



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

Marcelo Cesa

**Membrana de Nanocelulose Bacteriana/Grafite para Aplicação como Membrana  
de Troca de Prótons em Células a Combustível Microbianas**

JOINVILLE  
2022

Marcelo Cesa

**Membrana de Nanocelulose Bacteriana/Grafite para Aplicação como Membrana de Troca de Prótons em Células a Combustível Microbianas**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientadora: Profa. Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreux

JOINVILLE

2022

CESA, MARCELO

Membrana de Nanocelulose Bacteriana/Grafite para Aplicação como Membrana de Troca de Prótons em Células a Combustível Microbianas / MARCELO CESA ; orientador, Derce de Oliveira Souza Recouvreux, 2022.

76p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Célula combustível microbiana. 3. Membrana de troca de prótons. 4. Nanocelulose bacteriana . 5. Grafite. I. de Oliveira Souza Recouvreux, Derce. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. III. Título.

Marcelo Cesa

**Membrana de Nanocelulose Bacteriana/Grafite para Aplicação como Membrana de Troca de Prótons em Células a Combustível Microbianas**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado, em 01 de novembro de 2022, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Claudimir Antonio Carminatti, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Profa. Regina Vasconcellos Antônio, Dra.  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Profa. Ana Paula Testa Pezzin, Dra.  
Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE)

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

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Prof. Wagner Maurício Pachekoski, Dr.  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Profa. Derce de Oliveira Souza Recouvreux, Dra.  
Orientadora

Joinville, 2022.

Este trabalho é dedicado ao meus pais e irmão, por todo apoio e incentivo durante todos estes anos.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Rita e Sérgio, por todo apoio e incentivo, desde o início de meus estudos, auxiliando de todas as formas possíveis para que eu sempre mantenha o foco em meu crescimento pessoal, profissional e acadêmico.

Ao meu irmão Guilherme, por todo apoio e colaboração.

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

A todo corpo docente da Universidade Federal de Santa Catarina, por todo o zelo e carinho.

À minha orientadora, Professora Derce, por sua atenção, dedicação e apoio. Por acreditar em mim e me incentivar em todos os momentos para a conclusão deste trabalho. Por todo seu tempo e ensinamentos.

Aos professores Claudimir Antonio Carminatti, Regina Vasconcellos Antônio e Ana Paula Testa Pezzin por aceitarem serem membros da banca examinadora.

À Leticia de Souza pelo apoio na produção e caracterização das membranas e ao William Francisconi Taufemback pela ajuda nas caracterizações eletroquímicas.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC/Florianópolis pelas análises microscópicas, em especial agradecer a Eliana de Medeiros Oliveira.

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

Uma mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original (EINSTEIN, Albert).

## RESUMO

Devido à crescente preocupação com o esgotamento dos recursos energéticos e alterações climáticas, as células de combustível, como dispositivos eficientes para obtenção de energia elétrica, têm atraído enorme atenção por causa de suas altas capacidades energéticas e benefícios ambientais. A célula a combustível é um sistema que converte a energia química contida em um combustível em eletricidade. Uma alternativa promissora para geração de eletricidade e, simultaneamente tratamento de efluentes e biorremediação, são as células a combustível microbianas (CCMs), as quais utilizam matéria orgânica como combustível, aproveitando os processos metabólicos de bactérias para gerar uma corrente elétrica. Um dos principais componentes das CCMs é a membrana de troca de prótons (MTP). As MTPs comercialmente disponíveis e mais utilizada são feitas de polímeros de ácido perfluorossulfônico, como o Nafion<sup>®</sup>. Essas membranas possuem custo elevado e limitações operacionais em altas temperaturas e baixa umidade. Assim, abordagens para encontrar alternativas de MTPs duráveis, de baixo custo e com desempenho eficiente são necessárias para tornar as CCMs competitivas. A celulose e a grafite são materiais biocompatíveis, abundantes na natureza e não poluentes. Celulose produzida por microrganismos, chamada de nanocelulose bacteriana (NCB), possui estrutura nanofibrilar com alta resistência, estabilidade térmica e mecânica, moldabilidade, flexibilidade, biocompatibilidade e cristalinidade superior a celulose vegetal. As propriedades potenciais de grafite, como bom condutor de eletricidade, elevada resistência térmica, lubrificidade, excelente resistência à corrosão, elevada estabilidade química, inerte e biocompatibilidade, o torna um material adequado para diversas aplicações industriais. O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver membranas de NCB, com grafite incorporada na sua estrutura, para aplicações como MTP em CCMs. A morfologia e a microestrutura das membranas foram avaliadas em microscópio de varredura eletrônica (MEV) e grupos funcionais, característicos da composição química, foram identificados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As membranas desenvolvidas apresentaram bom desempenho como MTP em CCMs, sendo o melhor resultado observado, após 37 dias, a CCM operando com a membrana de NCB contendo 1,0% de grafite como MTP, com tensão de 308,0 mV.

**Palavras-chave:** Célula a combustível microbiana. Membrana de troca de prótons. Nanocelulose bacteriana. Grafite.

## ABSTRACT

Due to the growing concern about the depletion of energy resources and climate change, fuel cells, as efficient devices for obtaining electrical energy, have attracted enormous attention because of their high energy capabilities and environmental benefits. The fuel cell is a system that converts the chemical energy contained in a fuel into electricity. A promising alternative for generating electricity and simultaneously treating effluents and bioremediation are microbial fuel cells (MFCs) which use organic matter as fuel, harnessing the energy of the metabolic processes of bacteria to generate an electric current. One of the main components of MFCs is the proton exchange membrane (PEM). Most commercially available PEM is made with perfluorosulfonic acid polymers such as Nafion<sup>®</sup>. These membranes have high costs and operational limitations at high temperatures and low humidity. Thus, approaches to finding durable, low-cost, and efficient-performances PEM alternatives are needed to make MFCs competitive. Cellulose and graphite are biocompatible materials, abundant in nature and non-polluting. Cellulose produced by microorganisms is called bacterial nanocellulose (BNC), it has a nanofibrillar structure with high resistance, thermal and mechanical stability, moldability, flexibility, biocompatibility, and crystallinity superior to vegetable cellulose. The potential properties of graphite, as a good conductor of electricity, high thermal resistance, lubricity, excellent resistance to corrosion, high chemical stability, inertness, and biocompatibility, make it a suitable material for several industrial applications. The main objective of this work was to develop BNC membranes with graphite incorporated in its structure, for applications such as PEM in MFCs. The morphology and microstructure of the membranes were evaluated using a scanning electron microscope (SEM) and functional groups, characteristic of the chemical composition, were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The developed membranes showed good performance as MTP in MCCs, with the best result observed, after 37 days, with the MCC operating with the NCB membrane containing 1.0% graphite as MTP, with a voltage of 308.0 mV.

**Keywords:** Microbial full cell. Proton exchange membrane. Bacterial nanocellulose. Graphite.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Princípio de funcionamento de uma célula a combustível microbiana .....	21
Figura 2 - Percolação de prótons em moléculas de água através da MTP .....	27
Figura 3 - Mecanismos de troca de prótons em MTPs.....	28
Figura 4 - Mecanismos de transferência de elétrons em CCMs.....	29
Figura 5 - Resíduos de glicose unidos por ligações do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ glicosídicas, formando o biopolímero celulose, n indicada resíduos de glicose. ....	30
Figura 6 - (a) Membrana hidrogel de CB. (b) Micrografia de MEV da microestrutura de membranas de CB .....	31
Figura 7 - A estrutura de grafite com folhas perpendiculares ao eixo em (a) e amostra de grafite natural em (b) .....	32
Figura 8 - Método de preparação da membrana de NCB com grafite.....	36
Figura 9 - Configuração da CCM para avaliação do desempenho das membranas desenvolvidas.....	41
Figura 10 – Monitoramento das CCMs utilizando dispositivo de aquisição de dados NI-DAQmx da National Instruments .....	42
Figura 11 - Software DAQExpress para aquisição, análise e apresentação de dados fornecidos pelo dispositivo de aquisição de dados NI-DAQmx .....	42
Figura 12 - Membrana hidrogel de NCB.....	45
Figura 13 - Em (a) membrana de NCB, em (b), (c) e (d) membranas de NCB-G 0,5%, 1,0% e 1,5% respectivamente após o processo de incorporação da grafite. Em (e) membrana de NCB seca, em (f), (g) e (h) membranas de NCB-G 0,5%, 1,0% e 1,5% respectivamente após o processo de incorporação da grafite, secas por evaporação .....	46
Figura 14 - Micrografia obtida por MEV do pó de grafite detalhando os diferentes tamanhos de cristais .....	47
Figura 15 - Porosidade da membrana NCB pura e das membranas NCB-G com diferentes concentrações de grafite utilizadas no preparo das amostras .....	48
Figura 16 - Conteúdo de água retido nas membranas .....	49
Figura 17 - Capacidade de troca iônica (IEC) para as membranas de NCB e de NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5% .....	51
Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV. Em (a) pó de grafite, (b) NCB-G 0,5% (c) de NCB-G 1% e em (d) NCB-G (1,5%) .....	53

Figura 19 - Espectros de FTIR-ATR de membranas de NCB e NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5% .....	56
Figura 20 - Espectros de FTIR-ATR de flocos de grafite.....	56
Figura 21 - Perfil da densidade de potência diária desenvolvida pelas CCMs utilizando as membranas NCB pura, NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5% como MTP..	60
Figura 22 - Curva de Polarização.....	62
Figura 23 - Membranas utilizadas como MTP em CCMs após 37 dias de operação	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais tipos de células combustíveis e suas características.....	20
Tabela 2 - Meio de cultivo utilizado para o crescimento da <i>E. coli</i> na CCM.....	41
Tabela 3 - Condutividade elétrica através do método de duas pontas para as membranas de NCB pura e de NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5%.....	52
Tabela 4 - Principais bandas da análise FTIR características à NCB e a grafite incorporado na membrana de NCB nos espectros FTIR.....	58
Tabela 5 - Desempenho das membranas desenvolvidas nesta pesquisa como MTP em CCMs .....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NCB	Nanocelulose bacteriana
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
TGA	Análise Termogravimétrica
CC	Célula a Combustível
CCM	Célula combustível microbiana
MTP	Membrana de troca de prótons

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	<b>Objetivo Geral</b>	<b>17</b>
1.1.2	<b>Objetivos Específicos</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>19</b>
2.1	CÉLULA COMBUSTÍVEL	19
2.2	CÉLULA A COMBUSTÍVEL MICROBIANA	20
<b>2.2.1</b>	<b>Componentes da CCM</b>	<b>22</b>
2.2.1.1	<i>Compartimento anódico</i>	22
2.2.1.2	<i>Compartimento catódico</i>	23
2.2.1.3	<i>Eletrodos</i>	23
2.3	MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS	24
<b>2.3.1</b>	<b>Tipos de MTP para CCM</b>	<b>25</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Morfologias de MTP e mecanismos de troca de prótons</b>	<b>26</b>
2.4	Mecanismos de transferência de elétrons	28
2.5	CELULOSE	29
<b>2.5.1</b>	<b>Celulose bacteriana</b>	<b>30</b>
2.5.1.1	<i>Nanocelulose bacteriana</i>	31
2.6	GRAFITE	32
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>35</b>
3.1	PREPARAÇÃO DA MEMBRANA DE NCB-G	35
<b>3.1.1</b>	<b>Produção de membranas de NCB</b>	<b>35</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Incorporação da grafite em membranas de NCB</b>	<b>35</b>
3.2	CARACTERIZAÇÃO	37
<b>3.2.1</b>	<b>Ensaio de Porosidade</b>	<b>37</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Capacidade de Absorção de Água</b>	<b>37</b>

<b>3.2.3</b>	<b>Capacidade de troca iônica (IEC)</b> .....	<b>38</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Morfologia e microestrutura</b> .....	<b>38</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>39</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Propriedades elétricas</b> .....	<b>39</b>
<b>3.3</b>	<b>CONFIGURAÇÃO E MONITORAMENTO DE CCMs</b> .....	<b>39</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Configuração das CCMs</b> .....	<b>39</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Monitoramento e análise da geração de energia pelas CCMs</b> .....	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>44</b>
<b>4.1</b>	<b>PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE nanocelulose bacteriana</b> .....	<b>44</b>
<b>4.2</b>	<b>PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO NCB/grafite</b> .....	<b>45</b>
<b>4.3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS NCB-G</b> .....	<b>46</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Porosidade</b> .....	<b>46</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Capacidade de absorção de água</b> .....	<b>48</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Capacidade de troca iônica (IEC)</b> .....	<b>50</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Propriedades elétricas das membranas NCB-G</b> .....	<b>52</b>
<b>4.3.5</b>	<b>Morfologia e microestrutura</b> .....	<b>52</b>
<b>4.3.6</b>	<b>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>54</b>
<b>4.3.7</b>	<b>Avaliação do desempenho das membranas desenvolvidas como MTP em CCM</b> .....	<b>58</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>64</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Devido à crescente preocupação com o esgotamento dos recursos energéticos e alterações climáticas, as células de combustível, como dispositivos eficientes para obtenção de energia elétrica a partir de energia química por meio de processos eletroquímicos, têm atraído enorme atenção por causa de suas altas capacidades energéticas e benefícios ambientais (LI, et al. 2020).

A célula a combustível é uma célula galvânica que converte a energia química contida no combustível em eletricidade. Este processo eletroquímico não envolve nenhum processo mecânico ou térmico e requer apenas oxigênio para iniciar a reação. Este processo se assemelha ao de uma bateria, onde combustível e oxidante (ambos na forma gasosa) correspondem ao ânodo e ao cátodo e são canalizados para o eletrólito para alimentar a reação. Os eletrólitos podem ser sólidos ou líquidos, operar em altas ou baixas temperaturas e conduzir diferentes íons específicos (ALOBI, WILBERFORCE, ABDELKAREEM, 2021).

Destacando o conceito de células combustíveis, uma alternativa promissora para geração de eletricidade e, simultaneamente tratamento de efluentes e biorremediação, são as células combustíveis microbianas, as CCMs, as quais utilizam matéria orgânica como combustível, aproveitando os processos metabólicos de bactérias para gerar uma corrente elétrica. Produzem bioeletricidade de forma sustentável, além de tratar águas residuais (WANG et al., 2011; ARUN, et al., 2020).

O eletrólito mais comumente utilizado em CCM é a membrana de Nafion<sup>®</sup>, um copolímero [tetrafluoretileno (Teflon<sup>®</sup>) e ácido perfluoro-3,6-dioxo-4-metil-7-octeno-sulfônico], que permite a passagem de cátions pela sua estrutura (LOGAN, 2008). Contudo, as membranas de Nafion<sup>®</sup> possuem limitações, como a baixa estabilidade térmica, fazendo com que sua resistência mecânica e sua capacidade de conduzir cátions seja reduzida em temperaturas acima de 90 °C (XU, et al., 2017). Além disso, em situações em que a umidade é variável ou em baixas temperaturas as membranas de Nafion<sup>®</sup> perdem muito o seu desempenho (GADIM, et al., 2014).

A celulose sintetizada por bactérias, a NCB, é produzida na forma de um hidrogel, composta de nanofibras, com conteúdo de água de aproximadamente 99%, formando uma estrutura tridimensional nanométrica porosa (SHI et al., 2014). A NCB possui características que a tornam interessante para muitas aplicações, devido a sua

biocompatibilidade, alta porosidade, alta resistência mecânica, alta cristalinidade, baixa densidade, alta capacidade de absorção e retenção de água (CHAWLA et al., 2009). Em meio de cultivo estático, a NCB produzida forma uma membrana gelatinosa que é acumulada na superfície do meio líquido, adquirindo o formato do frasco em que é cultivado (SHI et al., 2014).

A grafite é a forma cristalina mais estável apresentada pelo carbono. As propriedades potenciais do material de grafite, como bom condutor de eletricidade, isolante térmico, excelente resistência à corrosão, alta estabilidade química, inércia, grande resistência à temperatura e biocompatibilidade, o torna muito adequado como um material para aplicações em eletrônica, como em eletrodos e baterias (LIN et al., 2014).

Neste contexto, este trabalho de pesquisa visa desenvolver uma MPT baseada em NCB, polímero de baixo custo, em comparação com outros materiais, como o Nafion, incorporada de grafite para atribuir melhora em suas propriedades e desempenho em uma CCM.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste projeto é desenvolver membranas poliméricas constituídas de nanocelulose bacteriana com incorporação de grafite para aplicações como membranas de troca de prótons em células combustíveis microbianas.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Entre os objetivos específicos deste trabalho pretende-se:

- a) Preparar uma membrana condutora de prótons incorporando grafite às nanofibras de membranas de NCB;
- b) Caracterizar a morfologia, a microestrutura, as propriedades físicas e químicas da membrana de troca de prótons desenvolvida para conhecer e compreender as propriedades fundamentais para a eficácia da troca de prótons;

- c) Avaliar a capacidade de troca iônica das membranas produzidas;
- d) Avaliar as membranas desenvolvidas como uma membrana de troca de prótons em CCMs, acompanhando o desempenho por meio dos parâmetros operacionais diferença de potencial e densidade de potência.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CÉLULA COMBUSTÍVEL

A tecnologia de células de combustível surgiu em 1839, com a experiência do físico inglês William Grove na inversão da eletrólise. Esta tecnologia possui potencial em diversas aplicações, como energia portátil, geração de eletricidade estacionária, propulsão de veículos e em grandes usinas elétricas, sendo uma das alternativas recentes que oferece uma rápida solução para o problema do uso de energias de fontes não renováveis (HAMES, et. al., 2018; SAZALI, et al., 2020; SOMMER, 2012).

Assim como as baterias, as células a combustível (CC) são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica. Porém, diferentemente das baterias, nas quais a energia máxima disponível é determinada pela quantidade de reagentes armazenados, uma CC é uma fonte conversora de energia que pode, teoricamente, fornecer energia elétrica por tanto tempo quanto lhe seja fornecido combustível (CHEN et al., 2019).

A diferença entre a CC e as pilhas e baterias é que na CC o fornecimento e consumo dos agentes redutores e oxidantes é contínuo, garantindo o seu funcionamento por muito mais tempo, já que não haverá esgotamento de seus reagentes, ou seja, a eletricidade é gerada indefinidamente enquanto houver combustível e oxidante injetados nos eletrodos da célula. Já nas pilhas e baterias a energia é armazenada nos componentes no seu interior (TRINDADE, 2020).

