

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS, TECNOLOGIA E SAÚDE - CTS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA

Julia Anselmo

**CELULOSE BACTERIANA FUNCIONALIZADA COM CÚRCUMA PARA USO
COMO MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS EM CÉLULAS DE
COMBUSTÍVEL MICROBIANAS**

Araranguá

2022

Julia Anselmo

**CELULOSE BACTERIANA FUNCIONALIZADA COM CÚRCUMA PARA USO
COMO MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS EM CÉLULAS DE
COMBUSTÍVEL MICROBIANAS**

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Energia do Centro de Ciências, Tecnologia e Saúde da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Elise Sommer Watzko

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Tatiana Gisset Pineda Vásquez

Araranguá

2022

Ficha de identificação da obra

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

Anselmo, Julia
CELULOSE BACTERIANA FUNCIONALIZADA COM CÚRCUMA PARA USO
COMO MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS EM CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL
MICROBIANAS / Julia Anselmo ; orientador, Elise Sommer
Watzko, coorientador, Tatiana Gisset Pineda Vásquez, 2022.
67 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá,
Graduação em Engenharia de Energia, Araranguá, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia de Energia. 2. Celulose Bacteriana. 3.
Cúrcuma. 4. Membrana de Troca de Prótons. 5. Célula de
Combustível Microbiana. I. Sommer Watzko, Elise. II. Gisset
Pineda Vásquez, Tatiana. III. Universidade Federal de
Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Energia. IV.
Título.

Julia Anselmo

**CELULOSE BACTERIANA FUNCIONALIZADA COM CÚRCUMA PARA USO
COMO MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS EM CÉLULAS DE
COMBUSTÍVEL MICROBIANAS**

Este Trabalho Conclusão de Curso, do Curso de Engenharia de Energia, foi
avaliado e aprovado pela banca examinadora composta pelos seguintes
membros:

Prof^a. Dr^a. Elise Sommer Watzko
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Tiago Elias Frizon
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a. Dr^a. Derce de Oliveira Souza Recouvreux
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que essa é a versão original e final do trabalho que foi julgado
adequado para obtenção do título de Engenheira de Energia.

Prof. Dr. Luciano Lopes Pftischer
Coordenador do Curso

Prof^a. Dr^a. Elise Sommer Watzko
Orientadora

Julia Anselmo
Autor

Araranguá, 02 de agosto de 2022.

Este trabalho é dedicado à minha incrível mãe, meu pai e meu irmão, a todos os meus amigos, ao Vitor e a todos meus familiares que sempre me apoiaram. Também dedico às professoras Tatiana, Elise e Regina, e a todo laboratório PROBIOTEC, responsáveis por me ensinarem muito durante os anos de universidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente à minha mãe, Gilcineia, que sempre me incentivou a estudar e seguir atrás dos meus sonhos, além de ser meu apoio em todos os momentos. Agradeço também ao meu pai e meu irmão, Maurício e João, que me ensinaram a não desistir. Não poderia deixar de agradecer às minhas professoras e orientadoras Elise e Tatiana, além da professora Regina, que foram responsáveis por serem minhas mentoras por mais de dois anos no Laboratório PROBIOTEC, e me ensinaram muito sobre um dos temas que mais me interessei durante toda a graduação. Além dos demais membros do projeto, que me apoiaram em diversas atividades no laboratório. Também agradeço à FAPESC, por ter financiado o projeto que me possibilitou a escolha do tema para desenvolvimento deste trabalho. Não poderia deixar de agradecer a todos os amigos que fiz durante esses anos em Araranguá, os amigos tornam-se nossa família durante a universidade, mas especialmente ao Matheus, Thiago e Niageri, que estiveram comigo nos momentos que mais precisei, principalmente durante a pandemia. Também gostaria de agradecer a toda minha família e amigos que ficaram em Lages, e mesmo longe, sempre se fazem presente em minha vida. Por fim agradeço ao Vitor, meu parceiro de vida, que esteve comigo durante toda a execução desse trabalho, sendo meu apoio em diversos momentos.

RESUMO

Nos dias de hoje, com o aumento da preocupação ambiental e desenvolvimento sustentável, o uso de energias consideradas renováveis também tem ganhado grande destaque. As células de combustível microbianas (CCM) surgem como uma alternativa para geração de energia limpa. Uma das principais vantagens que pode ser destacada em uma CCM, é sua capacidade de utilizar águas residuárias como combustível. Entretanto, um ponto negativo é que seus componentes podem acabar tendo um alto valor. Sendo assim, o desenvolvimento de novos materiais de menor custo é muito importante para o aprimoramento dessa tecnologia. Neste estudo, foi avaliado o desenvolvimento de membranas de troca de prótons (MTP), produzidas a partir de celulose bacteriana (CB) funcionalizada com cúrcuma, assim como suas propriedades e seu desempenho em uma CCM. Para síntese da CB, foi utilizada a bactéria *Komagataeibacter hansenii*. Após purificação, a membrana produzida em forma de hidrogel, foi funcionalizada com cúrcuma, através de reticulação utilizando ácido cítrico. As membranas foram caracterizadas através de testes de: capacidade de troca iônica (CTI), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosidade, resistência a tração, capacidade de absorção de água (W), difusividade de espécies catiônicas e grau de degradabilidade. A maior CTI encontrada foi para membrana com 1 g/L de cúrcuma, com valor de 0,087 mmol/g. Esse resultado foi importante pois, a partir dele, apenas a membrana que apresentou maior resultado foi utilizada para as demais análises. A membrana CB/CUR-1 também apresentou melhores propriedades mecânicas e resistência a degradação, quando comparada a CB pura. Enquanto, a capacidade de absorção de água diminuiu. Uma CCM de câmara dupla foi construída para avaliar o desempenho da CB pura e a CB funcionalizada como MTP. Para isso, o desempenho energético das CCMs foi acompanhado durante 120 h. A CCM com membrana funcionalizada apresentou melhores resultados do que a com a membrana de CB pura, chegando a uma densidade máxima de potência de 95,5 mW/m². A funcionalização com a cúrcuma apresentou resultados positivos para uso como MTP. Entretanto, ainda necessita de mais pesquisas e estudos para o aperfeiçoamento dessa tecnologia, buscando melhorar a condutividade de prótons da membrana produzida.

Palavras-chave: Célula de Combustível Microbiana. Membrana de Troca de Prótons. Celulose Bacteriana. Cúrcuma.

ABSTRACT

Nowadays, with the increase in environmental concerns and sustainable development, the use of renewable energies has also gained great prominence. Microbial fuel cells (CCM) emerge as an alternative for clean energy generation. One of the main advantages that can be highlighted in a CCM is its ability to use wastewater as fuel. However, a downside is that its components can end up having a high value. Therefore, the development of new lower cost materials is very important for the improvement of this technology. In this study, the development of protons Exchange membranes (MTPs) produced from bacterial cellulose (CB) functionalized with turmeric was evaluated, as well as their properties and their performance in a CCM. For the synthesis of CB, the bacterium *Komagataeibacter hansenii* was used. After purification, the membrane produced in the form of a hydrogel was functionalized with turmeric, through crosslinking using citric acid. The membranes were characterized through tests of: ion exchange capacity (CTI), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (MEV), porosity, tensile strength, water absorption capacity, diffusivity of cationic species and degree of degradability. The highest CTI found was for membrane with 1 g/L of turmeric, with a value of 0.087 mmol/g. This result was important because, based on it, only the membrane that presented the highest result was used for the other analyses. The CB/CUR-1 membrane also showed better mechanical properties and resistance to degradation when compared to pure CB. Meanwhile, the water absorption capacity decreased. A dual-chamber CCM was built to evaluate the performance of pure CB and CB functionalized as MTP. For this, the energy performance of the CCMs was monitored for 120 h. The CCM with functionalized membrane presented better results than the one with pure CB membrane, reaching a maximum power density of 95.5 mW/m². Functionalization with turmeric showed positive results for use as MTP. However, it still needs more research and studies to improve this technology, seeking to improve the proton conductivity of the membrane produced.

Keywords: Microbial Fuel Cell. Proton Exchange Membrane. Bacterial Cellulose. Turmeric.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do aumento de publicações utilizando o termo "fuel cell" entre 2010 e 2021.	17
Figura 2 - Estrutura básica de CCMTP.	19
Figura 3 - Esquema geral de uma Célula de Combustível Microbiana.	21
Figura 4 - Estrutura molecular da celulose bacteriana.	25
Figura 5 - Reação de reticulação da Celulose com Ácido Cítrico.	28
Figura 6 - Estrutura molecular dos pigmentos curcuminóides presentes no rizoma da Curcuma longa L.	30
Figura 7 - Diagrama do processo de produção, funcionalização, caracterização e aplicação da Celulose Bacteriana.	31
Figura 8 - Teste de degradabilidade. Da esquerda para direita têm-se solução tampão fosfato, água ultrapura, lodo de esgoto e DAM.	37
Figura 9 - CCM montada.	39
Figura 10 - Membranas CB em forma de hidrogel: a) antes e b) após purificação.	40
Figura 11 - Membranas de CB imersas em solução etanoica de cúrcuma.	41
Figura 12 - Membranas após funcionalização: a) CB/CUR-0.1, b) CB/CUR-0.25 e c) CB/CUR-1.	41
Figura 13 - FTIR das membranas CB pura e CB/CUR-1.	44
Figura 14 - MEV das membranas: a) CB pura e b) CB/CUR-1.	46
Figura 15 - Porosidade das membranas (%).	47
Figura 16 - Resistência à tração das membranas CB e CB/CUR-1.	48
Figura 17 - Variação da condutividade com o tempo utilizando CB/CUR-1.	50
Figura 18 - Coeficiente de difusão de espécies catiônicas para membrana de CB pura e CB/CUR-1.	51
Figura 19 - Redução de massa (%) para membrana de CB pura, CB/CUR-1 e Nafion 117 ao decorrer de dois meses imersas em: (a) tampão fosfato, (b) lodo de esgoto, (c) água ultrapura.	52
Figura 20 - Soluções ao longo do tempo, (a) dia 1, (b) tampão fosfato com precipitado em 1,5 meses, (c) água com fungos em 1 mês, (d) tampão fosfato com diferentes colorações em 1,5 meses, (e) tampão fosfato em 1 mês e (f) lodo de esgoto em 2 meses.	54

Figura 21 - Evolução das membranas ao longo do tempo, (a) membranas CB/CUR-1 secas antes do experimento, (b) CB/CUR-1 após 1 mês em tampão fosfato, (c) CB/CUR-1 após 1 mês em lodo de esgoto, (d) CB/CUR-1 após 2 meses em água.....	54
Figura 22 - CCM com membrana de (a) CB pura e (b) CB/CUR-1.....	55
Figura 23 - CCM com CB/CUR-1 após 48h de operação (a) antes e (b) após realimentação.	56
Figura 24 - CCM após 120 horas de operação.	57
Figura 25 - Diferença de potencial ao longo de 120h de operação da CCM.....	58
Figura 26 - Densidade de Potência das CCMs ao longo de 120 h.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Configuração das câmaras anódica e catódica para as CCMs montadas.	38
Tabela 2 - Variação da massa das membranas em forma de hidrogel com a funcionalização....	41
Tabela 3 - CTI para as membranas funcionalizadas com cúrcuma.	42
Tabela 4 - Absorção de água das membranas.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido cítrico
ATR	Refletância Total Atenuada
BDMC	Bisdemetoxicurcumina
CB	Celulose Bacteriana
CC	Célula Combustível
CCM	Célula Combustível Microbiana
CCMTP	Célula Combustível de Membrana de Troca de Prótons
CTI	Capacidade de Troca Iônica
CUR	Curcumina
DMC	Demetoxicurcumina
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HS	Meio Hestrin e Schramm
LB	Meio Luria Bertani
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTP	Membrana de Troca de Prótons
P(bis)MEP	Poli (bis [2 (oximetacrilóil) etil] fosfato)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL.....	17
3.1.1. Células de Combustível Convencionais	18
3.1.2. Células de Combustível Microbianas	20
3.2 MEMBRANAS DE TROCA DE PRÓTONS.....	22
3.3 CELULOSE BACTERIANA.....	24
3.3.1 Compósitos de Celulose Bacteriana	26
3.3.2 Reticulação	26
3.4 CÚRCUMA.....	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 PRODUÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA.....	31
4.1.1 Cultivo e Purificação da Celulose Bacteriana.....	31
4.1.2 Funcionalização	32
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	32
4.2.1 Capacidade de Troca Iônica – CTI	33
4.2.2 Caracterização Química - FTIR.....	33
4.2.3 Caracterização Microestrutural - MEV	34
4.2.4 Caracterização Estrutural – Porosidade	34
4.2.5 Comportamento Mecânico – Resistência à Tração	35
4.2.6 Capacidade de Absorção de Água.....	35
4.2.7 Coeficiente de Difusão das Espécies Catiônicas.....	36

4.2.8 Degradabilidade.....	36
4.3 CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DA CCM.....	38
4.3.1 Construção e Design da CCM	38
4.3.2 Avaliação do Desempenho Energético	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1 PRODUÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA.....	40
5.1.1 Produção da Celulose Bacteriana.....	40
5.2.2 Funcionalização da Celulose Bacteriana.....	40
5.2 CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA (CTI).....	42
5.3 ESPECTROSCOPIA FTIR.....	43
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	45
5.5 POROSIDADE.....	47
5.6 RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	48
5.7 CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	49
5.8 DIFUSIVIDADE DE MOLÉCULAS ATRAVÉS DA MEMBRANA.....	50
5.9 TAXA DE DEGRADABILIDADE.....	51
5.10 OPERAÇÃO DAS CCM.....	55
6 CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve um crescente aumento na demanda de energia global. Juntamente a esse fato, atualmente, a busca pela utilização de fontes renováveis de energia para substituir fontes de origem fóssil tem ganhado destaque. A utilização de combustíveis fósseis prejudica o meio ambiente e a vida humana, pois são responsáveis por grande parte da emissão de dióxido de carbono, causando consequências como o aquecimento global e poluição atmosférica. A fim de mitigar esses problemas, diversas tecnologias e novas fontes renováveis de energia vem sendo pesquisadas e desenvolvidas (RAHIMNEJAD *et al.*, 2015).

Uma das fontes de energia que tem ganhado espaço recentemente são as Células de Combustível (CC), são dispositivos eletroquímicos que geram energia a partir de reações de oxirredução. As CCs apresentam vantagens sobre outras fontes de energia, como a ausência de emissão de gases poluentes, maior eficiência, ausência de poluição sonora (PEIGHAMBARDOUST; ROWSHANZAMIR; AMJADI, 2010). Existem diversos tipos de CCs, mas de modo geral todas apresentam os mesmos principais componentes em sua estrutura, que são o ânodo, o cátodo, o eletrólito e o circuito externo (O'HAYRE *et al.*, 2016). Os diversos tipos de células de combustível existentes se diferenciam principalmente pelo eletrólito (membrana), temperatura de operação e combustível utilizado (SHARAF; ORHAN, 2014).

A Célula de Combustível Microbiana (CCM) é um tipo de CC que utiliza principalmente a ação de microrganismos para catálise das reações eletroquímicas de oxidação, que ocorrem geralmente no ânodo (SANTORO *et al.*, 2017). Normalmente, os microrganismos empregados são principalmente bactérias e leveduras que fornecem a CCM a capacidade de tratar efluentes e gerar energia (NIKHIL *et al.*, 2018). Além disso, as CCMs apresentam vantagens significativas em relação a outros tipos de células de combustível, como a capacidade de converter substrato diretamente em energia, operar em diversas temperaturas, pH e tipos de biomassa, gerar baixa quantidade de lodo, e ausência de entrada de energia para aeração (HE *et al.*, 2017). A CCM gera eletricidade por meio da oxidação do substrato no ânodo, o que dá origem à geração e transporte de elétrons e prótons. Enquanto o elétron é transportado do ânodo para o cátodo por um circuito externo, o próton é movido através de uma membrana de troca de prótons (MTP). No cátodo, elétrons e prótons se combinam com oxigênio para produzir moléculas de água (PALANISAMY *et al.*, 2019).

Um dos elementos mais importantes para o funcionamento eficiente de uma célula de combustível microbiana é a membrana de troca de prótons (MTP). Ela, além de ser responsável pela transferência de prótons, separa fisicamente a câmara anódica da câmara catódica e impede a passagem de oxigênio e de elétrons para o ânodo. Existem diversos tipos de membranas e eles são feitos com diferentes tipos de materiais. A escolha dos materiais usados como membrana depende das propriedades físicas e químicas necessárias para garantir um bom desempenho da membrana, como boa resistência mecânica e térmica, capacidade de troca iônica e alta condutividade protônica (OGUNGBEMI *et al.*, 2019). Novos compósitos multifuncionais vêm sendo desenvolvidos durante os últimos anos para utilização como MTP. Dentre os diferentes biopolímeros, a CB é um tipo de estrutura de nanocelulose que apresenta excelentes propriedades e uma natureza totalmente biodegradável e biocompatível (LAY *et al.*, 2017).

A celulose bacteriana (CB) apresenta a mesma estrutura da celulose vegetal, as principais diferenças é que ela é sintetizada por bactérias, apresenta uma rede de fibras nanométricas tridimensionalmente porosa (MARINS *et al.*, 2013). Quando comparada com a celulose vegetal, o uso da CB apresenta várias vantagens, que incluem alta cristalinidade, alto grau de polimerização, alta pureza, alta resistência à tração, alta biocompatibilidade e pode ser moldada durante o processo de formação (TANG *et al.*, 2015). Além disso, a CB apresenta uma matriz tridimensional que se mostrou um excelente modelo para sintetizar materiais compósitos, já que possui abundante hidroxila ativa e uma estrutura ultrafina tridimensional e porosa, obtendo assim vários novos materiais funcionalizados (CHEN *et al.*, 2019). Diversos materiais e métodos podem ser utilizados para obtenção de compósitos de CB. Entre os diversos métodos para produção pode-se destacar os processos de polimerização *in situ*, imersão da CB, incorporação de fases e reticulação (TORRES; ARROYO; TRONCOSO, 2019).

Neste trabalho, a cúrcuma foi analisada como um material funcionalizante para CB. A cúrcuma é uma espécie de raiz tradicionalmente originária da Ásia, popular em todo o mundo. Essa raiz geralmente é moída, e muito utilizada como tempero em alimentos. Curcuminoides e constituintes voláteis são os principais componentes bioativos da cúrcuma. A coloração amarela das raízes é devida à presença de carotenoides. Esses constituintes conferem a cúrcuma propriedades antioxidantes, antifúngicas e anti-inflamatórias (XU *et al.*, 2020). Entretanto, a cúrcuma apresenta baixa solubilidade em água, podendo chegar a ser até 6653 vezes mais solúvel em etanol do que em água, isso pois a curcumina é uma molécula hidrofóbica, o que

diminui sua área de contato com o solvente (CARVALHO DE ALMEIDA; TELES, 2020). Além disso, conforme trabalhos anteriores, a curcumina apresenta características que podem fazer dela, um material condutor de prótons, uma vez que, apresenta um valor de potencial zeta de $61,0 \pm 0,7$ mV (NG YIN *et al.*, 2018), o que torna sua superfície ideal para o transporte de prótons (YUAN *et al.*, 2022).

