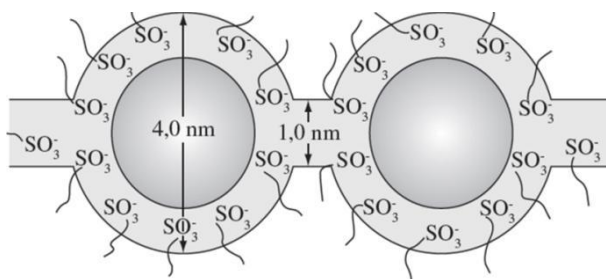
2.2.1 Morfologia e mecanismos da condução de prótons na MTP

Uma excelente condutividade protônica é fundamental para uma MTP, pois a interrupção no transporte de prótons acarreta na parada de funcionamento da CCMTP, tendo em vista que a densidade de corrente (dada em $A\ cm^{-2}$) é diretamente proporcional ao fluxo de H^+ através da membrana (PERLES, 2008; SALVI, 2010).

A morfologia das MTP foi proposta por diversos modelos experimentais que tentam explicar o transporte protônico nas membranas. O modelo mais aceito na comunidade acadêmica foi apresentado por Hsu e Gierke (1983), que realizaram estudos com membranas Nafion. Neste modelo, propõe-se que a membrana é composta de uma rede esférica de micelas invertidas, formadas pelo SO_3^- ,

interligadas por estreitos canais de difusão, como mostra a Figura 5 (KÄFER, 2010; LUPATINI, 2016; PERLES, 2008; TRINDADE, 2015).

Figura 5 - Estrutura micelar invertida da MTP Nafion.

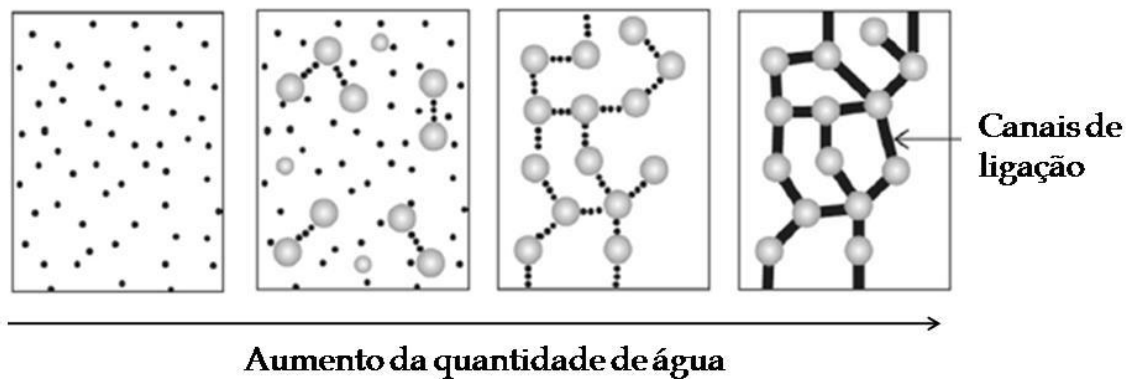


Fonte: Perles (2008), com permissão.

Quando seca, a membrana de Nafion possui poros com cerca de 1,8 nm, onde estão distribuídos os grupos SO_3^- . Após a hidratação ocorre uma mudança morfológica e dimensional na membrana. Os poros aumentam de tamanho devido à presença de água, passando a ter entre 4-5 nm de diâmetro e 5 nm de distância entre si, e os grupos SO_3^- passam a localizar-se na periferia dos poros. Com a expansão do tamanho dos poros devido à hidratação da membrana, canais estreitos de ligação entre os poros podem ser formados (KÄFER, 2010; PERLES, 2008; TRINDADE, 2015; WALKOWIAK-KULIKOWSKA; WOLSKA; KORONIAK, 2017).

A Figura 6 ilustra a formação desses canais entre os poros conforme aumenta o grau de hidratação da membrana. Quando a membrana está seca, os poros estão menores e ela comporta-se como um isolante. Com o aumento da quantidade de água, os poros e os canais tornam-se mais amplos e interconectados, permitindo a formação de caminhos contínuos e com diferentes graus de orientação que permitem o transporte de prótons. De acordo com Hsu e Gierke (1983), esses canais são os responsáveis pela alta condutividade iônica nas membranas de Nafion (KÄFER, 2010; WALKOWIAK-KULIKOWSKA; WOLSKA; KORONIAK, 2017).

Figura 6 - Evolução da estrutura da membrana com o aumento da hidratação.

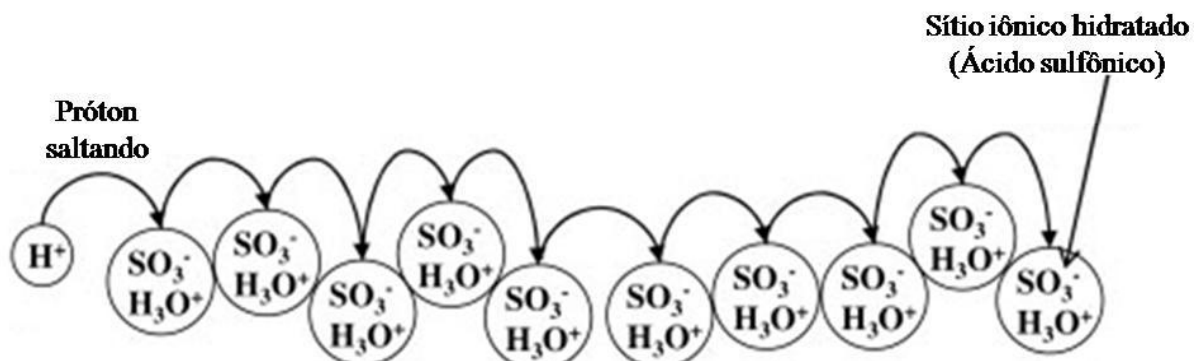


Fonte: DeLuca e Elabd (2006), com permissão.

A condução dos prótons dentro da membrana pode ser explicada através de dois mecanismos de difusão, a estrutural, conhecida como mecanismo de Grotthuss, e a veicular. Ambos os mecanismos ocorrem ao mesmo tempo e em intensidades diferentes de acordo com a hidratação da MTP (PERLES, 2008).

No mecanismo de difusão estrutural, o próton H^+ é transportado pela membrana através da constante formação e clivagem de ligações de hidrogênio, saltando de um sítio iônico hidratado ($SO_3^- H_3O^+$) para outro, como mostrado na Figura 7. O próton H^+ formado no ânodo adere as moléculas de água e forma o íon hidrônio (H_3O^+), que em seguida salta para outra molécula de água. Essa migração ocorre no sentido do cátodo devido ao efeito de campo elétrico (LUPATINI, 2016; PERLES, 2008; SEGER; VINODGOPAL; KAMAT, 2007; WALKOWIAK-KULIKOWSKA; WOLSKA; KORONIAK, 2017).

Figura 7 - Representação do mecanismo de difusão estrutural.



Fonte: Deluca e Elabd (2006), com permissão.

No mecanismo veicular, o próton H^+ é conduzido do ânodo para o cátodo pelos transportadores, as moléculas de água, que ao se difundirem através do meio aquoso, pois possuem alto valor de coeficiente de difusão ($D = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), carregam os prótons. Esse mecanismo depende de volumes livres de água nas cadeias poliméricas. Ambos os mecanismos são interrompidos na falta de hidratação da MTP (KÄFER, 2010; PERLES, 2008; WALKOWIAK-KULIKOWSKA; WOLSKA; KORONIAK, 2017).

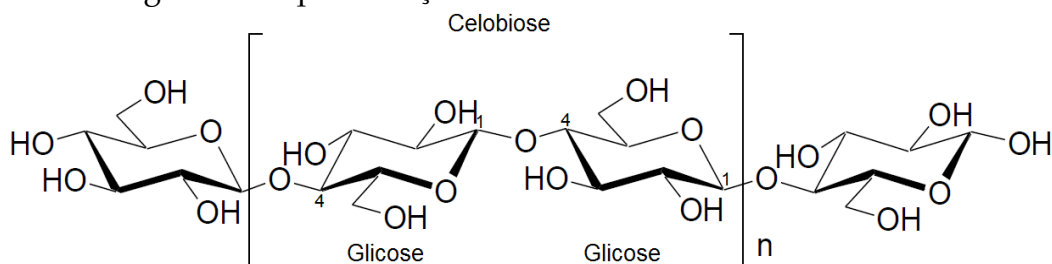
2.3 CELULOSE

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é o principal componente da parede celular das plantas, sendo o biopolímero mais abundante no planeta, sendo sintetizada por diversos organismos vivos, como plantas, animais marinhos (tunicados), algas e bactérias (KLEMM et al., 2005; MOON et al., 2011; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

2.3.1 Estrutura molecular da celulose

A celulose é um homopolissacarídeo extenso formado por cadeias lineares de unidades de β -D-glucopiranosose ligadas entre si por ligações $\beta(1 \rightarrow 4)$ glicosídicas. Sua unidade de repetição, denominada celobiose, é composta por duas unidades de glicose dispostas de maneira que uma molécula esteja rotacionada 180° em relação a outra (KLEMM et al., 2005; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). A Figura 8 apresenta a representação da estrutura molecular da celulose para um grau de polimerização n . O grau de polimerização varia de acordo com a origem e o tratamento para a obtenção da celulose, sendo encontradas na natureza cadeias de celulose com grau de polimerização de aproximadamente 10.000 na madeira e 15.000 no algodão (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

Figura 8 - Representação da estrutura molecular da celulose.

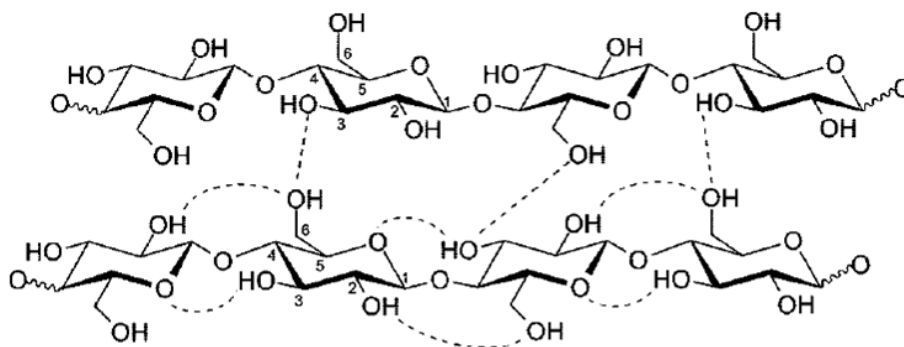


Fonte: Siqueira, Bras e Dufresne (2010), com permissão.

Durante a síntese deste biopolímero, são formadas microfibrilas através da combinação de longas cadeias de celulose, as quais são empilhadas paralelamente e estabilizadas por ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular, resultando em uma cadeia linear não ramificada como mostrado na Figura 9 (MOON et al., 2011; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

Uma característica dessas cadeias de celulose é a elevada densidade de grupos hidroxila, pois cada monômero possui três grupos hidroxila, os quais permitem realizar ligações de hidrogênio intra e intermolecular e as interações de Van der Waals. Essas ligações desempenham papel importante na organização das fibras, tornando-as insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos convencionais, além de serem relativamente resistentes a agentes oxidantes e a álcalis fortes, sendo, porém, facilmente hidrolisadas por ácidos (KLEMM et al., 2005; MOON et al., 2011; SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; WANG; GURAU; ROGERS, 2012).

Figura 9 - Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose.



Fonte: Pinkert et al. (2009), com permissão.

2.3.2 Nanocelulose bacteriana

Na busca por um material de características únicas, com alta resistência e rigidez elevada, além de ser biodegradável. A nanocelulose é um material que tem sido muito explorado nas últimas décadas. É classificada em três categorias principais: nanofibras de celulose (NFC), nanocristais de celulose (NCC) e nanocelulose bacteriana (NCB) (ABITBOL et al., 2016; DE FRANCE; HOARE; CRANSTON, 2017; KLEMM et al., 2018; WANG et al., 2017).

Com a mesma estrutura química e propriedades moleculares da celulose vegetal, a celulose produzida por bactérias, a NCB, possui a vantagem de ser altamente pura e não precisar de tratamentos químicos para a remoção de compostos como hemicelulose, lignina e pectina (SHODA; SUGANO, 2005; SIRÓ; PLACKETT, 2010).

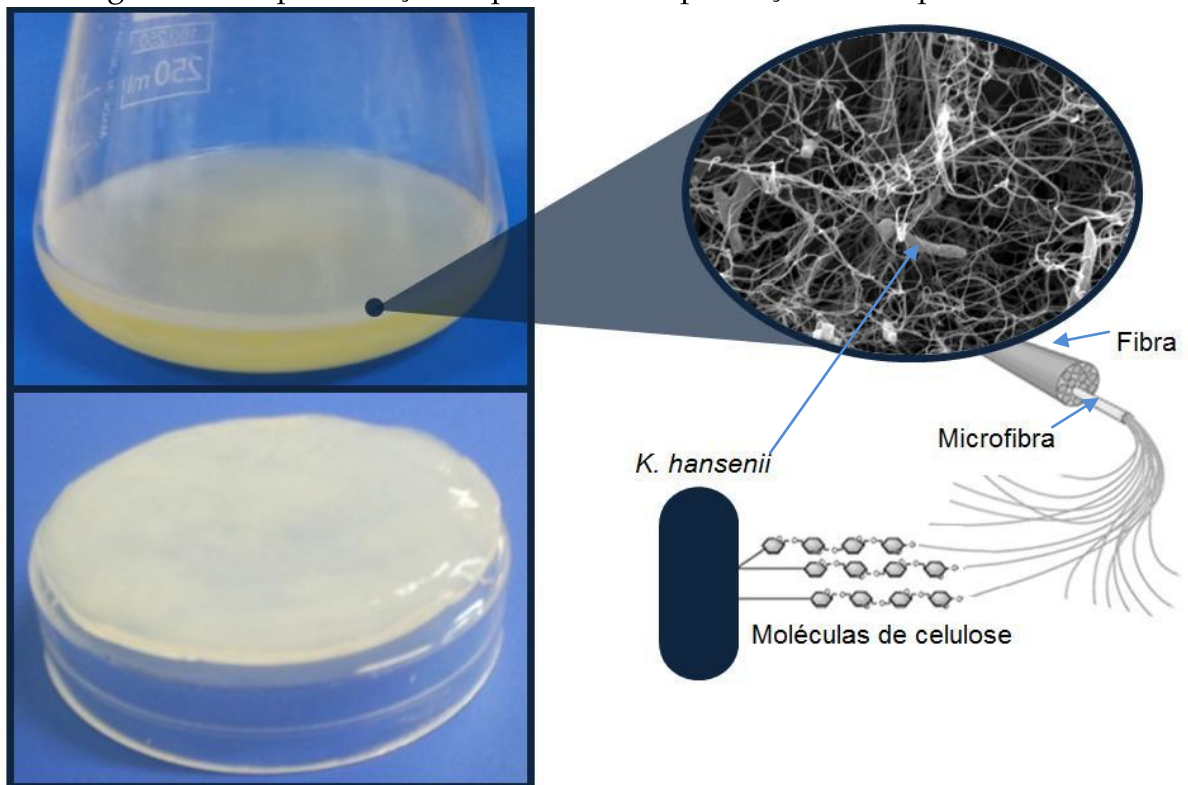
A produção de NCB foi primeiramente relatada por Adrian Brown em 1986, ao observar a formação de um material gelatinoso na superfície de fermentação para produção de vinagre. O material foi identificado como celulose produzida pela bactéria *Acetobacterxylinum* (KLEMM et al., 2005; RECOUVREUX, 2008).

Diversas espécies de bactérias secretam extracelularmente NCB, como as bactérias pertencentes aos gêneros *Komagataeibacter* (anteriormente *Acetobacter* e mais tarde *Gluconacetobacter*), *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* e *Sarcina* (CACICEDO et al., 2016; SHODA; SUGANO, 2005; SIRÓ; PLACKETT, 2010; ZHANG et al., 2017).

Entre esses microrganismos, as principais produtoras de NCB são as bactérias do gênero *Komagataeibacter*. Essas bactérias acéticas, são gram-negativas, estritamente aeróbias e não patogênicas, podendo ser encontradas no solo, em frutas e verduras em decomposição. São bactérias capazes de produzir NCB pura a partir de diferentes fontes de carbono, como a glicose, glicerol, sacarose, frutose e manitol, a temperaturas entre 25 °C e 30 °C e na faixa de pH 3-7 (CACICEDO et al., 2016; KLEMM et al., 2005; RECOUVREUX, 2008; SHODA; SUGANO, 2005).

A NCB é produzida na forma de hidrogel, com espessura variável, na superfície do meio de cultivo, sob condições estáticas, como representado na Figura 10. Esse hidrogel é composto de microfibrilas de celulose, com largura de 20 a 80 nm e espessura de 3 a 8 nm, e de água (aproximadamente 99%), formando uma estrutura tridimensional nanométrica (KLEMM et al., 2005; RECOUVREUX, 2008; SHI et al., 2014).

Figura 10 - Representação esquemática da produção de CB por *K. hansenii*.



Fonte: Recouvreux (2008) adaptado, com permissão.

A estrutura de nano e microfibras de celulose permite a NCB características únicas, como alta cristalinidade (valores entre 60-90%), alta porosidade, grande área superficial específica, boas propriedades mecânicas, boa moldabilidade, hidrofiliabilidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade (CHOI; SHIN, 2020; GORGIEVA; TRCEK, 2019; KLEMM et al., 2005; SHODA; SUGANO, 2005).

