



# UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

ARIADNE HELENA PEQUENO DE OLIVEIRA

FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA COM ORIGEM  
MICROBIANA: CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL E  
NANOESTRUTURAS SUPERCAPACITIVAS



**SALVADOR**  
**2018**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL**

**ARIADNE HELENA PEQUENO DE OLIVEIRA**

**FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA COM ORIGEM  
MICROBIANA: CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL E  
NANOESTRUTURAS SUPERCAPACITIVAS**

Salvador

2018

**ARIADNE HELENA PEQUENO DE OLIVEIRA**

**FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA COM ORIGEM  
MICROBIANA: CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL E  
NANOESTRUTURAS SUPERCAPACITIVAS.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira  
Orientador: Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento

Salvador  
2018

Pequeno de Oliveira, Ariadne Helena

FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA COM ORIGEM MICROBIANA:  
CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL E NANOESTRUTURAS SUPERCAPACITIVAS. /

Ariadne Helena Pequeno de Oliveira. – Salvador, 2018

111p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento

Tese (Doutorado - Engenharia Industrial) -- Universidade Federal da Bahia,  
Escola Politécnica - Universidade Federal da Bahia, 2018.

1. geração de energia. 2. células de combustível. 3. leveduras. 4. supercapacitores.  
5. nanocompósitos poliméricos. I. Pequeno de Oliveira, Helinando. II. Nascimento,  
Marcio Luis Ferreira. III. Título.


**FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA COM ORIGEM  
MICROBIANA: CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL E  
NANOESTRUTURAS SUPERCAPACITIVAS.**

**ARIADNE HELENA PEQUENO DE OLIVEIRA**

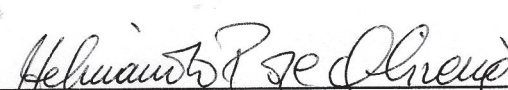
Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento

  
Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais, pela Universidade Federal de São Carlos, BRASIL, 2004.

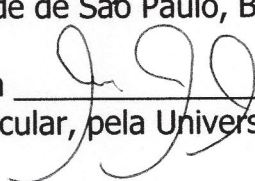
Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

  
Doutor em Física, pela Universidade Federal de Pernambuco, BRASIL, 2004.

Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas

  
Doutor em Física, pela Universidade de São Paulo, BRASIL, 1993.

Prof. Dr. Mateus MatiuZZi da Costa

  
Doutor em Biologia Celular e Molecular, pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, BRASIL, 2007.

Prof. Dr. Eduardo do Nascimento

  
Doutor em Física, pela Universidade de São Paulo, BRASIL, 2004.

Prof. Dr. Maria do Rosário Zucchi

  
Doutor em Física, pela Universidade de São Paulo, BRASIL, 2001.

Tudo o que faço será dedicado hoje e sempre a meus pais:  
Fernando Alves de Oliveira e Maria Helena Pequeno de  
Oliveira, e ao meu irmão Helinando Pequeno de Oliveira.  
Aqueles que me ensinaram e me ensinam o poder do amor e  
da persistência

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo seu profundo amor e bondade para conosco e por me permitir estar desfrutando de uma vida com tantas oportunidades como esta, de desafios, superações e amadurecimento.

À minha mãe Maria Helena por todo o amor, o carinho, os cuidados, a dedicação constante e pelo exemplo de rocha firme que abrilhanta a vida de todos nós. Ao meu pai Fernando Alves, pelo exemplo que nos guia, por sempre estar comigo e dentro de mim em todos os momentos, como uma luz que me faz ter forças onde nunca imaginei.

Ao meu irmão e orientador Helinando, agradeço todo amor que tem por mim, a paciência, a companhia e a bondade. Também por tudo o que representa para todos nós, seus alunos, pelo seu exemplo de amor à ciência, determinação, inteligência, superação e eficiência. Por ter acreditado e me feito acreditar que daria tudo certo, como já é de costume, sempre acreditando nos sonhos e removendo os obstáculos não importando o tamanho deles.

A meus sobrinhos Fernando Alves e Laura Elis, por chegarem na minha vida trazendo tantas coisas inimagináveis, pela alegria, o carinho e por todo amor que tenho por vocês.

Ao meu namorado Danilo, muito obrigada por tudo: pelo amor, o cuidado, a paciência, os conselhos e orientações até sobre as pesquisas. A sua genialidade me serve como exemplo.

Ao meu orientador Marcio, pelos conhecimentos ensinados, o apoio, a constante confiança em mim, a paciência e por sempre me passar calma e sabedoria.

Ao grupo do Laboratório de microbiologia e imunologia animal, a Naiana por toda a ajuda em tantos meios e microrganismos, Jeniffer, Samily e em especial ao prof. Mateus, por todo o auxílio tanto em conhecimentos quanto em materiais. Aos colegas do PEI: Luciano, Tairine, Jorge, Evelyn, Emanuelle.

Aos amigos da UFBA: Mariana, Rosana, Nilton, Rone e Neto. Pela companhia nos momentos bons e nos difíceis.

A todos os colegas do Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos - LEIMO, são tantas gerações nesses quase 12 anos de pesquisa, agradeço em especial a: Denise, Jarib Alcaraz, pelos conselhos quando tudo dava errado, Evando, Sandro, Erlon, Tércio, Fábila, Jaderson, Fernando, Jefferson Feynman, Juliana, Ginetton, Jacinto, Clisman, Jorge, Judá, Ravi, Dona Zezé e Dona Gerúzia. Obrigada pela convivência e pelo crescimento juntos nesse mundo científico.

Ao CETENE- Recife pela parceria nos experimentos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A toda minha família: meus tios, primos e em especial a minha avó Maria das Neves e meu tio Hélio Araújo, tudo que somos ou fazemos hoje é resultado do amor e do apoio que nos é ou foi dado.

***"Sempre parece impossível até que seja feito"***

***Nelson Mandela***



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem ilustrativa de uma célula de combustível. Composta por dois compartimentos: o ânodo e o cátodo. No ânodo tem-se um eletrodo que serve como receptor de elétrons, entre os dois compartimentos há um eletrólito por onde passam os íons. No compartimento catódico tem-se outro eletrodo e a circulação de oxigênio assim como geração de água. Ligando os dois compartimentos há o circuito externo por onde há o fluxo de elétrons. ....	18
Figura 2 - Representação ilustrativa de uma célula de combustível alcalina, composta por membrana trocadora de ânions, ânodo, cátodo e circuito externo, sistema por onde circulam os elétrons obtidos nas reações ocorridas no ânodo. ....	21
Figura 3 - Comparação entre reações presentes em células de combustível de hidrogênio e metanol, fazendo uso de PEM e AEM como membranas separadoras, respectivamente. Na figura 3a tem-se a passagem de cátions $H^+$ e geração de água no compartimento catódico enquanto na figura 3b há a passagem de ânions $OH^-$ e geração de água no compartimento do ânodo. ....	23
Figura 4 - Esquema da célula de combustível microbiana cujas partes são: o compartimento anódico (onde são depositados os microrganismos) e o catódico, além de uma membrana por onde passam os íons e circuito externo por onde circula os elétrons gerados no processo. ....	26
Figura 5 – Representação de uma célula eucarionte. ....	29
Figura 6 - Representação de uma célula procarionte. ....	30
Figura 7 - Esquema do processo de transferência de elétrons da célula para o ânodo em uma célula de combustível biológica. (Ciclo de Krebs).....	33
Figura 8 - Ação dos mediadores na célula de combustível à base de levedura. Presença de azul de metileno no compartimento do ânodo (onde há a redução e posterior oxidação do mesmo) agindo como catalisador da reação de transferência dos elétrons do microrganismo para o circuito. Assim como, presença de ferrocianeto de potássio agindo como catalisador no compartimento do cátodo. ....	34
Figura 9 - Diferentes tipos de supercapacitores e materiais usados. ....	37
Figura 10 - Imagem ilustrativa dos dois tipos de Supercapacitores (EDLC e Pseudocapacitores).....	39
Figura 11 – Esquema de uma cadeia de polipirrol, formada por monômeros de pirrol ( $C_4H_5N$ ). ....	41
Figura 12 - Dependência da condutividade iônica das amostras dopadas com KOH (PVA e PVA/PSSA) em função da quantidade de $TiO_2$ na solução: a) com escala logarítmica, b) escala normal.....	57
Figura 13 - Termogramas de DSC - membrana de PVA+PSSA/GA (linha preta) em comparação com membrana de PVA+PSSA+ $TiO_2(0,02g)$ /GA (linha vermelha) e com membrana de PVA+PSSA+ $TiO_2(0,4g)$ /GA (linha verde). ....	59
Figura 14 - Espectro Raman de membrana PVA+PSSA dopada com KOH (linha preta) em comparação com membrana PVA+PSSA+ $TiO_2$ dopada com KOH (linha vermelha). ....	60
Figura 15 - Comparação da taxa de dilatação em membranas dopadas com KOH (PVA/PSSA e PVA/PSSA/ $TiO_2$ ) em função da quantidade de PVP na membrana.....	61

Figura 16 - Comparação da taxa de absorção de metanol (%) de membranas de PVA/PSSA e PVA/PSSA/TiO <sub>2</sub> dopadas com KOH em função da quantidade de PVP na membrana. ....	62
Figura 17 - Dependência da condutividade iônica de amostras de PVA/PSSA e PVA/PSSA/TiO <sub>2</sub> dopadas com KOH em função da quantidade de PVP. ....	63
Figura 18 – Protótipo (a) e imagem real da célula (b) usada nos experimentos. ....	68
Figura 19 - (a) Microscopia eletrônica de varredura de esponja de poliuretano pura (PU); (b) e (c) Esponja recoberta com nanotubos (PU/CNT) em diferentes escalas mostrando o recobrimento da esponja por nanotubos de carbono. ....	69
Figura 20 - Espectroscopia Raman de esponja de poliuretano e esponja de PU/CNT. Picos associados ao poliuretano 1277 cm <sup>-1</sup> , 1316 cm <sup>-1</sup> , 1535 cm <sup>-1</sup> , 1612 cm <sup>-1</sup> , enquanto os picos associados à esponja de poliuretano com nanotubos de carbono são 1342 cm <sup>-1</sup> e 1585 cm <sup>-1</sup> . ....	70
Figura 21 - Cinética de dissolução de oxigênio na solução aquosa na presença de levedura e em uma solução controle sem levedura no substrato. ....	71
Figura 22 - Tensão gerada e absorbância em 273nm para a solução de substrato (com ausência de mediador externo) em função do tempo de reação. ....	72
Figura 23 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do ânodo após 24 horas com a medida do diâmetro de uma das leveduras. ....	73
Figura 24 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do ânodo após 24 horas de uso na célula de combustível à base de levedura (a), (b), (c) e após 10 dez dias de reação na YFC (d), (e) e (f). ....	74
Figura 25 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de leveduras recobrindo o eletrólito. ....	74
Figura 26 - (a) Curva de tensão × corrente da célula de combustível na presença/ausência de mediadores externos; (b) comparação entre a potência gerada na presença/ausência de mediador externo – azul de metileno. ....	75
Figura 27 - (a) Tensão / corrente da célula de combustível em função do tempo de introdução de combustível, em dias. (b) Potência correspondente da YFC. (c) Parte real da impedância da YFC em função do tempo de introdução do combustível. ....	78
Figura 28 - Dependência da potência relativa da célula de combustível em termos do primeiro dia de geração com e sem a alimentação diária de meio de cultura. ....	79
Figura 29 - Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão com suas respectivas escalas de (a) nanobastões de MnO <sub>2</sub> ; (b) MWCNT(100mg)@MnO <sub>2</sub> ; (c) WCNT(100mg)@MnO <sub>2</sub> @PPy; (d) agregados de polipirrol. ....	86
Figura 30 - Microscopia eletrônica de Varredura de MWCNT (a), MWCNT(500 mg)@MnO <sub>2</sub> (b), MWCNT (500 mg)@MnO <sub>2</sub> @PPy (c,d). ....	87
Figura 31 - Imagem de EDS de MWCNT@MnO <sub>2</sub> @PPy (a) e identificação de oxigênio e Mn (b) e (c). ....	87
Figura 32 - Espectros de FTIR em modo transmitância de estruturas de α – MnO <sub>2</sub> e MWCNT@MnO <sub>2</sub> . ....	88
Figura 33 - Espectros de FTIR em modo transmitância de estruturas de polipirrol e MWCNT@MnO <sub>2</sub> @PPy. ....	89
Figura 34- Condutividade DC dos compósitos coaxiais MWCNT@MnO <sub>2</sub> @PPy sintetizados usando quantidades diferentes de MWCNT/MnO <sub>2</sub> . ....	90
Figura 35 - Circuito equivalente usado no diagrama de Nyquist. ....	91

Figura 36 - (a) Gráfico de Nyquist de supercapacitores preparados usando taxas crescentes de MWCNT/MnO <sub>2</sub> .....	91
Figura 37 - Capacitância de dupla camada para diferentes valores de MWCNT nas amostras.....	92
Figura 38 - Curvas C-V do nanocompósito MWCNT (500mg)@MnO <sub>2</sub> @PPy e capacitância correspondente calculada.....	93
Figura 39 - (a) Gráfico da dependência correspondente à capacitância específica × taxa de varredura. (b) Desempenho cíclico do capacitor.....	93
Figura 40 - Curvas GCD do compósito coaxial de MWCNT (0mg, 100mg, 200mg) @MnO <sub>2</sub> @ PPy .....	95
Figura 41 - Curvas GCD do compósito coaxial de MWCNT (300 mg, 500mg, 500mg) @MnO <sub>2</sub> @ PPy .....	95

## LISTA DE SIGLAS

AC	Corrente alternada
AEM	Membrana trocadora de ânions
AFC	Célula de combustível alcalina
AM	Azul de metileno
AM	Azul de metileno
APS	Persulfato de amônia
BET	Brunauer-Emmertt-Teller
CETENE	Centro de Tecnologias do Nordeste
CNT	Nanotubo de carbono
DC	Corrente contínua
DEFC	Células de combustível direta de etanol
DMFC	Células de combustível direta de metanol e de etanol
DSC	Calorimetria exploratória de varredura
EDLC	Capacitores elétricos de dupla camada
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EDTA	Ácido etano-1,2-diildinitrilo tetra-acético
EIS	Espectroscopia de impedância elétrica
FP	Ferrocianeto de potássio
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GA	Glutaraldeído
GDC	Curva galvanostática de carga e descarga
K	Kelvin
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Fosfato de potássio dibásico
KMnO <sub>4</sub>	Permanganato de potássio

KOH	Hidróxido de potássio
LEIMO Orgânicos	Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFC	Célula de combustível microbiana
MnO <sub>2</sub>	Dióxido de Manganês
MnSO <sub>4</sub>	Sulfato de manganês
MWCNT	Nanotubos de carbono de múltiplas paredes
NAD <sup>+</sup>	Nicotinamida adenina dinucleótido
NADH	Nicotinamida adenina dinucleótido reduzido
NASA	<i>Nacional Aeronautics and Space Administration</i>
PAFC	Célula de combustível baseada em ácido fosfórico
PEM	Membrana trocadora de prótons
PEMFC	Célula de combustível à base de membrana trocadora de prótons
PSSA	Poli(ácido estireno sulfônico)
PU	Poliuretano
PVA	Álcool (poli vinílico)
PVP	Polivinil pirrolidone
SC	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>
SOFC	Célula de combustível de óxido sólido
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta visível
VC	Voltametria cíclica
YFC	Célula de combustível à base de leveduras

## LISTA DE SÍMBOLOS

$I_0$	Intensidade da luz incidente
$I$	Intensidade da luz transmitida
$A$	Absorbância
$T$	Transmitância
$\epsilon$	Absorção molar
$\sigma$	Condutividade iônica
$L$	Distância entre dois eletrodos
$A$	Área da secção transversal
$AL$	Absorção do líquido
$TE$	Taxa de dilatação
$\Delta H$	Taxa de entalpia
$C$	Capacitância específica
$m$	Massa total do eletrodo
$dV/dt$	Declive de descarga
$R_s$	Resistência de volume de solução
$R_{ct}$	Resistência de carga transferida
CPE	Constante de elemento de fase
$C_p$	Pseudocapacitância
$C_{dl}$	Capacitância de dupla camada
$Z$	Impedância

## RESUMO

A escassez de fontes fósseis de energia no planeta associada à redução na oferta de recursos hídricos representam fatores preponderantes na busca por novos caminhos que forneçam diferentes fontes de energia. Nesta direção, o desenvolvimento de opções estratégicas como células de combustível e armazenadores de energia (supercapacitores), representa uma importante iniciativa para geração/armazenamento de energia, o que agrega não só parâmetros de produtividade, mas também de preservação ambiental, dada a possibilidade de uso de microrganismos na produção de energia elétrica e de materiais que não afetem o meio ambiente em supercapacitores. Dessa forma, na busca por possibilitar maior sustentabilidade e inovações aos recursos energéticos, nesta tese foram produzidos nanocompósitos para atuar como membranas trocadoras de íons em células de combustível a base de metanol, destacando-se membrana formada por PVA+PSSA+TiO<sub>2</sub>, assim como o desenvolvimento de uma arquitetura inovadora de tais células funcionando a base de leveduras e a aplicação de novos materiais atuando como eletrodos na forma de supercapacitores. Na célula de combustível microbiana proposta, foram testadas variáveis de efeito significativo na eficiência da mesma, como tipo de eletrodo, microrganismo utilizado, mediador e membrana trocadora de prótons, funcionando como eletrólito no dispositivo. Dessa forma foi possível obter uma célula de combustível com uma geração de eletricidade por período razoável a um nível de 70% da potência máxima atingida. Como forma de complementar esse ciclo e obter formas mais sustentáveis e eficientes de armazenamento de energia foi proposto um supercapacitor formado por uma estrutura casca-núcleo de MWCNT@MnO<sub>2</sub>@polipirrol, sendo possível alcançar uma capacitância da ordem de 272,7F/g, contribuindo assim com o aprimoramento de toda a cadeia de geração e armazenamento de energia.

