



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

Katiane Rückl

**Membrana de Nanocelulose Bacteriana Funcionalizada com Sulfato de
Condroitina para Aplicações em Células a Combustível Microbianas**

JOINVILLE
2024

Katiane Rückl

**Membrana de Nanocelulose Bacteriana Funcionalizada com Sulfato de
Condroitina para Aplicações 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 Mestra em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientadora: Profa. Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreux

JOINVILLE

2024

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

Ruckl, Katiane

Membrana de Nanocelulose Bacteriana Funcionalizada com Sulfato de Condroitina para Aplicações em Células a Combustível Microbianas / Katiane Ruckl ; orientadora, Derce de Oliveira Souza Recouvreux, 2024.

75 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Célula a Combustível. 3. Membrana de Troca de Prótons. 4. Nanocelulose Bacteriana. 5. Sulfato de Condroitina. I. Recouvreux, Derce de Oliveira Souza . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. III. Título.

Katiane Rückl

**Membrana de Nanocelulose Bacteriana Funcionalizada com Sulfato de
Condroitina para Aplicações em Células a Combustível Microbianas**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 05 de março de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

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

Prof. Alexandre Mikowski, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Tatiana Gisset Pineda-Vásquez, Dra.
Instituição Graduate Program in Industrial Chemistry, Metropolitan Technological
Institute – (ITM), Medellín, Colombia

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

Insira neste espaço a
assinatura digital

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

Insira neste espaço a
assinatura digital

Profa. Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreux
Orientadora

Joinville, 2024.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais que sempre que possível me auxiliaram na minha jornada, e a minha querida avó Olinda, que está sempre presente nos meus pensamentos.

PUBLICAÇÕES/APRESENTAÇÕES

Apresentação de Trabalho/Simpósio

1. RÜCKL, K.; PINEDA-VASQUEZ, T. G.; RECOUVREUX, D. O. S. IMPRESSÃO 3D COM POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E DE BASE BIOLÓGICA. 2021.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

2. RÜCKL, K.; CARMINATTI, C. A.; RECOUVREUX, D. O. S. Nanocelulose Bacteriana Aplicada como Membrana de Troca de Prótons em Célula a Combustível Microbiana: Uma Breve Revisão. In: IV Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, 2023, Online. Anais do Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, 2023. p. 1-9.
3. RÜCKL, K.; CARMINATTI, C. A.; RECOUVREUX, D. O. S. Célula a Combustível Microbiana e Utilização da Lignina em Eletrodos. In: III Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, 2022, Online. Anais do Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, 2022. v. 3.
4. RÜCKL, K.; VASQUEZ, T. G. P.; RECOUVREUX, D. O. S. Impressão 3D com polímeros biodegradáveis e de base biológica. In: Simpósio de Integração Científica e Tecnológica do Sul Catarinense, 2021, Tubarão, SC. 10º Simpósio de Integração Científica e Tecnológica do Sul Catarinense. SICT-Sul, 2021. p. 572-579.

AGRADECIMENTOS

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

À minha orientadora, professora Derce de Oliveira Souza Recouvreux, por acreditar no meu potencial, pela oportunidade, suporte, orientação, carinho e paciência, por compartilhar comigo seus conhecimentos. Muito obrigada por me incentivar nesta jornada, sem você a realização deste trabalho não seria possível.

Ao professor Claudimir Antonio Carminatti por aceitar ser membro desta banca, assim como da banca de qualificação do projeto do mestrado e pelo auxílio nas realizações dos ensaios presentes nesta pesquisa.

Aos professores Alexandre Mikowski e Tatiana Gisset Pineda-Vásquez por aceitarem serem membros desta banca examinadora.

Aos professores Luciano Senff, Régis Kovacs Scalice e Hazim Ali Al-Qureshi, que assim como os professores Alexandre Mikowski, Claudimir Antonio Carminatti e a professora Derce de Oliveira Souza Recouvreux ministraram as aulas das quais eu participei dentro do programa de pós-graduação, possibilitando que eu tenha evoluído como aluna, profissional e pessoa. Tenham certeza de que levarei todos vocês dentro do meu coração.

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.

À Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC – Florianópolis, pelas análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

Ao Laboratório de Materiais da UFSC Campus Joinville.

Ao Laboratório de Ensaios Mecânicos da empresa Tuper S/A, principalmente aos colegas Maycon André Kelicheck e Guilherme Giuseppi Bassani pelo suporte na realização dos ensaios de análise térmica por calorimetria exploratória diferencial.

À empresa Tuper S/A que apoiou a minha iniciativa e desejo de participar do programa de pós-graduação.

Ao meu amigo Marcelo Swirkowski por me incentivar a continuar e me apoiar em todos os momentos, principalmente nos momentos mais difíceis.

Às minhas amigas queridas que também sempre me apoiaram e acreditaram que eu seria capaz.

À meus pais e irmão, que também acreditaram que seria possível chegar ao final desta jornada.

Aos meus colegas de trabalho, supervisores, coordenadores e gerentes, que me deram suporte quando precisei me ausentar.

E, a todos que de alguma forma fizeram parte desta longa jornada, doando um pouco de si e possibilitando a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Com o crescimento da população global, as necessidades de energia para atender as redes domésticas e industriais vêm crescendo exponencialmente. Na atualidade, a maior parte da energia ainda vem de combustíveis fósseis. Nesse cenário se torna imprescindível o desenvolvimento de novas tecnologias de energia sustentável e limpa. Célula a combustível microbiana (CCM) é um tipo de célula a combustível que utiliza bactérias como eletrocatalisadores, convertendo a bioenergia da biomassa em energia elétrica. A membrana de troca de prótons (MTP) é uma das partes mais importantes de uma CCM, desempenhando um papel fundamental na sua performance. No entanto, o desenvolvimento de MTPs convencionais é baseado em polímeros sintéticos, limitados pelo seu alto custo. Melhorar o desempenho das membranas de troca de prótons por meio da funcionalização de polímeros para aplicação em CCM permite que biopolímeros como a nanocelulose, que é abundante na natureza, colabore com a geração de energia limpa. Os grupos hidroxila presentes na celulose viabilizam a funcionalização deste material. Neste contexto, esta pesquisa visa desenvolver membranas constituídas de nanocelulose bacteriana (NCB) funcionalizadas com sulfato de condroitina (SC) para aplicação como MTP em CCMs. As membranas desenvolvidas foram caracterizadas e avaliadas quanto a morfologia, propriedades mecânicas, propriedades físicas, capacidade de troca iônica, capacidade de absorção de água e porosidade. A capacidade de geração de energia foi monitorada em uma CCM utilizando como MTP a membrana de nanocelulose bacteriana/sulfato de condroitina (NCB/SC) desenvolvida através do acompanhamento de diferença de potencial elétrico gerado. As CCMs foram monitoradas por 26 dias e apresentaram um valor máximo de 17,93 mW m⁻² para a membrana NCB preparada com 1,0% de SC, 13,71 mW m⁻² para a membrana de NCB preparada com 0,5% de SC e 3,79 mW m⁻² para a membrana NCB pura. A membrana NCB/SC 1,0% apresentou o melhor desempenho entre as CCMs. As análises para caracterização da membrana corroboram esse resultado. A funcionalização da membrana de NCB utilizando os grupos sulfônicos do sulfato de condroitina realizada neste estudo para uso com MTP em CCMs pode ser considerada inovadora, pois abre novas perspectivas para o aprimoramento das propriedades físicas, químicas e biológicas das MTPs. A caracterização detalhada das interações e da estrutura do material desenvolvido e o acompanhamento do potencial de energia gerado nas CCMs que foram montadas, validam a eficácia da funcionalização das MTPs com SC e destacam o potencial desta abordagem na aplicação para gerar energia renovável. Este trabalho, portanto, contribui para o campo dos biopolímeros e estabelece uma base sólida para futuras pesquisas e aplicações com as membranas de nanocelulose funcionalizadas com SC.

Palavras-chave: Célula a combustível microbiana; Membrana de troca de prótons; Nanocelulose bacteriana; Sulfato de condroitina.

ABSTRACT

With the growth of the global population, the necessary energy to meet domestic and industrial networks has been growing exponentially. Currently, the majority of energy still comes from fossil fuels. In this scenario, the development of new sustainable and clean energy technologies becomes essential. Microbial fuel cell (MFC) is a type of fuel cell that uses bacteria as electrocatalysts, converting the bioenergy from biomass into electrical energy. The proton exchange membrane (PEM) is one of the most important parts of an MFC, playing a fundamental role in its performance. However, the development of conventional PEMs is based on synthetic polymers, limited by high costs. Improving the performance of proton exchange membranes through polymer functionalization for application in MFC allows biopolymers such as nanocellulose, which is abundant in nature, to contribute to clean energy generation. The hydroxyl groups present in cellulose enable the functionalization of this material. In this context, this research aims to develop membranes consisting of bacterial nanocellulose (BNC) functionalized with chondroitin sulfate (CS) for application as PEMs in MFCs. The developed membranes were characterized and evaluated for morphology, mechanical properties, physical properties, ion exchange capacity, water absorption capacity, and porosity. The energy generation capacity was monitored in an MFC using the bacterial nanocellulose/chondroitin sulfate (BNC/CS) membrane developed, through monitoring of the generated electrical potential difference. The MFCs were monitored for 26 days and presented a maximum value of 17.93 mW m^{-2} for the BNC membrane prepared with 1.0% CS; 13.71 mW m^{-2} for the BNC membrane prepared with 0.5% CS; and 3.79 mW m^{-2} for the pure BNC membrane. The BNC/CS 1.0% membrane showed the best performance among the MFCs. The analyses for membrane characterization corroborate with this result. The functionalization of the BNC membrane, through the introduction of sulfonic groups from chondroitin sulfate conducted in this study, for use with PEMs in MFCs can be considered innovative, as it opens new perspectives for enhancing the physical, chemical, and biological properties of the PEMs. The detailed characterization of the interactions and structure of the developed material, along with monitoring the energy potential generated in the assembled MFCs, validates the effectiveness of the PEM functionalization with CS and highlights the potential of this approach in renewable energy generation applications. Therefore, this work contributes to the field of biopolymers and establishes a solid foundation for future research and applications with CS functionalized nanocellulose membranes.

Keywords: Microbial fuel cell; Proton exchange membrane; Bacterial nanocellulose; Chondroitin sulfate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Funcionamento de CCMs.	22
Figura 2 - Esquema de uma CCM de duas câmaras (anódica e catódica).	23
Figura 3 - Percolação de prótons em moléculas de água através da MTP (mecanismo Grotthuss).....	27
Figura 4 - Mecanismo veicular de movimentação de prótons através da MTP hidratada.	28
Figura 5 - Esquema da estrutura da celulose nas células vegetais.....	29
Figura 6 - Regiões cristalina e amorfas entre as cadeias de celulose.....	30
Figura 7 - Representação da aplicação de NCB para MTP em CC.	32
Figura 8 - Representação da estrutura química da unidade dissacarídica do SC.....	33
Figura 9 - Esquema do processo de preparação e caracterização das de NCB/SC.	34
Figura 10 - Modelo de CCM para a avaliação das membranas de NCB pura e NCB/SC como MTP.	40
Figura 11 - Representação esquemática da preparação das membranas de NCB/SC.	43
Figura 12 - Capacidade de absorção de água das membranas de NCB e NCB/SC.	44
Figura 13 - Porosidade das membranas de NCB, NCB/SC.	45
Figura 14 - IEC das membranas de NCB, NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0%.	46
Figura 15 - Morfologia e microestrutura das membranas de NCB (a) e (b), NCB-SC 0,5 (c) e (d) e NCB-SC 1,0 (e) e (f) observadas por MEV com ampliações de 1500× e 5000×.	47
Figura 16 - Composição química das membranas de NCB-SC 0,5% (a) e NCB-SC 1,0% (b) observadas por EDS.....	48
Figura 17 - Grupos funcionais de NCB, NCB-SC e SC observados nos espectros de FTIR.	50
Figura 18 - Curva de DSC para a membrana de NCB pura.	52
Figura 19 - Curva de DSC para a membrana de NCB/SC 0,5%	52
Figura 20 - Curva de DSC para a membrana de NCB/SC 1,0%.	53
Figura 21 - Monitoramento das CCMs utilizando dispositivo de aquisição de dados NI-DAQmx da National Instruments.	57
Figura 22 - Software DAQExpress para aquisição, análise e apresentação de dados fornecidos pelo dispositivo de aquisição de dados NI-DAQmx.	57

Figura 23 - Desempenho das membranas NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0%, comparando com a membrana de NCB pura, avaliando a densidade de potência em função do tempo.....58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais tipos de CCs e suas características.....	20
Tabela 2 - Análises realizadas e referências.....	36
Tabela 3 - Principais grupos funcionais em NCB e NCB-SC.	50
Tabela 4 - Propriedades mecânicas de NCB, NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0%.	56
Tabela 5 - Diferentes tipos de MTP e suas densidades de potência média.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
°C	Graus Celsius
CC	Célula a combustível
CCM	Célula a combustível microbiana
CCMTP	Célula a combustível de membrana de troca de prótons
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (do inglês <i>Differential scanning calorimetry</i>)
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
IEC	Capacidade de troca iônica (do inglês <i>Ion exchange capacity</i>)
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LPMC	Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Mega Pascal
MTP	Membrana de troca de prótons
NCB	Nanocelulose bacteriana
NFC	Nanofibra de celulose
SC	Sulfato de Condroitina
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	19
1.1.1	Objetivo Geral	19
1.1.2	Objetivos Específicos	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	CÉLULA A COMBUSTÍVEL	20
2.1.1	Componentes das CCs	21
2.2	CÉLULA A COMBUSTÍVEL MICROBIANA	22
2.2.1	Componentes da CCM	24
2.3	MEMBRANA TROCA DE PRÓTONS PARA CC	25
2.3.1	Tipos de membranas condutoras de prótons	26
2.3.2	Morfologias de membranas condutoras de prótons	26
2.3.3	Transporte de prótons pela membrana	27
2.4	CELULOSE	28
2.4.1	Estrutura da celulose	28
2.4.2	Nanocelulose	30
2.4.2.1	<i>Nanocelulose bacteriana</i>	31
2.5	SULFATO DE CONDRUITINA.....	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	PREPARAÇÃO DA MEMBRANA NCB-SC	34
3.1.1	Preparação de membranas nanocelulose bacteriana/sulfato de condroitina (NCB/SC)	35
3.2	CARACTERIZAÇÃO	35
3.2.1	Absorção de água	36
3.2.2	Ensaio de Porosidade	37
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	37
3.2.4	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier	38
3.2.5	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	38
3.2.6	Resistência a tração	38
3.2.7	Avaliação da capacidade de troca iônica	39
3.3	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS MEMBRANAS COMO MTP	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43

4.1	PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS NCB/SC	43
4.2	CARACTERIZAÇÕES.....	44
4.2.1	Capacidade de absorção de água	44
4.2.2	Porosidade	45
4.2.3	Avaliação da capacidade de troca iônica	46
4.2.4	Morfologia e microestrutura das membranas	47
4.2.5	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier	48
4.2.6	Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (TGA)	51
4.2.7	Resistência a tração	55
4.3	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA MEMBRANA NCB/SC COMO MTP EM CCM	56
5	CONCLUSÕES	62
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

Grande parte da fonte de energia mundial atualmente envolve o consumo de combustíveis fósseis. Com o crescimento exponencial das demandas de energia para ambientes industriais, comerciais e residenciais, se torna necessário o desenvolvimento de novas tecnologias de energias sustentáveis (Nawaz et al., 2022). A produção mundial de energia elétrica é majoritariamente dependente de combustíveis fósseis, com o petróleo e seus derivados respondendo por 29,5% e o carvão mineral por 27,2%. O gás natural ocupa a terceira posição, contribuindo com 23,6% do total. Entre as fontes renováveis, a biomassa representa 9,5% e a energia hidráulica 2,5%. Esses dados foram divulgados pela Agência Internacional de Energia (IEA - International Energy Agency) em seu relatório de 2023. Em busca de resolver os problemas apresentados, os pesquisadores vêm estudando formas de viabilizar a produção em escala de tecnologias que visam a geração de energia renovável.

Células a combustível (CCs) estão entre os dispositivos mais eficientes e ecológicos para a conversão e geração de energia, como uma forma eficiente de transformar a energia química em energia elétrica (Nawaz et al., 2022). São identificadas como uma das tecnologias mais promissoras que atendem aos requisitos de demanda energética, crescimento econômico e sustentabilidade ambiental (Palanisamy et al., 2019).

Uma tecnologia recente e que vem se mostrando bem-sucedida são as células de combustível microbianas (CCMs), um tipo de CC que usa microrganismos para converter energia química de matéria orgânica em eletricidade, utilizando microrganismos como biocatalisadores e, portanto, pode ser usada tanto para tratamento de águas residuais e biorremediação, quanto para a produção de energia e hidrogênio (Chaturvedi; Verma, 2016). As CCMs podem gerar energia limpa e remover íons poluentes dos recursos hídricos. Para expandir a produção de sistemas de CCMs e sua comercialização, é necessário melhorar seu custo, desempenho e a densidade de potência gerada (Pahon; Hissel; Yousfi-Steiner, 2022).

Dentre todos os componentes da CC, a membrana de troca de prótons (MTP) é um componente considerado muito importante, no entanto, as membranas com alto desempenho conhecidas até o momento tem custos de confecção muito elevados, inviabilizando sua aplicação em larga escala. O desempenho da célula de combustível de membrana de troca de prótons (CCMTP) pode ser bem compreendido

considerando três critérios, que estão entre os mais impactantes no desempenho do sistema de células de combustível (CC): a confiabilidade, a durabilidade e a estabilidade (Wu et al., 2008).

A Nafion[®] é o material polimérico responsável pelo transporte dos prótons mais utilizado quando o assunto é MTP, porém em temperaturas elevadas se torna um isolante quando a água não está presente para promover a dissociação de prótons de grupos de ácido sulfônico, e esse é um dos motivos pelo quais as pesquisas buscam encontrar novas soluções para viabilizar a comercialização de CC (Matos et al., 2011).

Outra grande motivação na busca de alternativas é o custo da membrana de troca de prótons. Foi relatado que a MTP representa aproximadamente 40% do custo de uma CC quando é utilizada a Nafion[®] como MTP (Rozendal et al., 2008; Shahgaldi et al., 2014). Estudos apresentados por Hernández-Flores, Poggi-Varaldo e Solorza-Feria (2016) mencionam o uso de diversos materiais como membranas de ultrafiltração e microfiltração, Nafion[®] 117, membranas bipolares, lã de vidro, placa de ágar-sal, membranas de ágar, membranas cerâmicas, malha de nylon, membranas compostas de fluoreto de polivinilideno e Nafion[®], além de membranas porosas não carregadas e sulfonadas de poli(fluoreto de vinilideno). Esses materiais têm sido aplicados como MTPs com o objetivo de reduzir o custo deste componente, aumentar o desempenho e diminuir a resistência interna das CCs.