Nesse presente estudo, membranas de CB funcionalizadas com cúrcuma através de reação de reticulação com ácido cítrico foram desenvolvidas e suas propriedades para serem utilizadas como MTP em uma CCM foram investigadas. Inicialmente, a membrana hidrogel de CB foi sintetizada utilizando uma cultura de bactérias *K. hansenii*. Em seguida, as membranas compósitas de cúrcuma foram preparadas através de reação de reticulação da cúrcuma com ácido cítrico. Propriedades como capacidade de troca iônica, estabilidade térmica e mecânica, cristalinidade, morfologia, absorção de água, difusão de cátions e degradabilidade das membranas compósitas foram avaliadas através de mecanismos de caracterização. Por fim, o desempenho energético de CCMs com membrana de CB pura e com membrana de CB funcionalizada cúrcuma foi analisado, a fim de avaliar seu possível uso como MTP e seus efeitos durante a operação da CCM.

2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Nos últimos anos, com o aumento da preocupação ambiental, a busca por novos métodos para geração de energia limpa, que possam substituir o uso de fontes não renováveis de energia (petróleo, carvão, gás natural), tem ganhado grande espaço. As Células de Combustível (CC) surgem como um dispositivo para geração de energia muito promissor, mas que ainda demanda muito estudo e desenvolvimento. Um grande problema relacionado às CC é o alto custo atrelado aos seus componentes, como é o caso da membrana utilizada, que pode corresponder até 40% do valor total da célula (ROZENDAL *et al.*, 2008). Além disso, estes materiais também podem ser muito prejudiciais ao meio ambiente. Estes fatores evidenciam a necessidade do desenvolvimento de novas membranas, que visem, além de terem um menor custo, serem mais sustentáveis e amigáveis à natureza (SHARAF; ORHAN, 2014).

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o potencial de aplicação de membranas de CB funcionalizadas com cúrcuma, para uso como MTP em células de combustível microbianas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

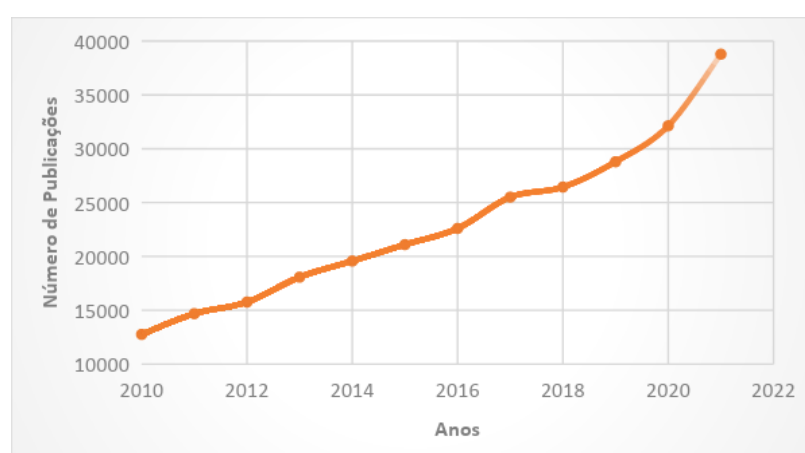
- 1) Produzir celulose bacteriana e funcionalizar com cúrcuma;
- 2) Caracterizar físico-quimicamente a CB pura e funcionalizada;
- 3) Avaliar o desempenho energético de CCMs com as membranas produzidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Nos últimos anos, juntamente ao aumento da preocupação com a utilização de energias consideradas limpas, o desenvolvimento de Células de Combustível (CC) tem ganhado grande espaço entre os pesquisadores (Figura 1). O número de publicações no site *Science Direct* utilizando o termo “*fuel cell*” (Célula de Combustível) cresceu de 12766 para 37910, representando um aumento de 197% de 2010 para 2021 (SCIENCE DIRECT, 2022).

Figura 1 - Representação do aumento de publicações utilizando o termo "fuel cell" entre 2010 e 2021.



Fonte: Adaptado de *ScienceDirect*, 2022.

As CC são dispositivos eletroquímicos capazes de converter a energia de um combustível diretamente em energia elétrica através de reações químicas de oxirredução. Essa

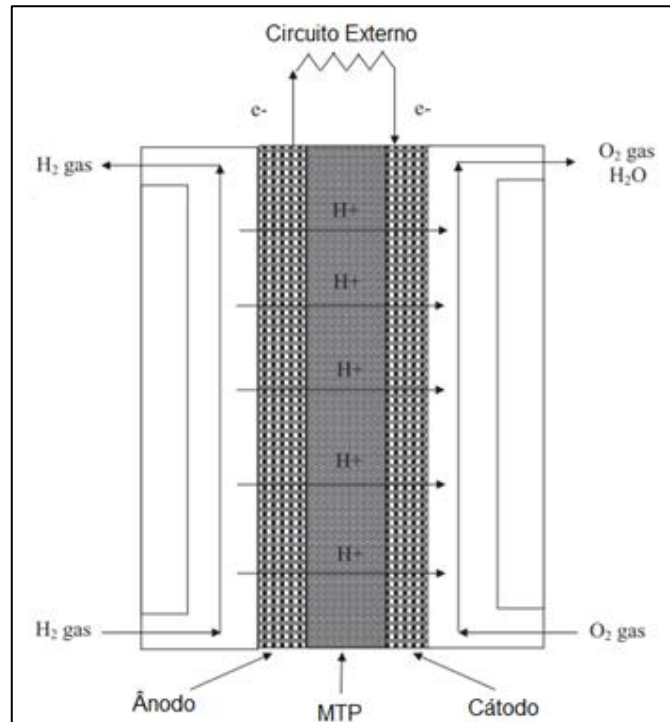
característica é uma entre as principais vantagens da utilização das CC, uma vez que, quando comparadas a outros dispositivos de conversão de energia, os quais utilizam mais etapas para conversão, como tecnologias que utilizam combustão, sendo muito prejudiciais ao meio ambiente, as células acabam fornecendo um sistema mais eficiente e limpo para conversão de energia. Além disso, a capacidade desses dispositivos de utilizar combustíveis verdes, como é o caso do hidrogênio, considerado o combustível do futuro, e de compostos orgânicos, aliados a pouca emissão de poluentes e resíduos promovem um desenvolvimento sustentável (SHARAF; ORHAN, 2014).

Outra característica importante de uma CC é sua natureza estática e silenciosa, sem ruído e vibração, em conjunto a uma configuração que possibilita uma construção simples, podendo ser aplicada em diversas aplicações para geração de energia portátil, estacionária e de transporte. Ou seja, além de fornecer uma conversão de energia química para elétrica mais limpa e mais eficiente, é também mais flexível em relação ao uso (SHARAF; ORHAN, 2014). Dessa forma, diversos tipos de CC foram desenvolvidos com o passar dos anos. Os diferentes tipos de CC apresentam o mesmo princípio de funcionamento e os mesmos principais componentes em sua estrutura, que são o ânodo, o cátodo, e o circuito externo. O que as diferencia são principalmente o eletrólito e o combustível utilizados, que dão origem aos nomes dados a elas (DAUD *et al.*, 2017).

3.1.1. Células de Combustível Convencionais

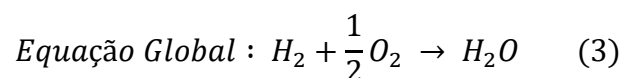
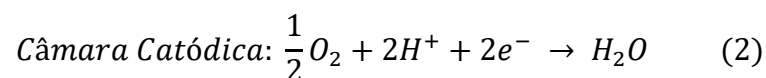
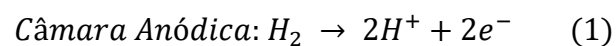
O modelo mais convencional para Célula de Combustível é a Célula de Combustível de Membrana de troca de prótons (CCMTP) que utiliza hidrogênio como combustível. As CCMTPs têm um comportamento muito semelhante às CCMs, que são objeto de estudo. São compostas por um ânodo, ao qual é fornecido o combustível, e responsável pela liberação de prótons e elétrons através de reações de oxidação, um cátodo, ao qual é fornecido oxidante (oxigênio), um eletrólito, que nesse caso é uma Membrana de troca de prótons (MTP), responsável tanto por permitir o fluxo de prótons entre o ânodo e o cátodo, quanto por interceptar a passagem dos elétrons, que são desviados para um circuito externo (O'HAYRE *et al.*, 2016). A Figura 2 representa um esquema simplificado de uma Célula Combustível de MTP.

Figura 2 - Estrutura básica de CCMTP.



Fonte: Adaptado de DAUD *et al.*, 2017.

A partir da Figura 2, pode-se observar que as moléculas de hidrogênio (H_2) são inseridas na câmara anódica onde oxidam liberando íons H^+ e elétrons (Equação 1). A principal função do ânodo é garantir que haja condições para que as moléculas de gás hidrogênio se oxidem e os elétrons atinjam o circuito para que sejam transportados até o cátodo. Para isso, é necessário que o ânodo seja feito de um material que apresente alta porosidade e seja o mais fino possível, de modo a evitar perdas e melhorar a condutividade elétrica. Os elétrons transportados através do circuito externo são responsáveis pela redução do oxigênio no cátodo, que se combina com os íons H^+ , que migram do ânodo para o cátodo através da MTP, formando água como produto (Equação 2). Assim como o ânodo, o cátodo também deve ter boa condutividade elétrica para receber os elétrons e ser poroso e fino o suficiente para evitar perdas (SHARAF; ORHAN, 2014).



Apesar de as CCMTs serem uma tecnologia de Célula Combustível bastante promissora devido à sua baixa temperatura de operação, rápida capacidade de partida, massa leve e alta densidade de potência, as Células de Combustível Microbianas (CCMs) vem recebendo grande interesse e destaque na área de pesquisa devido a sua capacidade de tratar água residuárias enquanto produz energia elétrica (DAUD *et al.*, 2017).

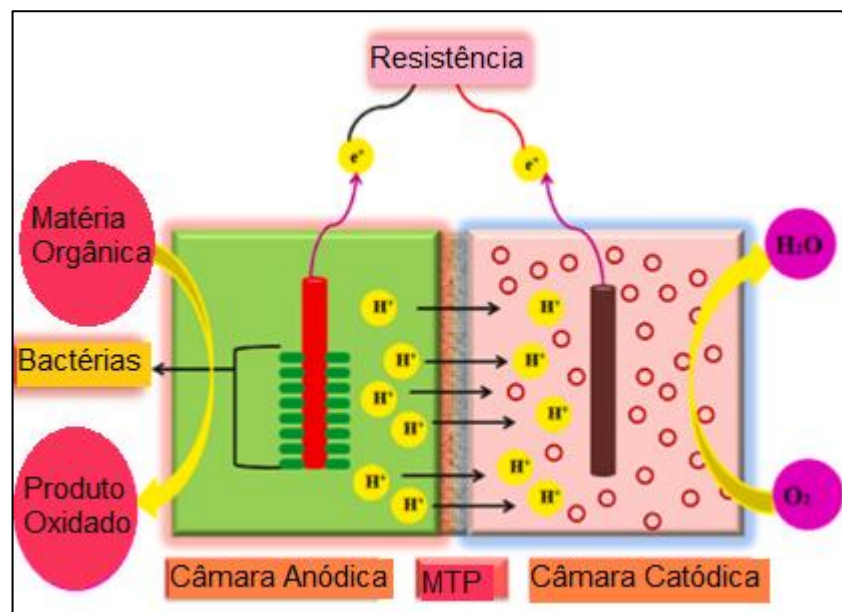
3.1.2. Células de Combustível Microbianas

As CCMs são consideradas dispositivos bioeletroquímicos capazes de converter energia bioquímica em energia elétrica. Seu modelo se assemelha à célula convencional, sendo que a principal diferença é que as reações químicas são catalisadas por microrganismos, principalmente bactérias e leveduras. Além disso, uma das maiores vantagens da utilização da célula microbiana é que o combustível utilizado não é o hidrogênio, mas sim um composto orgânico (ZHAO *et al.*, 2017). Ou seja, águas residuais podem ser utilizadas como combustível, promovendo seu tratamento. Entretanto, as CCMs ainda são utilizadas apenas em escala laboratorial, isso acontece porque, conforme o tamanho da CCM aumenta, a resistência interna do sistema também aumenta, diminuindo a densidade de potência e conseqüentemente a possibilidade de geração de eletricidade (ABBASSI *et al.*, 2020).

A operação das CCMs é catalisada pelas chamadas bactérias exoeletrogênicas (doadoras de elétrons) através da oxidação de matéria orgânica, liberando elétrons e prótons na câmara anódica anaeróbica. Por sua vez, a câmara catódica assume o papel de aceitador de elétrons, que são transportados através de um circuito externo, gerando energia elétrica (SRIVASTAVA; BODDULA; POTHU, 2022). As câmaras anódica e catódica são separadas fisicamente por uma membrana, que além de impedir que o substrato passe de um lado para o outro, é responsável pela passagem de prótons da câmara anódica para catódica. Os prótons e elétrons reagem com o oxigênio presente na câmara anódica através de uma reação de redução, obtendo água como produto (RAHIMNEJAD *et al.*, 2015).

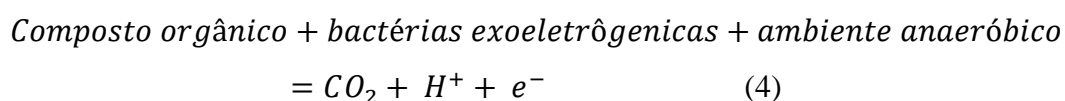
As configurações mais comumente utilizadas em CCMs são a de câmara única e a de câmara dupla. Na configuração de câmara dupla, tanto o ânodo quanto o cátodo ficam imersos em substratos, e separados fisicamente por uma membrana de troca iônica. Já na configuração de câmara única, apenas o ânodo fica imerso no líquido enquanto o cátodo fica exposto ao ambiente aeróbico (XIA *et al.*, 2018). O funcionamento de uma CCM de câmara dupla está representado na Figura 3 (RAMYA; SENTHIL KUMAR, 2022).

Figura 3 - Esquema geral de uma Célula de Combustível Microbiana.



Fonte: Adaptado de RAMYA; SENTHIL KUMAR, 2022.

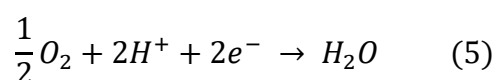
A câmara anódica é responsável por fornecer todas as condições essenciais para degradação da matéria orgânica utilizada como combustível. O compartimento é então preenchido com um substrato, um mediador (opcional), microrganismos e com o eletrodo, sendo que os materiais mais utilizados são feitos de carbono, como grafite, tecido de carbono, feltro de carbono e carbono vítreo reticulado, já que são materiais que apresentam estabilidade em culturas microbianas, alta condutividade elétrica e vasta área de superfície. Uma equação geral para reação na câmara anódica pode ser representada pela Equação 4 (RAHIMNEJAD *et al.*, 2015).



Os diferentes substratos de compostos orgânicos utilizados como combustível influenciam também de variadas formas no desempenho da célula, podendo afetar a população microbiana, o desenvolvimento do biofilme e de maneira geral o funcionamento e desempenho da CCM. Águas residuais e sintéticas são comumente utilizadas, sendo os substratos mais comuns os domésticos, industriais e de esgoto (RAMYA; SENTHIL KUMAR, 2022).

A câmara catódica deve ser um ambiente aeróbio, uma vez que o oxigênio tendo um alto potencial de oxidação, se comporta como aceitador de prótons e elétrons formando apenas

água como produto. Para essa reação acontecer é necessário um catalisador apropriado, capaz de diminuir a energia de ativação e aumentar a taxa de reação catódica. Um catalisador abiótico frequentemente utilizado é a platina, mas que por apresentar potencial de toxicidade em relação a algumas substâncias na solução do substrato, acaba não sendo um catalisador apropriado para CCMs. Dessa maneira, o Ferrocianeto de Potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$) foi proposto. Entretanto, pelo fato de o oxigênio não oxidar adequadamente o $K_3[Fe(CN)_6]$, sua regeneração pode ser um problema, e dessa maneira, deve ser abastecido periodicamente. Outro problema, é que o $K_3[Fe(CN)_6]$ pode ser transportado pela membrana, interferindo nas condições anaeróbicas da câmara anódica. A reação geral encontrada para câmara catódica de uma CCM está representada na Equação 5 (RAHIMNEJAD *et al.*, 2015).



O funcionamento eficiente de todos os componentes de uma CCM é de grande importância, uma vez que a célula opera como uma unidade única, e todos os componentes têm papel fundamental no seu funcionamento. Se acontecer uma mudança em um dos componentes, o funcionamento de todos os outros componentes podem ser afetados. Segundo Ogungbemi *et al.*, 2019, em algumas células a MTP é o componente mais importante do sistema. Ela fica ao centro CCM, e é responsável pela transferência de prótons para a câmara catódica, obtendo-se uma corrente elétrica sustentável e neutralidade de carga no sistema (OGUNGBEMI *et al.*, 2019).

3.2 MEMBRANAS DE TROCA DE PRÓTONS

A membrana de troca de prótons (MTP) é um componente muito importante no sistema de uma célula de combustível. Ela é responsável por separar fisicamente as câmaras anódica e catódica, evitar a transferência de oxigênio, permitir a migração dos prótons e barrar a migração dos elétrons gerados na câmara anódica para a câmara catódica (BOSE *et al.*, 2011). Em contrapartida, estudos apontam que o valor da MTP pode chegar a corresponder até 40% do valor total final da CCM. Além disso, seu uso demanda constante manutenção da célula, uma vez que está sujeita a incrustações e deterioração, prejudicando o desempenho do sistema (ROZENDAL *et al.*, 2008).

As MTP podem ser produzidas a partir de uma variedade de materiais. As mais comuns são constituídas de materiais poliméricos, mas também podem ser de materiais cerâmicos, fibras de vidro, além de materiais compósitos orgânicos e/ou inorgânicos, entre outros. O tipo de material escolhido depende das propriedades físico-químicas pretendidas no seu uso. Contudo, para obter um bom desempenho na célula, as membranas devem corresponder a algumas características como alta condutividade iônica, estabilidade química, boas propriedades mecânicas e térmicas, fácil obtenção e baixo custo (OGUNGBEMI *et al.*, 2019).

O princípio básico de seu funcionamento para transporte de prótons baseia-se nos grupos funcionais carregados presentes em sua estrutura. Ou seja, as membranas permitem de maneira seletiva a transferência de íons de carga oposta, enquanto bloqueiam os íons de mesma carga. Nesse caso, a carga da membrana deve ser um grupo funcional negativo, possibilitando a passagem de prótons, que são moléculas carregadas positivamente. Os grupos negativos mais comuns encontrados em MTP são SO^{3-} , $-\text{COO}-$, PO_2^{3+} ou PO_3H , sendo os responsáveis por permitir o transporte de prótons através da membrana. Entretanto, outras moléculas carregadas positivamente (cátions) também podem ser transportadas através da membrana (SHABANI *et al.*, 2020).

Existem dois mecanismos principais para transporte de prótons através de uma membrana. O primeiro é conhecido como salto de prótons, ou mecanismo de Grothuss, que ocorre através de grupos sulfonatos protonados (SO_3H^+), em que os prótons são transferidos por meio de ligações de hidrogênio. O outro mecanismo proposto é a difusão veicular via moléculas de água protonadas na forma de H_3O^+ ou H_9O^{4+} , esse mecanismo pode contribuir para até cerca de 22% da passagem total de prótons (SIRAJUDEEN *et al.*, 2021).