Estas características aliadas à presença dos grupos hidroxilas que possibilitam a funcionalização da celulose, tornam a NCB interessante para aplicações em diversas áreas. Pode ser utilizada na indústria farmacêutica, alimentícia e de cosméticos, na engenharia de tecidos (vasos sanguíneos artificiais,

scaffolds), em embalagens (embalagem de alimentos, revestimento ou filme transparente), em adsorventes, em tratamento de água, como reforço em materiais compósitos e em materiais para geração de energia (eletrodos, materiais magnéticos ou condutores, condutores iônicos) são algumas de suas aplicações (RECOUVREUX, 2008; VILELA et al., 2020; WANG; TAVAKOLI; TANG, 2019).

2.3.3 Sulfonação da Celulose

O processo de sulfonação consiste em introduzir grupos sulfônicos na cadeia do polímero principal, inserindo a funcionalidade ácida nos polímeros condutores de prótons como as MTP (SALVI, 2010). A reação de sulfonação da celulose é realizada utilizando o ácido sulfúrico, resultando na celulose sulfonada (SIRVIÖ; UKKOLA; LIIMATAINEN, 2019).

Além do ácido sulfúrico, grupos sulfônicos podem ser adicionados em polímeros através do uso de corantes reativos, permitindo assim que estes sejam usados em MTP. Essas ligações ocorrem nos polímeros, como a celulose, por ligações covalentes nos grupos vinil sulfônicos dos corantes reativos (ZHOU et al., 2019; ZHOU; HE; XIE, 2016).

2.3.3.1 Remazol Preto B

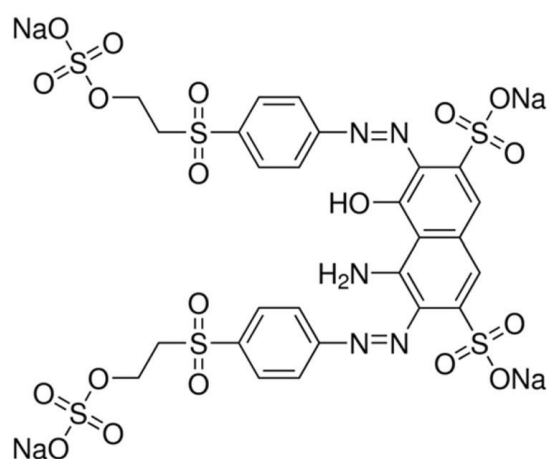
Corantes são moléculas capazes de absorver radiação na região visível do espectro eletromagnético, caracterizados por possuírem cores intensas e capacidade de permanecerem ligados as fibras de forma irreversível (GONÇALVES, 2017; VIDART, 2013). Podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química, por sua aplicação, ou pelo modo de fixar-se à fibra, sendo esta última sua principal classificação. São classificados em corantes ácidos, azóicos, básicos, à cuba, diretos, dispersos, sulfurosos e reativos (VIDART, 2013).

Corantes reativos são compostos que possuem um ou mais grupos reativos e são adequados para uso em fibras celulósicas. Estes grupos reativos são capazes de

realizar ligações do tipo covalente com os grupos hidroxílicos da celulose, resultando em boa solidez das cores nas fibras (VIDART, 2013).

A Figura 11 apresenta a estrutura química de um corante reativo, o remazol preto B (RPB), considerado uns dos melhores corantes para as fibras de algodão (DROGUETT et al., 2020). Os corantes são formados por grupos cromóforos, responsáveis pela cor, sendo no RPB um grupo azo (-N=N-); grupos solubilizantes que definem a solubilidade do corante; e os grupos reativos, como o SO_3^- , que podem ser ligados aos grupos hidroxila da celulose (FERREIRA, 2019).

Figura 11 - Estrutura química do azo corante reativo RPB.



Fonte: Droguett et al. (2020), com permissão.

2.3.4 Reticulação da celulose com ácido cítrico

Hidrogéis baseados em polímeros naturais podem ser preparados por métodos de reticulação físicos ou químicos. O processo de reticulação visa modificar determinadas propriedades do polímero, como estabilidade química e térmica, rigidez estrutural, permeabilidade, cor, capacidade de imobilização proteica e celular (GONSALVES et al., 2011; MALI et al., 2018; RASIA, 2014).

A reticulação física é formada por ligações fracas, como ligações de hidrogênio, interação iônica, associação hidrofóbica ou segmento cristalino. Como não apresentam boa estabilidade, podem ter a rede facilmente quebrada por variações ambientais como pH, temperatura ou força iônica do meio. Devido a essa

instabilidade, as reações de reticulação física são reversíveis (MALI et al., 2018; RASIA, 2014).

Na reticulação química há formação de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas, ligações fortes que resultam em uma reticulação permanente e em hidrogéis com boa resistência mecânica. Essas ligações podem ocorrer através da adição de agentes reticulantes, por radiação ou uso de enzimas (MALI et al., 2018; RASIA, 2014).

Os agentes reticulantes são moléculas de massa molecular muito menor do que as dos polímeros e possuem ao menos dois grupos funcionais responsáveis por realizar ligações covalentes com as moléculas do polímero (RASIA, 2014; SILVA, 2015). A reticulação ocorre pela ligação dos grupos funcionais dos polímeros (OH-, COOH- e NH₂-) com os agentes de reticulação (RASIA, 2014).

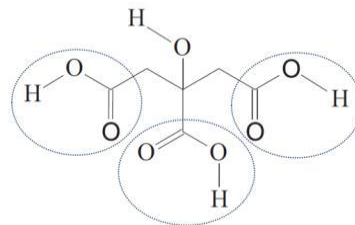
Os reticulantes mais utilizados, como glutaraldeído, formaldeído, etilenoglicol diglicidil éter, tripolifosfato, ácido sulfúrico e epícloridrina, são tóxicos, e outros reticulantes atóxicos estão sendo estudados e utilizados em polissacarídeos (MALI et al., 2018; SILVA, 2015).

Entre esses reticulantes atóxicos, biodegradáveis e biocompatíveis, destacam-se os ácidos policarboxílicos, como o ácido cítrico (BERGLUND et al., 2018; WIDSTEN et al., 2014). Em seus estudos, Demitri et al. (2008) foram os primeiros a demonstrar o uso do ácido cítrico como agente reticulante do compósito formado por carboximetilcelulose (CMC) e hidroxietilcelulose, dois polissacarídeos derivados da celulose, e propor um mecanismo para explicar a reação de reticulação observada. Mali et al. (2018) investigaram o uso de ácido cítrico como agente reticulante de filmes de CMC/goma de tamarindo para melhorar sua resistência à absorção de água. Azeredo et al. (2015) avaliaram o efeito da reticulação de hemicelulose com diferentes concentrações de ácido cítrico nas propriedades físicas do polímero. Berglund et al. (2018) produziram aerogéis de NCC-Arabinosilano utilizando o ácido cítrico como agente reticulante, melhorando a resistência à compressão e aumentando a hidrofobicidade.

2.3.4.1 Ácido Cítrico

O ácido cítrico (AC), expresso pela fórmula $C_6H_8O_7$, é um ácido orgânico fraco, encontrado facilmente na natureza em frutas, principalmente nas cítricas como limão e laranja. É amplamente utilizado na indústria alimentícia e farmacêutica, sendo um excelente agente de reticulação. A Figura 12 apresenta a estrutura química do AC, o qual possui três grupos funcionais carboxílicos (-COOH) (DEMITRI et al., 2008; NAKAMURA, 2018).

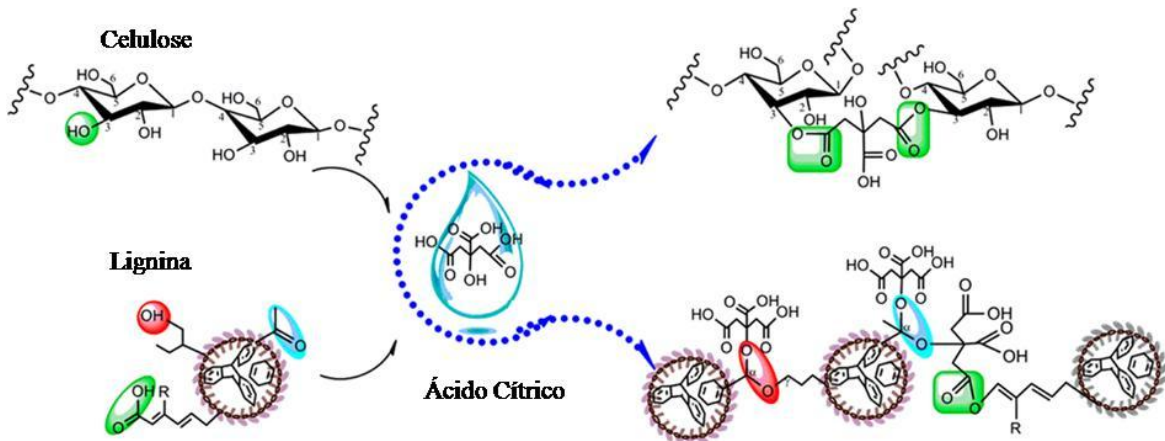
Figura 12 - Estrutura química do ácido cítrico com destaque para os grupos carboxílicos.



Fonte: Widsten et al. (2014).

O processo de reticulação usando AC acontece pela ligação covalente intermolecular di-éster entre os grupos hidroxilas do polissacarídeo e os três grupos carboxílicos do agente reticulante (AZEREDO et al., 2015). A Figura 13 apresenta uma proposta de mecanismo para as reações de reticulação entre a celulose e o AC e a LIG.

Figura 13 - Mecanismo de reticulação da celulose e da lignina com ácido cítrico.



Fonte: He et al. (2018), com permissão.

Durante o processo de reticulação, ao aquecer o AC, este desidrata produzindo o anidrido cíclico, o qual reage com as hidroxilas dos polissacarídeos, celulose e lignina, ligando-se à cadeia polimérica destes. Sucessivamente, os outros dois grupos carboxílicos realizam as mesmas etapas e ligações covalentes (DEMITRI et al., 2008).

Devido à inserção do reticulante na cadeia polimérica, a porosidade do material obtido é reduzida, bem como a permeabilidade à água e a difusão de possíveis substâncias através do polímero. No entanto, a matriz polimérica ainda apresenta a permeabilidade à água e a capacidade de aprisionar, transportar e liberar as substâncias eficientemente (GONSALVES et al., 2011).

2.4 LIGNINA

A lignina (LIG) é um biopolímero encontrado na parede celular das plantas, onde sua função é manter unidas a celulose e a hemicelulose, e é o segundo recurso natural mais abundante na Terra. É responsável ainda, por fornecer rigidez a plantas e proteção contra microrganismos, além de facilitar o transporte interno de nutrientes e de água. A quantidade de LIG difere entre os tipos de plantas, sendo de 15 a 40% da massa em plantas lenhosas, enquanto, em ervas é inferior a 15% (CHALEAWLERT-UMPON, 2018; CHATTERJEE; SAITO, 2015; DIAS, 2016).

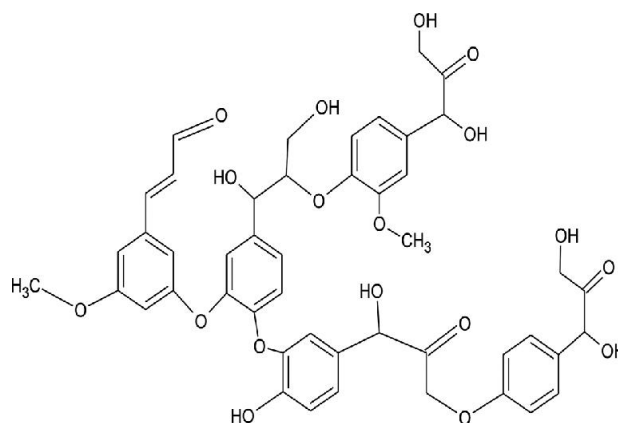
2.4.1 Estrutura molecular da lignina

Em 1838, o químico francês Anselme Payen introduziu o termo lignina (LIG), relacionando-o com o resíduo solúvel resultado do tratamento da madeira por ácido nítrico (HNO_3) concentrado. Durante muitos anos a composição química da LIG permaneceu em estudo, e somente em 1954 Lange confirmou a presença de compostos aromáticos na estrutura da LIG apresentados em estudos anteriores (SOUZA, 2006).

A LIG é um biopolímero amorfo e com cadeia aromática heterogênea e ramificada sem repetição de unidades monoméricas definidas, encontrada

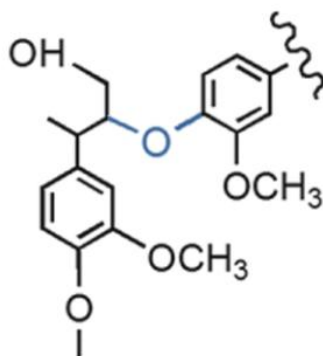
principalmente em regiões escuras da madeira. Sua composição química elementar é 53 - 65 % de carbono, 6 - 9 % de hidrogênio e 26 - 36 % de oxigênio. É uma macromolécula formada por três monômeros fenilpropanóides, o p-hidroxifenil, o guaiacil e o siringil, derivados do álcool p-cumarílico, do álcool coniferílico e do álcool sinapílico, respectivamente. Essas moléculas são conectadas por ligações éter e ligações carbono-carbono resultando em uma rede tridimensional, como mostrado na Figura 14 (CHALEAWLERT-UMPON, 2018; CHATTERJEE; SAITO, 2015; MAHMOOD et al., 2018; VICTOR, 2014).

Figura 14 - Estrutura química da lignina.



Fonte: Mahmood et al. (2017), com permissão.

Os tipos de ligações predominantes que ocorrem para a formação da LIG diferem de acordo com a distribuição das unidades monoméricas que dependem do tipo de planta da qual a lignina é extraída. Uma das principais ligações é a do tipo β -O-4 fenilpropanóide, representada na Figura 15. A LIG de coníferas (*softwoods*) é composta por moléculas de guaiacil, sendo ramificada com aproximadamente 45-50 % de ligações β -O-4. Já a LIG extraída de folhosas (*hardwoods*) é composta por uma mistura de monômeros de guaiacil e siringil, apresentando uma estrutura linear com 60-85 % de ligações β -O-4 (DIAS, 2016; THAKUR et al., 2014).

Figura 15 - Ligação éter β -O-4 fenilpropanóide.

Fonte: Chaleawlert-Umpoton (2018), com permissão.

Apesar de cadeia com diferentes quantidades de monômeros, a LIG, independente da planta da qual é extraída, apresenta elevada fração de estruturas aromáticas. Estas estruturas proporcionam excelente hidrofobicidade e baixa solubilidade em água e em pH ácido e neutro, sendo, porém, dissolvida em solução alcalina ou em muitos solventes orgânicos (CHALEAWLERT-UMPON, 2018). Além disso, a presença de estruturas aromáticas na sua estrutura proporciona a LIG boa estabilidade térmica, sendo que a temperatura de transição vítrea da lignina está na faixa de 90 °C e 170 °C, dependendo das condições de extração, do processo térmico e da massa molecular da lignina (MAHMOOD et al., 2018). É o polímero mais resistente entre os componentes da madeira, ocorrendo sua degradação térmica entre 225 °C e 450 °C, com a presença de reações exotérmicas (FIGUEROA; MORAES, 2009).

A LIG é uma macromolécula complexa, na qual durante o processo de extração ocorre a fragmentação da cadeia polimérica em diversos tipos de estruturas que se repetem aleatoriamente, tornando difícil medir o grau de polimerização (THAKUR et al., 2014). O processo de extração da LIG pode ocorrer por diferentes técnicas e resultam em LIG com estrutura similar à da natureza, porém, com influência dos reagentes utilizados na extração. Assim, podem ser encontrados diversos grupos funcionais na cadeia estrutural da lignina, como metoxil, hidroxila, carboxila, éter, éster e carbonilas aromáticas ou alifáticas (DIAS, 2016; MAHMOOD et al., 2018; TRIBOT et al., 2019; VICTOR, 2014).

Para a extração da LIG primeiramente é realizada a moagem das plantas em moinhos de facas ou de bolas, e posteriormente a extração com solventes, separando a LIG da celulose e da hemicelulose (CHATTERJEE; SAITO, 2015; VICTOR, 2014). Algumas das principais técnicas de extração da LIG são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Principais processos de extração da lignina e suas características.

Processo de Extração	Características	Referência
Método Klason	Processo ácido, pelo qual uma hidrólise ácida remove a celulose e a hemicelulose, gerando como resíduo a lignina	CHATTERJEE; SAITO, 2015; SALIBA et al., 2001; VICTOR, 2014
Processo organossolve	Utiliza álcoois (metanol, isobutanol, ciclohexanol ou álcool benzílico) que reagem com a lignina na presença de ácido acético, rendendo aproximadamente 30% de lignina	SALIBA et al., 2001; VICTOR, 2014
Processo Soda	Primeiro método utilizado para a extração da lignina. Consiste no aquecimento, entre 140-170 °C, do material na presença de uma solução alcalina forte de hidróxido de sódio	CHATTERJEE; SAITO, 2015; DIAS, 2016; DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011
Lignina sulfítica	Era a principal técnica utilizada pela indústria de celulose, a partir da reação da madeira com o sulfito de sódio (Na_2SO_3) em meio ácido	CHALEAWLERT-UMPON, 2018; THAKUR et al., 2014
Processo Kraft	Envolve a reação da madeira com sulfeto de sódio (Na_2S) em meio básico de hidróxido de sódio (NaOH) em temperaturas em torno de 170 °C	CHATTERJEE; SAITO, 2015; DIAS, 2016; DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011

Fonte: Autora (2020).