O funcionamento geral de uma CC pode ser explicado da seguinte forma: o combustível é alimentado no ânodo e passa por canais de distribuição de gases, até chegar a um eletrodo, que é constituído de duas camadas: uma de difusão e outra catalítica (onde ocorre a reação de oxidação e liberação de elétrons). Separando o ânodo e o cátodo está o eletrólito, que permite a passagem de íons. No lado catódico, ocorre a alimentação do oxidante que passa por um caminho semelhante e recebe os elétrons (que circularam por um circuito externo) sofrendo assim uma redução e completando a reação eletroquímica (SOMMER, 2012).

As CC podem ser diferenciadas pelos diferentes eletrólitos e combustíveis utilizados, o que conseqüentemente resulta em diferentes parâmetros de operação (ANG et al., 2011). Os principais tipos de CC estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais tipos de células combustíveis e suas características

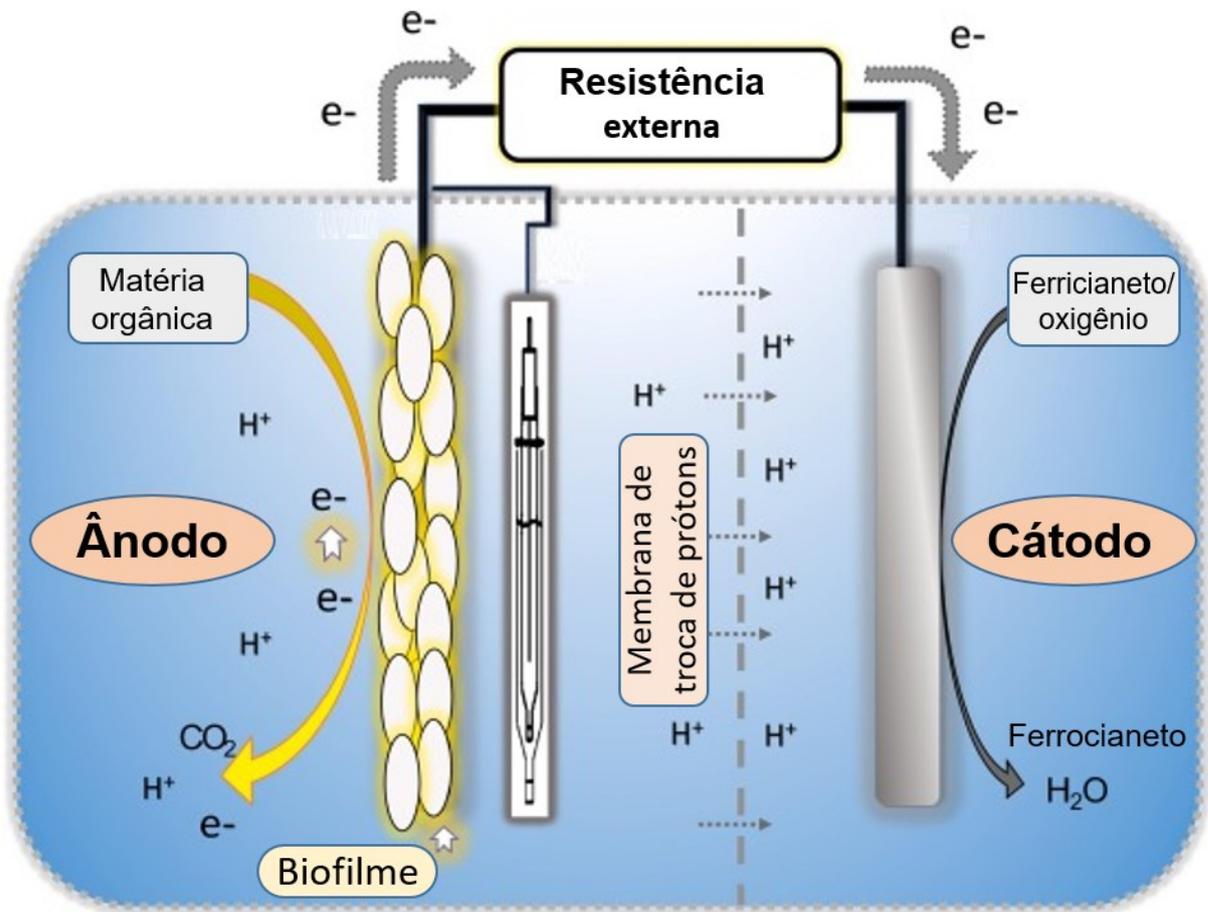
<b>Tipo de Célula</b>	<b>Íon</b>	<b>Tipo do Eletrólito</b>	<b>Temperatura de operação (°C)</b>	<b>Combustível e Oxidante</b>
Alcalina (AFC)	OH <sup>+</sup>	KOH ou solução de sódio	≈ 60 - 120	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
Ácido Fosfórico (PAFC)	H <sup>+</sup>	Ácido Fosfórico	≈ 160 - 220	H <sub>2</sub> puro
Carbonatos Fundidos (MCFC)	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	Lítio ou carbonato de potássio	≈ 600 - 800	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos
Membrana de troca de prótons (PEMFC)	H <sup>+</sup>	Polímero Sólido (Nafion <sup>®</sup> )	≈ 80	H <sub>2</sub>
Óxido sólido (SOFC)	O <sup>-2</sup>	Zircônia (ZRO <sub>2</sub> )	≈ 800 - 1000	H <sub>2</sub> , CO
Metanol direto (DMFC)	H <sup>+</sup>	Polímero Sólido	≈ 80	Metanol

Fonte: Ravankar e Majumdar (2014).

## 2.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL MICROBIANA

Células a combustível microbianas (CCMs) são dispositivos eletroquímicos que continuamente convertem a energia química de um combustível em energia elétrica enquanto os reagentes necessários forem supridos e os produtos removidos. A sua estrutura básica consiste em uma membrana eletrólito condutora de prótons inserida entre um ânodo e um cátodo. Convertem energia química diretamente em energia elétrica e possuem altíssima eficiência (BAYER et al., 2016). A Figura 1 ilustra o funcionamento de uma CCM constituída por duas câmaras, anódica e catódica separadas por uma MTP. Dentro da câmara anódica encontram-se os microrganismos responsáveis pela geração de energia, através da oxidação de um substrato orgânico, como a glicose, formando um biofilme. Os eletrodos são ligados por um circuito externo, através do qual ocorre o fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo.

Figura 1 - Princípio de funcionamento de uma célula a combustível microbiana



Fonte: adaptada de Kumar (2019), com permissão

Na câmara anódica os microrganismos atuam como biocatalizadores oxidando os substratos para gerar elétrons e prótons. Em virtude de sua conformação, nesta câmara, não há oxigênio, forçando-as a encontrar outro aceptor de elétrons, nesse caso o eletrodo ligado a um circuito elétrico. Os elétrons gerados a partir do metabolismo microbiano são transferidos direta ou indiretamente, através de mediadores, para o eletrodo e seu movimento ordenado pelo circuito forma uma corrente elétrica. Essa corrente gera um potencial entre os dois eletrodos, que pode ser convertida em energia elétrica. No cátodo, os elétrons são reduzidos, utilizando-se, como aceptor final de elétrons, o oxigênio ( $O_2$ ), o qual pode ser proveniente de fonte natural ou artificial. O oxigênio é o aceptor mais utilizado devido a sua viabilidade e elevado potencial redox, entretanto, outras substâncias podem desempenhar este papel, como: dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), cloreto férrico ( $FeCl_3$ ) e ferrocianeto de

potássio ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) (JOHN e LOPES, 2013, KUMAR et al., 2019; LOGAN, 2008). Os prótons produzidos na câmara anódica pelo metabolismo dos microrganismos passam para a câmara catódica através da membrana de troca de prótons, onde são consumidos na reação de redução do oxigênio para formação de água (KUMAR et al., 2019; OBILEKE et al., 2021).

### **2.2.1 Componentes da CCM**

A CCM é constituída por um compartimento anódico e outro catódico. Ambos os compartimentos possuem um eletrodo constituinte. Em uma CCM, a eletricidade é gerada através da oxidação do substrato contido em uma câmara de anódica, dando origem à geração e transporte de elétrons e prótons. Simultaneamente, o elétron é transportado do ânodo para o cátodo por um circuito externo e o próton é movido através de uma membrana polimérica trocadora de prótons. Finalmente, elétrons e prótons se combinam com oxigênio para produzir moléculas de água na câmara catódica. Nas CCM, atividades catalíticas de microrganismos estão envolvidas na conversão de energia química da biomassa em energia elétrica.

#### *2.2.1.1 Compartimento anódico*

Em uma CC, o compartimento ou câmara anódica é onde ocorre a oxidação do combustível. Os prótons são transmitidos pela membrana trocadora de prótons e os elétrons pelo eletrodo passando por um circuito externo (KHAN; MAJID; RAZA, 2019).

Nas CCMs ocorre o mesmo processo, entretanto as reações de oxidação são realizadas por microrganismos. No compartimento anódico está presente a solução propícia para o crescimento de microrganismos eletrogênicos. Este compartimento funciona em meio anaeróbico, onde ocorre a colonização de bactérias, formando assim um biofilme, que é a associação de microrganismos aderidos entre si por seus produtos extracelulares. Os microrganismos eletroquimicamente ativos geram elétrons e prótons após oxidarem a matéria orgânica. Os prótons produzidos nesta reação passam pela membrana que divide a CCM por difusão e chegam ao compartimento catódico, onde o oxigênio sofre o processo de redução (JOHN;

LOPES, 2013; SLATE et al., 2019). A Figura 1 representa o processo de geração de elétrons e prótons no compartimento anódico da CCM através de biofilmes bacterianos aderidos ao eletrodo.

#### 2.2.1.2 *Compartimento catódico*

No compartimento catódico está presente o eletrodo que desempenha o papel de acceptor de elétrons provenientes do ânodo que atravessam o eletrólito. Nesse compartimento ocorre o processo de redução (SANTORO et al, 2017).

Nas CCMs de duas câmaras, oxigênio e o ferrocianeto de potássio são comumente empregados como aceptores finais de elétrons. O oxigênio é um elemento de grande abundância e apresenta o maior potencial padrão, com valores relatados em torno de 0,695 V, já para o ferrocianeto de potássio o valor relatado na literatura é em torno de 0,361 V. Apesar disso, em meio aquoso, o ferrocianeto apresenta um desempenho melhor em comparação ao oxigênio, com geração de correntes elétricas superiores (LOGAN, 2008; SANTORO et al., 2017). Este desempenho superior do ferrocianeto de potássio como acceptor final de elétrons está ligado à sua disponibilidade na superfície do eletrodo. A saturação de oxigênio em água é baixa, logo, não há grande demanda de oxigênio dissolvido no meio aquoso, sendo pouco disponibilizado na superfície do eletrodo (PALANISAMY et al., 2019).

#### 2.2.1.3 *Eletrodos*

As CCMs possuem dois eletrodos, um no compartimento anódico e outro no catódico, separados por um eletrólito. Estes componentes são conectados eletricamente a um circuito externo e juntos formam uma célula a combustível unitária. Devem ser bons condutores elétricos e geralmente possuem em sua estrutura o elemento catalisador, sendo comumente utilizado a platina (CHATURVEDI; VERMA, 2016).

O eletrodo anódico fica em contato direto com os microrganismos, logo, precisa ser biocompatível e quimicamente estável. Eletrodos metálicos podem ser utilizados, desde que avaliadas suas toxicidades aos microrganismos. Entretanto, para o ânodo, os materiais mais utilizados na literatura são feitos de carbono, em suas

diferentes formas, como tecido, placas e feltros (LOGAN e REGAN, 2006; WANG et al., 2012).

O cátodo compartilha de características semelhantes ao ânodo, entretanto normalmente com ausência de microrganismos eletrogênicos e desempenha o papel de doador de elétrons para um acceptor final, como o oxigênio, na câmara catódica. O uso de um catalizador na câmara catódica, como ferrocianeto de potássio, ou aderido ao cátodo, como platina promove o aumento do desempenho da CCM (PALANISAMY et al., 2019).

Em ambas as unidades, a área superficial do eletrodo é uma característica importante, pois liga-se diretamente ao desempenho da CCM. No caso ânodo, por permitir maior adesão de biofilme no eletrodo para captação de elétrons e no cátodo para maior área de contato com os elementos aceptores de elétrons (oxigênio e ferrocianeto de potássio) (TRINDADE, 2018).

### 2.3 MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS

As CCMs utilizam membranas de troca de prótons (MTP), as quais desempenham as funções de transportar prótons, evitar a passagem de elétrons e separar o ânodo do cátodo. A MTP também impede a troca entre as câmaras anódica e catódica. O uso destas membranas influencia em diversos parâmetros de desempenho da CCM, como resistência interna, difusão de oxigênio, perda de substrato e alteração de pH (LEONG, 2013; PALANISAMY et al., 2019).

A confecção de uma membrana que atenda esses parâmetros de forma eficiente é um fator limitante. A resistência interna da CCM pode ser reduzida utilizando-se uma MTP de baixa resistência, como membranas de microfiltração. Entretanto, isto reduz o desempenho da CCM, pois o oxigênio e substratos acabam permeando. Ao permear oxigênio para a região anódica, ocorre uma perda de tensão e a possibilidade de crescimento de microrganismos aeróbios. De forma inversa, ao haver permeabilidade de substrato, do ânodo para o cátodo, este tende a ser oxidado na região catódica, gerando elétrons e conseqüentemente reduzindo a eficiência da CCM. Já o uso de membranas que impedem a passagem de oxigênio e substrato, provocam alteração no pH dos dois compartimentos, podendo também interferir na eficiência da célula (LEONG, 2013; PANDIT et al, 2012).

Diversos materiais, são utilizados ou tem sido estudado para uso como MTPs em CCMs. A membrana mais utilizada e conhecida comercialmente é a Nafion®, produzida pela Dupont Co., EUA. A Nafion® possui alta condutividade protônica, estabilidade química e térmica, boa resistência mecânica e resistência a materiais corrosivos. No entanto, ela apresenta um custo elevado e perda de propriedades em operações com temperaturas elevadas (RAMKUMAR, 2012; XU et al, 2018).

Considerando o alto custo das membranas disponíveis comercialmente e os fatores limitantes no uso de membranas, o desenvolvimento de novas e aprimoradas MTPs para CCMs, que minimizem as interferências em sua eficiência, é essencial para a viabilização destas células.

### **2.3.1 Tipos de MTP para CCM**

Materiais porosos são amplamente utilizados para a permeabilidade iônica em células combustíveis de duas câmaras. As membranas implicam fatores limitantes do desempenho das CCMs, atrelados às características de resistência interna, permeabilidade de oxigênio e substratos e pH, como já visto anteriormente. Em CCMs, membranas fluoradas, membranas parcialmente fluoradas e membranas não fluoradas são as classes de MTPs mais descritas nos estudos para desempenhar esta função (KUMAR et al., 2019; LEONG, 2013; PANDIT et al, 2012).

Os principais tipos e características de membranas de troca de prótons são descritas por Ogungbemi et al. (2019) como segue:

Membranas fluoradas são as mais comuns, pois suas características de condução de prótons e estabilidade mecânica são as melhores disponíveis comercialmente. Funcionam bem como membranas em CCMs em temperaturas inferiores a 100 °C. Em altas temperaturas tem baixa condução protônica, estabilidade mecânica e capacidade de absorção de água, limitando sua faixa de operação. Além disso, os materiais utilizados em sua fabricação têm custos elevados. A Nafion®, membrana comercial de grande uso para este fim, faz parte deste grupo. O material é baseado em um grupo de ácido sulfônico ligado a um polímero fluorado.

Membranas parcialmente fluoradas são modificações baseadas em membranas fluoradas que incluem aditivos como ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiSiO<sub>4</sub>. Esses aditivos melhoram as características químicas e mecânicas das membranas sem afetarem sua

capacidade de conduzir prótons e elevando a faixa de operação para 150 °C. Membranas parcialmente fluoradas também possuem altos custos e alguns dos materiais utilizados em sua produção possuem baixa disponibilidade.

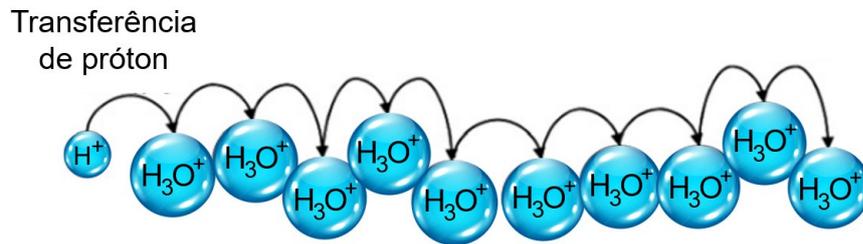
Membranas não fluoradas são feitas, em geral, de materiais poliméricos que são funcionais, usualmente de menores custos e disponíveis. Também há estudos de membranas não fluoradas feitas de materiais cerâmicos nanoporosos. Embora uma alternativa promissora, este tipo de membrana apresenta propriedades inferiores quando comparadas às fluoradas e parcialmente fluoradas, necessitando de melhorias para viabilizar sua aplicação.

### **2.3.2 Morfologias de MTP e mecanismos de troca de prótons**

Para proceder um bom desempenho na CCM, a MTP deve apresentar algumas características essenciais como alta condutividade iônica, estabilidade química, boas propriedades mecânicas e durabilidade. Muitas destas características podem ser estudadas e melhoradas avaliando-se as propriedades morfológicas da MTP (LEONG, 2013; OGUNGBEMI, et al., 2019).

A capacidade de absorção de água está diretamente ligada à porosidade, o que influencia diretamente na capacidade de transporte de prótons pela MTP. Isto ocorre porque os prótons aderem-se à moléculas de água presentes na membrana, conforme ilustra a Figura 2, formando íons hidrônio, que se movem de uma molécula de água para outra, resultando na percolação de prótons e causando o inchamento da membrana devido à formação de aglomerados iônicos, este mecanismo de transferência de prótons é conhecido como mecanismo veicular. Devido a este inchaço, a membrana precisa apresentar boas propriedades mecânicas e de absorção de água, para retornar ao seu estado inicial sem desgastes estruturais (PEIGHAMBARDoust; ROWSHANZAMIR; AMJADI, 2010; OGUNGBEMI, et al., 2019, TSANG e HOLDCRAFT, 2012).