Apesar de ser esperado que em uma MTP a principal propriedade seja a condutividade protônica, suas propriedades fundamentais são, na verdade, a hidratação e a espessura das membranas. A umidificação contribui diretamente para o aumento da condutividade protônica. E quanto menor a espessura da membrana, maior acaba sendo a restrição para passagem de água através da membrana. Ou seja, a redução da espessura contribui para a hidratação. Além do que, como a resistência da membrana está relacionada com sua área de superfície, conforme a espessura é reduzida a resistência também é reduzida, melhorando o desempenho da célula de combustível (OGUNGBEMI *et al.*, 2019).

Para obter um bom desempenho, as membranas precisam atender a uma série de critérios, conforme foram apresentados anteriormente. Dessa forma, pode ser difícil encontrar um material que cumpra todos os requisitos para aplicação em células de combustível. Atualmente, em células de combustível microbianas, a membrana Nafion (DuPont) é a mais utilizada, pois suas características correspondem às propriedades esperadas em uma MTP, como alta condutividade iônica, sendo utilizada como referência em muitos estudos da área. Entretanto, apresentam desvantagens, como alto custo, passagem de substrato e transporte de outros cátions, o que acaba limitando sua utilização (FLIMBAN *et al.*, 2020).

Buscando resolver esse problema e desenvolver membranas que correspondam às características esperadas, estudos explorando o uso de diversos outros materiais como membranas vêm sendo desenvolvidos. Um dos materiais que mais tem se destacado, é a Celulose Bacteriana (CB), um biopolímero cristalino, que além de apresentar excelentes propriedades físico-químicas, possibilita a inserção de outros materiais em sua estrutura e pode ser utilizado também como reforço para materiais, melhorando ainda mais suas propriedades (SHI *et al.*, 2021).

3.3 CELULOLOSE BACTERIANA

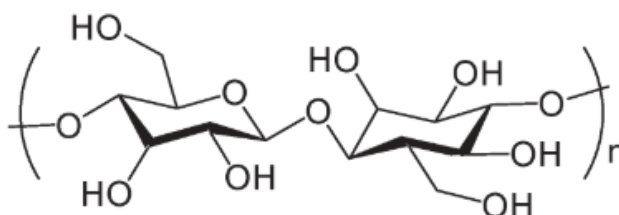
Com o passar dos anos houve grandes avanços na área da ciência dos materiais, a partir de novas formas de fabricação, processamento e funcionalização de diferentes biomateriais, como os polímeros. A celulose bacteriana (CB) é um biopolímero altamente versátil, sintetizado por bactérias, que apresenta a mesma estrutura da celulose vegetal (GREGORY *et al.*, 2021a). A principal diferença é que a CB possui uma estrutura tridimensional cristalina e intrinsecamente pura, enquanto a celulose vegetal demanda tratamento para separação de outros polímeros estruturais como hemicelulose e lignina (MARINS *et al.*, 2013).

A CB apresenta ótimas propriedades físico-químicas como uma nanoestrutura única, biocompatibilidade, alta capacidade de retenção de água, alto grau de polimerização e alta resistência mecânica. Sua estrutura é formada por um alto número de grupos hidroxila reativos, que a conferem uma natureza hidrofílica, o que é de grande importância para o uso em células de combustível, uma vez que permitem a funcionalização com outros materiais, a partir de modificações químicas em sua estrutura, possibilitando uma infinidade de aplicações (GREGORY *et al.*, 2021b; TANG *et al.*, 2015).

O processo de produção da CB é considerado relativamente simples e de baixo custo, o que a confere um potencial para aplicações em larga escala. Esse processo pode ocorrer em condições estáticas ou agitadas, o que resulta em diferentes formas de CB. Sob condições estáticas, as microfibrilas de celulose secretadas pelas bactérias se agrupam na superfície do meio, ou seja, na interface ar-líquido, onde ocorre o crescimento e a síntese do polímero formando uma película. No entanto, o método de cultivo estático requer longos períodos de cultivo, o que pode dificultar a produção em massa. Sob condições de agitação podem ser obtidas três formas de CB: suspensões fibrosas, esferas e pellets. Quando comparada com a celulose produzida por cultura estática, a CB produzida por métodos de cultivo agitado mostrou ter uma resistência mecânica mais baixa (GREGORY *et al.*, 2021b).

Várias bactérias produtoras de celulose foram relatadas, sendo que as principais incluem os gêneros *Acetobacter*, *Gluconobacter*, *Komagataeibacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* e *Sarcina*. A bactéria mais comumente conhecida para a produção da CB é a *Komagataeibacter*, uma bactéria gram-negativa, obrigatoriamente aeróbica capaz de metabolizar eficientemente fontes de carbono e nitrogênio para produzir CB. O meio de cultura tradicional utilizado para a produção de CB é o meio Hestrin e Schramm (HS), contendo glicose, peptona e extrato de levedura como fontes de carbono e nitrogênio (GREGORY *et al.*, 2021b). Durante a síntese da celulose as bactérias polimerizam resíduos de glicose em cadeias lineares β -1,4-glucana ($C_6H_{10}O_5$)ⁿ e produzem uma secreção extracelular das cadeias formadas. Após isso, elas montam e cristalizam as correntes em fitas compostas (TORRES *et al.*, 2019). Ou seja, a rede fibrosa da CB é feita de nanofibras tridimensionais que bem-dispostas resultam na formação de uma folha de hidrogel com alta área superficial e porosidade (Figura 4). Essas características juntamente aos grupos hidroxilas presentes em sua estrutura fazem com que a CB, além de ser utilizada pura, possa ser utilizada como matriz de reforço para outros materiais (ESA; TASIRIN; RAHMAN, 2014).

Figura 4 - Estrutura molecular da CB.



Fonte: SHI *et al.*, 2012.

3.3.1 Compósitos de Celulose Bacteriana

Embora apresente excelentes propriedades, a CB também apresenta limitações, como a falta de propriedades antibacterianas, transparência óptica e capacidade de suportar tensões, o que restringe sua aplicação como biomaterial de alto desempenho. Além disso, outras propriedades desejadas, que correspondam à finalidade do uso da CB, podem ser desenvolvidas combinando suas propriedades com as propriedades de outros diversos materiais. Dessa maneira, materiais compósitos baseados em CB são desenvolvidos com o uso de elementos nanométricos de características particulares. Para obtenção dos compósitos, vários materiais podem ser combinados com a CB, alguns deles são: materiais poliméricos, grafeno, nanofibras de carbono, materiais cerâmicos e materiais orgânicos e inorgânicos (TORRES; ARROYO; TRONCOSO, 2019).

Materiais compósitos desenvolvidos consistem na combinação de dois ou mais materiais visando obter um produto com propriedades melhoradas. Essa interação pode ser realizada a partir de diversos métodos desenvolvidos para produzir os compósitos à base da CB, a fim de se obter uma dispersão correta das cargas em sua matriz. O método utilizado deve ser escolhido analisando a natureza da fase de combinação e da aplicação prevista para o material. Em geral, a CB é utilizada como a matriz a ser carregada, enquanto os outros materiais servem como reforço. Entre os diversos métodos para produção de materiais compósitos de CB pode-se destacar os processos de polimerização *in situ*, imersão da CB, incorporação de fases e reticulação (TORRES et al., 2019).

3.3.2 Reticulação

A reticulação é um procedimento que liga uma cadeia de polímero a uma cadeia de um polímero diferente, através de ligações covalentes ou iônicas (TORRES et al., 2019). Esse procedimento ocorre por meio da reação entre sítios reativos específicos presentes nas unidades estruturais de polímeros e alguns agentes reticulantes. No caso da celulose, os sítios mais reativos são os grupos hidroxila presentes em sua estrutura (BEGER, et al. 2004).

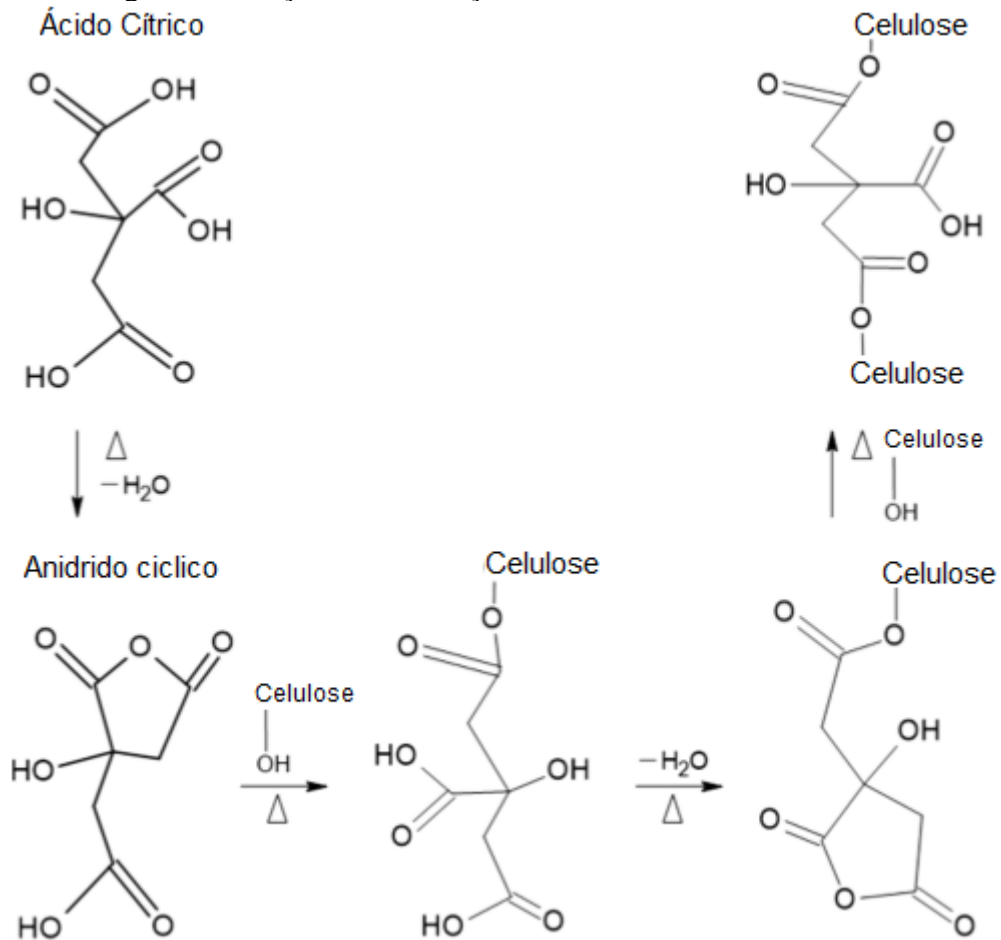
As propriedades do material obtido dependem fortemente das condições da reação de reticulação, como a natureza e quantidade do agente de reticulação e o tempo e temperatura da reação (SUGANTHI; MOHANAPRIYA; RAJ, 2016). Estudos relatam que a condutividade de

prótons de uma MTP é uma função da temperatura de reticulação e da quantidade de agente de reticulação (Rhim et al., 2004). Já para BEGER et al., 2004, com a elevação do grau de reticulação, reduz-se a porosidade do material obtido, a permeabilidade à água e a difusão de possíveis substâncias aprisionadas nas redes poliméricas formadas (BEGER, et al. 2004).

Diversos materiais podem ser utilizados como agentes reticulantes, entre os mais comuns são glutaraldeído, ácido sulfossuccínico e etileno glicol. Entretanto, a utilização desses compostos pode trazer compostos tóxicos como produto da reação, além de serem prejudiciais ao meio ambiente. Nesse contexto, o ácido cítrico (AC) se destaca como um agente reticulante, uma vez que é um ácido policarboxílico natural, multifuncional, barato e não tóxico e já vem sendo utilizado em diversas aplicações para melhorar as propriedades de desempenho da celulose (SHABANPANA; OMRANI, 2019; SUGANTHI; MOHANAPRIYA; RAJ, 2016). Além disso, o uso do AC tem o benefício adicional de ser um ácido orgânico alifático com três átomos de hidrogênio ionizáveis. Polímeros funcionalizados com ácido alifático são inerentemente resistentes à luz UV (SALIHU *et al.*, 2021).

A reticulação da celulose com AC, é alcançada através da ligação do grupo funcional carboxílico do AC ao grupo hidroxila da celulose via reações de esterificação baseadas na formação do intermediário anidrido. A reação de reticulação começa com a transformação do AC em um anidrido cíclico. Isso ocorre quando três grupos carboxílicos são combinados e uma molécula de água é liberada. O anidrido cíclico, no caso da celulose, reage então com um dos grupos hidroxila para produzir um éster. A mesma porção forma então outro anidrido cíclico para reagir com o segundo grupo hidroxila, completando assim a reação de reticulação. Um diagrama de esboço de uma reação de reticulação de AC usando celulose como exemplo é apresentado na Figura 5 (HASSAN; TUCKER; LE GUEN, 2020; SALIHU *et al.*, 2021).

Figura 5 - Reação de reticulação da Celulose com Ácido Cítrico.



Fonte: Adaptado de SALIHU *et al.*, 2021.

Uma vez que a reticulação introduz grupos ácidos carboxílicos reativos na matriz da CB, espera-se que os sítios ativos na superfície da membrana aumentem, através dos quais os íons podem ser transportados por meio de ligações de hidrogênio. A capacidade do grupo hidrofílico de interagir com as moléculas de água e do grupo hidrofóbico de se conectar à superfície do material reduzirá a tensão superficial decorrente do contato de um material sólido com uma solução (SUGANTHI *et al.*, 2016).

A reação de reticulação foi relatada por Azeredo *et al.*, 2015, como sendo um processo de alta temperatura (tipicamente acima de 100 °C) utilizando membranas secas. Embora a reação de reticulação também tenha sido relatada a uma temperatura relativamente baixa (70 °C) por Menzel *et al.*, 2013. Ou seja, a temperatura influencia diretamente na reticulação (AZEREDO *et al.*, 2015; MENZEL *et al.*, 2013). Outro fator importante é a quantidade e concentração de AC no processo. Hassan *et al.*, 2020, investigaram a ação de diferentes

quantidades de AC para reticulação com celulose e amido: 1, 3, 5, 6 e 7% de ácido cítrico (do peso combinado do amido e celulose) e hipofosfito de sódio (50% do peso de ácido cítrico). As membranas apresentaram melhoria nas propriedades mecânicas com o aumento da concentração em até 5%, apresentando redução com 6 e 7%. Evidenciando a importância da quantidade de AC para reticulação (HASSAN; TUCKER; LE GUEN, 2020).

3.4 CÚRCUMA

A cúrcuma (*Curcuma longa L.*), também conhecida como açafrão-da-terra, é uma espécie de raiz tradicionalmente originária da Ásia, cultivada pelo interesse comercial no rizoma, que além de apresentar propriedades medicinais, é amplamente utilizada como aditivo alimentar, tempero e corante em todo o mundo. As regiões tropicais e subtropicais são as principais regiões favoráveis para desenvolvimento da cúrcuma (NUKULWAR; TUNGIKAR, 2021).

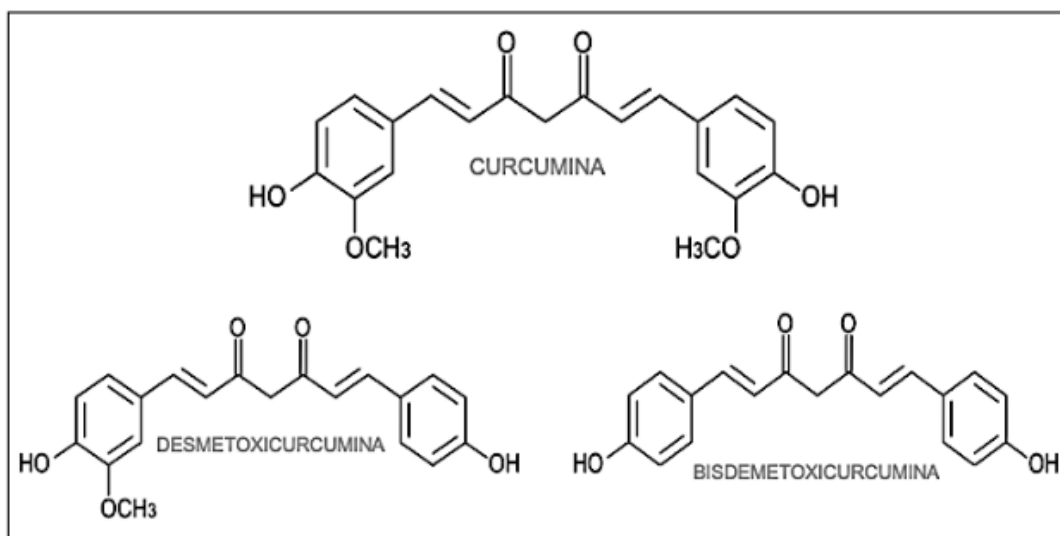
Hoje em dia, a Índia é considerada o principal país de cúrcuma do mundo. No Brasil, o estado de Goiás destaca-se na produção de cúrcuma, isso pois, tem a presença da Cooperativa dos Produtores de Açafrão de Mara Rosa, que reúne os municípios de Mara Rosa, Amaralina, Formoso e Estrela do Norte. Juntos, estes municípios produzem aproximadamente 800 a mil toneladas do produto por ano, o que confere mais de R\$ 1 milhão na economia do país. A cultura do açafrão tem uma função social muito importante. Isso porque, geralmente é feita por pequenos produtores com utilização, principalmente, de mão de obra familiar (CARVALHO DE ALMEIDA; TELES, 2020).

A composição química da cúrcuma varia com o segmento da planta e com o local onde é feito o cultivo. Entretanto, os principais componentes bioativos são os curcuminóides e os constituintes voláteis. A curcumina (CUR), a demetoxicurcumina (DMC) e a bisdemetoxicurcumina (BDMC) são os principais curcuminóides e exibem propriedades antitumorais, antioxidantes e anti-inflamatórias. Os constituintes voláteis possuem atividades antitumorais, antifúngicas e anti-inflamatórias (XU *et al.*, 2020). A coloração amarela das raízes é devida à presença de carotenóides (EMBRAPA, 2020).

No Brasil, as características ambientais do estado de Goiás favoreceram o cultivo do açafrão e propiciaram à planta o acúmulo de um elevado teor de curcumina, podendo ser

equiparado aos originários da Índia. O que diferencia os curcuminóides (CUR, DMC e BDMC) é a presença do radical metoxila (OCH_3) na estrutura química. O anel benzênico ligado a um ou mais grupamentos hidroxilas ($-\text{OH}$) caracteriza a capacidade antioxidante da curcumina (CARVALHO DE ALMEIDA; TELES, 2020).

Figura 6 - Estrutura molecular dos pigmentos curcuminóides presentes no rizoma da *Curcuma longa L.*



Fonte: Adaptado de XU *et al.*, 2020.

Segundo Carvalho et al., 2015, a curcumina chega a ser 6653 vezes mais solúvel em etanol do que em água, pois a hidrofobia, característica da molécula, induz a flutuação do pó na superfície aquosa, o que diminui a área de contato com o solvente. A dissolução da curcumina em diluições hidroetanólicas promove interações químicas favoráveis, em razão do caráter dipolar da molécula do etanol, que atua como dispersante e aumenta a solubilidade da curcumina, quando comparado com o uso de água pura (CARVALHO et al., 2015).

