



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

Eduardo Baptista Ludwinski

**Aerogel de Nanocelulose Bacteriana e Grafite para Aplicação como Eletrodo
em Células a Combustível Microbianas**

JOINVILLE
2022

Eduardo Baptista Ludwinski

**Aerogel de Nanocelulose Bacteriana e Grafite para Aplicação como Eletrodo
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 a obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientadora: Profa. Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreux

JOINVILLE

2022

Ludwinski, Eduardo Baptista

Aerogel de nanocelulose bacteriana e grafite para aplicação como eletrodo em células a combustível microbianas / Eduardo Baptista Ludwinski ; orientadora, Derce de Oliveira Souza Recouvreux, 2022.

77 p.

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 a combustível microbiana. 3. Eletrodo. 4. Aerogel. 5. Nanocelulose bacteriana. I. Recouvreux, Derce de Oliveira Souza. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. III. Título.

Eduardo Baptista Ludwinski

Aerogel de Nanocelulose Bacteriana e Grafite para Aplicação como Eletrodo em Células a Combustível Microbianas

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado, em 15 de dezembro 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. Tatiana Gisset Pineda-Vásquez, Dra.
Universidade Pontificia Bolivariana (UPB)

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 à minha família que, em todos os momentos
esteve ao meu lado me incentivando e apoiando
para que eu alcançasse meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus que sempre me capacita, olha por mim e prepara o meu caminho da melhor maneira.

À minha família por seu amor e apoio incondicionais, em especial minha mãe Silvane por todo incentivo e estímulo de sempre para construir meus sonhos e acima de tudo por ser meu maior exemplo de luta, persistência e dedicação em todos os âmbitos da vida. A minha Avó Maria pelas orações e torcida pela conquista dos meus objetivos.

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

À minha orientadora, Professora Derce de Oliveira Souza Recouvreux, pela oportunidade, suporte, orientação e ensinamentos. A senhora é um exemplo de profissional a ser seguido, gratidão por tudo.

Aos professores Claudimir Antonio Carminatti, Regina Vasconcellos Antônio e Tatiana Gisset Pineda Vásquez por aceitarem serem membros da banca examinadora.

Ao Laboratório da empresa Tuper S.A, meu local de trabalho, pela análise térmica por calorimetria exploratória diferencial.

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

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

Ao Laboratório de Infravermelho da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC/Florianópolis pelas análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

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

RESUMO

Devido a crescente preocupação do ser humano com a finitude de recursos energéticos, movida principalmente pelas alterações climáticas globais, a busca por alternativas tecnológicas ambientalmente amigáveis e capazes de gerar energia vem ganhando cada vez mais espaço no cenário científico. Neste contexto, as células a combustível microbianas (CCMs) surgem como uma alternativa interessante pelo fato de serem capazes de converter energia química em energia elétrica de maneira eficiente, com baixa emissão de gases de efeito estufa, sendo caracterizadas como uma tecnologia ambientalmente amigável. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um aerogel constituído de nanocelulose bacteriana (NCB) e grafite, reticulados com íons Fe^{3+} para ser aplicado como eletrodo em CCMs. Hidrogéis de NCB foram triturados, misturados com flocos de grafite, reticulados eletrostaticamente com íons Fe^{3+} , e liofilizados. O aerogel obtido apresentou elevada porosidade (aproximadamente 75%), bem como elevada absorção de água. Comparando com um aerogel de NCB pura, verificou-se que a introdução de grafite aumenta a densidade do aerogel e diminui sua porosidade. Na análise morfológica do aerogel por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível visualizar as partículas de grafite incorporadas entre as nanofibras de celulose, conferindo uma estrutura altamente porosa e heterogênea ao material. Através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi possível evidenciar a interação entre íons Fe^{3+} e nanofibras de celulose. O ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) permitiu identificar um pico endotérmico e exotérmico no material analisado $114,43\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em $368\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A resistividade elétrica determinada pelo método de quatro pontas foi de $2352,64\ \Omega\ \text{cm}$, demonstrando que o aerogel apresenta capacidade de conduzir elétrons. O aerogel foi utilizado como eletrodo anódico em uma CCM, sendo o máximo de $108,77\ \text{mV}$ e uma densidade de potência máxima de $1,97\ \text{mW m}^{-2}$. Os resultados obtidos evidenciam que foi possível obter um aerogel de NCB-grafite com estrutura porosa, baixa densidade e boa capacidade de absorção de água, biocompatibilidade, contendo características apropriadas para a adesão microbiana, apresentando grande potencial para aplicação como eletrodo em CCMs.

Palavras-chave: Célula a combustível microbiana; Eletrodo; Aerogel; Nanocelulose bacteriana; Grafite.

ABSTRACT

Due to the growing concern of human beings with the finitude of energy resources, driven mainly by global climate change, the search for environmentally friendly technological alternatives capable of generating energy is gaining more and more space in the scientific scenario. In this context, microbial fuel cells (MFCs) emerge as an interesting alternative because they can convert chemical energy into electrical energy efficiently, with low emission of greenhouse gases, being characterized as an environmentally friendly technology. The objective of this work is the development of an aerogel consisting of bacterial nanocellulose (BNC) and graphite, cross-linked with Fe^{3+} ions to be applied as an electrode in MFCs. BNC hydrogels were crushed, mixed with graphite flakes, electrostatically cross-linked with Fe^{3+} ions, and lyophilized. The aerogel obtained showed high porosity (approximately 75%), as well as high water absorption. When compared with a pure BNC aerogel, it was verified that the introduction of graphite increases the density of the aerogel and decreases its porosity. In the morphological analysis of the aerogel by scanning electron microscopy (SEM), it was possible to visualize the graphite particles incorporated between the cellulose nanofibers, giving the material a highly porous and heterogeneous structure. Through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) it was possible to demonstrate the interaction between Fe^{3+} ions and cellulose nanofibers. The differential scanning calorimetry (DSC) test identified an endothermic and exothermic peak in the analyzed material at 114.43 °C and 368 °C, respectively. The electrical resistivity determined by the four-point method was 2352.64 Ω cm, demonstrating that the aerogel can conduct electrons. The aerogel was used as the anode electrode in an MFC, with a maximum of 108.77 mV and a maximum power density of 1.97 mW m⁻². The results show that it was possible to obtain a BNC-graphite aerogel with a porous structure, low density and good water absorption capacity, biocompatibility, containing appropriate characteristics for microbial adhesion, presenting great potential for application as an electrode in MFCs.

Keywords: Microbial fuel cell; Electrode; Aerogel; Bacterial Nanocellulose; Graphite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de uma CCM de duas câmaras (anódica e catódica).	20
Figura 2 - Mecanismo de transferência de elétrons através de: a) transferência diretamente das enzimas respiratórias (citocromos) para o eletrodo, b) por meio de mediadores extracelulares e c) transporte de elétrons de longo alcance através do biofilme bacteriano.	27
Figura 3 - Estrutura química da molécula de celulose, composta de unidades de β -D-glucopiranosose ligadas covalentemente com $\beta(1-4)$ ligações glicosídicas, n indicada resíduos de glicose.	29
Figura 4 - Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares.	30
Figura 5 - Estrutura de grafite com folhas perpendiculares ao eixo em (a) e amostra de grafite natural em (b).....	32
Figura 6 - Modelos de simulação da molécula de celulose intercalada com diferentes íons metálicos.	34
Figura 7 - Esquema da interação entre fibrilas de celulose em solução com e sem íons metálicos, mostrando as fibrilas de celulose separadas em água pura e as fibrilas de celulose reticuladas em soluções de íons metálicos.	35
Figura 8 - Esquema do processo de produção e caracterização do aerogel de NCB e grafite, e avaliação como eletrodo em CCM.....	40
Figura 9 - Modelo de CCM montado para a avaliação do eletrodo anódico.....	46
Figura 10 - Produção de NCB hidrogel. Em (a) NCB formada na superfície do meio de cultivo; (b) membrana de NCB após o processo de purificação; (c) pasta de NCB fragmentada.	49
Figura 11 - Aerogel de NCB-grafite. Em (a) no frasco maior pasta de NCB fragmentada e no frasco menor os flocos de grafite, em (b) pasta de NCB-grafite reticulada com íons Fe^{3+} e em (c) os blocos de aerogel após a liofilização.	50
Figura 12 - Avaliação da capacidade de absorção de água e densidade do aerogel de NCB-grafite. Em (a) blocos de aerogel após a liofilização. Em (b) blocos de aerogel imersos em água.....	51
Figura 13 - Micrografias obtidas por MEV. (a) Flocos de grafite, (b - f) corte transversal da amostra do aerogel NCB-grafite, com ampliações entre $100\times$ e $10000\times$. Em (b) as setas indicam flocos de grafite. Em (d) mostra a ampliação da região indicada em (c)	

e a seta indica o floco de grafite incorporado na amostra. Em (f) mostra a ampliação da região indicada em (e) e a seta indica a rede de nanofibras de NCB.	53
Figura 14 - Espectros de FTIR-ATR de NCB, do aerogel NCB-grafite e grafite.	55
Figura 15 - Condutividade elétrica. (a) medição da tensão de duas pilhas “AAA” em série. (b) medição da tensão de duas pilhas “AAA” em série, com um pedaço do aerogel entre as duas pilhas. (c) medição da resistência de um pedaço do aerogel.	57
Figura 16 - Curva de DSC para o aerogel de NCB-grafite.	59
Figura 17 - Imagem da CCM contendo aerogel de NCB-grafite conectado ao multímetro para realizar a medição da diferença de potencial.	61
Figura 18 - A evolução do potencial da CCM tendo o aerogel NCB-grafite como eletrodo anódico, com circuito aberto por 360 horas de funcionamento e após este período com resistor de 47 kΩ.	62
Figura 19 - Acompanhamento da geração de energia pelas CCMs tendo o aerogel NCB-grafite e tecido carbono como eletrodos anódicos durante 144 h.	63
Figura 20 - Desempenho das CCMs, normalizadas pela área do eletrodo, tendo o aerogel NCB-grafite em comparação tecido carbono como eletrodos anódicos.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Eletrodos em células a combustível microbianas e potência máxima.....	23
Tabela 2 - Principais componentes das células a combustível microbianas e os materiais usados.	25
Tabela 3 - Exemplos de CCMs utilizando <i>E. coli</i>	26
Tabela 4 - Capacidade de absorção de água, densidade e porosidade do aerogel NCB-grafite.....	51
Tabela 5 - Principais bandas da análise FTIR características da NCB e de grafite incorporado no aerogel de NCB-grafite em comparação com NCB pura e com flocos de grafite.	56
Tabela 6 - Resistividade elétrica do aerogel de NCB-grafite, a partir de medidas de resistência elétrica.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATR	Refletância total atenuada (<i>Attenuated total reflectance</i>)
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
AFC	Células a combustível alcalinas (<i>Alkaline fuel cells</i>)
°C	Graus Celsius
CC	Célula a Combustível
CCM	Célula combustível microbiana
ddp	Diferença de potencial
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (<i>Differential scanning Calorimetry</i>)
FC	Fibra de carbono
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
M	Molar (mol/L)
MCFC	Células a combustível de carbonato fundido
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MTP	Membrana de troca de prótons
NCB	Nanocelulose bacteriana
NCC	Nanocristal de celulose
NFC	Nanofibra de celulose
PAFC	Células a combustível de ácido fosfórico (<i>Phosphoric acid fuel cell</i>)
PANI	Polianilina
PEMFC	Célula a combustível de membrana de troca de prótons
pH	Potencial hidrogeniônico
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido (<i>Solid oxide fuel cell</i>)
V	Volt
W	Watt

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS.....	16
1.1.1	Objetivo Geral	16
1.1.2	Objetivos Específicos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	17
2.2	CÉLULA A COMBUSTÍVEL MICROBIANA	18
2.2.1	Componentes da CCM	21
2.3	CELULOSE.....	28
2.3.1	Nanocelulose	30
2.4	GRAFITE	31
2.5	RETICULAÇÃO USANDO ÍONS METÁLICOS.....	33
2.6	AEROGEL	35
2.6.1	Aerogel de celulose	36
2.6.2	Aerogel de grafite	37
2.6.3	Aerogel de celulose com grafite como eletrodo para CCM	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	PREPARAÇÃO DO AEROGEL DE NANOCELULOSE BACTERIANA E GRAFITE (NCB-GRAFITE)	41
3.1.1	Produção de nanocelulose bacteriana	41
3.1.2	Preparação do aerogel NCB-grafite	41
3.2	CARACTERIZAÇÃO	42
3.2.1	Porosidade (índice de vazios)	42
3.2.2	Absorção de água	43
3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura	43
3.2.4	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier	43
3.3	AVALIAÇÃO DO AEROGEL COMO ELETRODO EM CCM.....	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	PREPARAÇÃO DO AEROGEL DE NANOCELULOSE BACTERIANA E GRAFITE (NCB-GRAFITE)	48
4.1.1	Produção de hidrogel de nanocelulose bacteriana	48

4.1.2	Preparação do aerogel NCB-grafite	49
4.2	CARACTERIZAÇÕES	50
4.3	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO AEROGEL NCB-GRAFITE COMO ELETRODO EM CCM	60
5	CONCLUSÕES	64
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	67

1 INTRODUÇÃO

A busca por energias renováveis, movida principalmente pelas alterações climáticas globais, fez com que a comunidade científica se movesse em busca de alternativas que não representem agressão ao meio ambiente quando comparadas aos combustíveis fósseis (ANANTHI et al., 2021; KUMAR; KHANDELWAL, 2014; RAHIMNEJAD et al., 2011).

Atualmente, existem diversas e promissoras fontes de energias renováveis como, por exemplo, energia eólica, solar, hídrica e maremotriz e biomassa. Células a combustível microbianas (CCMs), apresentam-se como uma energia promissora que é capaz de transformar energia química da matéria orgânica em bioeletricidade (HUNG; LIU; CHEN, 2019). O conceito de CCMs é baseado na eficiência do metabolismo de microrganismos exoeletrogênicos para a utilização do substrato e geração de energia. As CCMs são capazes de atuar na geração de eletricidade, podendo também atuar gerando energia elétrica e concomitantemente biodegradando a matéria orgânica e promovendo o tratamento de efluentes (PRATHIBA; KUMAR; VO, 2022). A configuração típica de uma CCM, como por exemplo as do tipo H, consistem em um dispositivo composto por um compartimento anódico e um compartimento catódico, interligados externamente por um circuito e separados internamente por uma membrana condutora de prótons (PRATHIBA; KUMAR; VO, 2022). No compartimento anódico, os microrganismos presentes oxidam o substrato, gerando prótons e elétrons, e no compartimento catódico, o aceptor final de elétrons, normalmente o oxigênio, é reduzido, formando água (HUNG; LIU; CHEN, 2019).

O desempenho das CCMs está intimamente relacionado aos avanços dos materiais anódicos. Os eletrodos anódicos impactam expressivamente na formação do biofilme e na transferência de elétrons (LOGAN; REGAN, 2006; YANG et al., 2017). Vários tipos de materiais são relatados na literatura para a fabricação de ânodos para CCMs, sendo os materiais mais utilizados a base de carbono, metal/óxido metálico e polímeros condutores.

A construção de ânodos tridimensionais porosos para substituir ânodos bidimensionais tem sido explorada como um método eficaz para fornecer uma elevada área superficial para a formação de biofilme eletroquimicamente ativo. O ânodo deve

ser projetado para ter menor resistência interna e espaço suficiente para as bactérias eletroquimicamente ativas aderirem, crescerem e melhorarem o processo de transferência de elétrons extracelulares. Para este propósito, eletrodos com base em aerogéis de celulose apresentam características promissoras (WANG; LU; ZHANG, 2016).

Deste modo, o presente trabalho de pesquisa visa desenvolver um aerogel com base em nanocelulose bacteriana e grafite para aplicação como eletrodo em uma célula a combustível microbiana (CCM).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal desta pesquisa foi desenvolver um aerogel de nanocelulose bacteriana e grafite por meio de reticulação com íon férrico e liofilização para aplicação como eletrodo em célula a combustível microbiana.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo proposto realizou-se seguintes os específicos:

- a) Preparar um hidrogel de nanocelulose bacteriana fragmentada e grafite, utilizando íons férrico como agente reticulador;
- b) Produzir aerogel de nanocelulose bacteriana e grafite reticulado com íons férrico através do método de liofilização;
- c) Caracterizar o aerogel obtido quanto a sua morfologia, microestrutura, propriedades físicas, químicas e elétricas realizando ensaios de porosidade, absorção de água, MEV, condutividade elétrica, FTIR e DSC;
- d) Avaliar o aerogel como eletrodo em uma célula combustível microbiana, monitorando e controlando os parâmetros operacionais (diferença de potencial e densidade de potência).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

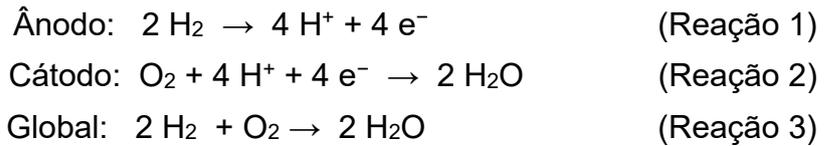
Este capítulo tem como objetivo revisar os conceitos fundamentais envolvidos no tema de estudo visando uma melhor compreensão, auxiliando no desenvolvimento da proposta de pesquisa.

2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Células a combustíveis (CCs) têm recebido atenção nos últimos anos devido às baixas emissões e alta taxa de eficiência, além de serem uma excelente e viável maneira de transformar energia química em eletricidade, sendo uma fonte de energia não poluidora e renovável (ROSLI et al., 2020; WALKOWIAK-KULIKOWSKA; WOLSKA; KORONIAK, 2017).

As CCs são dispositivos compactos, de fácil manutenção, aplicáveis nos setores de transporte em geral e na geração de energia estacionária e reserva, principalmente onde a queda ou falta de energia represente perda ou redução considerável em termos de produtividade, sendo como principais casos os processos de fabricação, sistemas de telecomunicações, aparelhos militares, sistemas de segurança e até mesmo em estações de tratamento de efluentes (FAN; TU; CHAN, 2021).

Existe uma variedade de CCs, mas todas funcionam geralmente da mesma maneira, sendo que o processo de geração de energia a partir do combustível hidrogênio gera como único produto água, como pode ser observado na Reação 3. As CCs consistem em três componentes adjacentes - o ânodo, o eletrólito e o cátodo. Quando o hidrogênio sofre uma reação de oxidação no ânodo, gera cátions que migram para o cátodo através do eletrólito e elétrons livres que fluem pelo circuito externo (FAN; TU; CHAN, 2021). No cátodo ocorre uma reação de redução, onde o oxigênio é reduzido a água pelos cátions e elétrons. As reações eletroquímicas que ocorrem nas CCs estão descritas a seguir, conforme Reação 1, Reação 2 e Reação 3, representando as reações no ânodo, no cátodo e a reação global, respectivamente (FAN; TU; CHAN, 2021).