Dentre as CCs, a célula de combustível microbiana (CCM) surgiu como uma abordagem com grande potencial utilizando bactérias como eletrocatalisadores, convertendo a bioenergia da biomassa em energia elétrica a partir de resíduos orgânicos e descontaminando águas poluídas (Suresh et al., 2022).

Neste contexto, o objetivo desta pesquisa é desenvolver membranas de troca de prótons (MTP) para células combustíveis microbianas (CCMs), utilizando nanocelulose bacteriana (NCB) funcionalizada com sulfato de condroitina (SC). A adição de grupos sulfônicos e carboxilato por meio da funcionalização da NCB com SC visa melhorar as propriedades da membrana, aumentando sua capacidade de absorção de água e porosidade, o que é essencial para otimizar o desempenho em aplicações de troca de prótons.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Esta dissertação de mestrado tem como objetivo principal o desenvolvimento de membranas de troca de prótons a partir de nanocelulose bacteriana (NCB) funcionalizadas com sulfato de condroitina para aplicação como membrana condutora de prótons em CCMs.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral proposto os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- a) Produzir membranas de NCB funcionalizadas com SC através do método *in situ*;
- b) Realizar as seguintes caracterizações das membranas desenvolvidas: morfologia/microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades mecânicas através de ensaio de tração, propriedades físicas (porosidade, absorção de água), propriedades químicas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- c) Avaliar a capacidade de troca iônica (IEC) das membranas de NCB sem e com a funcionalização com SC.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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

2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Células a combustível (CC) são dispositivos de geração de energia altamente eficientes que utilizam combustíveis como hidrogênio e oxigênio como insumos e convertem seu conteúdo de energia química diretamente em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas, produzindo água e calor como subprodutos (Lalauette et al., 2009; Mashkour et al., 2021; Revankar; Majumdar, 2016; Santoro et al., 2017; Xing et al., 2022).

As CC são classificadas com base no eletrólito usado, assim temos: células de combustível de membrana de troca de prótons (CCMTP), células de combustível alcalinas (CCA), células de combustível de carbonato fundido (CCCF), células de combustível de ácido fosfórico (CCAF), e células de combustível de óxido sólido (CCOS) (Maiti et al., 2022).

A tecnologia de CC é aplicada em três principais áreas: geração de energia portátil, geração de energia estacionária e energia para transporte. O padrão de saída de energia de uma CC resulta da combinação de vários fatores como temperatura de operação, tamanho e pressão dos gases (Garche; Jürissen, 2015; Walkowiak-Kulikowska; Wolska; Koroniak, 2017). Como o tipo de material eletrolítico determina os princípios operacionais e características de uma CC, geralmente é denominada de acordo com o tipo de eletrólito usado (Revankar; Majumdar, 2016). A Tabela 1 mostra os principais tipos de CCs.

Tabela 1 - Principais tipos de CCs e suas características.

Tipo de CC	Íon	Tipo do Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Combustível e Oxidante
Alcalina (CCA)	OH ⁺	KOH ou solução de sódio	≈ 60 - 120	H ₂ , O ₂
Ácido Fosfórico (CCAF)	H ⁺	Ácido Fosfórico	≈ 160 - 220	H ₂ puro
Carbonatos Fundidos (CCCF)	(CO ₃) ²⁻	Lítio ou carbonato de potássio	≈ 600 - 800	H ₂ , CO, CH ₄ e outros hidrocarbonetos

Membrana de troca de prótons (CCMTP)	H ⁺	Polímero Sólido (Nafion®)	≈ 80	H ₂
Óxido sólido (CCOS)	O ²⁻	Zircônia (ZRO ₂)	≈ 800 - 1000	H ₂ , CO
Metanol direto (CCMD)	H ⁺	Polímero Sólido	≈ 80	Metanol

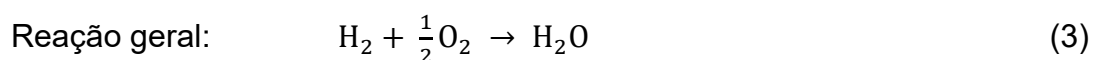
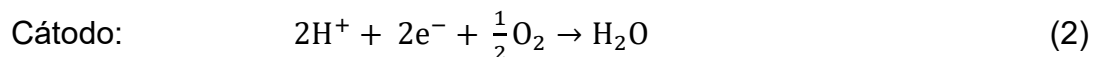
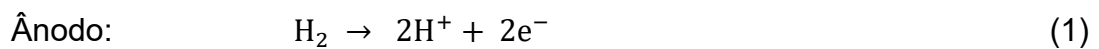
Fonte: Revankar e Majumdar (2016).

2.1.1 Componentes das CCs

Dois eletrodos (ânodo e cátodo) e o eletrólito são os componentes essenciais das CCs. O ânodo recebe o combustível, enquanto o cátodo recebe o oxigênio. O combustível do ânodo é oxidado e os elétrons são liberados. Os elétrons vão do ânodo para o cátodo através do circuito externo, produzindo corrente elétrica. A eletricidade é produzida quando os elétrons fluem através de um circuito externo (Alami et al., 2020).

Embora os componentes principais estejam em uso há muitos anos, melhorias significativas no desempenho e na vida útil das CCs foram alcançadas, resultando em economia de custos, redução de tamanho, robustez e fabricação em massa (Revankar; Majumdar, 2016).

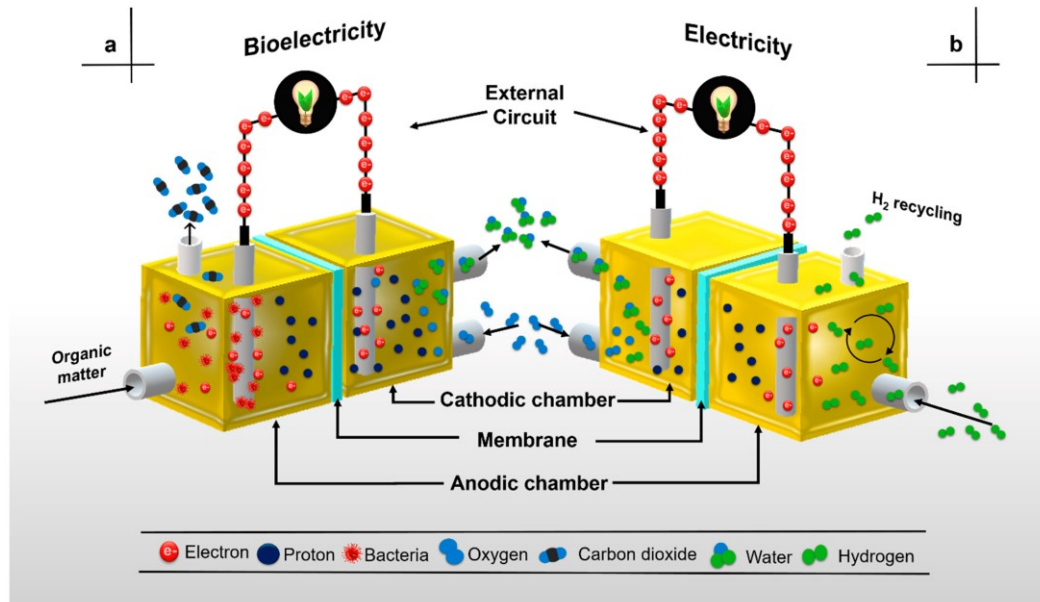
As reações que ocorrem em uma CC são representadas pelas Reações 1, 2 e 3 (Revankar; Majumdar, 2016).



O hidrogênio cede elétrons produzindo o próton H⁺. Esses prótons produzidos são transportados através do eletrólito, no caso da célula representada pelas Reações 1, 2 e 3 acima, onde a MTP é uma membrana polimérica. Os elétrons são conduzidos por um circuito externo gerando um fluxo que resulta na produção de corrente e potência elétrica. No cátodo ocorre a entrada de oxigênio, que pode ser obtido da própria atmosfera. Com a chegada dos prótons de hidrogênio através da membrana

e a circulação dos elétrons ocorre a formação de vapor de água que é liberado (Garche; Jürissen, 2015). A Figura 1 ilustra o funcionamento de CCMs.

Figura 1 - Funcionamento de CCMs.

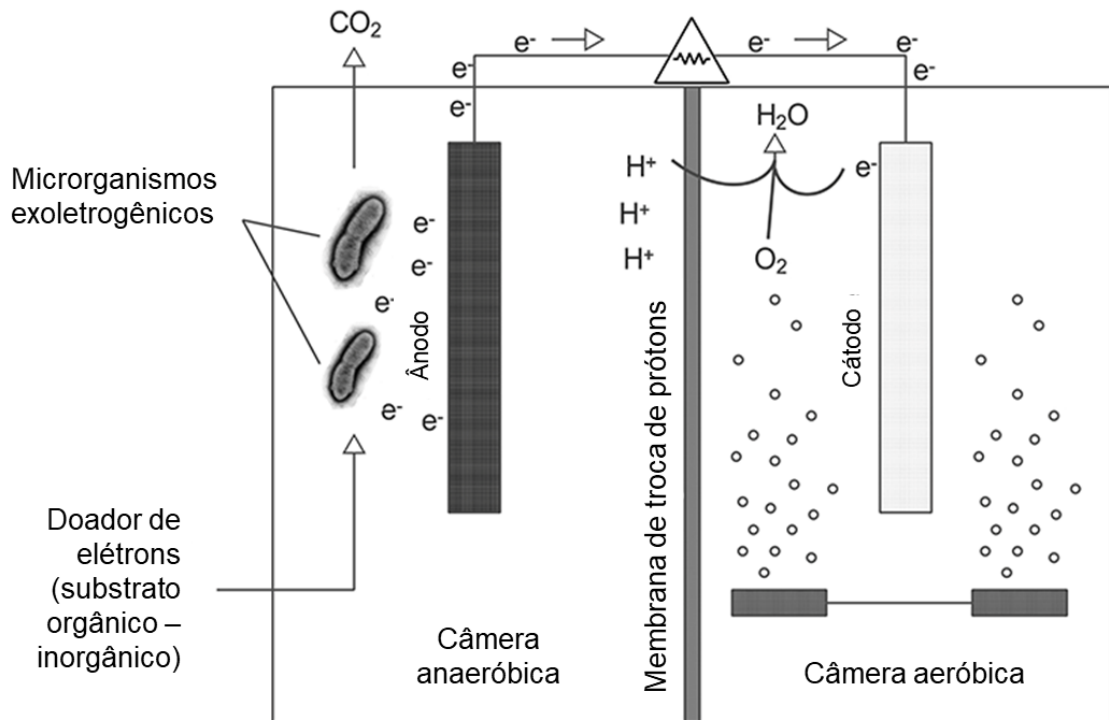


Fonte: Ramirez-Nava et al. (2021).

2.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL MICROBIANA

Célula a combustível microbiana (CCM) é um tipo de CC que utiliza microrganismos exoeletrogênicos como eletrocatalisadores, convertendo a bioenergia da biomassa (substratos orgânicos) e de substâncias inorgânicas em energia elétrica (Ghasemi et al., 2011; Logan et al., 2006). Basicamente, o princípio de funcionamento dessas células é o movimento dos elétrons do ânodo para o cátodo por meio de um circuito externo, e simultaneamente, a difusão dos prótons por uma membrana de troca de prótons, do ânodo para o cátodo, que opera como ponte eletrolítica. No compartimento catódico, elétrons, prótons e oxigênio combinam-se na superfície do eletrodo do cátodo, formando água (Lalurette et al., 2009; Min; Logan, 2004). A Figura 2 ilustra um esquema de uma CCM de duas câmaras (anódica e catódica) (Ucar; Zhang; Angelidaki, 2017).

Figura 2 - Esquema de uma CCM de duas câmaras (anódica e catódica).



Fonte: adaptado de (Ucar; Zhang; Angelidaki, 2017).

As CCMs geram eletricidade a partir de matéria orgânica/inorgânica por meio de fermentação anaeróbica. Sua estrutura simples e o uso de substâncias biodegradáveis como combustível as tornam uma tecnologia potencial para geração de eletricidade. No entanto, a baixa eficiência e os altos custos dos componentes dificultam a aplicação das CCMs em larga escala (Divya Navamani; Mrinal; Lavanya, 2022).

O funcionamento das CCMs se dá pela oxidação de compostos orgânicos através de processos catalíticos microbianos no lado do ânodo (doador de elétrons). O processo catalítico gera energia, ou bioenergia, e essa energia é transmitida através dos elétrons do lado doador para o lado receptor (cátodo) em um sistema de circuito externo (Srivastava; Boddula; Pothu, 2022).

Os microrganismos no compartimento do ânodo utilizam os substratos orgânicos nos processos metabólicos para o seu desenvolvimento. O resultado é a geração de energia redutora dentro das células que podem ser aproveitadas e transferidas para o eletrodo anódico (Greenman et al., 2021). A eletrossíntese microbiana representa uma plataforma sustentável que transforma resíduos em recursos renováveis, utilizando microrganismos dispostos em uma célula

eletroquímica (Greenman et al., 2021; Nguyen; Taguchi, 2019; Simeon et al., 2022; Zhang et al., 2023).

2.2.1 Componentes da CCM

Uma CCM é basicamente composta por dois eletrodos (ânodo e cátodo), microrganismos eletrogênicos, substrato, combustível, membrana de troca de prótons (MTP), oxigênio molecular e sistema de transporte de elétrons (Peera et al., 2021).

O grande desafio para um melhor rendimento da CCM é a durabilidade e o desempenho da MTP. A membrana tem a função de separar os lados do ânodo e do cátodo e conduzir os prótons. As membranas disponíveis atualmente possuem várias propriedades necessárias para desempenhar a operação, no entanto, nenhum material isolado é capaz de satisfazer todo o conjunto de requisitos estabelecidos pelo sistema de células a combustível. Tipicamente, as membranas condutoras de prótons utilizadas nas CCMs têm como base polímeros sulfonados hidratados em sua forma protonada (Logan et al., 2006; Oibileke et al., 2021; Shabani et al., 2020)

Existem diferentes configurações de CCMs. Para uma CCM de câmara dupla o ânodo e o cátodo são colocados em dois compartimentos distintos separados por uma MTP. Já a CCM de câmara única não tem o cátodo localizado em uma câmara aerada, mas está diretamente exposto ao ar, deixando a CCM com apenas uma câmara anódica. As CCMs tubulares têm um formato cilíndrico ou tubular, compondo-se de uma câmara de ânodo central e o cátodo exposto ao ar. As CCMs do tipo placa têm o formato de um retângulo plano, onde o conjunto de eletrodos de membrana fica localizado entre duas placas retangulares não condutoras, que têm superfícies internas gravadas com canais de fluxo permitindo que as águas residuais fluam no lado do ânodo e o ar flua no lado do cátodo (Leong et al., 2013).

Fatores físicos como os componentes do reator (materiais do eletrodo e separador) e configurações do reator, além de fatores biológicos como pH, condutividade, tipo de inóculo e substrato, processo e parâmetros de operação e taxa de carregamento de substrato também influenciam no desempenho da CCM (Abubackar; Biryol; Ayol, 2022).

2.3 MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS PARA CC

A membrana de troca de prótons é um componente que determina o desempenho da célula combustível. Atualmente, as membranas baseadas em Nafion[®] são as mais utilizadas (Wong et al., 2019). Membranas de troca de prótons em CC que utilizam o hidrogênio como combustível funcionam principalmente em temperaturas abaixo de 250 °C, assim sendo chamadas de células a combustível de baixa temperatura (Zunita et al., 2022).

A membrana de troca de prótons tem basicamente três funções fundamentais: o transporte de prótons, a separação dos reagentes e o isolamento elétrico entre o ânodo e o cátodo. Para que as membranas de troca de prótons tenham um alto desempenho é necessário considerar como indispensável as seguintes características: alta condutividade iônica, baixa permeabilidade a combustíveis e oxidantes, coeficiente de arraste eletro osmótico baixo, estabilidade oxidativa, hidrolítica e térmica, propriedades mecânicas que permitam obtenção de membranas muito finas (espessura de aproximadamente 10–250 µm), vida útil longa, e baixo custo (Walkowiak-Kulikowska; Wolska; Koroniak, 2017).

Em um sistema de CCM normalmente há uma MTP para separar as zonas anódicas e catódicas. Essa membrana é responsável pela difusão de prótons do ânodo para o cátodo. O desempenho dessas membranas afeta a transferência de massa, as perdas ôhmicas, a geração de energia e a remoção dos poluentes, porque pode inibir o contato do eletrodo e a difusão das soluções entre ambos os compartimentos (Fatehbasharзад et al., 2022). Na ausência da membrana, a solução da câmara do ânodo pode se mover para o lado do cátodo, o que pode ocasionar uma bioincrustação grave na superfície do cátodo, danificando o funcionamento do sistema. Em contrapartida, o oxigênio (O₂) da câmara do cátodo pode atingir a câmara do ânodo anaeróbico, causando bloqueio do processo de fermentação anaeróbica no ânodo. Para uma maior geração de energia é indicado que a membrana de troca de prótons tenha boa durabilidade, baixo custo e resistência à incrustação (Fatehbasharзад et al., 2022).

2.3.1 Tipos de membranas condutoras de prótons

Normalmente essa membrana é semipermeável e composta de um polímero. Os sete tipos principais de membranas de troca de prótons são: membranas de poli(ácido perfluorossulfônico), membranas parcialmente fluoradas e não fluoradas à base de poliestireno, membranas de polibenzimidazol/ H_3PO_4 , membranas de polifosfazeno, membranas de poliimida sulfonadas, membranas à base de poli(arileno éter cetona) sulfonadas e membranas baseadas em polímeros naturais (Walkowiak-Kulikowska; Wolska; Koroniak, 2017).

2.3.2 Morfologias de membranas condutoras de prótons

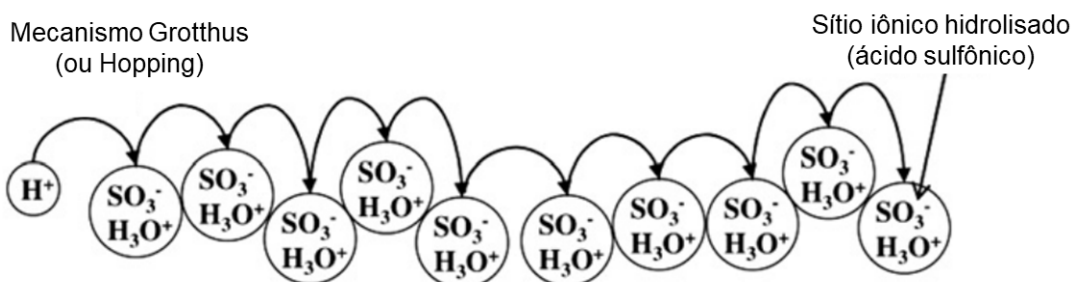
Polímeros naturais como quitosana (Rosli et al., 2021), carragenina (Gouda et al., 2021) e celulose bacteriana (Samaniego; Espiritu, 2022) estão atraindo muito o interesse de pesquisadores para o desenvolvimento de MTPs devido à sua sustentabilidade. Porém, uma morfologia de membrana uniforme e contínua é difícil de encontrar em alguns destes biopolímeros. Em alguns é difícil manter a estrutura estável e o desempenho em alta temperatura ou sob fortes condições oxidativas. Outros apresentam estruturas internas mais frouxas que podem levar a vazamentos. Já a celulose, como um polissacarídeo macromolecular amplamente distribuído na natureza, é atóxica, biodegradável, renovável e pode ser aplicada na confecção de MTP (Wu et al., 2022).