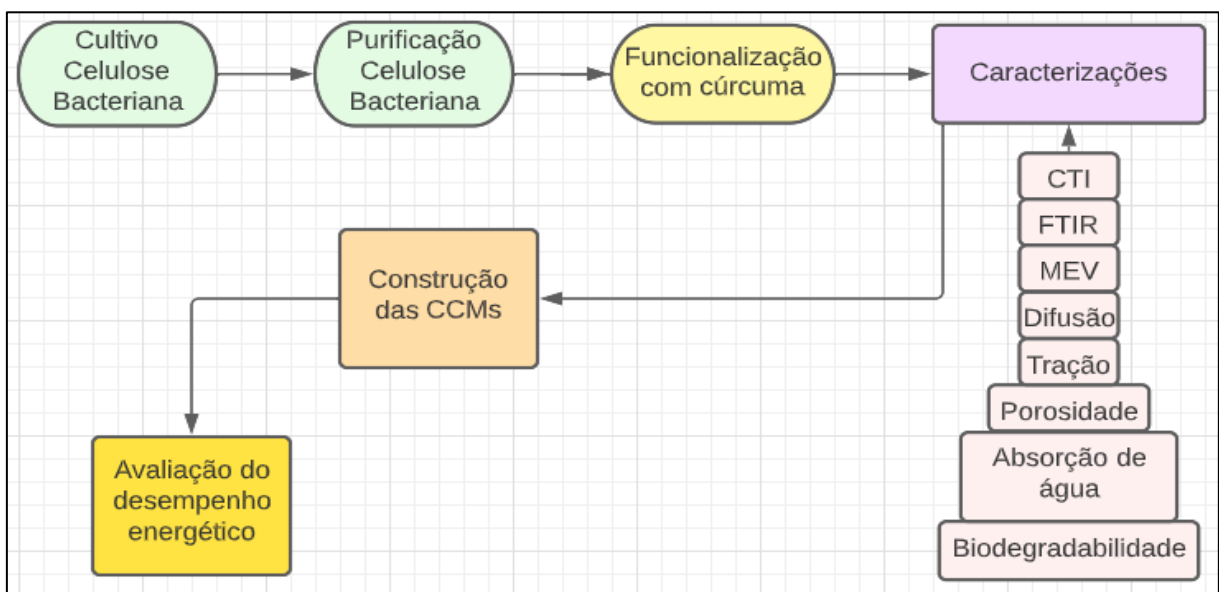
A cúrcuma, também é considerada uma boa candidata a ser um eletrocatalisador orgânico, eficiente e de baixo custo. A curcumina, obtida da cúrcuma, tem um potencial como agente de redução de água. Satrio et al., 2020, provaram isto, verificando o desempenho de produção de hidrogênio da eletrólise da água de resíduos porosos de tofu com cúrcuma. O desempenho da produção de hidrogênio foi melhorado pela desestabilização da ligação da molécula de água dos poros ativados. Os poros do tofu são ativados pela cúrcuma. As grandes quantidades de macroporos dão um aumento igualmente significativo na área de superfície de reação com os mesoporos (SATRIO *et al.*, 2020). Essa característica da cúrcuma, pode ser um

fator a influenciar no aumento do desempenho da CCM. Além de melhorar as propriedades da CB.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os materiais e métodos utilizados para produção da CB, bem como sua funcionalização com a cúrcuma, para utilização como MTP. Além disso, são relatados o passo a passo para sua caracterização. Assim como, a construção e análise do desempenho das CCMs produzidas com as membranas obtidas. A Figura 7 resume os principais métodos e caracterizações (CTI - Capacidade de Troca Iônica, FTIR - espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, MEV - microscopia eletrônica de varredura, difusão - coeficiente de difusão molecular e tração – resistência à tração) utilizados na realização do trabalho.

Figura 7 - Diagrama do processo de produção, funcionalização, caracterização e aplicação da Celulose Bacteriana.



Fonte: Da autora.

4.1 PRODUÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA

4.1.1 CULTIVO E PURIFICAÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA

Para a síntese da CB foi utilizado inóculo da bactéria *K. hansenii*, linhagem ATCC 23769, obtida a partir de estoque do laboratório. Inicialmente, foi preparado o meio Hestrin e Schramm (HS) (Hestrin e Schramm, 1954), muito utilizado para produção da CB. O meio foi

produzido utilizando peptona (5 g/L), extrato de levedura (5 g/L), ácido cítrico (1,15 g/L), $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{H}_2\text{O}$ (2,7 g/L) e glicerol (20 g/L). Após diluição, o pH do meio foi ajustado para 6,6 com solução de NaOH 10 M. Em seguida, 70 ml de meio foi inserido em um erlenmeyer com capacidade de 250 ml, e esterilizado em autoclave, por 20 minutos a 121 °C. Após esse processo, foi adicionado 5% (v/v) do inóculo ao meio preparado. Os frascos contendo a mistura foram mantidos a 30°C, em condições estáticas, durante 20 dias (GREGORY *et al.*, 2021).

Após o cultivo, foi possível separar a membrana em forma de hidrogel da superfície líquida do meio de cultivo. Em seguida, para remover as impurezas bacterianas e os eventuais restos contaminantes, a membrana foi purificada. A purificação foi realizada usando solução de NaOH 0,1 M, a 121 °C, por 20 minutos em autoclave. Após o tratamento, as membranas foram lavadas com água até atingir pH neutro. Por fim, a membrana foi lavada com água destilada e armazenada em solução de etanol 20%, a 4°C, para posterior funcionalização e caracterização (GREGORY *et al.*, 2021).

4.1.2 FUNCIONALIZAÇÃO

As membranas de CB foram funcionalizadas com diferentes concentrações de cúrcuma, a fim de avaliar qual membrana apresentaria melhor desempenho de capacidade de troca iônica. Para isso, três soluções foram preparadas: a) 0,1 g/L de cúrcuma em álcool etílico absoluto (CB/CUR-0.1), b) 0,25 g/L de cúrcuma em álcool etílico absoluto (CB/CUR-0.25) e c) 1 g/L de cúrcuma em álcool etílico absoluto (CB/CUR-1). Com as soluções prontas, foi adicionado solução de ácido cítrico 0,1 M até atingir pH 4. Em seguida, as membranas foram imersas na solução e mantidas sob agitação de 100 rpm, por 24 h a 30 °C. Por fim, as membranas funcionalizadas foram retiradas do meio, passadas rapidamente no papel filtro e mantidas a 4 °C. A massa das membranas em forma de hidrogel foram medidas antes e após a funcionalização.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

Para verificar a capacidade das membranas produzidas, de CB funcionalizadas com cúrcuma, de serem utilizadas como MTP, algumas caracterizações foram realizadas, conforme descrito a seguir.

4.2.1 CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA – CTI

A Capacidade de Troca Iônica (CTI) de uma membrana em uma célula de combustível microbiana é um dos aspectos mais importantes a ser analisado. Essa análise se dá pelo procedimento conhecido como Titulação Potenciométrica. Na titulação potenciométrica, a medida do sinal de um eletrodo indicador é usada para acompanhar a variação da concentração de uma espécie iônica envolvida na reação e, assim, detectar o ponto de equivalência (SILVA, 2016).

Neste caso, foi utilizado como indicador um medidor de pH de bancada, como solução titulante NaOH 0,0005 M, e como solução a ser titulada NaCl 1 M, na qual as membranas ficaram submersas por 24h. O fator a ser determinado é o volume mínimo de titulante utilizado para obtenção do ponto de virada no valor do pH da solução de NaCl. A partir disso, pode se calcular o valor da CTI para as três concentrações de cúrcuma utilizadas, através da Equação 6 (SILVA, 2016):

$$CTI = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}}{m_{CB}} \quad (6)$$

Onde V_{NaOH} [mL] é o volume utilizado de NaOH para atingir o equilíbrio do pH, C_{NaOH} [M] é concentração da solução titulante (0,0005 M) e m_{CB} [g] é a massa da membrana de CB seca. O CTI foi realizado para avaliar para qual concentração a membrana apresentaria melhor transporte de prótons.

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA - FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é a análise que fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância. Segundo Yue et al., 2017, para caracterização dos grupos funcionais existentes nas membranas compósitas, espectros de infravermelho com transformada de Fourier são registradas entre número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de espectro de 4 x 1 cm. (YUE *et al.*, 2017). O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro Infravermelho Modelo IR-SPIRIT T-Shymadzu, disponível no Laboratório de Materiais Avançados, na UFSC - Araranguá, com faixa de operação entre 400 cm^{-1} até 4000 cm^{-1} .

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL - MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utiliza canhões de emissão e apresenta alta resolução, permitindo a caracterização morfológica da substância. No MEV um feixe de elétrons é utilizado para varredura da amostra, que emite elétrons secundários. Essa análise permite a avaliação da microestrutura das membranas, bem como a morfologia das membranas após funcionalização (LIU; SUI; BHATTACHARYYA, 2014). Para o MEV, as amostras passaram por liofilização para serem desidratadas e posteriormente foram metalizadas com uma fina camada de ouro. Para análise foi utilizado o equipamento da marca Zeiss, modelo EVO MA10, que utiliza filamento de tungstênio e voltagem de aceleração 0.5 a 30kV (15kv), disponível na SATC, em Criciúma - SC.

4.2.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL – Porosidade

A porosidade é uma propriedade muito importante a ser determinada em uma MTP. Os poros devem ter tamanhos adequados para que, em uma CCM, possibilite apenas a passagem de H⁺, barrando o transporte de outras moléculas. Ou seja, materiais muito porosos, ou que apresentem poros com tamanhos grandes, quando utilizados como MTP, podem diminuir a eficiência de uma CCM.

Para medir a porosidade das membranas foi realizado o método de infiltração de etanol a partir do Princípio de Arquimedes (ASTM, 2015). Inicialmente, as membranas foram secas por 24 h a 50 °C, em seguida foram pesadas e imediatamente embebidas em etanol sob vácuo, por 20 minutos, para eliminar as bolhas de ar. As membranas foram retiradas do frasco com etanol, 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 8 (XU et al., 2012):

$$P (\%) = \left(\frac{m_f - m_i}{\rho V_{MTP}} \right) \times 100 \quad (8)$$

Em que P representa o percentual de porosidade, m_i a massa inicial da membrana [g], m_f a massa da membrana após o processo com o etanol [g], ρ a densidade do etanol à temperatura ambiente (0,789 g/cm³) e V_{MTP} é o volume da membrana determinado pela sua geometria [m³].

4.2.5 COMPORTAMENTO MECÂNICO – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

O comportamento mecânico das membranas é uma propriedade muito importante a ser avaliada, uma vez que, membranas que apresentam uma baixa resistência podem se romper facilmente, no manuseio das CCMs, por exemplo. Essa propriedade pode ser avaliada a partir do teste de resistência à tração. Para isso, foi utilizado o texturômetro TA.HD.plus Texture Analyser, da Stable Micro Systems disponível na central de análises da UFSC. A velocidade de tracionamento foi de 1 mm/min para amostras de 5x1 cm. As amostras de CB pura apresentavam espessura de 3,8 mm, e as de CB com cúrcuma 3,5 mm. A análise foi realizada por quintuplicata.

4.2.6 CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

A capacidade de absorção de água (W) em uma MTP é um dos parâmetros mais importantes a ser analisado. Isso porque, a quantidade de água presente na matriz da membrana influencia diretamente na condutividade de prótons. A condutividade aumenta à medida que mais ligações de hidrogênio se formam com as moléculas de água, devido aos grupos funcionais hidrofóbicos presentes nas membranas. Entretanto, um teor excessivo de água pode reduzir a resistência mecânica das membranas. Para manter a condutividade iônica e a resistência mecânica, uma quantidade limite de água deve estar presente na matriz da membrana (SHABANI *et al.*, 2020). A capacidade de absorção de água das membranas preparadas foi analisada a partir da Equação 9:

$$W [\%] = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (9)$$

Onde m_u é a massa reidratada da membrana [g], e m_s é a massa seca da membrana [g]. Essas massas foram obtidas primeiramente, secando amostras de 2 cm x 2 cm de CB pura e funcionalizada a 50 °C por 24h. Em seguida, as amostras foram imersas em água ultrapura por 24h a temperatura ambiente. O excesso de água foi retirado com papel filtro e rapidamente as membranas foram pesadas novamente.

4.2.7 COEFICIENTE DE DIFUSÃO DAS ESPÉCIES CATIÔNICAS

Durante seu funcionamento em uma CCM, as membranas também podem transportar outros cátions, além de prótons H^+ , como Na^+ , K^+ , NH^+ e Ca^{2+} . Para avaliar essa característica, foram utilizadas células abióticas com membrana de CB pura e funcionalizada com cúrcuma. Inicialmente, antes de serem montadas nas células, as membranas foram imersas em NaCl 1 M para equilíbrio. Em seguida, as células foram montadas com as membranas preparadas. Uma câmara foi preenchida com solução de NaCl 1 M, enquanto a outra câmara continha água ultrapura. As câmaras foram misturadas constantemente. A concentração do cátion na câmara que continha apenas água foi monitorada ao longo do tempo utilizando uma sonda de condutividade do Medidor Multiparâmetro AK88 da AKSO. A condutividade pode ser convertida em concentração a partir de uma curva padrão de concentração vs condutividade. O experimento foi realizado em triplicata. O coeficiente de difusão D_c pode ser calculado usando a Equação 10 (JUNG *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2012).

$$D_c = \frac{V_0 L_0}{2A_0 t} \ln \frac{x_{1,0}}{x_{2,t} - x_{1,0}} \quad (10)$$

Onde V_0 é o volume de líquido em cada câmara, L_0 é a espessura da membrana, A_0 é a área da seção transversal da membrana, $x_{1,0}$ é a concentração inicial de Na^+ na câmara com NaCl, $x_{2,t}$ são as concentrações de Na^+ na câmara contendo água no tempo t . Os coeficientes de difusão para os outros cátions foram determinados da mesma forma (XU *et al.*, 2012).

4.2.8 DEGRADABILIDADE

A durabilidade da membrana é um dos maiores desafios encontrados em MTP. Embora a deterioração seja inevitável, devido à natureza eletroquímica das reações da CCM, ela pode ser minimizada (OUS; ARCOUMANIS, 2013). Outro fator que pode auxiliar na preservação das membranas, é a inserção de outras substâncias, neste caso, da cúrcuma. Para comparar a taxa de degradação das membranas produzidas, foram preparadas quatro amostras de cada membrana de CB pura e funcionalizada, e duas amostras de Nafion 117, com área superficial de 2 cm x 2 cm. Inicialmente as amostras foram secas à vácuo por 5 minutos, e em seguida foram pesadas. Após isso, as membranas foram imersas em três diferentes compostos e em água ultrapura para análise. A redução da massa das amostras em imersão foi analisada a cada 15

dias por 2 meses, ou seja, a cada 15 dias as membranas eram retiradas da solução e pesadas após secagem com vácuo.

Três diferentes meios foram utilizados para observar o comportamento das membranas em soluções com diferentes pH e compostos. O meio 1 foi preparado com uma solução de lodo de esgoto, meio LB, glicose e inoculado com E. Coli. Essa é uma solução já utilizada em outros trabalhos para câmara anódica em CCMs, sendo um meio muito rico em matéria orgânica (VÉLEZ-PÉREZ *et al.*, 2020). Já o meio 2 foi preparado com tampão fosfato-salino, FeSO₄ e BRS (MADEIRA *et al.*, 2015). O experimento foi realizado em triplicata e as soluções foram mantidas em condições estáticas sob temperatura ambiente. A Figura 8 mostra o experimento após ser montado, sendo que temos da esquerda para direita, tampão fosfato, água e lodo de esgoto. Os efeitos da degradação das membranas produzidas, com base no seu percentual de redução de massa, foram avaliados utilizando a Equação 11:

$$\text{Redução massa [\%]} = \frac{m_f - m_i}{m_f} \quad (11)$$

Onde m_f é a massa final e m_i é a massa inicial.

Figura 8 - Teste de degradabilidade. Da esquerda para direita têm-se solução tampão fosfato, água ultrapura e lodo de esgoto.



Fonte: Da autora.

4.3 CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DA CCM

4.3.1 CONSTRUÇÃO E DESIGN DA CCM

As células de combustível microbianas foram desenvolvidas para avaliar o potencial da membrana CB funcionalizada com cúrcuma em comparação com membrana de CB pura como MTP. Para isso, foi utilizada uma CCM de câmara dupla do tipo “H”, contendo dois compartimentos de vidro de 100 mL, que são interligados pela membrana. Foram analisadas uma CCM com CB pura e uma com a membrana CB/CUR-1. Os eletrodos utilizados foram de tecido de carbono com área de 4 cm², sendo que na câmara catódica foi utilizado tecido de carbono revestido com platina. Os eletrodos foram conectados por um fio de aço inox, com um resistor de 1 kΩ.

Na câmara anódica, o microrganismo exoeletrogênico escolhido para ser utilizado foi a *Escherichia coli*, anteriormente cultivada em meio Luria-Bertani (LB). O compartimento foi então preenchido com 94 mL de meio LB (REICHE; KIRKWOOD, 2012). A câmara catódica foi preenchida com 100 mL de uma solução de ferricianeto de potássio (III) (K₃Fe(CN)₆) 0,05 M em tampão fostato (NaH₂PO₄ 8,5 g/L, NaHCO₃ 10 g/L), com pH ajustado para 7 (SIRAJUDEEN *et al.*, 2021). Com as células montadas, para esterilização, as CCMs foram colocadas em autoclave a 121 °C por 20 minutos. Após esse processo, 4 mL de glicose (10 g/L), previamente preparada e esterilizada, e 2 mL do inóculo foram adicionados a câmara anódica. Na Tabela 1 está um resumo da configuração de cada câmara. As células foram mantidas a 30 °C sob condições estáticas. A Figura 9 apresenta as CCMs após serem montadas e finalizadas.

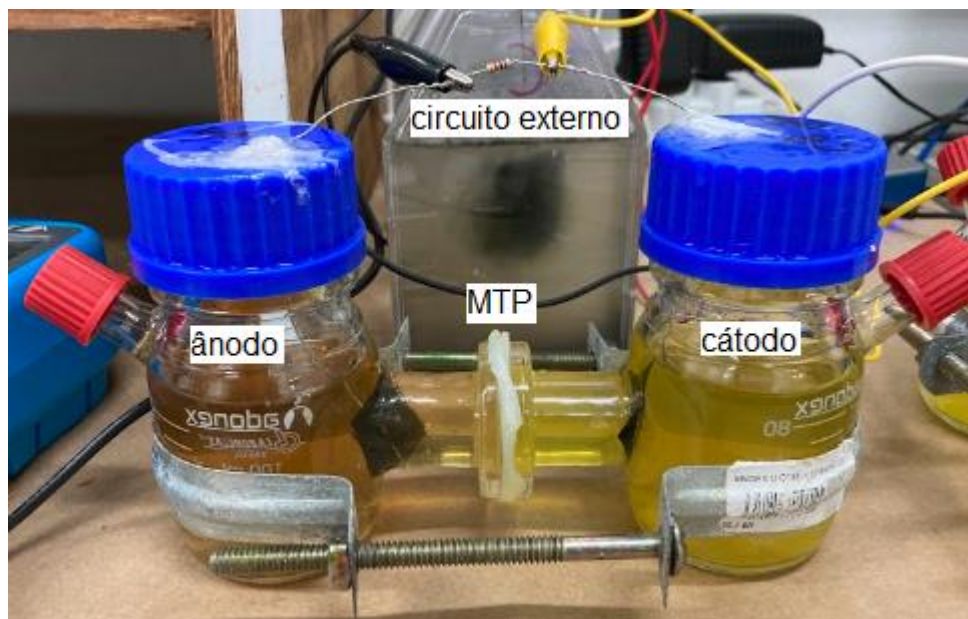
Tabela 1 - Configuração das câmaras anódica e catódica para as CCMs montadas.