Figura 2 - Percolação de prótons em moléculas de água através da MTP



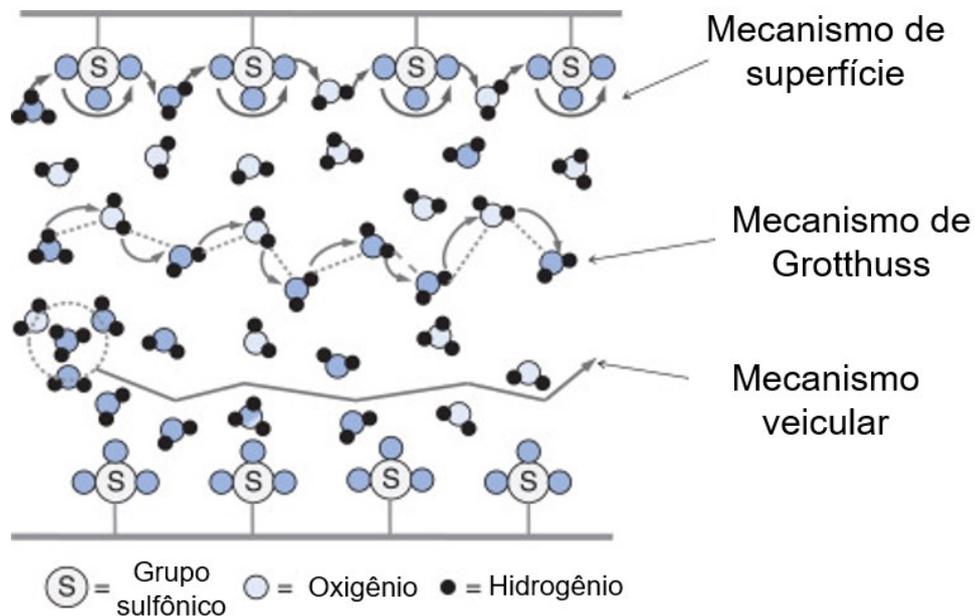
Fonte: adaptado de Peighambardoust; Rowshanzamir; Amjadi (2010), com permissão

Chien et al. (2013) desenvolveram uma membrana híbrida de Nafion<sup>®</sup>/grafite e relataram boa capacidade de absorção de água, melhora na condutividade de prótons e menor resistência.

Outra característica importante da MTP é a espessura sua. Quanto menor a espessura da membrana, menor vai ser sua resistência interna, o que consequentemente facilita a permeabilidade de prótons. No entanto, com a diminuição da espessura, a resistência mecânica também é reduzida, tornando a membrana mais frágil e suscetível a danos estruturais.

Apesar do mecanismo veicular de ser um dos principais mecanismos de condutividade de prótons, outros dois mecanismos também desempenham este papel em uma MTP conforme ilustra a Figura 3. No mecanismo de superfície, o transporte de prótons ocorre através de 'saltos' entre os grupos de ácido sulfônico que revestem a parede do poro, mediado por moléculas de água intermediárias. Já o mecanismo de Grotthuss é um processo de difusão estrutural em que os prótons são transferidos através de ligações de hidrogênio seguidas de reorientação dos dipolos de água. Este mecanismo baseia-se na formação e quebra das ligações de hidrogênio e apesar de ser mais rápido para a transferência de prótons, necessita de prótons em excesso no sistema (TSANG e HOLDCRAFT, 2012; WEI, 2019).

Figura 3 - Mecanismos de troca de prótons em MTPs.



Fonte: adaptado de TSANG e HOLDCRAFT (2010), com permissão

## 2.4 MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS

A respiração celular de bactérias envolve diversas redes metabólicas que atuam como condutores para o fluxo de elétrons até um aceptor final de elétrons. Os micro-organismos coletam elétrons de moléculas orgânicas e/ou inorgânicas presentes no ambiente e os transferem para cadeias especializadas de transporte de elétrons durante a respiração celular. Dois processos de transferência de elétrons são os mais importantes dentro de uma CCM, transferência direta e transferência mediada (KUMAR; SINGH e ZULARISAM, 2016; MARASSI, 2020).

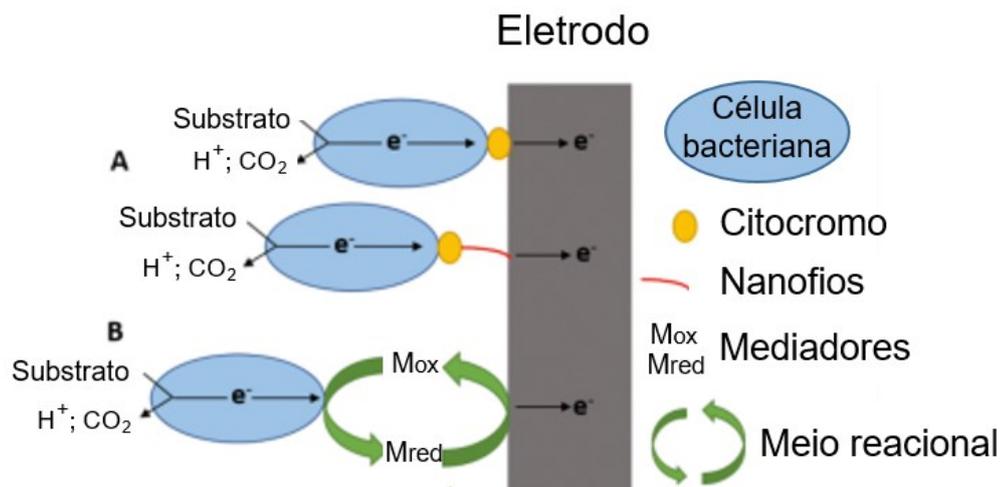
A transferência direta de elétrons ocorre pelo contato físico entre as membranas das células bacterianas e o eletrodo. As transferências são realizadas por citocromos de membrana externa, pili condutores ou apêndices, também chamados de nanofios (MARASSI, 2020).

Nem todos os microrganismos possuem a capacidade de fazer transferência direta de elétrons, ou até mesmo não estão em contato direto com o eletrodo e, nestes casos, ocorre uma transferência indireta dos elétrons, ou transferência mediada. Este processo ocorre através de substâncias redox, que ganham elétrons das bactérias, deixando-as em estado reduzido até o contato com o eletrodo, onde são oxidadas e

ficam livres para refazer o processo de transferência novamente. Estes mediadores são desenvolvidos no processo celular de diversas bactérias, como flavinas, mononucleotídeos de flavina, piocianinas e quinonas (AIYER, 2020).

A Figura 4 representa os processos de transferências de elétrons, direto e mediado.

Figura 4 - Mecanismos de transferência de elétrons em CCMs

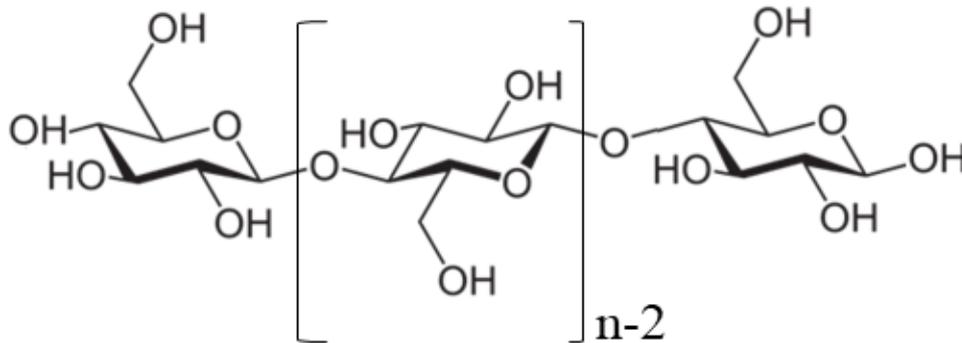


Fonte: adaptado de Aiyer (2020), com permissão

## 2.5 CELULOSE

A celulose é o biopolímero mais abundante do planeta, estando presente na parede celular das plantas, muito utilizada no passado em seu uso industrial para fabricação de cordas, velas, papel, madeira para habitação e outras diversas aplicações. É um homopolissacarídeo com fórmula molecular  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . A Figura 5 apresenta a cadeia de celulose, constituída por resíduos de glicose unidos por ligações do tipo  $\beta(1 \rightarrow 4)$  glicosídicas, formando o biopolímero celulose. Sua estrutura possui regiões altamente ordenadas, estabilizadas por ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. Sua natureza cristalina em sua ordem estrutural implica que todos os átomos são fixados em posições discretas uns em relação aos outros. Essa característica permite que a matriz cristalina seja suficientemente forte para evitar a penetração não só por enzimas, mas também por moléculas pequenas, como água (KLEMM et al, 2001; PEREIRA, 2020, TRINDADE, 2018).

Figura 5 - Resíduos de glicose unidos por ligações do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$  glicosídicas, formando o biopolímero celulose, n indicada resíduos de glicose.



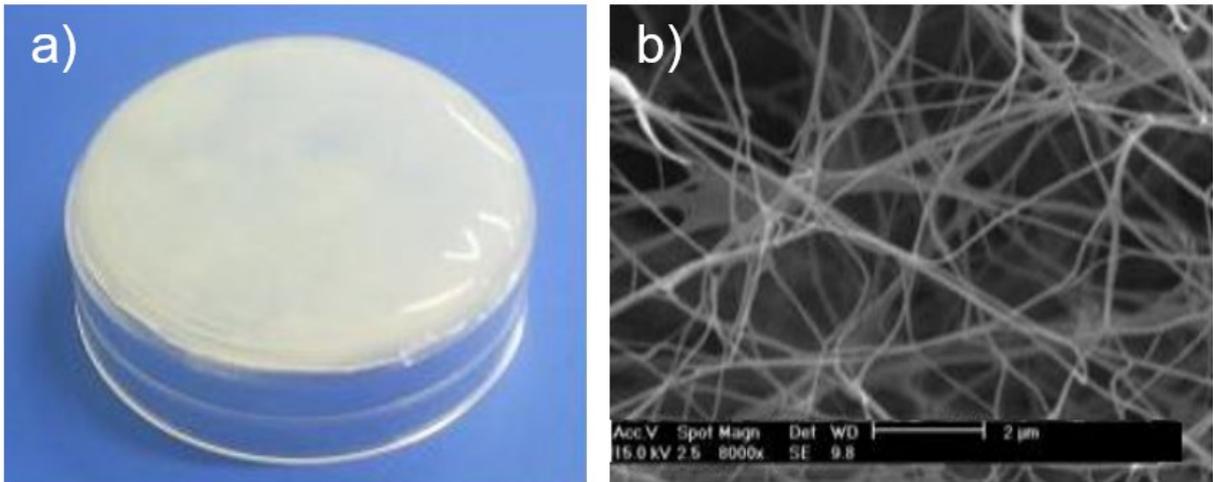
Fonte: elaborado pelo autor

### 2.5.1 Celulose bacteriana

A celulose bacteriana é uma forma pura e cristalina da celulose, possuindo uma estrutura nanofibrilar com alta resistência, estabilidade térmica e mecânica, moldabilidade, flexibilidade, biocompatibilidade e cristalinidade superior a celulose vegetal. Esta pode ser utilizada com base para condutores de prótons como o poli (ácido 4-estireno sulfônico) e o Nafion<sup>®</sup>, bem como a torna interessante no desenvolvimento de diversos outros materiais por suas características únicas (GADIN, 2014; HU et al., 2011).

Com características quimicamente semelhantes à celulose vegetal, a CB pode ser sintetizada por diversas espécies de micro-organismos, como os pertencentes aos gêneros: *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Komagataeibacter*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* e *Sarcina*. A síntese deste material de forma biológica, a torna livre de impurezas, como hemicelulose e lignina, presentes na celulose vegetal. Cada espécie de micro-organismo irá produzir CB com características únicas. As bactérias do gênero *Komagataeibacter*, produzem celulose pura na forma de um hidrogel, depositado na superfície do meio de cultura, a partir de diversas fontes de carbono (HU et al., 2011; RECOUVREUX, 2008; ZHANG et al., 2020).

Figura 6 - (a) Membrana hidrogel de CB. (b) Micrografia de MEV da microestrutura de membranas de CB



Fonte: Recouvreux (2008), com permissão

### 2.5.1.1 Nanocelulose bacteriana

De acordo com Godinho et al. (2016), a nanocelulose bacteriana é sintetizada por micro-organismos, sendo secretada extracelularmente sob a forma de uma rede de nanofibras distribuídas, que estão interligadas e formam uma estrutura tridimensional altamente reticulada com uma matriz única e porosa.

Chen, Cho e Jin (2010) relatam que as estruturas da NCB são semelhantes a uma teia porosa ultrafina, estabilizada por ligações de hidrogênio. Segundo Yano et al. (2005), o coeficiente de expansão térmica da NCB se assemelha ao do vidro na direção axial, já a resistência à tração e o módulo de Young são próximos às fibras de aramida, como o Kevlar.

Ainda de acordo com Chen, Cho e Jin, 2010, por ser biodegradável, de baixo custo, proveniente de fontes renováveis e pelas suas excelentes propriedades estruturais, a NBC vem ganhando interesse científico rapidamente em aplicações funcionais avançadas, como em membranas condutoras.

Polímeros condutores, como poliacetileno, polipirrol, polifurano, polianilina e politiofeno, e fibroína, ouro, cobre, prata, dióxido de titânio, óxido de zinco, platina e paládio bem como grafeno e nanotubos de carbono tem sido estudados como materiais compósitos com NCB para diversas aplicações como em instrumentos

elétricos, baterias e membranas de troca de prótons em células de combustível (MEDEIROS et al., 2012).

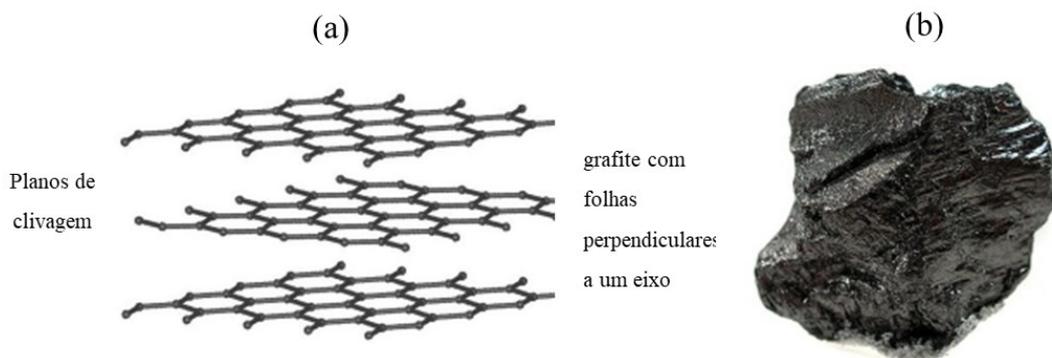
## 2.6 GRAFITE

A grafite é um mineral, a forma alotrópica natural do elemento carbono, originando-se por metamorfismo de matéria carbonosa de natureza orgânica. A base da formação de grafite é o carbono puro (HAMMES, 2016).

As jazidas de grafite mais importantes estão localizadas na China, Canadá, Brasil, México, Rússia, Índia, Madagascar e Siri Lanka, sendo que a China conta com as maiores reservas desse tipo de minério com recursos totais de 35,48 milhões de toneladas e reservas de 8,07 milhões de toneladas (CUI et al., 2017).

A grafite é formada de uma estrutura em camadas, que consiste em anéis de seis átomos de carbono dispostos em folhas horizontais em sistema hexagonal. É possível observar na Figura 7 em (a) a estrutura da grafite constituída de folhas perpendiculares ao eixo e na Figura 7 (b) uma amostra de grafite natural (BRITANNICA, 2022). Essa rede cristalina e flexível de átomos de carbono de grafite permite a sua maleabilidade (HAMMES, 2016).

Figura 7 - A estrutura de grafite com folhas perpendiculares ao eixo em (a) e amostra de grafite natural em (b)



Fonte: ITUB (2009). Wikimedia Commons

As propriedades potenciais de grafite, como bom condutor de eletricidade, elevada resistência térmica, lubrificidade, excelente resistência à corrosão, elevada estabilidade química, inércia, biocompatibilidade, o torna um material adequado para

diversas aplicações industriais, como lubrificantes de alta temperatura, escovas para motores elétricos e materiais de fricção (SOUZA e MATOS, 2020). A grafite é usada em lápis, fabricação de aço e em eletrônicos, como em eletrodos e baterias, em especial para carros elétricos, carros híbridos, laptops, smartphones, células a combustível em larga escala. Uma das aplicações mais importante atualmente para a grafite é em bateria de íons de lítio, onde a grafite está acima do lítio como ingrediente principal. Há 10 a 30 vezes mais grafite do que lítio em uma bateria de íons de lítio (SHAFFER, 2014).

A grafite também é a fonte de matéria-prima para o grafeno, um material bidimensional, que consiste em uma única camada de átomos de carbono. O grafeno é apresentado como um “super material” extraordinariamente forte, fino e eletricamente e termicamente condutivo, destinado a aplicações que incluem eletrônica, transferência de calor, biossensores, tecnologia de membrana, tecnologia de bateria e compósitos avançados (SHAFFER, 2014).

Kumar, Mamlouk e Scott (2011) preparam e caracterizaram uma MTP usando óxido de grafite, a qual foi utilizada como eletrólito em célula a combustível de metanol direto (DMFC). Seus resultados mostraram que a condutividade iônica da MTP de grafite foi alta e, portanto, adequada para células a combustível de metanol, sendo condutividade de  $4,1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a 298 K e aumentando para  $8,2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a 363 K. A alta condutividade de prótons da membrana de óxido de grafite pode ser atribuída a um mecanismo do tipo Grotthuss, no qual a reorganização das ligações de hidrogênio desempenha um papel relevante na presença de água entre cada camada.

Membranas de óxido de grafite/Nafion<sup>®</sup> foram preparadas para uso em aplicações de células a combustível de membrana polimérica trocadora de próton (PEMFCs). A alta condutividade de prótons da membrana foi proveniente das interações químicas entre óxido de grafite e Nafion<sup>®</sup>, e pela presença de grupos funcionais ácidos, como ácido carboxílico e grupos hidroxila, que poderiam facilitar o salto de prótons, o que, por sua vez, ajudaria a aumentar o transporte de prótons. Estudos sobre estabilidade mecânica revelaram que o uso de óxido de grafite é uma boa estratégia para aumentar a estabilidade mecânica sem afetar as propriedades de inchamento de MTP. Todos os estudos indicaram uma melhora no desempenho da célula a combustível, que foi observada em uma densidade de potência de pico de  $415 \text{ mW cm}^{-2}$  para óxido de grafite (4% em massa/Nafion<sup>®</sup>) em

comparação com o Nafion<sup>®</sup> reformulado; 272 mW cm<sup>-2</sup>. O desempenho da célula a combustível a alta temperatura quando se utilizou a membrana óxido de grafite/Nafion foi melhor do que os de Nafion<sup>®</sup> e Nafion<sup>®</sup> 212 reformulados. Os dados indicaram que as membranas de óxido de grafite/Nafion<sup>®</sup> podem ser uma alternativa às membranas de Nafion<sup>®</sup> atuais em PEMFCs com maior eficiência (KUMAR; XU; SCOTT, 2012).