No que diz respeito aos polímeros sintéticos, há um grande consumo de energia durante seu processamento, podendo trazer problemas ambientais devido à sua dificuldade de degradação. Existe também uma dificuldade de síntese e o alto custo de produção que tornam difícil a disseminação e comercialização dessas tecnologias de membrana. Em vista disto, é notada uma necessidade de desenvolvimento de materiais ecologicamente corretos e de baixo custo para substituir os polímeros sintéticos e obter o menor efeito de emissão de carbono (Wu et al., 2022).

2.3.3 Transporte de prótons pela membrana

A condutividade de prótons na membrana é dependente da sua composição química (Perles, 2008). O mecanismo de condução de prótons das MTPs pode ser dividido basicamente em duas categorias, (i) mecanismo de Grotthuss e (ii) mecanismo veicular. No mecanismo de Grotthuss, o próton H^+ é transportado pela membrana, saltando de um sítio iônico hidratado ($SO_3^- H_3O^+$) para outro. O próton H^+ formado no ânodo se liga nas moléculas de água e forma o íon hidrônio (H_3O^+), que em seguida salta para outra molécula de água. Essa migração ocorre no sentido do cátodo devido ao efeito de campo elétrico (Perles, 2008; Walkowiak-Kulikowska; Wolska; Koroniak, 2017). A Figura 3 ilustra o mecanismo de percolação de prótons em moléculas de água através da MTP (mecanismo de Grotthuss ou também denominado de Hopping) (Peighambardoust; Rowshanzamir; Amjadi, 2010). No mecanismo veicular, o H^+ se move do ânodo para o cátodo através das moléculas de água ao se difundirem através do meio aquoso, devido ao alto valor de coeficiente de difusão ($D = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Esse mecanismo depende de água disponível na estrutura polimérica. Por isso é extremamente importante a capacidade de hidratação e retenção de água na membrana. A deficiência na hidratação das membranas provoca a interrupção de ambos os mecanismos de transporte de prótons (Walkowiak-Kulikowska; Wolska; Koroniak, 2017). A Figura 4 ilustra o mecanismo veicular que move os prótons do ânodo para o cátodo atravessando a MTP hidratada (Peighambardoust; Rowshanzamir; Amjadi, 2010).

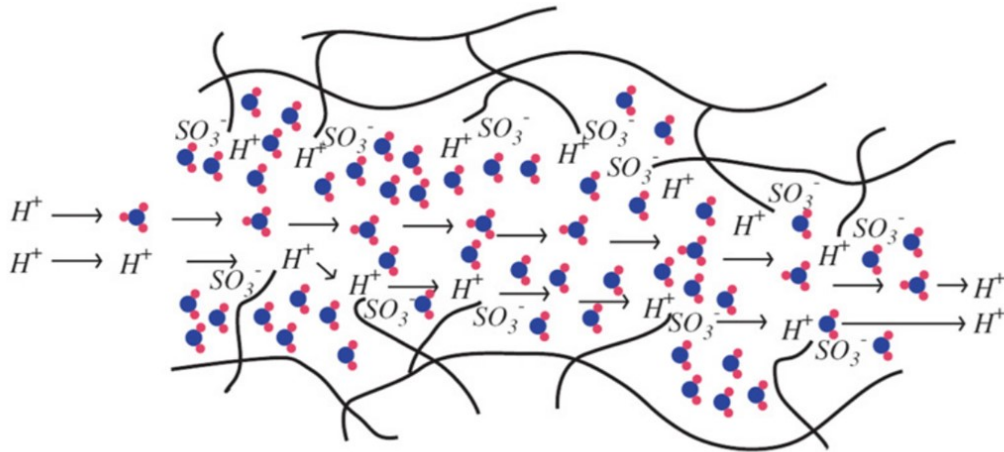
Figura 3 - Percolação de prótons em moléculas de água através da MTP (mecanismo Grotthuss).



Fonte: adaptado de Peighambardoust, Rowshanzamir e Amjadi (2010).

Figura 4 - Mecanismo veicular de movimentação de prótons através da MTP hidratada.

Mecanismo Veicular



Fonte: adaptado de Peighambardoust, Rowshanzamir e Amjadi (2010).

2.4 CELULOSE

A celulose é o biopolímero mais abundante do planeta Terra, sendo o constituinte mais presente na parede celular vegetal. A celulose é considerada uma fonte inesgotável e única de novos materiais para muitas aplicações (Pedersen et al., 2023; Tan et al., 2021).

A grande quantidade de grupos hidroxila presentes na estrutura química da celulose possibilitam ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares e oportunidades para modificações químicas e alterações de propriedades (Muddasar et al., 2022).

Muitas pesquisas estão relacionadas com a celulose e seus derivados na fabricação de dispositivos de geração e armazenamento de energia (Das et al., 2023; Mohsenpour et al., 2021; Wasim et al., 2021; Xu et al., 2021)

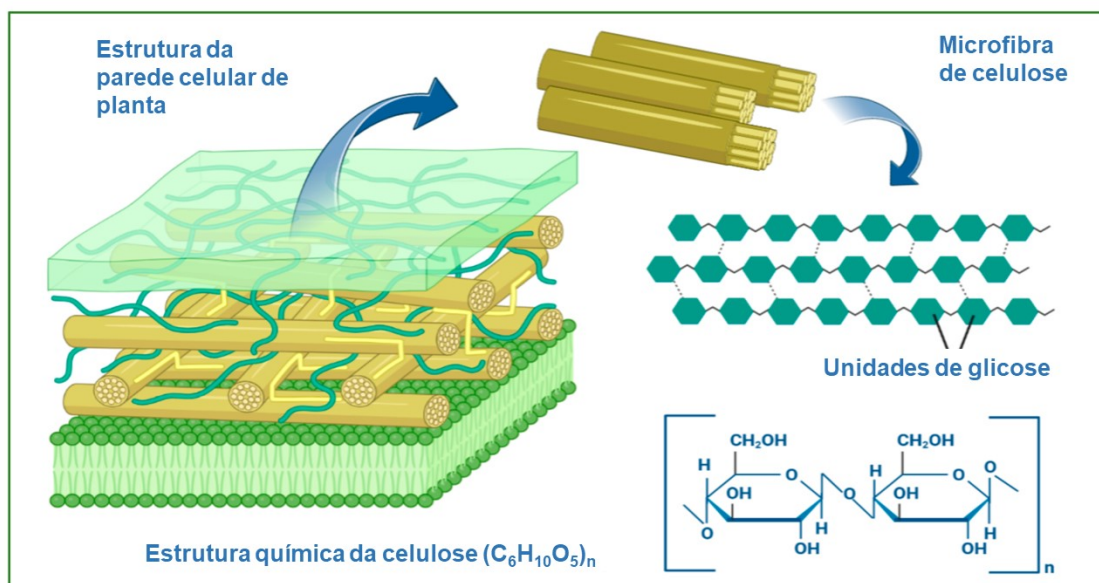
2.4.1 Estrutura da celulose

Estruturalmente, a celulose é um componente similar a uma fibra, e está contido nas paredes celulares das plantas. A celulose é um polímero linear simples composto por unidades de glicose unidas por meio de ligações 1,4 beta-glicosídicas.

Uma ampla variedade de plantas e microrganismos têm a celulose em sua composição (Klemm et al., 2005).

Devido à existência de grupos hidroxila reativos (OH^-) em sua estrutura química, as longas cadeias poliméricas da celulose unem-se por meio de uma pluralidade de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, formando microfibrilas (Gibson, 2012; Lukova; Katsarov; Pilicheva, 2023; Selyanchyn; Selyanchyn; Lyth, 2020). Essa estrutura é ilustrada na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

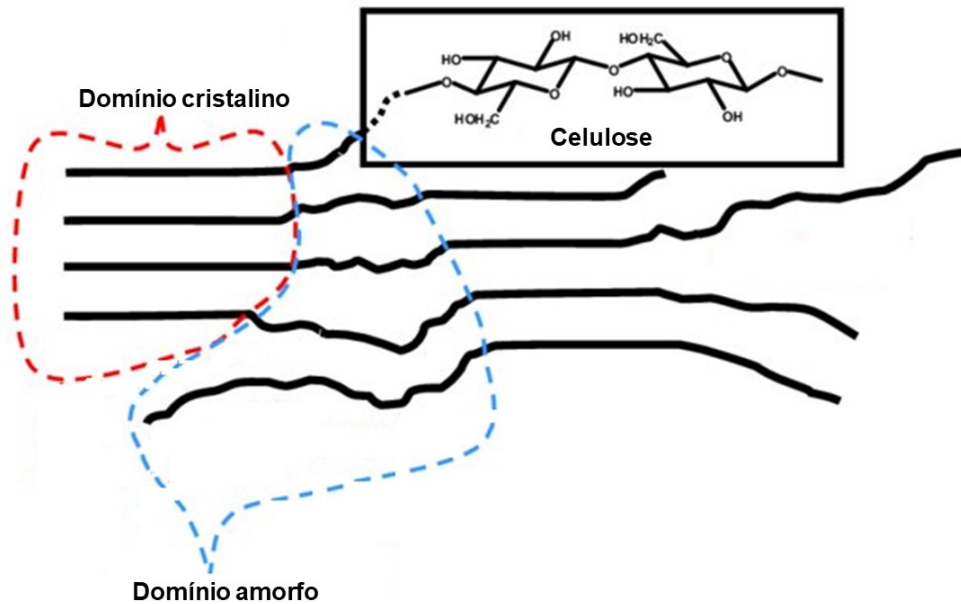
Figura 5 - Esquema da estrutura da celulose nas células vegetais.



Fonte: Adaptado de Lukova, Katsarov e Pilicheva (2023).

Devido à presença dos grupos OH^- na superfície das cadeias de celulose, áreas cristalinas e amorfas são formadas entre as camadas paralelas das cadeias de celulose por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio intermoleculares (a Figura 6 ilustra as regiões cristalinas e amorfas que formam as cadeias de celulose (Hubbe et al., 2013)); as estruturas básicas são posteriormente montadas para formar celulose microfibrilada (Conley et al., 2016; Lukova; Katsarov; Pilicheva, 2023).

Figura 6 - Regiões cristalina e amorfas entre as cadeias de celulose.



Fonte: Adaptado de (Hubbe et al., 2013)

A celulose pode ser usada como alimento para processos de fermentação industrial que produzem alimentos e bebidas, produtos farmacêuticos e produtos químicos de *commodities*, por exemplo, etanol, butanol, ácido acético, ácido lático ou hidrogênio, se hidrolisada em glicose (Verdía Barbará et al., 2023).

A riqueza em grupos hidroxila dificulta a utilização da celulose em sua forma natural. É necessário modificar a celulose com a ajuda de várias reações químicas para formar o hidrogel de celulose (Kundu et al., 2022).

2.4.2 Nanocelulose

A Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel (TAPPI), na norma WI 3021 (TAPPI, 2012), propôs termos padrão e definições para nanomaterial de celulose, dividindo em duas grandes classes: (i) materiais nanoestruturados, constituídos por microcristais de celulose (CMC) e microfibras de celulose (CMF), e (ii) nanofibras, compreendendo três subcategorias, celulose nanofibrilada (NFC), nanocristal de celulose (CNC) e nanocelulose bacteriana (NCB ou no inglês BNC), com base em suas estruturas e na técnica de isolamento aplicada (Gopi et al., 2019).

Os materiais à base de nanocelulose possuem excelentes propriedades mecânicas, térmicas, químicas e físicas (Reshmy et al., 2020). Dessa forma são

materiais apropriados para seu uso em uma ampla variedade de aplicações, incluindo para projetar os principais componentes para CC, nomeadamente a membrana de troca iônica e a camada catalisadora (ânodo e cátodo) (Langari; Nikzad; Labidi, 2023). As técnicas de modificação e funcionalização, tanto *in situ* quanto *ex situ*, abrem caminho para a introdução de novas propriedades na nanocelulose bacteriana (Assis et al., 2023).

2.4.2.1 Nanocelulose bacteriana

A nanocelulose bacteriana (NCB), uma forma muito característica de celulose, vem ganhando considerável destaque devido às suas propriedades únicas (Wang; Tavakoli; Tang, 2019).

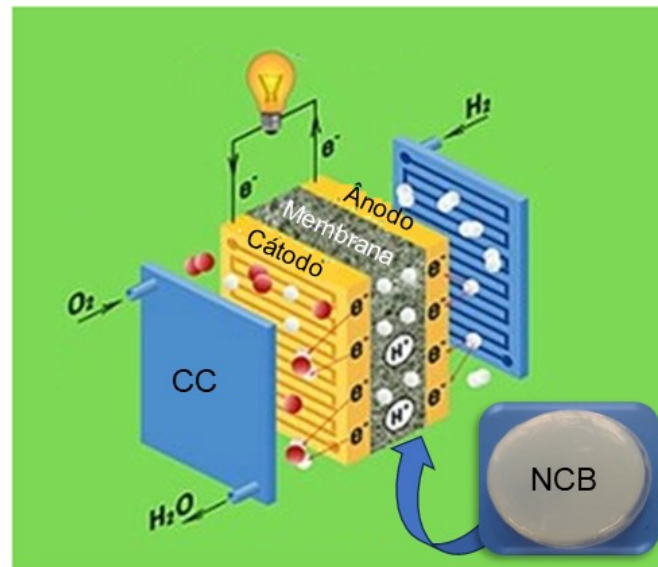
Apesar da maior parte da celulose disponível na Terra ser produzida por plantas, alguns microrganismos, como algas, fungos e bactérias, são capazes de produzir celulose de forma extracelular. Como por exemplo, certas bactérias pertencentes aos gêneros *Gluconacetobacter*, *Sarcina* e *Agrobacterium* têm a capacidade de produzir um tipo específico de celulose, denominado como NCB (Klemm et al., 2011). A celulose produzida por bactérias possui diferentes morfologias, estruturas, propriedades e aplicações em comparação com a celulose de plantas. A NCB apresenta propriedades únicas, como alta pureza, pois não está associada à hemicelulose e lignina, como ocorre nas plantas. Além disso, a NCB é biocompatível, possui alta capacidade de retenção de água, alto grau de cristalinidade (cerca de 70%), uma rede de nanofibras, e alta resistência à tração no estado úmido (Klemm et al., 2021; Sun et al., [s.d.]).

Fontes baratas de carbono e nutrientes podem ser utilizadas para a produção de NCB, como resíduos industriais do manejo de florestas, por exemplo. Subprodutos industriais também podem contribuir para a valorização desses materiais, gerando impacto positivo na economia e diminuição dos danos ambientais associados à disposição de resíduos (Carreira et al., 2011).

Devido às suas excelentes propriedades, a NCB pode ser aplicada como um polímero natural renovável em diversas áreas, como em embalagem de alimentos, filme transparente, cosméticos, biomateriais, vasos sanguíneos artificiais, *scaffolds* para engenharia de tecidos, indústrias farmacêuticas, adsorvente, tratamento de água, condutores elétricos, materiais magnéticos e em células a combustível (como

MTP) (Azeredo et al., 2019; Wang; Tavakoli; Tang, 2019). A Figura 7 ilustra a aplicação de membranas de NCB em CC (Samaniego; Espiritu, 2022).

Figura 7 - Representação da aplicação de NCB para MTP em CC.



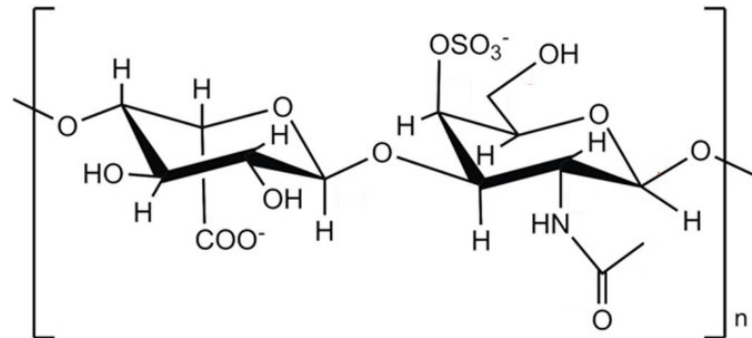
Fonte: Adaptado de (Samaniego; Espiritu, 2022).

2.5 SULFATO DE CONDROITINA

O sulfato de condroitina (SC) é sintetizado naturalmente por todas as células animais como proteoglicanos, onde as cadeias de SC são covalentemente ligadas a proteínas, sendo um dos principais componentes que constituem os proteoglicanos na cartilagem articular (Santos et al., 2020).

O SC é um polímero constituído de glicanos ácidos lineares contendo unidades repetidas de dissacarídeos alternadas de resíduos sulfatados d-glucurônico (GlcA) e N-acetilgalactosamina (GalNAc) ligados por alternância de resíduos β -(1 \rightarrow 3) e ligações β -(1 \rightarrow 4) (Santos et al., 2020; Schieber; Lopes-Lutz, 2011). A Figura 8 apresenta a representação da estrutura química da unidade dissacarídica do SC.

Figura 8 - Representação da estrutura química da unidade dissacarídica do SC.



Fonte: Santos, Filipe M. et al. (2020)

A presença de grupos sulfato torna a estrutura extremamente hidrofílica. Devido à sua hidrofobicidade e alta carga negativa, o SC pode reter grandes quantidades de água na matriz extracelular. A água é liberada parcialmente da matriz extracelular após compressão e reabsorvida após a remoção da carga (Abbadessa et al., 2016). Este mecanismo pode fornecer resistência mecânica e facilitar a troca de nutrientes e resíduos (Suhail et al., 2023).