## ABSTRACT

The scarcity of fossil energy sources and the reduction in the water resources are preponderant factors in the search for new ways of energy. The development of strategic options such as fuel cells and energy storage device (such as supercapacitors) represents an important initiative for energy generation/storage, which not only aggregates productivity parameters, but also provides environmental preservation, given the possibility of use of microorganisms in the production of electric energy and materials that not affect the environment. In this thesis, nanocomposites were used to perform the ion-exchange in membranes based on methanol-based fuel cells, highlighting the membrane of PVA + PSSA + TiO<sub>2</sub>, as well as the development of an innovative architecture of such cells based on yeasts and the application of new materials acting as electrodes of supercapacitors. In the proposed microbial fuel cell, different parameters were evaluated, such as type of electrode, microorganism, mediator and proton swapping membrane. It was possible to obtain a fuel cell with prolonged generation of electricity at a level of 70% of the maximum power. As a way of complementing this cycle and obtaining more sustainable and efficient forms of energy storage, a supercapacitor formed by a core-shell structure of MWCNT @ MnO<sub>2</sub> @ polypyrrole was proposed, being possible to achieve a capacitance in the order of 272.7F / g, contributing to enhancement in the power generation and storage chain industry.



## Sumário

CAPÍTULO 1 .....	16
<b>1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>16</b>
<b>1.1. Escassez de Água e Crise Energética .....</b>	<b>16</b>
<b>1.2. Células de Combustíveis.....</b>	<b>17</b>
<b>1.2.1. Membranas Eletrolíticas Poliméricas .....</b>	<b>20</b>
<b>1.2.2. Membranas Trocadoras de Ânions (AEMs).....</b>	<b>20</b>
<b>1.2.3. Membranas Trocadoras de Prótons (PEMs) .....</b>	<b>22</b>
<b>1.2.4. Células de Combustível Microbianas .....</b>	<b>25</b>
<b>1.2.5. Microrganismos.....</b>	<b>28</b>
<b>1.2.6. O processo de geração de energia e os mediadores .....</b>	<b>30</b>
<b>1.3. Supercapacitores .....</b>	<b>36</b>
<b>1.3.1. Pseudocapacitância e Capacitância Elétrica de Dupla Camada .....</b>	<b>36</b>
<b>1.3.2. Materiais aplicados a eletrodos de supercapacitores.....</b>	<b>40</b>
CAPÍTULO 2 .....	45
<b>2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>45</b>
<b>2.1. Introdução .....</b>	<b>45</b>
<b>2.2. Equipamentos e Técnicas Usadas.....</b>	<b>45</b>
<b>2.2.1. Microscopia Eletrônica .....</b>	<b>45</b>
<b>2.2.2. Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS) .....</b>	<b>45</b>
<b>2.2.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)46</b>	
<b>2.2.4. Espectroscopia na Região do Ultravioleta - Visível (UV-Vis) .....</b>	<b>47</b>
<b>2.2.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....</b>	<b>49</b>
<b>2.2.6. Espectroscopia de Raios X .....</b>	<b>49</b>
<b>2.2.7. Espectroscopia Raman.....</b>	<b>50</b>
CAPÍTULO 3 .....	52
<b>3.1. Síntese e Caracterização de Novas Membranas Trocadoras de Ânions 52</b>	
<b>3.1.1. Materiais e Métodos.....</b>	<b>52</b>
<b>3.1.2. Resultados .....</b>	<b>56</b>
<b>3.2. Células de Combustível Microbianas Baseadas Em Leveduras – YFC .....</b>	<b>65</b>
<b>3.2.1. Materiais e Métodos.....</b>	<b>65</b>
<b>3.2.2. Resultados .....</b>	<b>68</b>
<b>3.3. Síntese e Caracterização (Aplicação em Supercapacitores) de Compósitos Nanotubos de Carbono@MnO<sub>2</sub>@Polipirrol .....</b>	<b>81</b>
<b>3.3.1 <i>Materiais e Métodos</i>.....</b>	<b>82</b>

<b>3.3.2. Resultados .....</b>	<b>85</b>
<b>3.4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>97</b>
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100
5. ANEXOS.....	106

# CAPÍTULO 1

## 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 1.1. Escassez de Água e Crise Energética

A humanidade encontra-se em uma grave crise relacionada principalmente aos seguintes fatores: escassez de água potável e de energia. Corroborada pelas mudanças climáticas, a necessidade de energia tem aumentado devido ao crescimento exponencial da população e ao grande avanço tecnológico [1].

Nesse cenário de insegurança energética e ambiental, existe uma grande demanda por pesquisas científicas que busquem novas fontes de energia, voltadas para tecnologias que não poluam o meio ambiente, uma vez que a crescente utilização dos recursos naturais assim como de combustíveis fósseis, está se tornando insustentável, o que afeta a vida na terra para as futuras gerações [2-4]. Além disso, sabe-se que os resíduos ou efluentes possuem substâncias orgânicas dissolvidas nos mesmos, fazendo-se necessário a descontaminação quando lançados no meio ambiente, levando a um tratamento de efluentes de alto custo [5].

As fontes de energia renováveis representam uma área de bastante interesse e nesse contexto, as células de combustíveis aparecem como uma grande promessa nesse setor, sendo uma das grandes opções para o tratamento de águas residuais domésticas e industriais proporcionando ainda a geração de energia limpa e sustentável. Uma das tecnologias mais antigas de conversão de energia, as células combustíveis podem possibilitar a redução da dependência energética relacionada aos combustíveis fósseis, assim como ser uma das formas de contornar os problemas de poluição ambiental, reduzindo também as emissões de dióxido de carbono. Tendo como principais vantagens no tratamento anaeróbico de efluentes sobre os métodos convencionais não

necessitar de energia para o suprimento de oxigênio, pouca produção de resíduos e recuperação de gás metano [2, 6].

Outra grande possibilidade de melhoria na sustentabilidade energética e ambiental encontra-se na utilização de supercapacitores para armazenamento dessa energia gerada por células combustíveis. Uma das grandes necessidades atuais está na diminuição dos custos dos materiais usados nesses dispositivos, para que possam ser utilizados em larga escala pela população mundial. Assim nessa tese buscou-se aperfeiçoar esse ciclo de geração e armazenamento de energia, tentando garantir maior sustentabilidade e esperança para as futuras gerações no que tange à sobrevivência na Terra. Como pode ser visto detalhadamente nas próximas seções [5].

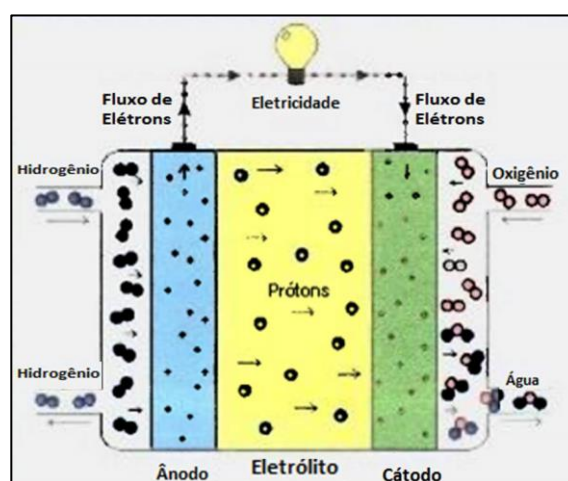
## 1.2. Células de Combustíveis

Apesar de, ao longo da história passar por ciclos de interesse e desinteresse, as células de combustível apresentam-se atualmente como uma atrativa opção na busca por fontes de energia amigas do meio ambiente. A junção entre a ideia de geração de energia e processos metabólicos surgiu na primeira vez no século XVIII, quando o médico, físico e filósofo italiano Luigi Galvani (1737 - 1798) observou que as terminações nervosas das pernas de um sapo poderiam conduzir eletricidade, promovendo vigorosas contrações musculares, teoria que ele chamou de “eletricidade animal”. E só em 1910 foi demonstrada pelo botânico inglês Michael Cressé Potter (1859 - 1948) a produção de energia elétrica a partir de culturas de *Escherichia coli* e outros micro-organismos. Foi então relatada pela primeira vez uma célula de combustível microbiana (MFC) [7, 8].

As células de combustível microbianas apresentam características bastante atrativas como: boa eficiência, alta densidade de energia, baixa emissão de poluentes, químicos e sonoros, operação fácil e segura, entre outros [2, 9, 10]. Podendo por exemplo, ser utilizado como combustível o próprio solo contaminado com efluentes ou usado na agricultura e agropecuária. [2, 4].

As células de combustível geralmente apresentam a mesma dinâmica geral de funcionamento, contendo dois compartimentos onde ficam situados o ânodo e cátodo. Existe também a presença de um eletrólito que serve como caminho para íons que percorrerão o caminho entre o ânodo e o cátodo, assim como um circuito externo por onde passam os elétrons (figura 1).

Figura 1 - Imagem ilustrativa de uma célula de combustível. Composta por dois compartimentos: o ânodo e o cátodo. No ânodo tem-se um eletrodo que serve como receptor de elétrons, entre os dois compartimentos há um eletrólito por onde passam os íons. No compartimento catódico tem-se outro eletrodo e a circulação de oxigênio assim como geração de água. Ligando os dois compartimentos há o circuito externo por onde há o fluxo de elétrons.



Adaptado de [11]

Essas células podem ser classificadas de acordo com o tipo de eletrólito usado. Uma muito comum é a célula de combustível alcalina (AFC), que utiliza geralmente hidrogênio como combustível. Outra célula de combustível baseia-se em ácido fosfórico (PAFC), desenvolvida pela Associação Americana de Gás (*American Gas Association*), que é considerada a primeira geração das células de combustível contemporâneas, usando gás natural como combustível básico e ácido fosfórico em elevada concentração como eletrólito [12]. Geralmente operando em elevadas temperaturas da ordem de aproximadamente 60° C estas podem ser utilizadas tanto para a geração de eletricidade quanto de calor. Existe ainda a célula de combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC), que como o próprio nome revela, usa membrana sólida trocadora de prótons entre os dois compartimentos do

dispositivo, não sendo necessária a utilização de líquido corrosivo, como em outros tipos de célula, apresentando a vantagem de ter um modo de funcionamento simples [11]. Uma célula de combustível muito comum é feita de óxido sólido (SOFC), usada para geração de energia em larga escala, que faz uso de eletrodo de óxido de cálcio ou de zircônio e tem como combustível hidrogênio e monóxido de carbono. Opera à temperaturas acima de 1000° C, alcançando uma eficiência de aproximadamente 70% [13]. Existem também as células de combustível direta de metanol e de etanol (DMFC e DEFC), bem como a célula de combustível microbiana (MFC), uma espécie de célula biocombustível, onde o combustível usado para a geração de energia são microrganismos [9, 10]. Esse último tipo de célula de combustível citada será uma dos principais temas pesquisados nessa tese.

As células de combustível à base de hidrogênio são as mais desenvolvidas tecnologicamente, porém ainda existem limitações que aumentam o custo desse particular tipo de célula, principalmente relacionadas ao armazenamento e transporte de hidrogênio. Uma forma de contornar tais problemas seria o uso de um combustível líquido que produzisse hidrogênio dentro da própria célula, como é o caso do metanol, etanol, etilenoglicol, ácido fórmico, entre outros. De forma que quanto maior a produção de CO<sub>2</sub> na reação eletroquímica, melhor a eficiência da célula [14].

Além da importância do combustível a ser usado, outros fatores que influenciam na quantidade de energia gerada pela célula estão relacionados aos eletrodos do cátodo e do ânodo e principalmente ao eletrólito, que tem como finalidade proporcionar as trocas iônicas, tema da próxima seção.

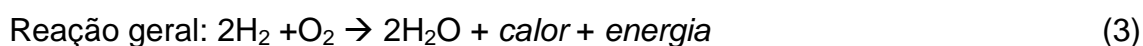
### 1.2.1. Membranas Eletrolíticas Poliméricas

As células de combustível à base de membranas eletrolíticas poliméricas podem ser confeccionadas de tal modo a serem desenvolvidas vantagens como alta eficiência e alta densidade de energia. A membrana polimérica configura-se portanto como um dos itens de maior custo numa célula, principalmente se forem utilizadas membranas comerciais como o Nafion<sup>®</sup>, um eletrólito ácido perfluorosulfônico [10, 15]. Porém, como forma de diminuir esse custo e assim tornar o dispositivo comercializável podem ser utilizados polímeros de custo mais acessível e que não degradem o meio ambiente. Vale ressaltar que entre os parâmetros mais importantes para que uma membrana apresente boa condutividade de prótons encontra-se a conectividade de canais iônicos e à morfologia da mesma.

### 1.2.2. Membranas Trocadoras de Ânions (AEMs)

A célula de combustível alcalina usando hidróxido de potássio (KOH) líquido como eletrólito foi um dos primeiros tipos de células colocadas em prática no início do século XX. Foram desenvolvidas em 1930 pelo engenheiro inglês Francis Thomas Bacon (1904 - 1992), sendo possível, em 1960, produzir e gerar energia em células de hidrogênio usadas no programa espacial Apollo da NASA [9, 10, 16].

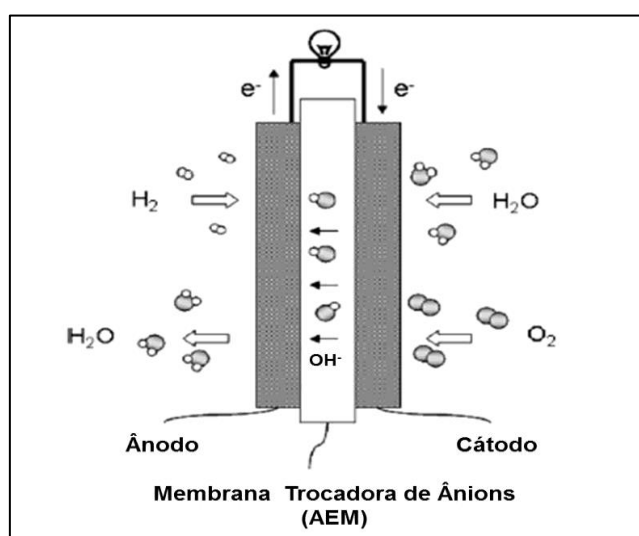
Esse tipo de célula consegue converter hidrogênio em corrente elétrica e o uso de solução eletrolítica de KOH líquida se deve ao fato deste ser o hidróxido alcalino mais condutor [9]. O hidrogênio presente no ânodo reage com os ânions hidroxila e são gerados elétrons e água. Após isto, os elétrons passam para o cátodo por um circuito externo e no cátodo o oxigênio reage com água, formando íons hidroxila, como pode ser visto na figura 2 e nas reações abaixo [9, 10]:



Apesar de oferecer algumas vantagens, como a operação em temperatura ambiente, esse tipo de célula apresenta uma grande desvantagem, a presença do eletrólito líquido de KOH exige baixas concentrações de dióxido de carbono tanto no ar quanto como produto de oxidações, pois quando acontece a reação entre o hidróxido e o  $\text{CO}_2$  formam-se ânions carbonato ( $\text{CO}_3^-$ ) e bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) no eletrólito líquido, o que diminui a eficiência da célula por ocasionar uma diminuição da condutividade iônica. Esse processo limita as aplicações com esse tipo de célula por exigir a utilização de combustível muito puro e conseqüentemente mais caro, necessitando da ausência de  $\text{CO}_2$  [9, 10, 16, 17].