Adesivos de carbono, à base de polímeros, são usados como revestimento condutor do aço inox das placas bipolares metálicas (BPs) em células a combustível de membrana polimérica trocadora de próton (PEMFCs). Reza, Majid e Zahra (2022) desenvolveram adesivos feitos de acetato de polivinila e celulose (PVAc) como aglutinante e grafite 40, 50, 60 e 70% em massa como enchimento. A resistência, densidade, conteúdo de poros, condutividade elétrica do adesivo de carbono, resistência à corrosão eletroquímica e resistência de contato interfacial entre as BPs e o revestido de carbono com camada de difusão de gás (GDL) foram investigados e comparados com revestimentos de nitreto de titânio (TiN). Concluiu-se que a incorporação de grafite na matriz adesiva preserva a estrutura cristalina e a condutividade. No geral, sugeriu-se que o adesivo de PVAc/60% em massa de grafite é um revestimento adequado para o aço inox usado para BPs.

Membrana de óxido de grafite utilizado como nanocarga em matriz de estireno-PVA polimerizado *in situ* foi preparada por Rudr et al. (2017) como uma membrana polimérica eletrolítica para aproveitar a bioenergia de CCMs de câmara única. O óxido de grafite foi ligado ao substrato através de ligações de hidrogênio e, assim, reduziu eficientemente a absorção de água, o comportamento de inchamento e a difusividade de oxigênio nas membranas fundidas. A condutividade de prótons e o IEC aumentou em até 0,4% em massa de incorporação de óxido de grafite, a partir do qual a redução foi observada à medida que o excesso de óxido de grafite incorporado reduzia a porosidade da membrana e, assim, aumentava sua rigidez. Isso foi observado com desempenho reduzido na membrana incorporada com 0,6% em massa de óxido de grafite com menor desempenho de CCM. A membrana de óxido de grafite incorporada a 0,4% em massa apresentou desempenho ideal da membrana com aproximadamente (194 ± 9) mW m<sup>-2</sup> na aplicação de CCM. Assim, a incorporação de óxido de grafite teve efeitos positivos de até 0,4% em massa que enfatizaram sua adequação como nanocarga *in situ* em membranas compostas à base de estireno sulfonado polimerizado e PVA para a geração de bioeletricidade.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os materiais e as metodologias que foram empregadas neste estudo.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA DE NCB-G

##### 3.1.1 Produção de membranas de NCB

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

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

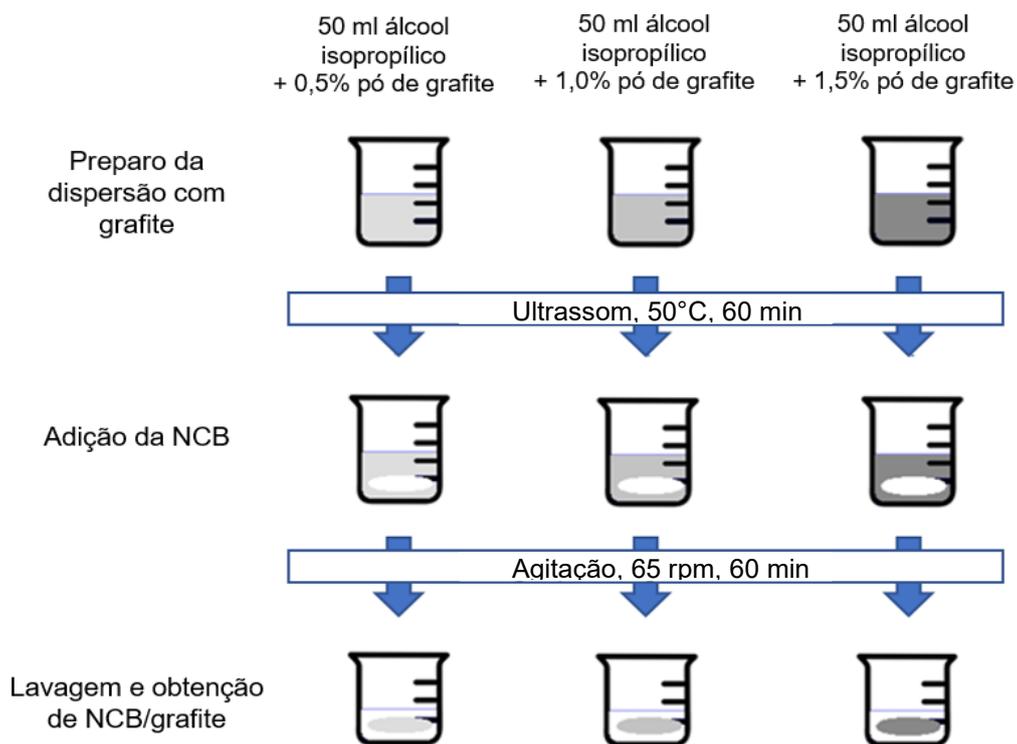
A purificação foi realizada através da imersão do hidrogel de NCB obtido em uma solução de NaOH a 0,1 M, à 90 °C, em banho-Maria por 30 minutos, para remover resíduos bacterianos e contaminantes do meio de cultivo. Após o tratamento de purificação o hidrogel de NCB foi lavado com água até atingir pH neutro; e finalmente foi lavado com água destilada e armazenado em solução de etanol 10%, em refrigerador, para uso futuro.

##### 3.1.2 Incorporação da grafite em membranas de NCB

Para a incorporação da grafite na rede de nanoestruturada de NCB foi utilizada a metodologia definida por Kiziltas et al. (2016), com adaptações, conforme

está apresentado na Figura 8. A grafite em pó foi obtida da Quimidrol e utilizada para as incorporações sem tratamento prévio. A incorporação de flocos de grafite nas membranas de NCB foi realizada em três diferentes concentrações, 0,5%, 1,0% e 1,5% (m/v) dispersas em álcool isopropílico, utilizando ultrassom a 50 °C. As membranas de NCB foram adicionadas em 100 ml de álcool isopropílico contendo a grafite dispersa e o sistema foi mantido sob agitação em agitador orbital, 120 rpm, durante 24 horas, a 30 °C. Na sequência, as amostras foram lavadas com água destilada, secas por evaporação a 30 °C sob circulação de ar até massa constante para os ensaios de porosidade, absorção de água e condutividade elétrica. Para observações por microscopia eletrônica de varredura (MEV) as amostras foram liofilizadas a -55 °C.

Figura 8 - Método de preparação da membrana de NCB com grafite



Fonte: elaborado pelo autor

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO

Foram avaliadas a morfologia/microestrutura e as propriedades físicas, químicas e elétricas das membranas desenvolvidas.

### 3.2.1 Ensaio de Porosidade

A porosidade das membranas foi medida pelo método de infiltração de etanol, ou seja, pelo Princípio de Arquimedes (ASTM, 2015). As membranas foram pesadas e em seguida imersas em etanol absoluto e mantidas sob vácuo por 20 minutos para eliminar as bolhas de ar. Após este período, as membranas foram retiradas do frasco, seca suavemente 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 1 (XU et al., 2012):

$$P (\%) = \left( \frac{mf - mi}{\rho V_{MTP}} \right) 100 \quad (1)$$

em que  $P$  representa o percentual de porosidade,  $mi$  a massa inicial da membrana,  $mf$  a massa da membrana após o processo com o etanol,  $\rho$  a densidade do etanol à temperatura ambiente ( $0,789 \text{ mg mL}^{-1}$ ) e  $V_{MTP}$  é o volume da membrana determinado pela sua geometria.

### 3.2.2 Capacidade de Absorção de Água

A capacidade de absorção de água pelas membranas de NCB e NCB-G (0,5%, 1,0% e 1,5%), com dimensão de  $2 \times 2 \text{ cm}$ , secas por evaporação  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  sob circulação de ar, foi determinada através da imersão em água destilada durante 3 horas, em condições estáticas. Após este período as membranas foram removidas, o excesso de água da superfície foi suavemente removido com papel filtro, e imediatamente, as membranas foram pesadas. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas. A capacidade de absorção de água foi calculada usando a Equação 2 (FANG; CATCHMARK, 2014; ZHAO et al., 2015).

$$Ca (\%) = \left( \frac{m_u - m_s}{m_s} \right) 100 \quad (2)$$

em que  $Ca$  é capacidade de absorção de água pelas membranas,  $m_u$  é massa da membrana úmida após o período de imersão em água e  $m_s$  é a massa seca da membrana.

### 3.2.3 Capacidade de troca iônica (IEC)

A capacidade de troca de iônica (IEC) pelas membranas de NCB e de NCB-G (0,5%, 1,0% e 1,5%) foi determinada através da titulação potenciométrica, baseada na medida do pH. As membranas foram imersas em uma solução de cloreto de sódio (NaCl) (1,0 M) por 24 horas para troca de prótons pelos íons de sódio. Uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,0005 M foi utilizada para realizar a titulação da solução de NaCl após a troca de prótons, utilizando um pHmetro. A titulação da solução foi realizada em triplicata. A IEC foi determinada utilizando a Equação 3 (GADIM, et al., 2017; LIN et al., 2013; WANG et al., 2019; ZHAO et al., 2015).

$$IEC (mmol g^{-1}) = \frac{V_{NaOH} C_{NaOH}}{m_s} \quad (3)$$

em que  $V_{NaOH}$  representa o volume (mL) de NaOH utilizado até o ponto de equivalência,  $C_{NaOH}$  a concentração (mmol) de NaOH utilizada para a titulação e  $m_s$  a massa da membrana seca (g).

### 3.2.4 Morfologia e microestrutura

A morfologia e microestrutura das amostras foram caracterizadas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. As visualizações das amostras foram realizadas em um microscópio JEOL JSM-6390 LV. As amostras foram congeladas e secas sob liofilização a -55 °C (L101, LioTop, Liobras). Para as visualizações por MEV as

amostras foram fixadas sobre um suporte de alumínio e a superfície recoberta com uma camada de 30 nm de ouro utilizando um metalizador Leica EM SCD 500.

### **3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

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

As amostras secas foram analisadas em espectrômetro, por acessório ATR (Atenuação Total da Reflexão) na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC utilizando o equipamento Espectrofotômetro de Infravermelho da marca Bruker, modelo Alpha. Os espectros no infravermelho foram obtidos na faixa de número de onda entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com número de varredura de 32 e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.2.6 Propriedades elétricas**

A resistividade elétrica volumétrica de amostras de NCB e NCB/grafite foi medida através do método padrão duas pontas, utilizando-se os equipamentos da Keithley Instruments, eletrômetro modelo 6517B *Electrometer/High Resistance Meter* acoplado a um acessório para medidas de altas resistividades Keithley modelo 8009 *Resistivity Test Fixture*.

## **3.3 CONFIGURAÇÃO E MONITORAMENTO DE CCMs**

### **3.3.1 Configuração das CCMs**

Foram montadas quatro CCMs de duas câmaras no formato "H", utilizando dois frascos de vidro de 125 ml em vidro borossilicato, tipo Shott, interligados por um

canal onde foram posicionadas como MTP as membranas desenvolvidas (NCB pura, NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0%, NCB-G 1,5%). Foram utilizados como eletrodo anódico, com dimensões de 2,5 × 2,0 cm, tecido carbono (*Fuel Cell Store*), com área superficial de 5,0 cm<sup>2</sup> e como eletrodos catódicos, com dimensões de 2,5 × 2,0 cm, tecido carbono GDE (eletrodo de difusão de gases) – 0,5 mg cm<sup>-2</sup> PtC 60% (Novocell Sistema de Energia S/A). O eletrodo utilizado no cátodo é composto de tecido de carbono e uma camada microporosa de nanopartículas de carbono e polímero politetrafluoretileno (PTFE). Esse tratamento torna o GDE hidrofóbico. Sobre esta camada, é aplicada uma tinta catalisadora, com nanopartículas de platina (Ø std. de 3,0 nm) ancoradas sobre o carbono, e Nafion<sup>®</sup> líquido (polímero hidrofílico) NOVOCELL (2022). O cátodo e ânodo foram interligados a um resistor de 1000 Ω através de um fio de titânio de 0,5 mm. No compartimento anódico foi utilizado o meio de cultivo descrito na Tabela 2 para o crescimento das bactérias exoeletrogênicas e no compartimento catódico foi utilizado uma solução de ferrocianeto de potássio (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) 50 mM em tampão fosfato, ambos com volume efetivo de 80 ml. A Figura 9 mostra a configuração da CCM utilizada nos experimentos.

A bactéria *Escherichia coli* (ATCC 25992), nível de biossegurança 1, foi utilizada como bactéria exoeletrogênica no compartimento anódico, utilizando o meio de cultivo descrito na Tabela 2 para o crescimento microbiano. O pH foi ajustado para 7,0 com NaOH 1 M. A glicose foi autoclavada separadamente. As soluções preparadas foram esterilizadas em autoclave por 20 minutos a 120 °C. Ao meio de cultivo estéril foi inoculado 5% de inóculo previamente preparado.

Figura 9 - Configuração da CCM para avaliação do desempenho das membranas desenvolvidas



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 2 - Meio de cultivo utilizado para o crescimento da *E. coli* na CCM

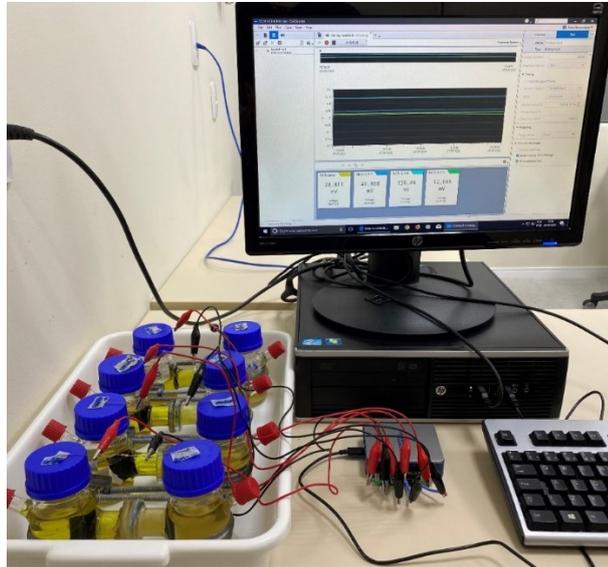
Componentes	g L <sup>-1</sup>
Triptona	10,0
Extrato de levedura	5,0
Glicose	10,0
NaCl	5,0

Fonte: elaborado pelo autor

### 3.3.2 Monitoramento e análise da geração de energia pelas CCMs

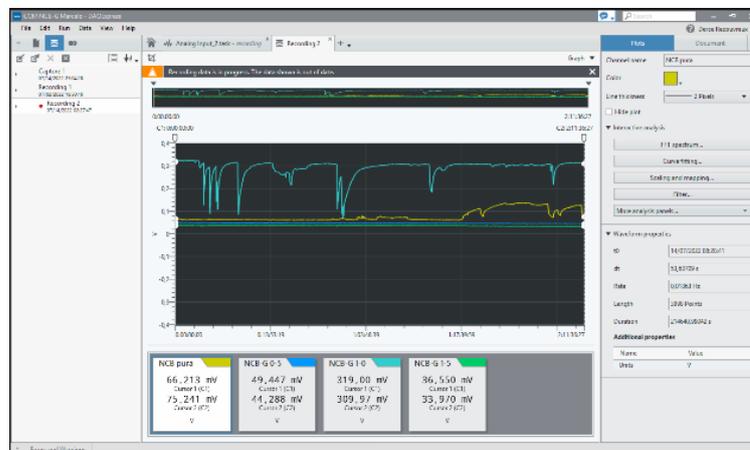
Para monitoramento das CCMs cada um dos eletrodos das câmaras anódica e catódica das CCMs foram conectados ao dispositivo de coleta de dados NI-DAQmx (National Instruments) conectado a um computador (Figura 10), que utiliza o software DAQExpress 5.1 (Figura 11) para aquisição e análise dos dados de geração de bioeletricidade em cada CCM. A tensão gerada pelas células em função do tempo foi registrada durante a operação das CCMs a cada um minuto durante 37 dias, sendo apresentada a média diária para as análises.

Figura 10 – Monitoramento das CCMs utilizando dispositivo de aquisição de dados NI-DAQmx da National Instruments



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 11 - Software DAQExpress para aquisição, análise e apresentação de dados fornecidos pelo dispositivo de aquisição de dados NI-DAQmx



Fonte: elaborado pelo autor

A análise do desempenho de uma CCM ocorre através de parâmetros obtidos da conversão da energia eletroquímica em energia elétrica, que são mensuradas mediante a aferição da corrente elétrica e da tensão gerada, permitindo calcular a potência que uma CCM é capaz de gerar sob determinadas condições de construção e operação. A partir da medição da diferença de potencial ( $E$ ) em Volt (V) e utilizando uma resistência externa ( $R$ ), é possível determinar a intensidade de corrente ( $I$ ) gerada

em Amperes (mA), que pode ser calculada através da Lei de Ohm, conforme Equação 4 (Logan 2008).

$$I (mA) = \frac{E (V)}{R (\Omega)} \quad (4)$$

em que E (V) é diferença de potencial medida através dos dois eletrodos conectados com resistência externa R (1000  $\Omega$ ).

A densidade de corrente (DC) é normalizada por área do eletrodo (5,0 cm<sup>2</sup>) conforme a Equação 5

$$DC (mA m^{-2}) = \frac{E (V)}{R(\Omega) \times A(m^2)} \quad (5)$$

em que E (V) é a diferença de potencial, R ( $\Omega$ ) a resistência externa e A é a área (m<sup>2</sup>) do eletrodo anódico (Logan, 2008).

A densidade de potência representa a potência em relação a área superficial do ânodo (5,0 cm<sup>2</sup>), calculada conforme a Equação 6 (Logan 2008).

$$DP (mW m^{-2}) = \frac{E^2 (V)}{R (\Omega) \times A(m^2)} \quad (6)$$

em que E (V) é a diferença de potencial, R ( $\Omega$ ) o valor da resistência e A é a área (m<sup>2</sup>) do eletrodo anódico.