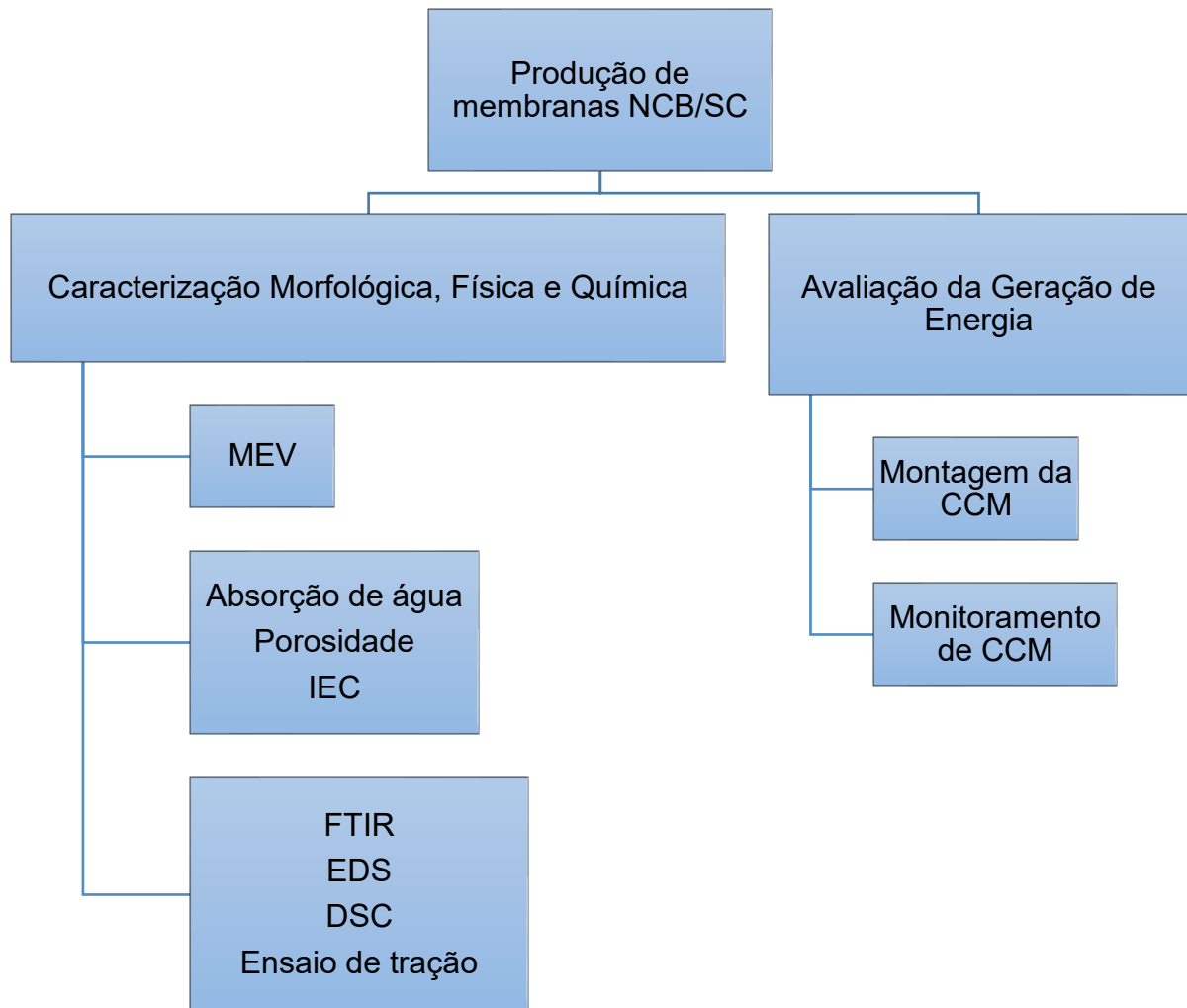
O sulfato de condroitina é um componente importante na estrutura de tecidos conjuntivos animais, principalmente em cartilagens (Bunhak et al., 2007). No tecido nativo, o SC como polímero natural está envolvido em diversos mecanismos biológicos para a manutenção fisiológica da cartilagem e seu papel é importante na resistência à carga compressiva (Abbadessa et al., 2016). As fontes predominantes de matérias-primas de sulfato de condroitina são a traqueia bovina, a pele e a cartilagem das costelas de suínos e a cartilagem de tubarão (Bunhak et al., 2007).

Membranas compostas de sulfato de condroitina e ácido cítrico foram preparadas para aplicação como eletrólitos condutores de prótons devido a presença dos grupos sulfônicos na sua estrutura química. Os resultados obtidos indicaram que essas membranas podem ser aplicadas para dispositivos eletroquímicos (Santos et al., 2020).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e as metodologias que foram empregadas nesta pesquisa estão descritos neste tópico e apresentados esquematicamente conforme a Figura 9.

Figura 9 - Esquema do processo de preparação e caracterização das de NCB/SC.



Fonte: elaborada pela autora.

3.1 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA NCB-SC

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

3.1.1 Preparação de membranas nanocelulose bacteriana/sulfato de condroitina (NCB/SC)

Para preparação das membranas de NCB funcionalizadas com SC *in situ* foi realizado o cultivo da *K. hansenii* em meio de cultura com a seguinte composição: glicerol (25,0 g L⁻¹), extrato de levedura (5,0 g L⁻¹) e bactopectona (3,0 g L⁻¹), adicionando SC nas concentrações de 0,5 e 1,0% (De Olyveira et al., 2017) para a introdução de grupos protogênicos que permitem o movimento de prótons, como grupos sulfonatos -SO₃⁻. Os compostos foram diluídos em água; o pH foi ajustado para 6,6 com o auxílio de soluções de HCl e NaOH e foram esterilizados em autoclave a 121°C por 20 minutos. Em frascos de Erlenmeyer de 125 mL, previamente esterilizados, foram distribuídos 20 mL de meio de cultura estéril e então adicionado 20% (v/v) de inóculo previamente preparado. O cultivo foi mantido sob condições estáticas a 30 °C. Após 20 dias de cultivo, a membrana hidrogel formada na superfície do meio de cultivo foi retirada e purificada.

A purificação das membranas hidrogel consistiu no tratamento em uma solução de NaOH a 0,1 M, a 90 °C, por 30 minutos, para remoção das impurezas bacterianas e os resíduos contaminantes. Após esse tratamento, as membranas hidrogel foram lavadas com água até atingir pH neutro; e finalmente foram lavadas com água destilada e armazenadas em solução de etanol 20%, a 10 °C, para uso futuro (Recouvreux et al., 2011).

3.2 CARACTERIZAÇÃO

Neste tópico são descritos os ensaios e análises que foram realizadas para caracterizar as membranas que foram produzidas. A determinação do processo de caracterização levou em consideração propriedades consideradas essenciais para o bom funcionamento de uma CCM e referências da literatura. A

Tabela 2 abaixo apresenta alguns autores que também optaram por realizar as análises que serão apresentadas no item 4 deste trabalho.

Tabela 2 - Análises realizadas e referências

Análise	Referência
Capacidade de absorção de água	(BARATI et al., 2021; GOLUBENKO et al., 2022; KOÓK et al., 2020; MADIH et al., 2022; MATOS et al., 2011)
Porosidade	(OBILEKE et al., 2021)
Avaliação da capacidade de troca iônica (IEC)	(GOLUBENKO et al., 2022; KOÓK et al., 2020; MADIH et al., 2022; SOUZA et al., 2023)
Morfologia e microestrutura das membranas (MEV)	(MADIH et al., 2022; SOUZA et al., 2023)
Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	(MADIH et al., 2022; SOUZA et al., 2023)
Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (TGA)	(MATOS et al., 2009)
Resistência à tração	(BARATI et al., 2021; LI et al., 2023; MADIH et al., 2022)

Fonte: elaborada pela autora.

3.2.1 Absorção de água

Para medir a capacidade de absorção de água, amostras com as dimensões de 2 cm × 4 cm × 0,0027 cm das membranas de NCB/SC e amostras com as dimensões de 2 cm × 4 cm × 0,0023 cm das membranas de NCB pura, foram imersas em 30 mL de água destilada a temperatura ambiente (~25 °C) por 1 h. 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 (Zhou; He; Xie, 2016). As medições foram realizadas em triplicata. Para calcular o percentual de água retida nas membranas foi utilizado a Equação 1:

$$Ca = \left(\frac{ms - mi}{mi} \right) \times 100 \quad (1)$$

em que Ca é a capacidade de absorção de água da membrana, ms a massa saturada da membrana e mi a massa inicial da membrana.

3.2.2 Ensaio de Porosidade

A porosidade das membranas foi medida pelo método de infiltração de água. Para isso, a massa de amostras com as dimensões de 2 cm × 4 cm × 0,0027 cm das membranas de NCB/SC e amostras com as dimensões de 2 cm × 4 cm × 0,0023 cm das membranas de NCB pura foi determinada e em seguida foram imersas em água destilada, sendo mantidas em temperatura ambiente (~25 °C). Após 1 h as amostras foram retiradas do frasco, secas suavemente com papel filtro para eliminar a água da superfície e a massa foi determinada imediatamente. O ensaio foi realizado em triplicata. A porosidade das membranas foi calculada seguindo a Equação 2 (Xu et al., 2012):

$$P = \left(\frac{mf - mi}{\rho V_{MTP}} \right) \times 100 \quad (2)$$

em que P representa o percentual de porosidade, mi a massa inicial da amostra, mf a massa da amostra após o processo de infiltração de água, ρ a densidade da água à temperatura ambiente (0,998 mg mL⁻¹) e V_{MTP} é o volume da amostra determinado pela sua geometria.

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, modelo JEOL JSM-6390 LV, acoplado em sua estrutura um dispositivo para a análise espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da marca Thermo Scientific, que permite determinar a composição química dos materiais. As amostras foram congeladas e secas sob liofilização à -55 °C (L1010, LioTop, Liobras). Para visualização a superfície das amostras foi recoberta com uma fina camada de ouro.

3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

A análise FTIR foi realizada com o objetivo de fornecer evidências dos principais grupos funcionais presentes nos materiais desenvolvidos, podendo identificar sua composição química. Os tipos de ligações químicas presentes através das bandas de transições podem ser interpretados através da transmissão ou absorção dos espectros (Gómez-Ordóñez; Rupérez, 2011). 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 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} .

3.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica essencial para caracterizar propriedades térmicas de polímeros, permitindo identificar temperaturas de transição como fusão (endotérmica), cristalização (exotérmica) e transição vítrea (mudança de linha de base). Além disso, a DSC fornece dados sobre calor específico, entalpia de fusão, cinética de reação e estabilidade térmica. O principal objetivo ao realizar um ensaio de DSC é compreender o comportamento térmico dos materiais, o que é crucial para otimizar processos de fabricação, garantir a qualidade dos produtos e desenvolver novos materiais com propriedades desejadas.

A análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada utilizando um equipamento Mettler Toledo, DSC 1 Star System, disponível na empresa TUPER S/A sob atmosfera de nitrogênio. 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 a mesma taxa utilizada para o aquecimento.

3.2.6 Ensaio mecânico de tração

As propriedades mecânicas das membranas desenvolvidas foram avaliadas através do ensaio mecânico de resistência à tração utilizando um conjunto de três

amostras de cada tipo de membrana com dimensões nominais de 50 mm × 22 mm × 0,03 mm em uma máquina universal de ensaios da fabricante Instron, modelo 23-100, disponível no Laboratório de Materiais da UFSC Campus Joinville, seguindo a norma ASTM D3039/D3039M-17 (2017) – “Tração de Materiais Compósitos com Matriz de Polímeros”. A velocidade do cabeçote foi ajustada a uma taxa constante de 1 mm·min⁻¹. Os dados foram coletados utilizando software Bluehill Universal, sendo determinados os valores de limite de resistência à tração, alongamento percentual máximo e módulo de elasticidade para todos os corpos de prova. A tensão (σ) foi calculada pela razão entre a força aplicada no ensaio e a área de seção transversal. A deformação (ε) foi calculada pela razão entre o deslocamento e o comprimento do corpo de prova. O módulo de elasticidade foi estimado a partir de uma regressão linear de um diagrama de tensão *versus* deformação em uma região com comportamento elástico-linear.

3.2.7 Avaliação da capacidade de troca iônica

A capacidade de troca de íons das membranas (IEC) (mmol g⁻¹) foi determinada pelo método de titulação ácido-base. Amostras das membranas foram colocados em 30 mL de uma solução de NaCl 1 M em temperatura ambiente por 24 h para substituir os prótons por íons de sódio. Os íons H⁺ liberados das membranas foram então titulados até o ponto de equivalência com uma solução de NaOH 0,005 M com fenolftaleína como indicador. O IEC (mmol g⁻¹) foi calculado como a razão de prótons trocáveis para massa da amostra seca conforme a Equação 3 (Gadim et al., 2017; Zhou; He; Xie, 2016):

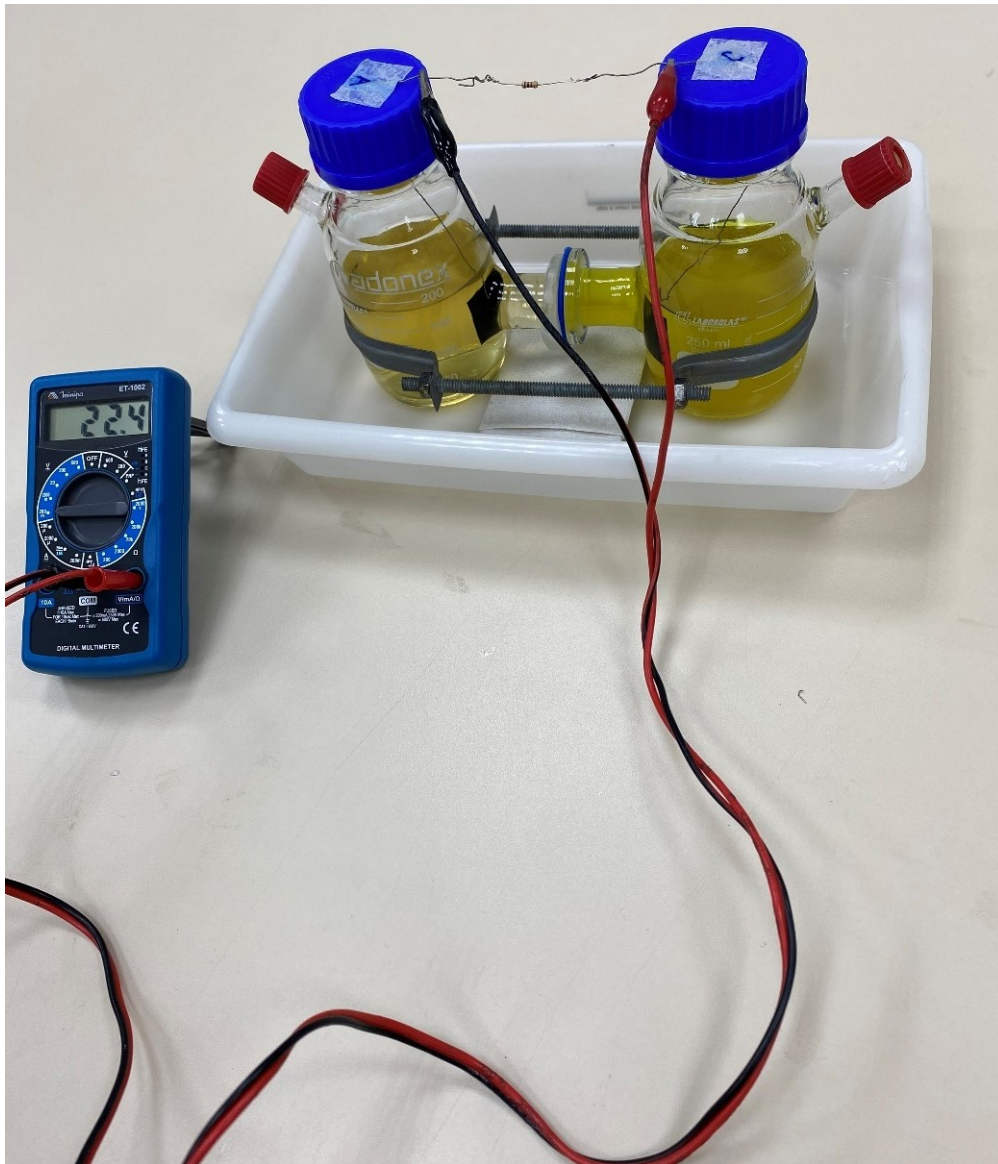
$$IEC = \frac{V_{NaOH} C_{NaOH}}{m_s} \quad (3)$$

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

3.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS MEMBRANAS COMO MTP

Para avaliar o potencial das membranas como uma membrana condutora de prótons foram utilizadas CCMs de duas câmaras no formato "H", constituída por dois frascos de vidro borossilicato de 100 mL, interligados por um canal onde foram posicionadas as membranas, na forma de hidrogel, como MTP. Como eletrodo anódico e catódico foram utilizados tecido carbono de dimensões 2,5 cm × 2,5 cm conectados por fios de titânio 0,5 mm interligando o ânodo ao cátodo com resistor de 1 k Ω . A Figura 10 mostra o modelo de CCM que foi utilizado.

Figura 10 - Modelo de CCM para a avaliação das membranas de NCB pura e NCB/SC como MTP.



Fonte: elaborado pela autora.

No compartimento anódico foi utilizado o meio de cultivo Luria Bertani (LB) constituído de triptona $10,0 \text{ g L}^{-1}$, extrato de levedura $5,0 \text{ g L}^{-1}$, NaCl $5,0 \text{ g L}^{-1}$ e glicose $10,0 \text{ g L}^{-1}$. O pH foi ajustado para 7. No compartimento catódico foi utilizada uma solução de hexacianoferrato de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) 50 mM em tampão fosfato. Ambos os compartimentos tiveram um volume efetivo de 80 mL. As soluções preparadas foram esterilizadas em autoclave por 20 minutos a $121 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 diferença de potencial gerada pela CCM foi monitorada diariamente em função do tempo utilizando um dispositivo sensor de tensão-corrente (National Instruments), sendo os valores registrados a cada minuto para as análises do desempenho e consolidados diariamente.

A partir dos valores das medições de diferença de potencial elétrico (E) em Volt (V) e utilizando uma resistência externa (R), foi possível determinar a corrente (I) em (mA), sendo calculada através da lei de Ohm, conforme Equação 4 (Logan et al., 2006).

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

em que E (V) é o potencial medido através dos dois eletrodos conectados com resistência externa R .

A densidade de corrente (DC) foi normalizada por área do eletrodo, conforme a Equação 5.

$$DC = \frac{E}{R A} \quad (5)$$

em que E (V) é a diferença de potencial, R (Ω) a resistência externa e A é a área (m^2) do eletrodo anódico (Logan et al., 2006).

A densidade de potência representa a potência em relação a área superficial do ânodo ($5,0 \text{ cm}^2$), calculada conforme a Equação 6 (Logan et al., 2006).

$$DP = \frac{E^2}{R A} \quad (6)$$

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 et al., 2006).