As CCs podem ser classificadas com base no tipo de eletrólito usado em células a combustível alcalinas (AFCs), células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFCs), células a combustível de ácido fosfórico (PAFCs), células a combustível de carbonato fundido (MCFCs) e células a combustível de óxido sólido (SOFCs) (FAN; TU; CHAN, 2021). Os íons móveis de PEMFCs são H^+ com uma temperatura de operação entre $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $90 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que o ar e o oxigênio podem ser os oxidantes no cátodo. As PEMFCs são mais adequadas para aplicações automotivas (FAN; TU; CHAN, 2021).

2.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL MICROBIANA

Células a combustível microbianas (CCMs) são dispositivos eletroquímicos que se apresentam como uma tecnologia sustentável e promissora, que pode transformar diretamente a energia química da matéria orgânica em bioeletricidade (PRATHIBA; KUMAR; VO, 2022). Trata-se de uma tecnologia onde ocorre a conversão da energia armazenada em ligações químicas de compostos orgânicos biodegradáveis em energia elétrica, por meio de reações catalíticas realizadas por microrganismos (NAWAZ et al., 2022). Seu conceito é baseado na eficiência do metabolismo de microrganismos exoeletrogênicos para a utilização do substrato e geração de corrente (HUNG; LIU; CHEN, 2019; SLATE et al., 2019).

O interesse por esses dispositivos vem aumentando continuamente nos últimos anos em termos de importância e pesquisa, principalmente pelo seu potencial para produção de bioeletricidade e tratamento de efluentes (SANTORO et al., 2017)

Basicamente, as CCMs consistem em um dispositivo que apresenta uma região anódica e uma região catódica, contendo eletrodos em cada uma das regiões, podendo conter uma membrana condutora de prótons separando as duas regiões (BOAS et al., 2022).

Na região anódica os microrganismos realizam as reações de oxidação, responsáveis pela degradação da matéria orgânica e geração de elétrons e prótons

(PRATHIBA; KUMAR; VO, 2022). Já na região catódica, em contraste, os microrganismos usam elétrons do cátodo para reduzir as substâncias desse compartimento. Em compartimentos catódicos aeróbicos, o acceptor final de elétrons, normalmente o oxigênio, é reduzido formando água. Já em ambientes anaeróbicos, nitrato ou sulfato podem ser reduzidos a nitrito, nitrogênio ou íons de enxofre (HUNG; LIU; CHEN, 2019; LOGAN et al., 2006). A Figura 1 ilustra uma CCM com dois compartimentos, um anódico onde a glicose é oxidada formando H^+ e CO_2 , com a participação de mediadores (MED) para transportar os elétrons ao eletrodo, e um catódico onde o H^+ e o oxigênio se combinam para formar água. As reações que ocorrem no ânodo, cátodo e a reação global estão apresentadas a seguir conforme Reação 4, Reação 5 e Reação 6, respectivamente.

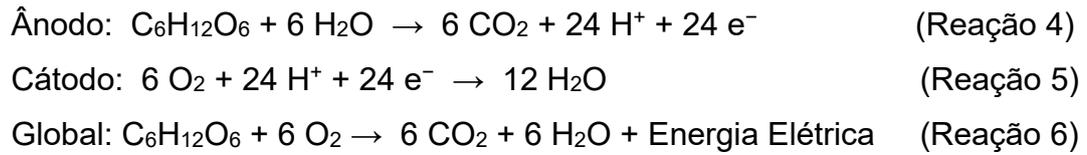
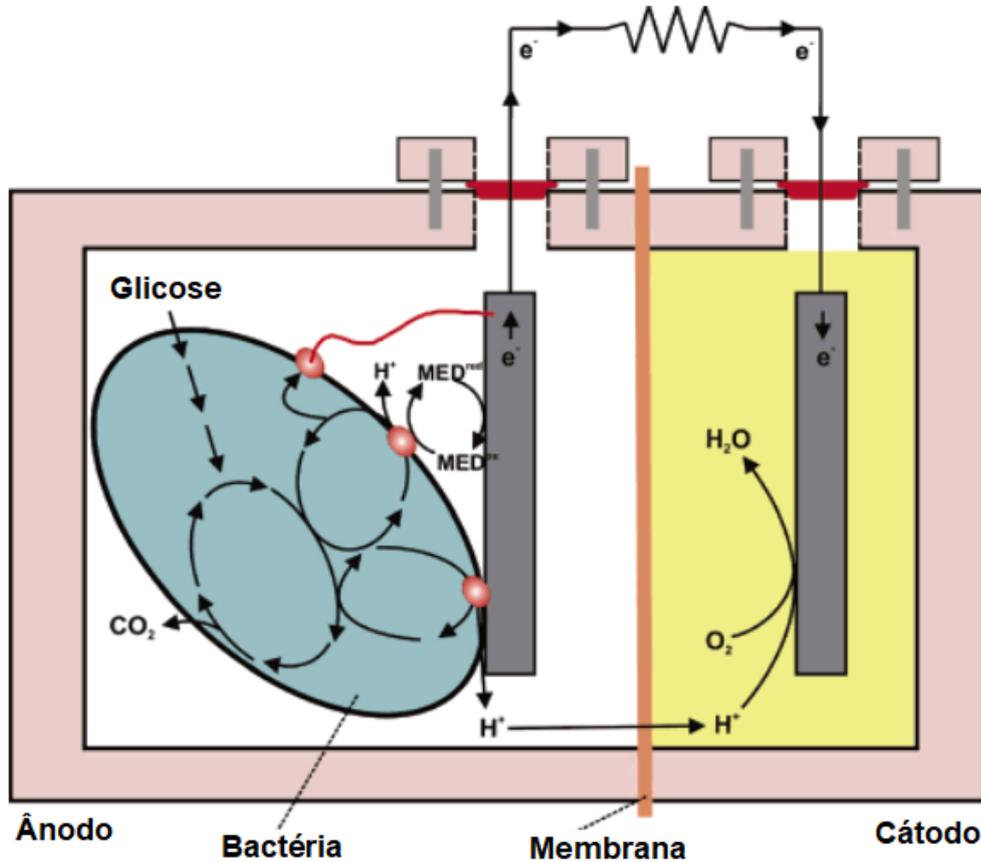


Figura 1 - Esquema de uma CCM de duas câmaras (anódica e catódica).



Fonte: adaptado de Logan et al. (2006), com permissão.

A transferência dos elétrons produzidos pelas bactérias a partir do substrato ocorre no sentido do eletrodo no ânodo e o fluxo de elétrons ocorre do ânodo para o cátodo, estando conectado por um material condutor com uma resistência (LOGAN; REGAN, 2006).

A produção de energia em uma CCM está relacionada com algumas variáveis, dentre elas o pH e a temperatura do meio. O pH deve estar em equilíbrio tanto no compartimento anódico quanto no catódico, evitando com que o desempenho da célula seja prejudicado, visto que faixas fora da neutralidade suprimem o metabolismo

microbiano, ocasionando diminuição na densidade de corrente (KIM; CHANG; GADD, 2007). As variações de temperatura provocam mudanças na natureza, cinética e distribuição dos microrganismos (KIM; CHANG; GADD, 2007).

2.2.1 Componentes da CCM

A CCM possui uma região anódica e outra região catódica, separadas por uma membrana de troca de prótons. O número de compartimentos, o formato, e a distância entre os eletrodos precisam ser adequadamente elaborados para o bom desempenho da CCN (LOGAN; REGAN, 2006). As principais configurações atualmente adotadas tem sido: CCMs de câmara dupla, de câmara única e de fluxo ascendente (BOAS et al., 2022). As CCMs de câmara dupla são comumente as mais utilizadas, constituídas de um compartimento anódico representando o ânodo, um compartimento catódico representando o cátodo, e um separador, comumente uma membrana de troca de prótons (MTP) (BOAS et al., 2022).

2.2.1.1 Compartimento anódico

Devido à interação entre componentes da câmara anódica e bactérias, os materiais utilizados como eletrodos no ânodo devem ser biocompatíveis, condutivos eletricamente e quimicamente estáveis na solução do reator (LOGAN; REGAN, 2006). Os eletrodos anódicos podem ser compostos de inúmeros materiais, sendo os eletrodos de carbono mais comuns que os constituídos de metais. Os materiais de carbono são considerados materiais de alta condutividade e permitem o crescimento microbiano, por exemplo, feltro de carbono (ZHANG et al., 2012), tecido de carbono (CATAL et al., 2008; LIU et al., 2012) e espumas de carbono ((LEPAGE et al., 2012).

2.2.1.2 Compartimento catódico

No compartimento catódico, o material deve possuir as mesmas características do ânodo. A principal diferença é que na câmara catódica, ao invés de microrganismos, pode-se utilizar um catalisador como a platina ou uma solução de

ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$), que desempenha um papel semelhante ao do catalisador (LOGAN; REGAN, 2006).

Quanto aos materiais comumente utilizados para eletrodo catódico vale destacar o papel carbono, feltro de grafite e aço inoxidável (ZHANG et al., 2012). Como acceptor final de elétrons normalmente utiliza-se o oxigênio, que é reduzido e forma água (HUNG; LIU; CHEN, 2019).

Na câmara catódica, a presença de catalisadores como a platina aumenta o desempenho, contudo estes representam uma menor sustentabilidade e um alto custo de processo (CHATURVEDI; VERMA, 2016).

2.2.1.3 Eletrodos para CCM

A escolha dos eletrodos deve levar em consideração alguns requisitos como alta condutividade, não corrosivo, não tóxico às células microbianas, alta porosidade, não incrustante, grande área superficial, dimensionado em diversos tamanhos, e barato (TRINDADE et al., 2020). Eletrodos construídos de materiais de carbono são os mais tradicionais e muito utilizados em estudos com CCMs, principalmente devido ao seu baixo custo, excelente condutividade elétrica e estabilidade química (LOGAN, 2007). A Tabela 1 apresenta alguns tipos de eletrodos anódicos utilizados em CCMs e a potência máxima obtida.

Tabela 1 - Eletrodos em células a combustível microbianas e potência máxima.

Eletrodo anódico	Potência máxima (mW m ⁻²)	Ref.
Resíduo de pó de café/carbono ativado	3927	(HUNG; LIU; CHEN, 2019)
Nanotubos de carbono/(PBE)	3800	(LI et al., 2018)
Óxido de grafeno reduzido/polipirrol/feltro de carbono	1606	(KUMAR; KHANDELWAL, 2014)
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas/SnO ₂ /carbono vítreo	1421	(MEHDINIA; ZIAEI; JABBARI, 2014)
Nanotubos de carbono de parede múltiplas/feltro de carbono	560	(FAN et al., 2017)

Fonte: elaborado pelo autor.

Utilizando eletrodos de feltro de carbono funcionalizados com nanotubos de carbono de parede múltiplas, atingindo a potência de 560 mW m⁻² na CCM, tendo favorecido a transferência de elétrons e formação de biofilme (FAN; TU; CHAN, 2021).

Estudos realizados utilizando nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxidos de metal provaram ser eficientes, atingindo uma potência de 3.800 mW m⁻² utilizando nanotubos de carbono com poli bisfenol A-co-epicloridrina (PBE) (LI et al., 2018).

A adição de dióxido de estanho (SnO₂) em nanotubos de carbono de paredes múltiplas, com carbono vítreo, atingiu a potência de 1421 mW m⁻² (MEHDINIA; ZIAEI; JABBARI, 2014).

Uma potência de 1068 mW m⁻² utilizando material compósito como catalisador para o eletrodo foi alcançada, evidenciando que quando em comparação com um eletrodo de feltro de carbono não modificado, a potência de saída tende a ser superior (KUMAR; KHANDELWAL, 2014).

Uma potência máxima de 3927 mW m⁻² foi atingida utilizando resíduo de pó de café e carbono ativado em seu eletrodo, provando ser superior a potência atingida utilizando carbono ativado comercial (975 mW m⁻²) (HUNG; LIU; CHEN, 2019).

2.2.1.4 Membrana de troca de prótons

Para a separação de líquidos entre os compartimentos nas CCMs de duas câmaras são utilizadas membranas de troca de prótons (MTPs). A principal função dessas membranas é atuar como uma barreira, impedindo a passagem de oxigênio da câmara catódica para a câmara anódica anaeróbica e permitindo a passagem de prótons ou cátions concomitantemente (FLIMBAN et al., 2019).

As MTPs adequadas para operação em CCMs devem possuir alta condutividade de prótons, tolerância química e térmica, boas propriedades mecânicas e baixo custo (THARALI; SAIN; OSBORNE, 2016). A membrana mais utilizada é a de Nafion[®] (Dupont Co., EUA), contudo essa membrana possui um custo elevado. Muitas pesquisas estão sendo realizadas buscando alternativas para substituir as membranas de Nafion[®]. A Tabela 2 mostra um resumo dos componentes das CCMs e os materiais usados para sua montagem.

Tabela 2 - Principais componentes das células a combustível microbianas e os materiais usados.

Componente	Material	Necessidade	Referências
Ânodo	Carbono em suas diferentes formas (feltro, placa, tecido, grafite, grafeno, entre outros)	Essencial	(FAN; TU; CHAN, 2021; LOGAN, 2007)
Cátodo	Malha de aço inoxidável, grafite e feltro de carbono	Essencial	(DAS; DUTTA; RANA, 2018; FAN; TU; CHAN, 2021; LIU; LOGAN, 2004)
Membrana	Membranas trocadora de íons (cátions, ânions); Membrana trocadora de prótons (Nafion [®] , Ultrex [®]); Ponte salina	Opcional	(BANERJEE; CALAY; EREGNO, 2022; FAN; TU; CHAN, 2021; LOGAN, 2007; WANG; LU; ZHANG, 2016).

Fonte: elaborado pelo autor.

2.2.1.5 *Microrganismos exoeletrogênicos*

Os organismos presentes no princípio da vida no planeta utilizaram o processo anaeróbico para evolução no decorrer de milhões de anos, usando vários métodos para redução de compostos para seu metabolismo celular, sendo capazes de fazer uso de diferentes tipos de elétrons aceptores. As bactérias capazes de transferir elétrons externamente à célula são conhecidas como bactérias exoeletrogênicas (LOGAN, 2007).

A *Escherichia coli* é uma bactéria anaeróbica facultativa, heterotrófica e pertencente à classe *Gammaproteobacteria* (ZHU; ZHANG, 2017) e nível de biossegurança 1. Essa bactéria é normalmente encontrada no intestino de animais de sangue quente, incluindo o ser humano. A *E. coli* é um microrganismo modelo, sendo considerada a bactéria mais estudada em termos bioquímicos, assumindo papel crucial no campo biotecnológico, como por exemplo, na aplicação para produção de insulina humana por via recombinante (ZHU; ZHANG, 2017). Essa bactéria é

amplamente utilizada para testes e projetos básicos em CCMs, pois se multiplica rapidamente e apresenta exigências nutricionais mínimas.

A Tabela 3 apresenta alguns trabalhos utilizando *E. coli* em CCM, o material do eletrodo ânódico utilizado, a configuração da CCM e a máxima densidade de potência obtida.

Tabela 3 - Exemplos de CCMs utilizando *E. coli*.

Material do eletrodo anódico	Configuração da CCM	Máx. densidade de potência (mW m⁻²)	Referência
Grafite poroso	Duas câmaras	222,84	(MASIH; DEVASAHAYAM; ZIMIK, 2012)
Grafite poroso	Duas câmaras	178,69	(MASIH; DEVASAHAYAM; ZIMIK, 2012)
Papel de carbono com platina + vermelho neutro	Câmara única	186,00	(RAHIMNEJAD et al., 2013)
Papel de carbono com platina + tionina	Câmara única	83,00	(RAHIMNEJAD et al., 2013)

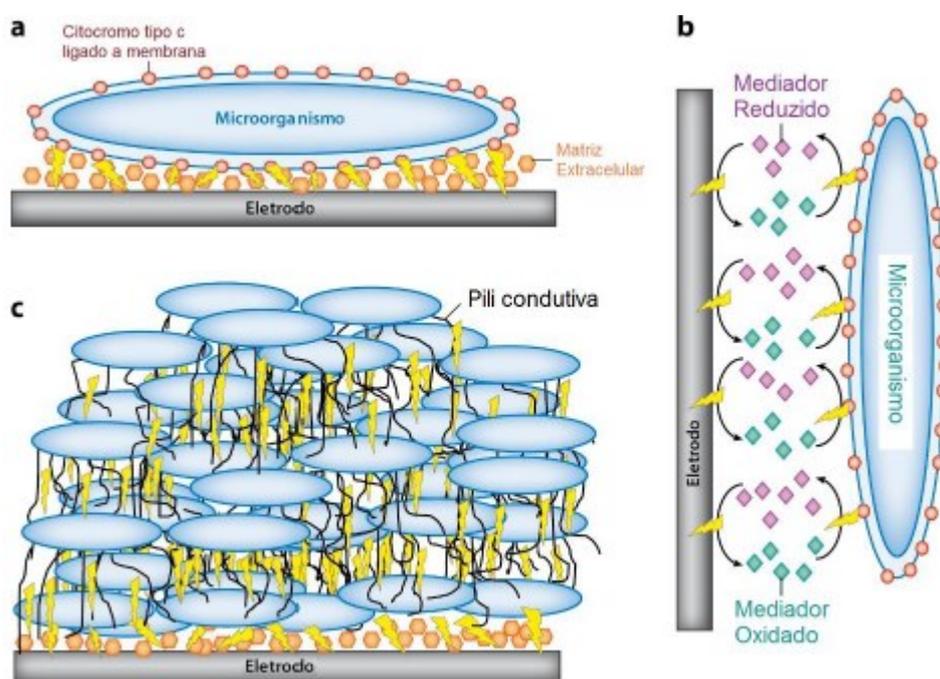
Fonte: elaborado pelo autor.

2.2.1.6 Mecanismos de transferência de elétrons em CCMs

No sentido de potencializar o uso das CCMs muitas pesquisas têm sido desenvolvidas visando melhorar as atividades de bactérias exoeletrogênicas, buscando aumentar a eficiência das bactérias na transferência de elétrons para o eletrodo anódico (NEETHU; BHOWMICK; GHANGREKAR, 2020). São citados três métodos diferentes de transferência de elétrons do microrganismo para o ânodo na reação de oxidação: a) através de proteínas da membrana celular externa dos microrganismos, como o citocromo c; b) utilizando mediadores químicos extracelulares que absorvem os elétrons e os transferem para ânodo; c) ou ainda por

meio de estruturas de nanofios presentes em bactérias, como pili condutiva (CLARK; PAZDERNIK, 2016), conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2 - Mecanismo de transferência de elétrons através de: a) transferência diretamente das enzimas respiratórias (citocromos) para o eletrodo, b) por meio de mediadores extracelulares e c) transporte de elétrons de longo alcance através do biofilme bacteriano.