Há outras técnicas que podem ser utilizadas para a extração da LIG que envolvem uma combinação de métodos químicos, bioquímicos, físicos e térmicos, como líquidos iônicos, hidrólise enzimática e explosão de vapor (CHALEAWLERT-UMPON, 2018; THAKUR et al., 2014; VICTOR, 2014). Entre todas as técnicas abordadas a mais utilizada em processos comerciais de extração da LIG é o processo Kraft, responsável por cerca de 85% da produção mundial de LIG (CHALEAWLERT-UMPON, 2018; DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011).

2.4.2 Lignina Kraft

O processo Kraft foi patenteado em 1879 por Carl F. Dahl, sendo utilizado principalmente na indústria da celulose e papel para o isolamento da celulose, gerando como subproduto a lignina (BERTELLA; LUTERBACHER, 2020; DIAS, 2016).

Neste processo, cavacos de madeira são cozidos em um meio fortemente alcalino (pH em torno de 13) de NaOH e Na₂S, conhecido como licor branco, em uma temperatura entre 150 °C e 170 °C por 2 horas, clivando as ligações do tipo éter da molécula de lignina (CHAKAR; RAGAUSKAS, 2004; DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011; LAZZARI, 2018; SILVA, 2019).

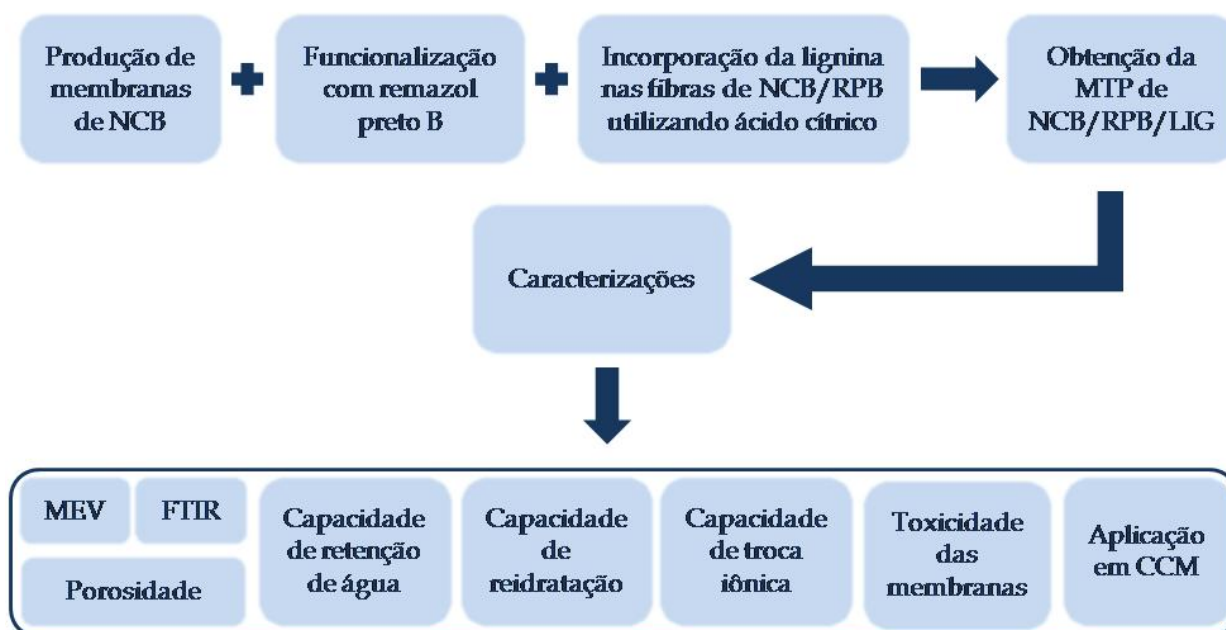
Após esse processo, a polpa de celulose é separada e o material restante, denominado licor preto, e é tratado para a obtenção da lignina. Apenas cerca de 40-50% do licor negro corresponde a lignina. Para a recuperação da LIG, o licor preto deve ser submetido a um pH ácido, normalmente utilizando ácido sulfúrico, o qual contribui para a presença do grupo sulfúrico (1-2%) na lignina (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011; LAZZARI, 2018; SILVA, 2019).

Por fim, a LIG produzida é, em quase toda a sua totalidade, queimada para geração de energia na indústria de celulose e papel. Recentemente ela vem sendo explorada em biorrefinarias para obtenção de novos produtos. No entanto, uma pequena parcela dessa produção é seca e destinada à venda na forma de pó (VICTOR, 2014). Estudos que agreguem valor a LIG são importantes para o aproveitamento deste resíduo das indústrias.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, primeiramente foi realizada a produção de celulose bacteriana, a qual foi funcionalizada com o corante RPB, inserindo os grupos sulfônicos nas membranas de NCB. Posteriormente, LIG foi incorporada nas membranas de NCB através da reticulação com AC. O material resultante foi analisado em relação as suas características morfológicas, químicas e capacidade de condutividade iônica. Além disso, foi analisado o potencial de aplicação do material desenvolvido como MTP utilizando-o em uma CCM. A Figura 16 apresenta as etapas do desenvolvimento da MTP e suas caracterizações.

Figura 16 - Fluxograma da metodologia adotada neste trabalho.



Fonte: Autora (2020).

3.1 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS

3.1.1 Produção de membranas de NCB

A bactéria *Komagataeibacter hansenii* (*K. hansenii*), linhagem ATCC 23769, obtida da "Coleção da Cultura Tropical (CCT)" (Fundação André Tosello), Campinas – SP, foi utilizada para a produção de membranas NCB.

Para a produção das membranas de NCB foi utilizada a seguinte composição de nutrientes para o meio de cultivo: glicerol (20 g L^{-1}), bactopectona (3 g L^{-1}) e extrato de levedura (5 g L^{-1}) (RECOUVREUX et al., 2011). Os reagentes para o meio de cultivo foram diluídos em água destilada, com o pH sendo ajustado para 6,6 utilizando soluções de HCl 1 M e NaOH 1 M. A solução obtida foi esterilizada em autoclave a $121 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos. Ao meio de cultivo estéril foram adicionados 20% (v/v) de um inóculo previamente preparado. O cultivo foi mantido sob condições estáticas, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, por 20 dias. Após este período, a membrana hidrogel formada na superfície do meio de cultivo foi retirada, lavada com água e submetida ao tratamento de purificação.

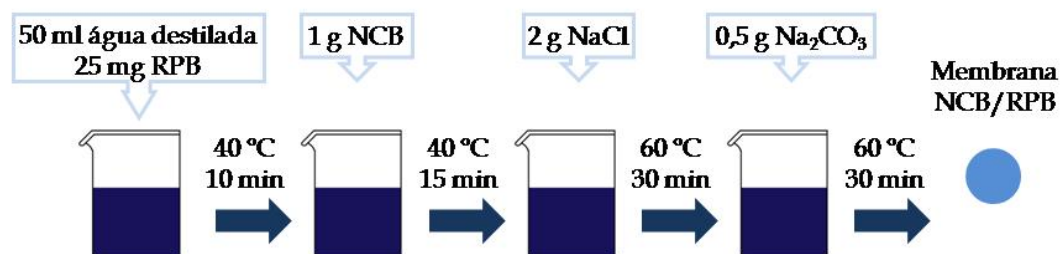
A purificação das membranas de NCB foi realizada através da sua imersão em uma solução de NaOH a 0,1 M, à $90 \text{ }^\circ\text{C}$, em banho-Maria por 30 minutos, para remover resíduos bacterianos e contaminantes do meio de cultivo. Após o tratamento de purificação, o hidrogel de NCB foi lavado com água até atingir pH neutro; sendo então lavado com água destilada e armazenado em solução de etanol 10%, em refrigerador, para uso futuro.

3.1.2 Funcionalização das membranas de NCB com o corante RPB

O corante RPB utilizado para a funcionalização das membranas de NCB foi cedido pela indústria química DyStar Ind. Com. Prod. Quim. Ltda. O processo de tingimento foi baseado no trabalho de Gan et al. (2019). Primeiramente, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de corante RPB foi dissolvido em água destilada, seguindo a proporção de 2,5% (m/m) de corante em relação à massa de NCB. Esta solução de tingimento foi deixada sob agitação magnética a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos. Em seguida, 20 g L^{-1} de NCB foi adicionada à solução, e mantida sob agitação a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min. Posteriormente, 40 g L^{-1} de NaCl foram acrescentados na solução, a qual foi agitada a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Por fim, Na_2CO_3 na concentração de 10 g L^{-1} foi adicionado à solução de tingimento, que permaneceu sob agitação magnética, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, por 30 minutos. Após o tingimento, as amostras foram deixadas em meio estático até atingir temperatura ambiente e então lavadas para remoção do corante não fixado. As amostras foram

armazenadas em água destilada, em refrigerador, para uso futuro. A Figura 17 mostra o diagrama do processo de tingimento realizado.

Figura 17 - Diagrama do processo de tingimento com o corante RPB.

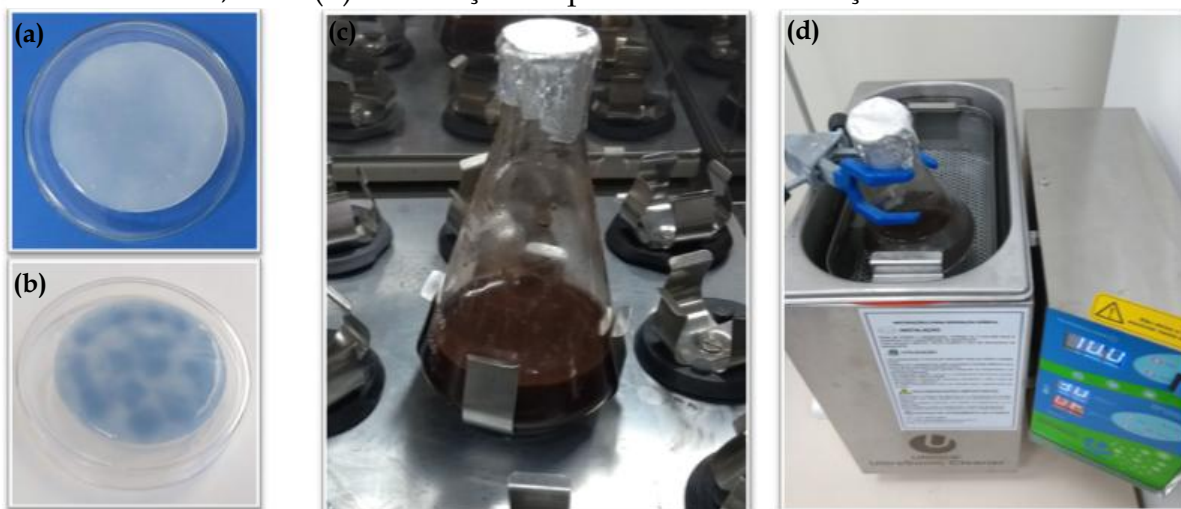


Fonte: Autora (2020).

3.1.3 Incorporação de LIG na membrana de NCB

A incorporação da LIG Kraft, fornecida pela empresa Suzano S.A., nas nanofibras funcionalizadas de NCB/RPB foi realizada em presença de AC sob agitação. Para a reticulação foi utilizada LIG Kraft e NCB/RPB em proporção de 1:1 em uma suspensão aquosa contendo 2% (m/v) de LIG Kraft e 2% (m/v) NCB/RPB e 5% (m/v) de AC (BERGLUND et al., 2018). Foi também realizada incorporação de LIG nas membranas de NCB. Todas as amostras foram mantidas em agitador orbital, com velocidade de 130 rpm e temperatura de 30°C por 72 horas. Posteriormente, foram colocadas por 10 minutos em ultrassom (sonicador) e então lavadas com água destilada até pH neutro, sendo armazenadas imersas em água, em refrigerador, para uso futuro. A Figura 18 mostra em (a) hidrogel de NCB e em (b) NCB/RPB utilizados para a incorporação da LIG Kraft, em (c) as membranas no processo de reticulação em agitador orbital, e em (d) finalização do processo de reticulação em ultrassom.

Figura 18 - Em (a) hidrogel de NCB, em (b) hidrogel de NCB/RPB utilizados para a incorporação da LIG Kraft, em (c) membranas no processo de reticulação em agitador orbital, e em (d) finalização do processo de reticulação em ultrassom.



Fonte: Autora (2020).

3.2 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização do material obtido foi realizada considerando os aspectos morfológicos, a microestrutura, as propriedades físico-químicas e a condutividade iônica. O material também foi aplicado em uma CCM. Foram realizados os ensaios especificados a seguir.

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microestrutura e morfologia das amostras foram caracterizadas através de micrografias obtidas do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC/Florianópolis (microscópio JEOL JSM-6390 LV), e do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da UDESC/Joinville (microscópio JEOL JSM-6701). A amostra de NCB e NCB/LIG foram congeladas e secas sob liofilização à $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (L101, LioTop, Liobras). Para as visualizações por MEV as amostras (dimensões de $1 \times 1\text{ cm}$) foram fixadas sobre um suporte de alumínio e a superfície recoberta com uma camada de 30 nm de ouro.

3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

O ensaio por Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizado com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície da membrana. O ensaio FTIR é usado para medir a capacidade que determinada substância tem para absorver, transmitir, ou refletir radiação infravermelha, desde que tenha ligações covalentes. Mede a quantidade de energia absorvida. A partir dos espectros de transmissão ou de absorção podem-se interpretar os tipos de ligações químicas presentes através das bandas de transições (GÓMEZ-ORDÓÑEZ; RUPÉREZ, 2011).

As análises das amostras (dimensões de 1 × 1 cm) foram realizadas em um espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Frontier, utilizando o método de Reflexão Total Atenuada (ATR), com cristal de diamante, na faixa de 4000 a 600 cm⁻¹, com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹ (Laboratório de Análise Instrumental II, Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE).

3.2.3 Ensaio de Porosidade

A porosidade das membranas foi medida pelo método de infiltração de etanol, ou seja, pelo Princípio de Arquimedes (ASTM, 2015). As membranas foram pesadas e imediatamente embebidas em etanol sob vácuo para eliminar as bolhas de ar. Após 20 minutos, a bomba de vácuo foi desligada e as membranas foram retiradas do frasco, secas rapidamente com papel filtro para eliminação do etanol da superfície e pesadas imediatamente. O ensaio foi realizado em triplicata. A porosidade das membranas foi calculada seguindo a Equação 3 (XU et al., 2012):

$$P (\%) = \left(\frac{mf - mi}{\rho V_{MTP}} \right) \times 100 \quad (3)$$

em que P representa o percentual de porosidade, mi a massa inicial da membrana, mf a massa da membrana após o processo com o etanol, ρ a densidade do etanol à temperatura ambiente (0,789 mg mL⁻¹) e V_{MTP} é o volume da membrana determinado

pela sua geometria. O ensaio foi realizado no Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos (LPMC) da UFSC/Campus de Joinville.

3.2.4 Capacidade de retenção de água

A capacidade de retenção de água das amostras foi medida seguindo a metodologia descrita por Recouvreux (2008) que determina o conteúdo de água no hidrogel. O excesso de água na superfície da membrana (dimensão de 1 × 1 cm) foi removido utilizando papel filtro, e rapidamente, as amostras foram pesadas em balança analítica para determinar a massa úmida. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 80 °C até massas constantes e novamente pesadas para determinação das massas secas. Todas as medidas foram realizadas em triplicata. O percentual de água retida na membrana foi calculado conforme a Equação 4:

$$Cr (\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u} \right) \times 100 \quad (4)$$

em que Cr é a capacidade de retenção de água pela membrana, m_u a massa úmida da membrana e m_s a massa seca da membrana. O ensaio foi realizado no Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos (LPMC) da UFSC/Campus de Joinville.

3.2.5 Capacidade de reidratação

A capacidade de absorção de água influencia diretamente na capacidade de troca iônica, sendo uma propriedade fundamental a ser mensurada. A capacidade de reidratação das membranas, com dimensão de 1 × 1 cm, secas a 80 °C, foi determinada pela imersão em água destilada. Após 5 minutos as amostras foram removidas da água, o excesso de água da superfície das membranas foi suavemente removido com papel filtro, e imediatamente, as membranas foram pesadas. O processo foi repetido nos tempos 10, 60 e 90 minutos de imersão. Todas as medidas foram realizadas em duplicata. A capacidade de reidratação, que representa o grau

em que a água removida foi substituída por água destilada, foi calculada usando a Equação 5 (FANG; CATCHMARK, 2014; ZHAO et al., 2015).

$$Cri (\%) = \left(\frac{m_{ri} - m_s}{m_{ri}} \right) \times 100 \quad (5)$$

onde *Cri* é capacidade de reidratação da membrana, m_{ri} é massa da membrana reidratada e m_s é a massa seca da membrana. O ensaio foi realizado no Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos (LPMC) da UFSC/Campus de Joinville.