Uma opção para contornar esse problema está no uso de eletrólito polimérico sólido, contendo grupos iônicos positivos e ânions [16, 17], como pode ser visto na representação esquemática da figura 2.

Figura 2 - Representação ilustrativa de uma célula de combustível alcalina, composta por membrana trocadora de ânions, ânodo, cátodo e circuito externo, sistema por onde circulam os elétrons obtidos nas reações ocorridas no ânodo.



Adaptado de [9]

Nesse tipo de célula ocorre a mesma reação que ocorre com o eletrólito líquido, apresentada acima, com a oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio, porém consegue-se eliminar a ação negativa do  $\text{CO}_2$  na diminuição da eficiência e tempo de vida da célula, uma vez que não há cátions móveis ( $\text{K}^+$ ) prevenindo-se a formação de carbonatos [17]. Assim, ao usar uma



membrana trocadora de ânions obtêm-se um aumento da eficiência da célula de combustível assim como uma diminuição da degradação da célula com o tempo de uso. Pode-se perceber então o quão importante é a membrana, sendo elemento fundamental no aperfeiçoamento do funcionamento da célula de combustível, agindo como transportadora de íons e como barreira para elétrons e gases.

Apesar dessas vantagens citadas, as membranas trocadoras de ânions ainda apresentam relativamente baixa condutividade iônica e baixa estabilidade química. Por isso, um dos grandes desafios na preparação de membranas trocadoras de íons se encontra no melhoramento da condutividade iônica e estabilidade química. Vale ressaltar também a necessidade de escolha de materiais não tóxicos, sustentáveis e de baixo custo para garantir o menor custo final da célula e produção em larga escala [18].

### **1.2.3. Membranas Trocadoras de Prótons (PEMs)**

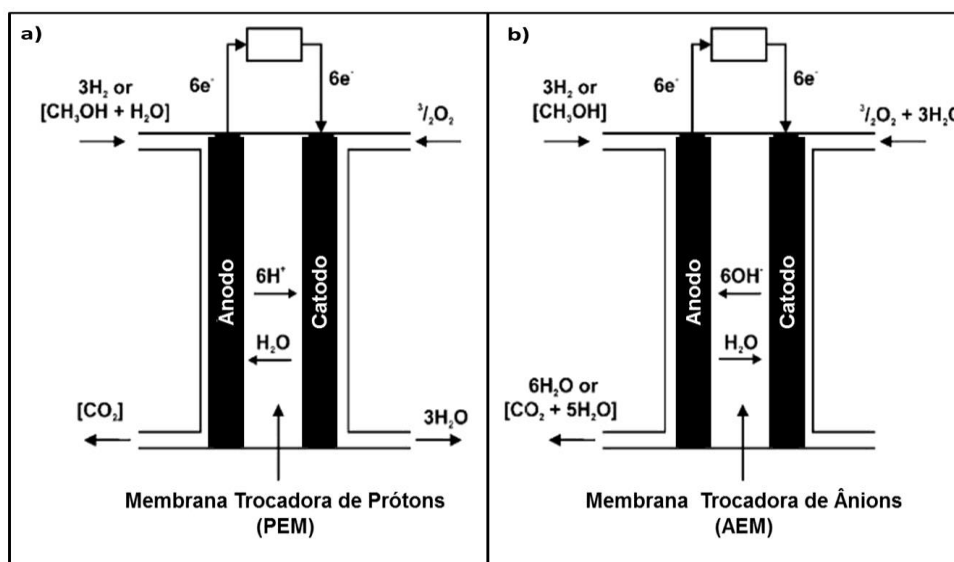
As membranas trocadoras de prótons servem como barreiras para passagem de materiais entre as partes que compõem a célula de combustível de duplo compartimento, ao mesmo tempo em que são permeáveis a íons  $H^+$  ou outros cátions. Entre as membranas comerciais destaca-se a Nafion<sup>®</sup> [6, 15, 19]. As células que usam esse tipo de membrana podem ser classificadas como PEMFC, como citado em sessão anterior. Uma das grandes vantagens desse tipo de dispositivo está em apresentar baixo peso e não necessitar do uso de líquidos corrosivos, como frequentemente usado em outros tipos de célula [10]. Porém, apesar da elevada eficiência, essa membrana apresenta um alto custo, o que aumenta drasticamente o custo final da célula de combustível.

Com o objetivo de contornar este problema, muitas pesquisas são desenvolvidas a partir do uso de diferentes polímeros para a síntese de membranas separadoras trocadoras de prótons.

A figura 3 mostra uma comparação entre os dois tipos de membranas trocadoras (de prótons e de ânions), ambas intermediando células alimentadas por hidrogênio ou metanol. Ocorrem diferenças importantes no funcionamento destas células, que dependem do tipo de membrana usada. Enquanto existe a

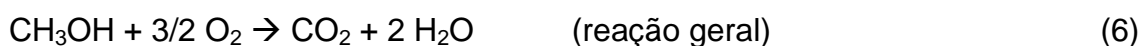
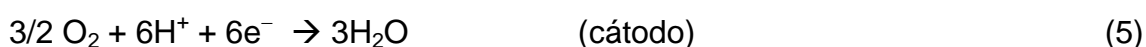
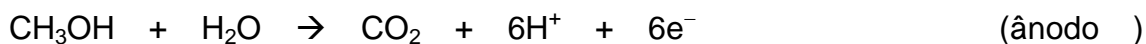
necessidade de presença de água no compartimento do cátodo para formar íons  $\text{OH}^-$  e a geração de água no compartimento do ânodo da célula com membrana trocadora de ânions pela oxidação do hidrogênio. Há a possibilidade de ocorrência do oposto ao ultimo processo numa célula com membrana trocadora de prótons, com a geração de água no compartimento do catódico, como pode ser visto na figura 3.

Figura 3 - Comparação entre reações presentes em células de combustível de hidrogênio e metanol, fazendo uso de PEM e AEM como membranas separadoras, respectivamente. Na figura 3a tem-se a passagem de cátions  $\text{H}^+$  e geração de água no compartimento catódico enquanto na figura 3b há a passagem de ânions  $\text{OH}^-$  e geração de água no compartimento do ânodo .

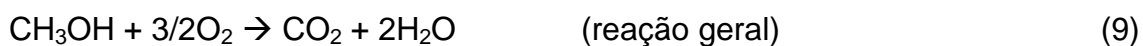


Adaptado de [17]

Em uma célula de combustível a base de metanol as reações envolvidas em caso de uso de membrana trocadora de prótons são, por exemplo, [14, 20]:



Em caso do uso de eletrólito alcalino numa membrana trocadora de ânions:



Tendo em vista que nas células que usam PEMs há um ambiente altamente ácido, uma importante aplicação introduzida com a utilização de membranas trocadoras de ânions sobre a de prótons está vinculada ao uso de metais não preciosos como eletrocatalisadores (substâncias que possibilitam a aceleração de uma reação que tenham no mínimo uma etapa eletroquímica). Além disso, há uma diminuição no transporte de álcool no caso de células de combustível a base de metanol e de etanol devido ao movimento oposto feito pelos íons hidroxila com relação ao movimento dos prótons nas membranas ácidas [16].

## O PVA

Entre os polímeros usados como membranas trocadoras de íons destaca-se o álcool polivinílico (PVA). Este consiste num material isolante, possuindo elevada hidrofiliabilidade (devido aos grupos que contém oxigênio), além de possuir boa biocompatibilidade, resistência, ser biodegradável e de fácil preparação. Seu uso tem sido reportado como emulsificante, na liberação controlada de fármacos, na engenharia de tecidos, entre outros. Segundo Pandit *et al.* (2014), esse material possui propriedades antiaderente, o que ajuda a diminuir na formação de biofilmes sobre a membrana constituída por PVA [16, 21, 22].

O PVA apresenta propriedades hidrofílicas, mas possui funções químicas que facilitam reações de ligações cruzadas (*crosslinking*) a partir de tratamentos específicos nas membranas, que podem ser químicos, térmicos ou ainda através de irradiação, permitindo assim a utilização em meio aquoso como nas células de combustível.

O processo de geração de ligações cruzadas pode ser realizado pela ação de ácido sulfocianato, como por exemplo, o ácido poli estireno sulfônico co-maleico e glutaraldeído (GA), tornando possível a modificação da estrutura do filme de PVA [15].

Um dado importante a ser medido acerca das membranas trocadoras de íons é a taxa de dilatação da membrana [23], pois o grau de dilatação da mesma depende das ligações cruzadas e da densidade de carga da rede polimérica, tanto quando da concentração do polímero.

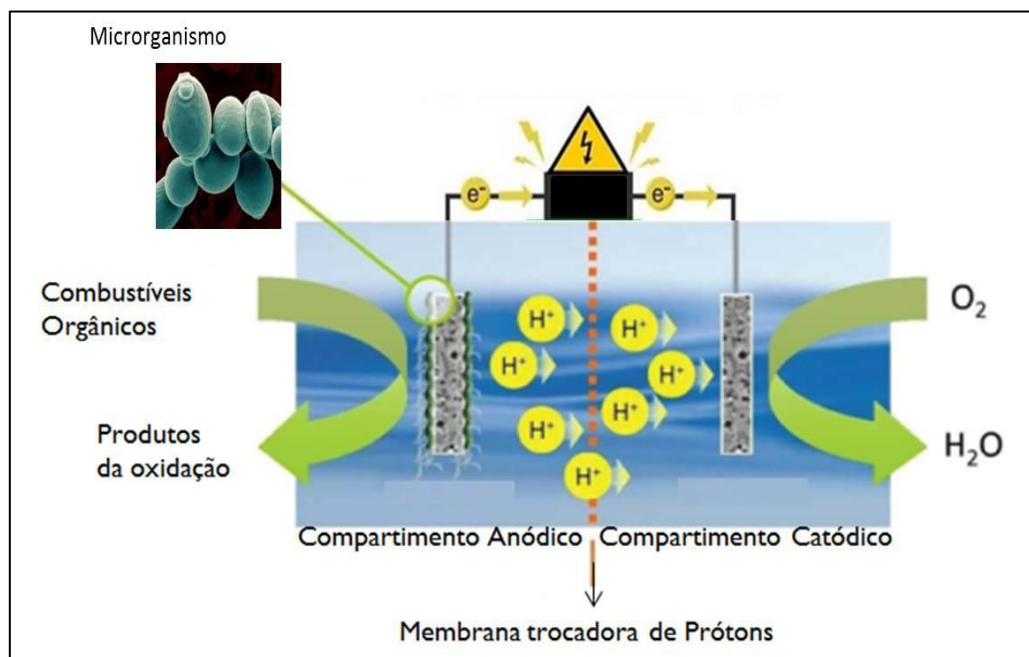
Essas membranas de PVA são muito utilizadas em células combustíveis, usando microrganismos para a geração de energia. Como será explicado de forma mais aprofundada no próximo item.

#### **1.2.4. Células de Combustível Microbianas**

A criação da primeira célula de combustível microbiana foi publicada por Potter em 1911 [8, 24] e a partir deste marco muito se tem evoluído. Porém o princípio de funcionamento continua basicamente o mesmo. A MFC é uma espécie de dispositivo eletroquímico que possibilita a geração de energia e o tratamento de águas através de atividades catalíticas de microrganismos. Nesse processo, acontece simultaneamente a conversão de energia química, que pode ser proveniente, por exemplo, da oxidação de uma fonte de carbono como carboidratos, resultando em energia elétrica através da utilização dos processos metabólicos bioquímicos intracelulares de bactérias ou leveduras. Geralmente são utilizadas em dispositivos de baixa potência [6, 15, 25-28].

As MFCs de duplo compartimento são compostas basicamente por um eletrodo funcionando como ânodo e outro como cátodo, estando dispostos em dois compartimentos separados por uma membrana trocadora de íons, constituindo as três principais partes de uma célula microbiana [21, 26]. Na célula desenvolvida nesta tese foram usadas duas placas quadradas de acrílico, dois discos vasados de teflon perfurados na entrada dos eletrodos e membrana trocadora de íons sintetizada em laboratório, montados como demonstrado no esquema da figura 4.

Figura 4 - Esquema da célula de combustível microbiana cujas partes são: o compartimento anódico (onde são depositados os microrganismos) e o catódico, além de uma membrana por onde passam os íons e circuito externo por onde circula os elétrons gerados no processo.



Adaptado de [29]

Na célula, o ânodo aceita os elétrons liberados através do metabolismo dos microrganismos e os elétrons seguem pelo circuito externo na direção do cátodo, onde se combinam com prótons que vieram do compartimento do ânodo e com o oxigênio do ar, gerando água [30]. De acordo com Logan *et al.* (2006), o material mais versátil a ser utilizado como eletrodo é o carbono, como por exemplo o grafite, compactado na forma de chapas ou fibras, grãos, etc. [31].

Entre os dois compartimentos há um eletrólito que possibilita aos íons um caminho a percorrer, a membrana separadora permeável a íons, que no caso das MFCs são membranas trocadoras de cátions. Nesse processo, a grande importância de uso de membranas de qualidade nas MFCs se deve principalmente ao fato de que é necessário que o oxigênio não passe do compartimento do cátodo para onde se encontram as bactérias no ânodo, pois causaria diminuição da eficácia da célula, uma vez que prejudicaria o fluxo de elétrons no sistema [28]. Em substituição à membrana pode ser utilizada uma

ponte salina, porém como resultado tem-se uma menor potência gerada, devido à resistência à difusão das cargas ao longo do material [10, 31, 32].

O compartimento do cátodo constitui o compartimento abiótico da MFC, onde os elétrons liberados pelo ânodo passam através de um terminal aceitador e são liberados para este compartimento, sendo o oxigênio o aceitador final dos elétrons. Nesse processo, os eletrodos realizam papel essencial na transferência de elétrons e assim possibilitar a utilização da energia gerada. [26]

Durante a geração de energia, muitas são as variáveis envolvidas, como por exemplo, a temperatura, o pH neutro [30], o tipo e concentração de microrganismos, a resistência do eletrólito, a composição do substrato adicionado no compartimento do ânodo, a composição da membrana que separa os dois compartimentos, a cinética em que os elétrons são transferidos do ânodo para o cátodo, a composição de eletrodos do ânodo e do cátodo, assim como a dinâmica de formação de biofilmes no ânodo de acordo com a morfologia de sua superfície. Essas variáveis geram algumas barreiras tecnológicas à comercialização das células de combustível como a durabilidade, o tempo de vida da célula e os custos dos componentes [10, 21, 31].

Sendo biofilmes comunidades biológicas com alto grau de organização formadas pelos microrganismos, comunidades funcionais que garantem aos mesmos maior concentração de nutrientes, proteção contra fatores externos e reações simbióticas [33].

Como uma forma de superar esses desafios citados, as células de combustível microbianas têm atraído bastante atenção da comunidade científica devido ao seu grande potencial em possibilitar a recuperação de energia a partir de águas de resíduos domésticos ou industriais ou até a partir de excrementos humanos em naves espaciais. Apresentando vantagens como longo tempo de vida e utilização de substâncias simples como açúcar [10, 21]. Porém, um dos grandes desafios a serem conquistados ainda está em possibilitar uma geração de energia em larga escala por parte das MFCs.

### 1.2.5. Microrganismos

Os principais microrganismos utilizados em células de combustível microbianas são as bactérias e as leveduras. As bactérias são seres vivos unicelulares procariontes, que não possuem envoltório nuclear, possuindo apenas parede celular. Enquanto as leveduras são seres eucariontes (*i.e.*, possuem núcleo verdadeiro) e regiões celulares bem definidas, pertencentes ao reino dos fungos. Há registros da existência de seres procarionte a cerca de 3,8 bilhões de anos atrás, enquanto os eucariontes datam de 2,7 bilhões de anos. [34]

Muitas são as bactérias utilizadas em células de combustível microbianas, como a *Escherichia coli*, a primeira a ser testada por Potter há mais de um século. Ao longo de muitas pesquisas já realizadas, os mecanismos de transferência extracelular de elétrons foram bem estabelecidos para bactérias do gênero *Geobacter metallireducens*, *Salmonella spp*, entre outros. Seus mecanismos se desenvolvem na ausência de oxigênio e ambiente natural, como solos e sedimentos aquáticos [27].