Fonte: Lovley, (2012), com permissão.

Os substratos de que os microrganismos existentes em uma CCM precisam para se desenvolverem e realizarem as reações de oxidação e redução são facilmente obtidos de águas residuais ou contaminadas, podendo fornecer energia limpa e, concomitantemente, melhorar o meio ambiente

Portanto, os materiais utilizados em eletrodos devem ser bons condutores, mas ainda muito importante que sejam biocompatíveis e facilitem a adesão microbiana, sendo mais porosos, por exemplo, para que as CCMs possam ser mais eficazes.

2.2.1.7 Diferença de potencial, corrente e potência

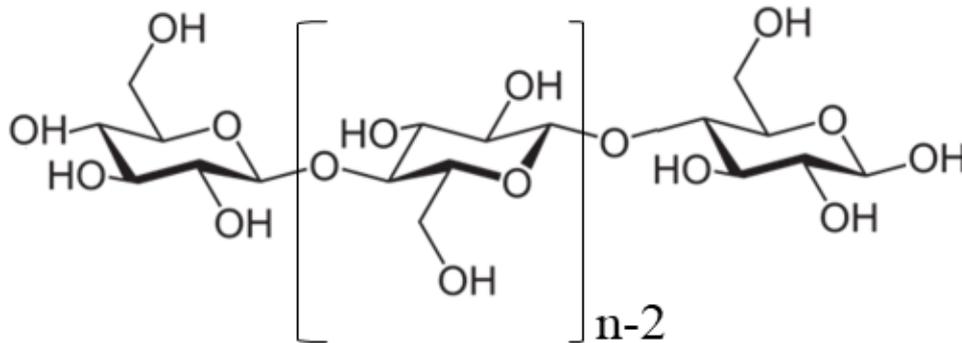
A diferença de potencial elétrico (ddp) existente entre o compartimento anódico e catódico de uma CCM ocorre através da transferência de elétrons do agente redutor para o agente oxidante, por meio da ação de campos elétricos, exercendo força sob os elétrons e obrigando-os a realizarem movimentos, que resultam na geração de corrente elétrica (ROSSI et al., 2022).

2.3 CELULOSE

A celulose é um polímero natural de glicose, com fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, cuja organização ocorre através de multicamadas compostas por microfibrilas de celulose, englobadas por uma matriz amorfa, a qual possui lignina e hemicelulose em sua composição, sendo o biopolímero mais abundante presente em nossa biosfera (KAMIŃSKI et al., 2020; PHUONG et al., 2022).

Além de plantas, a celulose também pode ser obtida por fontes não vegetais, como, por exemplo, a celulose produzida por bactérias e por tunicados (SWINGLER et al., 2021). A Figura 3 apresenta a estrutura química da celulose, sendo sua unidade de repetição definida comumente como celobiose, um dímero de moléculas de glicose unidas por ligações do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ glicosídicas, rotacionadas 180° entre si, sejam elas de origem vegetal ou bacteriana (REIS et al., 2019).

Figura 3 - Estrutura química da molécula de celulose, composta de unidades de β -D-glucopirranose ligadas covalentemente com $\beta(1-4)$ ligações glicosídicas, n indicada resíduos de glicose.

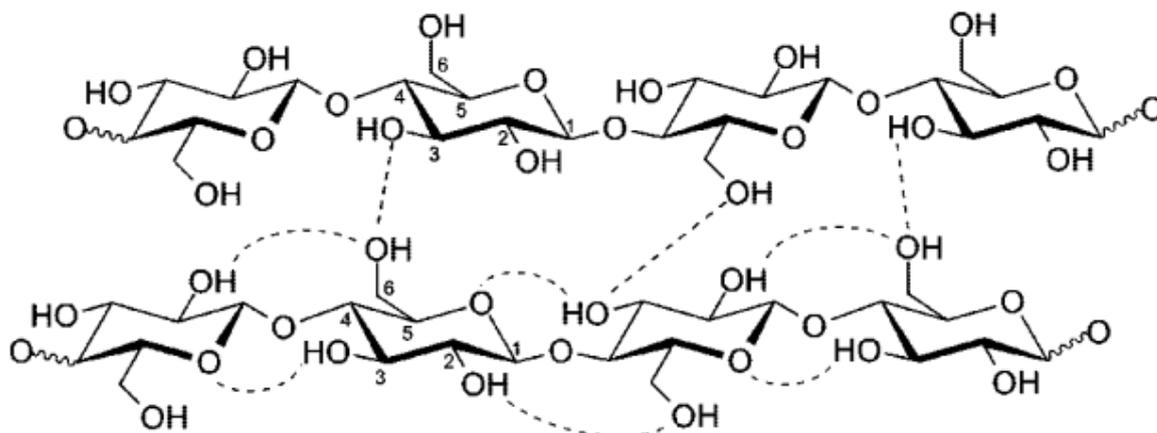


Fonte: elaborado pelo autor.

A celulose possui uma extensa cadeia linear contendo um número elevado de grupos hidroxila. Em relação ao grau de polimerização e comprimento da celulose, estão diretamente ligados e dependentes da origem e tratamento da matéria prima. A celulose bacteriana possui entre 800 e 10000 repetições da sua unidade monomérica, enquanto na polpa de madeira é tipicamente entre 300 e 1700 (PHUONG et al., 2022).

A Figura 4 evidencia a formação de unidades β -d-glucopiranosil, compostas pelas ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ das cadeias de celulose, todas posicionadas de maneira que sejam formadas ligações de hidrogênio entre o átomo de hidrogênio do grupo hidroxila C-3 do anel anterior, com o átomo de oxigênio do anel de uma unidade glicosil (THOMAS et al., 2018). As ligações de hidrogênio possuem a função de impedir a rotação livre dos anéis em suas ligações glicosídicas, fazendo com que a cadeia seja enrijecida. A rigidez observada em animais e plantas constituídos de celulose justifica-se pela aparência de fita das macromoléculas de celulose, permitindo que as cadeias adjacentes estejam encaixadas em uma região cristalina ordenada (REIS et al., 2019).

Figura 4 - Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares.



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

2.3.1 Nanocelulose

A nanocelulose é um material natural sustentável obtido de fontes renováveis, sendo abundante na natureza. Possui excelentes propriedades químicas e mecânicas, com características únicas de materiais em nanoescala, como a elevada área superficial. Este biopolímero surgiu como um nanomaterial promissor com potencial para sua utilização em diversas aplicações (XU et al., 2021).

A versatilidade é uma das principais características da nanocelulose, possuindo aplicações potenciais desde áreas biomédicas e de energia e até mesmo como materiais de construção (FILIPAK VANIN et al., 2020; FOSTER et al., 2018; GATENHOLM; KLEMM, 2010). Dentre as três categorias principais de classificação da nanocelulose temos: nanofibras de celulose (NFC), nanocristais de celulose (NCC) e nanocelulose bacteriana (NCB) (DE FRANCE; HOARE; CRANSTON, 2017).

Devido às propriedades únicas da nanocelulose, como sua elevada proporção de área superficial/volume, o que permite maior interação e ligação a outras nanopartículas, polímeros e pequenas moléculas, esse material tem sido explorado para diversas aplicações como materiais compósitos, matrizes hidrofóbicas,

hidrofílicas e materiais híbridos, bem como para obtenção de hidrogéis e aerogéis (LI et al., 2015).

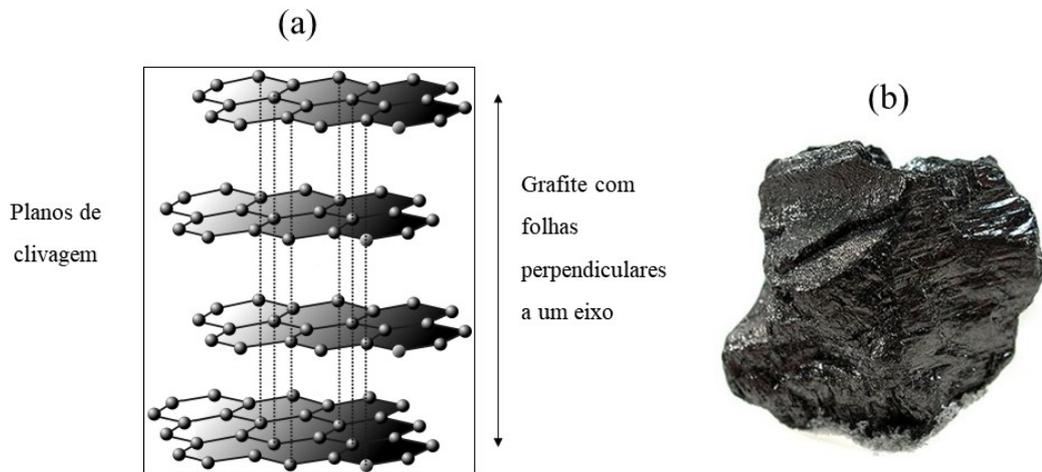
2.3.1.1 Nanocelulose bacteriana

Nanocelulose bacteriana, biocelulose ou celulose microbiana é o nome dado ao tipo de nanocelulose produzida através de bactérias aeróbias, ou seja, requerem oxigênio para se desenvolverem, como as bactérias acéticas do gênero *Komagataeibacter* (anteriormente conhecida como *Acetobacter*, *Gluconacetobacter*) (YAMADA, 2014), que produz nanocelulose como um componente de um hidrogel (KLEMM et al., 2011). Essas bactérias são amplamente distribuídas na natureza, e como produto do metabolismo de carboidratos, vegetais e açúcares produzem a nanocelulose (BRANDES et al., 2017; WANG; TAVAKOLI; TANG, 2019).

2.4 GRAFITE

A grafite, também chamada de chumbo preto, é um mineral constituído por carbono. A grafite tem uma estrutura em camadas que consiste em anéis de seis átomos de carbono dispostos em folhas horizontais amplamente espaçadas, cristalizadas no sistema hexagonal. A Figura 5 (a) mostra a estrutura de grafite com folhas perpendiculares ao eixo e a Figura 5 (b) apresenta uma amostra de grafite natural. Este material apresenta-se cinza escuro a preto, opaco e muito macio (com dureza baixa, entre 1 e 2 na escala de Mohs, que pode ser riscado pela unha). A grafite tem um toque gorduroso e deixa uma marca preta (ZHANG et al., 2021)

Figura 5 - Estrutura de grafite com folhas perpendiculares ao eixo em (a) e amostra de grafite natural em (b)



Fonte: Anton (2009) (a); Itub (2009) (b).

Grafite pode ser formada pela metamorfose de sedimentos contendo material carbonáceo, pela reação de compostos de carbono com soluções hidrotermais ou fluidos magmáticos, ou possivelmente pela cristalização de carbono magmático. Ocorre como escamas isoladas, grandes massas ou veios em rochas cristalinas mais antigas, gnaiss, xisto, quartzito e mármore e em granitos, pegmatitos e ardósias de argila carbonácea. Obtidos do coque de petróleo, cristais de grafite pequenos e imperfeitos cercados por compostos orgânicos, têm sido a principal matéria prima na produção de grafite puro (99 a 99,5%) (ZHANG et al., 2021).

A grafite natural consiste em uma das formas alotrópicas do carbono que podem ser encontradas no meio ambiente, capazes de atingir estruturas cristalinas conhecidas como flocos. As três estruturas mais comuns de comercialização deste material são: grafite do tipo flocos, de veio e amorfo (definição parcialmente correta, visto que a estrutura do material é microcristalina) (BRITANNICA, 2022; GAO et al., 2017).

A grafite é um material refratário, sendo o melhor condutor térmico e elétrico entre os não metais e, sendo também, quimicamente inerte. O principal uso da grafita é na indústria de refratários, em tijolos de alta temperatura e revestimentos de fundição utilizados na produção de metal, cerâmica, petroquímica, indústrias de cimento, lápis,

lubrificantes, cadinhos, polidores, lâmpadas de arco, baterias, escovas para motores elétricos e núcleos de reatores nucleares (BRITANNICA, 2022).

É comumente utilizada para obtenção de moldes, como desmoldante em alguns casos de moldagem e macharia, nas indústrias siderúrgicas, de fundição e até mesmo na produção de tintas para fundição, seja de base água ou álcool. É extraída extensivamente na China, Índia, Brasil, Coreia do Norte e Canadá (BRITANNICA, 2022).

A grafite de modo artificial é produzida a partir de temperatura e pressão elevadas e utilizando matérias-primas como coque de petróleo, negro de fumo ou pixe, por exemplo, variando em termos de estrutura conforme desejado para o produto. A grafite obtida de forma artificial é comumente utilizada na preparação de eletrodos, pós de grafite e grafites pirolíticos com aplicações e propriedades eletroquímicas (BRITANNICA, 2022; GAO et al., 2017).

2.5 RETICULAÇÃO USANDO ÍONS METÁLICOS

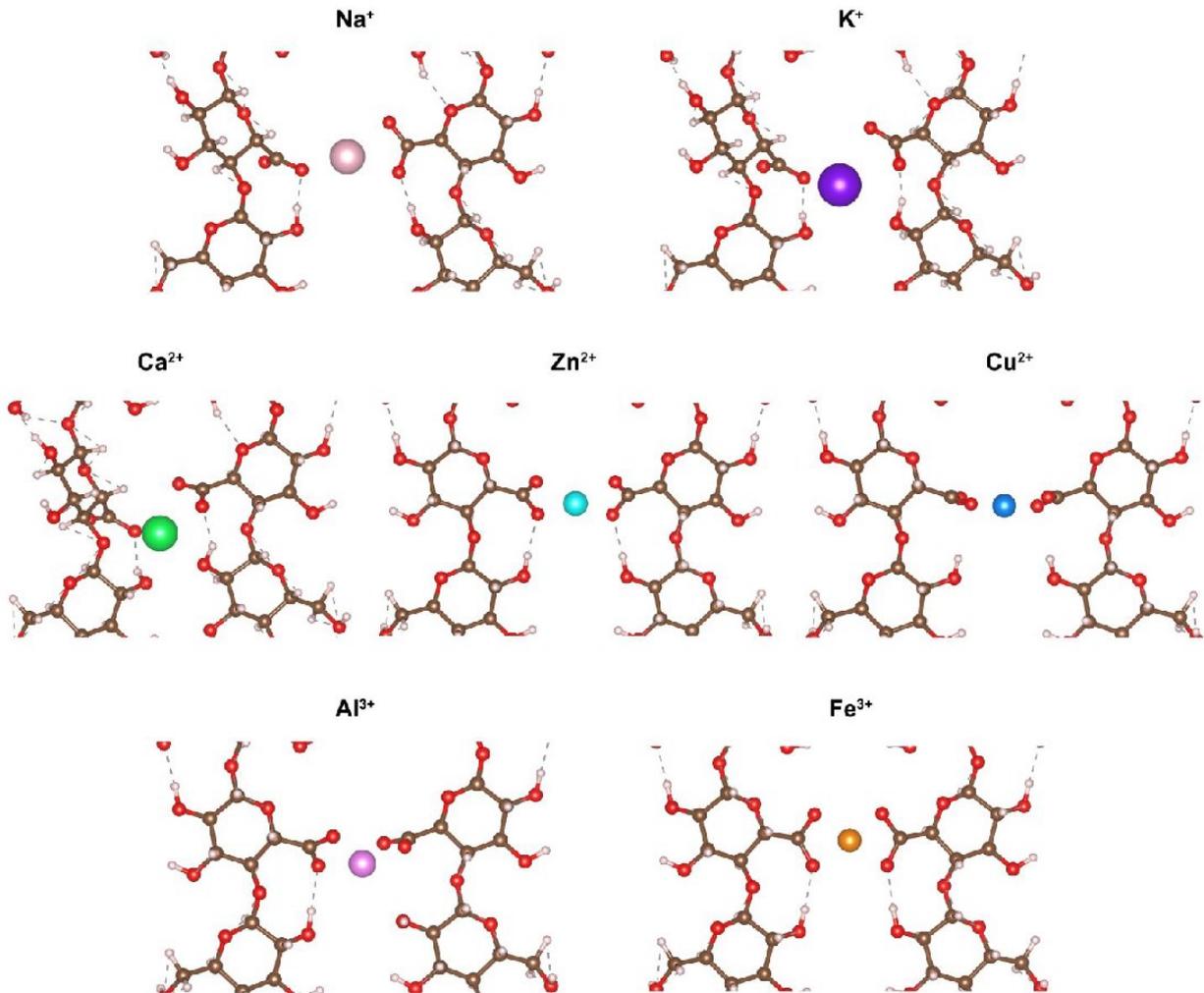
Reticulação ou ligação cruzada é uma ligação ou uma sequência curta de ligações que unem uma cadeia de um polímero a outra. Essas ligações podem ser ligações covalentes ou ligações iônicas e os polímeros podem ser polímeros sintéticos ou polímeros naturais. Ligações cruzadas químicas são ligações covalentes e as ligações cruzadas físicas são formadas por interações fracas, como exemplo, ligações de hidrogênio (HERNÁNDEZ-ORTIZ; VIVALDO-LIMA, 2013).

Normalmente, esse processo diminui a capacidade de adsorção do polímero, sendo um efeito resultante da redução de flexibilidade das cadeias poliméricas e, principalmente, do comprometimento dos sítios reativos devido à reação com o agente reticulante (VARMA; DESHPANDE; KENNEDY, 2004). Quando as cadeias poliméricas são reticuladas, o material torna-se mais rígido.

A reticulação utilizando íons metálicos surge como alternativa eficiente para produzir materiais com estruturas porosas, uniformes, de baixa densidade e excelente estabilidade na água (WANG et al., 2022). Uma espuma composta de celulose e grafite através de reticulação com diferentes íons metálicos gerou um material com uma microestrutura porosa (~200 μm) e elevado módulo de compressão (1213 kPa),

quando comparado com a espuma produzida sem a reticulação, concluindo assim a eficiência do método utilizado (WANG et al., 2022). A Figura 6 ilustra uma simulação computacional da interação entre diferentes íons metálicos e a cadeia de celulose.

Figura 6 - Modelos de simulação da molécula de celulose intercalada com diferentes íons metálicos.