	Câmara Anódica	Câmara Catódica	CCM
Volume (mL)	100	100	200
Eletrodo	Tecido Carbono	Tecido Carbono revestido com platina	-
Área eletrodo (cm²)	4	4	-
Solução	94 mL meio LB e 4 mL glicose (10 g/L)	100 ml - solução com NaH ₂ PO ₄ (8,5 g/L), NaHCO ₃ (10 g/L) e ferrocianeto de potássio 0,05 M	-

Microrganismo	<i>E. coli</i> (2 mL)	-	-
Resistência (Ω)	-	-	1000
Circuito externo	-	-	Fio de aço inox
Membrana	-	-	1 – CB pura 2 – CB/CUR-1

Fonte: Da autora.

Figura 9 - CCM montada.



Fonte: Da autora.

4.3.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ENERGÉTICO

O desempenho energético das CCMs foi avaliado acompanhando a diferença de potencial entre as câmaras por cinco dias, utilizando um multímetro ligado em paralelo com os eletrodos. A densidade de potência (D_p) das células foi determinada com a Equação 12.

$$D_p \left(\frac{mW}{m^2} \right) = \frac{V^2}{R \cdot A} \times 1000 \quad (12)$$

Onde, V é a diferença de potencial [V], R é o valor da resistência utilizada [Ω], e A é a área do eletrodo [m^2].

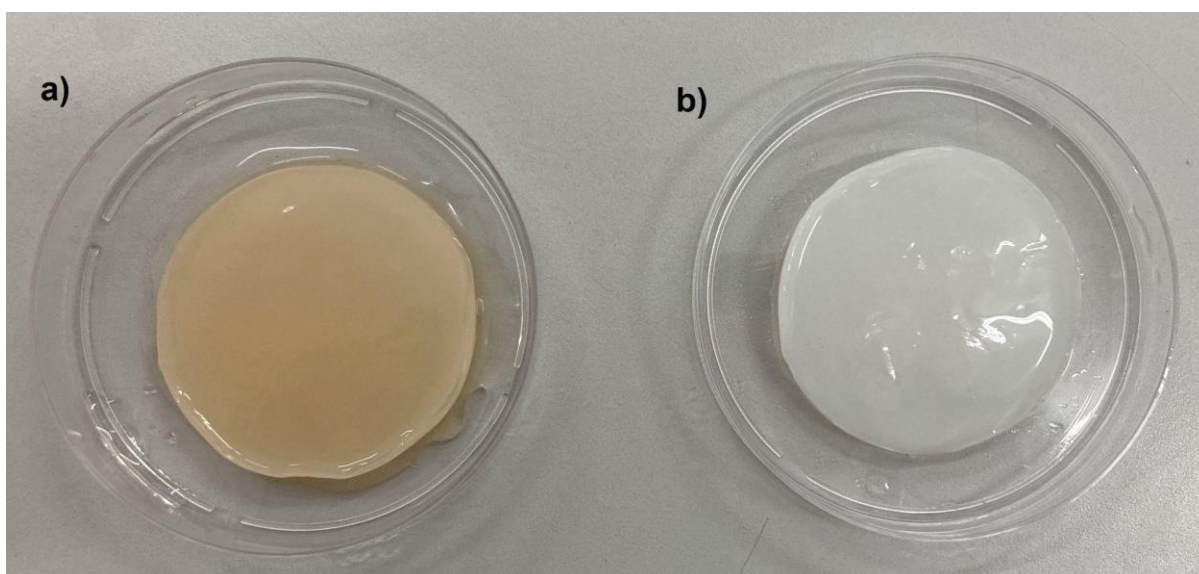
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PRODUÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA

5.1.1 PRODUÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA

As membranas de CB em forma de hidrogel produzidas, após purificação, apresentaram uma coloração branca, ficando mais transparente dependendo da espessura da membrana. Ou seja, quanto mais espessa a membrana, mais ela apresentou um aspecto esbranquiçado. Essa variação na espessura das membranas ocorreu pois, em alguns frascos foram produzidas duas membranas, e em outros casos a membrana apresentou uma “camada dupla”, podendo ser separada. Foram realizadas 12 medidas de espessura das membranas produzidas, e o valor médio encontrado foi de $2,951 \pm 0,667$ mm. As membranas que apresentaram melhor aspecto e espessura foram selecionadas para serem utilizadas para os procedimentos seguintes. A Figura 10 apresenta a membrana em forma de hidrogel antes e após purificação.

Figura 10 - Membranas CB em forma de hidrogel: a) antes e b) após purificação.



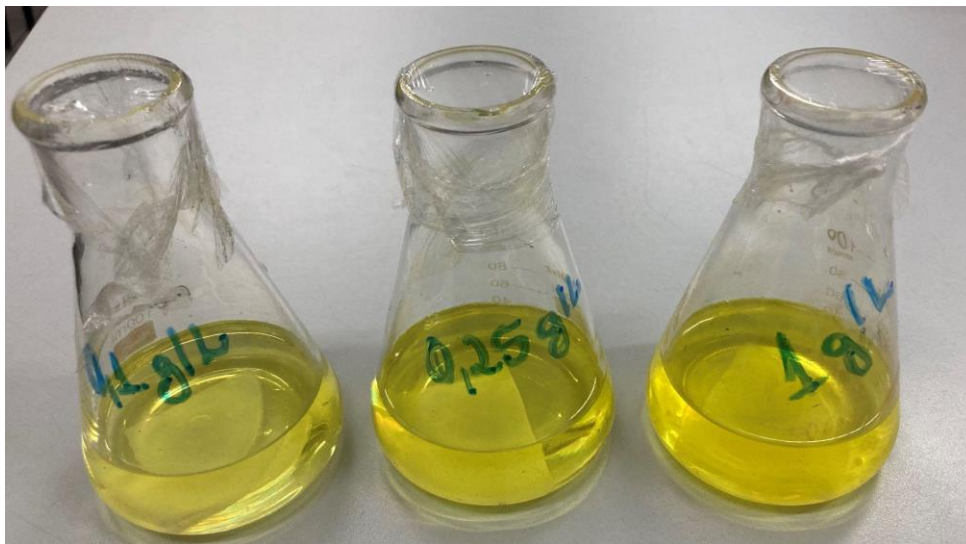
Fonte: Da autora.

5.2.2 FUNCIONALIZAÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA

Após produção, as membranas de CB em forma de hidrogel foram funcionalizadas com a cúrcuma, conforme descrito na seção 4.1.2. As membranas obtidas apresentaram uma coloração bastante amarela. O que é um forte indício de que a reticulação da CB com a cúrcuma

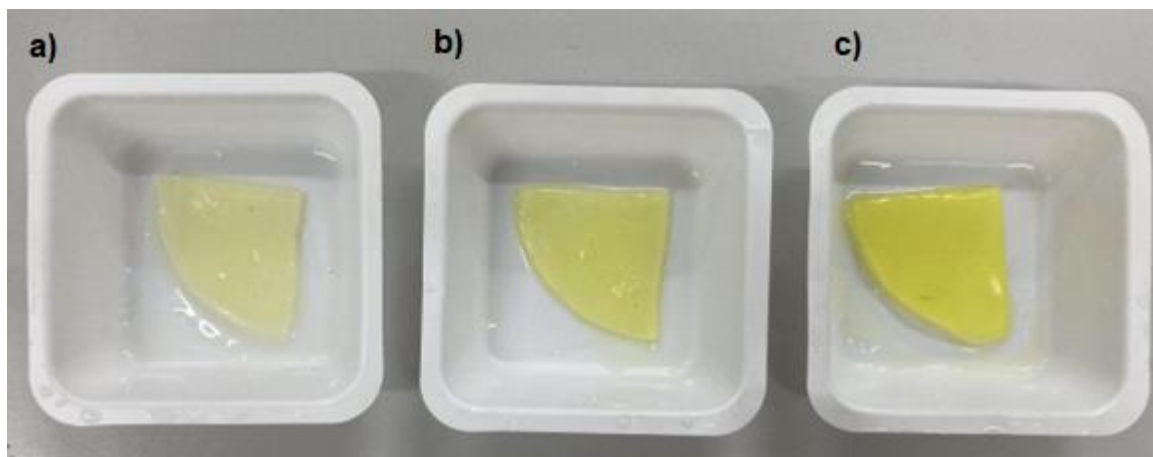
foi efetuada. Como pode ser observado nas Figuras 11 e 12, conforme a concentração da cúrcuma aumentou, mais acentuada ficou a coloração na membrana de CB.

Figura 11 - Membranas de CB imersas em solução etanoica de cúrcuma.



Fonte: da Autora.

Figura 12 - Membranas após funcionalização: a) CB/CUR-0.1, b) CB/CUR-0.25 e c) CB/CUR-1.



Fonte: Da autora.

As massas das membranas CB úmidas foram avaliadas antes e após a funcionalização, a fim de analisar a variação da massa com o grau de funcionalização. A Tabela 2 apresenta estes dados.

Tabela 2 - Variação da massa das membranas em forma de hidrogel com a funcionalização.

Membrana	CB/CUR-0.1	CB/CUR-0.25	CB/CUR-1
Antes [g]	2,754	2,786	3,338
Depois [g]	2,463	2,418	3,156
Diferença [g]	-0,291	-0,368	-0,182
Variação [%]	-11,81	-15,22	-5,77

Fonte: Da autora.

Como pode ser observado a partir da Tabela 2, as membranas preparadas apresentaram uma redução na sua massa, sendo que a membrana CB/CUR-0.25 foi a que apresentou maior percentual de redução, enquanto a CB/CUR-1 apresentou menor redução na sua massa. Entretanto, vale lembrar que a solução funcionalizante de cúrcuma é uma solução etanoica, diminuindo a quantidade de água presente na membrana devido a sua hidrofobicidade e baixo ponto de ebulição. Esse fator pode ter influenciado na redução da massa, uma vez que a membrana quando se torna mais hidrofóbica com a inserção da cúrcuma, diminui sua capacidade de armazenar água, e por consequência sua massa (XU *et al.*, 2021).

Esse resultado condiz com o resultado encontrado para capacidade de absorção de água das membranas, que apresentaram redução do valor após funcionalizando, indicando que a inserção da cúrcuma tornou a membrana de CB mais hidrofóbica.

5.2 CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA (CTI)

A capacidade de troca iônica (CTI) é uma propriedade fundamental a ser analisada em uma MTP. Para que a membrana apresente um bom desempenho em uma CCM, ela deve possibilitar a passagem de prótons H^+ através da mesma (VILELA *et al.*, 2020b). A CTI foi a primeira caracterização aplicada às membranas funcionalizadas CB/CUR-0.1, CB/CUR-0.25 e CB/CUR-1, a fim de verificar se as membranas produzidas poderiam ser utilizadas como MTP. Os testes foram realizados em duplicata, e o valor encontrado para CTI foi obtido a partir da média dos resultados, em seguida obteve-se o desvio padrão das amostras. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 2 - CTI para as membranas funcionalizadas com cúrcuma.

Membrana	CTI [mmol/g]
CB/CUR-0.1	0,014 ± 0,005

CB/CUR-0.25	0,016 ± 0,005
CB/CUR-1	0,087 ± 0,065
CB pura	0,0024 ± 0,0004

Fonte: Da autora.

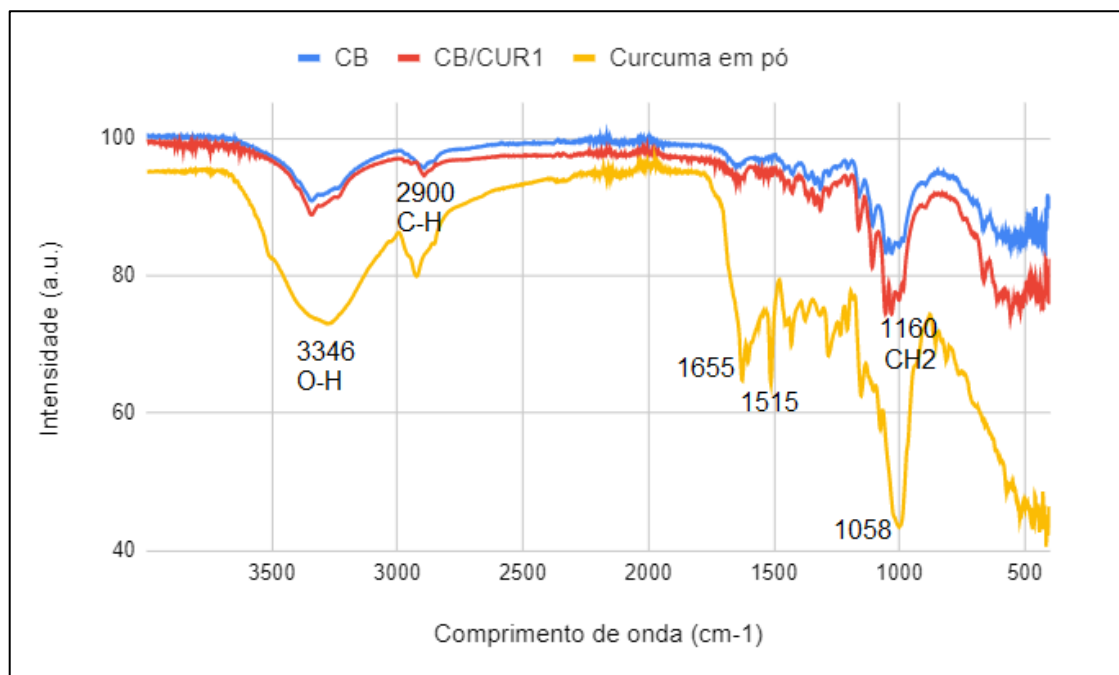
O valor para o CTI das membranas aumentou com a funcionalização, e com o aumento da concentração de cúrcuma. Assim, a membrana que apresentou maior CTI foi a CB/CUR-1. Com esse resultado, foi estabelecido que para as análises posteriores, apenas a membrana CB/CUR-1 seria avaliada. O valor encontrado para membrana CB/CUR-1 é próximo ao valor de 0,09 mmol/g encontrada por Gadim et al., 2014, que utilizou membrana de CB com PSSA, apesar de, ainda neste mesmo trabalho, terem sido obtidos valores maiores com a inserção de PEGDA como agente reticulante, correspondendo a até 2,25 mmol/g (GADIM *et al.*, 2014). O valor encontrado de 0,08 mmol/g também foi abaixo de outros encontrados na literatura, como para Vilela et al., 2018, que encontrou até 3,0 mmol/g para CTI de uma membrana de CB com P(bis)MEP (VILELA *et al.*, 2018), e para Nafion, com CTI de 0.90 mmol/g (DuPont™, 2016).

Esse valor abaixo, pode ter ocorrido pois, a cúrcuma utilizada, pode apresentar baixa concentração de curcumina em sua composição, uma vez que, a cúrcuma vendida comercialmente pode apresentar outros componentes, como o amido (SHANNON *et al.*, 2022). Ou seja, em estudos posteriores, essa propriedade poderia ser melhorada com um aumento da concentração de cúrcuma e de agente reticulante para funcionalização da CB.

5.3 ESPECTROSCOPIA FTIR

A análise FTIR das membranas produzidas foi realizada com o intuito de verificar a presença de novas moléculas na membrana funcionalizada com cúrcuma. A Figura 13 compara os espectros para CB pura e CB/CUR-1.

Figura 13 - FTIR das membranas CB pura e CB/CUR-1.



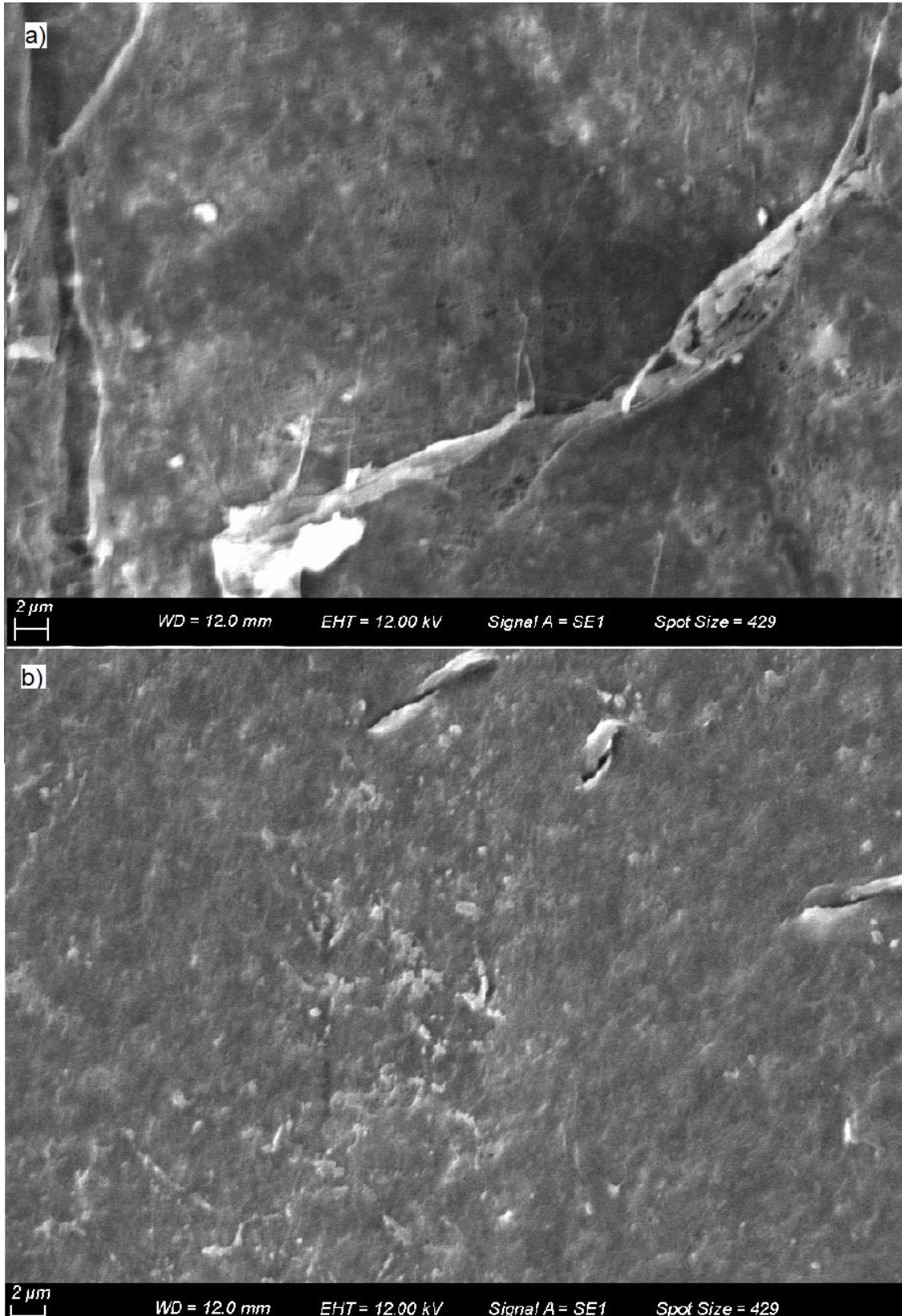
Fonte: Da autora.