As leveduras como, por exemplo: *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida melibiosica*, *Hansenula anomala*, também são usadas há séculos em processos tecnológicos para a indústria, principalmente na produção de cervejas, as leveduras destacam-se por poderem ser cultivadas com crescimento rápido em um amplo espectro de substratos e por serem bastante resistentes a diversas condições ambientais. Podendo ser utilizadas inclusive para produção de energia, álcool e dessalinização [30].

O álcool é produzido a partir da sacarose utilizando levedura no processo de fermentação, sendo possível obter álcool absoluto ou anidro após destilação. A reação de fermentação pode ser vista na equação 10 [35].



Onde:

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  = Sacarose

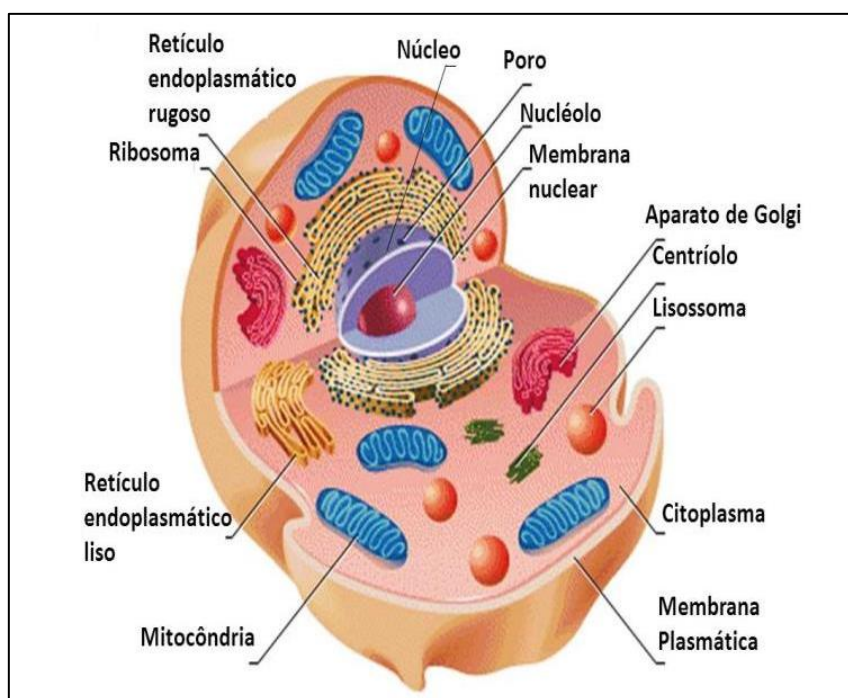
$2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  = Glicose + frutose

$4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  = Etanol

No processo de geração de energia a levedura *Saccharomyces cerevisiae* destaca-se por apresentar características importantes como temperatura ótima de crescimento, aproximadamente 30°C (temperatura ambiente), não ser patogênica, ter custo acessível e poder ser mantida em estado sólido por muito tempo [36].

Esses dois microrganismos citados, a bactéria e a levedura, diferenciam-se no uso como geradoras de energia em células de combustível basicamente pelas suas composições. As leveduras possuem tamanho em média cinco vezes maior que as bactérias, apresentando uma membrana plasmática que delimita as microestruturas, mitocôndrias que são responsáveis pela conversão da energia aeróbica em ATP (trifosfato de adenosina). Enquanto a célula bacteriana não apresenta membrana nuclear, apresentando apenas parede celular e outros componentes, como pode ser visto nas figuras 5 e 6.

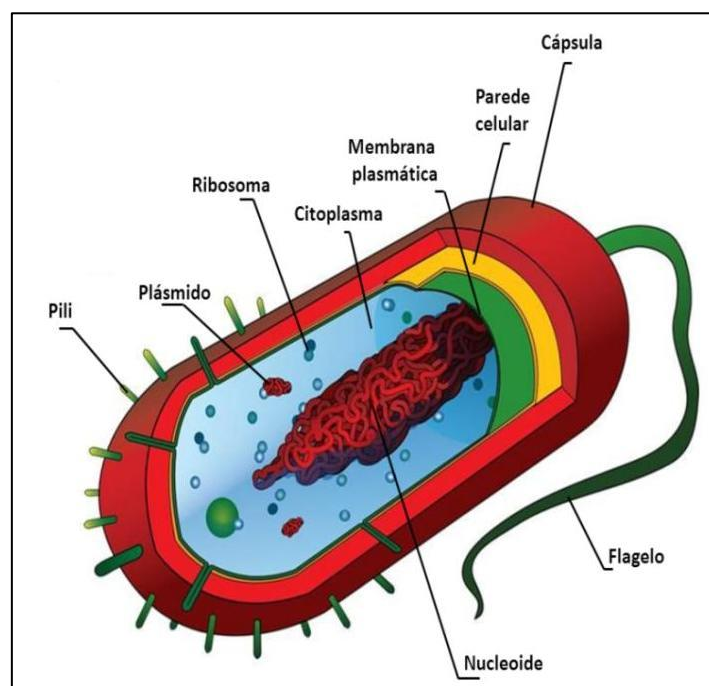
Figura 5 – Representação de uma célula eucarionte



Adaptado de: <https://www.educandose.com/organelos-celulares/>



Figura 6 - Representação de uma célula procarionte



Adaptado de: <https://www.resumoescolar.com.br/biologia/estrutura-celular-das-bacterias/>

Tendo em vista essa diferenciação entre os microrganismos, foi utilizada como elemento gerador de energia na célula de combustível microbiana a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, pelo fato de apresentar propriedades superiores às bactérias sendo o primeiro organismo biotecnológico que temos na natureza. Além disso, apresenta também benefícios relacionados a uso de mediadores no processo de geração de energia como será explicado na próxima seção.

#### 1.2.6. O processo de geração de energia e os mediadores

A geração de energia em células de combustível envolve processos eletroquímicos, bioquímicos e microbiológicos onde alguns fatores são fundamentais para seu bom desempenho. Por exemplo, o substrato precisa ser uma boa fonte de carboidrato como sacarose, glicose, frutose, caldo de cana de açúcar, melão, entre outros [37]. A escolha desse combustível depende

muito de processos envolvidos assim como tipo de microrganismos. Segundo pesquisa realizada por Borah, et al. (2013), o desempenho da glicose é superior ao de outros substratos [3, 37]. Nesse processo, os microrganismos são utilizados como catalizadores que conseguem converter matérias orgânicas ou inorgânicas a  $\text{CO}_2$ , tornando possível a geração de energia [3, 26].

A oxidação da glicose na célula pode ser obtida a partir de três caminhos principais: glicólise, ciclo de ácido tricarboxílico mitocondrial (TCA), e transporte eletrônico mitocondrial para síntese de ATP [38].

A glicólise é a oxidação da glicose em piruvato, o que é seguido pela decarboxilação oxidativa de piruvato em acetil-coA – em interface com a mitocôndria - caracterizando uma transição irreversível na direção do ciclo TCA. Os redutores equivalentes que são gerados pela atividade do ciclo TCA são usados pela cadeia de transporte de elétrons através das mitocôndrias para possibilitar a síntese de ATP [38].

O acetil-coA se oxida para  $\text{CO}_2$  e reduz o NAD para NADH. Este processo influencia o mecanismo de transporte elétrico mitocondrial, o qual é aplicado na fosforilação oxidativa para a síntese de ATP. A transferência exógena de elétrons das células introduz um papel chave no processo de geração de energia biológica.

Se considerarmos o comportamento de transferência de elétrons a partir dos biocatalizadores, dois diferentes mecanismos são observados nos mesmos: microrganismos que são capazes de possibilitar uma transferência extracelular direta de elétrons como é o caso de *Rhodoferrax ferrireducens* *Geobacter sulfurreducens*, elas possuem enzimas redox nas suas membranas conseguindo transferir elétrons para material externo a elas, como por exemplo, o eletrodo da MFC. Esse tipo de processo apresenta uma limitação relacionada à necessidade de contato físico entre o microrganismo e o eletrodo [31].

O segundo mecanismo de transporte de elétrons requer a ação de mediadores endógenos ou exógenos. Os mediadores são corantes penetram através da membrana das bactérias ou leveduras e alcançam as espécies reativas dentro das mesmas, sendo que o potencial redutor do mediador precisa combinar com o potencial do metabólito [37]. A habilidade de coloração

do mediador ajuda-o a aderir na membrana celular e possibilitar a transferência tanto de elétrons quanto de prótons, fazendo com que ocorra uma melhoria na eficiência da célula de combustível. Esses corantes adquirem reversivelmente forma oxidada e reduzida ao longo dos processos de transferência de elétrons, constituindo um ciclo *redox* tanto no compartimento do ânodo quanto no do cátodo, tornando o processo mais estável, sendo esses processos mais eficientes em ambiente com ausência de oxigênio [28, 31, 36].

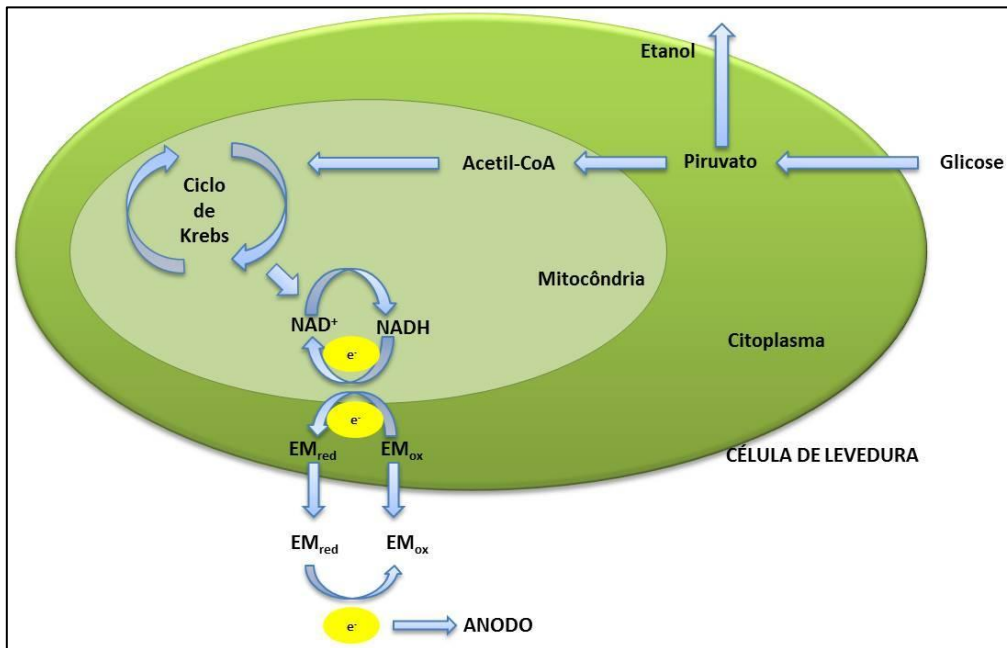
Os mediadores podem ser endógenos ou exógenos. Os endógenos são produzidos pelo próprio microrganismo, como exemplo de microrganismos capazes de produzir mediadores endógenos temos as bactérias *Escherichia Coli* (*E. Coli*), *Shewanella putrefaciens* e *Pseudomonas* que em seu metabolismo produzem componentes possibilitando uma comunicação entre a cepa e o eletrodo. Porém esse processo muitas vezes apresenta limitações não possibilitando a captação eficiente dos elétrons [39]. No caso da *E. Coli*, de acordo com Zhang et al. (2006) [39], o desempenho pode ser melhorado com a aclimação das bactérias e com a produção de várias gerações da cepa submetidas ao mesmo substrato e com as mesmas condições para, assim, selecionar as cepas que transfiram elétrons com mais eficiência. O que torna o processo bem mais demorado e diminui a eficiência total do mesmo.

De acordo com Lovley (2006), outros microrganismos, como a *Saccharomyces cerevisiae* podem ser utilizados de maneira mais simples e eficiente na geração de energia a partir do uso de mediadores exógenos, que alcançam a cadeia de transferência de elétrons sendo mudados do estado oxidado para o reduzido, e migrando (como um lançador de elétrons) da mitocôndria para o ânodo depois que os mediadores exógenos são oxidados e retornam para as células [40]. Como exemplo de mediadores tem-se verde de bromocresol, vermelho neutro, vermelho de metila, alaranjado de metila, azul de metileno, caracterizados por potencial redutor próximo ao do biocatalisador [41, 42].

Entre os aceitadores de elétrons no compartimento do cátodo, o oxigênio é um dos mais utilizados. Porém, na tentativa de aumentar a tensão na célula são considerados alguns aditivos neste compartimento para servirem como aceitadores de elétrons, como por exemplo: ferricianetos, dicromato de permanganato e peróxido, devido a terem alto potencial redutor [6, 31].

O processo completo de transferência de elétrons da célula de microrganismo para o ânodo a partir de mediadores exógenos é esquematizado na figura 7.

Figura 7 - Esquema do processo de transferência de elétrons da célula para o ânodo em uma célula de combustível biológica. (Ciclo de Krebs)

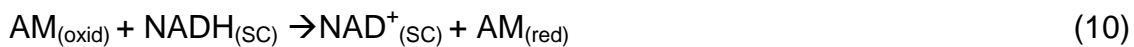


Fonte: Próprio autor

Nesse processo, o NADH (nicotinamida adenina dinucleótido reduzido), pode ser facilmente acessado pela molécula do mediador que está agregada à membrana da célula da levedura. Ocorrendo assim um ciclo redox de NADH/NAD<sup>+</sup> (com a redução do mediador e oxidação do NADH à NAD<sup>+</sup>), tornando assim o processo de glicólise contínuo [28].

No caso do uso de azul de metileno (AM) como mediador no compartimento do ânodo e ferrocianeto de potássio (FP) como mediador no compartimento do cátodo em célula de combustível utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (SC), ocorrem as reações abaixo listadas e o processo ilustrado na figura 8 [28].

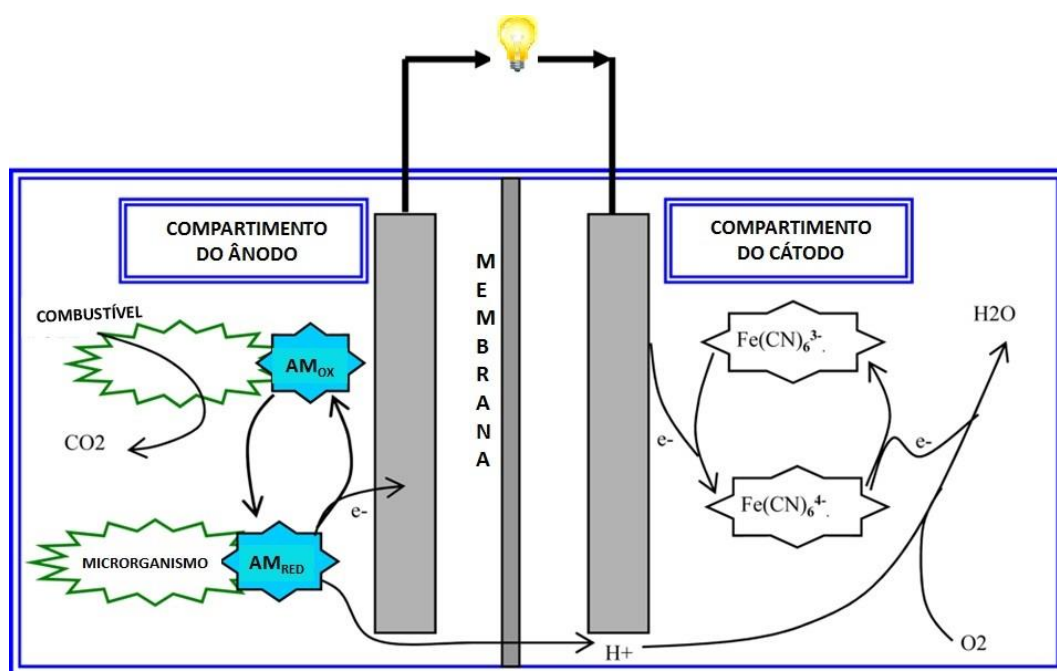
No compartimento do ânodo :



No compartimento do cátodo:



Figura 8 - Ação dos mediadores na célula de combustível à base de levedura. Presença de azul de metileno no compartimento do ânodo (onde há a redução e posterior oxidação do mesmo) agindo como catalisador da reação de transferência dos elétrons do microrganismo para o circuito. Assim como, presença de ferrocianeto de potássio agindo como catalisador no compartimento do cátodo.