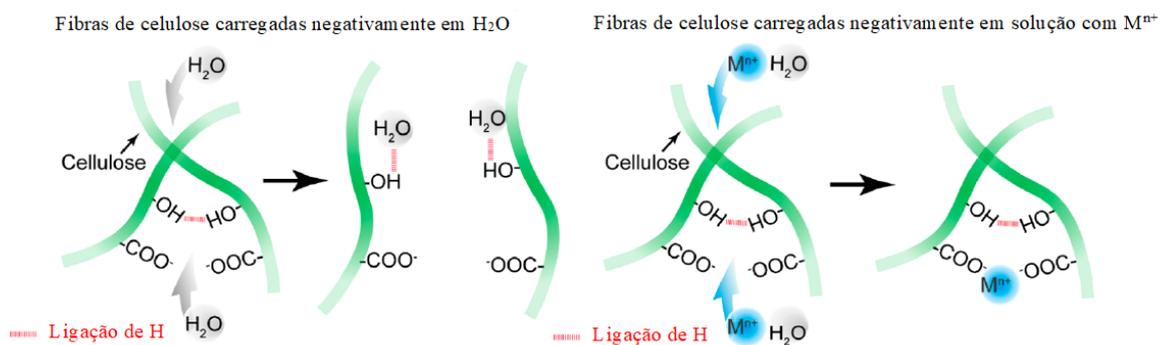


Fonte: Wang et al. (2022).

Wang et al. (2022) observaram gotículas na água que desapareceram e se transformaram em suspensão de celulose-grafite, atribuindo à dissociação da ligação de hidrogênio entre as fibrilas de celulose (Figura 7). No entanto, as gotículas de pasta de celulose-grafite são estabilizadas e mantidas após cair na solução contendo íons metálicos, sugerindo que as fibrilas de celulose são reticuladas por íons metálicos

para inibir a dissociação da ligação de hidrogênio entre as fibrilas de celulose. Após agitação, as gotículas em soluções contendo Fe^{3+} permaneceram intactas, indicando uma interação de reticulação mais forte.

Figura 7 - Esquema da interação entre fibrilas de celulose em solução com e sem íons metálicos, mostrando as fibrilas de celulose separadas em água pura e as fibrilas de celulose reticuladas em soluções de íons metálicos.



Fonte: adaptado de Wang et al. (2022).

A avaliação das interações entre nanocelulose extraída do algodão e íons metálicos (Ca, Fe, Mg e Mn) foi realizada por de Jesus Carvalho de Souza et al. (2021) e verificaram que quando foi avaliado a interação do íon férrico com o nanomaterial, praticamente todo o íon férrico presente na solução estava complexado com o nanocelulose, não ocorrendo alterações ao longo do período analisado.

2.6 AEROGEL

Um aerogel pode ser definido como um material sólido, de baixa densidade, grande área superficial, altamente poroso e leve, com características particulares e incomuns, como por exemplo: excelente absorção de choques, baixa permissividade elétrica e baixa condutividade térmica (CHEN et al., 2011). Em termos de morfologia, aerogéis consistem em aglomerados de nanopartículas que resultam em redes extremamente finas com propriedades particulares, como grande área de superfície/volume e grande resistência/densidade (CERVIN et al., 2012). A secagem do aerogel é o processo mais crítico. A sua morfologia depende especialmente do

método de secagem utilizado. Para que o aerogel seja obtido é importante manter a estrutura porosa do hidrogel enquanto se elimina a parte líquida, evitando que ocorra o colapso dos poros durante a secagem (CHENG et al., 2021). Quando seco de forma natural, a flexão que ocorre entre o sólido e a superfície líquida destrói a estrutura porosa do hidrogel, perdendo a sua forma original (BUCHTOVÁ; BUDTOVA, 2016). Entre os métodos de secagem mais utilizados estão o método de secagem supercrítica e a secagem por liofilização.

A secagem supercrítica com CO₂ é um processo utilizado para secagem de aerogéis, que permite extrair o solvente do gel polimérico, evitando o colapso da estrutura, por efeito de forças capilares. Na secagem supercrítica a tensão entre as superfícies líquida e gasosa é zero. Na temperatura crítica as densidades do líquido e gás são iguais, desaparecendo a separação entre as fases. Acima da temperatura crítica desaparece a fase líquida, só restando uma fase única, um fluido, denominado de fluido supercrítico. O CO₂ supercrítico é um fluido muito utilizado para este método (BUCHTOVÁ; BUDTOVA, 2016).

O método de secagem por liofilização consiste em congelar o hidrogel a temperaturas abaixo da temperatura de congelamento do solvente (que geralmente é água) para posteriormente eliminar o líquido por sublimação, onde ele passa do estado sólido (congelado) para um estado gasoso no quase vácuo, retirando a água do hidrogel sem comprometer sua estrutura ((BAKIERSKA et al., 2017; UBEYITOGULLARI et al., 2018).

2.6.1 Aerogel de celulose

A celulose, em forma de nanocristais, nanofibras ou microfibrilas, tem sido utilizada na preparação de aerogéis. A maioria dos estudos justifica a escolha de nanoestruturas de celulose em função da grande razão de aspecto, isto é, a razão entre o comprimento e o diâmetro da fibra, uma vez que essa propriedade pode influenciar na formação do aerogel e evitar o colapso da estrutura porosa. Desse modo, o principal desafio para a obtenção de aerogéis de celulose é realizar a remoção do solvente sem que ocorra a flexão da estrutura, o que ocasionaria a eliminação do espaço entre as fibras (MAHFOUDHI; BOUFI, 2017).

Os aerogéis de celulose possuem aplicações em diversas áreas, como em processos de absorção/adsorção devido à sua alta porosidade, como isolantes acústicos, elétricos e térmicos, além de possuírem aplicações de armazenamento de energia (PINTO; ATHANASSIOU; FRAGOULI, 2016).

2.6.2 Aerogel de grafite

Os aerogéis compostos por grafite, também conhecidos como aerografites apresentam uma densidade específica abaixo de 200 μg e propriedades mecânicas particulares (MECKLENBURG et al., 2012; PARLAK et al., 2017). O determinante para a geração de propriedades elétricas no aerografite se dá principalmente pela espessura e estado de grafitação. As aplicações deste material podem ser em nanocompósitos poliméricos, com objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e elétricas ou até mesmo como supercapacitor (GARLOF et al., 2016, 2017; PARLAK et al., 2017),

2.6.3 Aerogel de celulose com grafite como eletrodo para CCM

Tanto para os eletrodos anódicos quanto catódicos, inúmeros trabalhos de pesquisa têm sido desenvolvidos no intuito de superar perdas de potencial, algo que se mostrou possível através de modificações nos materiais utilizados. No caso do eletrodo anódico, o foco destas modificações consiste em melhorar a afinidade bacteriana, resultando no crescimento do biofilme na superfície do eletrodo e consequentemente na melhoria de desempenho, quando aplicado a uma CCM (SANTORO et al., 2017; SUSILO; SURYANTO; AMINNUDIN, 2021). O material mais versátil a ser utilizado como eletrodo é o carbono, como exemplo o grafite e o grafeno (LOGAN; REGAN, 2006).

A condutividade elétrica de materiais constituintes de um eletrodo é um parâmetro crítico. Comumente, eletrodos constituídos de NCB possuem condutividade mais baixa, algo que pode ser melhorado adicionando materiais derivados de carbono, como por exemplo grafite, nanotubos de carbono e grafeno (WAN et al., 2018; ZHANG et al., 2021)

Dentre os estudos realizados com modificações no material anódico vale ressaltar o caso de Yuan et al. (2016) onde por meio da utilização de polímeros para modificação do eletrodo anódico, obtiveram aumento da densidade de potência de 1479 para 2355 mW m⁻², evidenciando que através da utilização de polímeros, é possível a obtenção de resultados melhores no desempenho de CCMs.

Aerogéis de NCB podem ser transformados em aerogéis de carbono, resultando em uma melhora nas propriedades eletroquímicas, ao mesmo tempo em que são capazes de manter a estrutura 3D porosa. Em termos de custos relacionados a produção de eletrodos a base de NCB, a utilização de materiais abundantes no meio ambiente, são benéficos, visto que há uma redução considerável nos custos de produção, além de desenvolver processos de fabricação ambientalmente amigáveis (CHENG et al., 2021; LV et al., 2017; ZUO et al., 2017).

2.7 DESAFIOS PARA APERFEIÇOAMENTO DE ELETRODOS EM CCM

É notável a quantidade de variáveis existentes para geração de energia em uma CCM, como por exemplo a temperatura, o pH, tipo de eletrodo anódico e catódico, a composição da MTP e a morfologia de suas superfícies. Estas variáveis culminam na geração de barreiras tecnológicas à comercialização das CCMs, como a durabilidade, custo dos componentes e o tempo de vida da célula.

Para o desenvolvimento de eletrodos, alguns requisitos são desejáveis como: alta condutividade, elétrica e estabilidade química, baixo custo, grande área superficial, ser não corrosiva e de baixo custo (LOGAN et al., 2006, 2015).

A preocupação com o meio ambiente e a utilização da biomassa para produção de hidrogênio, se mostram evidentes nos trabalhos de Mashkour; Rahimnejad; Mashkour (2016); Yuan et al. (2016); Zuo et al. (2017); bem como a busca por alternativas para substituir metais nobres, como a platina (YANG et al., 2015; YU et al., 2015).

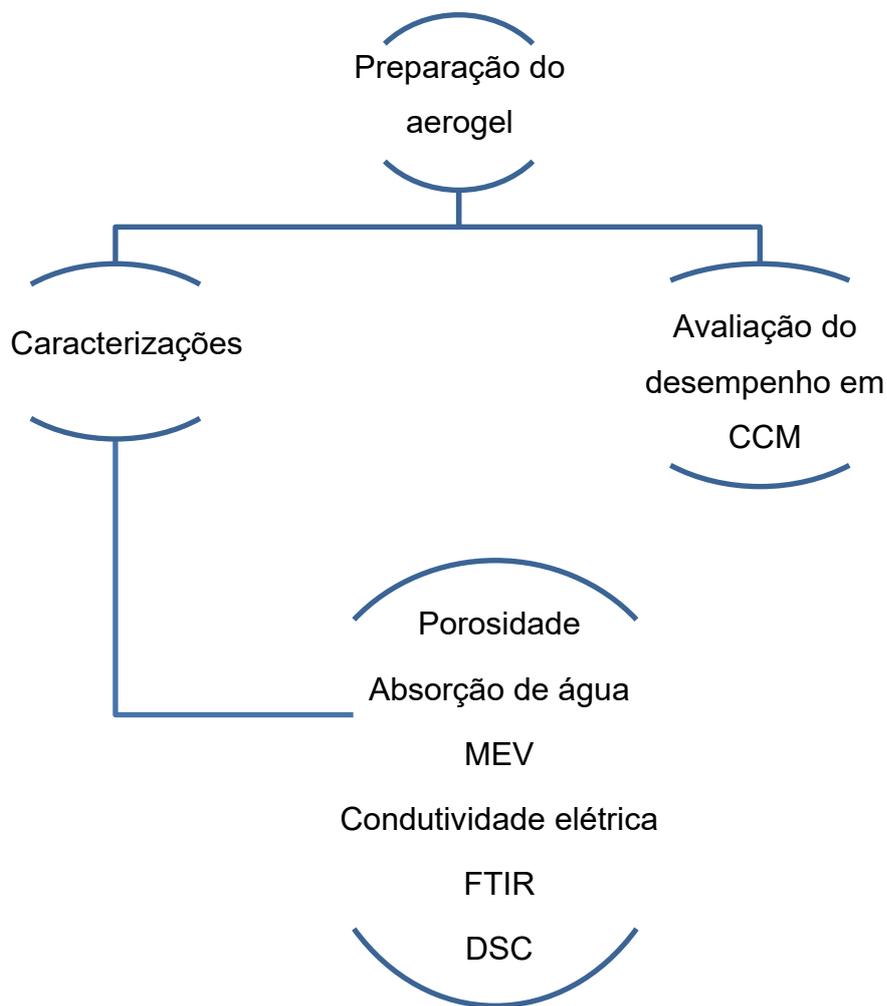
Trindade et al. (2020) desenvolveram um trabalho para produção de eletrodo anódico constituído por celulose bacteriana, fibra de carbono e polianilina para aplicação em CCM, obtendo condutividade elétrica e potencial para aplicação. Zhang et al. (2014) desenvolveram um material para eletrodo anódico utilizando grafite de

turmalina/polianilina revestido, obtendo uma melhora nas propriedades elétricas da CCM, evidenciando progresso em relação aos desafios existentes no que se refere ao desenvolvimento de eletrodos para aplicação em CCMs.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os materiais e as metodologias que foram empregadas neste estudo, conforme eventos apresentados esquematicamente na Figura 8.

Figura 8 - Esquema do processo de produção e caracterização do aerogel de NCB e grafite, e avaliação como eletrodo em CCM.



Fonte: elaborado pelo autor.

3.1 PREPARAÇÃO DO AEROGEL DE NANOCELULOSE BACTERIANA E GRAFITE (NCB-GRAFITE)

3.1.1 Produção de nanocelulose bacteriana

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

Para produzir o hidrogel de nanocelulose bacteriana primeiramente foi preparado o meio de cultivo bacteriano com a seguinte composição: glicerol (20 g L⁻¹), bactopectona (3 g L⁻¹) e extrato de levedura (5 g L⁻¹) (RECOUVREUX et al., 2011). Os reagentes para o meio de cultivo foram diluídos em água destilada, com o pH sendo ajustado para 6,6, sendo esterilizado em autoclave a 121 °C por 20 minutos. O cultivo foi realizado em frascos Erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de meio de cultivo. Foram adicionados ao meio de cultivo estéril 10% (v/v) de um inóculo previamente preparado. O cultivo foi mantido sob condições estáticas, a 30 °C, por 20 dias. Após este período, o hidrogel formado foi retirado do meio de cultivo, lavado com água destilada e realizado o tratamento de purificação. Para a purificação, os hidrogéis produzidos foram imersos em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M, 90 °C, em banho-Maria por 30 minutos, para remover as bactérias e resíduos do meio de cultivo. Na sequência, o hidrogel de NCB foi lavado com água até atingir pH neutro; sendo então lavado com água destilada e fragmentada para preparar o aerogel.

3.1.2 Preparação do aerogel NCB-grafite

A preparação do aerogel NCB-grafite foi conforme metodologia descrita por Wang et al. (2022), com modificações. Membranas de NCB, na forma de hidrogel, foram fragmentadas mecanicamente utilizando um mixer até obter uma pasta-gel. Na sequência, flocos de grafite foi adicionado na proporção em massa de 8:1 (m/m) de pasta-gel NCB e flocos de grafite. Dodecil sulfato de sódio (SDS) (0,03% em massa de grafite) foi adicionado à mistura de NCB-grafite e agitado, utilizando um mixer, por aproximadamente um minuto. Posteriormente, a pasta de NCB-grafite espumosa foi

mantida por 10 minutos em ultrassom (sonicador), para promover a esfoliação da grafite, e em seguida, a pasta de NCB-grafite espumosa foi disposta em um cone feito com papel filtro e imersa em uma solução de cloreto de ferro (III) (FeCl_3) 0,05 M por 20 minutos, para realizar a reticulação por interação eletrostática entre os íons de Fe^{3+} e as hidroxilas presentes na estrutura da celulose. Finalmente, a pasta de NCB-grafite foi disposta em moldes, congelada e liofilizada.

3.2 CARACTERIZAÇÃO

Foram avaliadas as características morfológicas, a microestrutura e as propriedades físicas, térmicas e elétricas. A seguir estão descritos os procedimentos utilizados para essas caracterizações.

3.2.1 Porosidade (índice de vazios)

A porosidade das amostras do aerogel foi medida pelo método de infiltração de etanol, conforme o Princípio de Arquimedes (ASTM C20-00, 2015). A massa das amostras de aerogel, com dimensões de $2,0 \times 1,5 \times 1,0$ cm, foi determinada e em seguida imersas em etanol absoluto sob vácuo para eliminar bolhas de ar durante 20 minutos. Após este período, as amostras foram retiradas do frasco, secas suavemente com papel filtro para eliminação do etanol da superfície e a massa foi determinada. O ensaio foi realizado em triplicata. A porosidade do aerogel foi calculada conforme a Equação 1 (XU et al., 2012):

$$P (\%) = \left(\frac{mf - mi}{\rho V} \right) 100 \quad (\text{Equação 1})$$

em que P representa o percentual de porosidade, mi (mg) a massa inicial da amostra, mf (mg) a massa da amostra após o processo de infiltração de etanol, ρ a densidade do etanol absoluto à temperatura 25°C ($0,789 \text{ mg mL}^{-1}$) e V (cm^3) o volume da amostra do aerogel determinado pela sua geometria (XU et al., 2012).

A densidade (ρ) do aerogel foi calculada conforme Equação 2:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{Equação 2})$$

em que m (mg) representa a massa da amostra e V o volume (cm^3) da amostra.

3.2.2 Absorção de água

Para medir a capacidade de absorção de água, amostras de $2,0 \times 1,5 \times 1,0$ cm do aerogel foram imersas em 45 ml de água destilada a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) por 24h. Após esse período, as amostras foram coletadas, o excesso de água na superfície foi removido suavemente utilizando papel filtro, e a massa úmida das amostras foi determinada. As medições foram realizadas em triplicata. Para calcular o percentual de água retida no aerogel foi utilizada a Equação 3:

$$Ca (\%) = \left(\frac{mu - ms}{ms} \right) 100 \quad (\text{Equação 3})$$

em que, Ca é a capacidade de absorção de água do aerogel em percentagem, mu a massa úmida (saturada com água) do aerogel em miligramas e ms a massa seca do aerogel em miligramas.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia e microestrutura das amostras foram caracterizadas por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina/Florianópolis. As amostras foram inseridas em um suporte de alumínio e fixadas sob uma fita dupla face de carbono. Para a visualização da superfície as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro. A análise em MEV foi realizada com um microscópio JEOL, modelo JSM-6390 LV da marca Thermo Scientific. Os elétrons foram acelerados com uma voltagem de 10 kV.

3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

A análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com o objetivo de fornecer evidências dos principais grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais desenvolvidos, podendo identificar sua composição química. Para a análise FTIR as amostras secas foram analisadas em espectrofotômetro (modelo Alpha, Bruker, EUA) no Laboratório de Infravermelho

da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC/Florianópolis. Os espectros no infravermelho foram obtidos na faixa de número de onda entre 4000 e 500 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . As análises por FTIR foram realizadas no modo de refletância total atenuada (ATR) e pelo método do brometo de potássio (KBr), sendo que para analisar a amostra de flocos de grafite foi formada uma pastilha com KBr.