3.2.6 Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca de íons foi determinada através da imersão da titulação potenciométrica de ácido-base. As membranas de NCB/RPB, NCB/LIG e NCB/RPB/LIG, uma de cada, foram imersas separadamente em uma solução de cloreto de sódio (NaCl) (1,0 M) por 48 horas para troca de prótons pelos íons de sódio. Uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,0005 M foi utilizada para realizar a titulação da solução de NaCl após a troca de prótons, adotando fenolftaleína como indicador. A titulação da solução foi realizada em triplicata. A capacidade de troca de iônica (IEC) foi determinada pela Equação 6 (GADIM et al., 2017; LIN et al., 2013; WANG et al., 2019; ZHAO et al., 2015).

$$IEC (mmol g^{-1}) = \frac{V_{NaOH} C_{NaOH}}{m_s} \quad (6)$$

em que V_{NaOH} representa o volume (mL) de NaOH utilizado até o ponto de equivalência, C_{NaOH} a concentração (mmol) de NaOH utilizada para a titulação e m_s a massa da membrana seca (g). O ensaio foi realizado no Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos (LPMC) da UFSC/Campus de Joinville.

3.2.7 Avaliação da toxicidade das membranas NCB/LIG e NCB/RPB

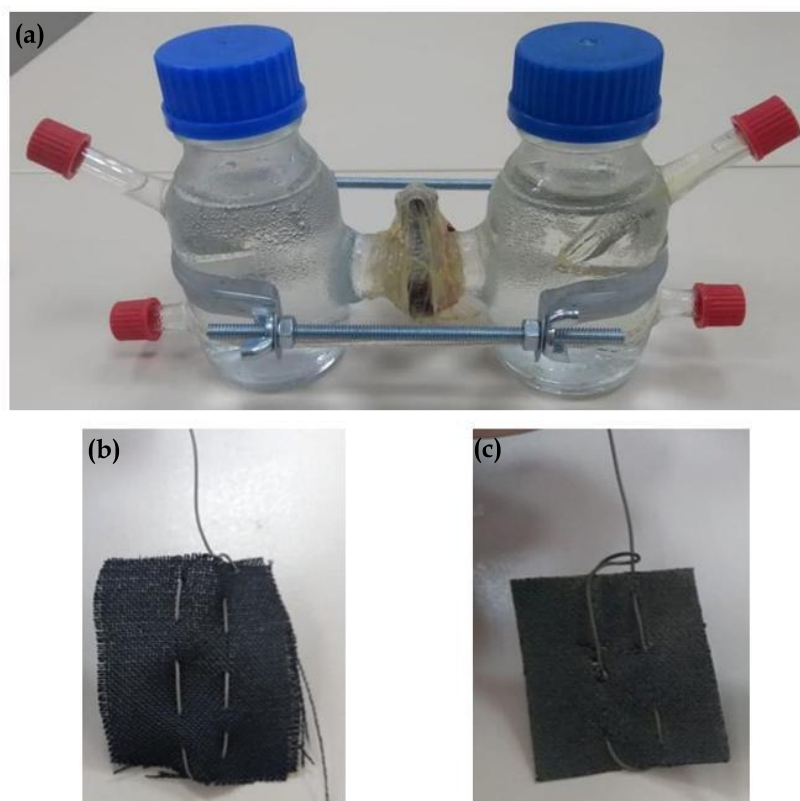
Para verificar se a lignina e o corante RPB poderiam inibir o crescimento da bactéria *Escherichia coli* (linhagem ATCC 25992) obtida da UNIVILLE, foi realizado o cultivo desta bactéria na presença de membranas de NCB/LIG e NCB/RPB.

Em frascos Erlenmeyer de 125 ml foi adicionado 50 mL de meio de cultivo contendo triptona (10 g L^{-1}), extrato de levedura (5 g L^{-1}), cloreto de sódio (10 g L^{-1}) e glicose (10 g L^{-1}). Nos frascos contendo o meio de cultivo foram adicionadas membranas NCB/LIG e NCB/RPB. Como controle, um frasco foi mantido sem a presença de membranas. O pH do meio de cultivo foi ajustado para 7 com NaOH 5 M e, na sequência, o meio de cultivo preparado foi autoclavado para a esterilização do meio. Ao meio de cultivo estéril foi adicionado $100 \mu\text{L}$ de inóculo de *E. coli*, previamente preparado. O cultivo foi realizado separadamente e mantido em condições estáticas durante cinco dias. O ensaio foi realizado no Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos (LPMC) da UFSC/Campus de Joinville.

3.2.8 Avaliação das membranas NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG como MTP em uma CCM

Para avaliar o potencial de aplicação das membranas desenvolvidas como MTP foi utilizado uma CCM de duas câmaras no formato "H". A CCM foi montada utilizando dois frascos de 250 ml de vidro borossilicato, interligados por um canal onde foi posicionada a membrana desenvolvida como MTP. Os eletrodos adotados, tanto na câmara anódica quanto na câmara catódica, eram compostos por fibra de carbono com densidade $0,5 \text{ mg cm}^{-1}$ e área de $6,25 \text{ cm}^2$ conectados por fios de titânio a um resistor de $1 \text{ k}\Omega$. A Figura 19 mostra a CCM e os eletrodos utilizados.

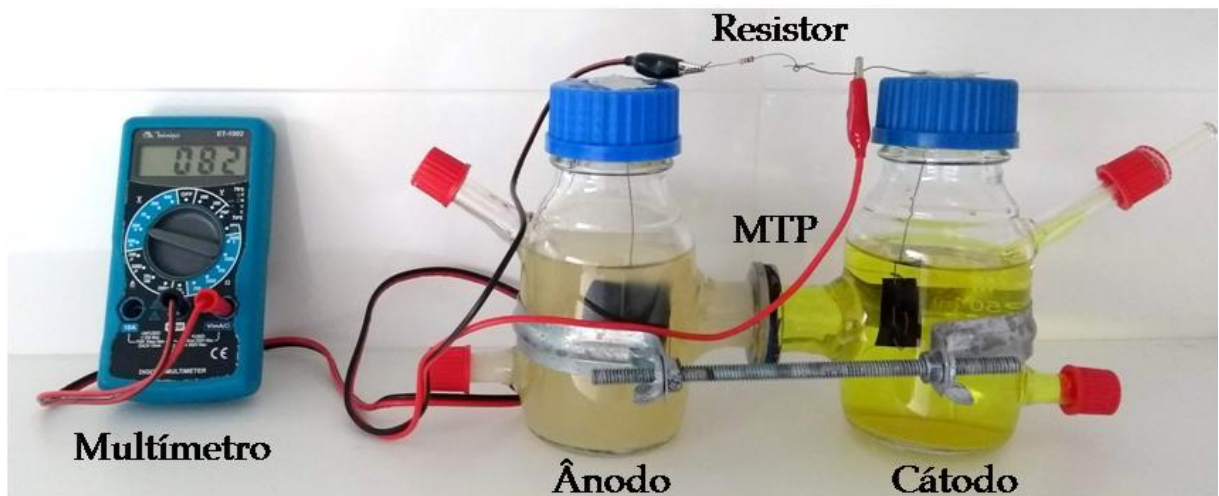
Figura 19 - Em (a) CCM de câmaras em forma de "H", (b) eletrodo da câmara anódica e (c) eletrodo da câmara catódica.



Fonte: Autora (2020).

O microrganismo utilizado na CCM foi a bactéria *E. coli*, nível de biossegurança 1. O compartimento anódico foi preenchido com meio de cultivo contendo triptona (10 g L^{-1}), extrato de levedura (5 g L^{-1}), cloreto de sódio (10 g L^{-1}) e glicose (10 g L^{-1}). O meio de cultivo foi preparado e teve o pH ajustado para 7 com NaOH 5 M. Na câmara catódica foi utilizada uma solução de ferricianeto de potássio (III) ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) 0,05 M em tampão fosfato. Em seguida, as soluções foram autoclavadas a $121 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos. Na montagem da CCM, ao meio de cultivo estéril foi adicionada a glicose preparada separadamente e 8 mL de um inóculo previamente preparado de *E. coli* (TRINDADE et al., 2020). A Figura 20 apresenta a CCM montada, a qual foi mantida em condições estáticas e em temperatura ambiente.

Figura 20 - Monitoramento da CCM.



Fonte: Autora (2020)

O monitoramento da CCM foi realizado utilizando um multímetro (marca Minipa ET1002) ligado em paralelo entre os eletrodos, como mostrado na Figura 20. Os valores de diferença de potencial foram monitorados durante 5 dias. A densidade de potência foi determinada de acordo com a Equação 7.

$$\text{Densidade de Potência (mW m}^{-2}\text{)} = \frac{V^2}{R \times A} \times 1000 \quad (7)$$

em que V representa a diferença de potencial (V), R o valor da resistência (Ω) e A a área (m^2) do eletrodo ânodico. O monitoramento da CCM foi realizado para as MTPs de NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG. O ensaio foi realizado no Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos (LPMC) da UFSC/Campus de Joinville.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos e a discussão dos resultados relativos ao desenvolvimento de uma MTP constituída de nanocelulose, corante remazol preto B e lignina. As membranas de nanocelulose foram sintetizadas e modificadas *ex-situ* para inserir a molécula do corante na estrutura molecular da NCB e incorporar a lignina. A morfologia/microestrutura e as propriedades físico-químicas da membrana foram determinadas. A aplicação da membrana como MTP foi testada em uma CCM.

4.1 PREPARAÇÃO DA MTP

4.1.1 Produção de hidrogel de NCB

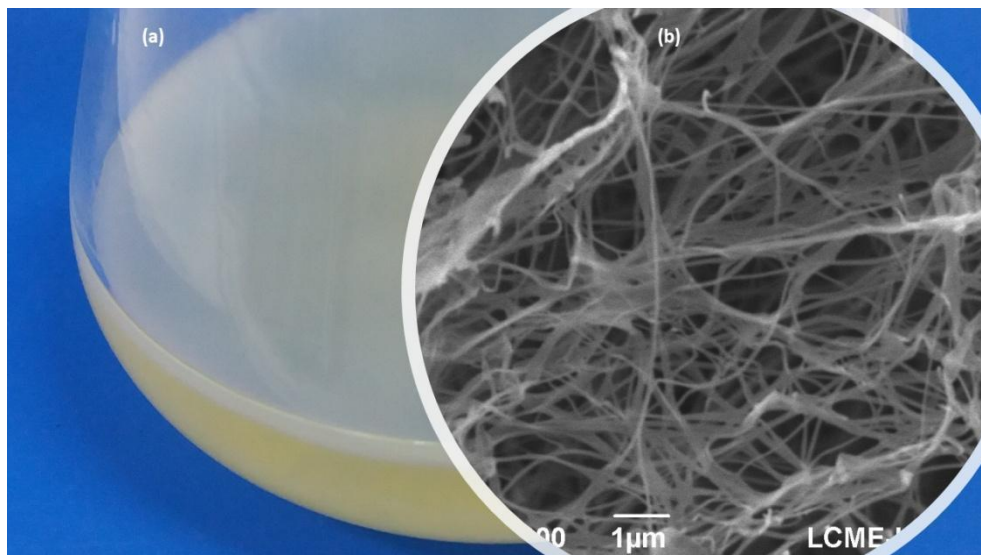
A produção de hidrogel de NCB foi realizada utilizando o glicerol como fonte de carbono. A escolha do glicerol como fonte de carbono para a produção de NCB deve-se ao fato de se tratar de um substrato abundante, pois é um coproduto da produção de biodiesel. O biodiesel é um combustível de alta eficiência produzido a partir de fontes naturais, como óleo vegetal e gordura animal, óleos de cozinha ou gorduras usados, gerando no seu processo de produção cerca de 10% de glicerol (DIKSHIT; KIM, 2020; HO JIN et al., 2019). Dessa forma, é possível reduzir os custos do produto desenvolvido utilizando glicerol na produção de NCB.

Os hidrogéis de NCB foram obtidos a partir do cultivo de *K. hansenii*. Após serem removidos do meio de cultivo, foram submetidos a um processo de purificação com NaOH para eliminar contaminantes do meio de cultivo e resíduos bacterianos. Essas membranas são géis transparentes e altamente resistentes quando estão úmidas (RECOUVREUX, 2008). A Figura 21 (a) mostra um hidrogel de NCB produzido na superfície do meio de cultivo e em (b) uma micrografia do MEV obtida de amostra de hidrogel NCB após seco por liofilização. O crescimento da membrana na superfície do meio de cultivo, em condições estáticas, ocorre devido ao fato do microrganismo utilizado ser estritamente aeróbio, ou seja, necessita de oxigênio para

o seu desenvolvimento, que dessa forma sintetiza a NCB na interface entre o meio de cultivo e o ar (FRANKIEVICZ, 2014). Assim, as bactérias permanecem no interior da rede 3D de NCB, permitindo maior contato com o oxigênio e sendo protegidas da radiação ultravioleta. As bactérias são eliminadas no processo de purificação (FRANKIEVICZ, 2014).

Após secas pelo processo de liofilização, método de secagem que permite a água ser retirada da membrana mantendo a porosidade da rede 3D do hidrogel, as amostras de NCB foram analisadas por MEV. Dessa forma, é possível visualizar a morfologia e microestrutura da membrana. Como pode ser observado na Figura 21 (b), a microestrutura da membrana de NCB consiste em uma rede entrelaçada aleatoriamente, constituída por longas nanofibras de celulose, com diâmetros menores que 100 nm. Essa rede possui elevada presença de interstícios vazios responsáveis pela eminente porosidade da NCB (KLEMM et al., 2005). A ausência de bactérias na superfície da membrana indica que o processo de purificação foi eficiente.

Figura 21 - (a) Hidrogel de NCB. (b) Micrografia de MEV do hidrogel de NCB após liofilização.



Fonte: Autora (2019).

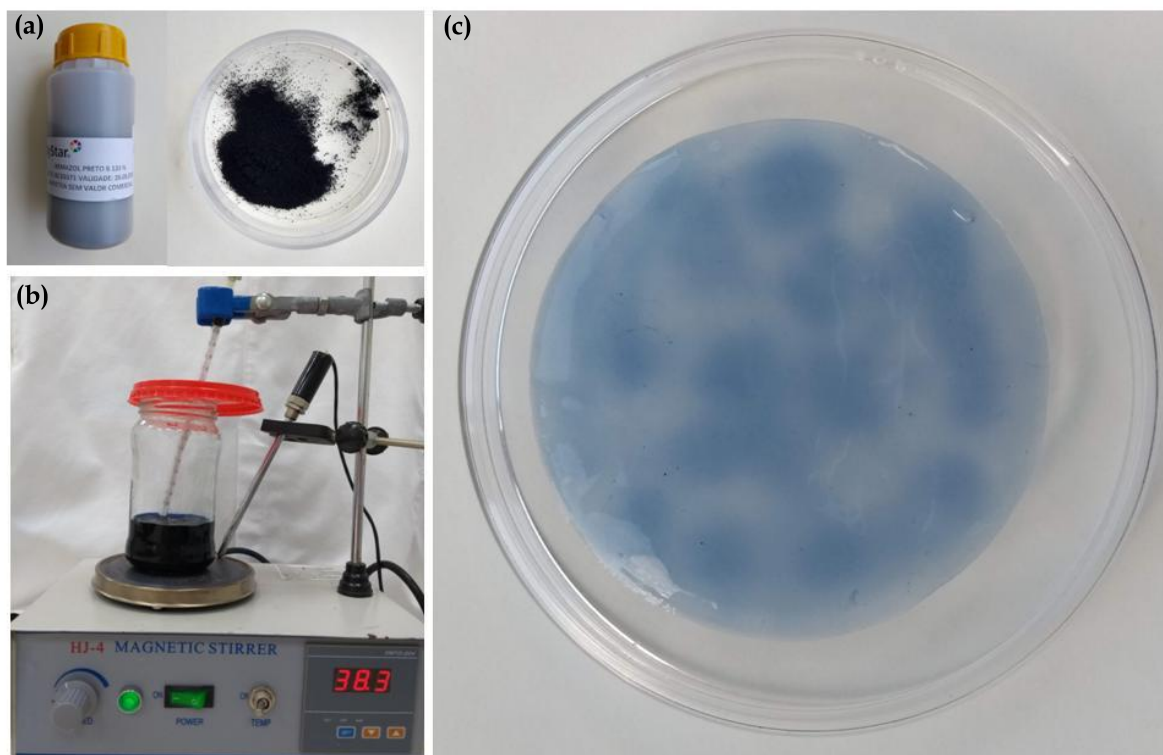
As membranas de NCB, na forma de hidrogel, foram utilizadas para a sulfonação com o RPB e incorporação da LIG, etapa prevista para o preparo da MTP.

4.1.2 Sulfonação da NCB com RPB

A sulfonação das membranas de NCB com RPB foi realizada utilizando o procedimento descrito por Gan et al. (2019). A Figura 22 mostra (a) o corante RPB utilizado no processo de sulfonação, (b) as membranas de NCB em agitação, e (c) as membranas de NCB/RPB.

As membranas de NCB foram colocadas em uma solução com o corante RPB e mantidas em agitação por 85 minutos. Após o processo, as membranas de NCB/RPB foram lavadas para a retirada do corante que não foi fixado. As membranas de NCB/RPB apresentaram uma coloração irregular azulada devido ao crescimento aleatório das fibras de celulose. Em regiões da membrana com maior densidade de fibras, ligações covalentes, entre os átomos de carbono da molécula do corante e o átomo de hidrogênio do grupo hidroxila da NCB, ocorrem em maiores quantidades, resultando na coloração azul mais escura observada na membrana (LEAL, 2003).

Figura 22 - Em (a) corante RPB da Dystar, em (b) membranas de NCB em agitação com solução de corante e em (c) membrana de NCB/RPB.



Fonte: Autora (2020).