Adaptado de [28]

Segundo Mardiana *et al.* (2016), a presença de ferrocianeto no compartimento do cátodo age como um aceitador de elétrons mais favorável que o oxigênio, pela possibilidade do oxigênio atravessar o eletrólito e reagir

com o mediador presente no compartimento do ânodo [30]. No entanto, muitos estudos relatam que a células com compartimento do cátodo baseados em oxigênio possibilitam uma maior geração de energia, devido ao seu alto potencial de oxidação [19, 31].

Ainda cabe salientar o fato de que o uso de mediadores representa um custo a ser agregado no valor final da célula podendo ser também um elemento poluidor no sistema, porém quando se analisa o custo-benefício envolvido no processo percebe-se o melhoramento na potência do dispositivo ocasionado pelos uso de mediadores [27, 36].

O mecanismo citado nesse tópico representa o princípio das células de combustíveis microbianas (MFCs) [8], caracterizado como grande candidato para o tratamento de águas, bioremediação e geração de energia [6, 43-45]. Sendo estabelecida esta geração de energia a partir da transferência de elétrons da bactéria ou levedura para o eletrodo (ânodo), seguida pela migração do elétron para o cátodo através do circuito externo [31].

Dessa forma, pode-se perceber que a partir do uso desse dispositivo é possível de uma forma simples e com baixo custo realizar a utilização de material biológico para a geração de energia e com isso obter uma considerável produção. Por isso que esta forma de geração de energia destaca-se perante as outras, representando um campo a ser explorado e apresentando grandes chances de ser um dos dispositivos mais utilizados no futuro como um grande substituto aos combustíveis fosse.

Porém, a problemática energética também recai em formas de armazenamento dessa energia gerada. O que pode ser solucionado pelo uso de supercapacitores, que serão tema da segunda parte desta pesquisa.

## 1.3. Supercapacitores

Frente à necessidade atual de sustentabilidade energética e preservação do meio ambiente se faz necessário o desenvolvimento de dispositivos que proporcionem o armazenamento de energia e ao mesmo tempo façam uso de materiais que não prejudiquem os ecossistemas. Por apresentarem alta densidade de energia, com armazenamento a partir de reações redox, rápidas e reversíveis, boa estabilidade cíclica e serem produzidos com materiais sustentáveis, os supercapacitores aparecem como uma importante ferramenta a ser utilizada no armazenamento de energia como alternativa para superar esses problemas que afetam o planeta atualmente [46, 47].

Esses dispositivos podem atuar tanto substituindo quando complementando o papel das baterias quando é necessária uma alta potência e grande estabilidade cíclica ou ainda quando é necessária energia intermitente com demandas de potência variáveis como no caso de veículos elétricos durante a frenagem e aceleração [48].

A descoberta dos capacitores deve-se ao jurista e físico alemão Ewald Georg von Kleist (1700 - 1748) em 1745 [49], ao descobrir que uma carga poderia ser armazenada, conectando um gerador de alta tensão eletrostática através de um fio até uma jarra de vidro com água, que segurava com a mão. Após remover o gerador, ao tocar o fio, teve como resultado um doloroso choque elétrico. Tal dispositivo foi melhorado no ano seguinte pelo físico holandês Pieter van Musschenbroek (1692 - 1761).

### 1.3.1. Pseudocapacitância e Capacitância Elétrica de Dupla Camada

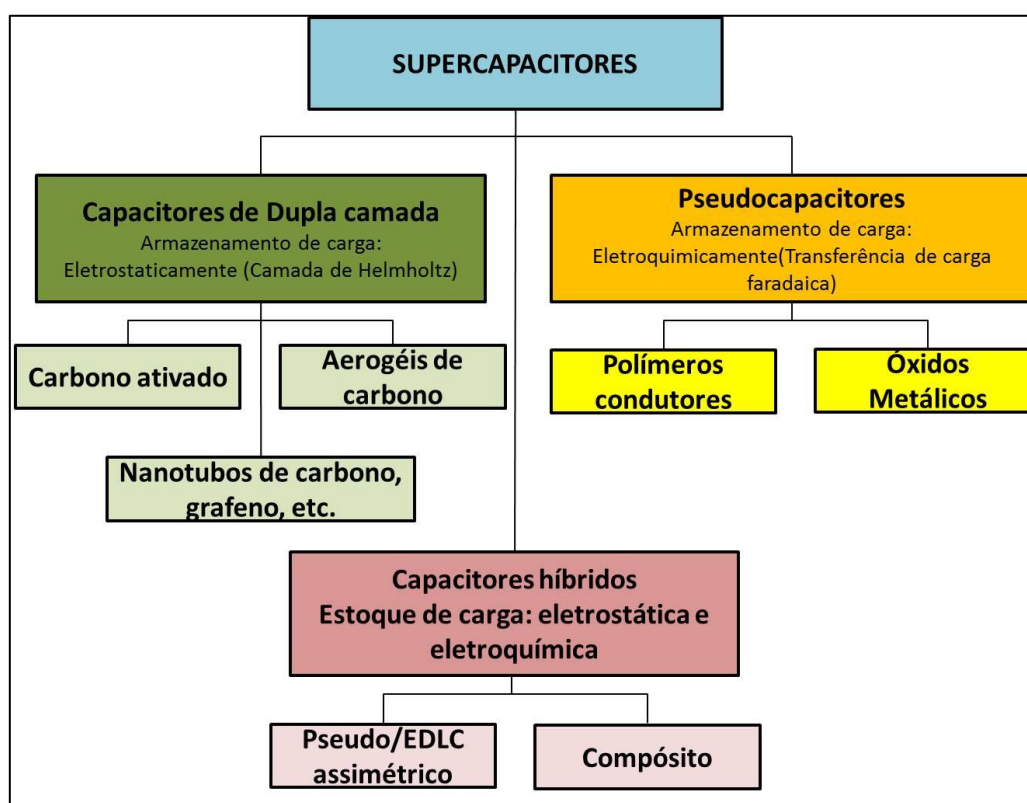
Existem dois tipos de comportamento a serem apresentados por dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia sendo alimentados por uma corrente constante no seu processo de carga e descarga.

O primeiro comportamento apresentado pelas baterias consiste num formato *plateaux* de descarga. Já no comportamento característico dos

capacitores é esperado um comportamento de descarga em formato triangular que se repete de forma cíclica.

A capacitância pode ser definida como a habilidade que um corpo possui de armazenar cargas elétricas. Os capacitores eletroquímicos, também chamados de supercapacitores, geralmente são formados por dois eletrodos separados por uma membrana sólida. Podendo ser classificados em dois tipos: os pseudocapacitores e os capacitores elétricos de dupla camada (EDLC) [46, 50]. Como descrito no esquema da figura 9.

Figura 9 - Diferentes tipos de supercapacitores e materiais usados



Segundo Brousse *et al.* (2015), existe uma eletroquímica fundamental por trás do mecanismo de pseudocapacitância que deve ser respeitada ao denominarmos materiais que funcionam como pseudocapacitores. A palavra pseudocapacitância provém da junção das palavras “pseudo” e “capacitância”, onde o prefixo “pseudo” representa algo que seja falso ou que tem aparência de algo mesmo sem ser exatamente aquilo, uma espécie de imitação. Assim, um pseudocapacitor é um eletrodo que apresenta assinatura eletroquímica similar a de um capacitor, mesmo que suas cargas estocadas sejam

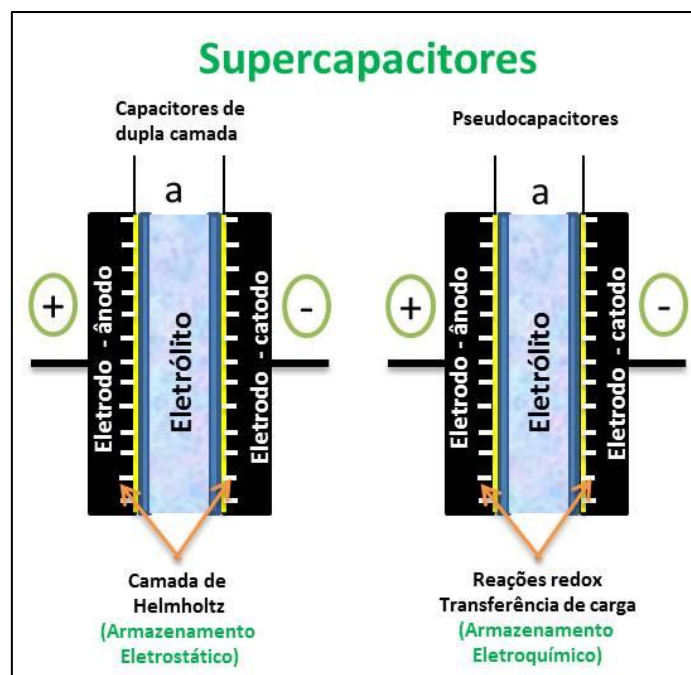


provenientes de diferentes mecanismos de reação [50]. Em geral, ocorre uma dependência linear no comportamento elétrico entre a carga que é armazenada e a mudança de potencial dentro da região em análise, a partir do mecanismo de transferência de elétrons. Entretanto, não há a dependência, havendo apenas relação com a acumulação de íons na dupla camada eletrônica.

Dessa forma, o termo pseudocapacitância é usado para descrever o comportamento de materiais usados como eletrodos, por exemplo, polímeros condutores e óxidos metálicos como  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , etc, similares a eletrodos capacitivos como carbonos ativados, sendo o  $\text{MnO}_2$  um dos mais investigados pela comunidade científica, devido a sua elevada capacitância específica da ordem de 1370 F/g, além do baixo custo [47, 50, 51].

Já a **capacitância de dupla camada** (EDLC) regular surge da dependência de potencial da densidade superficial de cargas armazenadas eletrostaticamente (não faradaicamente), nas interfaces dos eletrodos do capacitor, ou seja, na superfície do material ativo, onde os íons são absorvidos e liberados, formando assim a dupla camada elétrica. Enquanto a **pseudocapacitância** surge na superfície do eletrodo a partir da aplicação de um mecanismo diferente de armazenamento de carga. Neste caso há a carga-descarga faradaica entre eletrólito e eletrodo a partir da passagem de cargas através da dupla camada, como acontece em baterias [46, 50]. Os dois tipos de supercapacitores citados acima podem ser vistos na imagem apresentada na figura 10.

Figura 10 - Imagem ilustrativa dos dois tipos de Supercapacitores (EDLC e Pseudocapacitores)



Fonte: Próprio autor

É interessante salientar que os óxidos metálicos abundantes na natureza, principalmente os metais de transição, quando utilizados em pseudocapacitores apresentam estados de valência estáveis e múltiplos que proporcionam um maior número de reações redox, e assim uma maior densidade de energia quando comparado com os eletrodos de EDLC [46].

Os únicos inconvenientes da utilização de óxidos metálicos nos pseudocapacitores estão no fato das reações redox não serem totalmente reversíveis, causando uma baixa estabilidade cíclica, o que ocasiona uma diminuição na condutividade elétrica. Esta também pode ser causada pelo amplo *band gap* dos óxidos metálicos de transição, por serem semicondutores. Esses problemas podem ser solucionados pelo uso dos polímeros condutores, como polipirrol, polianilina e politiofeno, que apresentam alta capacitância específica e condutividade elétrica, também estocando carga de forma rápida pelo mesmo processo faradaico [47].

No entanto, os polímeros condutores apresentam também o seu lado negativo relacionado ao uso como eletrodos de supercapacitores, por serem

geralmente frágeis, e também possuírem pequena estabilidade no ciclo de carga e descarga. Por outro lado, nanotubos de carbono e carbonos ativados utilizados em eletrodos de EDLC apresentam estabilidade cíclica e condutividade elétrica elevada, apesar do valor da capacitância limitar um pouco o uso desses materiais [46].

Nesse contexto, o uso de nanocompósitos formados por polímeros condutores, óxidos metálicos e nanotubos de carbono aparecem como uma opção relevante para síntese de eletrodos de supercapacitores. De acordo com Tao *et al.* (2013) [47], o alto desempenho de eletrodos de polipirrol em nanocomposito com óxido de manganês pode ser explicado pela integração dos dois materiais, unindo as vantagens apresentadas pelo polipirrol e do óxido de manganês. O que pode ser estendido também para o uso de nanotubos de carbono formando nanocomposito juntamente com essas duas substâncias [47].

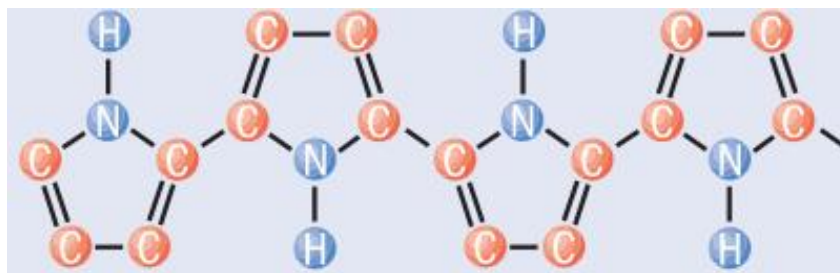
### **1.3.2. Materiais aplicados a eletrodos de supercapacitores**

#### ***Polipirrol***

O polipirrol é um composto aromático e heterogêneo, formado a partir da polimerização do monômero pirrol. Apresenta, ponto de fusão 23° C, ponto de ebulição 131°C, peso molecular 67,09 g/mol e densidade específica 0,967 g / cm<sup>3</sup> [52].

A formação do polipirrol se dá a partir de reações de oxidação, onde os monômeros se formam na presença de contra-íons. O mesmo pode ser polimerizado por polimerização física, química ou eletroquímica. Na figura 11 pode ser vista uma imagem ilustrativa de uma cadeia de polipirrol.

Figura 11 – Esquema de uma cadeia de polipirrol, formada por monômeros de pirrol ( $C_4H_5N$ ).



[53]

O polipirrol apresenta-se como polímero bastante promissor devido ao fato de possuir estabilidade ambiental excelente, reação redox reversível além de ser facilmente sintetizado. Apresenta também boa condutividade intrínseca ( $10^2 - 10^3 S/cm$ ) [54, 55].

### **Nanotubos de Carbono**

Os nanotubos de carbono são compostos que apresentam propriedade bastante úteis para diversas aplicabilidades, como força mecânica, estabilidade química, e excelentes propriedades elétricas [56]. Embora existam debates sobre a primeira elaboração de tais estruturas, credita-se ao físico japonês Sumio Iijima (*n.* 1939) a rápida disseminação e primeiras aplicações [57].

### **Dióxido de Manganês**

O dióxido de manganês apresenta intrinsecamente baixa condutividade elétrica. Uma alternativa seria o uso desse material em compósito com metais, o que é prejudicado pelo custo elevado. Como opção mais econômica e eficiente tem-se a síntese de compósitos juntamente com polímeros condutores, materiais que apresentam alta condutividade, estabilidade e comportamento capacitivo [58]. De acordo com Li *et al.* (2013) [55], acredita-se que o  $MnO_2$  seja bastante promissor ao ser aplicado como ânodo em baterias de lítio devido a seu baixo custo, não prejudicar o meio ambiente, ser abundante e ter alta capacidade de armazenamento de energia. Vem sendo

considerado entre os óxidos metálicos o candidato mais competitivo para uso em supercapacitores [59], apesar de apresentar algumas limitações, pois seu uso está sendo mais analisado na forma de nanocompositos com materiais formados por carbono ou polímero condutores.

### ***Nanocompositos Poliméricos***

Os nanocompósitos poliméricos apresentam uma grande vantagem quando comparado a outros materiais, pois apresentam uma área superficial específica excepcionalmente alta. Estes podem ser aplicados como materiais de alto desempenho, tais nanocompositos são formados a partir da dispersão de nanopartículas da ordem de nanômetros numa matriz polimérica [60].

São muitos os polímeros condutores que geram interesse na comunidade científica, podendo ser citados o polipirrol, a polianilina e o politiofeno. Apresentam características relevantes como elevada condutividade, fácil síntese, estabilidade e sustentabilidade ambiental. E quando formam um nanocompósito com outros materiais essas propriedades são ainda melhoradas, pois ocorre um efeito sinérgico. Um exemplo desse melhoramento pode ser exemplificado nos nanocompósitos polímeros / materiais inorgânicos, que apresentam maior fotoestabilidade e aprimoramento da transferência de elétrons, o que permite diversas aplicações importantes. Os nanocompósitos de polipirrol e dióxido de manganês, por exemplo, apresentam alto desempenho eletroquímico capacitivo quando comparado com a atuação dos componentes em separado [61].

Assim, no capítulo 1 foi possível relacionar diferentes teorias essenciais para que fossem atingidos os objetivos esperados nesta pesquisa. No próximo capítulo serão mostradas as diferentes técnicas experimentais usadas nesta tese, assim como os métodos e materiais utilizados na preparação das amostras.