Curvas de polarização são usadas para estimar a resistência interna das CCMs (Logan 2008). Ao alterar a resistência externa de 1.000  $\Omega$  para 100  $\Omega$  após a estabilização, iniciando com o circuito aberto, a medição da tensão em cada resistência foi registrada a cada 20 minutos. A intensidade de corrente (I) foi calculada pela Equação (4) e um gráfico de corrente versus diferença de potencial (E) foi gerado.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE NANOCELULOSE BACTERIANA

Membranas de NCB, na forma de hidrogel, foram produzidas pela bactéria *K. hansenii*, utilizando glicerol como fonte de carbono. Devido ao aumento na demanda pelo uso de biodiesel, o uso do glicerol como fonte de carbono para a produção de nanocelulose, representa uma forma adequada e sustentável para o aproveitamento desse coproduto da produção de biodiesel, com grande disponibilidade no Brasil. Subprodutos, compostos principalmente por carbono, podem ser utilizados para a fabricação de produtos de alto valor agregado, como os biopolímeros, e em particular, a nanocelulose (ALBUQUERQUE, 2018).

A produção de NCB pode ser realizada em condições de cultivo estático ou agitado. O cultivo realizado em condição estática produz uma membrana ou película na superfície do meio de cultivo em contato com o ar. A formação de celulose em cultura estática é dependente do fornecimento de ar, visto que essas bactérias são estritamente aeróbicas. Em cultivo agitado, normalmente em agitador orbital ou em biorreator, são produzidas estruturas tridimensionais com formatos irregulares. Cada condição de cultivo resulta em hidrogel de nanocelulose com características diferentes (ESA; TASIRIN; RAHMAN, 2014).

Após o tempo de cultivo, a NCB produzida pelas bactérias é removida do meio de cultivo e submetida a um tratamento com NaOH. Esse tratamento promove a lise celular, que é o processo de destruição ou dissolução da célula causada pela rotura da membrana plasmática bacteriana. Dessa forma, as bactérias serão removidas do hidrogel e após consecutivas lavagens os fragmentos celulares e resíduos de meio de cultivo serão removidos resultando em um hidrogel transparente e muito resistente (KLEN, et al, 2001; FRANKIEVICS, 2014; RECOUVREX, 2008). A espessura das membranas de NCB varia de acordo com o tempo de incubação, o que consequentemente reflete em sua massa úmida e seca (JUNIOR, 2019).

A Figura 12 mostra as membranas de NCB na forma de hidrogel que foram preparadas para a incorporação das partículas de grafite. Pode-se observar que as membranas apresentam um aspecto leitoso, gelatinosa com textura macia.

Figura 12 - Membrana hidrogel de NCB



Fonte: elaborado pelo autor

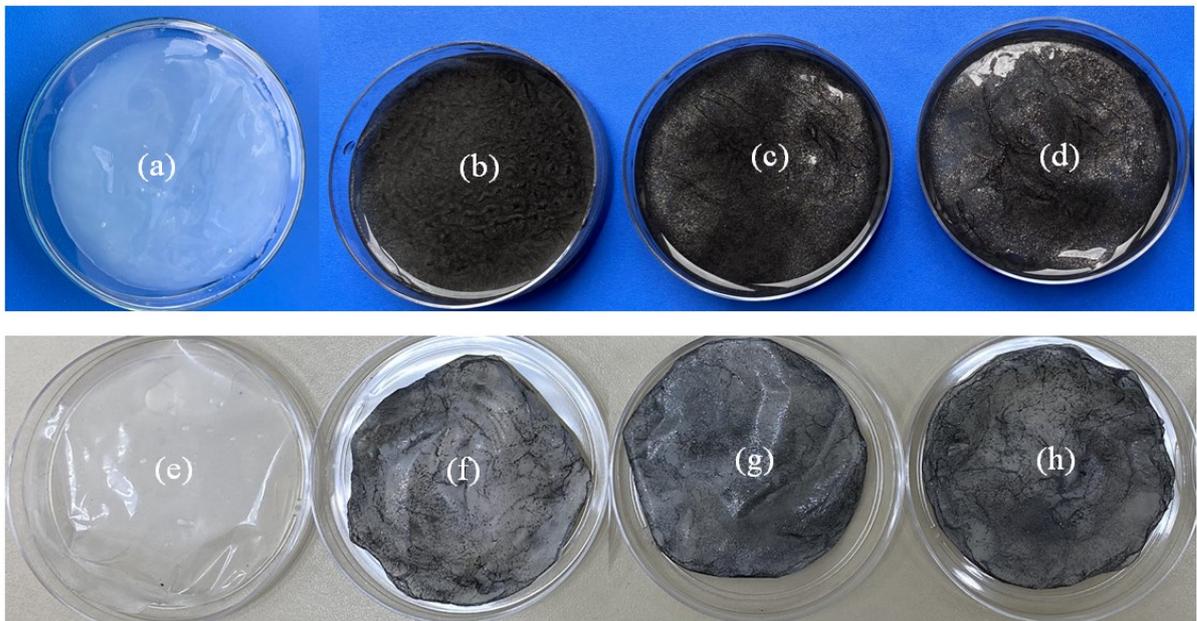
#### 4.2 PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO NCB/GRAFITE

A incorporação de partículas de grafite em membranas de NCB foi realizada pelo método de ultrassom. A sonicação permite incorporar nanomateriais à NCB resultando em uma maior área coberta (SUSILO, SURYANTO, 2021). A sonicação também age para a eliminação de possíveis bioincrustações na matriz polimérica, microrganismos que podem perturbar o sistema (SHABANI et al., 2020).

Após a incorporação do pó de grafite na estrutura de NCB, nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5% (m/v), os hidrogéis ficaram com coloração preta, mantendo o aspecto gelatinoso, conforme mostram as Figuras 13 (b), 13 (c) e 13 (d) em

comparação com a Figura 13 (a) que mostra uma membrana de NCB pura. As Figura 13 (f), Figura 13 (g) e Figura 13 (h) apresentam as membranas após a secagem por evaporação da água, que neste caso apresentam aspecto de papel carbono, não sendo observada nenhuma liberação de grafite da membrana e sendo perceptivelmente mais resistentes ao rompimento que as membranas de NCB pura.

Figura 13 - Em (a) membrana de NCB, em (b), (c) e (d) membranas de NCB-G 0,5%, 1,0% e 1,5% respectivamente após o processo de incorporação da grafite. Em (e) membrana de NCB seca, em (f), (g) e (h) membranas de NCB-G 0,5%, 1,0% e 1,5% respectivamente após o processo de incorporação da grafite, secas por evaporação



Fonte: elaborado pelo autor

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS NCB-G

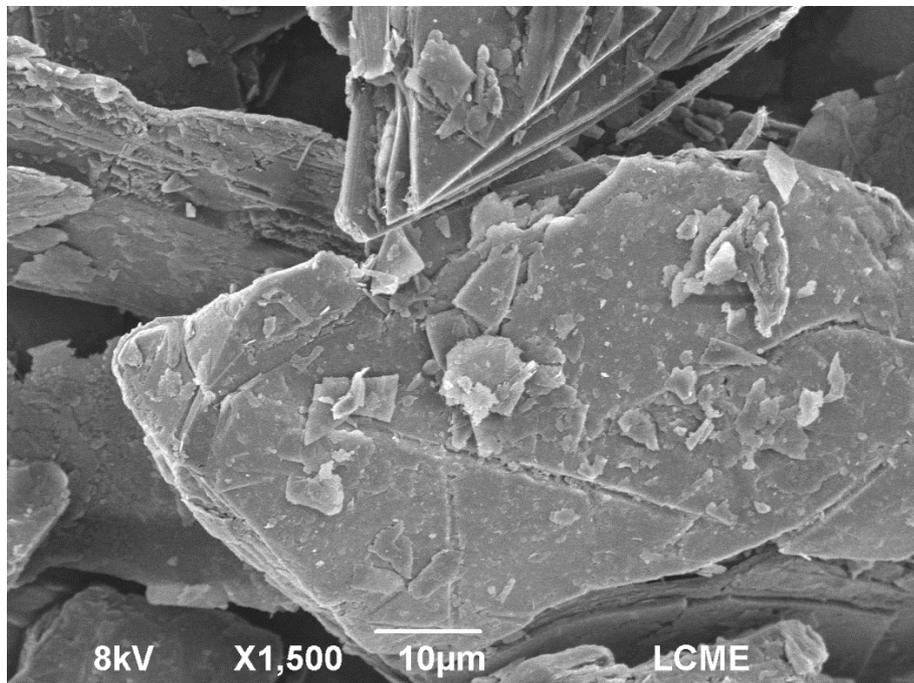
#### 4.3.1 Porosidade

A porosidade é uma das principais propriedades para a membrana MTP em aplicação de CCMs, devendo permitir que somente prótons  $H^+$  sejam conduzidos do compartimento anódico ao catódico e não permitindo a passagem de microrganismos entre os compartimentos (HWAN KO; OH; LEE, 2015).

Neste trabalho a porosidade das membranas foi determinada de acordo com o método descrito por Xu et al. (2012) utilizado álcool etílico PA que infiltra facilmente

nos poros do material, sem encolhimento ou inchamento da membrana (AZHAR; OLAD; SALEHI, 2014). Como já descrito por CHEN; ZOU e HONG (2015), a NCB pura forma uma rede aleatória de nanofibras com a maior parte dos poros medindo entre 20-100 nm. A grafite utilizada neste trabalho não teve tratamento prévio para homogeneização do tamanho das partículas, o que interfere no preenchimento dos poros da NCB, considerando uma grande discrepância de tamanhos, conforme pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 - Micrografia obtida por MEV do pó de grafite detalhando os diferentes tamanhos de cristais



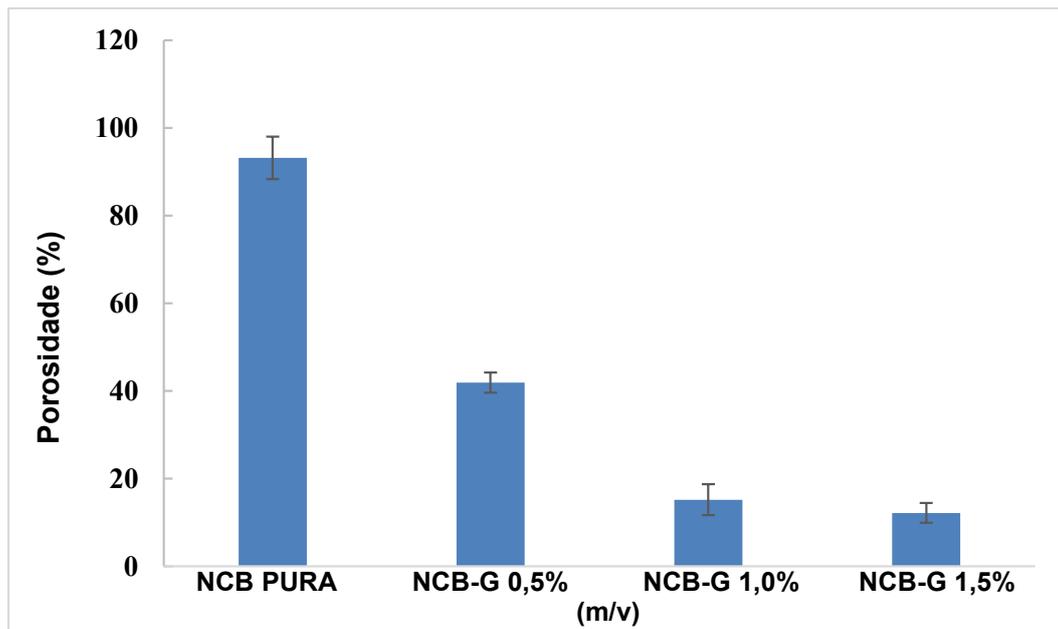
Fonte: elaborado pelo autor

A dispersão homogênea dos nanomateriais na matriz de NCB é necessária para obter melhores propriedades (HU et al., 2011). A fim de homogeneizar as partículas no processamento utiliza-se o método de sonicação, que atua quebrando o pó de grafite resultando em flocos de grafite com dimensões de partículas menores do que 15 µm (ZHOU et al., 2013).

Neste trabalho, o pó de grafite foi disperso em álcool isopropílico, utilizando ultrassom para homogeneização das partículas e preenchimento dos interstícios vazios nas membranas de NCB, conforme o aumento gradual da concentração do material

particulado, até atingir o ponto de saturação. Conforme mostra os resultados disponíveis na Figura 15, ocorre uma queda considerável de porosidade da membrana de NCB PURA para as membranas de NCB-G. A porosidade diminui conforme o aumento da concentração de grafite utilizada no procedimento de incorporação, NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0% e NCB 1,5%. Comparando as amostras de NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5% verificam-se que a redução de porosidade é pequena entre essas duas amostras, possivelmente por ter atingido o ponto de saturação. Zhu et al. (2015) descrevem que em membranas de NCB onde a grafite foi incorporada na concentração de 2,0% não é possível visualizar, por MEV, as nanofibras de NCB na superfície da membrana.

Figura 15 - Porosidade da membrana NCB pura e das membranas NCB-G com diferentes concentrações de grafite utilizadas no preparo das amostras



Fonte: elaborado pelo autor

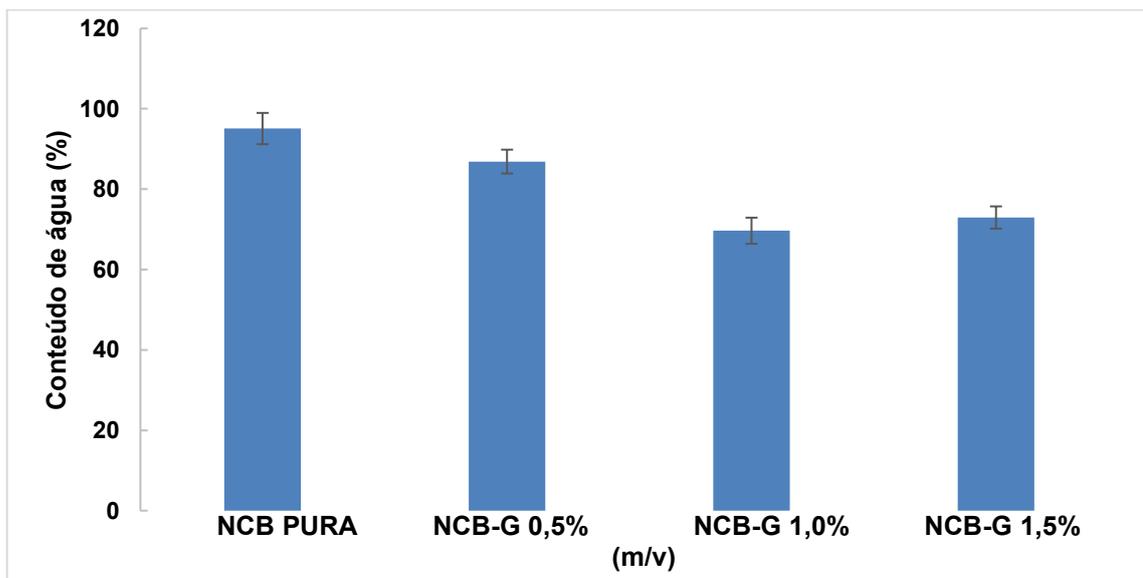
#### 4.3.2 Capacidade de absorção de água

De acordo com Kim et al. (2013) o número de grupos hidroxilas na estrutura química dos materiais interfere diretamente em sua reatividade, relacionando isto à sua capacidade de modificação através de síntese, funcionalização e incorporação de outros materiais.

A NCB *in natura* retém grandes quantidades de água. Cerca de 99% do conteúdo do hidrogel é água, devido a abundância de grupos hidroxilas presentes na estrutura da celulose, estabelecendo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares.

A capacidade de retenção de água dos hidrogéis de NCB e NCB-G (0,5%, 1,0% e 1,5%) foi determinada após a reidratação das membranas que foram previamente secas por evaporação sob circulação de ar. Os resultados estão apresentados na Figura 16. Como pode ser observado a membrana de NCB absorveu a maior quantidade de água após a reidratação, cerca 95,08% de água, enquanto as membranas de NCB-G 0,5% (m/v), 1,0% (m/v) e 1,5% (m/v) o valor foi de 86,86%, 69,65% e 72,94% respectivamente. Observa-se pelos resultados apresentados na Figura 16 que o conteúdo de grafite incorporado nas membranas reduziu a sua capacidade de absorção de água.

Figura 16 - Conteúdo de água retido nas membranas



Fonte: elaborado pelo autor

A NCB possui propriedades como alta capacidade de retenção de água, alta resistência à tração e rigidez, cristalinidade, porosidade, uma rede de fibras ultrafinas, biodegradabilidade, excelente afinidade biológica e capacidade de ser moldada em estruturas tridimensionais (3D) durante a sua síntese. Entretanto, para muitas outras propriedades particulares, como transparência óptica, condutividade elétrica, magnetismo, hidrofobicidade e atividade antimicrobiana, necessita de

modificações/funcionalizações para a obtenção de melhores resultados (EVANS et al., 2003; KIZILITAS et al., 2016; LIN et al., 2013).

A incorporação de grafite em membranas de NCB tem como efeito imediato a diminuição da porosidade, conseqüentemente, reduzindo a capacidade de retenção de água. Nos testes de absorção de água realizados não ocorreu liberação de grafite das membranas indicando um bom resultado de incorporação do material à NCB.

#### 4.3.3 Capacidade de troca iônica (IEC)

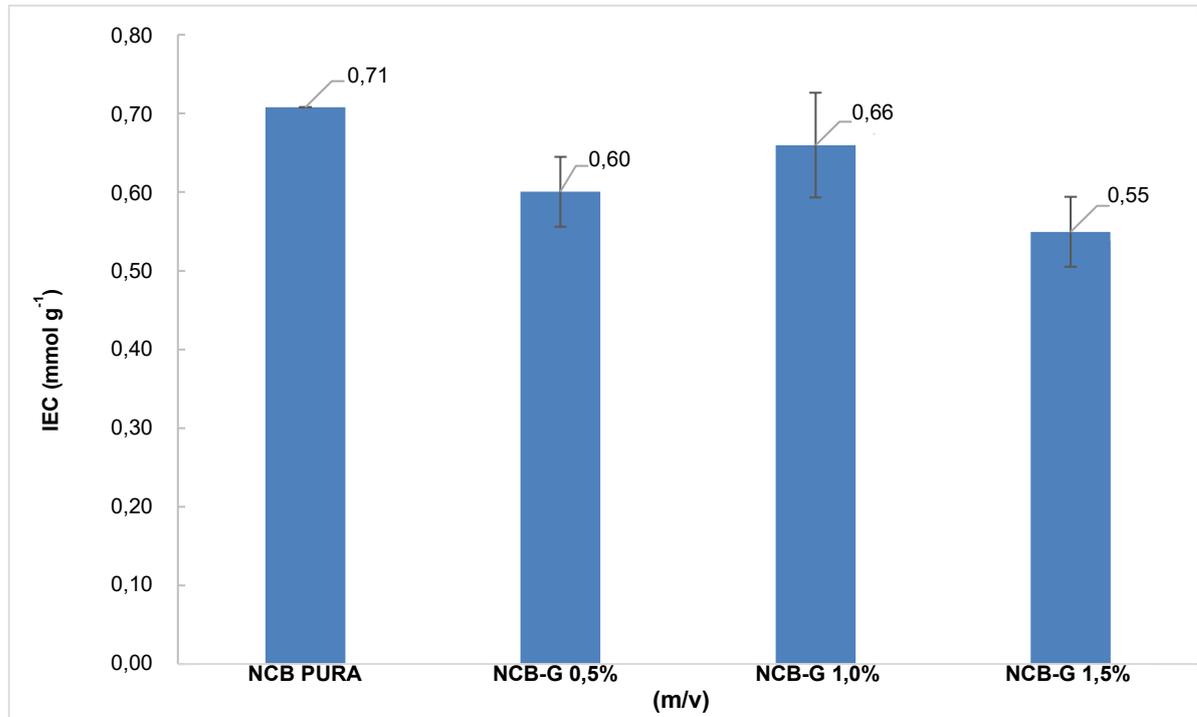
A capacidade de troca iônica (IEC) é definida como o número de miliequivalentes de íons que 1g de polímero seco podem absorver. A capacidade de troca iônica (IEC) fornece uma indicação dos grupos de troca de íons presentes na espinha dorsal do polímero os quais são responsáveis pela condução de prótons, sendo uma aproximação indireta e confiável da condutividade de prótons (VOINAROVIZ e GARCIA, 2018).