3.2.5 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial

A análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica utilizada para caracterizar a estabilidade térmica dos materiais. Os processos de troca de calor permitem identificar e quantificar reações exotérmicas e endotérmicas em um determinado intervalo de temperatura. Os picos endotérmicos são referentes à fusão e cura, enquanto os exotérmicos são referentes à cristalização e degradação. Esses eventos podem ser associados a processos como cristalização, fusão, transição vítrea e transições de fases. A quantificação desses eventos pode ser obtida através do cálculo da variação de entalpia (associada à área do pico da reação) (CANEVAROLO JR., 2006).

O ensaio de DSC foi realizado utilizando um equipamento Mettler Toledo, DSC 1 Star System, disponível na empresa TUPER. Amostras com 10 mg foram colocadas em uma panela de vedação de alumínio, sob atmosfera de N_2 a taxa de fluxo de 50 mL min^{-1} e aquecidas a uma taxa de 25 $^{\circ}\text{C}$ por minuto. A varredura foi feita entre 30 $^{\circ}\text{C}$ e 500 $^{\circ}\text{C}$ e resfriada com mesma taxa utilizada para o aquecimento.

3.2.6 Propriedades elétricas

A técnica de sonda de 4 pontas, em configuração linear foi utilizada para medir a resistividade elétrica do aerogel NCB-grafite. As pontas foram acionadas por mola para garantir um bom contato com a amostra e uma corrente de polarização foi aplicada sobre a amostra utilizando um equipamento Keithley Instruments 2400. As medições de resistência foram realizadas em condições ambientais (temperatura $\sim 25^{\circ}\text{C}$). A resistividade do aerogel foi calculada com base na geometria da amostra

(0,5 × 5,0 cm), conforme Equação 4 e o valor da condutividade foi obtido a partir do valor da resistividade, conforme Equação 5 (RATTANAWEERANON et al., 2012).

$$\rho = R \left(\frac{A}{L} \right) \quad (\text{Equação 4})$$

$$\sigma = \left(\frac{1}{\rho} \right) \quad (\text{Equação 5})$$

onde R é a resistência (Ω), A é a área de superfície da amostra (m^2), L é altura da amostra (m), ρ é a resistividade (Ωm) e σ é a condutividade elétrica ($S m^{-1}$).

3.3 AVALIAÇÃO DO AEROGEL COMO ELETRODO EM CCM

3.3.1 Construção e operação da CCM

A avaliação do aerogel como eletrodo em CCM foi realizada em duas etapas, que estão descritas a seguir.

3.3.1.1 Primeira etapa (avaliação preliminar do aerogel de NCB-grafite)

A avaliação preliminar consistiu em montar uma CCM de duas câmaras de formato “H”, constituída por dois frascos de vidro borossilicato de 100 ml, interligados por um canal, onde foi posicionada uma membrana hidrogel de nanocelulose bacteriana como MTP. Como eletrodo anódico foi utilizado o aerogel de NCB-grafite desenvolvido de dimensões 2,0 × 1,5 cm e como eletrodo catódico foi utilizado tecido de carbono de dimensões 2,5 × 2,5 cm, conectados por um fio de titânio de 0,5 mm. No compartimento anódico foi utilizado meio de cultivo Luria Bertani (LB) composto de triptona 10,0 g L⁻¹, extrato de levedura, 5,0 g L⁻¹, glicose 10,0 g L⁻¹ e NaCl 5,0 g L⁻¹. No compartimento catódico foi utilizada uma solução de hexacianoferrato de potássio (K₃Fe(CN)₆) 50 mM em tampão fosfato. Ambos os compartimentos tiveram o pH ajustado para 7,0 e um volume efetivo de 80 ml. As soluções preparadas foram esterilizadas em autoclave por 20 minutos a 121 °C. A glicose foi autoclavada separadamente. A bactéria *Escherichia coli* (ATCC 25992), nível de biossegurança 1, foi utilizada como bactéria exoeletrogênica no compartimento anódico. Ao meio de

cultivo estéril foi inoculado 5% de inóculo previamente preparado. A Figura 9 mostra o modelo de CCM que foi utilizado no teste preliminar.

Figura 9 – Modelo de CCM montado para a avaliação do eletrodo anódico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Primeiramente foram realizadas medições do potencial elétrico mantendo o circuito aberto e, posteriormente, entre o ânodo e o cátodo foi conectado um resistor de 47 k Ω . O potencial gerado pela CCM foi registrado em função do tempo utilizando um dispositivo sensor de tensão-corrente (PascoCapstone), sendo os valores registrados a cada hora para as análises eletroquímicas.

3.3.1.2 Segunda etapa (comparação aerogel de NCB-grafite \times tecido carbono)

Para comparar o desempenho entre o aerogel de NCB-grafite e o tecido carbono, ambos como eletrodos anódicos, foram montadas duas CCMs com as mesmas características da primeira etapa, alterando apenas o volume dos frascos das CCMs, foram utilizados dois frascos de vidro borossilicato de 250 ml, em formato H.

Ambos os compartimentos possuíam um volume efetivo de 200 ml, meio de cultivo LB no compartimento anódico e solução de hexacianoferrato de potássio ($K_3Fe(CN)_6$) 50 mM em tampão fosfato no compartimento catódico. O cátodo e o ânodo foram interligados a um resistor de 10 k Ω através de um fio de titânio de 0,5 mm.

Para aquisição registro dos dados do potencial elétrico gerado pelas CCMs foi utilizado um dispositivo sensor de tensão-corrente de coleta de dados NI-DAQmx (National Instruments) conectado aos eletrodos da câmara anódica e catódica de cada uma das CCMs e o software DAQExpress 5.1. A tensão gerada pelas CCMs foi registrada a cada um minuto durante 144 horas, sendo a média de 12 horas apresentada para as análises eletroquímicas.

3.3.2 Análises eletroquímicas

A densidade de potência (DP) representa a potência em relação a área superficial do ânodo (considerando dois lados do eletrodo), e é calculada conforme a Equação 6 (Logan 2008).

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

em que E (V) é a diferença de potencial, R (Ω) o valor da resistência e A é a área (m^2) do eletrodo anódico (Logan, 2008).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos são apresentados e discutidos a seguir.

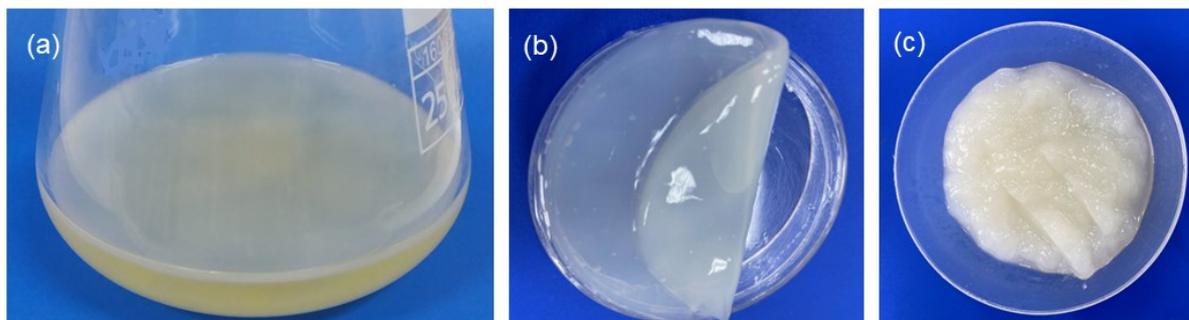
4.1 PREPARAÇÃO DO AEROGEL DE NANOCELULOSE BACTERIANA E GRAFITE (NCB-GRAFITE)

4.1.1 Produção de hidrogel de nanocelulose bacteriana

A nanocelulose bacteriana (NCB) apresenta alta cristalinidade, rede de nanofibras tridimensional, alta absorção de água, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Essas propriedades valiosas e promissoras da NCB exploram seu uso em uma variedade de campos tecnológicos, em especial como um hidrogel (MOHITE; KOLI; PATIL, 2019).

A Figura 10 mostra as etapas para a obtenção da pasta de NCB fragmentada. A Figura 10 (a) mostra um frasco de Erlenmeyer contendo o meio de cultivo e uma película formada na superfície do meio de cultura. O cultivo das bactérias *K. hansenii* foi realizado em condições estáticas formando uma película na superfície do meio líquido. Dessa forma permite maior acesso das bactérias ao oxigênio, visto que são bactérias estritamente aeróbicas. A Figura 10 (b) mostra uma membrana de NCB após o tratamento de purificação. Esse tratamento é realizado para eliminar as bactérias da rede de nanofibras de celulose, bem como resíduos do meio de cultivo. Após várias lavagens com água destilada, até pH neutro, a membrana hidrogel se apresenta translúcida, ou seja, permite a passagem da luz, no entanto, de forma irregular, de modo que não é possível enxergar com nitidez através dela. A Figura 10 (c) mostra a NCB fragmentada utilizando um mixer. Esse procedimento transformou a membrana hidrogel em uma pasta. O objetivo desse processo foi proporcionar uma mistura homogênea no preparo da pasta hidrogel NCB-grafite.

Figura 10 – Produção de NCB hidrogel. Em (a) NCB formada na superfície do meio de cultivo; (b) membrana de NCB após o processo de purificação; (c) pasta de NCB fragmentada.



Fonte: elaborado pelo autor.

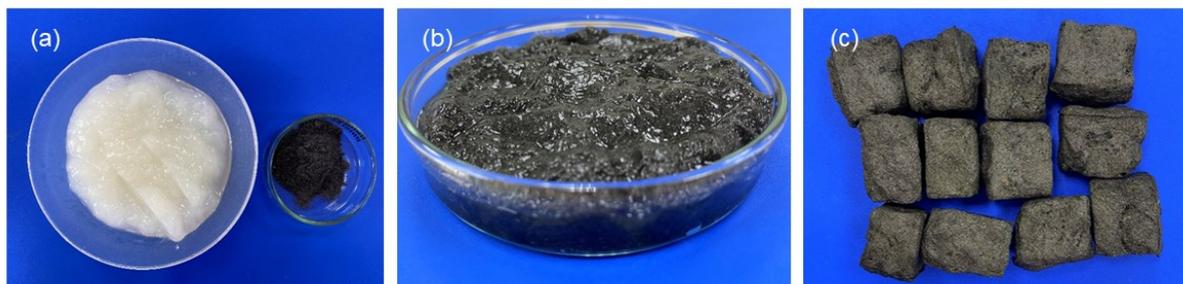
4.1.2 Preparação do aerogel NCB-grafite

Um aerogel composto de nanocelulose bacteriana (NCB) fragmentada e flocos de grafite foi preparado através da reticulação com íons Fe^{3+} e liofilização, com base em adaptações do trabalho desenvolvido por Wang et al. (2022). A finalidade do aerogel é para aplicação como um eletrodo em CCMs.

O processo de preparação consistiu em dispersar fisicamente os flocos de grafite em uma pasta de NCB obtida pela fragmentação de membranas de hidrogel de NCB, com auxílio do surfactante docedil sulfato de sódio (SDS) para formar bolhas e íons Fe^{3+} para a reticulação iônica. O aerogel foi removido facilmente do molde utilizado após a liofilização, sem qualquer dano a sua estrutura.

A Figura 11 mostra os materiais utilizados no processo de preparação do aerogel de NCB-grafite. A Figura 11 (a) mostra no frasco maior a pasta de NCB fragmentada e no frasco menor os flocos de grafite, a Figura 11 (b) mostra a pasta de NCB-grafite reticulada com íons ferro (III) (Fe^{3+}), com característica espumosa devido à inserção do surfactante SDS e a Figura 11 (c) mostra os blocos de aerogel formados após a liofilização.

Figura 11 – Aerogel de NCB-grafite. Em (a) no frasco maior pasta de NCB fragmentada e no frasco menor os flocos de grafite, em (b) pasta de NCB-grafite reticulada com íons Fe^{3+} e em (c) os blocos de aerogel após a liofilização.



Fonte: elaborado pelo autor.

Após o processo de liofilização, o aerogel NCB-grafite, mostrados na Figura 11^a ©, lembra uma espuma leve e maleável, que deforma sob a pressão dos dedos, mas retorna à sua forma original após a descompressão, indicando que o processo para obtenção do aerogel, a partir da pasta de NCB, tratada por íons Fe^{3+} , proporciona boas propriedades mecânica.

4.2 CARACTERIZAÇÕES

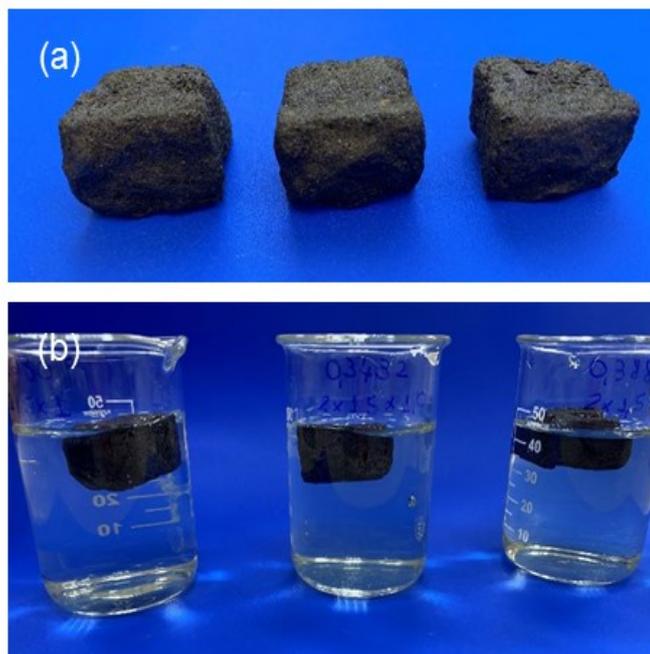
4.2.1 Absorção de água, densidade e porosidade do aerogel NCB-grafite

A Figura 12 ilustra o procedimento realizado para a determinação da capacidade de absorção de água e densidade do aerogel de NCB-grafite. Primeiramente, logo após o processo de liofilização, a massa seca de três amostras de blocos do aerogel de NCB-grafite foi determinada em balança analítica. Os blocos do aerogel, após serem retirados do molde, apresentando dimensões de $2,0 \times 1,5 \times 1,0$ cm estão apresentados na Figura 12 (a). Na sequência, os blocos foram imersos em água destilada para o ensaio de absorção de água, como é possível visualizar na Figura 12 (b).

A Tabela 4 apresenta os resultados do ensaio de absorção de água e densidade do aerogel de NCB-grafite comparada com um aerogel formado apenas

por NCB. Três amostras foram avaliadas, e a média dos resultados obtidos está apresentada na Tabela 4.

Figura 12 – Avaliação da capacidade de absorção de água e densidade do aerogel de NCB-grafite. Em (a) blocos de aerogel após a liofilização. Em (b) blocos de aerogel imersos em água.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 4 - Capacidade de absorção de água, densidade e porosidade do aerogel NCB-grafite.

	Massa seca (g)	Desvio padrão	Massa úmida (g)	Desvio padrão	Absorção de água (%)	Densidade (g cm ⁻³)	Porosidade (%)
Aerogel NCB pura	0,023	±0,008	0,459	±0,053	1932,301	0,008	93,200
Aerogel NCB-grafite	0,364	±0,033	2,624	±0,101	621,463	0,121	75,50

Fonte: elaborado pelo autor.

A capacidade de absorção de água pelo aerogel foi de aproximadamente 621% e apresentando uma densidade média de $0,121 \text{ g cm}^{-3}$. Aerogéis tipicamente possuem densidade entre $0,004$ e $0,500 \text{ g cm}^{-3}$ e porosidade acima de 80%, bem como alta área superficial específica, conforme reportado na literatura (TINGAUT; ZIMMERMANN; SÈBE, 2012). Comparando o aerogel NCB-grafite com um aerogel de NCB pura, produzido a partir de uma membrana de NCB hidrogel *pristine*, percebe-se que introdução de grafite aumenta a densidade e diminui a porosidade.

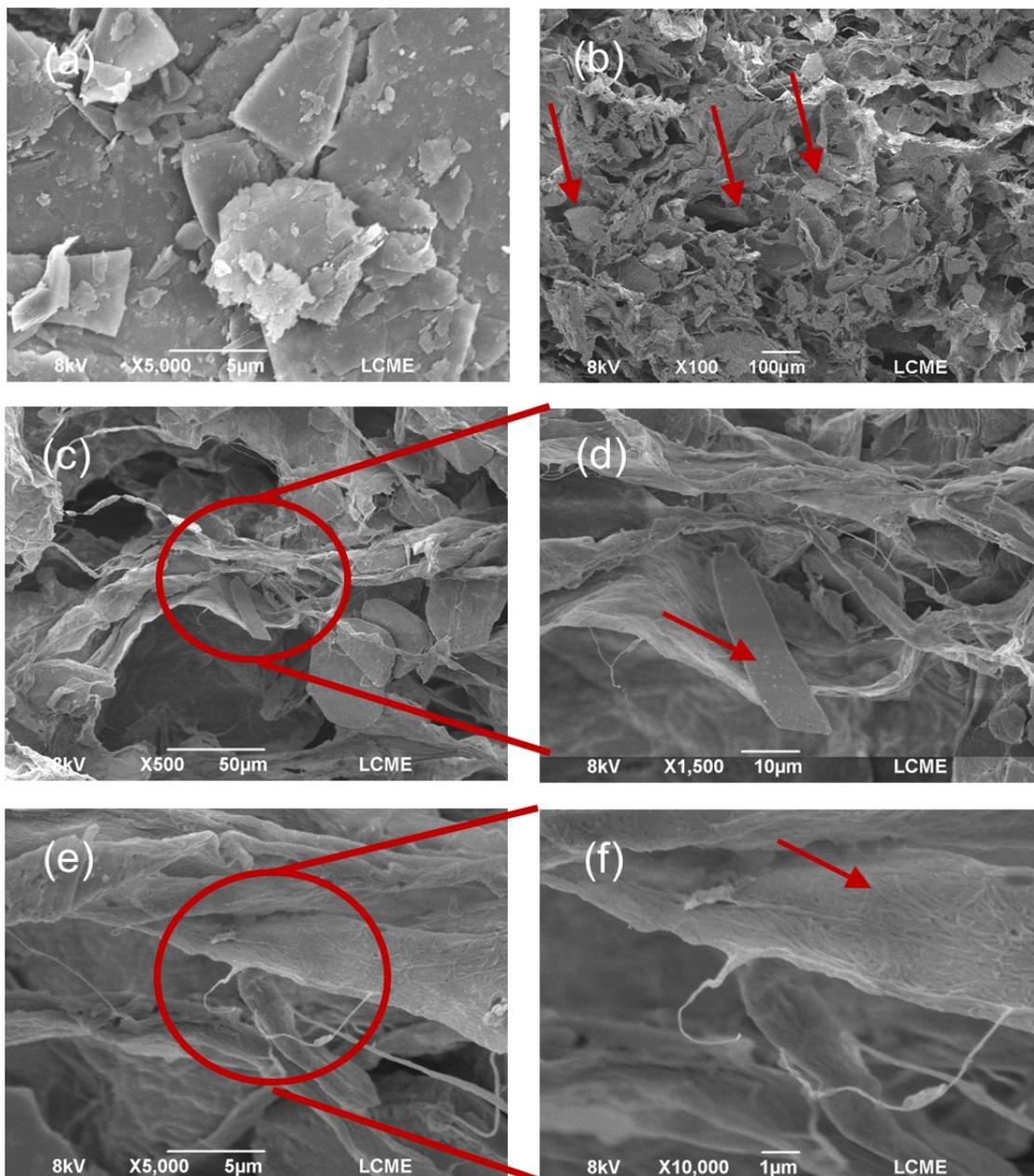
4.2.2 Morfologia e microestrutura

A morfologia e microestrutura do aerogel desenvolvido foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e estão apresentadas na Figura 13.