Conforme Figura 13, o pico observado em 3350 cm^{-1} caracteriza os estiramentos O-H presentes na CB. Os picos 2900 cm^{-1} e 1058 cm^{-1} correspondem às vibrações de alongamento C-H e CH₂, que também são características da CB. Apesar das curvas para CB pura e para CB/CUR-1 não apresentarem picos muito distintos, pode-se atribuir o maior estiramento encontrado para CB/CUR-1 em 1655 cm^{-1} como sendo a interação entre a CB e a curcumina, conforme encontrado em Xu et al., 2021, confirmando a presença da cúrcuma na matriz da CB (XU *et al.*, 2021). A curcumina é caracterizada por três bandas principais em 1627 , 1600 e 1505 cm^{-1} e muitas outras bandas características entre 1470 e 1180 cm^{-1} . A questão é que a cúrcuma comercializada é composta por 40-60% de amido, podendo conter apenas até 8% de curcumina, geralmente entre 2 e 3,5% (SHANNON *et al.*, 2022). Além disso, o alongamento por volta de 1700 cm^{-1} correspondente à presença do AC (AGU *et al.*, 2019). E bandas em torno de 1165 e 1110 cm^{-1} estão associadas às vibrações das ligações C-O da glicose dos grupos álcool (YANG *et al.*, 2012). O fato de as curvas obtidas para CB pura e CB funcionalizada com cúrcuma serem quase que iguais pode indicar que a reação de reticulação da cúrcuma com AC na matriz da CB não foi realizada com sucesso, e pode ter sido apenas adsorvida pela membrana de CB.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para membrana de CB pura e CB/CUR-1, a fim de realizar sua caracterização microestrutural. Os resultados obtidos, com ampliação de 3000 vezes, estão apresentados na Figura 14. A partir da Figura 14.a pode-se observar a presença de poros na superfície da membrana de CB pura. Essa é uma característica esperada para CB, uma vez que, já foi apresentada em outros trabalhos como sendo uma estrutura porosa de uma rede tridimensional interconectada (YE *et al.*, 2019). Por isso, como pode ser observado na Figura 14.b, após a funcionalização, a membrana apresentou uma superfície com menos poros e mais densa. Quando misturada com outros materiais, a CB pode acabar perdendo suas características estruturais, tornando-se mais densa e com menos espaço entre as camadas (JIANG *et al.*, 2015).

Figura 14 - MEV das membranas: a) CB pura e b) CB/CUR-1.

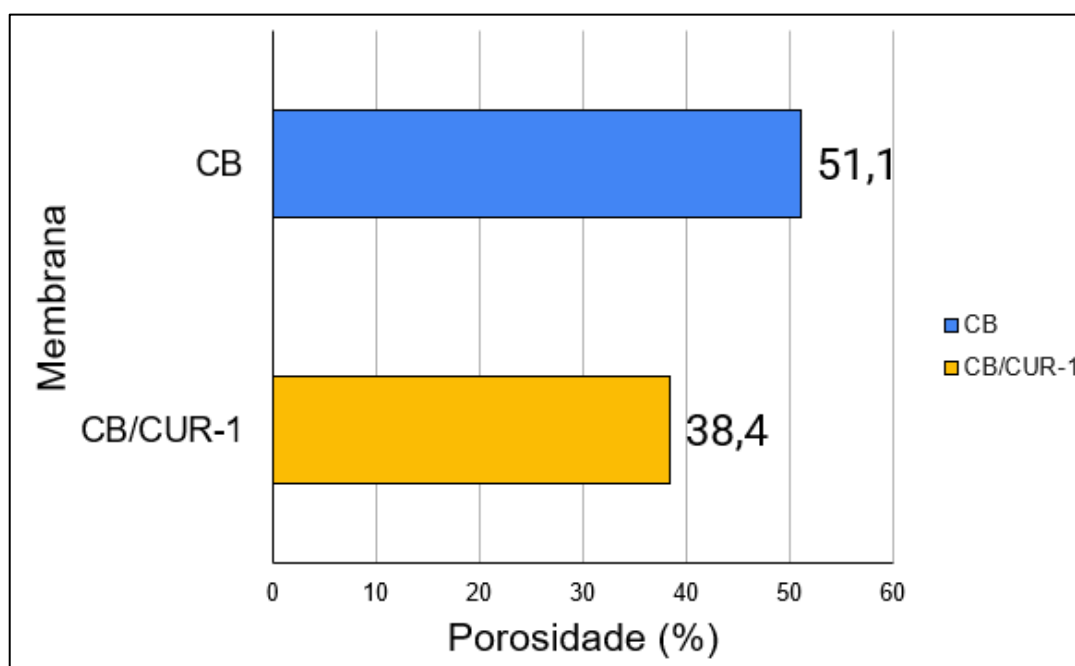


Fonte: Da autora.

5.5 POROSIDADE

A porosidade das membranas foi medida pelo método de infiltração de etanol. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Porosidade das membranas (%).



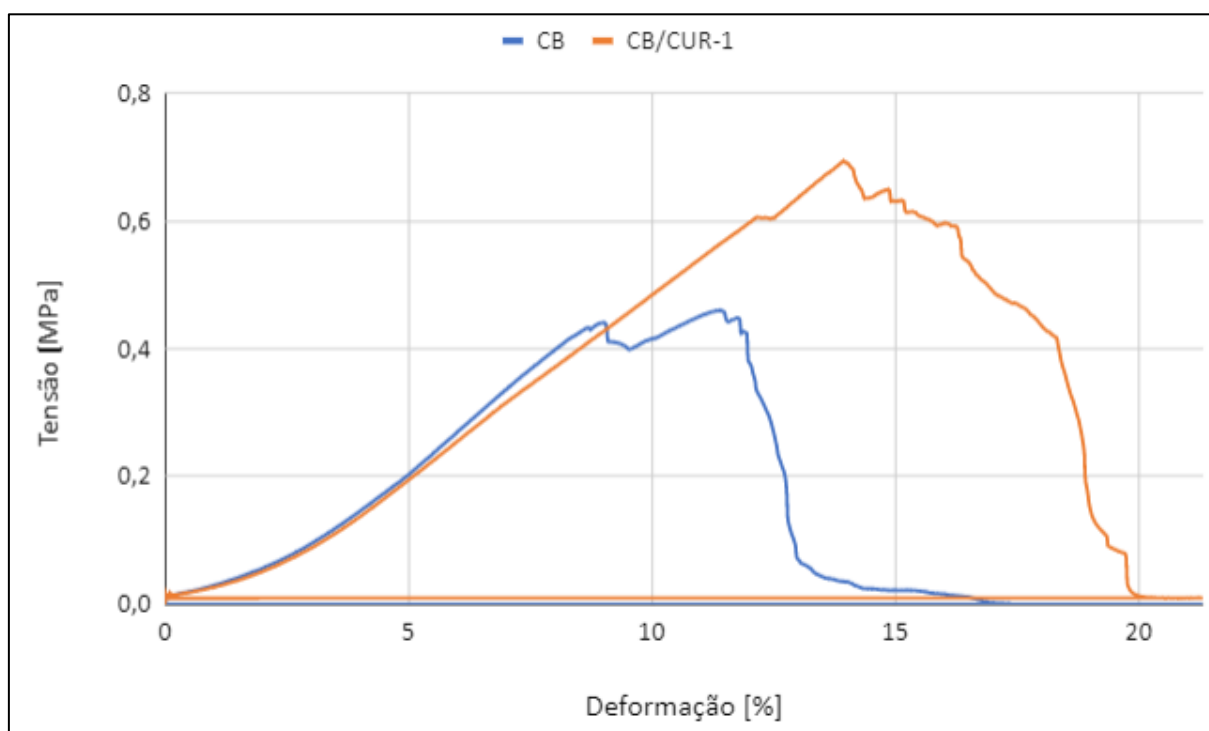
Fonte: Da autora.

A membrana de CB pura apresentou uma porosidade de 51,1%, enquanto a membrana CB/CUR-1 apresentou um resultado inferior, correspondendo a 38,4%. Ou seja, a porosidade das membranas diminuiu com a funcionalização. Esse valor corresponde a uma redução de 24,8% da quantidade de poros presentes na membrana. Essa redução, já era esperada, pela reação de reticulação com o AC, uma vez que, a molécula de AC durante a reticulação se junta a matriz polimérica da CB, diminuindo assim, a porosidade da membrana preparada (GOLSALVES *et al.*, 2011). Além disso, a adição da cúrcuma na matriz da CB pode ter também auxiliado na diminuição dos poros, uma vez que, suas moléculas podem ter sido depositadas nesses poros. Entretanto, em seu estudo, Satrio *et al.*, 2020, comprovaram que a cúrcuma quando inserida em tofu poroso, tem a capacidade de ativar os poros presentes nesse material, confirmada pelo aumento da taxa de adsorção do tofu (SATRIO *et al.*, 2020).

5.6 RESISTÊNCIA MECÂNICA

A resistência mecânica das membranas preparadas foi analisada através do teste de resistência à tração. Este, mostra a diferença entre a tensão [N] por área de seção transversal da membrana [m²] versus a deformação da membrana [%]. A Figura 16 mostra os resultados obtidos e a tensão necessária para rompimento da membrana de CB pura e CB/CUR-1.

Figura 16 - Resistência à tração das membranas CB e CB/CUR-1.



Fonte: Da autora.

A partir da Figura 16, é possível observar que a tensão necessária para deformação da membrana de CB/CUR-1 foi maior do que para a CB pura. A força máxima encontrada para CB/CUR-1 foi de 0,72 MPa, enquanto para CB pura foi encontrado um valor de 0,52 MPa. Isso quer dizer que, a inserção da cúrcuma na matriz da CB aumentou a resistência mecânica das membranas. Além disso, foi obtido o módulo elástico para cada membrana a partir do cálculo do coeficiente angular da reta tensão x deformação. As duas membranas apresentaram módulos elásticos semelhantes, sendo que a CB pura apresentou módulo de 0,050 MPa, enquanto a CB/CUR-1 obteve o valor de 0,048 MPa. Apesar de ser um resultado promissor, as membranas ainda apresentaram resultados inferiores a outros encontrados na literatura, como para Schaefer et al., 2020, que obteve $1,5 \pm 0,6$ MPa para tensão, $83,0 \pm 0,3$ % para deformação e 6 ± 2 para

o módulo elástico, para um filme de quitosana, amido de milho e cúrcuma, mas constatou, que a inserção da cúrcuma não alterou os valores para tensão, deformação e módulo elástico dos materiais produzidos (SCHAEFER *et al.*, 2020). Já Xu *et al.*, 2022, obteve até por volta de 7 MPa para membrana de CB com quitosana e cúrcuma (XU *et al.*, 2021). Isso pode ter acontecido, pois a quitosana utilizada em ambos os estudos apresentou melhor resistência comparada a CB, além de que, foram utilizadas substâncias consideradas plastificantes, como ácido lático, produzindo filmes mais elásticos comparados as membranas produzidas neste estudo (SCHAEFER *et al.*, 2020).

5.7 CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

A avaliação da capacidade de absorção de água foi realizada para a CB pura e para a CB/CUR-1. Seis amostras foram analisadas, e a média dos resultados obtidos foi apresentada na Tabela 4.

Tabela 3 - Absorção de água das membranas.

Massas	CB	CB/CUR-1
Seca [g]	0,015	0,020
Úmida [g]	0,038	0,041
Absorção água [%]	142,1	113,0

Fonte: Da autora.

Apesar da membrana CB/CUR-1 ainda apresentar uma boa capacidade de reidratação, o valor ainda ficou abaixo da membrana de CB pura, isso quer dizer, que a funcionalização diminuiu a capacidade de absorver água da membrana. Segundo Das *et al.*, 2021, o processo de reticulação pode resultar em uma redução na absorção de água, chegando a uma redução de até 200% para a membrana reticulada. Embora a presença de água na membrana seja muito importante para a condução de prótons, 50% de absorção de água é mais do que suficiente para este propósito, para que não tenha grande efeito na resistência mecânica da membrana. Ou seja, a reticulação com o AC pode resultar em uma diminuição nos grupos hidroxila disponíveis na CB, o que resulta na diminuição da absorção de água (DAS *et al.*, 2021).

Outro fator importante, é que a curcumina, presente na cúrcuma, é uma molécula altamente hidrofóbica, o que também pode ter influenciado na diminuição da absorção de água da membrana CB pura para CB/CUR-1. Esse fato foi comprovado em trabalhos anteriores,

como em Xu et al., 2021, que, para um material compósito de quitosana, CB e curcumina, obteve valores menores para solubilidade em água comparado com compostos de CB e batata (LIU et al., 2019) e compostos de quitosana e ácido cítrico (TAN et al., 2019; XU et al., 2021).

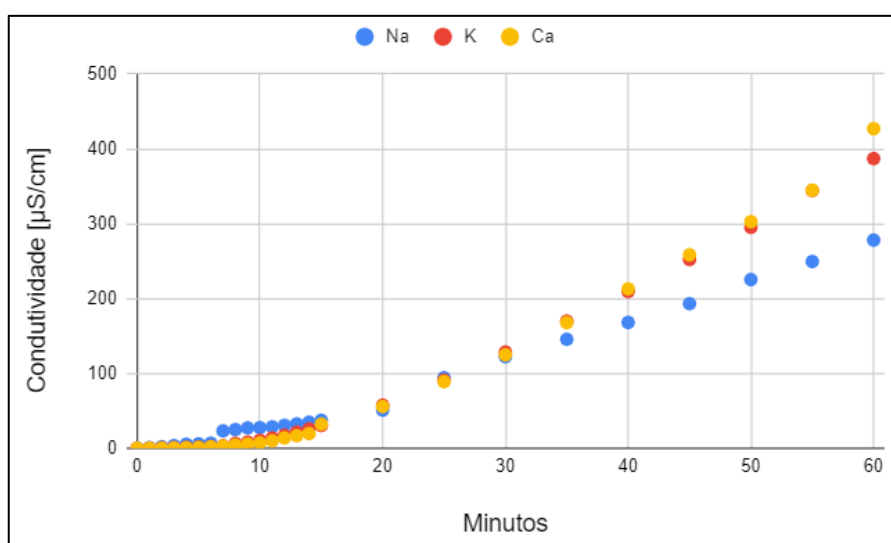
Esse resultado já era esperado através do ensaio feito para avaliação da massa após funcionalização, onde as membranas CB apresentaram redução da massa com inserção da cúrcuma, indicando a natureza hidrofóbica da cúrcuma que por consequência diminui a capacidade da CB de absorver água.

5.8 DIFUSIVIDADE DE MOLÉCULAS ATRAVÉS DA MEMBRANA

Para encontrar o coeficiente de difusão das espécies catiônicas através das membranas produzidas, inicialmente foi necessário a realização de uma curva de calibração para condutividade de cada espécie (Na^+ , K^+ e Ca^{2+}). Para isso, com um condutivímetro, foi medida a condutividade de soluções com diferentes concentrações das substâncias em análise. Com isso, obteve-se a curva e a equação para cada substância, em que a condutividade é função da concentração.

A evolução da concentração pode ser observada na Figura 17. A curva para o Ca^{2+} foi a mais rápida entre as curvas em quase todo o tempo. A transferência de Na^+ , foi maior apenas durante os primeiros 16 minutos.

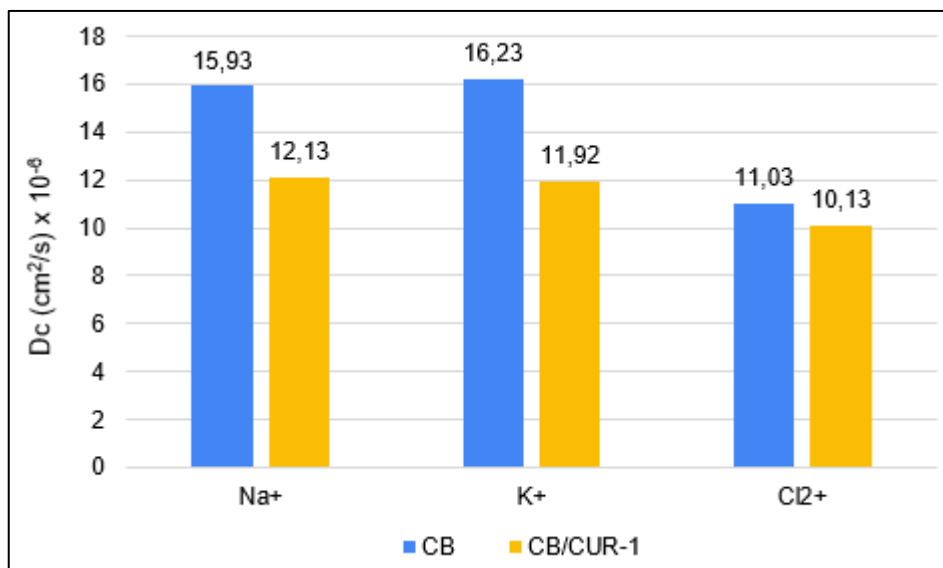
Figura 17 - Variação da condutividade com o tempo utilizando CB/CUR-1.



Fonte: Da autora.

A partir da curva de calibração, foi possível encontrar a concentração (M) da câmara que continha água ultrapura com o tempo. A Figura 18 mostra os valores obtidos para o coeficiente de difusão (D_c) da membrana de CB pura e CB/CUR-1. É possível observar que a capacidade da membrana em transportar as espécies catiônicas diminuiu com a funcionalização com cúrcuma. Para as moléculas de H^+ , houve redução de 23,8% da membrana de CB pura para CB/CUR-1, já para as moléculas de K^+ , ocorreu o maior percentual de redução de 25,6%, enquanto para as moléculas de Ca^{2+} , ocorreu o menor percentual de redução de apenas 8,2%. Esses valores, apesar de maiores, correspondem a trabalhos realizados anteriormente, como em Xu et al., 2012, que obteve os valores de 4,2, 8,4 e 8,4 para os cátions Na^+ , K^+ e Ca^{2+} respectivamente, utilizando Nafion 117. Esses cátions também são responsáveis pelo transporte de cargas positivas através da membrana. A diminuição da transferência de cátions pode acabar limitando o transporte de carga e isso levaria a uma deterioração no desempenho da CCM (XU et al., 2012).

Figura 18 - Coeficiente de difusão de espécies catiônicas para membrana de CB pura e CB/CUR-1.