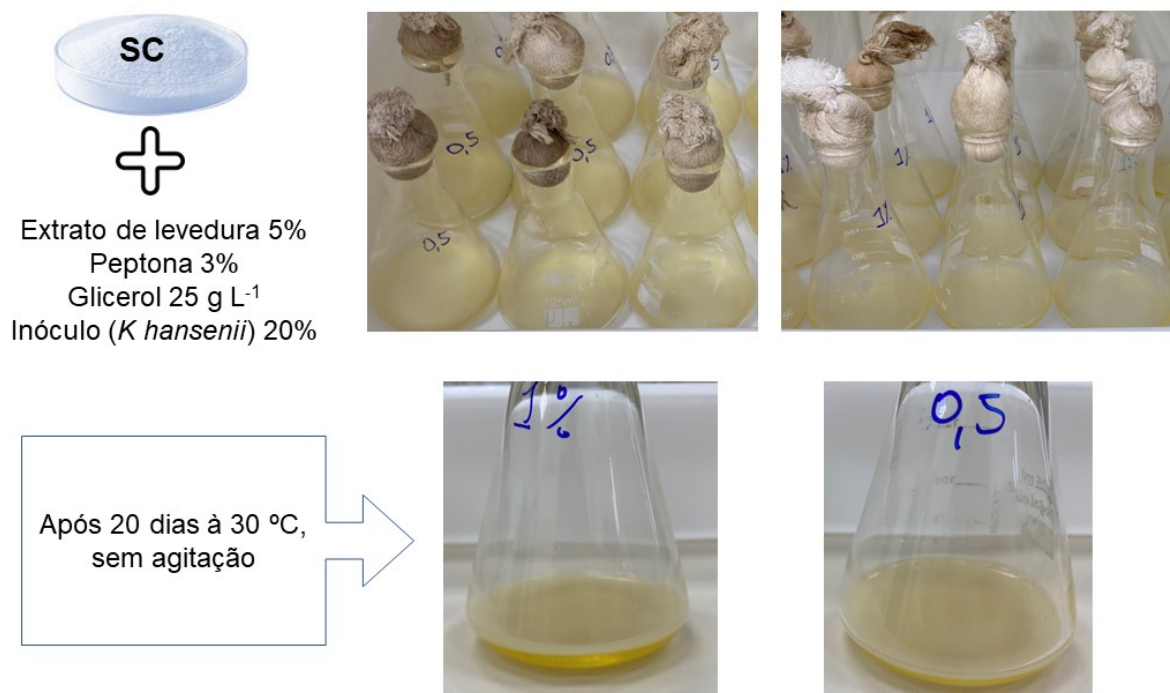
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS NCB/SC

O presente trabalho tem como objetivo estudar a aplicabilidade de membranas formadas por NCB e SC, denominadas de NCB/SC, como membranas de troca de prótons em CCMs de câmara dupla para produção de eletricidade.

A membrana NCB/SC foi preparada pelo método *in situ*, ou seja, o SC foi introduzido diretamente ao meio de cultivo bacteriano de modo que promova a interação do SC com as nanofibras de celulose à medida que são sintetizadas pelos microrganismos. As membranas de NCB/SC foram formadas pelo cultivo com a bactéria *K. hansenii* à temperatura de 30 °C em um período de 20 dias em uma solução de nutrientes contendo SC em concentrações de 0,5% e 1,0% (m/v). Essas membranas foram produzidas naturalmente pelas bactérias na forma de um hidrogel. A Figura 11 apresenta uma representação esquemática da preparação das membranas de NCB/SC. Após 20 dias de cultivo as membranas sintetizadas pelas bactérias foram purificadas e preparadas para as caracterizações.

Figura 11 - Representação esquemática da preparação das membranas de NCB/SC.



Fonte: elaborada pela autora.

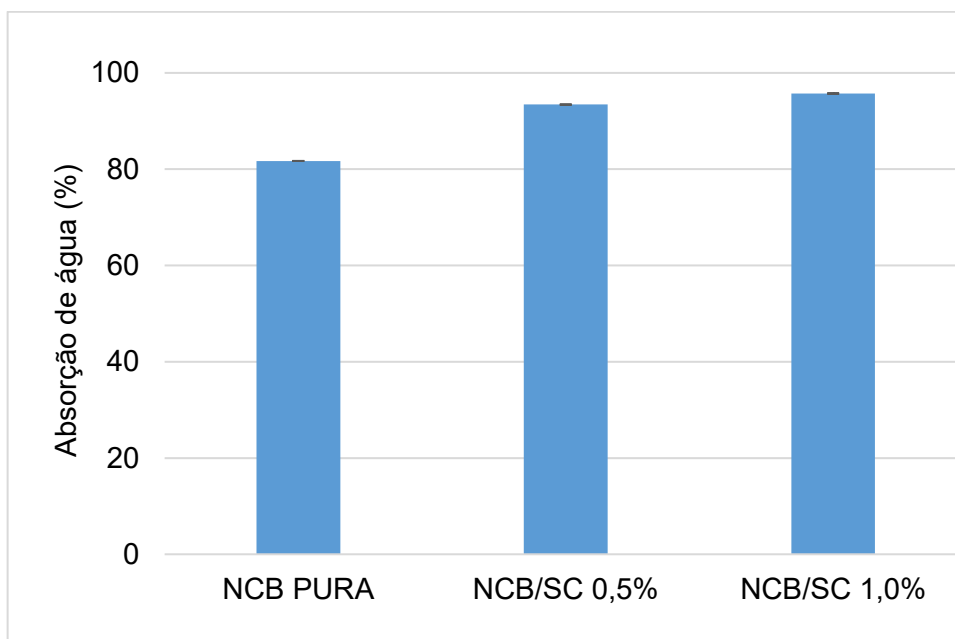
4.2 CARACTERIZAÇÕES

4.2.1 Capacidade de absorção de água

A absorção de água desempenha um papel crucial no desempenho das membranas de troca de prótons, pois tem um impacto direto na capacidade de troca iônica. A condutividade protônica é viabilizada pela presença da água na membrana, possibilitando a formação de sítios iônicos $\text{SO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$ e, por conseguinte, facilitando a transferência de íons H^+ da câmara anódica para a catódica (Deluca; Elabd, 2006).

Tanto a NCB quanto o SC são biopolímeros hidrofílicos que absorvem elevada quantidade de água. A capacidade de absorção de água das membranas de NCB pura, NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0% foi determinada, uma vez que esta propriedade afeta fortemente a condutividade protônica (Luthuli et al., 2019). Dessa forma, as membranas foram imersas em água à temperatura ambiente por 1 h, conforme método descrito por Xu et al. (2012). Pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 12 que as amostras contendo SC absorveram maior quantidade de água, exibindo valores mais elevados que as amostras de NCB pura. Os percentuais de absorção de água pelas amostras foram de 81,71%, 93,42% e 95,72% para NCB, NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0% respectivamente.

Figura 12 - Capacidade de absorção de água das membranas de NCB e NCB/SC.



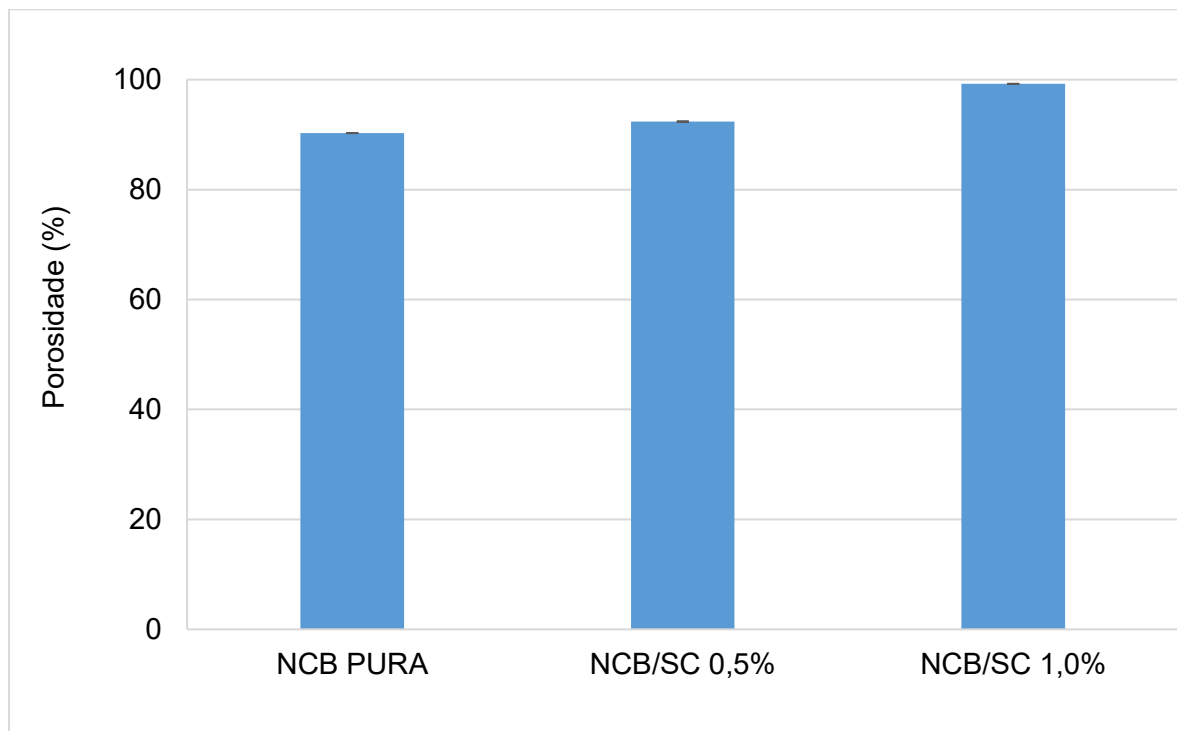
Fonte: elaborada pela autora.

4.2.2 Porosidade

A porosidade é uma propriedade importante para a MTP em CCs. Ela deve permitir a condução de prótons H^+ através da membrana do compartimento anódico para o compartimento catódico, mas não deve permitir a passagem de microrganismos entre esses compartimentos (Shabani et al., 2020).

A porosidade das membranas foi determinada pelo método de absorção de água e os valores estão apresentados na Figura 13. A membrana de NCB pura apresentou uma porosidade de 90,29%, a membrana de NCB/SC 0,5% uma porosidade de 92,37% e a membrana de NCB/SC 1,0% uma porosidade de 99,23%. Conforme pode se observar pelos resultados obtidos, a introdução de SC na membrana de NCB promoveu um aumento na porosidade. Foi observado que a membrana com a maior concentração de SC (1,0%) apresenta uma maior quantidade de poros, como também maior capacidade de absorção de água.

Figura 13 - Porosidade das membranas de NCB, NCB/SC.



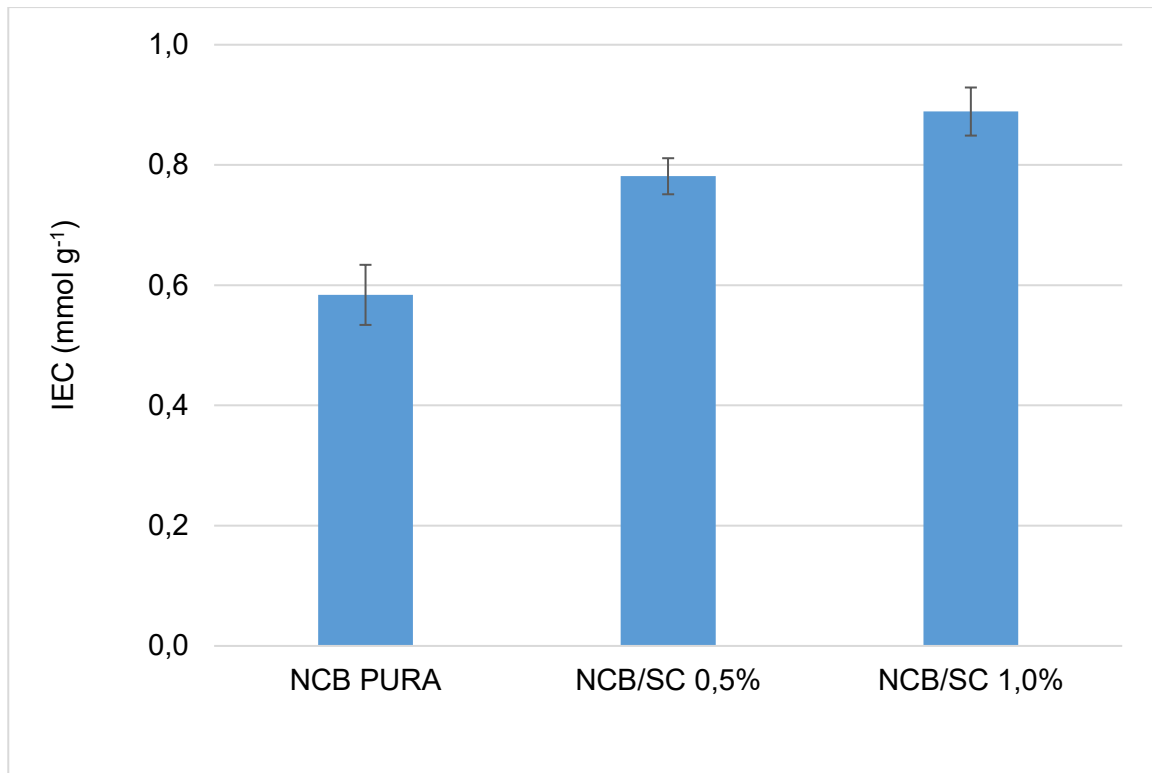
Fonte: elaborado pela autora.

4.2.3 Avaliação da capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica (IEC) demonstra os sítios ativos ou grupos funcionais disponíveis para realizar a troca de íons na membrana eletrolítica polimérica (Mahmoud et al., 2022).

Os resultados da IEC das membranas utilizadas neste estudo como MTP estão apresentados na Figura 14. As membranas contendo sulfato de condroitina (SC) apresentaram IECs melhores que o da membrana NCB pura. É citado na literatura que a introdução de grupos SO_3^- na estrutura química das membranas melhora a condutividade iônica como MTP (Walkowiak-Kulikowska; Wolska; Koroniak, 2017).

Figura 14 - IEC das membranas de NCB, NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0%.



Fonte: elaborado pela autora.

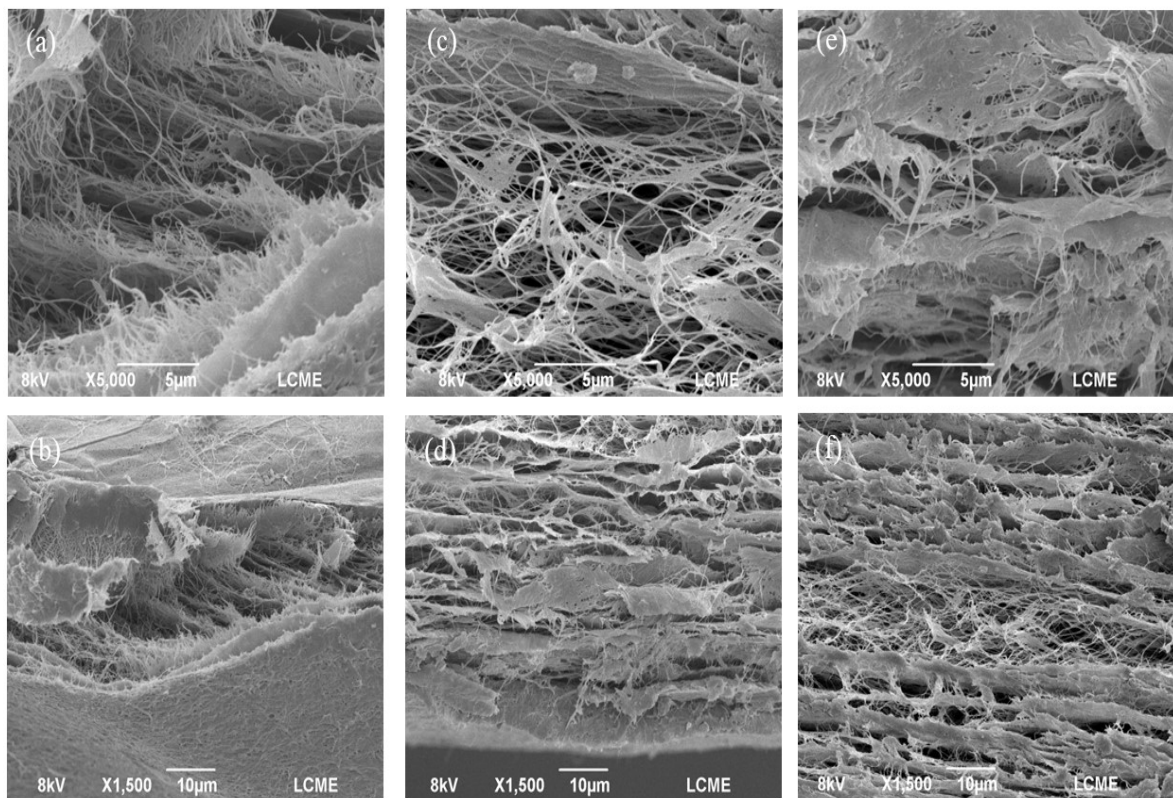
O valor IEC da membrana NCB/SC 0,5% (sintetizada na presença de 0,5% de SC) foi de 0,78 mmol g⁻¹ e da membrana NCB/SC 1,0% (sintetizada na presença de 1,0% de SC) foi de 0,89 mmol g⁻¹. Já o valor IEC para a membrana de NCB pura foi de 0,58 mmol g⁻¹. Como pode ser observado, os grupos SO_4^{3-} incorporados na membrana de NCB melhoraram a condução de prótons quando comparada com a

membrana de NCB pura, apresentando um valor de IEC similar ao da membrana Nafion® 117 que, conforme citado na literatura, está entre 0,8 e 1,0 mmol g⁻¹ (Gadim et al., 2017; Wang; Tavakoli; Tang, 2019).

4.2.4 Morfologia e microestrutura das membranas

A análise realizada por MEV mostra a morfologia e microestrutura interna das membranas. As imagens obtidas por MEV da seção transversal das membranas estão apresentadas na Figura 15.

Figura 15 - Morfologia e microestrutura das membranas de NCB (a) e (b), NCB-SC 0,5 (c) e (d) e NCB-SC 1,0 (e) e (f) observadas por MEV com ampliações de 1500× e 5000×.



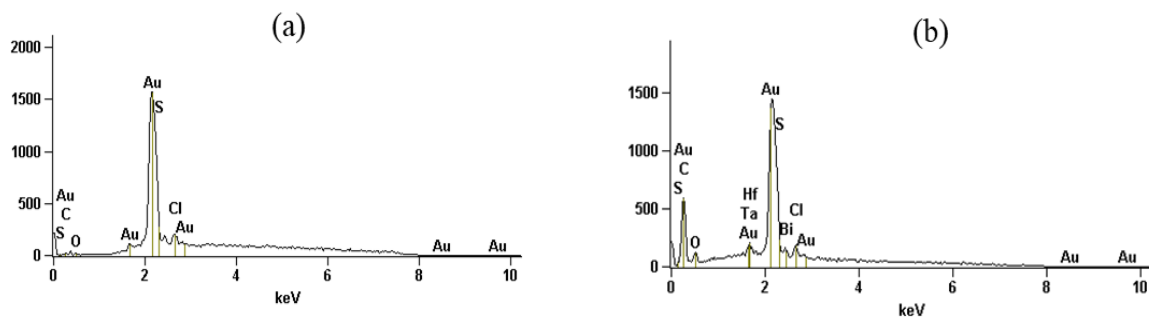
Fonte: elaborada pela autora.