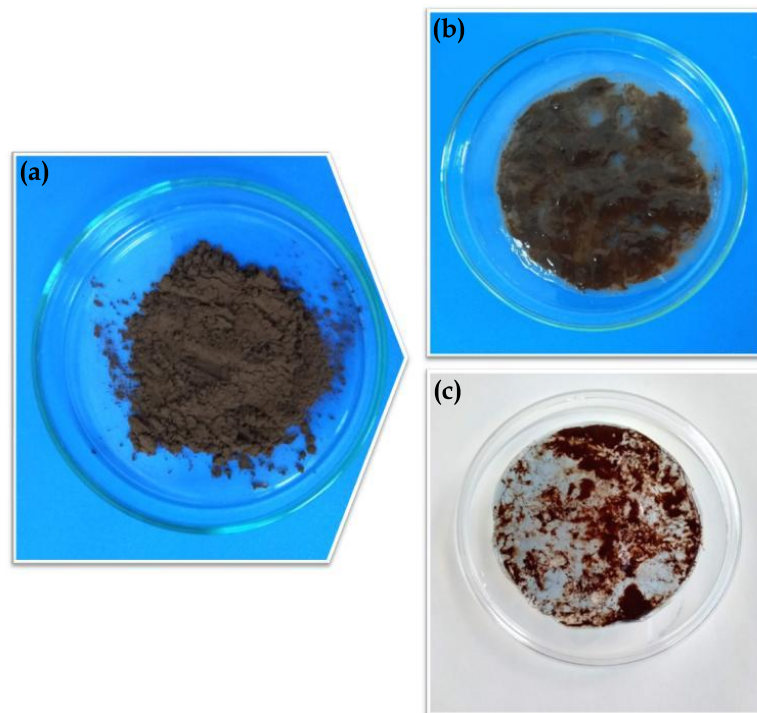
Os hidrogéis de NCB/RPB foram utilizados no processo de incorporação de lignina, resultando no material proposto para aplicação como MTP.

4.1.3 Incorporação da lignina na membrana de NCB e NCB/RPB

Hidrogéis de NCB/LIG e NCB/RPB/LIG foram obtidos pela incorporação da LIG em membranas de NCB e NCB/RPB, respectivamente. A Figura 23 apresenta (a) a lignina Kraft em pó, (b) o hidrogel de NCB/LIG e (c) o hidrogel de NCB/RPB/LIG.

O AC foi utilizado como agente reticulante em ambas as membranas. O hidrogel de NCB possui uma microestrutura constituída por uma rede de nanofibras distribuídas aleatoriamente devido ao movimento browniano das bactérias durante o seu desenvolvimento (GAO; SOZUMERT; SILBERSCHMIDT, 2018). No processo de reticulação ocorre a ligação entre os grupos carboxílicos do AC e os grupos hidroxila dos polissacarídeos, NCB e LIG, através de ligações ésteres intermoleculares do tipo covalente, possibilitando a incorporação da LIG nas nanofibras na NCB e NCB/RPB, formando os nanocompósitos hidrogel de NCB/LIG e NCB/RPB/LIG (AZEREDO et al., 2015). Essas ligações ocorrem em maior número nas regiões com maior concentração de nanofibras de NCB e são caracterizadas pela cor marrom escura da lignina Kraft, conforme pode ser observado na Figura 23 (b) e (c).

Figura 23 - Em (a) Lignina Kraft em pó, em (b) hidrogel de NCB/LIG e em (c) hidrogel de NCB/RPB/LIG.



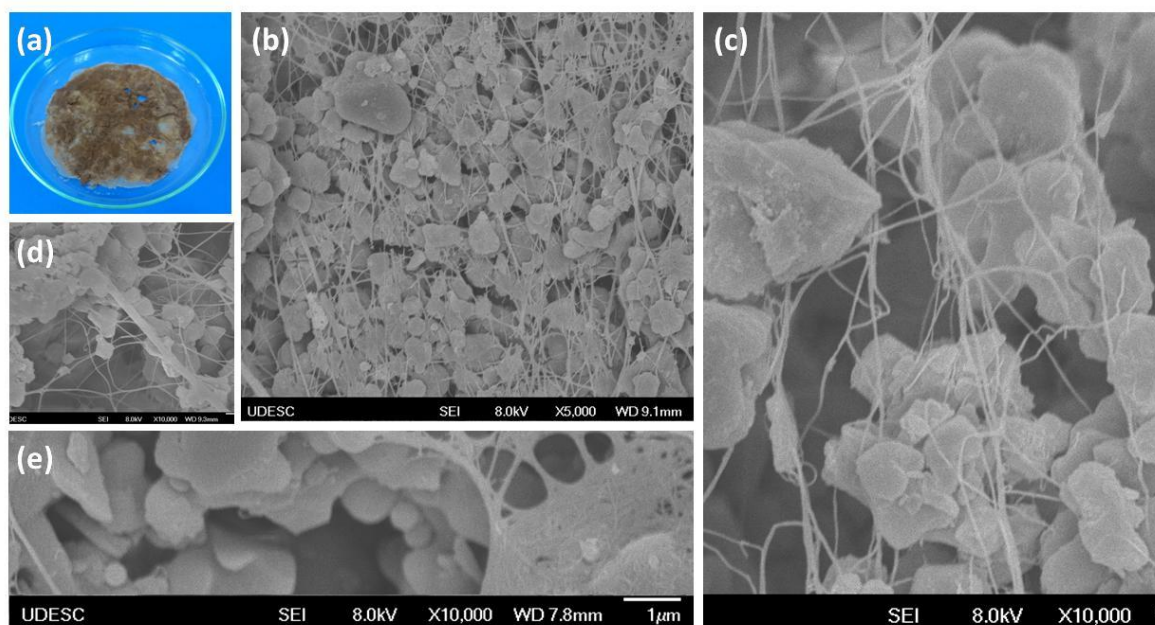
Fonte: Autora (2020).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MTP

4.2.1 Morfologia e microestrutura

A microestrutura do nanocompósito NCB/LIG, observada no MEV, é apresentada na Figura 24. Para a realização do MEV as amostras foram liofilizadas, como mostrado na Figura 24 (a). As Figura 24 (b)-(e) apresentam micrografias das amostras tanto da superfície quanto do corte. Em todas as micrografias é possível observar as fibras de NCB, sendo uma estrutura porosa característica da NCB, com interstícios vazios que conferem alta porosidade e área superficial ao nanocompósito (KLEMM et al., 2005). Além disso, é possível confirmar a eficiência do processo de reticulação da LIG na NCB ao visualizar aglomerados de LIG aderidos na NCB.

Figura 24 - Em (a) nanocompósito NCB/LIG liofilizado. Em (b), (c), (d) e (e) micrografias do MEV do nanocompósito NCB/LIG liofilizado.



Fonte: Autora (2020).

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície das membranas, foram realizadas análises de FTIR-ATR das amostras para verificar a presença de estruturas químicas incorporadas pelo RPB e pela LIG nas membranas de NCB. A Figura 25 apresenta os espectros de FTIR-ATR de NCB pura, NCB/RPB, NCB/LIG e NCB/RPB/LIG. Em todos os espectros foi possível verificar a presença da banda de 3343 cm^{-1} na região da banda larga de $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ associada com vibrações O-H, indicando as ligações intra e intermoleculares que ocorrem na cadeia molecular da celulose e a banda de 2890 cm^{-1} entre $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ relacionada com as bandas do alongamento C-H de CH_2 e CH_3 (DIKSHIT; KIM, 2020; HO JIN et al., 2019; VILELA et al., 2020).

O estiramento assimétrico do grupo COO^- em cerca de 1706 e 1510 cm^{-1} sobreposto com a banda de água adsorvida ($1630\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$) foi detectado na região de $1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (CAPANEMA et al., 2018; GARCIA et al., 2011; MADIVOLI et al., 2016; MALI et al., 2018). A banda em 1456 cm^{-1} foi associada ao alongamento simétrico do grupo COO^- , e atribuído a presença do AC (CAPANEMA et al., 2018;

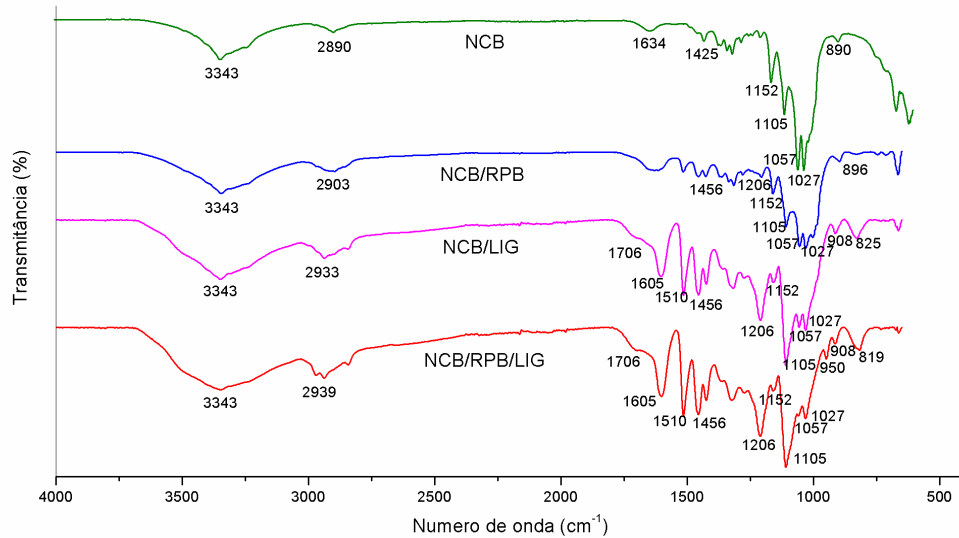
MALI et al., 2018). Outra banda importante é relatada por Yang et al. (2007), que analisaram a pirólise da biomassa e de cada um dos seus componentes, como a lignina, a qual foi detectada na região de 1830-730 cm^{-1} , atribuindo o pico de 1613 cm^{-1} à vibração aromática e estiramento do C=C. Segundo Wang et al. (2016), a vibração aromática e estiramento do C=C decorrente da LIG é atribuída às bandas da região de 1595 cm^{-1} . Neste trabalho, no espectro da NCB/LIG, o pico que pode ser atribuído à presença de LIG é o de 1605 cm^{-1} . Os picos citados estão relacionados com a presença do AC e da LIG no processo de reticulação. Dessa forma, é possível confirmar que a incorporação de lignina nas nanofibras de celulose foi realizada com sucesso (MALI et al., 2018; WIDSTEN et al., 2014).

O RPB é adicionado às fibras de NCB pela ligação covalente dos grupos hidroxílicos desta aos grupos sulfônicos do RPB (VIDART, 2013). Após a ligação, ainda ficam disponíveis dois grupos SO_3^- muito importantes para o bom funcionamento da MTP, pois são essenciais para uma excelente troca de prótons. Segundo Krasovskii e Kalnin (1977), que em seu trabalho avaliaram o espectro de infravermelho do ácido hexadecilsulfônico, bandas atribuídas à vibração simétrica do grupo funcional SO_3^- foram atribuídas na região entre 1170-1310 cm^{-1} . De acordo com o trabalho de Warren e McQuillan (2008), a banda atribuída às vibrações simétricas do SO_3^- aconteceram entre 1204-1235 cm^{-1} . Neste trabalho, a presença dos grupos sulfonados foi confirmada pela banda 1206 cm^{-1} , sendo que a sua intensidade aumentou na membrana com a presença de lignina. Os maiores picos neste comprimento de onda podem ser observados nas membranas de NCB/LIG e NCB/RPB/LIG. O valor observado no espectro da NCB/RPB corrobora com os valores adotados pela literatura. Isso indica que a incorporação do corante RPB contendo grupos SO_3^- foi bem sucedida.

A banda característica de C-O-C de um anel de piranose foi observada em aproximadamente 1152 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações de alongamento assimétrico. Além disso, vibrações de C-O de álcoois primários e secundários foram observadas em 1105 cm^{-1} (C2-OH), 1057 cm^{-1} (C3-OH) e 1033 cm^{-1} (C6-OH) (CAPANEMA et al., 2018; MADIVOLI et al., 2016; MALI et al., 2018). A banda em

890 cm^{-1} pode ser atribuída às ligações de glicosídeo β 1 \rightarrow 4 e a estrutura cristalina do material celulósico (MADIVOLI et al., 2016; RECOUVREUX, 2008).

Figura 25 - Espectros de FTIR-ATR de LIG, NCB e das membranas NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG.



Fonte: Autora (2020).

Com base nos espectros mostrados, os valores das principais bandas atribuídos tipicamente a NCB pura, NCB/RPB, NCB/LIG e NCB/RPB/LIG são apresentados na Tabela 2, bem como à quais atribuições estão relacionadas.

Tabela 2 - Atribuições das principais bandas de infravermelho observadas nas amostras de NCB pura, NCB/RPB, NCB/LIG e NCB/RPB/LIG.

Número de onda (cm ⁻¹)				Atribuições
NCB	NCB/RPB	NCB/LIG	NCB/RPB/LIG	
3343	3343	3433	3343	vibrações do grupo O-H
2890	2903	2933	2939	estiramento de CH de grupos CH ₂ e CH ₃
-	-	1706	1706	estiramento assimétrico da ligação C=O (éster)
1634	1622	-	-	água adsorvida
-	-	1605	1605	vibração aromática e estiramento da ligação C=C
-	1510	1510	1510	vibração aromática e estiramento da ligação C=O
-	1456	1456	1456	estiramento simétrico do grupo COO ⁻
-	1206	1206	1206	estiramento assimétrico do grupo SO ₃ ⁻
1152	1152	1152	1152	estiramento assimétrico da ligação C-O-C
1105	1105	1105	1105	vibração C-O de álcoois (C2-OH)
1057	1057	1057	1057	vibração C-O de álcoois (C3-OH)
1027	1027	1027	1027	vibração C-O de álcoois (C6-OH)
890	896	908	908	ligação β 1→4 glicosídica e estrutura cristalina da celulose

Fonte: Autora (2020).

4.2.3 Porosidade

A porosidade das membranas foi determinada através do método de infiltração de etanol de acordo com o procedimento descrito por Xu et al. (2012). O etanol como solvente para medir a porosidade permite a sua infiltração facilmente nos poros e não provoca o seu encolhimento ou inchamento (AZHAR; OLAD; SALEHI, 2014). A porosidade é uma das propriedades fundamentais a ser avaliada para definir a aplicação da MTP. Para aplicação em CCM, a configuração dos poros deve seguir dimensões apropriadas para assegurar que somente prótons H⁺ sejam conduzidos do compartimento anódico ao catódico (HWAN KO; OH; LEE, 2015).

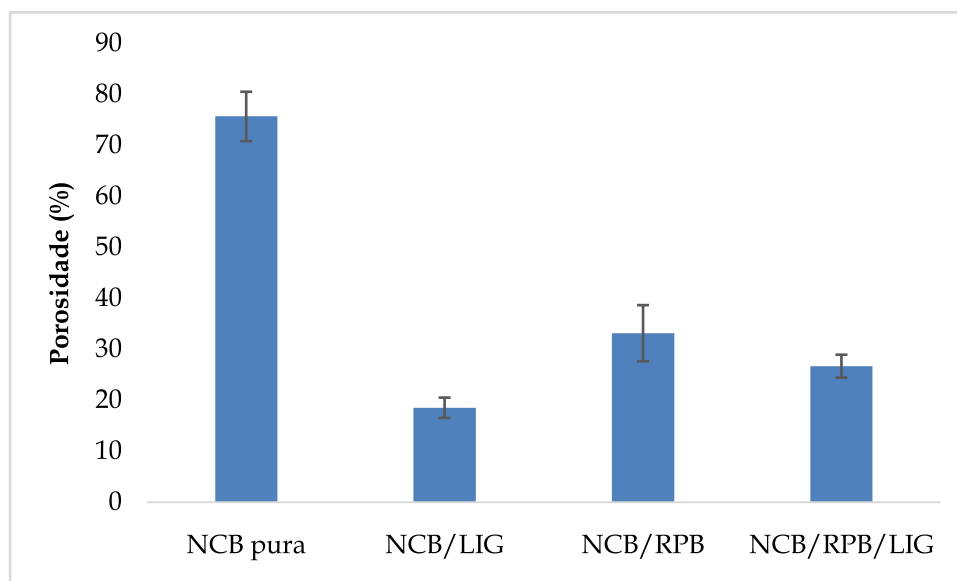
A porosidade das membranas NCB, NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG foi obtida conforme o método de infiltração de etanol e os valores estão apresentados na Figura 26. A membrana de NCB apresentou uma porosidade de 75,71%, a de

NCB/LIG 18,56% (75,49% menor que a membrana NCB), a de NCB/RPB 33,18% (56,18% menor que a membrana NCB) e NCB/RPB/LIG 26,72% (64,71% menor que a membrana NCB). Os valores confirmaram a percepção durante a realização do teste para a amostra de NCB pura e os valores encontrados na literatura. No entanto, esperava-se que as membranas de NCB/RPB e NCB/RPB/LIG apresentassem valores de porosidade equivalentes aos da NCB, pois durante a realização do teste de porosidade notava-se grande formação de bolhas por um longo período após o acionamento da bomba de vácuo. Esta condição, entretanto, pode ter ocorrido devido ao tratamento das amostras que envolvem o RPB, uma vez que envolve calor e reagentes, como o Na_2CO_3 , utilizado para a fixação do corante. Este reagente é conhecido por promover o aumento no tamanho de poros (YANG; XU, 2017). Em seu trabalho, Laursen et al. (2003) mostraram a significativa influência da presença de Na_2CO_3 na distribuição do tamanho dos poros. Os poros nas amostras não tratadas eram predominantemente de 0,04-0,2 μm , enquanto nas amostras tratadas variavam entre 2 e 10 μm , com muitos poucos poros menores que 1 μm . O aumento do tamanho dos poros das amostras tratadas com RPB pode ter ocasionado a formação de bolhas durante o teste de porosidade.