A Figura 13 (a) refere-se a uma imagem de flocos de grafite que foram utilizados para a incorporação na matriz de NCB, sem tratamento prévio. Como se pode observar os flocos apresentam formatos e dimensões irregulares. As Figura 13 (b) até a Figura 13 (f) mostram imagens de um corte do aerogel com ampliações entre $100\times$ e $10000\times$. É possível observar nas imagens, à medida que aumentam as ampliações, as partículas de grafite incorporadas entre as nanofibras de celulose entrelaçadas da matriz de NCB, conferindo uma estrutura altamente porosa e heterogênea ao material.

A esfoliação e dispersão de grafite na matriz de celulose não ocorreu uniformemente, possivelmente devido às interações eletrostáticas das fibras de celulose, que apresentam uma tendência para formar aglomerados (SUSILO; SURYANTO; AMINNUDIN, 2021). O tratamento por sonicação teve como objetivo homogeneizar a distribuição de grafite na matriz de NCB, contudo, esse tratamento não é suficientemente eficaz (ZHANG et al., 2020).

Figura 13 - Micrografias obtidas por MEV. (a) Flocos de grafite, (b - f) corte transversal da amostra do aerogel NCB-grafite, com ampliações entre 100× e 10000×. Em (b) as setas indicam flocos de grafite. Em (d) mostra a ampliação da região indicada em (c) e a seta indica o floco de grafite incorporado na amostra. Em (f) mostra a ampliação da região indicada em (e) e a seta indica a rede de nanofibras de NCB.



Fonte: elaborado pelo autor.

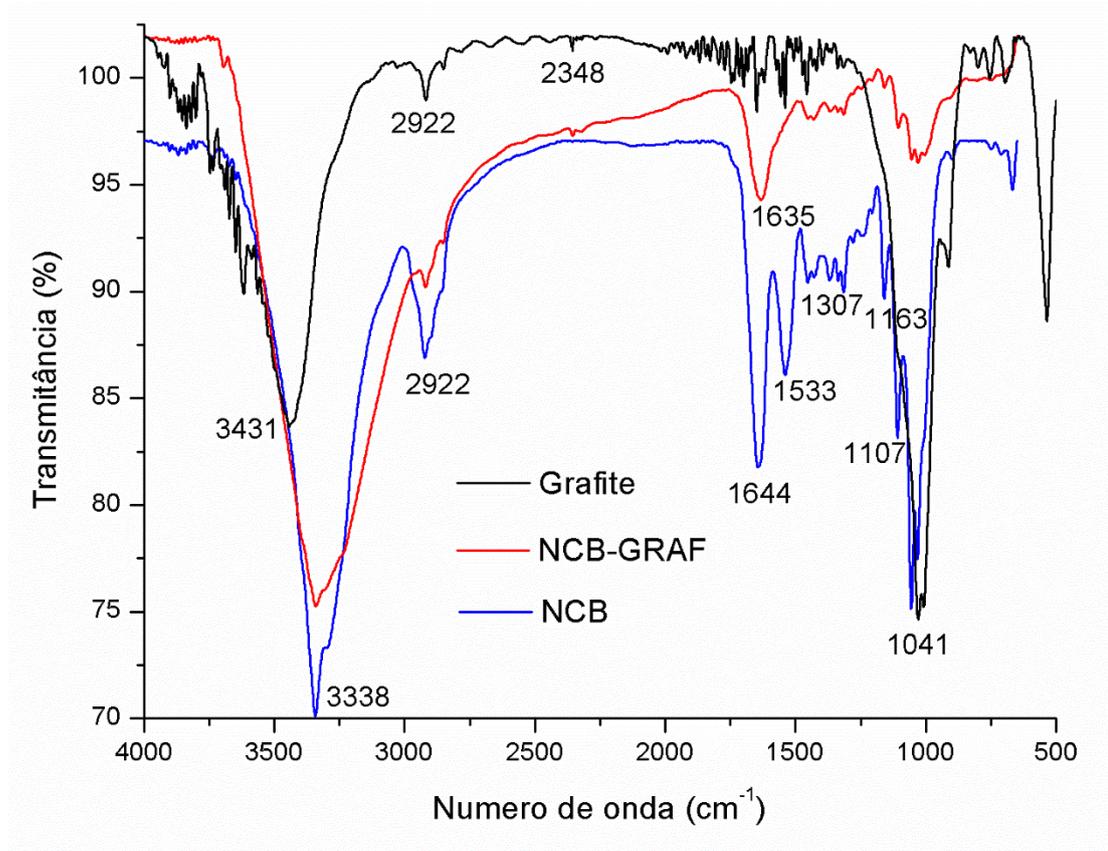
4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta bem definida para estudar a estrutura de polímeros. A técnica FTIR foi aplicada neste estudo para caracterizar as mudanças estruturais da celulose no aerogel à base de nanocelulose bacteriana e grafite, bem como, qualitativamente determinar os sítios ativos presentes nas amostras.

A Figura 14 apresenta os espectros de FTIR da NCB pura, do aerogel NCB-grafite e dos flocos de grafite, enquanto a Tabela 5 apresenta os valores das principais bandas de FTIR características de NCB e de grafite presentes nos espectros da NCB pura, do aerogel NCB-grafite e dos flocos de grafite, bem como as suas atribuições.

A banda 3338 cm^{-1} presente na NCB e NCB-grafite e a banda 3431 cm^{-1} presente nos flocos de grafite são atribuídas às ligações O-H de água adsorvida e à hidroxila de grupos funcionais (SILVERSTEIN et al., 2015). As bandas entre 2880 e 2930 cm^{-1} são características do estiramento C-H presente na celulose (SILVERSTEIN et al., 2015). A presença de CO_2 em interação com grafite é observada na no pico 2348 cm^{-1} (NGUYEN HUYNH et al., 2018). Na região das bandas entre 1600 e 1800 cm^{-1} aparecem os picos atribuídos a ligação O-H referente à água absorvida (SUSILO; SURYANTO; AMINNUDIN, 2021). Observa-se que o picos 1644 cm^{-1} na amostra de NCB pura possui maior intensidade em relação ao pico 1635 cm^{-1} na amostra de NCB-grafite, sendo que este pico pode ser proveniente da redução de absorção de água pelo aerogel NCB-grafite em comparação com a NCB pura. A interação entre íons de Fe^{3+} e fibrilas de celulose é atribuída às bandas entre 1400 e 1600 cm^{-1} que apresentam um leve deslocamento para números de onda mais altos, como o pico 1533 cm^{-1} e uma diminuição de intensidade, sugerindo interação entre o grupo OH com Fe^{3+} por atração eletrostática (WANG et al., 2022). As bandas entre $1330 - 1430\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à vibração de flexão simétrica C-H, flexão de O-H no plano vibração de flexão dos grupos hidroxila primários e secundários e movimento de tesoura CH_2 (NELSON; O'CONNOR, 1964; SILVERSTEIN et al., 2015). O pico 1163 cm^{-1} presente nos espectros das amostras NCB pura e NCB-grafite ao é atribuída ao alongamento assimétrico C-O-C (NELSON; O'CONNOR, 1964; YANG et al., 2017).

Figura 14 - Espectros de FTIR-ATR de NCB, do aerogel NCB-grafite e grafite.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5 - Principais bandas da análise FTIR características da NCB e de grafite incorporado no aerogel de NCB-grafite em comparação com NCB pura e com flocos de grafite.

Número de onda (cm ⁻¹)			Atribuições	Referência
NCB pura	NCB-grafite	Grafite		
3500 - 3300			vibração de alongamento O-H	(SILVERSTEIN et al., 2015)
3000 - 2870			alongamento C-H e CH ₂	(NELSON; O'CONNOR, 1964; SILVERSTEIN et al., 2015)
-	2348		CO ₂ em interação com grafite	(BACSIK et al., 2011; NGUYEN HUYNH et al., 2018)
1644	1635	-	O-H referente à água absorvida	(SUSILO; SURYANTO; AMINNUDIN, 2021)
1533	-	-	deformação C-H	(SILVERSTEIN et al., 2015)
1330 - 1430		-	vibração de flexão simétrica C-H flexão de O-H no plano movimento de tesoura CH ₂	(NELSON; O'CONNOR, 1964; SILVERSTEIN et al., 2015)
1163		-	alongamento assimétrico C-O-C	(NELSON; O'CONNOR, 1964; YANG et al., 2017)
1107		-	alongamento assimétrico do anel	(NELSON; O'CONNOR, 1964; YANG et al., 2017)
1041			vibração de alongamento C-O-C	(NELSON; O'CONNOR, 1964; YANG et al., 2017)
903			alongamento assimétrico do anel	(SILVERSTEIN et al., 2015)

Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.4 Propriedades elétricas do aerogel NCB-grafite

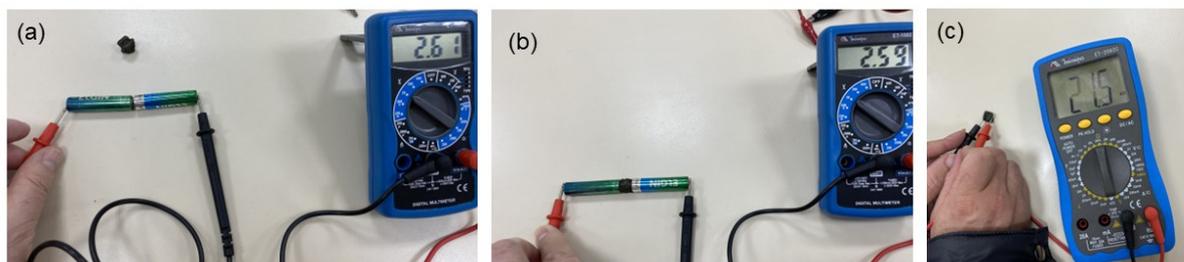
As propriedades elétricas dos materiais são importantes características que determinam suas aplicações. A eletricidade ligada à matéria está relacionada com a propriedade de um determinado material em conduzir a corrente elétrica.

A grafite possui propriedades de alta condutividade elétrica, sendo amplamente utilizada em eletrodos para baterias e reações de eletrólise. Além disso, a grafite também pode ser usada como material de enchimento em uma matriz polimérica para torná-la macia, flexível e altamente condutora (PAI et al., 2022).

A celulose não é um bom condutor de eletricidade, mas pode servir como um substrato ecologicamente correto e geralmente de baixo custo para compor materiais eletricamente condutores. Neste sentido, este trabalho incorporou flocos de grafite na rede de nanofibras de NCB com o propósito de aplicação como um eletrodo para CCM. As propriedades elétricas do aerogel NCB-grafite foram caracterizadas.

Inicialmente, para avaliar a capacidade de condutividade elétrica do aerogel utilizou-se um multímetro e duas pilhas. Conforme mostra a Figura 15 (a), as duas pilhas em série apresentaram uma diferença de potencial de 2,61 V. Já na Figura 15 (b), com um pedaço de aerogel entre as duas pilhas, obteve-se uma diferença de potencial de 2,59 V, indicando que o aerogel não isolou a corrente entre as duas pilhas. Como mostra a Figura 15 (c), a medida da resistência do aerogel isoladamente apresentou um valor de 21,5 k Ω .

Figura 15 - Condutividade elétrica. (a) medição da tensão de duas pilhas “AAA” em série. (b) medição da tensão de duas pilhas “AAA” em série, com um pedaço do aerogel entre as duas pilhas. (c) medição da resistência de um pedaço do aerogel.



Fonte: elaborado pelo autor.

A condutividade elétrica do aerogel NCB-grafite foi caracterizada pelo método de quatro pontas. O valor da condutividade elétrica foi de $4,25 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$, calculado a partir de medidas da resistividade elétrica. Xu et al. (2010) desenvolveram um aerogel de grafite auto estruturado, o valor de condutividade elétrica obtido foi aproximadamente $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$. A Tabela 6 apresenta a média dos valores das medidas de resistência elétrica pelo método de quatro pontas. O aerogel NCB-grafite possui nove ordens de grandeza maior em relação à NCB pura, que apresenta condutividade em torno de $5,0 \times 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$ (MÜLLER et al., 2011) . Este comportamento pode ser explicado devido à inserção de flocos de grafite na rede de nanofibras de NCB. A grafite é uma forma cristalina e abundante de alótropo de carbono. Apresenta-se como um sistema altamente condutor de eletricidade, aproximadamente na ordem de grandeza de 10^3 S cm^{-1} à temperatura ambiente (KOO et al., 2018).

Tabela 6 – Resistividade elétrica do aerogel de NCB-grafite, a partir de medidas de resistência elétrica.

	Resistência Elétrica (Ω)	Resistividade Elétrica ($\Omega \text{ m}$)	Condutividade Elétrica (S m^{-1})
Média	1444,76	23,53	$4,25 \times 10^{-2}$
Desvio Padrão	193,99	3,16	

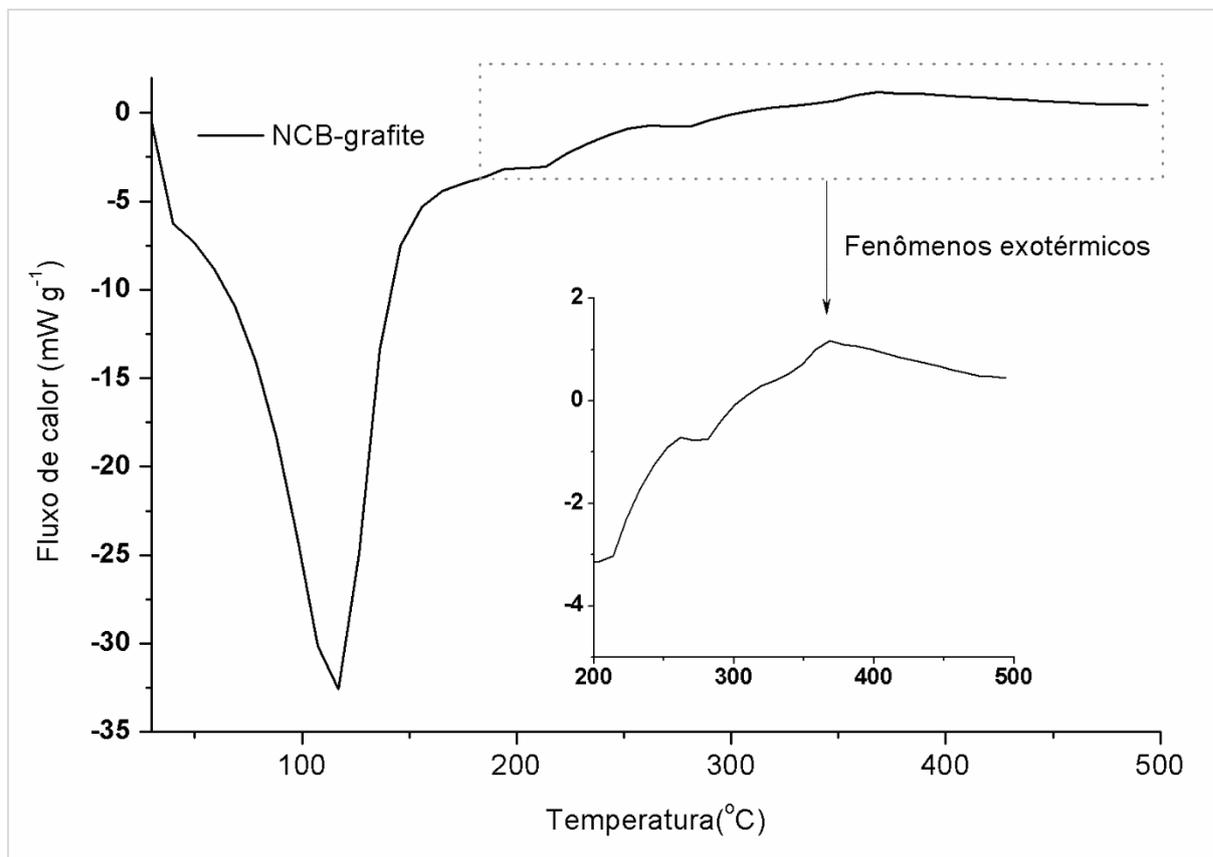
Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.5 Análise térmica

Na Figura 16 é apresentado o perfil de análise de DSC para o material desenvolvido. O termograma DSC exibe um pico endotérmico inicial com uma mudança de entalpia observada entre $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $170 \text{ }^\circ\text{C}$, evidenciando um pico em $114,43 \text{ }^\circ\text{C}$. Essa alteração de entalpia é atribuída à dessorção da umidade à medida que a água aprisionada na estrutura da amostra é liberada. Em temperaturas acima de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ verificou-se um aumento de fluxo de calor (fenômenos exotérmicos), que é atribuído ao estágio inicial de degradação da celulose, com um pico mais acentuado em $368 \text{ }^\circ\text{C}$. De acordo com a literatura ocorre a degradação da celulose ocorre entre

300 °C de 400 °C (AZUBUIKE; ODULAJA; OKHAMAFE, 2012; VEERAMACHINENI et al., 2016).

Figura 16 - Curva de DSC para o aerogel de NCB-grafite.



Fonte: elaborado pelo autor.

Ao final da análise de DSC evidenciou-se a presença de grafite remanescente (38% da massa da amostra utilizada) no interior do cadinho de alumínio utilizado, o que pode ser explicado devido às diferentes temperaturas de fusão dos materiais utilizados para a produção do eletrodo NCB-grafite.

4.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO AEROGEL NCB-GRAFITE COMO ELETRODO EM CCM

O processo da transferência de elétrons em CCMs depende de muitos parâmetros, como arquitetura, tipo de microrganismos utilizados, substrato, temperatura, eletrodo e membrana de troca de prótons, dificultando assim sua previsibilidade. Um fator muito importante é a colonização de bactérias no eletrodo para que possam sintetizar as enzimas que auxiliam no processo (LOGAN, 2009). Os valores de potência máxima que uma CCM pode gerar estão relacionados de forma direta com esses parâmetros.