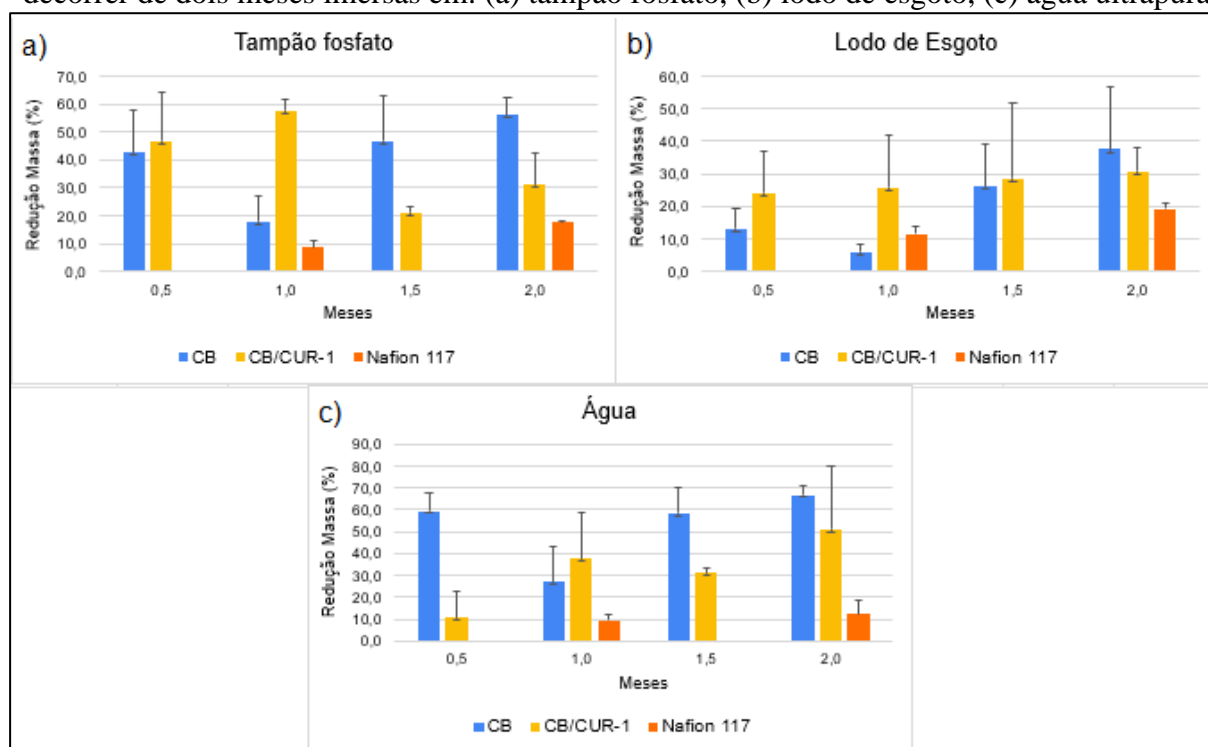
Fonte: Da autora.

5.9 TAXA DE DEGRADABILIDADE

A taxa de degradabilidade das membranas produzidas foi avaliada durante dois meses. As diferentes soluções utilizadas, conforme descrito no item 4.2.8, foram escolhidas por serem comumente utilizadas em CCMs. Como solução anódica foi utilizado lodo de esgoto

enriquecido com *E. coli*. Além disso, foi empregado um meio muito utilizado para soluções catódicas com tampão fosfato, e água ultrapura como referência. A Figura 19 apresenta o percentual de redução da massa da membrana de CB pura, CB/CUR-1 e Nafion 117 para cada meio empregado.

Figura 19 - Redução de massa (%) para membrana de CB pura, CB/CUR-1 e Nafion 117 ao decorrer de dois meses imersas em: (a) tampão fosfato, (b) lodo de esgoto, (c) água ultrapura.



Fonte: Da autora.

Em geral, pode-se observar a partir da Figura 19 que houve redução da massa em todas as membranas analisadas. Entretanto, este comportamento não foi linear ao longo do tempo. Para a CB pura, foi possível observar um decréscimo na redução de massa em um mês. Já a CB/CUR-1 apresentou decréscimo em 1,5 meses para a solução tampão fosfato e para água. A Nafion não apresentou esse efeito.

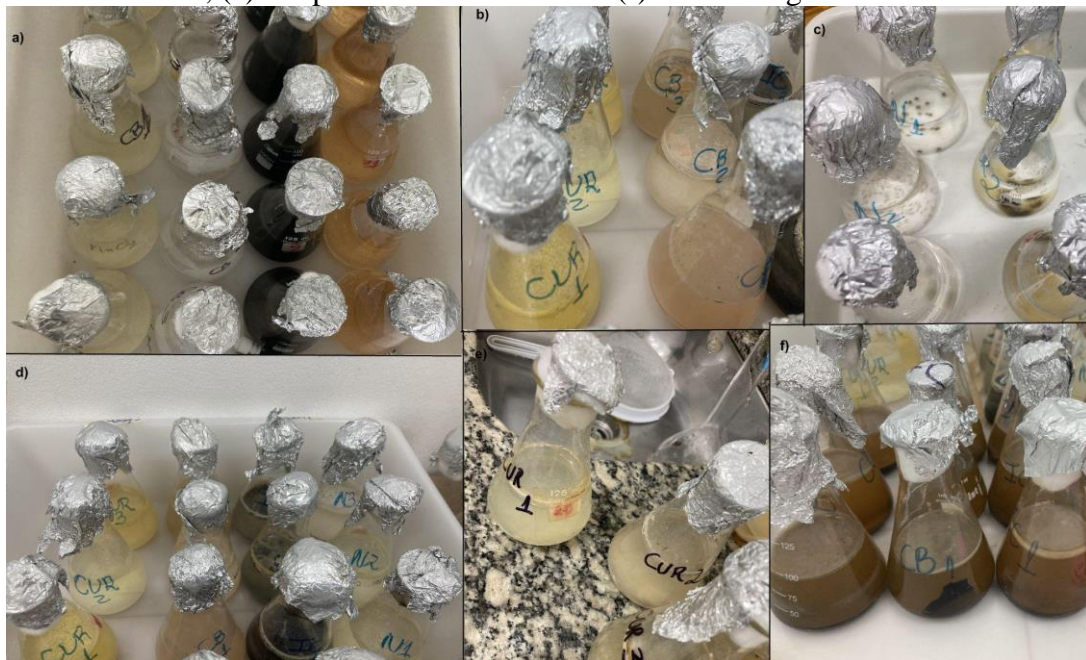
Essa variação pode ser explicada pois o experimento não foi realizado de forma contínua. Ou seja, um experimento foi montado para avaliação de 0,5 e 1 mês, e outro para avaliação de 1,5 e 2 meses. Apesar de terem sido montados sob as mesmas condições, alguns fatores externos podem ter influenciado nesta diferença entre a redução da massa das membranas, como, diferentes temperaturas ao longo dos dias e uma possível contaminação dos meios em análise. Além disso, pode ter acontecido incrustação na superfície das membranas,

ou seja, aumento da massa da membrana devido a presença de substâncias presentes nos meios em sua superfície, o que poderia compensar a diminuição da massa. Esse efeito pode ser observado para o lodo de esgoto e para solução com tampão fosfato, onde as membranas apresentaram “cristais” em sua superfície. Outro fator importante é que o desvio padrão encontrado para os valores obtidos são bastante elevados, indicando que pode ter acontecido erros relacionados a medida da massa das membranas.

As Figuras 20 e 21 apresentam o procedimento e seus efeitos sobre as membranas em fotos. Na Figura 20.a, podemos ver as diferentes soluções utilizadas no primeiro dia de experimento. Nas Figuras 20.b e 20.e é possível observar precipitado na superfície do meio, indicando que pode ter havido contaminação, ou como sendo o efeito das BRS empregadas. As membranas imersas nesse meio foram as que apresentaram maior percentual de redução em sua massa. Já na Figura 20.c pode-se notar a presença de fungos nas membranas. Esse fato pode explicar os altos valores de redução encontrados para as membranas imersas em água, uma vez que, não era esperado que houvesse degradação em água. A Figura 20.f mostra que a parte sólida presente do lodo de esgoto acabou decantando, ficando depositado sobre as membranas no fundo do frasco.

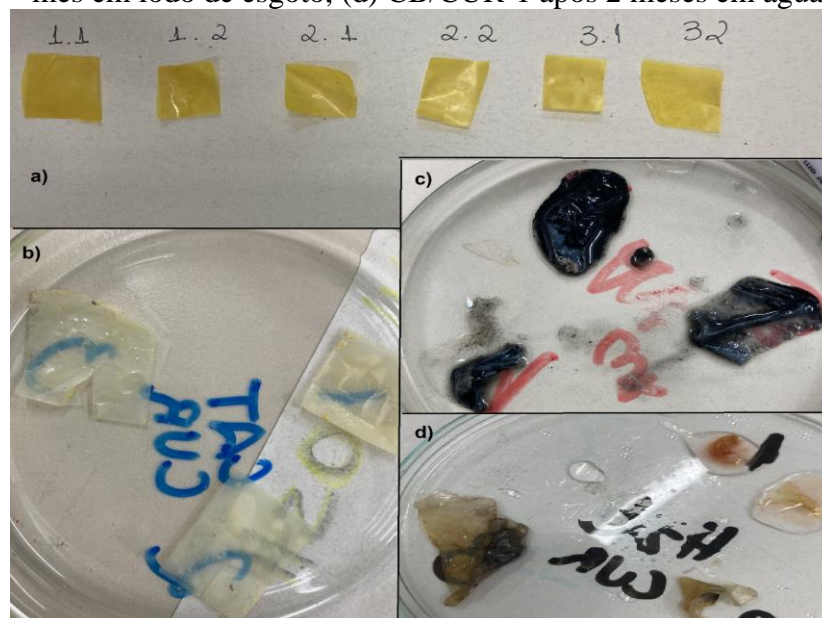
A Figura 21 apresenta a membrana de CUR/CB-1 antes (Fig. 12.a) e após ficarem imersas nas soluções. A Figura 21.b mostra a membrana após 1 mês em tampão fosfato, pôde-se observar que a membrana perdeu sua coloração amarelada. Na Fig. 21.c, é possível observar a deposição do material sólido do lodo de esgoto sobre as membranas. Fator que pode ter acarretado o aumento da sua massa. A Figura 21.d apresenta uma grande redução de massa nas membranas após ficarem 2 meses imersas em água. É possível notar que uma das membranas praticamente se degradou por completo, sendo impossível de ser secada e pesada

Figura 20 - Soluções ao longo do tempo, (a) dia 1, (b) tampão fosfato com precipitado em 1,5 meses, (c) água com fungos em 1 mês, (d) tampão fosfato com diferentes colorações em 1,5 meses, (e) tampão fosfato em 1 mês e (f) lodo de esgoto em 2 meses.



Fonte: Da autora.

Figura 21 - Evolução das membranas ao longo do tempo, (a) membranas CB/CUR-1 secas antes do experimento, (b) CB/CUR-1 após 1 mês em tampão fosfato, (c) CB/CUR-1 após 1 mês em lodo de esgoto, (d) CB/CUR-1 após 2 meses em água.



Fonte: Da autora.

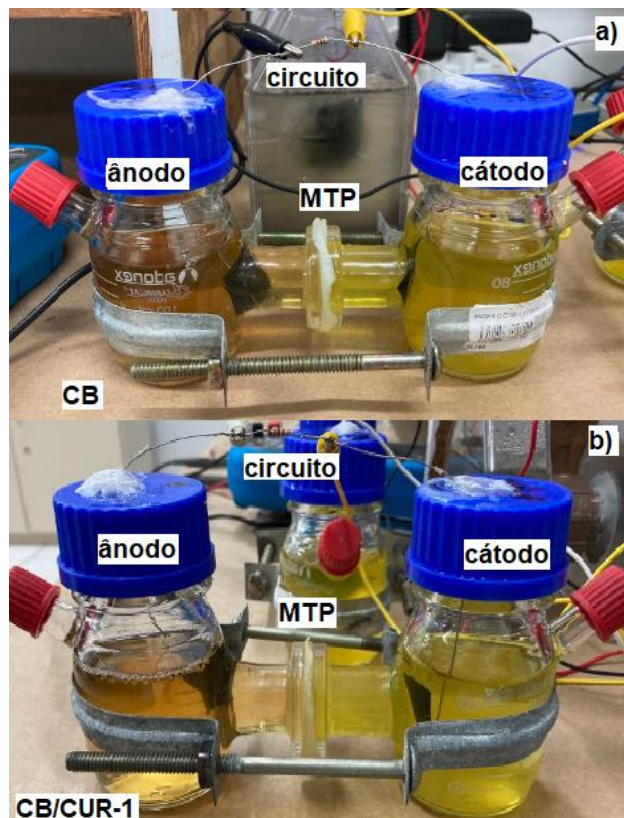
O baixo percentual de redução de massa da Nafion em comparação às membranas de CB já era esperado, devido a sua alta resistência. Quando comparadas, a membrana de

CB/CUR-1 apresentou maior percentual de redução de massa apenas para o lodo de esgoto, enquanto a CB pura apresentou maior redução nas outras soluções. Esse resultado pode indicar um aumento na resistência à degradação da membrana de CB com a inserção da cúrcuma em sua matriz, apesar de ainda apresentar um percentual muito grande quando comparada a Nafion. Esse resultado pode ser promissor para o desenvolvimento de membranas de CB com cúrcuma, uma vez que aumentaria sua durabilidade em uma CCM.

5.10 OPERAÇÃO DAS CCM

As células de combustível microbianas foram montadas, uma com CB pura e outra com CB/CUR-1 como MTP, e seu funcionamento foi avaliado por 5 dias. A Figura 22 apresenta as CCMs após a montagem, nos primeiros instantes de operação. A diferença de potencial das CCMs foi avaliada continuamente, como pode ser observado na Figura 22, que mostra os terminais do multímetro conectados ao circuito da CCM. Além disso, podemos observar que o ânodo tem um aspecto bastante límpido e mais amarronzado, enquanto o cátodo apresenta coloração bastante amarelada.

Figura 22 - CCM com membrana de (a) CB pura e (b) CB/CUR-1.



Fonte: Da autora.

A bactéria *E. coli* possui um crescimento acelerado, por isso as CCMs apresentaram resposta rápida, e por consequência seu potencial também decresceu rapidamente, sendo necessário a realimentação da célula após 48h. A Figura 23 apresenta as CCMs após 48h, antes e após a realimentação. É possível observar que o anólito tornou-se mais turvo, caracterizado pelo desenvolvimento microbiano, além de ter desenvolvido uma “espuma” em sua superfície.

Figura 23 - CCM com CB/CUR-1 após 48h de operação (a) antes e (b) após realimentação.



Fonte: Da autora.

Após os 5 dias de operação, a espuma voltou a aparecer no ânodo e a solução ficou ainda mais turva. Um ponto positivo, é que não foi observado a olho nu a passagem de ferrocianeto para a câmara anódica. A Figura 24 mostra a CCM de CB/CUR-1 após as 120 horas de operação.

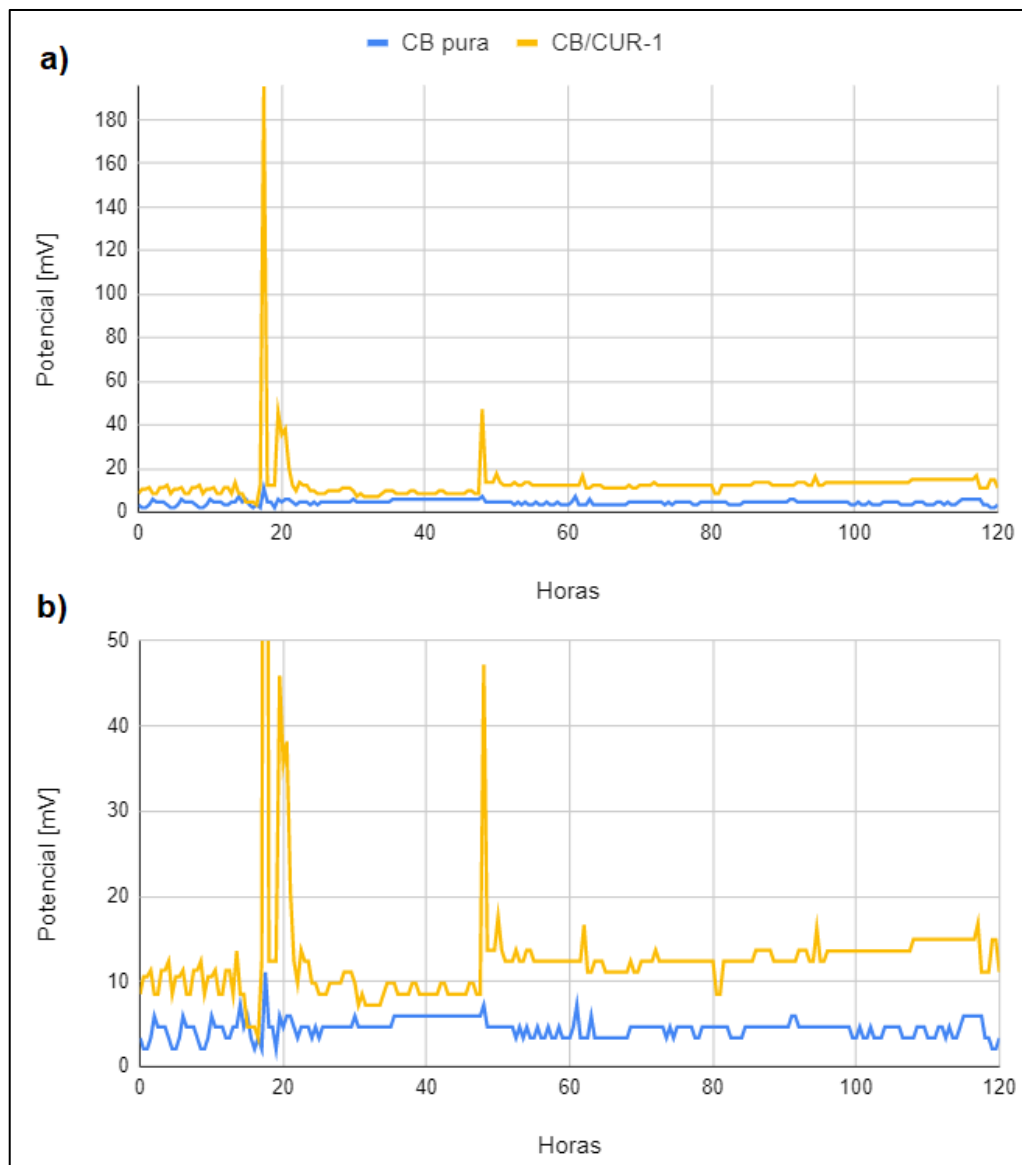
Figura 24 - CCM após 120 horas de operação.



Fonte: Da autora.

O desempenho energético das CCMs foi avaliado continuamente durante os 5 dias de operação. A evolução da diferença de potencial ao longo do tempo para ambas as células está apresentada na Figura 25.

Figura 25 - Diferença de potencial ao longo de 120h de operação da CCM.



Fonte: Da autora.