As membranas de NCB/LIG obtiveram o menor valor para a porosidade (18,56%) pois, a incorporação da lignina nas membranas de NCB reduziu a porosidade na membrana. Wang et al. (2016) em seu trabalho, mostraram que o preenchimento dos interstícios da membrana de NCB pela LIG contribui para a diminuição da porosidade, tamanho dos poros e área de superfície. Além da LIG, a presença do AC no processo de reticulação e, conseqüentemente, na cadeia polimérica das membranas desenvolvidas, auxilia na redução da porosidade do material obtido (GONSALVES et al., 2011).

Esses resultados corroboraram com o resultado da utilização das membranas como MTP em uma CCM. As membranas que apresentaram maior porosidade reduziram o desempenho da CCM quando comparadas com a membrana NCB/LIG que apresentou menor porosidade, porém melhor desempenho na CCM. Possivelmente, a alta porosidade das membranas com RPB contribui para que outros íons, além dos prótons, fossem transportados de uma câmara à outra.

Figura 26 - Porosidade da membrana NCB pura e das membranas NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG utilizando o método de infiltração de etanol.

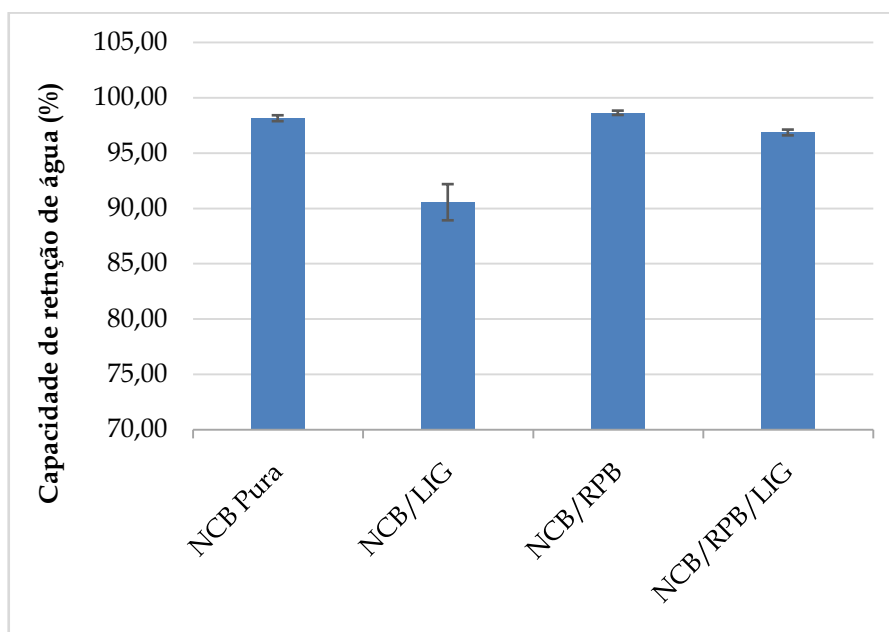


Fonte: Autora (2020).

4.2.4 Capacidade de retenção de água

A capacidade de retenção de água das amostras foi determinada seguindo os procedimentos descritos por Recouvreur (2008). A incorporação do corante RPB e da LIG em membranas de NCB foi realizada neste trabalho. Como mostrado na Figura 27, a membrana de NCB é capaz de reter grandes quantidades de água, em torno de 98% de conteúdo de água no hidrogel de NCB. Isso ocorre devido às ligações de hidrogênio abundantes, permitindo que a membrana de NCB se apresente como um hidrogel. Além disso, os grupos hidroxila também interagem entre si, estabelecendo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares formando os domínios amorfos e cristalinos.

Figura 27 - Capacidade de retenção de água.



Fonte: Autora (2020).

Devido ao grande número de domínios cristalinos, a NCB possui excelentes propriedades mecânicas (CHEN et al., 2018; NAVARRA et al., 2015; SHODA; SUGANO, 2005). A NCB é flexível e insolúvel em quase todos os solventes, incluindo a água (SHODA; SUGANO, 2005; WANG et al., 2017).

A grande quantidade de grupos hidroxila presentes na estrutura molecular da celulose contribui fortemente para a sua maior reatividade. Essa característica importante da NCB permite que ela possa ser modificada diretamente durante a sua síntese, como também a sua funcionalização por meio da incorporação de espécies monoméricas e/ou outras espécies reativas, como outros polímeros, nanotubos de carbono, grafeno, e nanopartículas metálicas, na rede de nanofibras de NCB. Em seu estudo, Kim et al. (2013) prepararam membranas de NCB com incorporação *ex situ* de nanotubos de carbono através da filtração a vácuo, como uma proposta de eletrodo biocompatível. Liu et al. (2017) desenvolveram um eletrodo flexível para supercapacitores através de polimerização química e filtragem utilizando NCB como suporte para a polianilina e grafeno. Xu et al. (2013) produziram um compósito de nanocelulose e polipirrol para aplicação como eletrodo de um supercapacitor,

polimerizando polipirrol nas fibras de nanocelulose sem perda significativa de flexibilidade.

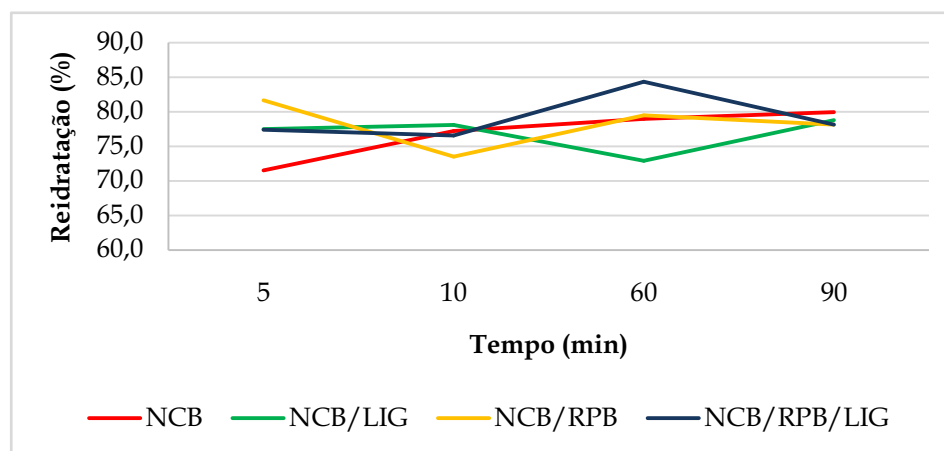
Outros materiais podem ser incorporados na NCB como o RPB e a LIG. No caso da adição de grupos SO_3^- presentes no RPB, não houve alteração na capacidade de retenção de água, permanecendo em 98% para as membranas de NCB/RPB. Por outro lado, quando incorporado a LIG foi incorporada, tanto nas membranas de NCB, quanto na de NBC/RPB, a capacidade de retenção de água reduziu para 90% e 96%, respectivamente. A LIG é hidrofóbica por natureza, reduzindo assim a capacidade de retenção de água da NCB (BERGLUND et al., 2018; SOUTO; CALADO; PEREIRA, 2018; THAKUR et al., 2014).

4.2.5 Capacidade de reidratação

A absorção de água é um importante fator no desempenho das membranas de troca de prótons, pois influencia diretamente na capacidade de troca iônica. A condutividade protônica ocorre devido à presença da água na membrana, permitindo a formação de sítios iônicos ($\text{SO}_3\text{-H}_3\text{O}^+$) e, conseqüentemente, a transferência de íons H^+ da câmara anódica para a catódica (DELUCA; ELABD, 2006).

Dessa forma, o poder higroscópico das membranas desenvolvidas foi estudado para mostrar a capacidade de reidratação de cada amostra. Ao longo de 90 minutos foram retiradas amostras da imersão em água nos tempos de 5, 10, 60 e 90 minutos. Após 90 minutos houve a capacidade de reidratação varia em torno de 78% para todas as amostras, como mostrado na Figura 28.

Figura 28 - Capacidade de reidratação de água para as amostras de NCB pura, NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG nos tempos de 5, 10, 60 e 90 minutos.



Fonte: Autora (2020).

A capacidade de reidratação de todas as amostras (~78%) foi inferior a quantidade de água presente na membrana previamente a secagem. A capacidade de reidratação está relacionada diretamente com o volume de poro disponível e a área superficial. Uma estrutura de NCB mais compacta, apresentando arranjos de fibrilas mais densos, está associada a uma diminuição nos valores de reidratação, pois o espaço disponível e o número de locais para capturar moléculas de água são reduzidos (WANG et al., 2012). As microfibrilas mais densas resultam em maior quantidade de água retida no sistema devido à formação de ligações de hidrogênio e evitando, assim, a evaporação da água (GELIN et al., 2007). A redução na capacidade de reidratação ocorreu após o processo de secagem em estufa a 80 °C, indicando que o processo de secagem pode ter afetado parcialmente a capacidade de reidratação, devido ao colapso dos poros (nanofibras), resultando na densificação da estrutura celular (RECOUVREUX, 2008).

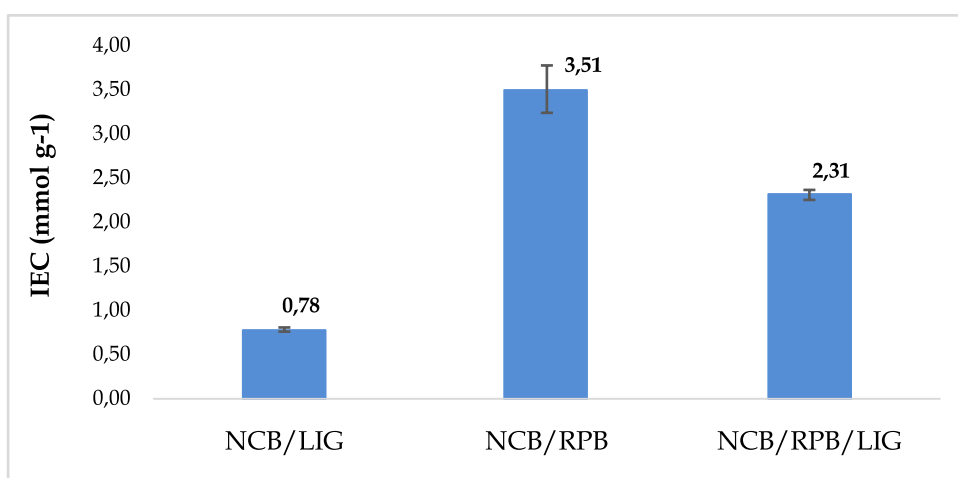
4.2.6 Capacidade de troca iônica (IEC)

A capacidade de troca iônica foi avaliada pelo método de titulação, conforme protocolo descrito por (GADIM et al., 2017). A IEC é um importante parâmetro que permite avaliar o número de sítios SO_3^- disponíveis na cadeia molecular do material (MAZZAPIODA; PANERO; NAVARRA, 2019). Estes sítios são os responsáveis pelo transporte de prótons através da MTP (TRINDADE, 2015).

A capacidade de troca iônica é definida em miliequivalentes de íons de H^+ em 1 g do biopolímero seco. Ao imergir os materiais desenvolvidos em uma solução de NaCl, prótons H^+ são liberados na solução circundante à medida que os íons Na^+ tornam-se eletrostaticamente ligados aos sítios SO_3^- (SEGER; VINODGOPAL; KAMAT, 2007). Assim, ocorre o aumento da acidez da solução devido à presença de íons H^+ , podendo ser titulada.

A Figura 29 apresenta os valores de capacidade iônica para as amostras desenvolvidas. Para a membrana de NCB/LIG obteve-se $0,78 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto em NCB/RPB o valor obtido foi de $3,51 \text{ mmol g}^{-1}$ e NCB/RPB/LIG foi de $2,31 \text{ mmol g}^{-1}$. Os valores obtidos das membranas produzidas para este trabalho foram superiores aos relatados na literatura para a membrana de NCB pura. De acordo com Gadim et al. (2014), a IEC aumenta conforme grupos SO_3^- são inseridos na molécula do material, justificando a baixa condutividade para as membranas de NCB, pois estas não possuem grupos SO_3^- em sua cadeia molecular. Wang et al. (2019) relatam a ausência de H^+ , característico em soluções ácidas, quando tituladas amostras de NCB pura. Os valores para a membrana de Nafion, comumente utilizada como MTP, variam de $0,8$ a $1,0 \text{ mmol g}^{-1}$, sendo próximo ao valor obtido para a membrana de NCB/LIG e inferior aos valores das membranas de NCB/RPB e NCB/RPB/LIG (GADIM et al., 2017; WANG et al., 2019; YANG et al., 2004).

Figura 29 - Capacidade de troca iônica (IEC) para os materiais desenvolvidos.



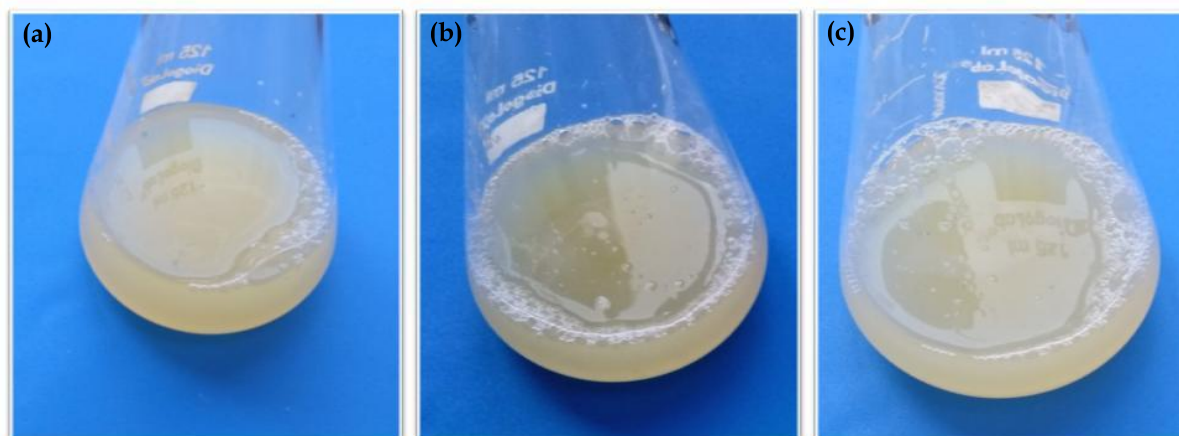
Fonte: Autora (2020).

A sulfonação com o corante RPB permite ligações covalentes dos grupos SO_3^- presentes na estrutura do corante, nos grupos hidroxilas da NCB (FERREIRA, 2019), e conseqüentemente, a melhora na IEC das membranas tingidas.

4.2.7 Avaliação da toxicidade das membranas NCB/LIG e NCB/RPB

De acordo com Espinoza-Acosta et al. (2016), a LIG possui características antibactericida contra bactérias gram-positivas, porém em bactérias gram-negativas (*E. coli*) não inibem a sua atividade. Para confirmar que tanto a lignina quanto o corante RPB não seriam tóxicos para as bactérias, foi realizado um cultivo da bactéria *E. coli* na presença das membranas NCB/LIG, NCB/RPB e sem membranas, para o controle. A Figura 30 mostra em (a) *E. coli* em meio de cultivo sem a presença de membranas (controle), em (b) *E. coli* em meio de cultivo contendo a membrana de NCB/LIG, e em (c) *E. coli* em meio de cultivo contendo a membrana de NCB/RPB. Após 5 dias de cultivo, foi possível observar, visualmente, que todos os cultivos apresentaram o crescimento das bactérias, constatado pela turbidez do meio de cultivo.

Figura 30 - Em (a) *Escherichia coli* em meio de cultivo sem membranas, em (b) *E. coli* em meio de cultivo com membrana de NCB/LIG, e em (c) *E. coli* em meio de cultivo com membrana de NCB/RPB.



Fonte: Autora, 2020.