É possível observar que uma rede de nanofibras entrelaçadas é formada por todas as membranas conferindo elevada porosidade, corroborando com a literatura. Contudo, observa-se nas Figura 15 (b) e (c) um espessamento nas nanofibras de NCB, mais acentuado na membrana formada com maior concentração de SC (1,0%)

que pode estar relacionado com a deposição de SC na sua estrutura. porosidade é uma característica que contribui com a migração dos prótons entre as faces da membrana (Wan; Jiao; LI, 2017).

As imagens de EDS correspondentes as membranas produzidas são mostradas na Figura 16. Os perfis obtidos apresentam um percentual de átomos de enxofre (S) (presentes apenas nas membranas NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0%), demonstrando que o biopolímero SC está distribuído homogeneamente na área analisada. A composição elementar da amostra da membrana NCB-SC 0,5% (Figura 16 (a)), de acordo com a análise de EDS, contém 0,94% S e na amostra da membrana de NCB-SC 1,0% (Figura 16 (b)) contém 1,46% de S.

Figura 16 - Composição química das membranas de NCB-SC 0,5% (a) e NCB-SC 1,0% (b) observadas por EDS.



Fonte: elaborada pela autora.

4.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

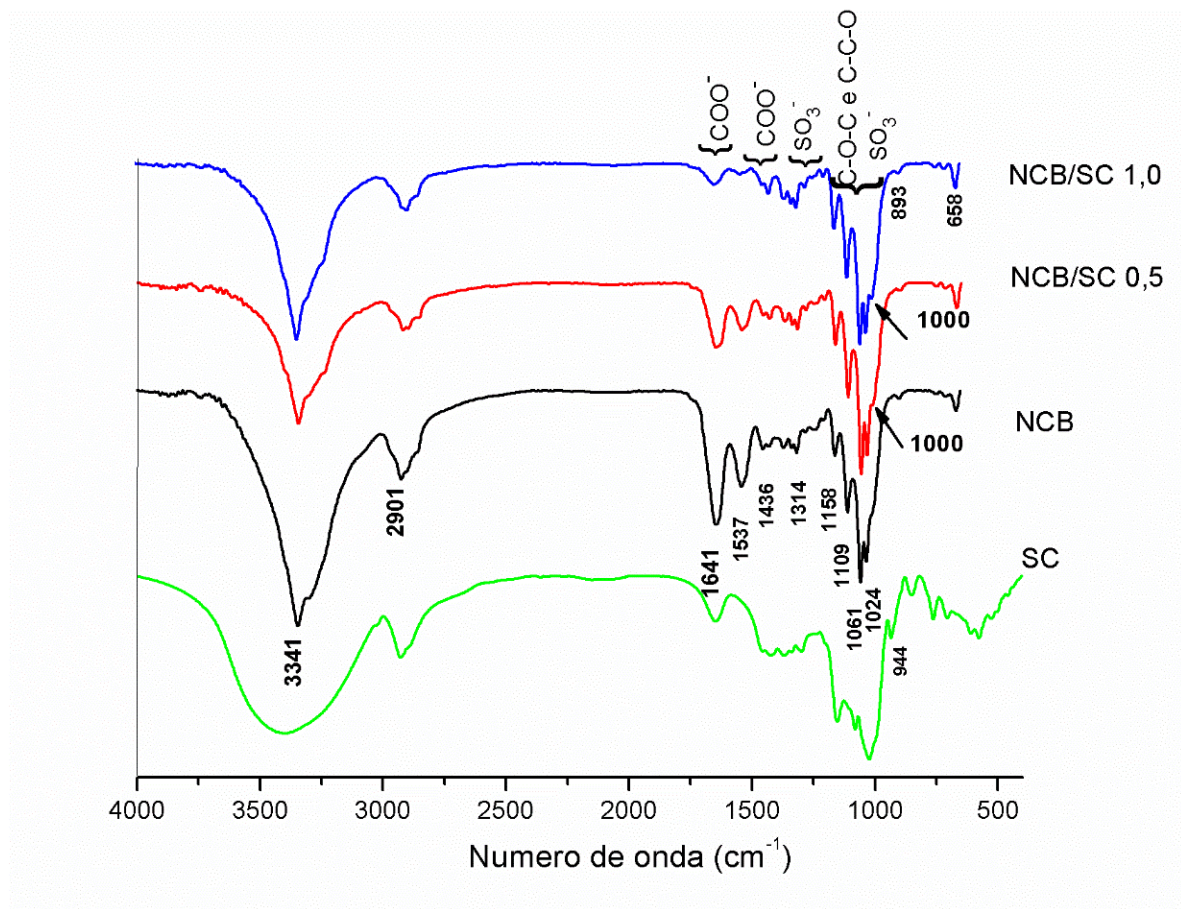
O ensaio de FTIR foi realizado com o objetivo de fornecer evidências dos principais grupos funcionais presentes nas membranas de NCB, nas membranas de NCB/SC, e no pó de SC. A Figura 17 apresenta os principais grupos funcionais encontrados nos espectros das membranas NCB e NCB-SC e na SC, sendo que a Tabela 3 relaciona os grupos funcionais às atribuições.

As características das diferentes bandas de infravermelho nos espectros de FTIR entre 3700 e 3000 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento OH^- e na região de 2900 cm^{-1} ao estiramento CH^- e estiramento assimétrico CH_2 (Santos et al., 2020; Wang et al., 2017). Pode ser observado na Figura 17 que a intensidade de transmitância da NCB funcionalizada é diferente da intensidade da NCB pura, principalmente na região

de 3340 cm^{-1} , o que significa que grupos expostos da NCB estão interagindo com os componentes de SC.

As moléculas de SC foram consideradas mais específicas na janela espectral entre 1800 e 900 cm^{-1} (Brézillon et al., 2014). As bandas próximas a 1641 e 1436 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, à presença das vibrações antissimétricas e simétricas do grupo planar -COO^- (Brézillon et al., 2014). A banda 1537 atribuída a deformação do NH_2 em amidas primárias (amida II-alongamento C–N, flexão N–H) (Rashidi et al. 2022; Parker 1971). A banda em torno de 1250 cm^{-1} corresponde à vibração antissimétrica do grupo sulfônico (SO_3^-) (Brézillon et al., 2014; DE Olyveira et al., 2017). A região que cobre o intervalo de $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ foi associada às vibrações de ligações moleculares de sacarídeos correspondentes a C–O–C e C–C–O das estruturas de anel de piranose das moléculas (Brézillon et al., 2014; Gadim et al., 2017). A banda de absorção em 1000 cm^{-1} localizada nos espectros de NCB-SC pode estar relacionada à formação de sais de ácido sulfônico (Boonchai et al., 2022). As membranas de NCB-SC apresentaram a redução do estiramento -OH devido a ligação de grupo ácido sulfônico. No entanto, essas bandas também se sobrepõem à banda existente na NCB pura, como a vibração C-O em 1062 cm^{-1} (Bayer et al., 2021).

Figura 17 - Grupos funcionais de NCB, NCB-SC e SC observados nos espectros de FTIR.



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 3 - Principais grupos funcionais em NCB e NCB-SC.

Número de onda	Atribuição	Referência
3341	Vibração de alongamento O-H	(DE OLYVEIRA et al., 2017)
2901	Alongamento C-H dos grupos CH ₂ e CH ₃	(GADIM et al., 2017)
1641	Flexão H-O-H da água absorvida	(BRÉZILLON et al., 2014; SANTOS et al., 2020)
1537	Deformação do NH ₂ em amidas primárias (amida II -alongamento C-N, flexão N-H)	(PARKER, 1971; RASHIDI et al., 2022)
1436	Flexão simétrica CH ₂ ou O-H no plano de flexão	(WANG et al., 2017)
1314	Vibração fora do plano do grupo CH ₂	(WANG et al., 2017)
1158	Alongamento da ligação assimétrica C-O-C de 1,4-β-D-glicosídica	(BRÉZILLON et al., 2014; GADIM et al., 2017)

1109	Ligações C–C das unidades monoméricas de polissacarídeos ou vibração de flexão C–O	(WANG et al., 2017)
1055	A curvatura da ligação C-O-H de carboidratos ou vibração esquelética do anel de piranose C-O-C (ligação β-glicosídica)	(GADIM et al., 2017)
1024	Alongamento C-O do C-OH dos carboidratos	(MOVASAGHI; REHMAN; REHMAN, 2008)
1000	Estiramento simétrico da banda S=O do ácido sulfônico	(BAYER et al., 2021; BOONCHAI et al., 2022; BRÉZILLON et al., 2014; YAMADA; KAWAMURA, 2018)
896	Alongamento de anel fora de fase assimétrico de ligações β-glicosídicas entre as unidades de glicose	(WANG et al., 2017)

Fonte: elaborado pela autora.

4.2.6 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

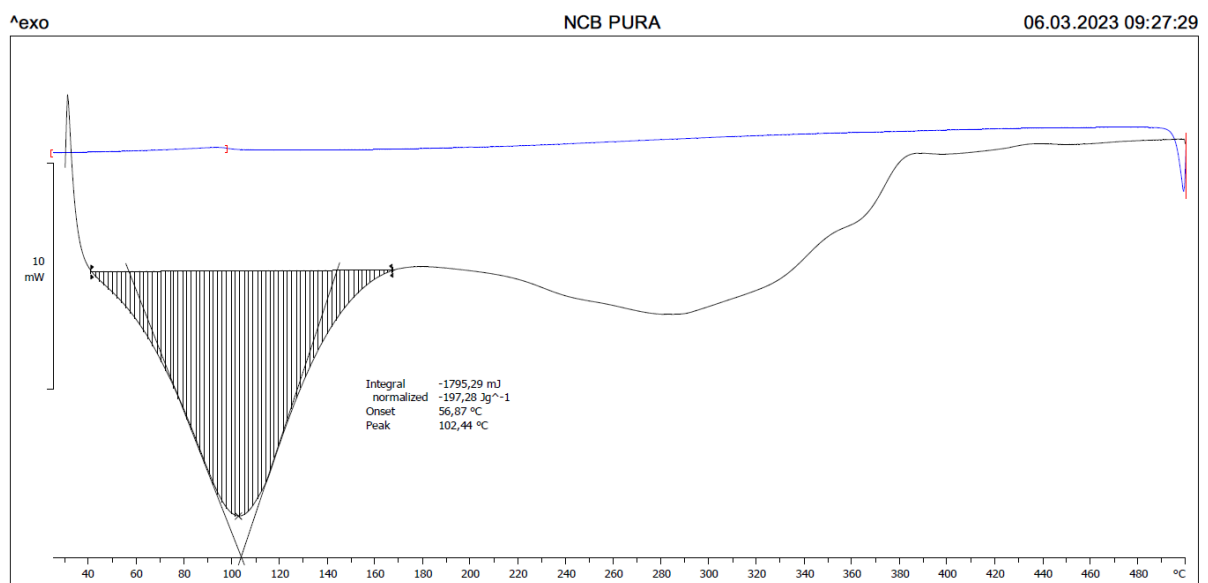
A análise DSC foi utilizada para investigar o comportamento térmico das membranas de NCB pura, NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0%. A

Figura 18, a Figura 19 e a

Figura 20 apresentam as curvas de DSC para essas membranas, onde mostra uma mudança da linha de base em torno de 55 °C, indicando uma transição vítrea (T_g). Um pico endotérmico é observado em torno de 100 °C relacionado a perda de água retida na amostra, e outro pico endotérmico fraco e largo em torno de 280 °C, que pode ser atribuído à fusão das regiões cristalinas (Surma-Ślusarska; Presler; Danielewicz, 2008). Os eventos térmicos acima de 300 °C podem estar associados à

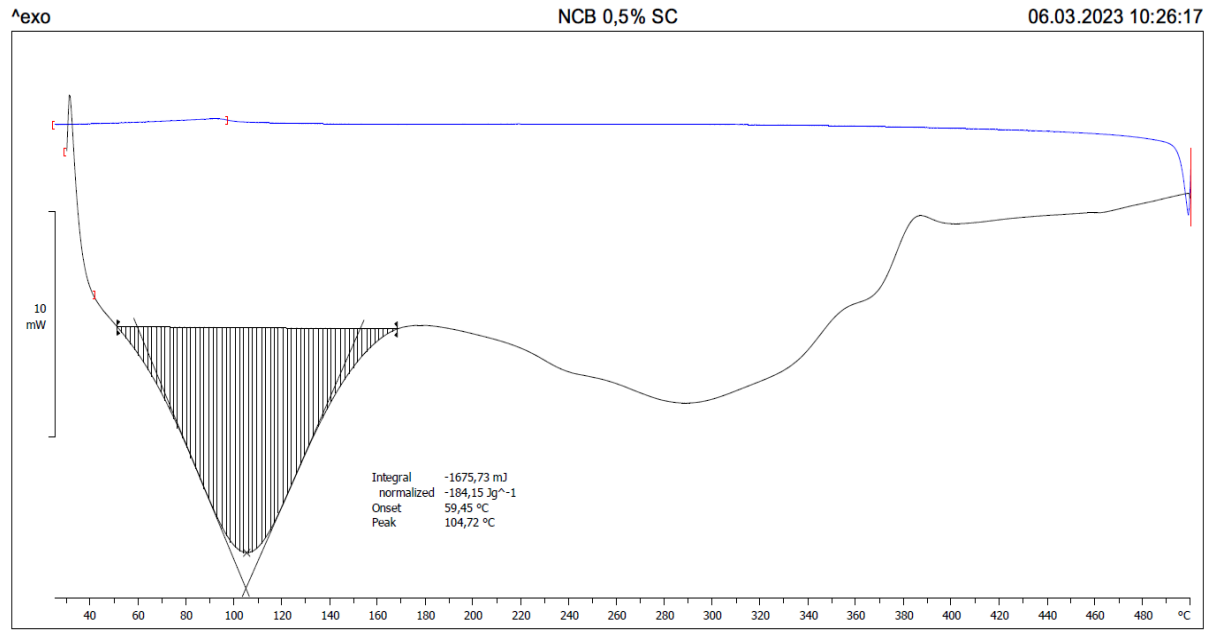
degradação térmica da membrana. Um pico mais acentuado em torno de 380 °C é atribuído a um fenômeno exotérmico do estágio inicial de degradação da celulose (Azubuiké; Odulaja; Okhamafe, 2012; Veeramachineni et al., 2016).

Figura 18 - Curva de DSC para a membrana de NCB pura.



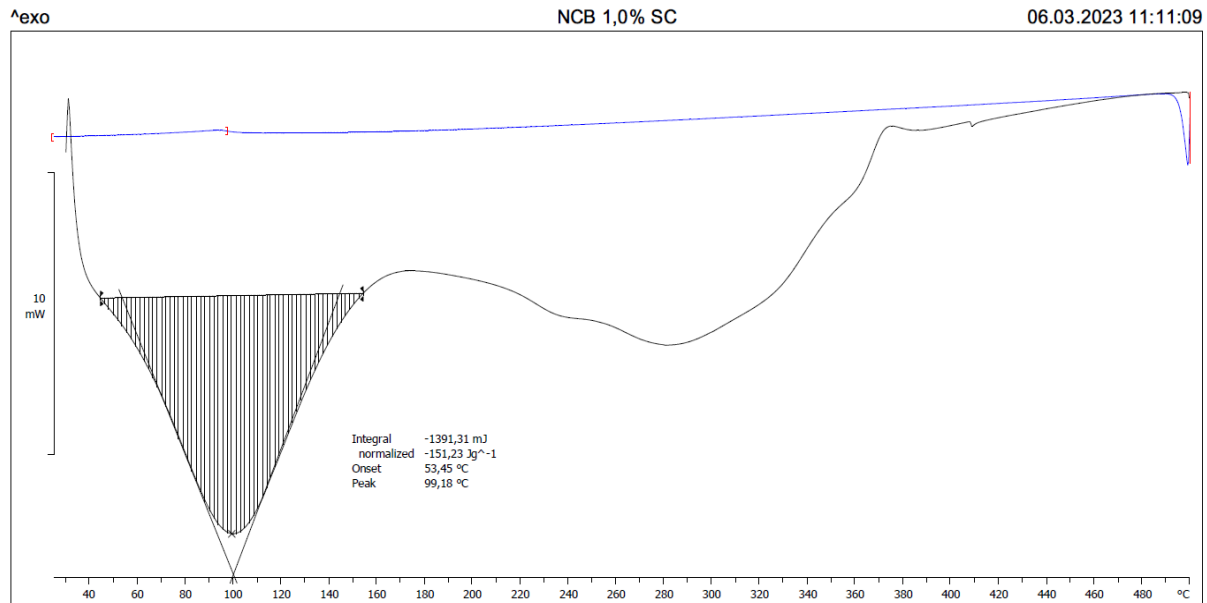
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 19 - Curva de DSC para a membrana de NCB/SC 0,5%



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 20 - Curva de DSC para a membrana de NCB/SC 1,0%.



Fonte: elaborado pela autora.

Dias et al. (2017) conduziram um estudo com membrana de Nafion[®] *in natura* e a análise demonstrou uma decomposição térmica destacada em quatro estágios, sendo eles marcados pelas temperaturas 146, 280, 400 e 450 °C. Neste trabalho, foi observado que a perda de massa em 4% ocorreu até a temperatura de 146 °C e em 10,3% entre 324 e 422 °C, sendo que a degradação ocorre acima de 450 °C. Para amostras hidratadas de Nafion[®], no mesmo estudo os autores obtiveram uma proporção de 1,5% menor de resíduos, porém, na faixa de temperatura até 146 °C, como era esperado, a desidratação foi maior do que nas amostras *in natura*.

Na pesquisa de Pajuste et al. (2022), membranas de Nafion[®] 117 passaram por três transições térmicas principais. A etapa inicial em temperaturas acima de 100 °C apresentou a perda média de massa atingindo 4%. A perda de massa calculada foi de 7% devido à oxidação induzida pela radiação e à formação de produtos de hidrólise adsorvidos. A segunda perda de massa ocorreu em temperaturas entre 280 e 380 °C e foi associada à degradação de grupos sulfônicos. O terceiro estágio de múltiplas etapas com vários picos variou entre 380 e 550 °C atribuído a reações radicais de múltiplas etapas durante a degradação das cadeias estruturais de polímeros.