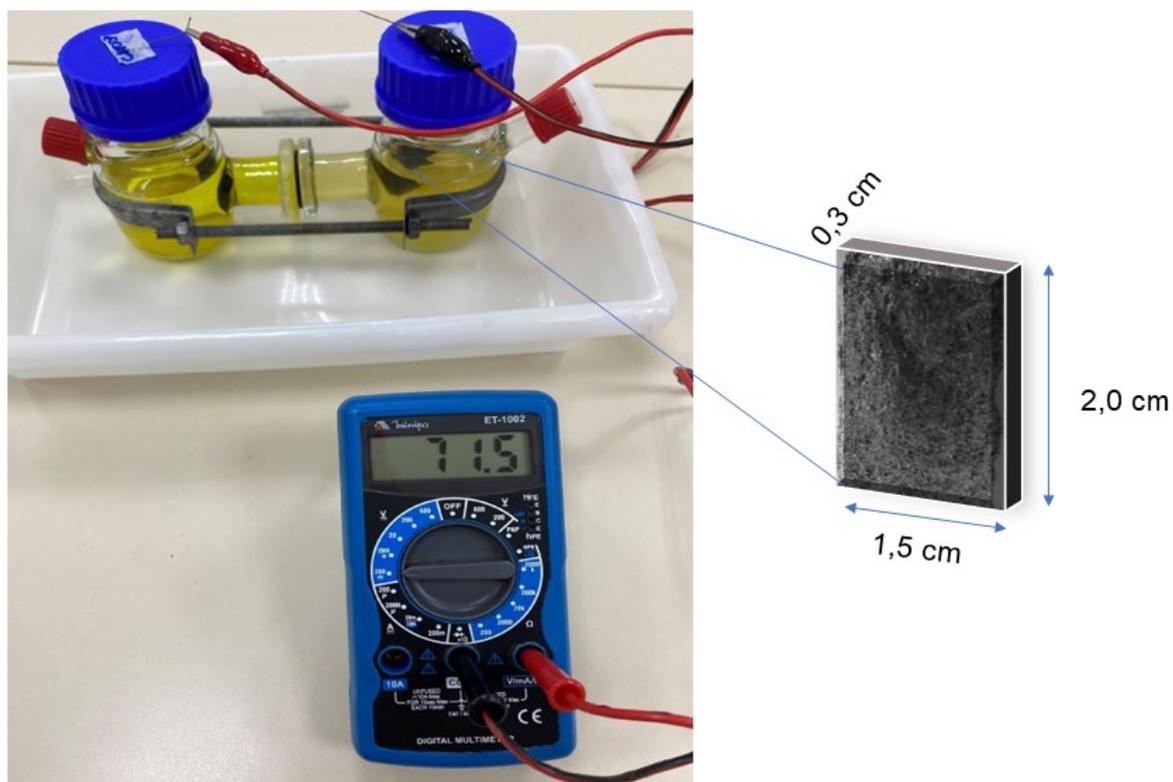
A avaliação do aerogel NCB-grafite como eletrodo em CCM foi realizada em duas etapas, cujos resultados obtidos estão apresentados e discutidos a seguir.

4.3.1 Primeira etapa (avaliação preliminar do aerogel de NCB-grafite)

A primeira etapa da avaliação do desempenho do aerogel de NCB-grafite como eletrodo consistiu em um teste preliminar para verificar a biocompatibilidade do material no compartimento anódico e a geração de corrente elétrica pela CCM. O eletrodo foi avaliado em uma CCM durante 360 horas com circuito aberto e 40 horas com os compartimentos anódico e catódico conectados a um resistor de 47 k Ω . O monitoramento da diferença de potencial gerada na CCM foi realizado utilizando um dispositivo sensor de tensão-corrente. Esse dispositivo foi conectado a cada um dos eletrodos, anódicos e catódicos, sendo as medições registradas em um computador.

A Figura 17 apresenta a configuração da CCM montada para a avaliação preliminar do potencial do material desenvolvido como eletrodo em CCMs. A CCM montada contém uma membrana de NCB pura como MTP, no compartimento anódico o aerogel NCB-grafite como eletrodo, com dimensões de 2,0 \times 1,5 cm, e no compartimento catódico um eletrodo de tecido carbono com dimensões de 2,5 \times 2,5 cm.

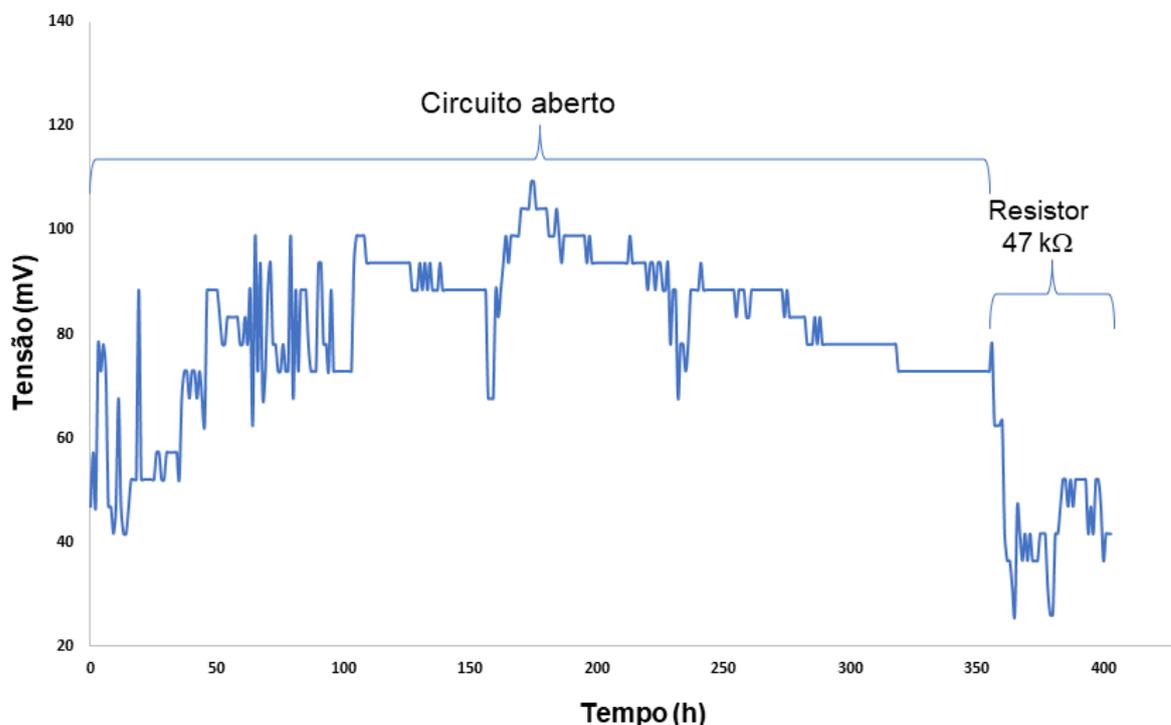
Figura 17 - Imagem da CCM contendo aerogel de NCB-grafite conectado ao multímetro para realizar a medição da diferença de potencial.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 18 mostra a tensão (mV) desenvolvida pela CCM em função do tempo, quando em operação com o circuito aberto, atingindo um valor máximo de 109,32 mV após 174 horas de funcionamento. Após 360 horas de operação da CCM foi conectado um resistor de 47 k Ω entre o ânodo e o cátodo, obtendo-se uma tensão máxima de 52,06 mV nas 24 horas de operação com este resistor. Como pode ser observado, ocorreram oscilações nas medidas registradas com um valor mínimo de tensão de 41,64 mV em circuito aberto e 26,03 mV com o resistor.

Figura 18 - A evolução do potencial da CCM tendo o aerogel NCB-grafite como eletrodo anódico, com circuito aberto por 360 horas de funcionamento e após este período com resistor de 47 k Ω .



Fonte: elaborado pelo autor.

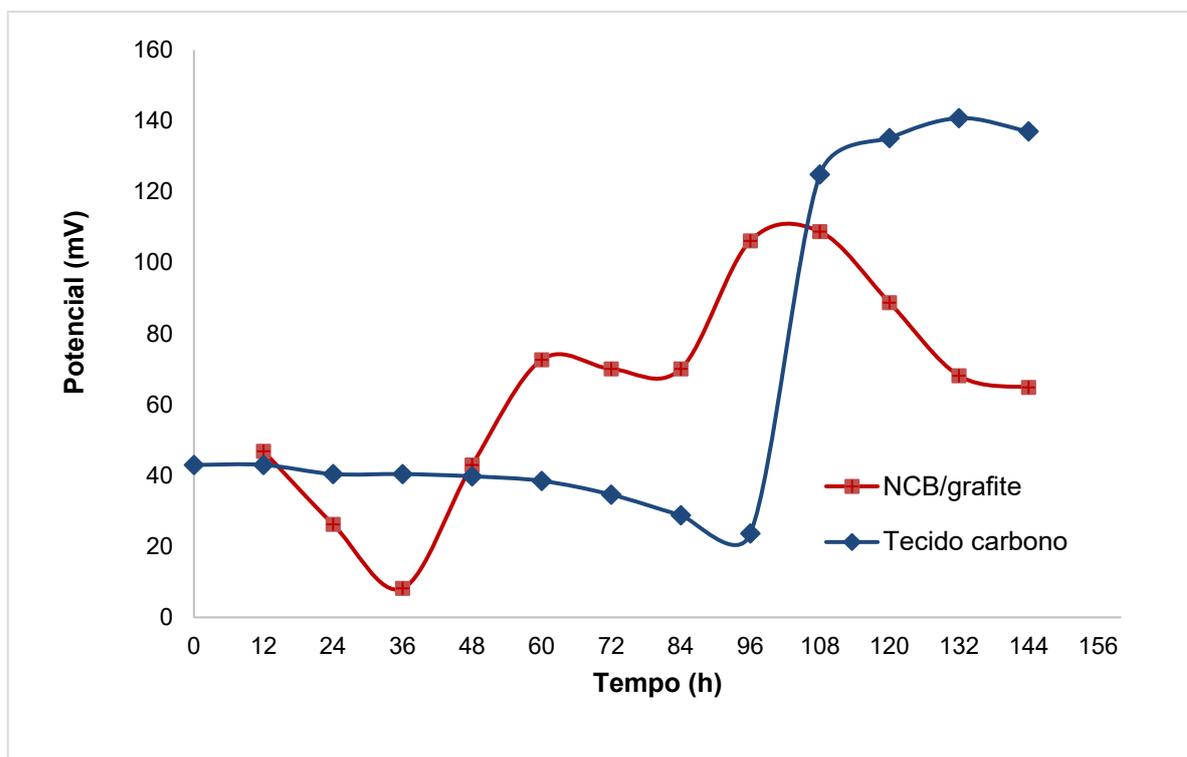
4.3.2 Segunda etapa (comparação aerogel de NCB-grafite × tecido carbono)

A segunda etapa teve como objetivo comparar o desempenho entre o aerogel de NCB-grafite e o tecido carbono, ambos como eletrodos anódicos, mantendo as duas CCMs sob as mesmas condições. Para isso, foram montadas duas CCMs, usando como eletrodo em uma CCM o aerogel NCB-grafite e em outra o tecido carbono, ambos como eletrodo anódico. O potencial gerado pelas CMMs em função do tempo foi registrado durante 144 horas, sendo as análises eletroquímicas realizadas pela média aritmética de cada 12 horas de monitoramento.

A Figura 19 apresenta os resultados do desempenho das CCMs da segunda etapa, contendo o aerogel NCB-grafite e tecido carbono como eletrodos anódicos e um resistor de 10 k Ω interligando o ânodo ao cátodo, durante 144 h de acompanhamento. O potencial máximo obtido, utilizando como eletrodo o aerogel NCB-grafite, foi de 108,77 mV após 108 h de funcionamento. Já para a CCM que

contêm como eletrodo o tecido carbono, o potencial máximo alcançado foi 140,78 mV após 132 h de funcionamento.

Figura 19 - Acompanhamento da geração de energia pelas CCMs tendo o aerogel NCB-grafite e tecido carbono como eletrodos anódicos durante 144 h.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 20 apresenta a densidade de potência (mW m^{-2}) em função do tempo (h), normalizada em função da área do eletrodo tendo o aerogel. NCB-grafite em comparação com o tecido carbono, ambos como eletrodos anódicos.

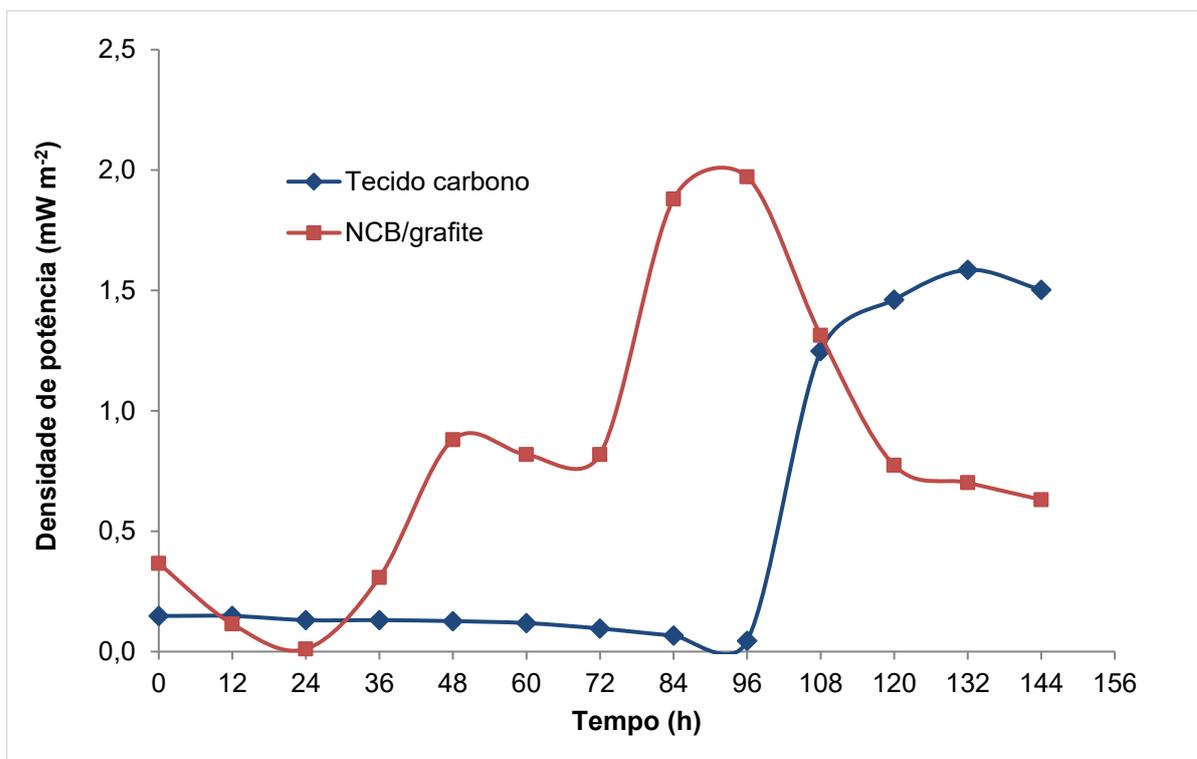
Analisando a Figura 20 é possível observar que, realizando a normalização dos resultados da densidade de potencial pela área do eletrodo, os melhores resultados foram alcançados pela CCM com o eletrodo NCB-grafite, que atingiu uma densidade de potência máxima de $1,97 \text{ mW m}^{-2}$, enquanto a CCM com o eletrodo tecido carbono gerou uma densidade de potência máxima de $1,59 \text{ mW m}^{-2}$.

Wang et al. (2015) desenvolveram um eletrodo anódico de polianilina (PANI) e grafite, obtendo densidade de potência máxima de $30,7 \text{ mW m}^{-2}$. Já Gnana Kumar et al. (2014) desenvolveram um material compósito como catalisador para o eletrodo

em desenvolvimento, evidenciando que, quando em comparação com um eletrodo de feltro de carbono comum, a potência de saída tende a ser superior.

Para o bom desempenho de uma CCM é fundamental que o material do eletrodo permita uma boa adesão das bactérias e com isso permite a transferência de elétrons. Neste sentido, pode-se inferir, a partir dos resultados obtidos, que o aerogel NCB-grafite possui características apropriadas para a adesão microbiana e conseqüentemente potencial para aplicação como eletrodo em CCMs.

Figura 20 - Desempenho das CCMs, normalizadas pela área do eletrodo, tendo o aerogel NCB-grafite em comparação tecido carbono como eletrodos anódicos.



Fonte: elaborado pelo autor.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho um aerogel constituído de nanocelulose bacteriana (NCB) e grafite, reticulado com íons Fe^{3+} foi desenvolvido com o objetivo de ser aplicado como eletrodo em células a combustível microbianas (CCMs). Os resultados mostraram que o aerogel resultou em um material leve, com estrutura porosa, apresentando baixa

densidade, boa capacidade de absorção de água, que não se dissocia na água e condutividade elétrica.

A análise da porosidade verificou que a amostra produzida possui elevada porosidade (aproximadamente 75%), evidenciando essa característica que é própria dos aerogéis. Comparando o aerogel NCB-grafite com um aerogel de NCB pura, percebe-se que a introdução de grafite aumenta a densidade do aerogel e diminui sua porosidade.

A análise morfológica realizada por MEV permitiu observar nas imagens as partículas de grafite incorporadas entre as nanofibras de celulose entrelaçadas da matriz de NCB, conferindo uma estrutura altamente porosa e heterogênea ao material. Contudo, as partículas de grafite não foram suficientemente esfoliadas através do processo utilizado.

Pela análise FTIR foi possível identificar os picos característicos da celulose, bem como verificar que modificações estruturais da celulose sugerem a interação iônica entre a estrutura da celulose e os íons Fe^{3+} .

A análise de calorimetria diferencial de varredura possibilitou observar o início e o final extrapolado do evento térmico, bem como picos endotérmico e exotérmico do material analisado. Ao final da análise, foi notável a presença de grafite remanescente no cadinho, visto que o ponto de fusão do material é superior a temperatura máxima do equipamento utilizado.

A avaliação preliminar do desempenho do aerogel NCB-grafite, como eletrodo anódico em uma CCM, registrou um valor de potencial máximo de 109,32 mV operando com circuito aberto após 174 horas de funcionamento e 52,06 mV nas 24 horas que operou com um resistor de 47 k Ω . Já em uma segunda-etapa, comparando o aerogel NCB-grafite com o tecido carbono, como eletrodos anódicos, obteve-se um valor de potencial elétrico máximo de 108,77 mV para eletrodo aerogel NCB-grafite e 140,78 mV para o eletrodo de tecido carbono, utilizando um resistor de 10 k Ω .