Para avaliar a capacidade de troca iônica (IEC) seguiu-se o método de titulação potenciométrica descrito por (GADIM et al., 2017). Com a imersão das membranas em uma solução de NaCl os prótons  $H^+$  são liberados na solução à medida que os íons  $Na^+$  se ligam eletrostaticamente nas membranas (SEGER; VINODGOPAL; KAMAT, 2007) Com isso, a solução se torna mais ácida devido à presença de íons  $H^+$ , podendo dessa forma ser titulada.

A Figura 17 apresenta os valores de IEC obtidos para as membranas, sendo que a NCB pura se obteve  $0,71 \text{ mmol g}^{-1}$ , enquanto em NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0%, NCB-G 1,5% os valores obtidos foram de  $0,60 \text{ mmol g}^{-1}$ ,  $0,66 \text{ mmol g}^{-1}$ ,  $0,55 \text{ mmol g}^{-1}$  respectivamente. Gadim et al. (2017) e Vilela et al. (2018) relatam em seus trabalhos valores de IEC baixos para NCB pura, devido à ausência de grupos iônicos. Em contrapartida, Ko et al. (2015), obtiveram cerca de  $150\sim 200 \text{ mW m}^{-2}$  de densidade de potência utilizando NCB pura como MTP, justificando que as propriedades de hidrogel da membrana de NCB podem promover a transferência de prótons através da rede de ligações de hidrogênio das moléculas de água. Em nosso estudo o valor de IEC para NCB pura foi superior aos valores de IEC das membranas com a grafite incorporada, conforme mostra a Figura 17. Contudo, nos ensaios experimentais

utilizando as membranas como MTP em CCMs, a membrana NCB-G 1,0% (com 1,0% de grafite) obteve melhor desempenho, como mostra a Figura 21.

Figura 17 - Capacidade de troca iônica (IEC) para as membranas de NCB e de NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5%



Fonte: elaborado pelo autor

Chien et al. (2013) descreve, que a incorporação de materiais condutores aumenta a capacidade de troca iônica da membrana, em especial o óxido de grafeno, pela criação de canais interconectados para transferência iônica. Em seu estudo, utilizando a incorporação de óxido de grafite à membrana comercial Nafion<sup>®</sup> 115 para otimização de desempenho em células a combustível de metanol direto nas concentrações 0,05%, 0,50%, 1,00%, 2,00% e 5,00% em peso, observou que em baixa umidade relativa (40%) a IEC das membranas desenvolvidas é superior à Nafion<sup>®</sup> 115. Entretanto, em umidade relativa de 90% as membranas apresentaram IEC inferior à Nafion<sup>®</sup> 115, indicando que os prótons tendem a se difundir através das redes de ligações de hidrogênio de moléculas de água.

#### 4.3.4 Propriedades elétricas das membranas NCB-G

A grafite é uma forma cristalina naturalmente abundante de alótropo de carbono. Sua propriedade única surge da presença de elétrons deslocalizados em folhas individuais, tornando este sistema altamente condutor de eletricidade com aproximadamente  $10^3 \text{ S cm}^{-1}$  à temperatura ambiente (SHAHZAD et al., 2018). Devido à sua alta condutividade elétrica a grafite é amplamente utilizada em eletrodos para baterias e reações de eletrólise. Além disso, a grafite também pode ser usado como material de enchimento em uma matriz polimérica para torná-la macia, flexível e altamente condutora (GANGULY et al., 2018).

Neste estudo a grafite foi incorporada em membranas de NCB, com o propósito de obter propriedades melhoradas em relação às membranas de NCB puras visando o seu uso como MTP em CCM. A resistividade das membranas utilizadas neste estudo foi medida pelo método de duas pontas. A Tabela 3 apresenta os valores calculados para a condutividade a partir dos dados de medidas da resistividade. Analisando os resultados obtidos, observa-se que as membranas de NCB-G obtiveram uma melhora na condutividade em relação à NCB pura.

Tabela 3 - Condutividade elétrica através do método de duas pontas para as membranas de NCB pura e de NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5%

Amostras	Condutividade elétrica ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
NCB	$1,34 \times 10^{-10}$
NCB-G 0,5	$5,54 \times 10^{-8}$
NCB-G 1,0	$5,56 \times 10^{-8}$
NCB-G 1,5	$5,61 \times 10^{-8}$

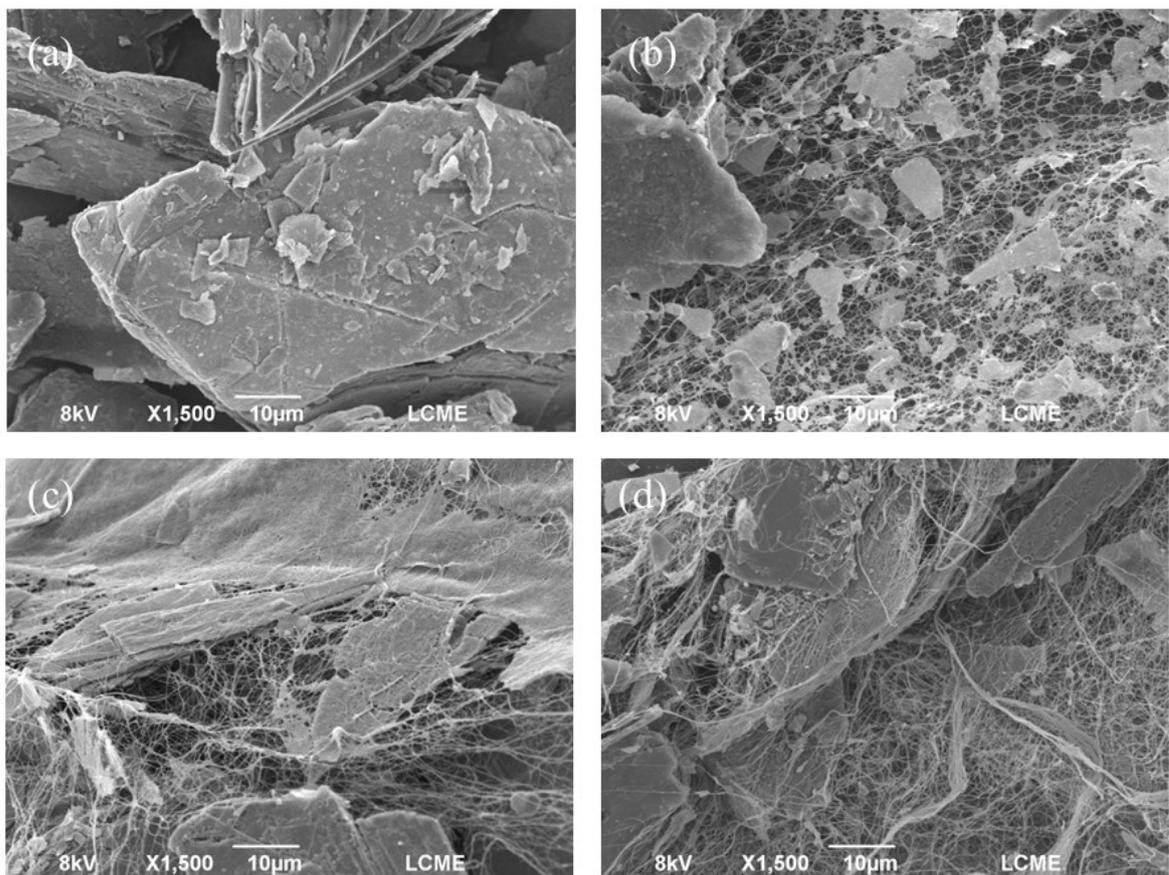
Fonte: elaborado pelo autor

#### 4.3.5 Morfologia e microestrutura

A morfologia e microestrutura da grafite em pó e das membranas de NCB pura, NCB-G 0,5%; NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5% são mostradas em micrografias obtidas por MEV apresentadas na Figura 18. Para a realização das análises de MEV as membranas foram previamente liofilizadas. O pó de grafite foi utilizado na forma como foi obtido, sem tratamento prévio. A Figura 18 (a) apresenta uma micrografia do

MEV de pó de grafite, com partículas de dimensões e formatos irregulares. A Figura 18(b), 18(c) e 18(d) mostram as membranas NCB-G 0,5%; NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5% contendo partículas de grafite incorporadas nas nanofibras de NCB, conforme as concentrações de grafite 0,5%, 1,0% e 1,5%, utilizadas no processo de preparação, respectivamente. A análise das micrografias demonstra que na membrana NCB-G 0,5% incorporaram partículas de grafite de menores dimensões quando comparado com as membranas NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5%, e ainda uma aparente diminuição na porosidade das membranas conforme o aumento da concentração do dispersante na matriz. Nas micrografias é possível observar a celulose em uma estrutura de nanofibras entrelaçadas, conferindo uma alta porosidade ao material conforme descrito por Wan; Jiao; Li (2017).

Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV. Em (a) pó de grafite, (b) NCB-G 0,5% (c) de NCB-G 1% e em (d) NCB-G (1,5%)



Fonte: elaborado pelo autor

A grafite tende a formar pequenos aglomerados devido às forças de Van der Waals nas matrizes de celulose, fazendo com que não fiquem uniformemente distribuídos (SUSILO; SURYANTO, 2021). Essa tendência de formar aglomerados também foi observada neste estudo, como mostram as micrografias do MEV, onde as partículas de grafite não estão distribuídas uniformemente na rede de nanofibras. O tratamento por sonicação desempenha um papel importante na redução de tamanho de partículas e homogeneização na distribuição conforme relata Zhang et al. (2020), contudo, apesar de ter sido utilizado esse tratamento, ainda se mantém uma estrutura com dispersão não uniforme conforme se observa nas micrografias.

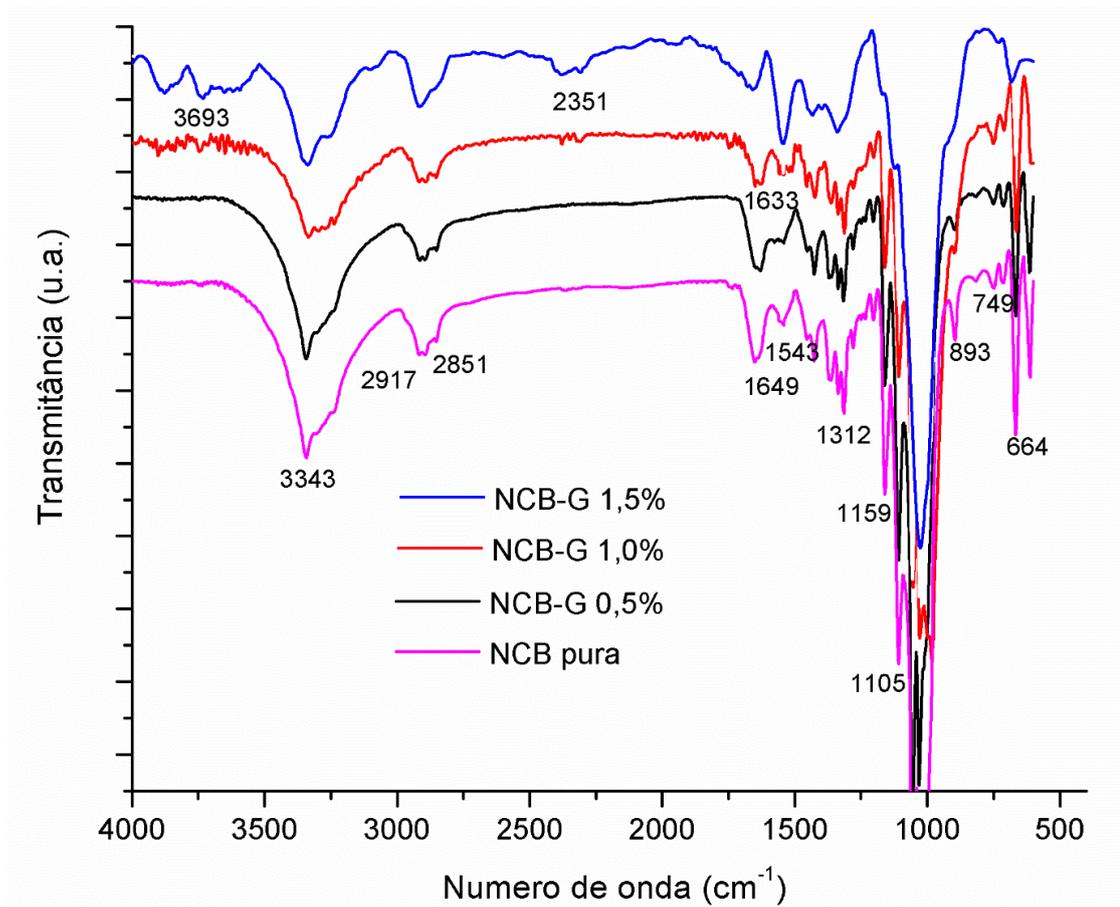
#### **4.3.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Para identificar os principais grupos funcionais da membrana de NCB incorporada de grafite, foram realizadas análises de FTIR-ATR das amostras para verificar a presença da grafite na NCB. A Figura 19 representa os espectros NCB pura, NCB + 0,5% grafite (NCB-G 0,5%), NCB + 1,0% grafite (NCB-G 1,0%), NCB + 1,5% grafite (NCB-G 1,5%). Em todos os espectros foi possível observar bandas entre 3340 e 3450  $\text{cm}^{-1}$  alocadas para a vibração de alongamento O-H dos grupos hidroxila primários e secundários, bandas entre 2880 e 2930  $\text{cm}^{-1}$  características do estiramento C-H vibração presente na celulose, bandas entre 1310 e 1320  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao O-H no plano vibração de flexão dos grupos hidroxila primários e secundários, enquanto as bandas entre 1155 e 1165  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao C–O–C (SILVA et. al. 2020, SATICH et. al. 2018).

Os picos que aparecem na região de 3750 e 3550  $\text{cm}^{-1}$  são provenientes de reações oxidativas entre o grafite e o ambiente (ar). Particularmente próximo a 3700  $\text{cm}^{-1}$  observa-se um pico estreito que corresponde ao grupo hidroxila (OH). Na região entre 1600 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  aparecem os estiramentos C=C provenientes das estruturas ressonantes do grafite (SILVERSTEIN, 2005). As interações entre as estruturas do grafite, possivelmente desativa algumas ligações  $\pi$  dos estágios ressonantes promovendo um aumento na intensidade do estiramento das ligações C-C (1000  $\text{cm}^{-1}$ ) citação. Já o pico próximo a 2350  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao  $\text{CO}_2$  na atmosfera (SILVERSTEIN, 2005), característico em amostras de grafite, conforme mostra no espectro de FTIR da Figura 20. Este pico está presente nos espectros de NCB-G,

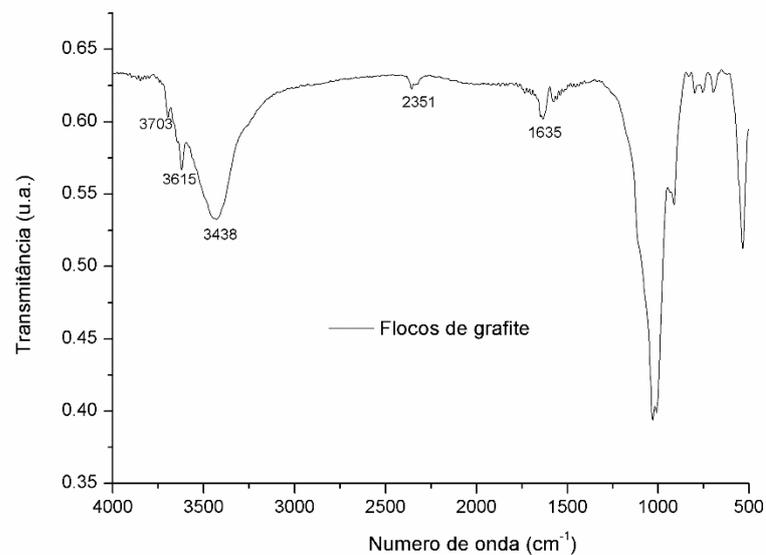
apresentando maior intensidade em NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5%, confirmando a presença de grafite nas membranas de NCB.

Figura 19 - Espectros de FTIR-ATR de membranas de NCB e NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5%



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 20 - Espectros de FTIR-ATR de flocos de grafite



Fonte: elaborado pelo autor

Na região entre 1600 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  são detectadas diversas bandas provenientes estiramentos C=C das estruturas ressonantes do grafite. Estas bandas vão sendo mais perceptíveis com o aumento da concentração de grafite na NCB conforme Figura 19.

Com base nos espectros mostrados, os valores das principais bandas características à NCB e ao grafite incorporado na membrana de NCB nos espectros FTIR: NCB pura, NCB-G 0,5%), NCB-G e 1,5% e NCB-G 1,5% são apresentados na Tabela 4, bem como as suas relações atreladas.