As MTPs normalmente operam em temperaturas em torno de 80 °C (PAJUSTE et al., 2022). Pesquisas têm sido conduzidas visando desenvolver CCs que operem a temperaturas superiores a 100 °C, aprimorando a cinética eletroquímica, simplificando os sistemas de refrigeração, aprimorando o manejo de água e aumentando a resistência do sistema ao monóxido de carbono (Devanathan,

2008; Feng et al., 2015; Matos et al., 2011; Rodgers et al., 2012). É de grande importância também compreender a termoanálise da MTP para avaliar os efeitos de sua queima em alta temperatura (Feng et al., 2015), uma vez que isso pode levar a liberação de compostos perfluorados, que têm potencial para contribuir com a poluição ambiental. Ao operar em condições adversas, em temperaturas acima de 100 °C, há possibilidade de uma oxidação térmica combinada com efeitos de radiação ionizante, resultando na redução do desempenho do material na condutividade de prótons e na diminuição da vida útil da operação (Pajuste et al., 2022).

4.2.7 Determinação das propriedades mecânicas

A Tabela 4 mostra as propriedades mecânicas das membranas de NCB, NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0% determinadas através do ensaio de resistência à tração. Todas as membranas apresentaram valores das propriedades mecânicas determinadas relativamente baixas. A resistência à tração da membrana NCB/SC 1,0% (sintetizada na presença de 1,0% de SC dissolvido na solução de cultivo) foi ainda muito menor que as demais, onde a ruptura ocorreu sob uma tensão em torno de 5,60 MPa. Já na membrana de NCB pura e na membrana de NCB/SC 0,5% a ruptura ocorreu sob uma tensão em torno de 19,63 MPa e 17,22 MPa, respectivamente. O módulo de elasticidade apresentou valores semelhantes entre todas as amostras, sendo 1,53 GPa para NCB, 2,21 GPa para NCB/SC 0,5% e 1,24 GPa para NCB/SC 1,0%. A membrana NCB/SC 1,0% apresentou um resultado maior de porosidade, isso pode ter impactado no resultado do ensaio de resistência à tração.

A membrana DuPont™ Nafion® XL-100 é uma membrana reforçada de vida útil prolongada baseada em copolímero de ácido perfluorossulfônico. Na sua ficha técnica, a DuPont™ apresenta resultados de resistência à tração entre 40 e 45 MPa. Já para o percentual de deformação são informados valores entre 185 e 200%, e para o módulo de elasticidade a ficha técnica traz valores entre 400 e 613 MPa. O reforço melhora o manuseio e as propriedades físicas da membrana (“DuPont™ Nafion® Membranes for Fuel Cells XL-100 Membrane”)

No estudo de Li et al. (2023) em relação a resistência à ruptura, membranas compostas Nafion®, plastificantes de policarboxilato e cromo apresentaram valores entre 15,5 e 20,1 MPa, e seu alongamento na ruptura são valores entre 182,8 e 502,4%. As nanopartículas de cromo atuam como reticulantes físicos na matriz

Nafion[®], reforçando a resistência à ruptura da membrana composta. A estabilidade mecânica é uma das propriedades mais vitais para as MTPs (Madih et al., 2022).

Parnian, Rowshanzamir e Alipour Moghaddam (2018) apresentam dados sobre a membrana Nafion[®] 117 evidenciando que a tensão máxima de ruptura é aproximadamente 25 MPa, indicando que a membrana NCB obteve um resultado mais próximo ao Nafion[®]. Torres Duarte, Domínguez Almaraz e Torres Pacheco (2019) realizaram ensaios de tração em uma membrana de Nafion[®] 115, e apresentaram uma tensão máxima de tração de aproximadamente 12,24 MPa. Já a membrana NCB/SC 1,0% com 5,60 MPa se mostrou menos resistente. É possível que o SC em maior concentração tenha deixado a membrana mais frágil, conforme apresentado no item 4.2.2, esta membrana apresentou um resultado de porosidade maior do que as membranas NCB pura e NCB/SC 0,5%.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas de NCB, NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0%.

Membrana	Deformação (%)	Tensão máxima de ruptura (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
NCB	1,71 ± 0,16	19,63 ± 7,80	1,53 ± 0,75
NCB/SC 0,5	1,74 ± 0,23	17,22 ± 4,07	2,21 ± 0,33
NCB/SC 1,0	0,46 ± 0,19	5,60 ± 3,37	1,24 ± 0,34

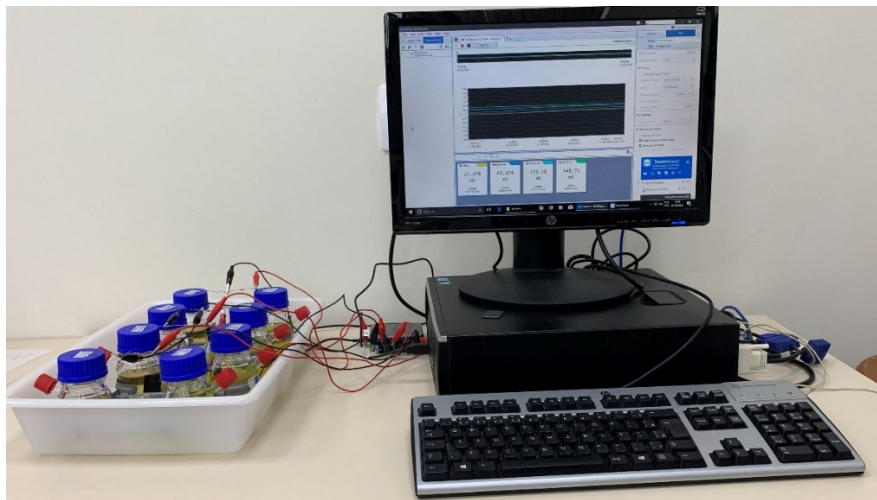
Fonte: elaborado pela autora.

4.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA MEMBRANA NCB/SC COMO MTP EM CCM

O desempenho das membranas desenvolvidas foi avaliado como MTP em CCMs, através do monitoramento da densidade de potência gerada, comparando com a membrana de NCB não funcionalizada. A CCM confeccionada para este estudo continha duas câmaras, e os eletrodos (ânodo e cátodo) eram constituídos de tecido de carbono. As medições da diferença de potencial foram realizadas utilizando o dispositivo National Instrument NI6001 como sensor de tensão-corrente. Esse dispositivo foi conectando a cada um dos eletrodos anódicos e catódicos de cada CCM, sendo as medições registradas em um computador durante 26 dias, com circuito

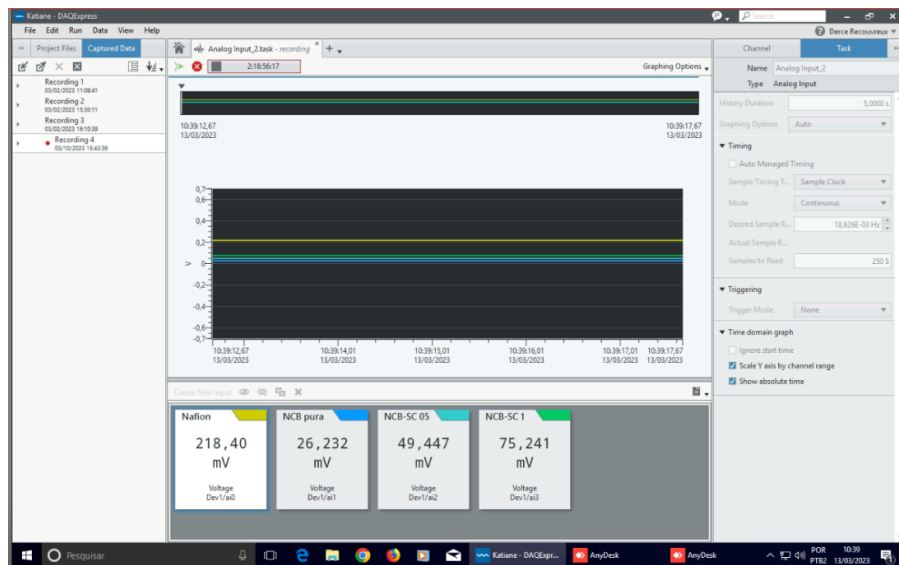
fechado com os compartimentos anódico e catódico conectados a um resistor de 1 k Ω . A Figura 21 ilustra as CCMs e o os instrumentos utilizados para monitoramento da geração de energia e a Figura 22 mostra o software DAQExpress utilizado para aquisição, análise e apresentação de dados fornecidos pelo dispositivo de aquisição de dados NI-DAQmx.

Figura 21 - Monitoramento das CCMs utilizando dispositivo de aquisição de dados NI-DAQmx da National Instruments.



Fonte: elaborado pela autora.

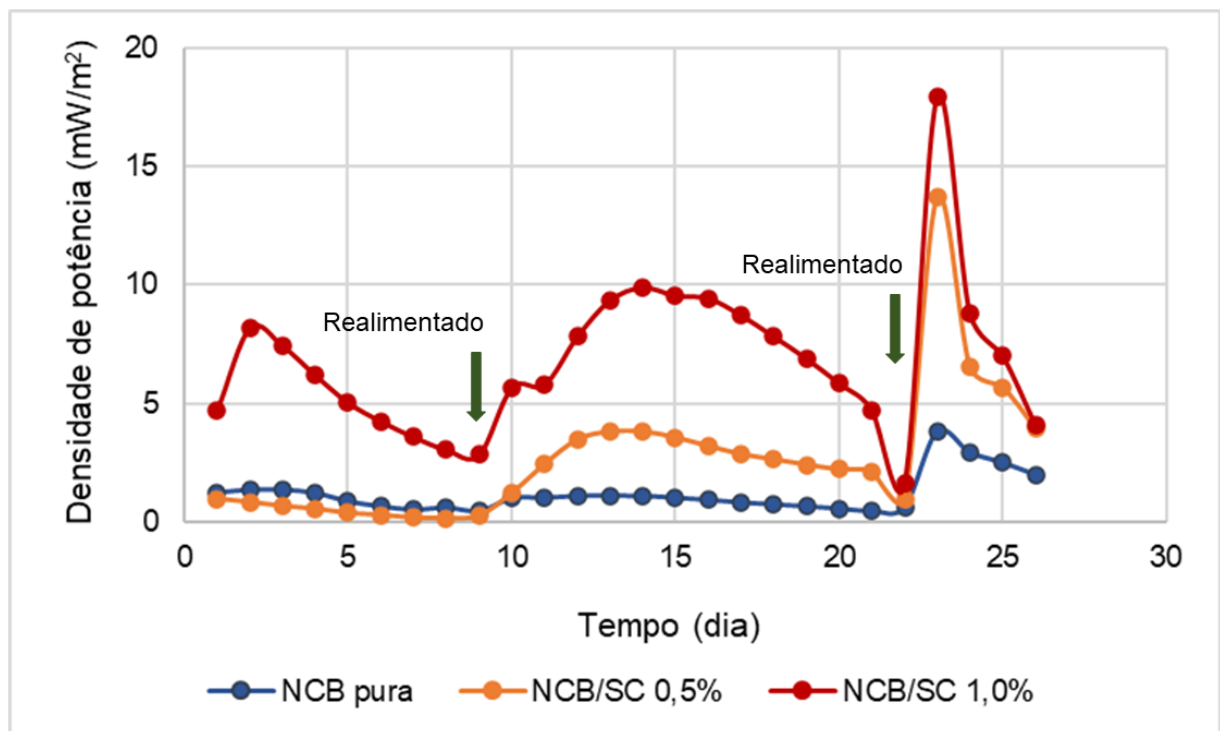
Figura 22 - Software DAQExpress para aquisição, análise e apresentação de dados fornecidos pelo dispositivo de aquisição de dados NI-DAQmx.



Fonte: elaborado pela autora.

A Figura 23 mostra a densidade de potência (mW m^{-2}) desenvolvida pelas CCMs em função do tempo durante 26 dias de monitoramento. Ao nono e ao vigésimo segundo dia do monitoramento as CCMs foram realimentadas com o meio de cultivo na câmara anódica em 50% do seu volume. É possível observar que após 23 dias de operação e um dia após a segunda realimentação, a CCM alcançou valores máximos de desempenho: $17,93 \text{ mW m}^{-2}$ com a membrana NCB/SC 1,0%, $13,71 \text{ mW m}^{-2}$ com a membrana NCB/SC 0,5%, e $3,79 \text{ mW m}^{-2}$ com a membrana NCB pura como MTP. O melhor desempenho entre as CCMs foi registrado tendo a membrana NCB/SC 1,0% como MTP. Como pode ser observando na Figura 23, a membrana de NCB/SC 1,0% desempenhou durante todo o período monitorado de forma superior às membranas de NCB/SC 0,5% e NCB pura.

Figura 23 - Desempenho das membranas NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0%, comparando com a membrana de NCB pura, avaliando a densidade de potência em função do tempo.



Fonte: elaborada pela autora.

É possível observar ainda na Figura 23 que nos primeiros dias de operação das CCMs não houve grande variação de densidade de potência entre a membrana de NCB/SC 0,5% e a de NCB pura, sendo que a de NCB/SC 0,5% teve um

desempenho menor que a membrana de NCB pura. A partir do nono dia houve um aumento na geração de energia, atingindo um pico no décimo quinto dia de operação. No vigésimo terceiro dia as membranas atingiram sua máxima potência de geração de energia, caindo drasticamente no dia seguinte e voltando ao patamar de geração de energia apresentado no décimo quinto dia e operação.

Nos primeiros dias de operação, os microrganismos presentes na câmara anódica iniciam a produção do biofilme que envolve o eletrodo. No ânodo, ocorre a associação dos microrganismos, formando uma colônia de bactérias aderidas entre si por meio de seus produtos extracelulares. Com o crescimento do biofilme, espera-se que o desempenho de potência na geração de energia aumente até atingir um limite, relacionado à escassez de nutrientes, matéria orgânica ou alterações nos parâmetros do processo da CCM (Slate et al., 2019).

É importante ressaltar que o estudo realizado com as membranas produzidas nesta pesquisa realizou um acompanhamento de operação em CCM por 26 dias.

Na

Tabela 5, apresentam-se diversos valores de densidade de potência média para diferentes tipos de MTPs desenvolvidas com materiais variados, além do Nafion® 117. Nesses trabalhos, o tempo de operação das CCMs não foi mencionado. Portanto, presume-se que os valores foram obtidos durante a caracterização, não durante a operação do dispositivo. Dessa forma, é correto afirmar que esses valores representam 1 dia de operação. Ghasemi et al. (2012), em estudo com uma CCM de duas câmaras com membranas de Nafion® 117 e Nafion® 112 obtiveram densidade de potência máxima de 38,9 e 13,9 mW m⁻², respectivamente.

Tabela 5 - Diferentes tipos de MTP e suas densidades de potência média.

Membrada de Troca de Prótons	Densidade de potência média (mW m⁻²)	Referência
Membrana Sal-ágar	2,2	(MIN; CHENG; LOGAN, 2005)
Nafion® 117	4071	(MIN; CHENG; LOGAN, 2005)
Membrana Sal-ágar	145	(PATIL et al., 2009)
Nafion® 117	230	(PATIL et al., 2009)
Nafion® 117	245	(PATIL et al., 2009)
Membrana Sal-ágar	2,9	(KARGI; EKER, 2007)
Membrana de microfiltração de acetato de celulose	831	(TANG et al., 2010)
Nafion® 117	872	(TANG et al., 2010)
Membrana de microfiltração de acetato de celulose	746	(TANG et al., 2010)
Membrana de poliéter éter cetona sulfonada (SPEEK)	77,3	(SHAHGALDI et al., 2014)
Nafion® 117	106,7	(SHAHGALDI et al., 2014)
Membrana NCB pura	3,79	Resultado obtido nesta pesquisa
Membrana NCB/SC 0,5%	13,71	Resultado obtido nesta pesquisa
Membrana NCB/SC 1,0%	17,93	Resultado obtido nesta pesquisa

Fonte: Adaptado de Hernández-Flores, Poggi-Varaldo e Solorza-Feria (2016).

Os resultados obtidos neste trabalho e as referências citadas acima, confirmam que as MTPs de NCB e NCB/SC demonstram desempenho satisfatório na produção de bioeletricidade em CCMs.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e das análises realizadas verificou-se ser possível sintetizar membranas nanocompósitas constituídas de nanocelulose bacteriana (NCB) e sulfato de condroitina (SC) pelo método *in situ*, sendo denominadas de NCB/SC. As membranas foram produzidas por meio do cultivo da bactéria *K. hansenii* em condições estáticas, em três configurações diferentes, sendo elas: NCB pura, NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0%.

A observação realizada por MEV permitiu observar que uma rede de nanofibras entrelaçadas é formada por todas as membranas, conferindo elevada porosidade. As membranas formadas na presença de SC no meio de cultivo apresentam um espessamento mais acentuado nas nanofibras de NCB, que pode estar relacionado com a deposição de SC na sua estrutura. A análise realizada por EDS mostrou que apenas nas membranas NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0% os átomos de enxofre (S) estão presentes. Isso demonstra que o biopolímero SC está distribuído homogeneamente na área da amostra analisada. A composição elementar da membrana NCB-SC 0,5%, de acordo com EDS, contém 0,94% S e em NCB-SC 1,0% contém 1,46% de S.

As propriedades físicas das membranas foram analisadas quanto a absorção de água e porosidade. A partir dos resultados do ensaio de absorção de água foi observado que as amostras contendo SC absorveram maior quantidade de água, exibindo valores mais elevados que as amostras de NCB pura. Os percentuais de absorção de água pelas amostras foram de 81,71%, 93,42% e 95,72% para NCB, NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0% respectivamente. A porosidade das membranas foi determinada pelo método de absorção de água, e foram verificados os valores de 90,29% para a membrana NCB; 92,37% para a membrana NCB/SC 0,5% e 99,23% para a membrana NCB/SC 1,0%. A membrana com maior concentração de SC (NCB/SC 1,0%) apresenta uma maior quantidade de poros.

A análise de FTIR para fornecer evidências dos principais grupos funcionais presentes nas membranas mostrou a presença de bandas correspondendo à vibração do grupo sulfônico (SO_3^-). Essa informação contribui para demonstrar a presença de SC nas membranas de NCB.

A análise térmica por DSC mostrou que um pico mais acentuado em torno de 380 °C é atribuído a um fenômeno exotérmico do estágio inicial de degradação da

celulose. Membranas de celulose apresentam resultados similares na bibliografia apresentada.

A determinação das propriedades mecânicas através de ensaio de tração mostrou que a membrana NCB/SC 1,0% apresentou uma resistência à tração muito menor que as membranas NCB/SC 0,5% e NCB pura. A ruptura da membrana NCB/SC 1,0% ocorreu sob uma tensão em torno de 5,60 MPa. Já na membrana de NCB pura e na membrana de NCB/SC 0,5% a ruptura ocorreu sob uma tensão em torno de 19,63 MPa e 17,22 MPa, respectivamente. O módulo de elasticidade apresentou valores semelhantes entre todas as amostras, sendo 1,53 GPa para NCB, 2,21 GPa para NCB/SC 0,5% e 1,24 GPa para NCB/SC 1,0%. A membrana NCB/SC 1,0% apresentou um resultado maior de porosidade, isso pode ter impactado no resultado do ensaio de resistência à tração.