# CAPÍTULO 2

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 2.1. Introdução

Nas investigações realizadas neste trabalho foram usados equipamentos e técnicas experimentais que possibilitaram a elaboração e caracterização dos materiais, assim como a análise do comportamento dos mesmos em seu processo de aplicabilidade para os fins aos quais são destinados. As técnicas experimentais usadas foram: espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), análise térmica a partir do calorímetro exploratório de varredura (DSC, *Differential Thermal Analysis*), espectroscopia de impedância elétrica (EIS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e de Raios X. Foi também usado um multímetro para a análise da geração de energia nas Células Microbianas.

Os equipamentos usados nas técnicas citadas foram disponibilizados pelo Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos (LEIMO), na UNIVASF em Juazeiro-BA e no Centro de Tecnologias do Nordeste (CETENE) situado em Recife-PE.

### 2.2. Equipamentos e Técnicas Usadas

#### 2.2.1. Microscopia Eletrônica

O microscópio eletrônico atua com o mesmo princípio do microscópio óptico, porém usa um feixe de elétrons no lugar de um feixe de luz. Esse fato torna o microscópio eletrônico muito mais potente, uma vez que o comprimento de onda do elétron é muito menor que o da luz visível, tornando possível a

obtenção de imagens com resolução milhares de vezes melhor [62]. Os microscópios eletrônicos são usados para obter informações da amostra com relação à topografia, morfologia, composição e até mesmo em como os átomos estão arrançados na mesma, através do uso da cristalografia [63].

### ***Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

O primeiro MEV utilizado nas observações de amostras foi descrito pelo engenheiro e inventor russo Vladimir Kosmich Zworykin (1888 - 1982) em 1942; já o primeiro instrumento comercial foi desenvolvido em 1965 [62].

Desde então, muitos avanços foram alcançados, e atualmente um microscópio eletrônico de varredura possibilita a obtenção de imagens de alta resolução, podendo ser observadas imagens com resolução melhor que 1 nm. O seu princípio de funcionamento consiste em, a partir do uso de um feixe de elétrons de diâmetro pequeno, explorar a superfície da amostra em cada ponto através de linhas sucessivas. O sinal é transmitido do detector a uma tela, sendo resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície incidente da amostra. Assim, os elétrons e as ondas eletromagnéticas que são produzidas nessa interação são usadas para formar as imagens [64].

As partes mais importantes de um MEV são: o sistema de vácuo, sistema de geração do feixe de elétrons, sistema de manipulação do feixe de elétrons, sistema de interação do feixe com a amostra, sistema de detecção, sistema de processamento de sinal, sistema de exibição e gravação de imagem.

Dessa forma, a imagem resulta de uma amplificação do sinal obtido a partir da interação entre o feixe de elétrons e o material da amostra. Esses sinais são emitidos principalmente por elétrons secundários e retroespalhados [62].

### ***Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)***

O microscópio eletrônico de transmissão (TEM) foi o primeiro tipo de microscópio eletrônico, desenvolvido pelos alemães Max Knoll (1897 - 1969, engenheiro) e Ernst August Friedrich Ruska (1906 - 1988, físico) em 1931 [63].

Diferentemente da microscopia eletrônica de varredura, onde os elétrons são refletidos, na microscopia eletrônica de transmissão os elétrons atravessam uma amostra relativamente fina. Há três possíveis interações entre o feixe de elétrons e a amostra: os elétrons podem ser simplesmente transmitidos através da amostra (quando nenhuma interação ocorre dentro da mesma), difratados ou inelasticamente disseminados. Quanto menor a espessura da amostra maior a possibilidade de ocorrer a transmissão completa do feixe de elétrons. Assim, áreas mais espessas aparecem mais escuras na imagem obtida [63].

Como os elétrons incidentes possuem um mesmo comprimento de onda, então é possível caracterizar o material a partir do padrão obtido após a incidência dos elétrons na amostra. A partir do uso de lentes magnéticas é formado um padrão de pontos que fornece informações do material com relação à arranjo atômico, orientação, fases presentes no mesmo, informações cristalográficas, entre outros.

O TEM possui como componentes principais: sistema de vácuo, fonte de elétrons, lentes condensadoras, abertura do condensador, porta amostras, lentes objetivas, abertura das objetivas, lentes projetoras e sistema de exibição da imagem.

Dessa forma o microscópio eletrônico de transmissão fornece informações em escala atômica, bastante precisas para estudos em diversos tipos de materiais devido a enorme tecnologia envolvida no funcionamento desse tipo de equipamento.

### **2.2.2. Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS)**

De acordo com Mac Donald [65], a impedância começou a ser introduzida no campo da engenharia elétrica, pelo engenheiro e matemático inglês Oliver Heaviside (1850 - 1925) na década de 1880.

A espectroscopia de impedância consiste na medida da resposta elétrica de um determinado material e a subsequente análise de todo campo de investigação acerca das propriedades físico-químicas desse sistema. De um modo geral, as análises são feitas em um domínio de frequência enquanto as medidas são feitas geralmente no domínio do tempo. Partindo da aplicação de um sinal de tensão senoidal na interface com os eletrodos que gera uma



corrente elétrica a partir da qual podem ser medidas a defasagem e amplitude (parte real e imaginária) relativamente à tensão. Desta maneira a impedância pode ser obtida de um sinal utilizando de uma transformada de Fourier [66, 67].

Tal técnica pode ser caracterizada como um meio não invasivo de análise de materiais, que possibilita o monitoramento de processos em nível molecular. Inicialmente usada para determinação de capacitância de dupla camada, com o aprimoramento da técnica passou a ser usada em caracterizações mais complexas, fornecendo informações acerca das interfaces, estruturas e reações ocorridas no sistema em questão. Passou a desempenhar assim um papel importante no desenvolvimento e nos estudos acerca de sistemas iônicos, síntese de membranas, sistemas biológicos, entre outros [68, 69].

A partir da espectroscopia de impedância é possível analisar a eletroquímica de diversos sistemas com eventos que incluem transferência interfacial de cargas a partir da difusão de reagentes ou produtos das reações [70].

Os equipamentos usados para análise de espectroscopia de impedância neste trabalho foram o Solartron 1260A Impedance Analyzer com interface dielétrica 1296 (Solartron Instruments, Inglaterra) e o Autolab PGSTAT302N.

### **2.2.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Em temperaturas acima do zero absoluto os átomos presentes em moléculas estão em contínua vibração em relação uns aos outros. A absorção na região do infravermelho é resultado de mudanças no estado rotacional e vibracional das moléculas/unidades estruturais. Enquanto a frequência de absorção depende da frequência vibracional das moléculas, a intensidade de absorção depende da eficiência de energia do fóton de infravermelho que pode ser transferida para a molécula, e isto depende no momento de dipolo que ocorrem como um resultado da vibração molecular. Como consequência a molécula absorverá luz infravermelha apenas quando a absorção causa mudança em seu momento de dipolo, quando a frequência de uma vibração específica da molécula for igual à frequência da radiação de infravermelho

emitida pelo FTIR. Assim, quase todos os componentes sólidos, líquidos e gases possuem espectro de infravermelho, exceto gases diatômicos, como N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> [71, 72].

Estas análises são procedidas em equipamentos denominados FTIR: Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier, a partir do uso de uma das técnicas de espectroscopia mais comuns, que possibilita a realização de análises qualitativas e quantitativas de materiais orgânicos e inorgânicos.

As análises qualitativas são possíveis devido ao fato de que cada molécula possui um padrão único de absorção no infravermelho, uma espécie de impressão digital que a distingue de todas as outras moléculas, não se repetindo igualmente nas demais. Com relação às análises quantitativas tem-se que a quantidade de determinada substância presente na amostra pode ser obtida a partir de uma subtração espectral computadorizada, comparando o espectro obtido a partir da amostra com outro obtido a partir de uma referência [71]. Dessa forma, a partir de uma análise de FTIR é possível determinar os grupos químicos funcionais presentes em uma amostra e assim poder identificar materiais desconhecidos, a quantidade de cada componente na amostra.

Este equipamento apresenta três componentes básicos: uma fonte de radiação, o monocromador e o detector, além de ser acoplado a um computador para a saída dos dados espectrais. Dessa forma, a radiação passa através da amostra e é dispersa por um monocromador em componentes de frequências [72]. As frequências são coletadas simultaneamente e precisam ser lidas para realizar a identificação do material; isto é possível a partir do uso da técnica matemática denominada Transformada de Fourier, que dá nome ao equipamento.

#### **2.2.4. Espectroscopia na Região do Ultravioleta - Visível (UV-Vis)**

A espectrofotometria na região do UV-Vis é uma das técnicas mais difundidas nas pesquisas em materiais devido a sua simplicidade, velocidade, grande aplicabilidade, confiabilidade e por apresentar um custo relativamente

baixo quando comparado a outros equipamentos, tornando-se um dos instrumentos analíticos mais importantes em laboratórios atualmente [73].

Essa técnica é usada tanto em investigações qualitativas quanto quantitativas, o comprimento de onda absorvido permite a obtenção de informações relacionadas à estrutura das moléculas ou ainda íons; adicionalmente a quantidade de espécies moleculares absorvidas também pode ser verificada partir da extensão completa da absorção [74].

Essa relação quantitativa é fornecida a partir do uso da Lei de Lambert-Beer, que consiste em ser a base matemática para as medidas de absorção. Ela afirma que a concentração de uma substância em uma solução é diretamente proporcional à sua absorbância.

Sendo  $I_0$  a intensidade da luz incidente e  $I$  intensidade da luz transmitida pela amostra, a absorbância  $A$  é dada por meio da transmitância  $T = I/I_0$ :

$$A = -\log_{10}T = -\log_{10}\frac{I}{I_0} = \epsilon cb \quad (14)$$

onde  $\epsilon$  é a absorção molar [ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ], também denominado de coeficiente de absorção, uma grandeza característica da espécie analisada (a sua magnitude depende do comprimento de onda incidente);  $c$  representa a concentração molar do composto analisado [ $\text{mol}^{-1}$ ]; e  $b$  o caminho óptico da luz através da amostra (dado em cm) [73-75].

Dessa forma o espectrômetro de UV-Vis pode ser aplicado em diversas análises, como por exemplo, em estudos de taxa de concentração de determinado conteúdo da amostra em função do tempo; análises de diversas misturas, como nanocompósitos, bem como análises de reações químicas em tempo real.

As partes que compõem o espectrômetro são: fonte de radiação, monocromador, porta amostra, detector, amplificador e *display* (onde são exibidos os dados coletados) [74].

### 2.2.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises térmicas podem ser definidas como uma série de técnicas onde a propriedade de uma amostra é monitorada pelo tempo ou temperatura, sendo a temperatura da amostra programada em uma atmosfera específica [76].

Dentro dessas técnicas, a calorimetria exploratória de varredura é usada para fornecer informações químicas e físicas de um material submetido a determinadas variações de temperatura em uma atmosfera controlada.

Desta maneira é possível assim caracterizar os materiais com relação às suas propriedades térmicas, detectando propriedades como entalpia ou variação do calor específico do material em função da variação de temperatura. É, portanto, possível verificar, por exemplo, mudanças de estado físico dos materiais a partir da variação do calor específico.

O propósito desta técnica consiste em caracterizar o material com relação ao ponto de fusão, calor latente, entalpia, entropia, decomposição, cristalização, temperatura de transição vítrea, ponto de fusão e de ebulição, pureza, calor específico, coeficiente de expansão, cinética de reação, entre outros. Tal análise pode partir da comparação entre uma referência e a amostra do material analisado [77].

### 2.2.6. Espectroscopia de Raios X

De acordo com Jenkins [78], a Espectroscopia de Raios X, campo de análise que surgiu aproximadamente na década de 1930, engloba diversas técnicas baseadas em dispersão, emissão e absorção da radiação X. Como acontece em outras técnicas vistas anteriormente, quando uma amostra é bombardeada por uma radiação de energia, seja ela elétrons, prótons, ou raios X, elétrons são arrancados do seu orbital no interior do material em estudo. Como uma forma de suprir esse espaço, elétrons são transferidos de uma camada posterior, dessa forma, reestabilizando o átomo.

Em cada um desses processos de transição ocorre a emissão de um fóton de raios X, que possui a mesma energia que a diferença entre os dois estados. Dessa forma o comprimento de onda do raio X emitido relaciona-se

com o átomo analisado, de forma que pode ser calculado o número atômico do mesmo. Dessa forma, um espectro de raios X é formado a partir das contribuições dos diferentes comprimentos de onda de cada átomo que compõe a amostra [78].

Os três principais métodos de análise de raios X são baseados nos fenômenos que podem acontecer quando uma amostra é atingida por um feixe de raios X: a difração de raios X, baseada no efeito de espalhamento; a espectrofotometria XRF, relativa ao efeito fluorescente; e a análise radiográfica, baseada na técnica de absorção.

Essas peculiaridades tornam a técnica análises por raios X uma das mais importantes na caracterização de materiais com relação à composição química ou mesmo estrutural, sendo muito usado nas pesquisas a cerca de desenvolvimento de novos materiais de complexa organização, como por exemplo polímeros em forma de filmes, fibras, nanocompositos em um curto espaço de tempo e alta resolução [79, 80].

### **2.2.7. Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman foi descoberta na Índia pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman (1888 - de 1970) em 1928, laureado com o Prêmio Nobel de física em 1930. Essa técnica funciona a partir de uma fonte monocromática de luz que, ao atingir determinada amostra, é por ela espalhada. Assim, no microscópio Raman é focalizado um feixe incidente na amostra e a radiação que a mesma espalhou inelasticamente é denominada efeito Raman [81, 82].

Quando a energia espalhada apresenta uma frequência diversa da incidente, é possível caracterizar quimicamente a amostra em análise a partir dessa variação na energia. Este efeito de espalhamento pode ocorrer em uma fração de tempo de aproximadamente,  $10^{-14}$  segundos. Uma vez que esta diferença representa a energia em que os átomos presentes no material estão vibrando, possibilita assim a determinação por exemplo do tipo de ligação e consequentemente da interação entre eles, além do conhecimento de

eventuais estados rotacionais ou vibracionais, além da possibilidade da suposição da geometria molecular [81, 83].

Dessa forma, o espectro Raman apresenta a intensidade da radiação espalhada em função da energia e cada espécie química a partir de um espectro que funciona como uma impressão digital. Esta técnica pode ser usada em diversos ramos de pesquisa, como análise de obras de arte ou na medicina, particularmente em estudos relacionados à má formação congênita de tecidos humanos. É possível também aplicá-la em pesquisas de desenvolvimento de novos materiais poliméricos ou nanocompósitos, entre outros [81, 84].

De posse dos fundamentos pertinentes a cada técnica experimental a ser usada partimos para a realização dos experimentos e obtenção de valiosos resultados para o trabalho de doutorado, como pode ser visto no próximo capítulo de resultados e discussões.

# CAPÍTULO 3

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Síntese e Caracterização de Novas Membranas Trocadoras de Ânions

Tendo em vista a grande necessidade do desenvolvimento de novas membranas usadas em células de combustível à base de metanol (DMFC) que tenham um custo menor que a membrana comercial Nafion® (1300,00 \$, folha de 0,41x1,23 m) e que apresentem também um melhor desempenho na interação com o combustível presente na célula, foi analisada nesta seção a influência tanto do polivinil pirrolidona (PVP) quanto do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) utilizados tanto juntos e quanto isoladamente em variáveis importantes para o funcionamento de membranas à base de álcool polivinílico (PVA) e poli(ácido estireno sulfônico) (PSSA).

Variáveis como taxa de dilatação, taxa de absorção de líquidos e condutividade iônica foram investigadas. As membranas foram sintetizadas usando PVA/PSSA e dopadas com KOH após tratamento para formação de ligações cruzadas com glutaraldeído. A partir das análises realizadas foi possível obter conclusões importantes a cerca do uso desses materiais visando o aperfeiçoamento do funcionamento das células de combustível.

#### 3.1.1. Materiais e Métodos

##### **Procedimento de Preparação: Membranas PVA/PSSA/KOH**

Os reagentes usados nos experimentos foram álcool polivinílico (PVA), polivinil pirrolidone (PVP) da Aldrich, ácido sulfúrico da Vetec, ácido clorídrico da Êxodo científica, hidróxido de potássio (KOH) da Êxodo científica, poli(ácido estireno sulfônico), PSSA) da Aldrich, acetona da Êxodo científica, dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), cristais na fase anatase e rutila, sendo mais de 70% de anatase

em comparação com a fase rutila, apresentando badgap entre 3,1 e 3,3 eV e glutaraldeído, ambos da Aldrich.