4.2.8 Avaliação das membranas NCB-LIG, NCB-RPB e NCB-RPB-LIG como MTP em uma CCM

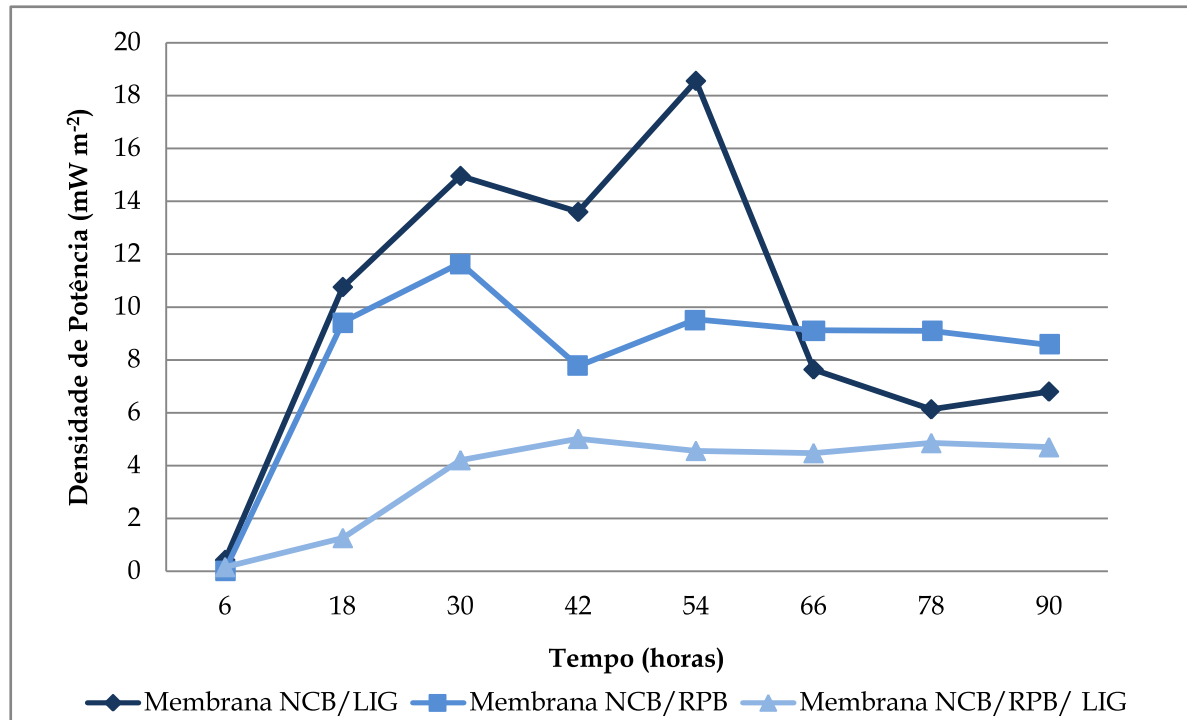
O desempenho das membranas desenvolvidas como MTP foi avaliado em uma CCM constituída de duas câmaras, contendo eletrodos comerciais de tecido de carbono no ânodo e cátodo. O acompanhamento do desempenho das membranas desenvolvidas foi realizado durante 90 horas, sendo a diferença de potencial monitorada com um multímetro e a densidade de potência determinada. A Figura 31 mostra os resultados das densidades de potência obtidas durante o período de funcionamento da CCM operando com as membranas NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG. O melhor desempenho da CCM foi registrado com a membrana NCB/LIG como MTP.

Como mostra a Figura 31, com 18 horas de funcionamento da CCM com a membrana NCB/LIG obteve uma densidade de potência de $10,7 \text{ mW m}^{-2}$, passando para $14,9 \text{ mW m}^{-2}$ após 30 horas em operação, atingindo um valor máximo de densidade de potência, com 54 horas de funcionamento, de $18,5 \text{ mW m}^{-2}$. Após este período, o desempenho caiu para $7,6 \text{ mW m}^{-2}$ com 66 horas de funcionamento e continuou com um leve decréscimo até o final do monitoramento.

Já quando se usou na CCM a membrana NCB/RPB obteve-se um desempenho menor do que com a membrana NCB/LIG, porém maior que a membrana NCB/RPB/LIG. Inicialmente os valores de densidade de potência obtidos foram similares aos da membrana NCB/LIG. Com 18 horas de funcionamento obteve-se uma densidade de potência de $9,4 \text{ mW m}^{-2}$ e com 30 horas de funcionamento um valor máximo obtido foi de $11,7 \text{ mW m}^{-2}$. Após este período o desempenho começou a diminuir, estabilizando em aproximadamente $9,0 \text{ mW m}^{-2}$.

O menor desempenho observado foi com a membrana NCB/RPB/LIG quando comparado com as outras duas membranas avaliadas. Com 18 horas de funcionamento obteve-se apenas $1,2 \text{ mW m}^{-2}$ e com 30 horas $4,2 \text{ mW m}^{-2}$. O valor máximo obtido foi de $5,0 \text{ mW m}^{-2}$ com 42 horas, mantendo-se praticamente neste valor até o final do monitoramento.

Figura 31 - Acompanhamento do desempenho de uma CCM usando as membranas desenvolvidas como MTP.



Fonte: Autora (2020).

Os valores para densidade de potência gerada pela CCM corroboram com os encontrados na literatura. Rahimnejad et al. (2012), produziram MTP a partir de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PES}$ e comparam o seu desempenho com a Nafion 117 em uma CCM duas câmaras com eletrodos de grafite. Eles obtiveram para MTP de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PES}$ valores de densidade de potência de 20 mW m^{-2} enquanto a membrana Nafion 117 gerou $15,4 \text{ mW m}^{-2}$ para as mesmas condições. Ghasemi et al. (2012), avaliaram o desempenho de membranas produzidas dos compósitos de nanofibra de carbono/Nafion, nanofibras de carvão ativado/Nafion, e compararam com o desempenho de membranas de Nafion 117 e Nafion 112 em uma CCM de duas câmaras com eletrodos de carbono. A densidade de potência máxima para a Nafion 112 foi de $13,9 \text{ mW m}^{-2}$ e da Nafion 117 foi de $38,9 \text{ mW m}^{-2}$. Já quando utilizado os compósitos de nanofibra de carbono/Nafion e nanofibra de carvão ativado/Nafion como MTP, a densidade de potência foi de $38,9 \text{ mW m}^{-2}$ e $38,9 \text{ mW m}^{-2}$, respectivamente.

Considerando os resultados obtidos nos ensaios IEC (Figura 29), a expectativa era que a CCM com a membrana NCB/RPB apresentasse o melhor

desempenho. No entanto, o melhor desempenho registrado foi com a membrana NCB/LIG e o pior desempenho foi com a membrana NCB/RPB/LIG. Com base na literatura a explicação para os resultados obtidos pode ter sido a contaminação da câmara anódica por íons de cianeto, causando efeito tóxico para as bactérias e, conseqüente, a inibição do seu crescimento.

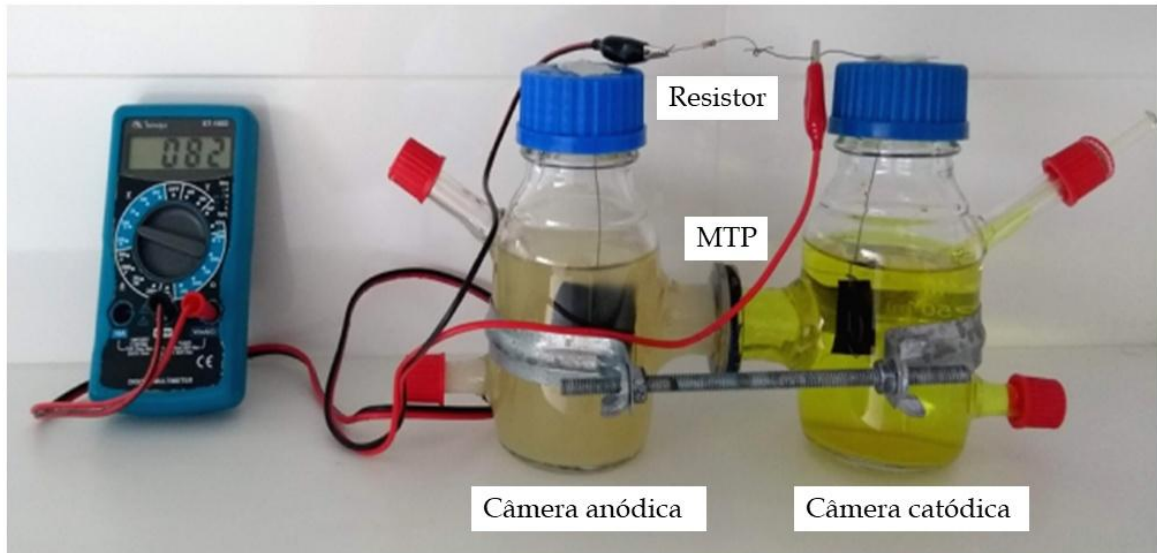
A Figura 32 mostra a CCM em funcionamento contendo a membrana NCB/LIG como MTP e a Figura 33 mostra a CCM em funcionamento contendo a membrana NCB/RPB/LIG como MTP. Na Figura 32 (NCB/LIG) é possível observar na câmara anódica desta CCM maior turbidez em comparação com a câmara anódica da CCM da Figura 33 (NCB/RPB/LIG), indicando crescimento microbiano na CCM (NCB/LIG). Além disso, é possível observar ainda na câmara anódica da CCM (NCB/RPB/LIG) uma coloração mais amarelada do que na câmara da CCM (NCB/LIG), indicando a possível contaminação com o ferricianeto de potássio. Outro fato que reforça a inibição do crescimento microbiano e conseqüentemente menor desempenho da CCM, foi a observação de coloração amarelada nos dois lados das membranas NCB/RPB e NCB/RPB/LIG após retirar as membranas da CCM. Essa observação não ocorreu com a membrana NCB/LIG, onde se observou coloração amarelada somente no lado da membrana em contato com a câmara catódica.

Liu et al. (2009) relataram os efeitos do ferricianeto em organismos com base nas mudanças no estado fisiológico e morfologia da bactéria *E. coli* DH 5. O impacto no crescimento da bactéria e a taxa viável de exposição a diferentes concentrações de ferricianeto foi determinado. A mudança morfológica de *E. coli* foi observada por microscopia de força atômica. Os resultados mostraram que os efeitos sobre o crescimento e morfologia de *E. coli* foram desprezíveis quando a concentração de ferricianeto estava abaixo de 25,0 mM. No entanto, foi observado uma inibição de crescimento de 50,8% na presença de ferricianeto 50,0 mM por 3 horas. Além disso, os resultados revelaram a deterioração da superfície bacteriana ao tempo de incubação de 0,5 a 3 horas a ferricianeto de potássio 100,0 mM.

Considerando os resultados obtidos nos estudos de Liu et al. (2009), pode-se inferir que de fato o ferricianeto deve ter afetado a viabilidade das células, e os efeitos sobre as bactérias afetaram o desempenho da CCM quando utilizou-se as

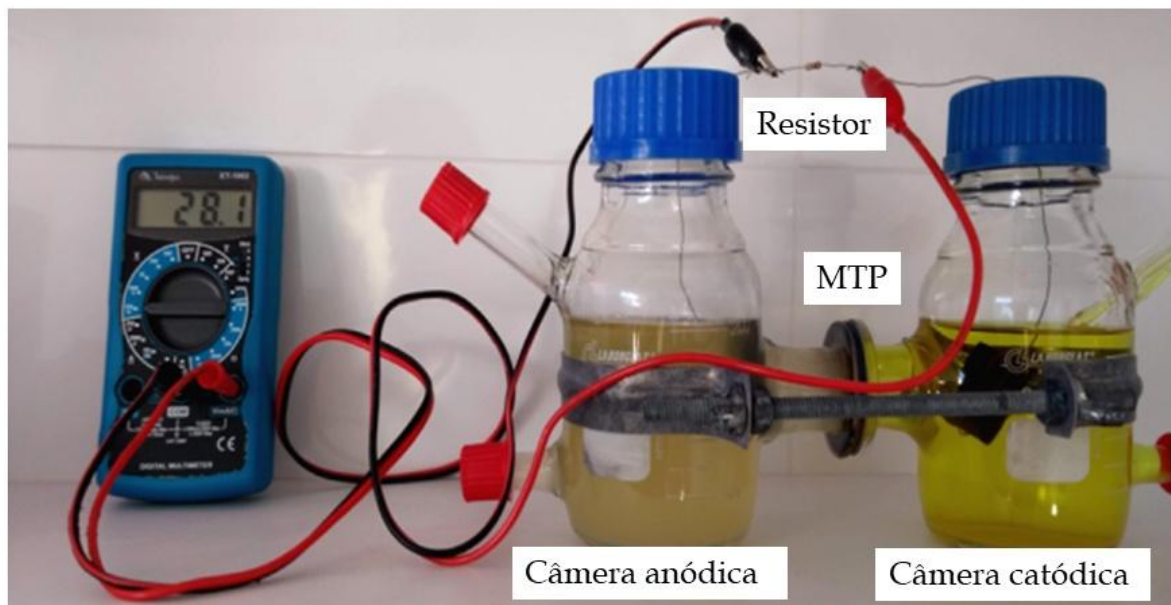
membranas NCB-RPB e NCB-RPB-LIG, cuja porosidade dessas membranas é mais elevada que a membrana NCB-LIG.

Figura 32 - CCM para o acompanhamento do desempenho da membrana NCB/LIG como MTP.



Fonte: Autora (2020).

Figura 33 - CCM para o acompanhamento do desempenho da membrana NCB/RPB/LIG como MTP.



Fonte: Autora (2020).

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível desenvolver membranas de NCB sintetizadas pela bactéria *K. hansenii* utilizando glicerol como fonte de carbono. A partir da funcionalização dessas membranas, membranas de NCB/RPB foram obtidas pela sulfonação utilizando o corante RPB para adicionar grupos reativos SO_3^- necessários para a troca de prótons. Por fim, membranas de NCB/RPB/LIG foram produzidas através da incorporação de lignina na membrana de NCB/RPB, a qual utilizou ácido cítrico como agente reticulante.

A análise morfológica e microestrutural das amostras de NCB pura e NCB/LIG obtidas por MEV permitiu verificar a eficiência no processo de reticulação das amostras de NCB/LIG pela presença de partículas de lignina aderidas as nanofibras de celulose. A incorporação também foi comprovada pela análise de FTIR-ATR, no qual picos referentes ao AC e a LIG foram encontrados nas bandas de 1706 cm^{-1} e 1605 cm^{-1} , respectivamente. Outra banda muito importante para que a membrana desenvolvida pudesse ser aplicada em uma CC foi encontrada em 1206 cm^{-1} , pois bandas na região de $1204\text{-}1235 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento assimétrico do grupo SO_3^- (WARREN; MCQUILLAN, 2008). A presença dos grupos SO_3^- é muito importante em uma MTP, pois são os responsáveis por realizar a troca de prótons através da membrana.

Membranas que tiveram a LIG incorporada apresentaram menor porosidade, em torno de 18%. A diminuição da porosidade quando comparada com membranas de NCB pode ser atribuída as partículas de lignina aderidas as nanofibras de celulose, reduzindo assim a quantidade de interstícios vazios da NCB. Membranas sulfonadas apresentaram porosidade menor do que a NCB e maior do que a NCB/LIG.

A capacidade de retenção de água de reidratação é uma importante propriedade devido à necessidade da presença de água na MTP para que a transferência de prótons possa ocorrer com eficiência. A condução dos prótons dentro da membrana ocorre devido a dois mecanismos de difusão, a estrutural e a veicular. Para que esses mecanismos aconteçam é necessária a hidratação da MTP,

assim o próton H^+ formado no ânodo adere as moléculas de água e forma o íon hidrônio (H_3O^+), que é transportado através da constante formação e clivagem de ligações de hidrogênio na membrana hidratada (PERLES, 2008). As membranas de NCB e NCB/RPB obtiveram capacidade de retenção de água em torno de 98%, diminuindo para as membranas de NCB/LIG e NCB/RPB/LIG, com 90% e 96%, respectivamente. Essa redução ocorreu devido à natureza hidrofóbica da LIG. Todas as amostras tiveram a capacidade de reidratação em torno de 78%, menor do que os valores do hidrogel NCB, resultando da diminuição da capacidade de absorção de água causada pelo processo de secagem em estufa.

A capacidade de troca iônica mostrou que as membranas desenvolvidas podem ser utilizadas como MTP ao apresentarem valores próximos e até superiores ao da MTP mais conhecida, a Nafion. O maior valor obtido foi o da membrana de NCB/RPB, $3,51 \text{ mmol g}^{-1}$, seguida da NCB/RPB/LIG e NCB/LIG, com valores de $2,31$ e $0,78 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente.

A toxicidade das membranas desenvolvidas foi avaliada através do cultivo da bactéria *E. coli* em meio de cultivo contendo membranas de NCB/LIG e NCB/RPB. Em todos os casos houve o crescimento da bactéria satisfatoriamente, comprovando que o material não é tóxico para o microrganismo.

Dessa forma, foi possível avaliar o potencial das membranas desenvolvidas como MTP em uma CCM, onde o microrganismo utilizado para a produção de eletricidade foi a bactéria *E. coli*. O crescimento bacteriano na câmara anódica foi registrado, produzindo elétrons e prótons que foram transferidos pela MTP desenvolvida. Apesar de apresentar a menor IEC, o melhor resultado foi obtido para a membrana de NCB/LIG, gerando uma densidade de potência máxima de $18,5 \text{ mW m}^{-2}$. As membranas sulfonadas apresentaram maiores valores de IEC e maior porosidade também. As MTPs precisam ter poros que permitam a passagem apenas de prótons e restrinjam a passagem de outros materiais, como cátions e ânions. A maior porosidade gerada pelo processo de sulfonação pode ter sido responsável por permitir que sais da câmara catódica, como o ferrocianeto, tenham passado para o lado anódico, diminuindo a atividade da bactéria *E. coli*. Mesmo assim, todas as membranas permitiram a troca de prótons e a geração de energia.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o desempenho das membranas NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG secas em estufa como MTP em uma CCM;
- Avaliar o desempenho das membranas NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG secas por liofilização como MTP em uma CCM;
- Comparar o desempenho das membranas de NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG com o a membrana de Nafion;
- Realizar análise das propriedades térmicas das membranas de NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG para avaliar o comportamento delas em altas temperaturas;
- Realizar tratamento nas membranas para evitar a contaminação da câmara anódica e consequente diminuição da atividade bacteriana;
- Realizar análise das propriedades mecânicas das membranas de NCB/LIG, NCB/RPB e NCB/RPB/LIG;
- Determinar quantidade de LIG incorporada nas membranas de NCB/LIG e NCB/RPB/LIG;
- Determinar quantidade de grupos sulfônicos incorporados nas membranas de NCB/RPB e NCB/RPB/LIG.