Tabela 4 - Principais bandas da análise FTIR características à NCB e a grafite incorporado na membrana de NCB nos espectros FTIR

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )				Atribuições	Referência
NCB pura	NCB-G				
	0,5%	1,0%	1,5%		
-	3693	3693	3693	reações oxidativas entre o grafite e o ambiente	Dikshit; Kim, 2020.
3343	3343	3443	3443	vibração de alongamento O-H	Dikshit; Kim, 2020.
2892	2892	2892	2892	atribuído ao estiramento C-H vibração	Satich et al., 2018.
2917	2917	2917	2917		Dikshit; Kim, 2020.
-	2351	2351	2351	presença de CO <sub>2</sub> em interação com grafite	Silverstein, 2005
1649	1633	1633	1633	presença de O-H referente à água absorvida	Susilo, 2021
1315	1315	1315	1315	atribuído ao O-H no plano vibração de flexão dos grupos hidroxi primários e secundários	Silva et al., 2020.
1159	1159	1159	1159	atribuído ao grupo C-O-C	Capanema, 2017.
-	1000	1000	1000	estiramento das ligações C-C	Silverstein, 2005.

Fonte: elaborado pelo autor

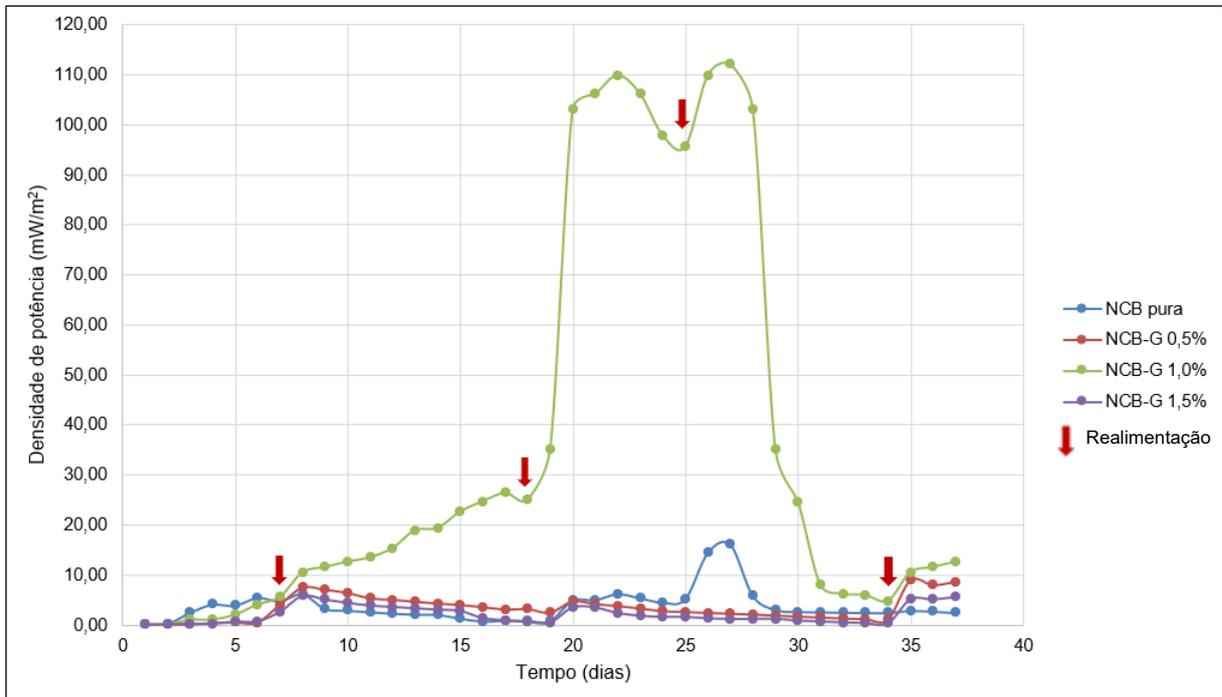
#### 4.3.7 Avaliação do desempenho das membranas desenvolvidas como MTP em CCM

Para avaliar o desempenho das membranas desenvolvidas como MTP foram utilizadas CCMs de duas câmaras com eletrodo de tecido de carbono no ânodo, enquanto no cátodo foi utilizado eletrodo de tecido de carbono com uma camada microporosa de nanopartículas de carbono e polímero PTFE, revestido com uma tinta

catalisadora contendo nanopartículas de platina e uma fina camada Nafion® para torná-lo hidrofóbico.

O monitoramento da diferença de potencial gerado nas CCMs foi feito através do equipamento NI-DAQmx (National Instruments), conectando-se cada um dos eletrodos, anódicos e catódicos, ao dispositivo, para leitura dos resultados em computador, utilizando-se o software DAQExpress 5.1, durante 37 dias, com quatro realimentações nos compartimentos nos dias 7, 18, 25 e 34 da operação. A Figura 21 mostra a densidade de potência ( $\text{mW m}^{-2}$ ) calculada a partir da diferença de potencial média diária registrada pelas quatro CCMs, utilizando as membranas NCB pura, NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5% como MTP. As setas na Figura 21 indicam as realimentações realizadas nas células durante o período de operação. Os resultados obtidos mostram que a membrana de NCB pura teve a densidade de potência máxima de  $16,18 \text{ mW m}^{-2}$  no 27º dia de monitoramento, a membrana de NCB-G 0,5%, teve a densidade de potência máxima de  $10,50 \text{ mW m}^{-2}$  no 35º dia; a membrana de NCB-G 1,0% teve a densidade de potência máxima de  $112,06 \text{ mW m}^{-2}$  no 27º dia e a membrana de NCB-G 1,5% teve a densidade de potência máxima de  $5,38 \text{ mW m}^{-2}$ , no 8º dia.

Figura 21 - Perfil da densidade de potência diária desenvolvida pelas CCMs utilizando as membranas NCB pura, NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5% como MTP



Fonte: elaborado pelo autor

Como pode ser observado na Figura 21, nos primeiros dias de operação não houve variações significativas no desempenho das CCMs, sendo do terceiro ao quinto dia os resultados superiores na CCM com NCB pura como MTP. Do quinto dia em diante, houve aumento do desempenho para as CCMs utilizando MTPs com grafite. Esta pequena variação percebida nos primeiros dias de operação está relacionada com a produção do biofilme no eletrodo anódico pelos microrganismos. Como já descrito anteriormente, no ânodo ocorre a colonização bacteriana e a associação dos microrganismos aderidos entre si por meio de seus produtos extracelulares formando o biofilme. Com o crescimento do biofilme, o desempenho da CCM tende a aumentar até que um fator limitante, como falta de nutrientes, matéria orgânica ou alterações nos parâmetros de operação interfiram no processo (JOHN; LOPES, 2013; SLATE et al., 2019).

A CCM com MTP de NCB pura apresentou decréscimo no desempenho após o 5º dia de operação. No 7º dia de operação foi realizada realimentação das CCMs, substituindo 50% do volume do meio de cultivo do ânodo. As CCM contendo as membranas NCB pura, NCB-G 0,5% e NCB-G 1,5% como MTP apresentaram decréscimo na densidade de potência após este procedimento. Porém, a CCM

contendo NCB-G 1,0% como MTP apresentou elevação contínua do potencial desenvolvido até o 17º dia de operação, quando apresentou uma leve queda.

No 18º dia de operação foi realizada nova realimentação nos compartimentos anódico e catódico, podendo ser observado um salto no desempenho da CCM contendo NCB-G 1,0% a partir deste dia, chegando a valores superiores a 300 mV no 22º dia de operação.

No 25º dia de operação foi realizada nova realimentação substituindo-se 50% do volume do meio de cultivo do ânodo, por novo cultivo, observou-se a elevação do potencial da CCM contendo NCB-G 1,0% a partir deste dia, chegando a um valor máximo de 308,63 mV no 27º dia de operação.

Chien et al. (2013) explicaram que o grafite forma canais hidrofílicos de micro/mesoporos que facilitam o transporte de íons na presença de água. Como pode ser observado na Figura 16, a membrana NCB-G 1,0% apresentou menor capacidade de retenção de água, indicando uma melhor dispersão do grafite dentro da matriz de nanocelulose, o que conseqüentemente lhe atribuiu melhor desempenho em comparação às outras MTPs estudadas.

A Tabela 5 mostra a diferença de potencial, em que o valor mais baixo coincidiu com a fase de inoculação para as quatro CCMs que avaliaram as membranas NCB pura, NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5% como MTP. Como se pode observar, a tensão máxima registrada foi de 308,63 mV para a CCM que operou com a membrana de NCB-G 1,0% como MTP no 27º dia de operação.

Tabela 5 - Desempenho das membranas desenvolvidas nesta pesquisa como MTP em CCMs

<b>Tensão</b>	<b>NCB pura (mV)</b>	<b>NCB-G 0,5% (mV)</b>	<b>NCB-G 1,0% (mV)</b>	<b>NCB-G 1,5% (mV)</b>
Inicial (inoculação)	5,89	17,40	9,14	23,87
Máxima	117,27 27º dia	94,47 35º dia	308,63 27º dia	66,04 35º dia

Fonte: elaborado pelo autor

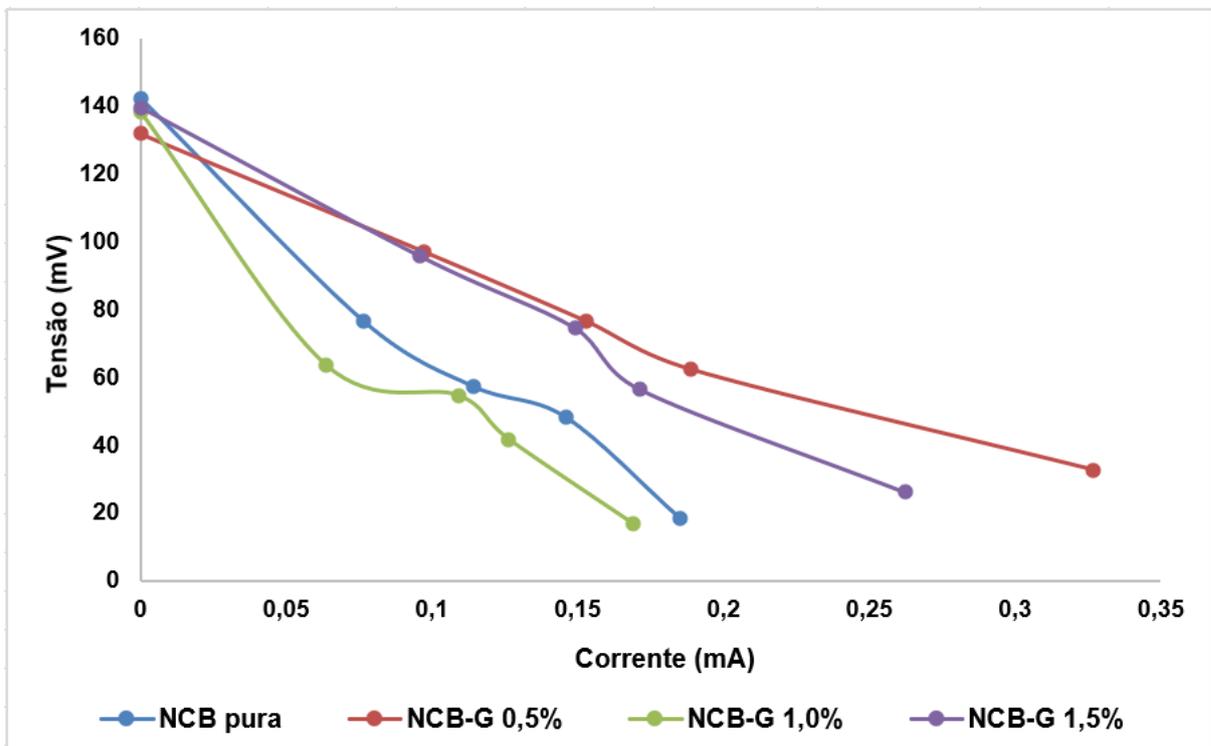
O desempenho das CCMs é normalmente apresentado através de curvas de polarização, que expressam a diferença de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente. Elas podem ser criadas usando uma resistência externa com valores variáveis e medindo a diferença de potencial (Logan et al., 2008).

Inicia-se com valores obtidos a partir do potencial de circuito aberto (Open Cell Voltage - OCV), que representa a diferença de potencial máxima obtida, quando não há fluxo de corrente. Uma diminuição da diferença de potencial ocorre com o aumento da corrente, sendo atribuída ao aumento de perdas à medida que a diferença de potencial aumenta (Logan et al., 2008). A Densidade de Potência Máxima que correspondente ao ponto de valor máximo da curva relacionada com um valor de uma resistência, representa o valor que se pode atingir (Logan et al., 2008).

Testes de polarização e densidade de potência de CCMs foram realizados para avaliar o efeito dos materiais anódicos na produção de eletricidade no 35º dia de operação.

Na Figura 22 - Curva de Polarização está representada a curva de polarização com os resultados obtidos no ensaio.

Figura 22 - Curva de Polarização



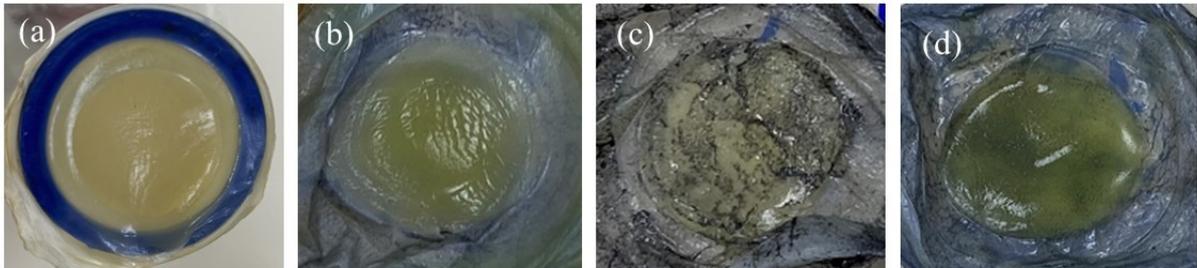
Fonte: elaborado pelo autor

A declividade da curva de polarização está relacionada com a capacidade de produção energética da CCM. Quanto menor a declividade, maior a produção de energia (LOGAN, 2008).

A curva de polarização da CCM com NCB-G 1,0% não apresentou resultado de acordo com o esperado, detectando a menor produtividade de energia, em comparação com as demais curvas, no entanto os resultados das curvas corroboram com os dados obtidos, sendo que as CCMs com NCB-G 0,5% e NCB-G 1,5% apresentarem seu potencial máximo de densidade de potência no 35º dia de operação, dia de realização das curvas de polarização.

A CCM com NCB-G 1,0% apresentou altos valores de produção energética durante as primeiras quatro semanas avaliadas, entretanto, após este período houve grande redução, não apresentando consideráveis aumentos, mesmo após realimentação do sistema, como observado na Figura 22 que demonstra a curva de polarização. Após os 37 dias de avaliação de desempenho das CCMs, as membranas foram removidas. A Figura 23 apresenta as membranas após este período, (a) NCB-pura, (b) NCB-G 0,5%, (c) NCB-G 1,0% e (d) NCB-G 1,5%.

Figura 23 - Membranas utilizadas como MTP em CCMs após 37 dias de operação



Fonte: elaborado pelo autor

Como observado na Figura 23(c), a NCB-G 1,0% estava bastante deteriorada, resultado de incrustações durante a operação, o que pode justificar a redução na produção energética após as quatro semanas iniciais de operação.

As incrustações são fatores limitantes na operação de sistemas com membranas e pode, estar relacionadas às características da membrana, da alimentação do sistema ou de parâmetros de operação, como pH, temperatura, pressão e presença de sais ionizados. Este fenômeno reduz a eficiência de operação

da membrana e reduz seu tempo de vida. Estas incrustações podem ser de diferentes origens. Ao haver entrada de micro-organismos na membrana, ocorre a bioincrustação. Já no caso de sorção de materiais orgânicos e inorgânicos, tem-se incrustação orgânica e incrustação inorgânica respectivamente (ANTONY, et al., 2011; LEE; LEE, 2000).

Na literatura, observa-se que a adição de cargas como: sílicas, zeólitas, argilas, carvão ativado e nanotubos de carbono melhoram o desempenho das MTPs, com redução de poros, e conseqüentemente reduzem as incrustações no sistema. No entanto, em processos de osmose reversa, estes são bastante citados, como incrustações por deposição de sólidos suspensos e materiais particulados finos na superfície da membrana, pela precipitação de compostos solúveis na alimentação, ao atingirem o limite de solubilidade, bem como bioincrustações (VROUWENVELDER et al., 2003; HABERT et al., 2003). Novas avaliações seriam necessárias para melhor compreensão do processo de incrustação verificado ao final do 37º dia de operação na NCB-G 1,0%.

## 5 CONCLUSÕES

As propriedades de grafite como bom condutor de eletricidade, excelente resistência à corrosão, alta estabilidade química, grande resistência à temperatura, biocompatibilidade, o torna um material adequado para diversas aplicações industriais.

Neste trabalho foi possível desenvolver membranas de NCB sintetizadas por bactérias *K. hansenii* com inserção de grafite para uso como MTPs em CCMs.

As análises estruturais permitiram verificar que a porosidade diminui conforme o aumento da concentração de grafite utilizada no procedimento de incorporação, NCB-G 0,5%, NCB-G 1,0% e NCB 1,5%. Comparando as amostras de NCB-G 1,0% e NCB-G 1,5% verifica-se que a redução de porosidade é mínima entre estas duas amostras, possivelmente por ter atingido o ponto de saturação. Nas análises por MEV foi possível observar que o grafite não fica uniformemente distribuído na matriz de NCB. Zhang et al. (2020) descrevem que a sonicação auxilia no processo de redução de tamanho das partículas e melhora a dispersão na amostra, entretanto a grafite

tende a formar pequenos aglomerados devido às forças de Van de Waals nas matrizes de NCB (SUSILO; SURYANTO, 2021).

Para o bom funcionamento da MTP, é necessária a presença de água para permitir à passagem dos prótons. A membrana de NCB pura absorveu a maior quantidade de água após a reidratação, cerca 95,08% de água, enquanto nas membranas de NCB-G 0,5%, 1,0% e 1,5% a absorção foi de 86,86%, 69,65% e 72,94%, respectivamente. Esta redução de retenção de água está relacionada com a redução da porosidade com a inserção do grafite.

A incorporação de grafite na matriz de CB foi corroborada em análises de FTIR. Foram encontrados picos na região de 3750 a 3550  $\text{cm}^{-1}$  provenientes de reações oxidativas entre o grafite e o ambiente (ar) e especificamente em 2350  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao  $\text{CO}_2$  na atmosfera característico em amostras de grafite. Outros picos importantes foram encontrados na região entre 1600 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ , observando-se os estiramentos C=C provenientes das estruturas ressonantes do grafite (SILVERSTEIN, 2005).