A preparação das amostras foi realizada seguindo os passos apresentados adiante, primeiramente com a preparação da membrana e a incorporação dos aditivos no tratamento para formação de ligações cruzadas. Por último foi efetuado o tratamento alcalino para garantir a propriedade de transferência de prótons [85-88].

### ***Síntese da Membrana***

Primeiramente foi elaborada uma solução de 2 g de PVA para cada 10 mL de água (0,2%), colocada sem agitação em banho térmico à aproximadamente 90° C por duas horas. Quando a solução se tornou totalmente transparente, foi depositada em uma placa de petri para intensificar a evaporação da água à temperatura ambiente. Em seguida, após a secagem, o filme resultante foi retirado da placa, formando assim a membrana.

### ***Incorporação de Aditivos***

Para a execução dos experimentos foram preparadas membranas com os seguintes aditivos PVP (variando de 0,2g a 1g), PSSA (2mL) e TiO<sub>2</sub> (variando de 0g a 0,4g). Sendo estes adicionados variando a concentração em solução aquosa, juntamente com o PVA à 90° C por duas horas. A preparação dos filmes seguiu o mesmo procedimento apresentado acima para o preparado das membranas de PVA.

### ***Tratamento de ligações cruzadas***

O tratamento de ligações cruzadas da matriz polimérica foi feito da seguinte forma: a membrana de PVA/PSSA foi colocada em solução contendo glutaraldeído (GA) a 10 wt%, 50µL de HCL (0,1M) e 10mL de acetona permanecendo em temperatura ambiente por 1h. A membrana foi mantida em ambiente ácido para propiciar as ligações cruzadas entre o grupo OH<sup>-</sup> do PVA



e  $\text{COH}^-$  do glutaraldeído. Em seguida a membrana foi lavada com água deionizada [87].

### **Tratamento Alcalino**

Após o procedimento de produção das ligações cruzadas foi feito o tratamento alcalino nas amostras, que foram mergulhadas em 10 mL de solução aquosa de KOH (4M) durante 24h para a incorporação de íons [9].

## **Procedimento de Caracterização**

### **Medidas de Condutividade Iônica**

A condutividade iônica das membranas foram medidas usando a técnica de espectroscopia de impedância elétrica com o potenciostato /galvanostato Autolab PGSTAT 302N na faixa de frequência entre 1MHz – 1Hz, excitação AC de 10mV e sem BIAS externa. A membrana foi disposta em um suporte de amostras Solartron 12962A configurado para dois eletrodos. A resistência de volume, vinculada à intersecção do semicírculo em forma de arco com a maior frequência do eixo de impedância  $Z'$ , está relacionada à condutividade iônica  $\sigma$  de acordo com a equação 15.

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (15)$$

onde  $L$  é a distância entre dois eletrodos e  $A$  é a área da secção transversal da amostra testada.

### **Espectroscopia Raman**

A análise de Espectroscopia Raman foi realizada com membranas de PVA/PSSA dopadas com KOH na presença e na ausência de  $\text{TiO}_2$ , visando identificar o comportamento da estrutura bem como a incorporação de

componentes. Os dados foram obtidos num Espectrômetro Ramam (LabRam Horiba Evolution) com um laser de 532 nm.

### **Termogramas de DSC**

Termogramas de calorimetria exploratória de varredura das membranas foram realizados em equipamento Shimadzu DSC60 usando uma taxa de aumento de temperatura de 10K/min e uma variação de temperatura de 298 K até 553 K sob condições de fluxo de nitrogênio (50ml/min), usando cadinho de alumínio.

### **Absorção de Metanol e Taxa de Dilatação**

A absorção de metanol e taxa de dilatação foram determinadas a partir do seguinte procedimento: primeiramente, a massa e o comprimento das amostras foram determinados tanto com o material sem entrar em contato com o líquido (material seco) quanto imerso em metanol por 24 h e removido o excedente de líquido residual com papel toalha (material úmido). As taxas de absorção do líquido e a taxa de dilatação são fornecidas pelas equações (16) e (17) respectivamente:

$$\text{Absorção de Líquido: } AL = \frac{Massa_{úmido} - Massa_{seco}}{Massa_{seco}} \quad (16)$$

$$\text{Taxa de Dilatação: } TE = \frac{Comprimento_{úmido} - Comprimento_{seco}}{Comprimento_{seco}} \quad (17)$$

Para tanto foram levados em conta as variáveis representadas pela massa e comprimento das membranas secas e molhadas.

### 3.1.2. Resultados

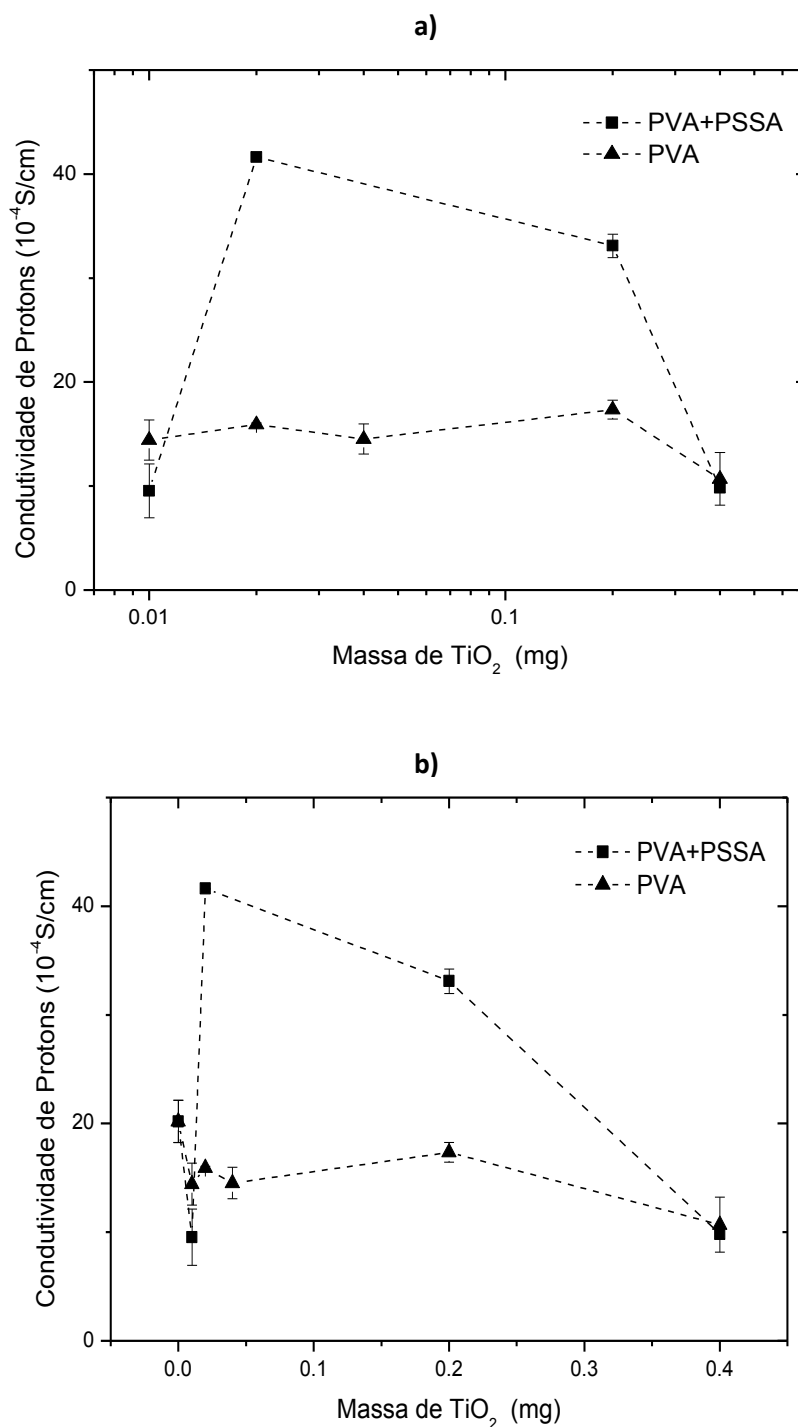
As ligações cruzadas decorrentes da atuação do glutaraldeído na membrana de PVA aumentaram a estabilidade química e condutividade iônica em comparação como o método convencional de anelamento (*i.e.*, tratamento térmico a 373.2 K por uma hora). A condutividade iônica da membrana de PVA/GA obtida foi de  $(0,74 \pm 0,17) \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente, enquanto as amostras que tiveram tratamento de anelamento forneceram uma condutividade correspondente a  $(0,031 \pm 0,014) \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  na mesma condição. Baseando-se nesta informação foi analisada a influência do  $\text{TiO}_2$  e PVP nas membranas de PVA/PSSA dopadas com KOH e com ligações cruzadas obtidas por tratamento com glutaraldeído .

#### Influência do $\text{TiO}_2$

Na figura 12 pode ser vista a influência do  $\text{TiO}_2$  na condutividade das amostras. Ao analisar as curvas é possível verificar que a resposta elétrica das membranas é melhorada em toda a faixa de variação da massa de  $\text{TiO}_2$ . É alcançado o valor máximo na ordem de  $4,2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  de condutividade iônica na membrana a partir da incorporação de 0,02g de  $\text{TiO}_2$ .

Foi possível notar que a incorporação de  $\text{TiO}_2$  provocou inicialmente o aumento da condutividade iônica. No entanto, é possível notar também que o aumento da incorporação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  progressivamente reduziu o volume livre para o movimento dos íons, demonstrando que ocorreu uma redução da quantidade de capacidade de absorção de líquidos na membrana, provocando a redução da condutividade iônica. O ponto máximo de condutividade de prótons foi próximo de 0,02 g de  $\text{TiO}_2$ , que representa o ponto de equilíbrio desse fenômeno.

Figura 12 - Dependência da condutividade iônica das amostras dopadas com KOH (PVA e PVA/PSSA) em função da quantidade de  $\text{TiO}_2$  na solução: a) com escala logarítmica, b) escala normal.



Fonte: Próprio autor

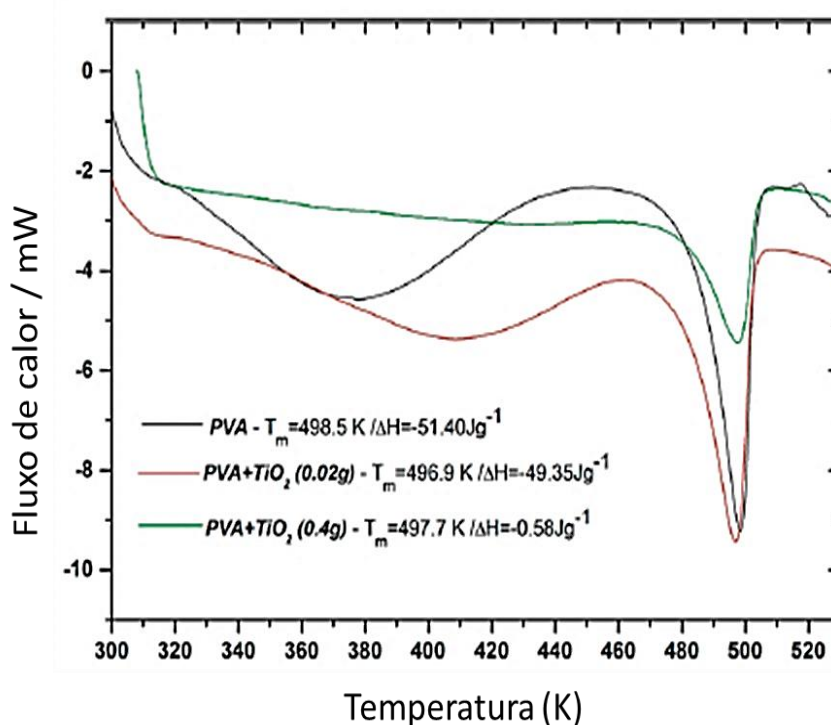
A adição do semicondutor na matriz polimérica induz a formação de defeitos [86], aumentando a condutividade iônica e também algumas

propriedades térmicas das membranas. Por exemplo, na figura 13 pode ser visto que ao se incorporar 0,02 g de  $\text{TiO}_2$  na amostra houve uma redução da temperatura de fusão do material de 498,5 K para 496,9 K. Da mesma forma, o calor de fusão também diminuiu, passando de 51,40 J/g para 49,35 J/g, concordando com os dados obtidos pela ref. [86], indicando o aumento da fase amorfa na matriz polimérica, uma vez que a variação da entalpia ( $\Delta H$ ). A entalpia pode ser definida como sendo o conteúdo de calor de um sistema cuja expressão é definida termodinamicamente pela soma de sua energia interna como o produto do volume do sistema pela pressão a que está submetido.

Essa grandeza pode ser obtida a partir da área da curva e relaciona-se com o grau de cristalinidade da amostra. Assim, na figura 9 pode ser visto um grau de cristalinidade muito maior para as amostras de PVA puro e PVA adicionado de 0,02 g de  $\text{TiO}_2$ , ao adicionar uma maior quantidade de  $\text{TiO}_2$  notou-se que o material obtido apresentou-se mais amorfo que os anteriormente citados.

Dessa forma, a incorporação progressiva de  $\text{TiO}_2$  reduziu fortemente o calor de fusão para 0,58 J/g devido à adição de 0,4g de  $\text{TiO}_2$  na amostra, em acordo com dados previamente citados.

Figura 13 - Termogramas de DSC - membrana de PVA+PSSA/GA (linha preta) em comparação com membrana de PVA+PSSA+TiO<sub>2</sub>(0,02g)/GA (linha vermelha) e com membrana de PVA+PSSA+TiO<sub>2</sub>(0,4g)/GA (linha verde).

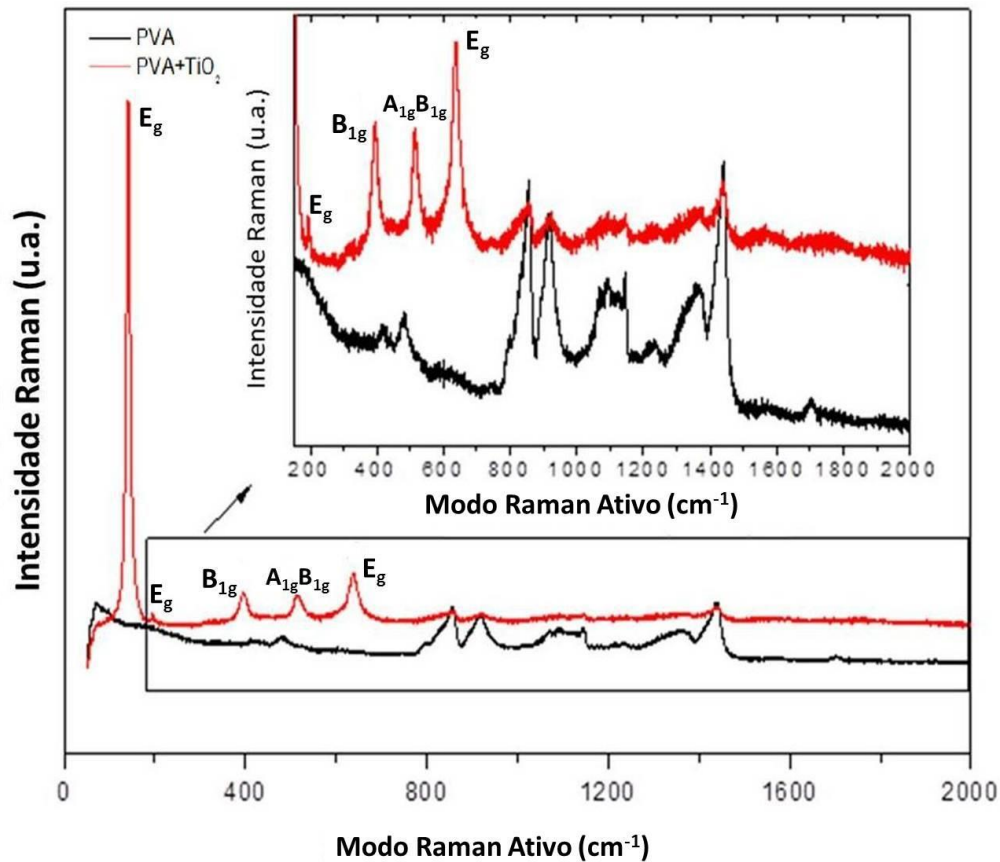


Fonte: Próprio autor

A figura 14 apresenta os modos vibracionais das membranas (com e sem adição de TiO<sub>2</sub>) a partir do espectro Raman, onde pode ser observado o pico característico do PVA em 1438 cm<sup>-1</sup>, relativo às ligações C-H e O-H, e em 1145, 919 e 856 cm<sup>-1</sup> referentes às estruturas C-C e C-O, que correspondem às vibrações de alongamento [89, 90].