REFERÊNCIAS

- ABITBOL, T. et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, n. 1, p. 76–88, 2016.
- ANDRADE, A. B. DE. **Desenvolvimento de conjuntos eletrodo membrana eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC) por impressão à tela**. 2008. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- ASTM C20 - 00 **Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water**. 2015.
- AZEREDO, H. M. C. et al. Wheat straw hemicellulose films as affected by citric acid. **Food Hydrocolloids**, v. 50, p. 1–6, 2015.
- AZHAR, F. F.; OLAD, A.; SALEHI, R. Fabrication and characterization of chitosan-gelatin/nanohydroxyapatite polyaniline composite with potential application in tissue engineering scaffolds. **Designed Monomers and Polymers**, v. 17, n. 7, p. 654–667, 2014.
- BARATI, S. et al. Highly proton conductive porous membranes based on polybenzimidazole/lignin blends for high temperatures proton exchange membranes: Preparation, characterization and morphology- proton conductivity relationship. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 42, p. 19681–19690, 2018.
- BERGLUND, L. et al. Promoted hydrogel formation of lignin-containing arabinoxylan aerogel using cellulose nanofibers as a functional biomaterial. **RSC Advances**, v. 8, n. 67, p. 38219–38228, 2018.
- BERTELLA, S.; LUTERBACHER, J. S. Lignin Functionalization for the Production of Novel Materials. **Trends in Chemistry**, v. 2, n. 5, p. 440–453, 2020.
- CACICEDO, M. L. et al. Progress in bacterial cellulose matrices for biotechnological applications. **Bioresource Technology**, v. 213, p. 172–180, 2016.
- CAPANEMA, N. S. V. et al. Eco-friendly and biocompatible cross-linked carboxymethylcellulose hydrogels as adsorbents for the removal of organic dye pollutants for environmental applications. **Environmental Technology**, v. 39, n. 22, p. 2856–2872, 2018.
- CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5–39, 2001.

CARVALHO, D. DE S. **Panorama e perspectivas de membranas poliméricas em células a combustível no Brasil e no mundo**. 2011. 109 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, p. 131–141, 2004.

CHALEAWLERT-UMPON, S. **Sustainable electrode materials based on lignin**. 2018. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Faculdade de Matemática e Ciências Naturais, University of Potsdam, Potsdam, 2018.

CHATTERJEE, S.; SAITO, T. Lignin-Derived Advanced Carbon Materials. **ChemSusChem**, v. 8, n. 23, p. 3941–3958, 2015.

CHATURVEDI, V.; VERMA, P. Microbial fuel cell: a green approach for the utilization of waste for the generation of bioelectricity. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 3, n. 1, p. 1–14, 2016.

CHEN, S. Q. et al. Mechanical properties of bacterial cellulose synthesised by diverse strains of the genus *Komagataeibacter*. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 87–95, 2018.

CHOI, S. M.; SHIN, E. J. The Nanofication and functionalization of bacterial Cellulose and its applications. **Nanomaterials**, v. 10, p. 406–430, 2020.

DE FRANCE, K. J.; HOARE, T.; CRANSTON, E. D. Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 11, p. 4609–4631, 2017.

DELUCA, N. W.; ELABD, Y. A. Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 44, p. 2201–2225, 2006.

DEMITRI, C. et al. Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 2453–2460, 2008.

DERVISOGLU, R. **Diagram of a proton conducting solid oxide fuel cell**, 2012. Licenciado via domínio público, via Wikimedia Commons. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solid_oxide_fuel_cell_protonic.svg>. Acesso em: 30 out. 2020.

DIAS, O. A. T. **Densenvolvimento de compósitos de engenharia baseados em polipropileno reforçado com lignina**. 2016. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2016.

DIKSHIT, P. K.; KIM, B. S. Bacterial cellulose production from biodiesel-derived crude glycerol, magnetic functionalization, and its application as carrier for lipase immobilization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 902–911, 2020.

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 259–276, 2011.

DROGUETT, T. et al. Electrochemical degradation of reactive black 5 using two-different reactor configuration. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2020.

ESPINOZA-ACOSTA, J. L. et al. Antioxidant, antimicrobial, and antimutagenic properties of technical lignins and their applications. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 5452–5481, 2016.

FANG, L.; CATCHMARK, J. M. Structure characterization of native cellulose during dehydration and rehydration. **Cellulose**, v. 21, n. 6, p. 3951–3963, 2014.

FERREIRA, I. L. DE S. **Tingimento de tecido de algodão com corantes reativos utilizando água do mar**. 2019. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Têxtil) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

FIGUEROA, M. J. M.; MORAES, P. D. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 157–174, 2009.

FRANKIEVICZ, R. **Propriedades reológicas, térmicas e mecânicas de misturas de celulose bacteriana e polipropileno**. 2014. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.

GADIM, T. D. O. et al. Nanostructured bacterial cellulose-poly(4-styrene sulfonic acid) composite membranes with high storage modulus and protonic conductivity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 10, p. 7864–7875, 2014.

GADIM, T. D. O. et al. Protonic conductivity and fuel cell tests of nanocomposite membranes based on bacterial cellulose. **Electrochimica Acta**, v. 233, p. 52–61, 2017.

GAN, L. et al. Dyeing and characterization of cellulose powder developed from waste cotton. **Polymers**, v. 11, n. 12, 2019.

GAO, X.; SOZUMERT, E.; SILBERSCHMIDT, V. Discontinuous finite element model of hydrogels: Predicting stiffness of nanofibers. **Numerical Methods and Advanced Simulation in Biomechanics and Biological Processes**, p. 3–16, 2018.

GARCIA, P. S. et al. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1507–1510, 2011.

GELIN, K. et al. Characterization of water in bacterial cellulose using dielectric spectroscopy and electron microscopy. **Polymer**, v. 28, p. 7623–7631, 2007.

GHASEMI, M. et al. New generation of carbon nanocomposite proton exchange membranes in microbial fuel cell systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 82–89, 2012.

GÓMEZ-ORDÓÑEZ, E.; RUPÉREZ, P. FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 6, p. 1514–1520, 2011.

GONÇALVES, R. A. M. **Otimização do tingimento de fibras de algodão com corantes reativos bifuncionais**. 2017. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Têxtil) - Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Guimarães, 2017.

GONSALVES, A. D. A. et al. Diferentes estratégias para areticulação de quitosana. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215–1223, 2011.

GORGIEVA, S.; TRCEK, J. Bacterial Cellulose: Production, modification and perspectives in biomedical applications. **Nanomaterials**, v. 9, p. 1352–1372, 2019.

HE, X. et al. Citric acid as green modifier for tuned hydrophilicity of surface modified cellulose and lignin nanoparticles. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 8, p. 9966–9978, 2018.

HO JIN, Y. et al. Improved production of bacterial cellulose from waste glycerol through investigation of inhibitory effects of crude glycerol-derived compounds by *Gluconacetobacter xylinus*. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, p. 158–163, 2019.

HSU, W. Y.; GIERKE, T. D. Ion clustering and transport in “Nafion” perfluorinated membranes. **Proceedings - The Electrochemical Society**, v. 13, p. 307–326, 1983.

HWAN KO, Y.; OH, H. J.; LEE, H. J. Use of bacterial cellulose from *Gluconacetobacter hansenii* NOK21 as a proton-permeable membrane in microbial fuel cells. **Journal of Microbial & Biochemical Technology**, v. 07, n. 03, p. 145–151, 2015.

KÄFER, K. A. **Obtenção e caracterização de compostos de Poli(éter-éter cetona) sulfonado/níquel fósforo com condução protônica e elétrica**. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

KIM, Y. H. et al. Bacterial cellulose-carbon nanotube composite as a biocompatible electrode for the direct electron transfer of glucose oxidase. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 6, p. 1067–1070, 2013.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KLEMM, D. et al. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today’s state. **Materials today**, v. 21, n. 7, p. 720–748, 2018.

KRASOVSKII, A. N.; KALNIN, K. K. IR spectra of long-chain alkylsulfonic acids. **Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii**, v. 26, p. 1035–1040, 1977.

- LAMBERG, P.; BREN, K. L. Extracellular electron transfer on sticky paper electrodes: Carbon paste paper anode for microbial fuel cells. **ACS Energy Letters**, v. 1, n. 5, p. 895–898, 2016.
- LAURSEN, K. et al. Characterization of the enhancement effect of Na₂CO₃ on the sulfur capture capacity of limestones. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 16, p. 3709–3715, 2003.
- LAZZARI, L. DE M. **Efeitos térmicos e mecânicos da incorporação da lignina Kraft no poli(tereftalato de etileno) reciclado**. 2018. 70 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Sustentáveis) - Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2018.
- LEAL, C. C. A. **Avaliação da remoção do corante remazol black B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde**. 2003. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.
- LEONG, J. X. et al. Ion exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion : A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 575–587, 2013.
- LIN, C. W. et al. Sorption and transport properties of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-grafted bacterial cellulose membranes for fuel cell application. **Journal of Power Sources**, v. 232, p. 297–305, 2013.
- LIU, C. et al. Evaluation of ferricyanide effects on microorganisms with multi-methods. **Talanta**, v. 78, n. 2, p. 613–617, 2009.
- LIU, R. et al. A flexible polyaniline/graphene/bacterial cellulose supercapacitor electrode. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 2, p. 857–864, 2017.
- LOGAN, B. E. et al. Microbial fuel cells : Methodology and technology. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 17, p. 5181–5192, 2006.
- LUPATINI, K. N. **Desenvolvimento de membranas de quitosana para aplicação e células a combustível**. 2016. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascável, 2016.
- MADIVOLI, E. et al. Adsorption of selected heavy metals on modified nano cellulose. **International Research Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 1–9, 2016.
- MAHMOOD, Z. et al. Lignin as natural antioxidant capacity. **Lignin - Trends and Applications**. [s.l:s.n], p. 1–22, 2018.
- MALI, K. K. et al. Citric acid crosslinked carboxymethyl cellulose-based composite hydrogel films for drug delivery. **Indian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 80, n. 4, p. 657–667, 2018.

MAZZAPIODA, L.; PANERO, S.; NAVARRA, M. A. Polymer electrolyte membranes based on Nafion and a superacidic inorganic additive for fuel cell applications. **Polymers**, v. 11, n. 5, p. 10, 2019.

MIN, B.; LOGAN, B. E. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 21, p. 5809–5814, 2004.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941–3994, 2011.

NAKAMURA, A. P. D. **Propriedades de painel biocompósito produzido com fibras de coco da baía e ácido cítrico como adesivo**. 2018. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília 2018.

NAVARRA, M. A. et al. Synthesis and characterization of cellulose-based hydrogels to be used as gel electrolytes. **Membranes**, v. 5, n. 4, p. 810–823, 2015.

OLIVEIRA, A. H. P. DE. **Fontes alternativas de energia com origem microbiana: Células de combustível e nanoestruturas supercapacitivas**. 2018. 115 f. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

PERLES, C. E. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nation para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 8, 2008.

PINKERT, A. et al. Ionic liquids and their interaction with cellulose. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6712–6728, 2009.

RAHIMNEJAD, M. et al. Synthesis, characterization and application studies of self-made Fe₃O₄/PES nanocomposite membranes in microbial fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 700–706, 2012.

RAHIMNEJAD, M. et al. Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation : A review. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, n. 3, p. 745–756, 2015.

RASIA, G. M. **Síntese E Funcionalização De Hidrogéis De Poli (Álcool Vinílico)** **Síntese E Funcionalização De Hidrogéis De Poli (Álcool Vinílico)**. 2014. 141 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

RECOUVREUX, D. **Desenvolvimento de Novos Biomateriais Baseados em Celulose Bacteriana para Aplicações Biomédicas e de Engenharia de Tecidos**. 2008. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

RECOUVREUX, D. O. S. et al. Novel three-dimensional cocoon-like hydrogels for

soft tissue regeneration. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 151–157, 2011.

ROSLI, N. A. H. et al. Review of chitosan-based polymers as proton exchange membranes and roles of chitosan-supported Ionic Liquids. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 632, p. 52, 2020.

SALIBA, E. DE O. S. et al. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.

SALVI, D. T. B. DE. **Membranas condutoras iônicas de celulose bacteriana**. 2010. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612–626, 2005.

SEGER, B.; VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. V. Proton activity in Nafion films: Probing exchangeable protons with methylene blue. **Langmuir**, v. 23, n. 10, p. 5471–5476, 2007.

SHI, Z. et al. Utilization of bacterial cellulose in food. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 539–545, 2014.

SHODA, M.; SUGANO, Y. Recent advances in bacterial cellulose production. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 10, n. 1, p. 1–8, 2005.

SILVA, G. T. DA. **Blendas poliméricas de poli(álcool vinílico) e carboximetilcelulose com aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos**. 2015. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

SILVA, F. S. **Estudo de aplicação da lignina com enfoque em fibra de carbono**. 2019. 245 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2019.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SIRVIÖ, J. A.; UKKOLA, J.; LIIMATAINEN, H. Direct sulfation of cellulose fibers using a reactive deep eutectic solvent to produce highly charged cellulose nanofibers. **Cellulose**, v. 26, n. 4, p. 2303–2316, 2019.

SLATE, A. J. et al. Microbial fuel cells : An overview of current technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, p. 60–81, 2019.

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA, N. Lignin-based carbon fiber: A current overview. **Materials Research Express**, v. 5, n. 7, 2018.

SOUZA, C. S. DE. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço da cana de açúcar**. 2006. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

TANER, T. Alternative energy of the future : A technical note of PEM fuel cell water management. **Fundamentals of Renewable Energy and Applications**, v. 5, n. 3, p. 1-4, 2015.

THAKUR, V. K. et al. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1072-1092, 2014.

TRIBOT, A. et al. Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. **European Polymer Journal**, v. 112, n. December 2018, p. 228-240, 2019.

TRINDADE, E. C. A. et al. Carbon fiber-embedded bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite with tailored for microbial fuel cells electrode. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 35, p. 1-9, 2020.

TRINDADE, L. G. **Membranas poliméricas para células a combustível: Estudo de resinas trocadoras de Íons combinadas a líquidos iônicos**. 2015. 112 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

VARGAS, R. A. et al. **Uma Visão da Tecnologia de Células a Combustível**. In: Congresso de Administração da Faculdade Alfacastelo, 1., 16-18 de maio, 2006, Alphaville, **Anais...2006**

VICTOR, P. A. **Compósitos Poliméricos obtidos Pela combinação de estireno e lignina**. 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

VIDART, J. M. M. **Simulação da difusão de corantes reativos em fibras de algodão**. 2013. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2013.

VILELA, C. et al. Conductive polysaccharides-based proton-exchange membranes for fuel cell applications: The case of bacterial cellulose and fucoidan. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, p. 1-12, 2020.

WALKOWIAK-KULIKOWSKA, J.; WOLSKA, J.; KORONIAK, H. Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs). **Physical Sciences Reviews**, v. 2, n. 8, p. 34, 2017.

WANG, C. et al. Cellulose as an adhesion agent for the synthesis of lignin aerogel with strong mechanical performance , sound-absorption and thermal insulation.

Nature Publishing Group, n. May, p. 1-9, 2016.

WANG, H.; GURAU, G.; ROGERS, R. D. Ionic liquid processing of cellulose. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 4, p. 1519-1537, 2012.

WANG, J. et al. Immobilization of gelatin on bacterial cellulose nanofibers surface via crosslinking technique. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 536-541, 2012.

WANG, J.; TAVAKOLI, J.; TANG, Y. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods - A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, n. April, p. 63-76, 2019.

WANG, L. et al. Operation of proton exchange membrane (PEM) fuel cells using natural cellulose fiber membranes. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 3, n. 10, p. 2725-2732, 2019.

WANG, Y. et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 981-1007, 2011.

WANG, Z. et al. Cellulose-based supercapacitors: Material and performance considerations. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 18, p. 1-22, 2017.

WARREN, D. S.; MCQUILLAN, A. J. Infrared spectroscopic and DFT vibrational mode study of perfluoro (2-ethoxyethane) sulfonic acid (PES), a model Nafion side-chain molecule. **J. Phys. Chem. B**, v. 112, p. 10535-10543, 2008.

WIDSTEN, P. et al. Citric acid crosslinking of paper products for improved high-humidity performance. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 998-1004, 2014.

XU, C. et al. Porous collagen scaffold reinforced with surfaced activated PLLA nanoparticles. **The Scientific World Journal**, v. 2012, p. 1-11, 2012.

XU, J. et al. Conductive polypyrrole-bacterial cellulose nanocomposite membranes as flexible supercapacitor electrode. **Organic Electronics**, v. 14, n. 12, p. 3331-3338, 2013.

YANG, C. et al. A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 237, n. 1-2, p. 145-161, 2004.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YANG, W.; XU, J. Drop spreading and penetrating on micro/nano particle sintering porous with multiscale structure. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 516, p. 9-22, 2017.

ZEN, H. A. **Obtenção de membrana trocadora de prótons para uso em célula a combustível, à base de polipropileno (PP)**. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em

Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

ZHANG, H. et al. Complete genome sequence of the cellulose-producing strain *Komagataeibacter nataicola* RZS01. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1-8, 2017.

ZHAO, C. et al. High-performance proton exchange membranes for direct methanol fuel cells based on a SPEEK/polybenzoxazine crosslinked structure. **RSC Advances**, v. 5, n. 59, p. 47284-47293, 2015.

ZHOU, T. et al. Application of a novel PVA-based proton exchange membrane modified by reactive black KN-B for low-temperature fuel cells. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 14, n. 9, p. 8514-8531, 2019.

ZHOU, T.; HE, X.; XIE, K. Poly(vinyl alcohol) modified by KE reactive dyes as a novel proton-exchange membrane for potential fuel-cell applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 10, p. 1-10, 2016.