O potencial das membranas produzidas foi avaliado em CCMs, utilizando-as como MTP. No compartimento anódico foi utilizada a bactéria eletrogênica *E. coli*. Com a formação do biofilme durante o crescimento bacteriano, ocorre a geração de elétrons e prótons. Os elétrons são transferidos por circuito externo, podendo-se avaliar o desempenho da CCM, enquanto os prótons são transferidos pela MTP. O monitoramento do desempenho ocorreu durante 37 dias. Durante este período foram realizadas quatro realimentações no sistema. No 7º e 25º dia, 50% do volume do meio da câmara anódica e no 17º e 34º dia, 50% do volume da câmara anódica e catódica. O melhor desempenho observado foi da membrana NCB-G 1,0%, que gerou 308,63 mV no 27º dia de operação, seguida pelas NCB-pura, 117,27 mV no 27º dia, e NCB-G 0,5%, 94,47 mV e NCB-G 1,5%, 66,04 mV, ambas no 35º dia.

Após os 35 dias de operação, foi realizada a curva de polarização para melhor compreensão dos sistemas. A curva de polarização da CCM com NCB-G 1,0% não apresentou resultado de acordo com o esperado, detectando a menor produtividade de energia, em comparação com as demais curvas. No entanto os resultados das curvas corroboram com os dados obtidos, onde as CCMs com NCB-G 0,5% e NCB-G 1,5% apresentam seu potencial máximo de densidade de potência no 35º dia de operação.

A CCM com NCB-G 1,0% como MTP apresentou altos valores de produção energética durante as primeiras quatro semanas avaliadas, entretanto, após este período, houve grande redução, não apresentando consideráveis aumentos nem após realimentação do sistema, resultado da degradação da membrana por incrustações após o fim do período de operação das CCMs, as quais são limitantes para operação do sistema. Novas avaliações são necessárias para melhor compreensão do processo de incrustação verificado ao final do 37º dia de operação na NCB-G 1,0%.

Os resultados deste trabalho comprovam que MTPs de NCB-G apresentam bons resultados na geração de bioeletricidade em CCMs.

## **6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

- Desenvolver membranas de NCB-G em diferentes concentrações utilizando-se grafite previamente tratado, com granulometria mensurada e avaliar a concentração máxima de saturação dentro de membranas de NCB;

- Realizar análises morfológicas e microestruturais de membranas com grafite após determinados períodos de utilização para melhor entendimento do processo de incrustação;

- Comparar o desempenho das membranas de NCB-G com a membrana náfion;

- Desenvolver membranas de NCB-G sulfonadas.

## REFERÊNCIAS

AIYER, K. How does electron transfer occur in microbial fuel cells?. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 36, p. 1-9, 2020.

ALBUQUERQUE, P. B. S. et al., Potential production of bioplastics polyhydroxy alkanooates using residual glycerol. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 3, p. 55-60, 2018.

AMADO, F. D. R. **Produção e Aplicação de Membranas com Polímeros Convencionais e Polianilina para Uso em Eletrodialise no Tratamento de Efluentes Industriais**. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

ANG et al. Review - Fuel cell systems optimisation e Methods and strategies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 1467-4703, 2011.

ANTONY A. et al. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: **A review**. **Journal of Membrane Science**, v. 383, n. 1-2, p. 1-16, 2011.

ARUN, S. et al. Algae base microbial fuel cells for wastewater treatment and recovery of value-added products. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 132, 2020.

AZHAR, F. F.; OLAD, A.; SALEHI, R. Fabrication and characterization of chitosangelatin/nanohydroxyapatite polyaniline composite with potential application in tissue engineering scaffolds. **Designed Monomers and Polymers**, v. 17, n. 7, p. 654–667, 2014.

BAYER, T. et al., High temperature proton conduction in nanocellulose membranes: Paper fuel cells. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 13, p. 4805– 4814, 2016.

BRANDES, R.; SOUZA, L., CARMINATTI, C.; RECOUVREUX, D. Production with a High Yield of Bacterial Cellulose Nanocrystals by Enzymatic Hydrolysis. **International Journal of Nanoscience**, v. 18, n. 5, p. 1950015, 2019.

BRITANNICA. Graphite. **Encyclopedia Britannica**, 2022, <https://www.britannica.com/science/graphite-carbon>. Acesso em 30 jun 2022.

CAPANEMA, N. S. V. et al. Eco-friendly and biocompatible cross-linked carboxymethylcellulose hydrogels as adsorbents for the removal of organic dye pollutants for environmental applications. **Environmental Technology**, v. 39, n. 22, p. 2856–2872, 2018.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5–39, 2001.

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

CHAWLA, P. R.; BAJAJ, I. B.; SURVASE, S. A.; SINGHAL, R. S. Microbial Cellulose: Fermentative Production and Applications, **Food Technology and Biotechnology**, v. 47, n. 2, p. 107-124, 2009.

CHEN, P.; CHO, S. Y.; JIN, H. J. Modification and Applications of Bacterial Celluloses in Polymer Science. **Macromolecular Research**, v. 18, n. 4, p. 309-320, 2010.

CHEN, S. et al. Hydrogen value chain and fuel cell within hybrid renewable energy systems: advanced operation and control strategies. **Applied Energy**, Elsevier, v. 233-234, p. 321-337, 2019.

CLASEN, C. et al. Effects of different drying processes on the material properties of bacterial cellulose membranes. **Macromolecular Symposia**, v. 244, p.48–58, 2007.

CHIEN, H. C. et al. Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells. **International Journey of Hydrogen Energy**, v. 38, ed. 31, p. 13.792-13.801, 2013.

CUI, N. et al. Geological characteristics and analysis of known an undiscovered graphite resources of China. **Ore Geology Reviews**, v. 91, p, 1119-1129, 2017.

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

ESA, F.; TASIRIN, M. S.; RAHMAN, A. N. Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, p. 113–119, 2014.

EVANS, B. R. et al. Palladium-bacterial cellulose membranes for fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 18, 917–923, 2003.

FANG, L.; CATCHMARK, J. M. Characterization of cellulose and other exopolysaccharides produced from *Gluconacetobacter* strains. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 663-669, 2015.

FRANCE, K. J.; HOARE, T.; CRANSTON, E. D. Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 11, p. 4609–4631, 2017.

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

GADIM, T. et al. Nanostructured Bacterial Cellulose-Poly(4-styrene sulfonic acid) Composite Membranes with High Storage Modulus and Protonic Conductivity. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 10, p. 7864–7875, 2014.

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

GANGULY, S. et al. Polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding: a review. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 18, n. 11, p. 7641–7669, 2018.

GODINHO, J. F. et al. Incorporation of Aloe vera extracts into nanocellulose during biosynthesis. **Cellulose**, v. 23, n. 1, p. 545–555, 2016.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P. e NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. COOPPE/UFRJ, Cap. 01, p. 1-10, 1998.

HABERT, A. C. et al. **Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de Separação com Membranas**. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

HAMES, Y., et al. Analysis of the control strategies for fuel saving in the hydrogen fuel cell vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 10810-10821, 2018.

HAMMES, G. **Modelagem Matemática e Fabricação de Estruturas Piezoresistivas Usando Grafite**. Dissertação (Mestrado em Modelagem Matemática) - Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul. 2016.

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

HU, W. et al. Membrana nanocomposta eletricamente condutora flexível à base de celulose bacteriana e polianilina. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 8453-8457, 2011.

ITUB. Diamond\_and\_graphite. Material scientist, 2009. CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons. Acesso em: jun. 2022.

JARUSUTTHIRAK, C.; MATTARAJ, S.; JIRARATANANON, R. Influence of Inorganic Scalants and Natural Organic Matter on Nanofiltration Membrane Fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 287, p. 138-145, 2007.

JOHN, A.; LOPES, B. C. V. **Acompanhamento da Geração de Potencial Elétrico por Célula Combustível Microbiana**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado de Tecnologia em Processos Ambientais) – Universidade Tecnológica do Paraná. 2013.

JUNIOR, E. P. **Imobilização de papaína em membranas de nanocelulose bacteriana**. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

KHAN, S.; MAJID, A.; RAZA, R. The influence of activated carbon as an additive in anode materials for low temperature solid oxide fuel cells. **Ceramics International**, p. 0–1, 2019.

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

KIZILTAS, E. E. et al. Electrically Conductive Nano Graphite-Filled Bacterial Cellulose Composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1144–1151, 2016.

KLEMM, D. et al. Bacterial synthesized cellulose - Artificial blood vessels for microsurgery. **Progress in Polymer Science (Oxford)** v. 26, n. 9, p. 1561–1603, 2001.

KO, Y.H., OH, H.J., Lee, H.J., 2015. Use of bacterial cellulose from *Gluconacetobacter hansenii* NOK21 as a proton permeable membrane in microbial fuel cells. **Journal of Microbial Biochemical Technology**, v. 7, n. 3, p.145–151, 2015.

KUMAR, R.; MAMLOUK, M.; SCOTT, K. A graphite oxide paper polymer electrolyte for direct methanol fuel cells. **Int J Electrochem** v.7, 2011.

KUMAR, R.; SINGH, L.; ZULARISAM, A. W. Exoelectrogens: Recent advances in molecular drivers involved in extracellular electron transfer and strategies used to improve it for microbial fuel cell applications, **Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier**, v. 56, p. 1322-1336, 2016.

KUMAR, R.; XU, C. SCOTT, K. Graphite oxide/Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells. **RCS Advances** v.23, 2012.

KUMAR, S. S. et al. A. Microbial fuel cells (MFCs) for bioelectrochemical treatment of different wastewater streams. **Fuel**, v. 254, p. 115526, 2019.

LEE, S.; LEE, C.H. Effect of Operating Conditions on CaSO<sub>4</sub> Scale Formation Mechanism in Nanofiltration for Water Softening. **Water Research**, v.34, n.15, p.3854-3866, 2000.

LEONG, J. X. Ion exchange membranes as separators in microbial full cells for bioenergy conversion: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 575-587, 2013.

LI, H. et al. Ionic Conductivity in Polyelectrolyte Hydrogels. **Macromolecules**, v. 49, n. 23, p. 9239–9246, 2016.

LI, W. et al. Defect engineering for fuel-cell electrocatalysts. **Advanced Materials**, v. 32, e. 19, p. 1-20, 2020.

LIN, C. et al. Pencil Drawn Strain Gauges and Chemiresistors on Paper. **Scientific Reports**, v. 4, p. 3812, 2014.

LIN, C. W. et al. Sorption and transport properties of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-grafted bacterial cellulose membranes for fuel cell application. **Journal of Power Sources**, v. 232, p. 297–305, 2013.

LIN, S. P. et al. Biosynthesis production and applications of bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 20, 2191–2219, 2013.

LOGAN, B. E. et al, Microbial Electrolysis Cell for High Yield Hydrogen Gas Production from Organic Matter. **Environmental Science Technology**, v. 42, n. 23, p. 8630–8640, 2008.

LOGAN, B. E.; REGAN, J. M. Microbial fuel cells challenges and applications. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 17, p. 5172-5280, 2006.

MARASSI, R. J. **Célula a Combustível do Tipo Microbiana alimentada com efluente de laticínios: Estudo da recuperação de energia e do potencial**

**remediado em sistemas de compartimento único.** Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2020.

MEDEIROS, E. S. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.2, p. 62-77, 2012.

NOVOCELL. GDE ® - Electrode Gas Diffusion. Disponível em: <http://www.novocell.ind.br/en/produtos/componentes/gdes>. Acesso em: 11 nov. 2022.

OBILEKE, K. C.; ONYEAKA, H.; MEYER, E. L.; NWOKOLO, N. Microbial fuel cells, a renewable energy technology for bio-electricity generation: A mini-review. **Electrochemistry Communications**, v. 125, n. 107003, 2021.

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

OLABI, A. G.; WILBERFORCE, T.; ABDELKAREEM, M. A. Fuel cell application in the automotive industry and future perspective. **Energy**, v. 1, 2021.

PALANISAMY, G. 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, n. 2, p. 598-621, 2019.

PANDIT, et al. Performance of anion Exchange membrane in association with cathodic parameters in a dual chamber microbial full cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 383-392, 2012.

PENG, N. et al. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable Technologies: Past, present, and future. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 1041-1424, 2012.

PEIGHAMBARDoust, S. J; ROWSHANZAMIR, S; AMJADI, M. Review of proton exchange membranes for fuel cell applications. *International journal of hydrogen energy*, v. 35, p. 9349-9384, 2010.

PEREIRA, N. L. O. **Membranas de Acetato de Celulose a partir da Celulose Obtida do Pseudocaulo da Bananeira Incorporadas a Extratos do Fruto de *Butia catarinenses***. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade do Sul de Santa Catarina. 2020.

RABAEY, K.; VERSTRAETE, W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. **Trends in Biotechnology**, v. 23, n. 6, p. 291–298, 2005.

RAMKUMAR, J. **Nafion perfluorosulphonate membrane: unique properties and various applications**. In. Functional Materials, Elsevier, p. 549-577, 2012.

REVANKAR, S.; MAJUMDAR, P. Fuel Cells: Principles, Design and Analysis. **CRC Press, Taylor & Francis Group. Boca Ration**, ed. 01, 2014.

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

RECOUVREUX, D.; RAMBO, C. R.; BERTI, F. V.; CARMINATTI, C. A. Novel three-dimensional cocoon-like hydrogels for soft tissue regeneration. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 151–157, 2011.

REZA, T.; MAJID, M.; ZAHRA, S. Investigation of graphite conductive adhesive coated on SS316L used for bipolar plates of proton-exchange membrane fuel cell, **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 36, n.10, p. 1094-1111, 2022.

RUDR, R. et al. Graphite oxide incorporated crosslinked polyvinyl alcohol and sulfonated styrene nanocomposite membrane as separating barrier in single chambered microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 341, p. 285-293, 2017.

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

SATISH, S. et al. Experimental Investigation of Mechanical and FTIR Analysis of Flax Fiber/Epoxy Composites Incorporating SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Graphite. **Romanian Journal of Materials**, v 48, p. 476 – 482, 2018.

SAZALI, N., et al. New perspectives on fuel cell technology: a brief review. **Membranes**, n. 99, p. 10-15, 2020.

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

SHABANI, M. et al. A critical review on recent proton exchange membranes applied in microbial fuel cells for renewable energy recovery. **Journal of cleaner production**, v. 264, 2020.

SHAFFER, C. Growth for Graphite? Emerging Applications May Influence Demand. Thermo Fisher Scientific, 2014. Disponível em:

<https://www.thermofisher.com/blog/mining/growth-for-graphite-emerging-applications-may-influence-demand/#:~:text=Graphite%20is%20also%20used%20in,in%20a%20lithium%20Dion%20battery>. Acesso em 27 ago. 2022.

SHAHZAD, C. M. et al. Polymer-based EMI shielding materials, in: *Advanced Materials for Electromagnetic Shielding: Fundamentals, Properties, and Applications*. **Wiley**, p. 177–217, 2018.

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

SILVA, N. H. C. S, et al. Topical Drug Delivery Systems Based on Bacterial Nanocellulose: Accelerated Stability Testing. **International Journal of Molecular Science**, v. 21, p. 1262-1279, 2020.

SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIENLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds, 17 ed. **John Wiley & Sons, Inc**, cap. 2, 2005.

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

SOMMER, E. M. **Modelagem, simulação e otimização de células de combustível de membrana alcalina**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

SOUZA, M.; MATOS, D. Projeto Avaliação do Potencial da Grafita no Brasil – fase 1, Serviços Geológicos do Brasil, **CRPM**, São Paulo, 2020.

SUSILO, B. D.; SURYANTO, H. Characterization of Bacterial Nanocellulose - Graphite Nanoplatelets Composite Films. **Journal of Mechanical Engineering Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 145-154, 2021.

TELEKEN, J. T. **Modelagem matemática da geração de corrente elétrica em uma célula combustível microbiana inoculada com micro-organismos marinho**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

TRINDADE, E. C. A. et al. Carbon fiber-embedded bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite with tailored for microbial fuel cells electrode. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 35, p. 1–9, 2018.

TRINDADE, E. D. S. **Estudo das células a combustível do tipo membrana de troca de prótons (PEMFC), modelagem e simulação computacional**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Ijuí, 2020.

TSANG, E. M. W.; HOLDCROFT, S. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Elsevier, v. 10, p. 651-689, 2012.

VILELA, C. et al. Poly(bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate)/Bacterial Cellulose Nanocomposites: Preparation, Characterization and Application as Polymer Electrolyte Membranes. **Appl. Sci.**, v. 8, n. 7, p.1145, 2018.

VOINAROVICS, M. A.; GARCIA, J. R. Síntese e caracterização de polímeros sulfonados para aplicações em células combustíveis. XXVII Encontro anual de iniciação científica. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.

VROUWENVELDER, J. S. et al. Tools for fouling diagnostics of NF and RO membranes and assessment of the fouling potential of feed water. **Desalination**, v. 157, p. 361-365, 2003.

WAN, C.; JIAO, Y.; LI, J. Multilayer core-shell structured composite paper electrode consisting of copper, cuprous oxide and graphite assembled on cellulose fibers for asymmetric supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 361, p. 122-133, Elsevier, 2017.

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

WANG, H. et al. Bacterial cellulose nanofiber-supported polyaniline nanocomposites with flake-shaped morphology as supercapacitor electrodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 24, p. 13013–13019. 2012.

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

WEI, J. Proton-Conducting Materials Used as Polymer Electrolyte Membranes in Fuel Cells, Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications, cap. 09, Elsevier, p 245-260, 2019.

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

XU, F. et al. Study of electro-osmotic drag coefficients in nafion membrane in acid, sodium and potassium forms by electrophoresis NMR. **Journal of Membrane Science**, v. 536, p. 116-122, 2017.

XU, X. et al. Cellulose nanofiber-embedded sulfonated poly (ether sulfone) membranes for proton exchange membrane fuel cells. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 299–306, 2018.

YANO, H. et al. Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. **Advanced Materials**, v. 17, n. 2, p. 153–155, 2005.

ZHANG, Y., et al. Preparation of nanocellulose from steam exploded poplar wood by enzymolysis assisted sonication. **Material Research Express**, n. 7, p. 1-9, 2020.

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

ZHOU, T. et al. Membranas compostas de celulose bacteriana eletricamente condutoras produzidas pela incorporação de nanoplaquetas de grafite em membranas de celulose bacteriana puras. **Express Polymer Letters**, n. 7, p. 756-766, 2013.

ZHU, W. et al. In-situ biopreparation of biocompatible bacterial cellulose/graphene oxide composites pellets. **Applied Surface Science**, n. 338, 22–26, 2015.