A capacidade de troca iônica (IEC) para as membranas NCB/SC 0,5% e NCB/SC 1,0% foi de 0,78 mmol g⁻¹ e 0,89 mmol g⁻¹, respectivamente. Em contraste, o valor de IEC para a membrana de NCB pura foi de 0,58 mmol g⁻¹. Notavelmente, a incorporação de grupos SO₄³⁻ na membrana de NCB resultou em uma melhoria na condução de prótons, apresentando um IEC superior ao observado em uma membrana de Nafion[®], cuja faixa citada na literatura é entre 0,8 e 1,0 mmol g⁻¹ (Gadim et al., 2017; J. Wang et al., 2019).

Para avaliar o desempenho das membranas desenvolvidas para a avaliação da geração de energia foi utilizada uma CCMs de duas câmaras utilizando as membranas como MTP. Foi monitorado o funcionamento das CCMs por 26 dias e a partir dos valores de potencial obtido foi determinado a densidade de potência ao longo do período de acompanhamento. O valor máximo de densidade de potência foi atingido com 23 dias em operação, sendo registrado pela membrana NCB/SC 1,0% com 17,93 mW m⁻², a membrana de NCB/SC 0,5% atingiu 13,71 mW m⁻² e a membrana NCB pura atingiu 3,79 mW m⁻². O melhor desempenho obtido foi com a membrana NCB/SC 1,0%. Esses resultados estão de acordo com a análise IEC, onde a membrana NCB/SC 1,0% apresentou um IEC maior do que as demais membranas analisadas.

A avaliação das membranas desenvolvidas operando como MTP em CCMs mostrou que apresentam potencial para essa aplicação, visto que todas as membranas proporcionaram a troca de prótons e geraram energia.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análise para validar o percentual de SC que fixou na membrana confeccionada;
- Realizar precificação da membrana confeccionada com NCB e SC com o objetivo de comparar valores com as membranas mais utilizadas no mercado atual;
- Comparar a eficiência das membranas produzidas neste estudo com uma membrana de Nafion®.

REFERÊNCIAS

ABBADESSA, A. et al. A thermo-responsive and photo-polymerizable chondroitin sulfate-based hydrogel for 3D printing applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, 2016.

ABUBACKAR, H. N.; BIRYOL, İ.; AYOL, A. Yeast industry wastewater treatment with microbial fuel cells: Effect of electrode materials and reactor configurations. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2022.

ALAMI, A. H. et al. Titanium dioxide-coated nickel foam photoelectrodes for direct urea fuel cell applications. **Energy**, v. 208, 2020.

AZEREDO, H. M. C. et al. **Bacterial Cellulose as a Raw Material for Food and Food Packaging Applications** *Frontiers in Sustainable Food Systems*, Frontiers Media S.A., 2019.

ASSIS, S. C. et al. Review of Bacterial Nanocellulose-Based Electrochemical Biosensors: functionalization, challenges, and future perspectives. **Biosensors**, v. 13, n. 1, 2023.

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.

BARATI, S. et al. Preparation, characterization and proton transport of new porous nanocomposite membranes based on polybenzimidazole, lignin and TiO₂ nanoparticles for high temperature PEM fuel cells. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 14, p. 20057–20072, 2021.

BAYER, T. et al. Spray deposition of sulfonated cellulose nanofibers as electrolyte membranes in fuel cells. **Cellulose**, v. 28, n. 3, 2021.

BOONCHAI, N. et al. Chemical functionalization of bacterial cellulose film for enhancing output performance of bio-triboelectric nanogenerator. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 12, n. 2, 2022.

BRÉZILLON, S. et al. Glycosaminoglycan profiling in different cell types using infrared spectroscopy and imaging. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, n. 24, 2014.

BUNHAK, É. J. et al. Influência do sulfato de condroitina na formação de filmes isolados de polimetacrilato: avaliação do índice de intumescimento e permeabilidade ao vapor d'água. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 312–317, 2007.

CARREIRA, P. et al. Utilization of residues from agro-forest industries in the production of high value bacterial cellulose. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 15, p. 7354–7360, 2011.

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.

CONLEY, K. et al. Origin of the twist of cellulosic materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 285–299, 2016.

DAS, A. K. et al. Cellulose-based bionanocomposites in energy storage applications-A review. **Heliyon**, v. 9, n. 1, p. e13028, 2023.

DE OLYVEIRA, G. M. et al. Surface physical chemistry properties in coated bacterial cellulose membranes with calcium phosphate. **Materials Science and Engineering: C**, v. 75, p. 1359–1365, 2017.

DELUCA, N. W.; ELABD, Y. A. Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: A review. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 44, n. 16, p. 2201–2225, 2006.

DEVANATHAN, R. Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells. **Energy and Environmental Science**, v. 1, n. 1, p. 101–119, 2008.

DIAS, D. T. et al. Thermo-Optical Properties of Perfluorinated Sulfonic Acid Membranes: An Investigation of Hydration Based on Absorption Spectra. **Applied Spectroscopy**, v. 71, n. 11, p. 2504–2511, 2017.

DIVYA NAVAMANI, J.; MRINAL, R.; LAVANYA, A. Performance assessment of microbial fuel cell with various electrode materials. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

DuPont™ Nafion® membranes MEMBRANES FOR FUEL CELLS XL-100 Membrane. Disponível em <http://www.hesen.cn/userfiles/bochi/file/XL100%20Product%20Brochure.pdf>. Acesso em 08 jan 2024.

FATEHBASHARZAD, P. et al. Microbial fuel cell applications for removal of petroleum hydrocarbon pollutants: A review. **Water Resources and Industry**, v. 28, 2022.

FENG, M. et al. Characterization of the thermolysis products of Nafion membrane: A potential source of perfluorinated compounds in the environment. **Scientific Reports**, v. 5, 2015.

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

GARCHE, J.; JÜRISSEN, L. Applications of Fuel Cell Technology: Status and Perspectives. **The Electrochemical Society Interface**, v. 24, n. 2, p. 39, 2015.

GHASEMI, M. et al. Activated carbon nanofibers as an alternative cathode catalyst to platinum in a two-chamber microbial fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 13746–13752, 2011.

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

GIBSON, L. J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 9, n. 76, p. 2749–2766, 2012.

GOLUBENKO, D. V. et al. Pore Filled Ion-Conducting Materials Based on Track-Etched Membranes and Sulfonated Polystyrene. **Membranes and Membrane Technologies**, v. 4, n. 6, p. 398–403, 2022.

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

GOPI, S. et al. General scenarios of cellulose and its use in the biomedical field. **Materials Today Chemistry**, v. 13, p. 59–78, 2019.

GOUDA, M. H. et al. Development novel eco-friendly proton exchange membranes doped with nano sulfated zirconia for direct methanol fuel cells. **Journal of Polymer Research**, v. 28, n. 7, 2021.

GREENMAN, J. et al. Microbial fuel cells and their electrified biofilms. **Biofilm**, v. 3, 2021.

HERNÁNDEZ-FLORES, G.; POGGI-VARALDO, H. M.; SOLORZA-FERIA, O. Comparison of alternative membranes to replace high cost Nafion ones in microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 48, 2016.

HOLDER, S. L. et al. Enhanced surface functionality and microbial fuel cell performance of chitosan membranes through phosphorylation. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 251–262, 2016.

HUBBE, M. A. et al. **Enhanced absorbent products incorporating cellulose and its derivatives: A review Bio Resources**, 2013.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Energy Statistics Data Browser. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource>. Acesso em: 28 abr. 2024.

KARGI, F.; EKER, S. Electricity generation with simultaneous wastewater treatment by a microbial fuel cell (MFC) with Cu and Cu-Au electrodes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 82, n. 7, p. 658–662, 2007.

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

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

KLEMM, D. et al. Biotech nanocellulose: A review on progress in product design and today's state of technical and medical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, 2021.

KOÓK, L. et al. Electrochemical and microbiological insights into the use of 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane-functionalized anion exchange membrane in microbial fuel cell: A benchmarking study with Nafion. **Separation and Purification Technology**, v. 237, 2020.

KUNDU, R. et al. Cellulose hydrogels: Green and sustainable soft biomaterials. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, 2022.

LALAURETTE, E. et al. Hydrogen production from cellulose in a two-stage process combining fermentation and electrohydrogenesis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 15, p. 6201–6210, 2009.

LANGARI, M. M.; NIKZAD, M.; LABIDI, J. Nanocellulose-based sensors in medical/clinical applications: The state-of-the-art review. **Carbohydrate Polymers**, v. 304, 2023.

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

LI, X. et al. Outstanding proton conductivity over wide temperature and humidity ranges and enhanced mechanical, thermal stabilities for surface-modified MIL-101-Cr-NH₂/Nafion composite membranes. **Green Energy and Environment**, 2023.

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

LUKOVA, P.; KATSAROV, P.; PILICHEVA, B. Application of Starch, Cellulose, and Their Derivatives in the Development of Microparticle Drug-Delivery Systems. **Polymers**, v. 15, n. 17, 2023.

LUTHULI, S. et al. Therapeutic Effects of Fucoidan: A Review on Recent Studies. **Marine Drugs**, v. 17, n. 9, 2019.

MADIH, K. et al. A facile synthesis of cellulose acetate reinforced graphene oxide nanosheets as proton exchange membranes for fuel cell applications. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 26, n. 2, p. 101435, 2022.

MAHMOUD, A. et al. Novel sulfonated poly (vinyl alcohol)/carboxy methyl cellulose/acrylamide-based hybrid polyelectrolyte membranes. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 22017, 2022.

MAITI, T. K. et al. Advances in perfluorosulfonic acid-based proton exchange membranes for fuel cell applications: A review. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 12, 2022.

MASHKOUR, M. et al. Increasing bioelectricity generation in microbial fuel cells by a high-performance cellulose-based membrane electrode assembly. **Applied Energy**, v. 282, 2021.

MATOS, B. R. et al. Thermal properties of Nafion-TiO₂ composite electrolytes for PEM fuel cell. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, 2009.

MATOS, B. R. et al. Nafion-based composite electrolytes for proton exchange membrane fuel cells operating above 120 °C with titania nanoparticles and nanotubes as fillers. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 3, 2011.

MIN, B.; CHENG, S.; LOGAN, B. E. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. **Water Research**, v. 39, n. 9, p. 1675–1686, 2005.

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

MOHSENPOUR, M. et al. Fabrication of paper based carbon/graphene/ZnO aerogel composite decorated by polyaniline nanostructure: Investigation of electrochemical properties. **Ceramics International**, v. 47, n. 21, p. 29908–29918, 2021.

MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; REHMAN, I. U. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 2, 2008.

MUDDASAR, M. et al. Cellulose: Characteristics and applications for rechargeable batteries. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 219, p. 788–803, 2022.

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.

NGUYEN, D. T.; TAGUCHI, K. A disposable water-activated paper-based MFC using dry *E. coli* biofilm. **Biochemical Engineering Journal**, v. 143, p. 161–168, 2019.

OBILEKE, K. C. et al. Microbial fuel cells, a renewable energy technology for bio-electricity generation: A mini-review. **Electrochemistry Communications**, v. 125, 2021.

PAHON, E.; HISSEL, D.; YOUSFI-STEINER, N. A review of accelerated stress tests dedicated to proton exchange membrane fuel cells – Part I: Fuel cell component level. **Journal of Power Sources**, v. 546, 2022.

PAJUSTE, E. et al. Evaluation of radiation stability of electron beam irradiated Nafion® and sulfonated poly(ether ether ketone) membranes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 200, 2022.

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

PARKER, F. S. **Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine**. 1971.

PARNIAN, M. J.; ROWSHANZAMIR, S.; ALIPOUR MOGHADDAM, J. Investigation of physicochemical and electrochemical properties of recast Nafion nanocomposite membranes using different loading of zirconia nanoparticles for proton exchange membrane fuel cell applications. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 1, n. 2, p. 146–154, 2018.

PATIL, S. A. et al. Electricity generation using chocolate industry wastewater and its treatment in activated sludge based microbial fuel cell and analysis of developed microbial community in the anode chamber. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5132–5139, 2009.

PEDERSEN, G. B. et al. Cellulose synthesis in land plants. **Molecular Plant**, v. 16, n. 1, p. 206–231, 2023.

PEERA, S. G. et al. A review on carbon and non-precious metal based cathode catalysts in microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 4, p. 3056–3089, 2021.

PEIGHAMBARDoust, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. **Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications**. International Journal of Hydrogen Energy. **Anais**. Pergamon, 2010

PERLES, C. E. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. **Polímeros**, v. 18, n. 4, p. 281–288, 2008.

RAMIREZ-NAVA, Jonathan et al. The Implications of Membranes Used as Separators in Microbial Fuel Cells. **Membranes**, v. 11, n. 10, p. 738, 2021.

RASHIDI, N. et al. Polymerization of chondroitin sulfate and its stimulatory effect on cartilage regeneration; a bioactive material for cartilage regeneration. **Polymer Testing**, v. 116, p. 107796, 2022.

RECOUVREUX, D. O. S. et al. Novel three-dimensional cocoon-like hydrogels for soft tissue regeneration. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 2, p. 151–157, 2011.

RESHMY, R. et al. Nanocellulose-based products for sustainable applications-recent trends and possibilities. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 19, n. 4, p. 779–806, 2020.

REVANKAR, S. T.; MAJUMDAR, P. Fuel cells: Principles, design, and analysis. **CRC Press**, Taylor & Francis Group. Boca Ration, ed. 01, 2014.

RODGERS, M. P. et al. Fuel cell perfluorinated sulfonic acid membrane degradation correlating accelerated stress testing and lifetime. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, 2012.

ROSLI, N. A. H. et al. Hybrid composite membrane of phosphorylated chitosan/ poly (Vinyl alcohol)/silica as a proton exchange membrane. **Membranes**, v. 11, n. 9, 2021.

ROZENDAL, R. A. et al. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 8, 2008.

SAMANIEGO, A. J.; ESPIRITU, R. Prospects on utilization of biopolymer materials for ion exchange membranes in fuel cells. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 15, n. 1, p. 253–275, 2022.

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

SANTOS, F. M. et al. Proton conducting electrolytes composed of chondroitin sulfate polysaccharide and citric acid. **European Polymer Journal**, v. 124, 2020.

SCHIEBER, A.; LOPES-LUTZ, D. Analytical Methods – Functional Foods and Dietary Supplements. **Comprehensive Biotechnology, Second Edition**, v. 4, p. 487–499, 2011.

SELYANCHYN, O.; SELYANCHYN, R.; LYTH, S. M. A Review of Proton Conductivity in Cellulosic Materials. **Frontiers in Energy Research**, v. 8, n. November, p. 1–17, 2020.

SHABANI, M. et al. A critical review on recent proton exchange membranes applied in microbial fuel cells for renewable energy recovery. **Journal of Cleaner Production**, v. 264, p. 121446, 2020.

SHAHGALDI, S. et al. Performance enhancement of microbial fuel cell by PVDF/Nafion nanofibre composite proton exchange membrane. **Fuel Processing Technology**, v. 124, 2014.

SHARMA, C.; BHARDWAJ, N. K. Bacterial nanocellulose: Present status, biomedical applications and future perspectives. **Materials Science and Engineering: C**, v. 104, p. 109963, 2019.

SIMEON, I. M. et al. Electrochemical evaluation of different polymer binders for the production of carbon-modified stainless-steel electrodes for sustainable power generation using a soil microbial fuel cell. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, 2022.

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

SOUZA, L. et al. Lignin-incorporated bacterial nanocellulose for proton exchange membranes in microbial fuel cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 293, p. 126963, 2023.

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

SUHAIL, M. et al. Preparation of chondroitin sulfate and polyvinyl alcohol hydrogels as drug carriers. **Applied Surface Science Advances**, v. 18, 2023.

SUN, D. et al. SUPPORTING INFORMATION Temporal-Spatial Changes in Viabilities and Electrochemical Properties of Anode Biofilms. **Environmental Science & Technology**, p. 5227-5235, 2015.

SURESH, R. et al. Current advances in microbial fuel cell technology toward removal of organic contaminants – A review. **Chemosphere**, v. 287, 2022.

SURMA-ŚLUSARSKA, B.; PRESLER, S.; DANIELEWICZ, D. Characteristics of bacterial cellulose obtained from *Acetobacter Xylinum* culture for application in papermaking. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 16, n. 4, 2008.

TAN, Y. et al. Porous nanocomposites by cotton-derived carbon/NiO with high performance for lithium-ion storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 874, 2021.

TANG, X. et al. Microfiltration membrane performance in two-chamber microbial fuel cells. **Biochemical Engineering Journal**, v. 52, n. 2–3, p. 194–198, 2010.

TAPPI. Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial WI3021. 2012.

TORRES DUARTE, L. M.; DOMÍNGUEZ ALMARAZ, G. M.; TORRES PACHECO, C. J. Fatigue tests on the proton exchange membrane Nafion 115 (perfluorosulfonic acid) of fuel cells, under the biaxial modality: Tension and torsion. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 1, p. 22–28, 2019.

UCAR, D.; ZHANG, Y.; ANGELIDAKI, I. An Overview of Electron Acceptors in Microbial Fuel Cells. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, 2017.

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.

VERDÍA BARBARÁ, P. et al. Purifying cellulose from major waste streams using ionic liquids and deep eutectic solvents. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, p. 100783, 2023.

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

WAN, C.; JIAO, Y.; LI, J. Multilayer core–shell structured composite paper electrode consisting of copper, cuprous oxide and graphite assembled on cellulose fibers for asymmetric supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 361, p. 122–132, 2017.

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

WANG, S. S. et al. Physicochemical characterization of high-quality bacterial cellulose produced by *Komagataeibacter* sp. strain W1 and identification of the associated genes in bacterial cellulose production. **RSC Advances**, v. 7, n. 71, 2017.

WASIM, M. et al. Extraction of cellulose to progress in cellulosic nanocomposites for their potential applications in supercapacitors and energy storage devices. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 26, p. 14448–14486, 2021.

WONG, C. Y. et al. Additives in proton exchange membranes for low- and high-temperature fuel cell applications: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 12, p. 6116–6135, 2019.

WU, H. et al. Enhanced proton conductivity of viscose-based membranes via ionic modification and dyeing processes for fuel cell applications. **Journal of Materiomics**, 2022.

WU, J. et al. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. **Journal of Power Sources**, v. 184, n. 1, p. 104–119, 2008.

XING, L. et al. Modeling and thermal management of proton exchange membrane fuel cell for fuel cell/battery hybrid automotive vehicle. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 3, p. 1888–1900, 2022.

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.

YAMADA, M.; KAWAMURA, S. Utilization of chondroitin sulfate as an anhydrous proton conductor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, n. 12, 2018.

ZHANG, Y. et al. Fuel Cell Power Source Based on Decaborane with High Energy Density and Low Crossover. **Materials Today Energy**, p. 101244, 2023.

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

ZUNITA, M. et al. Proton exchange polyionic liquid-based membrane fuel cell applications. **Results in Engineering**, v. 16, 2022.