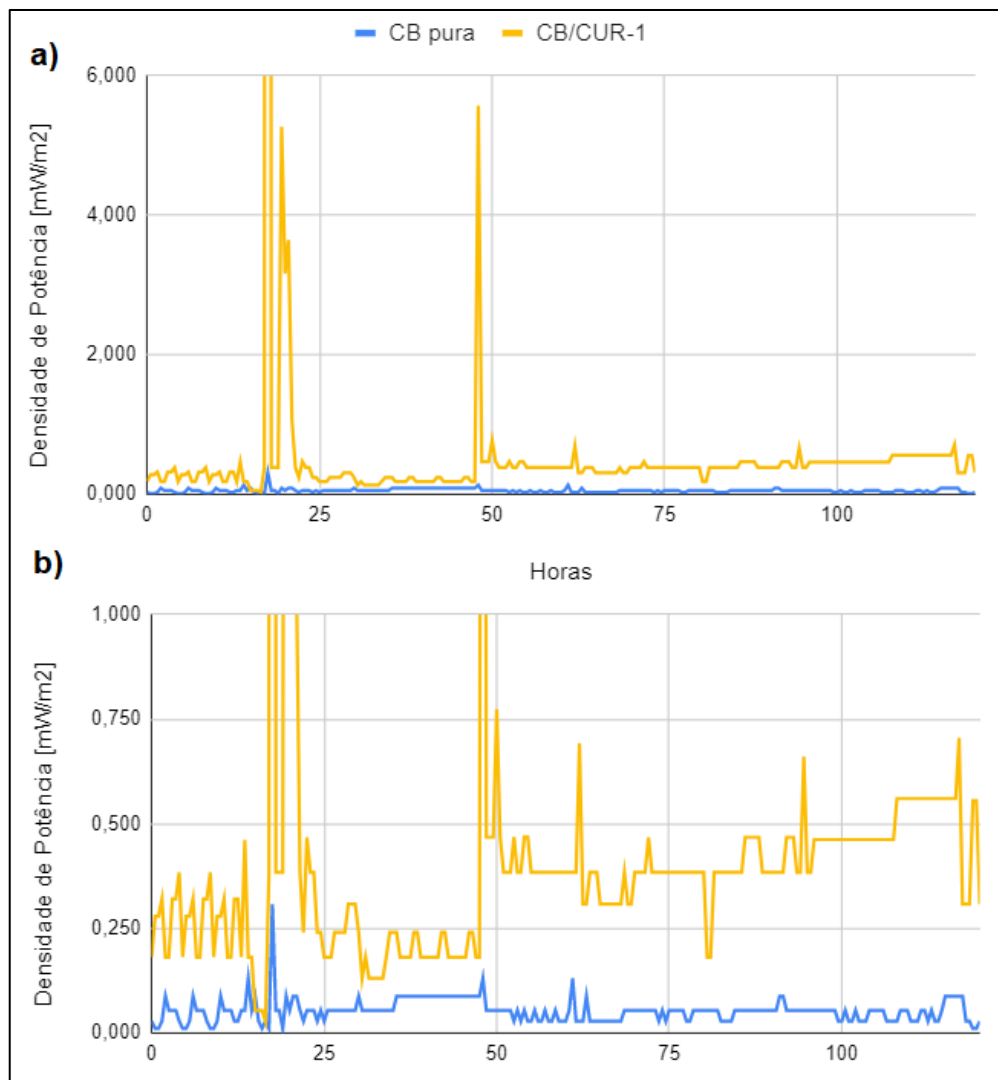
A CCM com a membrana CB/CUR-1 apresentou melhores resultados comparados a que utilizava CB pura. O maior valor obtido para a de CB/CUR-1 foi de 195,4 mV, enquanto a de CB pura obteve potencial máximo de 11,1 mV. Entretanto, os maiores valores encontrados para a célula com CB/CUR-1 foram em picos rápidos, e não houve crescimento constante da diferença de potencial. Com aproximadamente 18h de operação, foi computado um pico de 195,4 mV, seguido de um decréscimo e acréscimo no valor, chegando em 45 mV. Em 48h, após a realimentação das CCMs, para as duas células foi possível observar um crescimento instantâneo no potencial, atingindo 7,23 e 47,2 mV para as células de CB e CB/CUR-1

respectivamente. Após isso, os valores seguiram uma constância, ficando em média 13 mV para a CB/CUR-1 e 4 mV para a CB pura.

É importante ressaltar que, esse experimento foi realizado a uma temperatura ambiente de cerca de 15 °C, o que pode ter dificultado a atividade microbiana. Então, apesar de os valores obtidos para as CCMs terem sido bastante baixos comparados a outros trabalhos, como para Sirajudeen et al., 2021, que obteve até 600 mV em uma CCM utilizando Nafion 117 como MTP, foi possível analisar que com as devidas modificações seria possível utilizar membranas de CB funcionalizadas com cúrcuma como MTP.

Assim como a diferença de potencial, a densidade de potência das CCMs seguiu o mesmo comportamento. A célula com membrana de CB/CUR-1 apresentou picos em 17 h (95,5 mW/m²), 19 h a 21 h (5,3 a 3,7 mW/m²) e em 48 h (5,6 mW/m²), após a realimentação. Enquanto isso a CCM com membrana de CB pura chegou a uma densidade máxima de potência de 0,31 mW/m² em 17 h de operação. A Figura 26 apresenta os resultados obtidos para densidade de potência.

Figura 26 - Densidade de Potência das CCMs ao longo de 120 h.



Fonte: Da autora.

A célula com a membrana funcionalizada apresentou resultados bons comparados a outros encontrados para CCMs que utilizavam CB como MTP, como para Vilela *et al.*, 2020, que encontrou uma densidade máxima de potência de $2,3 \text{ mW/m}^2$ (VILELA *et al.*, 2020a). Entretanto, comparado a trabalhos que utilizavam Nafion como MTP, como para Dai *et al.*, 2021, que encontrou até 151 mW/m^2 de densidade de potência em seu trabalho, os resultados ainda são bastante baixos (DAI *et al.*, 2021). Com isso, as membranas funcionalizadas com cúrcuma desenvolvidas podem ser bastante promissoras para serem utilizadas MTP, apesar de necessitar mais estudo e desenvolvimento para melhorar as propriedades obtidas.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou o uso de CB funcionalizada com cúrcuma para uso como MTP em células de combustível microbianas. As membranas de CB foram sintetizadas pela bactéria *K. hansenii* utilizando glicerol como fonte de carbono. Essas membranas, foram funcionalizadas com cúrcuma através da imersão das membranas em solução etanoica de cúrcuma, seguida de uma reação de reticulação com ácido cítrico.

Diversas propriedades das membranas produzidas foram avaliadas. Foi observado que o conteúdo de água das membranas reduziu após funcionalização, evidenciando a natureza hidrofóbica da molécula de curcumina. Três concentrações diferentes foram utilizadas nas membranas de CB para obtenção da CTI das membranas (0,1 g/L, 0,25 g/L e 1 g/L), o maior valor encontrado foi para membrana com concentração 1 g/L, chamada CB/CUR-1, com valor de 0,087 mmol/g. Um fator importante, é que a cúrcuma comercializada pode conter baixo teor de curcumina em sua composição, podendo conter amido, e isso pode acabar diminuindo a eficiência da cúrcuma como condutor de prótons. A porosidade da membrana CB/CUR-1, de 38,4 % foi menor do que a encontrada para CB pura de 51,1 %. Essa redução pode ter acontecido devido a presença do ácido cítrico e por consequência de as moléculas da cúrcuma terem sido depositadas nos poros da CB.

A resistência mecânica das membranas aumentou com a inserção da cúrcuma na matriz da CB, apesar de ainda apresentarem baixa resistência mecânica comparada a outros materiais desenvolvidos com CB. A reticulação pode aumentar as propriedades mecânicas da CB. A taxa de degradação das membranas também diminuiu para membrana CB/CUR-1, ou seja, as membranas tornaram-se mais resistentes com a cúrcuma em sua matriz. Outro fator que pode estar atrelado a isso é a diminuição da capacidade de absorção de água, de 142,1 % para CB pura, para 113,0 % para CB/CUR-1, uma vez que, uma grande quantidade de água na membrana pode também reduzir a resistência mecânica.

As membranas preparadas de CB pura e CB/CUR-1 também foram utilizadas para avaliação do potencial de uma célula combustível microbiana. A célula que tinha como MTP CB/CUR-1 apresentou melhor desempenho energético do que a CCM com CB pura, sendo que a com CB/CUR-1 atingiu uma diferença de potencial de até 47,6 mV e densidade máxima de

potência de $5,6 \text{ mW/m}^2$, enquanto a CCM com CB pura apresentou uma diferença de potencial de até $11,1 \text{ mV}$ e densidade máxima de potência de $0,31 \text{ mW/m}^2$.

Em resumo, os resultados encontrados foram bastante promissores para uso de CB com cúrcuma como MTP, principalmente por ter aumentado a capacidade de troca iônica. Entretanto, este foi um estudo pioneiro neste tema, e ainda há muito para ser estudado e desenvolvido, de maneira que a característica de transportadora de prótons da cúrcuma possa ser ainda mais evidenciada. Para isso, trabalhos futuros devem estudar outras concentrações de cúrcuma e etanol para funcionalização, além de abordar outras características importantes para uma MTP como cristalinidade e condutividade protônica.

REFERÊNCIAS

- AGU, Anne Bernadette S. *et al.* Synthesis and characterization of a chitosan-based citric acid-crosslinked encapsulant system. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 64, n. 4, p. 4610–4612, 2019.
- AZEREDO, Henriette M. C. *et al.* Wheat straw hemicellulose films as affected by citric acid. 2015.
- BOSE, Saswata *et al.* Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 6, p. 813–843, 2011.
- CARVALHO, Juliana; TELES, Borges. Caracterização físico-química e atividade da *Curcuma longa l.* em células endoteliais sob estresse oxidativo. **Universidade Federal de Goiás**. Escola de Veterinária e Zootecnia. Programa de Pós-Graduação em Ciência Animal. 2015.
- CHEN, Yasong *et al.* Design and optimization of flexible polypyrrole/bacterial cellulose conductive nanocomposites using response surface methodology. **Polymers**, v. 11, n. 6, 2019.
- DAI, Hue Ngan *et al.* Power generation of *Shewanella oneidensis* MR-1 microbial fuel cells in bamboo fermentation effluent. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 31, p. 16612–16621, 2021.
- DAS, Bhanupriya *et al.* Crosslinked poly(vinyl alcohol) membrane as separator for domestic wastewater fed dual chambered microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 10, p. 7073–7086, 2021.
- DAUD, W. R. W. *et al.* PEM fuel cell system control: A review. **Elsevier Ltd**, 2017.
- DE CUADRO, Pamela *et al.* Cross-linking of cellulose and poly(ethylene glycol) with citric acid. **Reactive and Functional Polymers**, v. 90, p. 21–24, 2015.
- ESA, Faezah; TASIRIN, Siti Masrinda; RAHMAN, Norliza Abd. Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, p. 113–119, 2014.
- FLIMBAN, Sami G. A. *et al.* The effect of Nafion membrane fouling on the power generation of a microbial fuel cell. **International journal of hydrogen energy**, , v. 45, n. 25, p. 13643–13651, 2020.
- GEORGIOUVELAS, Dimitrios *et al.* All-cellulose functional membranes for water treatment: Adsorption of metal ions and catalytic decolorization of dyes. **Carbohydrate Polymers**, v. 264, p. 118044, 2021.
- GREGORY, David A. *et al.* Bacterial cellulose: A smart biomaterial with diverse applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 145, p. 100623, 2021 a.

HASSAN, M. M.; TUCKER, N.; LE GUEN, M. J. Thermal, mechanical and viscoelastic properties of citric acid-crosslinked starch/cellulose composite foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, p. 115675, 2020.

HE, Li *et al.* Advances in microbial fuel cells for wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, n. December 2016, p. 388–403, 2017.

JIANG, Fengjing *et al.* Bacterial cellulose nanofibrous membrane as thermal stable separator for lithium-ion batteries. (Report). **Journal of Power Sources**, v. 279, p. 21, 2015.

JUNG, Rae Kim *et al.* Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 1004–1009, 2007.

KUMAR, Vikash; RUDRA, Ruchira; HAIT, Subrata. Sulfonated polyvinylidene fluoride-crosslinked-aniline-2-sulfonic acid as ion exchange membrane in single-chambered microbial fuel cell. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, 2021

LAY, Makara *et al.* High electrical and electrochemical properties in bacterial cellulose/polypyrrole membranes. **European Polymer Journal**, v. 91, p. 1–9, 2017.

LEE, Byoung-Ho; KIM, Hyun-Joong; YANG, Han-Seung. Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films. **Current Applied Physics**, v. 12, n. 1, p. 75–80, 2012.

LIU, D. Y.; SUI, G. X.; BHATTACHARYYA, D. Synthesis and characterisation of nanocellulose-based polyaniline conducting films. **Composites Science and Technology**, v. 99, p. 31–36, 2014.

LIU, Xu *et al.* Nano-sized fibrils dispersed from bacterial cellulose grafted with chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 214, p. 311–316, 2019.

MADEIRA, V. S. *et al.* Redução de Sulfato na Drenagem Ácida de Mina Através de Tratamento Anaeróbico com Bactérias Redutoras de Sulfato. **Carbonífera Criciúma S.A.** 2015.

MARINS, Jéssica A. *et al.* Flexible magnetic membranes based on bacterial cellulose and its evaluation as electromagnetic interference shielding material. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 7, p. 3994–4001, 2013.

MARINS, Jéssica A. *et al.* Flexible magnetic membranes based on bacterial cellulose and its evaluation as electromagnetic interference shielding material. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 7, p. 3994–4001, 2013.

MENZEL, Carolin *et al.* Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 1, p. 270–276, 2013.

NAM, Sunghyun *et al.* Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 1–9, 2016.

NIKHIL, G. N. *et al.* Applied resistance for power generation and energy distribution in

microbial fuel cells with rationale for maximum power point. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, n. May 2017, p. 267–274, 2018.

NUKULWAR, Masnaji R.; TUNGIKAR, Vinod B. Drying kinetics and thermal analysis of turmeric blanching and drying using solar thermal system. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 45, p. 101120, 2021

O'HAYRE, R. *et al.* Fuel cell fundamentals. 2016.

OGUNGBEMI, Emmanuel *et al.* Fuel cell membranes – Pros and cons. **Energy**, v. 172, p. 155–172, 2019.

OLAYIWOLA SIRAJUDEEN, Abdul Azeez *et al.* Innovative application of biopolymer composite as proton exchange membrane in microbial fuel cell utilizing real wastewater for electricity generation. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123449, 2021 a.

OUS, T.; ARCOUMANIS, C. Degradation aspects of water formation and transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cell: A review. **Elsevier**, 2013.

PALANISAMY, Gowthami *et al.* A comprehensive review on microbial fuel cell technologies: Processes, utilization, and advanced developments in electrodes and membranes. **Journal of Cleaner Production**, v. 221, p. 598–621, 2019.

PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **Elsevier Ltd**, 2010. v. 35*E-book*.

PENG, Shuo *et al.* Bacterial cellulose membranes coated by polypyrrole/copper oxide as flexible supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 4, p. 1930–1942, 2017.

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

RAMYA, M.; SENTHIL KUMAR, P. A review on recent advancements in bioenergy production using microbial fuel cells. **Chemosphere**, v. 288, p. 132512, 2022.

REICHE, Alison; KIRKWOOD, Kathlyn M. Comparison of Escherichia coli and anaerobic consortia derived from compost as anodic biocatalysts in a glycerol-oxidizing microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 318–323, 2012.

ROZENDAL, René A. *et al.* Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 8, p. 450–459, 2008.

SALIHU, Rabiou *et al.* Citric acid: A green cross-linker of biomaterials for biomedical applications. **Elsevier Ltd**, 2021.

SANTORO, Carlo *et al.* Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. **Journal of Power Sources**, v. 356, p. 225–244, 2017.

SCHAEFER, Emille Wittmann *et al.* Influence of turmeric incorporation on physicochemical,

antimicrobial and mechanical properties of the cornstarch and chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 342–350, 2020

SEGAL, L. *et al.* An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. v. 29, n. 10, p. 786–794, 2016.

SHABANI, Mehri *et al.* A critical review on recent proton exchange membranes applied in microbial fuel cells for renewable energy recovery. **Elsevier Ltd**, 2020 b.

SHABANPANA, Sajede; OMRANI, Abdollah. Influences of crosslink density on the performance of PVA-diphenylamine-4-sulfonic acid sodium salt composite membranes. **Solid state ionics**, v. 338, p. 12–19, 2019.

SHANNON, Maeve *et al.* The detection and determination of adulterants in turmeric using fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy coupled to chemometric analysis and micro-FTIR imaging. **Food Control**, v. 139, p. 109093, 2022.

SHARAF, Omar Z.; ORHAN, Mehmet F. **An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications**. Pergamon, 2014.

SHI, Zhijun *et al.* In situ nano-assembly of bacterial cellulose-polyaniline composites. **RSC Advances**, 2012, 2, 1040–1046.

SILVA, Julio C. J. **Aula 4 -Potenciometria (parte 2)**. Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Instituto de Ciências Exatas. Depto. de Química. 2020.

SRIVASTAVA, Rajesh K.; BODDULA, Rajender; POTHU, Ramyakrishna. Microbial fuel cells: Technologically advanced devices and approach for sustainable/renewable energy development. **Energy Conversion and Management: X**, v. 13, p. 100160, 2022.

SUGANTHI, S.; MOHANAPRIYA, S.; RAJ, V. Biocomposite proton-exchange membrane electrolytes for direct methanol fuel cells. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 25, 2016.

TAN, Wenqiang *et al.* Physical and Antioxidant Properties of Edible Chitosan Ascorbate Films. 2019. **J. Agric. Food Chem.** 2019, 67, 2530–2539.

TANG, Lian *et al.* Flexible conductive polypyrrole nanocomposite membranes based on bacterial cellulose with amphiphobicity. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 230–235, 2015.

TORRES, F. G.; ARROYO, J. J.; TRONCOSO, O. P. Bacterial cellulose nanocomposites: An all-nano type of material. **Materials Science and Engineering C**, v. 98, n. January, p. 1277–1293, 2019.

VÉLEZ-PÉREZ, L. S. *et al.* Industrial acid mine drainage and municipal wastewater co-treatment by dual-chamber microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 26, p. 13757–13766, 2020.

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

230, n. September 2019, p. 115604, 2020 a.

VILELA, Carla *et al.* Nanocellulose-based materials as components of polymer electrolyte fuel cells. **Royal Society of Chemistry**, 2019.

VILELA, Carla *et al.* Poly(4-styrene sulfonic acid)/bacterial cellulose membranes: Electrochemical performance in a single-chamber microbial fuel cell. **Bioresource Technology Reports**, v. 9, p. 100376, 2020 b.

VILELA, Carla *et al.* Poly(bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate)/bacterial cellulose nanocomposites: Preparation, characterization and application as polymer electrolyte membranes. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 8, n. 7, 2018.

XIA, Chengshuo *et al.* Models for Microbial Fuel Cells: A critical review. **Journal of Power Sources**, v. 373, p. 119–131, 2018.

XU, Juan *et al.* Fouling of proton exchange membrane (PEM) deteriorates the performance of microbial fuel cell. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1817–1824, 2012.

XU, Lu lu *et al.* Analysis of curcuminoids and volatile components in 160 batches of turmeric samples in China by high-performance liquid chromatography and gas chromatography mass spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 188, p. 113465, 2020.

XU, Yixin *et al.* Development and properties of bacterial cellulose, curcumin, and chitosan composite biodegradable films for active packaging materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 260, 2021.

YANG, Liang *et al.* Bacterial cellulose-poly(vinyl alcohol) nanocomposite hydrogels prepared by chemical crosslinking. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. SUPPL. 1, p. E245–E251, 2012.

YE, Jianbin *et al.* Fabrication of Bacterial Cellulose-Based ATO-PPy Nanocomposites as Flexible Conductive Materials. **Journal of Electronic Materials**, 2020.

YUAN, Yongkai *et al.* Encapsulation and delivery of curcumin in cellulose nanocrystals nanoparticles using pH-driven method. **LWT**, v. 155, 2022.

YUE, Lina *et al.* Preparation of a carboxymethylated bacterial cellulose/polyaniline composite gel membrane and its characterization. **RSC Advances**, v. 6, n. 73, p. 68599–68605, 2016.

ZHAO, Qingliang *et al.* Microbial fuel cell with high content solid wastes as substrates: a review. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, Beijing, v. 11, n. 2, p. 13, 2017.

ZHU, Wenkun *et al.* In-situ biopreparation of biocompatible bacterial cellulose/graphene oxide composites pellets. **Applied surface science**, v. 338, p. 22–26, 2015.