As características morfológicas da NCB, em forma de rede entrelaçada, propiciaram ao aerogel NCB-grafite um melhor substrato para o crescimento das bactérias exoeletrogênicas, promovendo maior densidade de potência. Isso pode justificar o fato que ao normalizar a densidade de potência pela área do eletrodo, observou-se que a densidade de potência máxima gerada foi com o aerogel NCB-

grafite, que atingiu $1,97 \text{ mW m}^{-2}$, enquanto o eletrodo de tecido carbono gerou uma densidade de potência máxima de $1,59 \text{ mW m}^{-2}$.

Com base nos resultados obtidos e as análises realizadas, pode-se inferir que o aerogel NCB-grafite possui características apropriadas para a adesão e desenvolvimento microbiano, capacidade de conduzir elétrons, e conseqüentemente tem potencial para aplicação como eletrodo em CCMs.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Preparar o aerogel NCB-grafite variando as concentrações de NCB e de grafite;
- Realizar tratamento prévio do pó de grafite para promover a esfoliação do material e permitir melhor distribuição no aerogel;
- Avaliar o efeito da concentração de grafite no desempenho da CCM;
- Determinar a área superficial e as propriedades termogravimétricas do aerogel;
- Analisar a colonização das bactérias no aerogel.

REFERÊNCIAS

ANANTHI, V. et al. A critical review on different harvesting techniques for algal based biodiesel production. **Science of The Total Environment**, v. 780, p. 146467, 2021.

ANTON. **Crystal structures of Graphite**. Disponível em: <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5>, via Wikimedia Commons>. Acesso em: 24 jul. 2022.

ASTM C20-00. Standard Test Methods for Apparent Porosity , Water Absorption , Apparent Specific Gravity , and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. **American Society for Testing and Materials**, v. 00, n. Reapproved 2015, 2015.

AZUBUIKE, C. P.; ODULAJA, J. O.; OKHAMAFE, A. O. Physicotechnical, spectroscopic and thermogravimetric properties of powdered cellulose and microcrystalline cellulose derived from groundnut shells. **Journal of Excipients and Food Chemicals**, v. 3, n. 3, 2012.

BACSIK, Z. et al. Mechanisms and Kinetics for Sorption of CO₂ on Bicontinuous Mesoporous Silica Modified with n-Propylamine. **Langmuir**, v. 27, n. 17, p. 11118–11128, 2011.

BAKIERSKA, M. et al. Multifunctional carbon aerogels derived by sol-gel process of natural polysaccharides of different botanical origin. **Materials**, v. 10, n. 11, 2017.

BANERJEE, A.; CALAY, R. K.; EREGNO, F. E. Role and Important Properties of a Membrane with Its Recent Advancement in a Microbial Fuel Cell. **Energies**, v. 15, n. 2, 2022.

BOAS, J. V. et al. Review on microbial fuel cells applications, developments and costs. **Journal of Environmental Management**, v. 307, 2022.

BRANDES, R. et al. A Mini-Review on the Progress of Spherical Bacterial Cellulose Production. **Journal of Nano Research**, v. 45, p. 142–154, jan. 2017.

BRITANNICA. **Graphite**. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/graphite-carbon>>. Acesso em: 29 jul. 2022.

BUCHTOVÁ, N.; BUDTOVA, T. Cellulose aero-, cryo- and xerogels: towards understanding of morphology control. **Cellulose**, v. 23, n. 4, 2016.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, 2006.

CATAL, T. et al. Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 1, 2008.

CERVIN, N. T. et al. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids. **Cellulose**, v. 19, n. 2, 2012.

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, 2016.

CHEN, W. et al. Ultralight and highly flexible aerogels with long cellulose i nanofibers. **Soft Matter**, v. 7, n. 21, 2011.

CHENG, Z. et al. Bottom-Up Ecofriendly Strategy for Construction of Sustainable Bacterial Cellulose Bioaerogel with Multifunctional Properties. **Advanced Materials Interfaces**, v. 8, n. 7, p. 2002101, 1 abr. 2021.

CLARK, D. P.; PAZDERNIK, N. J. Biotechnology biotechnology (second edition) applying the genetic revolution. Em: **Biotechnology**. [s.l: s.n.].

DAS, S.; DUTTA, K.; RANA, D. Polymer Electrolyte Membranes for Microbial Fuel Cells: A Review. **Polymer Reviews**, v. 58, n. 4, p. 610–629, 2 out. 2018.

DE FRANCE, K. J.; HOARE, T.; CRANSTON, E. D. Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 11, p. 4609–4631, 13 jun. 2017.

DE JESUS CARVALHO DE SOUZA, V. et al. Development of cotton linter nanocellulose for complexation of ca, fe, mg and mn in effluent organic matter. **Water (Switzerland)**, v. 13, n. 19, 2021.

FAN, L.; TU, Z.; CHAN, S. H. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review. **Energy Reports**, v. 7, p. 8421–8446, 1 nov. 2021.

FILIPAK VANIN, D. V. et al. Cement pastes modified by cellulose nanocrystals: A dynamic moduli evolution assessment by the Impulse Excitation Technique. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, p. 122038, jan. 2020.

FLIMBAN, S. G. A. et al. Overview of Recent Advancements in the Microbial Fuel Cell from Fundamentals to Applications: Design, Major Elements, and Scalability. **Energies**, v. 12, n. 17, 2019.

FOSTER, E. J. et al. Current characterization methods for cellulose nanomaterials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 47, n. 8, p. 2609–2679, 2018.

GAO, W. et al. Topological characterization of carbon graphite and crystal cubic carbon structures. **Molecules**, v. 22, n. 9, 2017.

GARLOF, S. et al. Electro-mechanical piezoresistive properties of three dimensionally interconnected carbon aerogel (Aerographite)-epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 134, 2016.

GARLOF, S. et al. 3D carbon networks and their polymer composites: Fabrication and electromechanical investigations of neat Aerographite and Aerographite-based PNCs under compressive load. **Carbon**, v. 111, 2017.

GATENHOLM, P.; KLEMM, D. Bacterial Nanocellulose as a Renewable Material for Biomedical Applications. **MRS Bulletin**, v. 35, n. 03, p. 208–213, 2010.

GNANA KUMAR, G. et al. Synthesis, Structural, and Morphological Characterizations of Reduced Graphene Oxide-Supported Polypyrrole Anode Catalysts for Improved Microbial Fuel Cell Performances. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 10, p. 2283–2290, 2014.

HERNÁNDEZ-ORTIZ, J. C.; VIVALDO-LIMA, E. Crosslinking. Em: **Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing**. [s.l.: s.n.].

HUNG, Y.-H.; LIU, T.-Y.; CHEN, H.-Y. Renewable Coffee Waste-Derived Porous Carbons as Anode Materials for High-Performance Sustainable Microbial Fuel Cells. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 20, p. 16991–16999, 2019.

ITUB. **Diamond_and_graphite**. Disponível em: <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons>. Acesso em: 25 jul. 2022.

KAMIŃSKI, K. et al. Hydrogel bacterial cellulose: a path to improved materials for new eco-friendly textiles. **Cellulose**, v. 27, n. 9, 2020.

KIM, B. H.; CHANG, I. S.; GADD, G. M. Challenges in microbial fuel cell development and operation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 76, n. 3, 2007.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 6 jun. 2011.

KOO, C. M. et al. Polymer-Based EMI Shielding Materials. Em: **Advanced Materials for Electromagnetic Shielding**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2018. p. 177–217.

KUMAR, A.; KHANDELWAL, M. A novel synthesis of ultra thin graphene sheets for energy storage applications using malonic acid as a reducing agent. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 47, p. 20345–20357, 2014.

LEPAGE, G. et al. Characterization of a microbial fuel cell with reticulated carbon foam electrodes. **Bioresource Technology**, v. 124, 2012.

LI, H. et al. Power output of microbial fuel cell emphasizing interaction of anodic binder with bacteria. **J. Power Sources**, v. 379, p. 115, 2018.

LI, M. C. et al. Cellulose Nanoparticles: Structure-Morphology-Rheology Relationships. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 5, 2015.

LIU, H.; LOGAN, B. E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. **Environmental Science and Technology**, 2004.

LIU, J. et al. Graphene/carbon cloth anode for high-performance mediatorless microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 114, 2012.

LOGAN, B. E. et al. Microbial fuel cells: Methodology and technology. **Environmental Science and Technology**, 2006.

LOGAN, B. E. **Microbial Fuel Cells**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

LOGAN, B. E. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. **Nature Reviews Microbiology**, 2009.

LOGAN, B. E. et al. Assessment of Microbial Fuel Cell Configurations and Power Densities. **Environmental Science and Technology Letters**, v. 2, n. 8, p. 206–214, 2015.

LOGAN, B. E.; REGAN, J. M. Microbial Fuel Cells—Challenges and Applications. **Environmental Science & Technology**, 2006.

LOVLEY, D. R. Electromicrobiology. **Annual review of microbiology**, v. 66, n. 1, p. 391–409, 2012.

LV, X. et al. A new method to prepare no-binder, integral electrodes-separator, asymmetric all-solid-state flexible supercapacitor derived from bacterial cellulose. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 110, p. 202–210, 2017.

MAHFOUDHI, N.; BOUFI, S. Nanocellulose as a novel nanostructured adsorbent for environmental remediation: a review. **Cellulose**, v. 24, n. 3, 2017.

MASHKOUR, M.; RAHIMNEJAD, M.; MASHKOUR, M. Bacterial cellulose-polyaniline nano-biocomposite: A porous media hydrogel bioanode enhancing the performance of microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 325, p. 322–328, 2016.

MASIH, S. A.; DEVASAHAYAM, M.; ZIMIK, M. Optimization of power generation in a dual chambered aerated membrane microbial fuel cell with E. coli as biocatalyst. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 71, n. 9, 2012.

MECKLENBURG, M. et al. Aerographite: Ultra lightweight, flexible nanowall, carbon microtube material with outstanding mechanical performance. **Advanced Materials**, v. 24, n. 26, 2012.

MEHDINIA, A.; ZIAEI, E.; JABBARI, A. Multi-walled carbon nanotube/SnO₂ nanocomposite: a novel anode material for microbial fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 130, p. 512, 2014.

MOHITE, B. V.; KOLI, S. H.; PATIL, S. V. Bacterial Cellulose-Based Hydrogels: Synthesis, Properties, and Applications. 2019.

MÜLLER, D. et al. Chemical in situ polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 1, p. 106–111, 2011.

NAWAZ, A. et al. Microbial fuel cells: Insight into simultaneous wastewater treatment and bioelectricity generation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 161, p. 357–373, 2022.

NEETHU, B.; BHOWMICK, G. D.; GHANGREKAR, M. M. Improving performance of microbial fuel cell by enhanced bacterial-anode interaction using

sludge immobilized beads with activated carbon. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 143, 2020.

NELSON, M. L.; O'CONNOR, R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 8, n. 3, p. 1325–1341, 1964.

NGUYEN HUYNH, N. M. et al. Reduced graphene oxide as a water, carbon dioxide and oxygen barrier in plasticized poly(vinyl chloride) films. **RSC Adv.**, v. 8, n. 32, p. 17645–17655, 2018.

PAI, A. R. et al. Recent Progress in Electromagnetic Interference Shielding Performance of Porous Polymer Nanocomposites—A Review. **Energies**, v. 15, n. 11, 2022.

PARLAK, O. et al. Hierarchical Aerographite nano-microtubular tetrapodal networks based electrodes as lightweight supercapacitor. **Nano Energy**, v. 34, 2017.

PHUONG, H. T. et al. Cellulose Nanomaterials as a Future, Sustainable and Renewable Material. **Crystals**, v. 12, n. 1, 2022.

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

PINTO, J.; ATHANASSIOU, A.; FRAGOULI, D. Effect of the porous structure of polymer foams on the remediation of oil spills. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 14, 2016.

PRATHIBA, S.; KUMAR, P. S.; VO, D.-V. N. Recent advancements in microbial fuel cells: A review on its electron transfer mechanisms, microbial community, types of substrates and design for bio-electrochemical treatment. **Chemosphere**, v. 286, p. 131856, 2022.

RAHIMNEJAD, M. et al. Power generation from organic substrate in batch and continuous flow microbial fuel cell operations. **Applied Energy**, v. 88, n. 11, p. 3999–4004, 2011.

RAHIMNEJAD, M. et al. Investigation of different mediators in microbial fuel cell with cyclic voltammeter. **Pakistan Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 2, 2013.

RATTANAWEERANON, S. et al. Influence of bulk graphite density on electrical conductivity. *Procedia Engineering*. **Anais...**2012.

RECOUVREUX, D. O. S. et al. Novel three-dimensional cocoon-like hydrogels for soft tissue regeneration. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 151–157, 2011.

REIS, D. T. et al. Plant and bacterial cellulose: Production, chemical structure, derivatives and applications. **Orbital**, v. 11, n. 5, 2019.

ROSLI, N. A. H. et al. Review of Chitosan-Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Roles of Chitosan-Supported Ionic Liquids. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 2, 2020.

ROSSI, R. et al. Pilot scale microbial fuel cells using air cathodes for producing electricity while treating wastewater. **Water Research**, v. 215, p. 118208, 15 maio 2022.

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

SILVERSTEIN, R. et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 8th Ed ed. [s.l.] Wiley, 2015.

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

SUSILO, B. D.; SURYANTO, H.; AMINNUDIN, A. Characterization of Bacterial Nanocellulose - Graphite Nanoplatelets Composite Films. **Journal of Mechanical Engineering Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 145, 25 nov. 2021.

SWINGLER, S. et al. Recent advances and applications of bacterial cellulose in biomedicine. **Polymers**, v. 13, n. 3, 2021.

THARALI, A. D.; SAIN, N.; OSBORNE, W. J. Microbial fuel cells in bioelectricity production. **Frontiers in Life Science**, v. 9, n. 4, 2016.

THOMAS, B. et al. Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 24, p. 11575–11625, 26 dez. 2018.

TINGAUT, P.; ZIMMERMANN, T.; SÈBE, G. Cellulose nanocrystals and microfibrillated cellulose as building blocks for the design of hierarchical functional materials. **J. Mater. Chem.**, v. 22, n. 38, p. 20105–20111, 2012.

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. 49036, 30 jan. 2020.

UBEYITOGULLARI, A. et al. In Vitro Digestibility of Nanoporous Wheat Starch Aerogels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 36, 2018.

VARMA, A. J.; DESHPANDE, S. V.; KENNEDY, J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, n. 1, 2004.

VEERAMACHINENI, A. K. et al. Optimizing Extraction of Cellulose and Synthesizing Pharmaceutical Grade Carboxymethyl Sago Cellulose from Malaysian Sago Pulp. **Applied Sciences**, v. 6, n. 6, 2016.

WALKOWIAK-KULIKOWSKA, J.; WOLSKA, J.; KORONIAK, H. Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs). **Physical Sciences Reviews**, v. 2, n. 8, 28 ago. 2017.

WAN, Y. et al. Simultaneously depositing polyaniline onto bacterial cellulose nanofibers and graphene nanosheets toward electrically conductive nanocomposites. **Current Applied Physics**, v. 18, n. 8, p. 933–940, 1 ago. 2018.

WANG, J.; TAVAKOLI, J.; TANG, Y. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, 2019.

WANG, R. et al. Fabrication of Cellulose–Graphite Foam via Ion Cross-linking and Ambient-Drying. **Nano Letters**, v. 22, n. 10, p. 3931–3938, 2022.

WANG, S.; LU, A.; ZHANG, L. Recent advances in regenerated cellulose materials. **Progress in Polymer Science**, v. 53, p. 169–206, 2016.

WANG, Y.-Q. et al. Novelty developed three-dimensional carbon scaffold anodes from polyacrylonitrile for microbial fuel cells. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 9, p. 5110–5118, 2015.

XU, C. et al. Porous Collagen Scaffold Reinforced with Surfaced Activated PLLA Nanoparticles. **The Scientific World Journal**, v. 2012, p. 695137, 2012.

XU, T. et al. Advanced Nanocellulose-Based Composites for Flexible Functional Energy Storage Devices (Adv. Mater. 48/2021). **Advanced Materials**, v. 33, n. 48, 2021.

XU, Y. et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. **ACS Nano**, v. 4, n. 7, 2010.

YAMADA, Y. Transfer of *Gluconacetobacter kakiaceti*, *Gluconacetobacter medellinensis* and *Gluconacetobacter maltaceti* to the genus *komagataeibacter* as *komagataeibacter kakiaceti* comb. nov., *komagataeibacter medellinensis* comb. nov. and *komagataeibacter maltaceti* comb. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 64, n. PART 5, p. 1670–1672, 2014.

YANG, Q. et al. Hydrogen production with polyaniline/multi-walled carbon nanotube cathode catalysts in microbial electrolysis cells. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90, n. 7, 2015.

YANG, Y. P. et al. Structural ATR-IR analysis of cellulose fibers prepared from a NaOH complex aqueous solution. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 213, n. 1, p. 12039, jun. 2017.

YU, T. et al. Catalytic and filterable polyester-filter membrane electrode with a high performance carbon foam-Fe-Co catalyst improved electricity generation and waste-water treatment in MBR-MFC. **RSC Advances**, v. 5, n. 60, 2015.

YUAN, Y. et al. Wiring microbial biofilms to the electrode by osmium redox polymer for the performance enhancement of microbial fuel cells. **Bioelectrochemistry**, v. 108, 2016.

ZHANG, H. et al. Modified graphite electrode by polyaniline/tourmaline improves the performance of bio-cathode microbial fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 21, 2014.

ZHANG, H. et al. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. **Energy Storage Materials**, v. 36, 2021.

ZHANG, Y. et al. Bio-cathode materials evaluation in microbial fuel cells: A comparison of graphite felt, carbon paper and stainless steel mesh materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, 2012.

ZHANG, Y. et al. Preparation of nanocellulose from steam exploded poplar wood by enzymolysis assisted sonication. **Materials Research Express**, v. 7, n. 3, p. 035010, 1 mar. 2020.

ZHU, Z.; ZHANG, Y. H. P. In vitro metabolic engineering of bioelectricity generation by the complete oxidation of glucose. **Metabolic Engineering**, v. 39, 2017.

ZUO, L. et al. Bacterial cellulose-based sheet-like carbon aerogels for the in situ growth of nickel sulfide as high performance electrode materials for asymmetric supercapacitors. **Nanoscale**, v. 9, n. 13, 2017.