Por outro lado, a membrana contendo TiO<sub>2</sub> apresenta modos de fônon relacionados com a fase anatase, foram identificados em 142 cm<sup>-1</sup> ( $E_{g(1)}$ ), 194 cm<sup>-1</sup> ( $E_{g(2)}$ ), 396 cm<sup>-1</sup> ( $B_{1g(1)}$ ), 516 cm<sup>-1</sup> ( $A_{1g(1)} + B_{1g(2)}$ ) e 636 ( $E_{g(3)}$ ) [91].

Figura 14 - Espectro Raman de membrana PVA+PSSA dopada com KOH (linha preta) em comparação com membrana PVA+PSSA+TiO<sub>2</sub> dopada com KOH (linha vermelha).

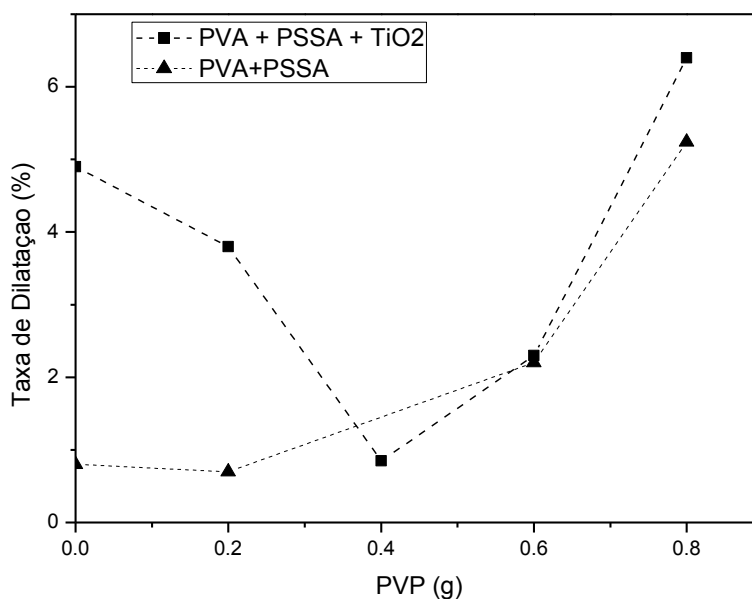


Fonte: Próprio autor

### Influência do PVP

A influência do PVP nas membranas foi analisada em amostras preparadas com e sem a adição do semicondutor TiO<sub>2</sub> (0,02 g). Concordando com dados da literatura [92], foi observado que a progressiva inclusão de PVP nas matrizes de PVA apresentou uma melhoria na taxa de dilatação, como pode ser visto na figura 15.

Figura 15 - Comparação da taxa de dilatação em membranas dopadas com KOH (PVA/PSSA e PVA/PSSA/TiO<sub>2</sub>) em função da quantidade de PVP na membrana.



Fonte: Próprio autor

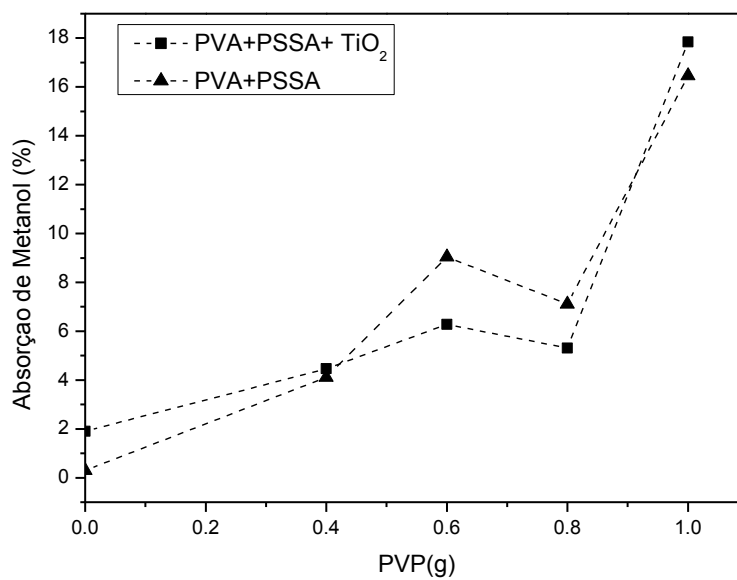
Comparando com a matriz PVA/PSSA/TiO<sub>2</sub> dopada com KOH, foi possível verificar que a taxa mínima de dilatação está relacionada à incorporação de 0,4 g de PVP na matriz polimérica resultante. A incorporação progressiva de PVP aumentou a taxa de dilatação da matriz. O mínimo encontrado na taxa de absorção da membrana PVA/PSSA/TiO<sub>2</sub> pode ser descrito como um resultado da competição estabelecida entre dois mecanismos: a incorporação de preenchimento cerâmico em uma concentração ótima (0,02g de TiO<sub>2</sub>) resultante de um aumento razoável da taxa de absorção da membrana. Por outro lado, a incorporação de uma matriz interpenetrada ocasionada pelo PVP provocou uma redução na influência das partículas na taxa de dilatação da matriz devido a distribuição das partículas de TiO<sub>2</sub> entre a estrutura de PVA e de PVP. A incorporação progressiva de PVP contribuiu para aumentar o comportamento hidrofílico na matriz resultante, seguida do aumento na taxa geral de dilatação.

Em termos de absorção de líquidos, como pode ser observado na figura 16, a incorporação progressiva de PVP em ambas as membranas (PVA/PSSA



e PVA/PSSA/TiO<sub>2</sub> dopadas com KOH) promoveram um aumento geral no valor correspondente da taxa de absorção de metanol.

Figura 16 - Comparação da taxa de absorção de metanol (%) de membranas de PVA/PSSA e PVA/PSSA/TiO<sub>2</sub> dopadas com KOH em função da quantidade de PVP na membrana.

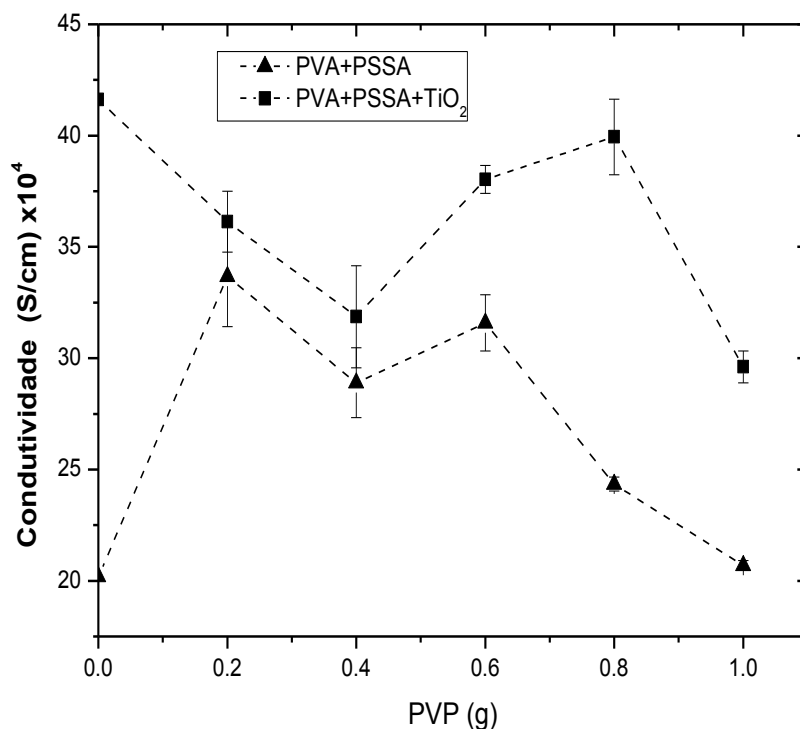


Fonte: Próprio autor

Comparando os resultados com os da membrana padrão pode-se notar uma típica vantagem para o uso de membrana à base de PVA em um sistema em que se usa metanol como combustível, já que a absorção do líquido usando membrana Nafion<sup>®</sup> foi da ordem de 339% [93].

A condutividade iônica das membranas tanto na ausência quanto na presença de TiO<sub>2</sub> foram avaliadas com a finalidade de estabelecer a interação entre os aditivos e a influência correspondente na resposta elétrica das membranas. Os resultados presentes na figura 17 indicaram que o PVP afetou positivamente a resposta da membrana de PVA/PSSA dopada com KOH devido ao melhoramento na condutividade como consequência da incorporação do aditivo.

Figura 17 - Dependência da condutividade iônica de amostras de PVA/PSSA e PVA/PSSA/TiO<sub>2</sub> dopadas com KOH em função da quantidade de PVP.



Fonte: Próprio autor

Apesar disso, como foi observado previamente, a influência do TiO<sub>2</sub> no transporte iônico da membrana foi dominante, e o nível correspondente de condutividade tendeu a ser maior para amostras preparadas sem a adição de PVP. Como resultado, foi observado que a incorporação progressiva de PVP em associação com TiO<sub>2</sub> fez com que houvesse uma diminuição geral no nível de condutividade (o maior valor de condutividade obtido para a amostra na presença de PVP foi menor que o obtido na ausência desse aditivo).

Com base nesses resultados foi possível estabelecer que a associação entre o PVP e o TiO<sub>2</sub> em membranas à base de PVA afetou negativamente as propriedades elétricas e mecânicas devido à diminuição na condutividade, além do progressivo aumento na taxa de dilatação de absorção de líquido.

Analisando a combinação dos três fatores (condutividade iônica, absorção de metanol e taxa de dilatação devido à absorção do metanol) pode-se perceber que as amostras de PVA/PSSA/TiO<sub>2</sub> preparadas usando 0,02g de TiO<sub>2</sub> podem ser consideradas como candidato potencial para aplicação em

membranas de DMFC devido ao razoável valor de condutividade iônica obtido, além da melhoria nas propriedades observadas no material.

A competição estabelecida entre a criação de defeitos (aumento da fase amorfa, devido à incorporação do preenchimento cerâmico) e os domínios interpenetrados (devido a ação do PVA e PSSA) contribuiu para a definição da melhor condição para a produção e custo efetivo de células baseadas em membranas trocadoras de ânions.

A melhora na concentração dos componentes foi alcançada em condições nas quais pequenas variações em parâmetros foram seguidas de diluições dos carregadores de carga, o que afetou fortemente as respostas elétricas e químicas das membranas resultantes.

A introdução de  $\text{TiO}_2$  (0,02g) como aditivo representou a melhor condição para a incorporação deste material em membranas e permitiu que a membrana formada por PVA/PSSA/ $\text{TiO}_2$  seja considerada uma potencial candidata em aplicações em DMFC.

Assim, na busca por desenvolver materiais que apresentem alta condutividade iônica, baixa absorção de líquido, propriedades mecânicas elevadas além de estabilidade química, foram elaboradas blends de PVA/PSSA com ligações cruzadas a partir de tratamento com glutaraldeído e adicionadas com nanopartículas de dióxido de titânio. Tais materiais apresentaram vantagens quando comparados a membranas puras de PVA e PVA/PVP devido ao melhoramento na resposta elétrica, baixa absorção de metanol e taxa de dilatação, permitindo que sejam utilizadas como membranas alcalinas em células de combustível diretas de metanol (DMFC).

## 3.2. Células de Combustível Microbianas Baseadas Em Leveduras – YFC

O desenvolvimento de célula de combustível à base de leveduras (YFC) representa um sistema robusto, barato, de fácil cultivo, sustentável e não patogênico, com grandes promessas em geração de energia. O uso da levedura *Saccharomyces cerevisiae* na geração de energia tem sido progressivamente relatado na bibliografia [28, 36, 41, 94, 95], sendo um ser vivo de grande importância biotecnológica.

Assim, nessa linha de pesquisa foi explorada a otimização da configuração de células de combustíveis de duplo compartimento usando *Saccharomyces cerevisiae* em associação com um transportador de elétrons (azul de metileno) e eletrodos alternativos baseados em compósitos de poliuretano/nanotubos de carbono e membranas trocadoras de prótons de PVA + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

### 3.2.1. Materiais e Métodos

#### ***Materiais***

Foram usados fosfato de potássio dibásico (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), da Isofar, EDTA (ácido etano-1,2-diildinitrilo tetra-acético) da Neon, ácido clorídrico da Neon, Sabouraud Agar com 4% dextrose da Merck, hidróxido de potássio da Exodo científica, ferrocianeto de potássio da Synth, permanganato de potássio da Isofar, alaranjado de metila da Vetec, álcool (poli vinílico) da Aldrich, solução de poli (ácido 4-estirenosulfônico), glutaraldeído, ambos da Aldrich; azul de metileno, vermelho de metila, ambos da Aldrich, acetona da Exodo científica, D-(+)-glucose (Aldrich), nanotubos de carbono (Aldrich), dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) e ácido fosfórico, ambos da Aldrich foram usados como recebidos dos respectivos fornecedores.

### **Preparação das Leveduras**

As culturas de *Saccharomyces cerevisiae*, cepa 1026 (Alltech, Brasil), foram armazenadas em meio nutritivo específico para cultivo e isolamento de leveduras, o Sabourand (Merck), previamente autoclavado. Assim, as leveduras foram semeadas em uma placa de Petri no meio citado, incubadas por no mínimo 48h em estufa à temperatura ambiente. Após isto, alíquotas das leveduras foram depositadas em solução tampão composta por fosfato de potássio dibásico à 25°C constituindo a solução anolítica.

### **Preparação das Membranas Trocadoras de Ânions**

As membranas foram preparadas de acordo com procedimento citado por de Oliveira *et al.* (2016) [93]. Primeiramente, foi usada uma solução aquosa de PVA (0,2%), obtida através de banho térmico. Após isto, adicionou-se Poli(ácido estireno sulfônico), ou PSSA, junto com solução resultante de PVA em intensa agitação. Logo após a completa mistura dos líquidos a solução foi depositada em uma placa de Petri e deixada à temperatura ambiente por 48h. O filme resultante foi retirado da placa de Petri, resultando numa membrana PVA/PSSA.

### **Tratamento de ligações cruzadas**

Para o estabelecimento de ligações cruzadas na matriz polimérica, cada membrana de PVA/PSSA foi imersa em solução contendo glutaraldeído (GA), com HCL (0.1M) e acetona, permanecendo em temperatura ambiente (aproximadamente 30°C) por 1h. Em seguida a membrana foi lavada com água deionizada da marca Millipore Corporation (MilliQ) (resistividade de 18,6 MΩ.cm. [96]

### **Tratamento Alcalino**

Em seguida a membrana foi depositada em solução aquosa de KOH ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (4M) [9] durante 24h sendo em seguida foi lavada com água deionizada.

### **Preparação dos Eletrodos**

Os eletrodos do ânodo foram preparados a partir de esponja comercial de poliuretano microporosa da marca Autoklin (Shwanke, Brasil). A incorporação de nanotubos de carbono na matriz foi feita de acordo com procedimento descrito por Xie *et al.* (2012) [97]. A solução aquosa de nanotubos de carbono e dodecil benzeno sulfonato (SDBS) foi submetida a banho ultrassônico, realizado em equipamento específico, denominado Lavadora por Ultrassom da marca LimpSonic®, geralmente utilizado para limpeza e dissolução de amostras.

Em um processo de limpeza inicial, as esponjas foram lavadas abundantemente com álcool 100% e água deionizada. Em seguida foram imersas na solução de nanotubos de carbono em banho ultrassônico por cinco minutos. Após esta etapa, foram colocadas em estufa até completa secagem; tal procedimento foi repetido por mais duas vezes. Após a secagem completa no último ciclo de repetições, as esponjas foram lavadas com água deionizada e álcool. O eletrodo do cátodo foi formado a partir de um disco circular composto por eletrodo de 20% de platina revestido com carbono da Vulcan-Carbon - Fuel Cell Store.

### **Soluções Anolíticas e Catolíticas**

As soluções anolíticas foram elaboradas a partir de solução tampão com  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (0,1M) e EDTA (0,1mol/L), juntamente com 0,5g de glicose, 0,038g de *Saccharomyces cerevisiae*. O corante acrescentado foi azul de metileno a uma concentração de 0,3mM [98].

Na solução catolítica adicionou-se água deionizada 40mL e  $\text{KMnO}_4$  (200ppm) ou  $\text{FeK}(\text{CN})_6$  (0,1M) [27].

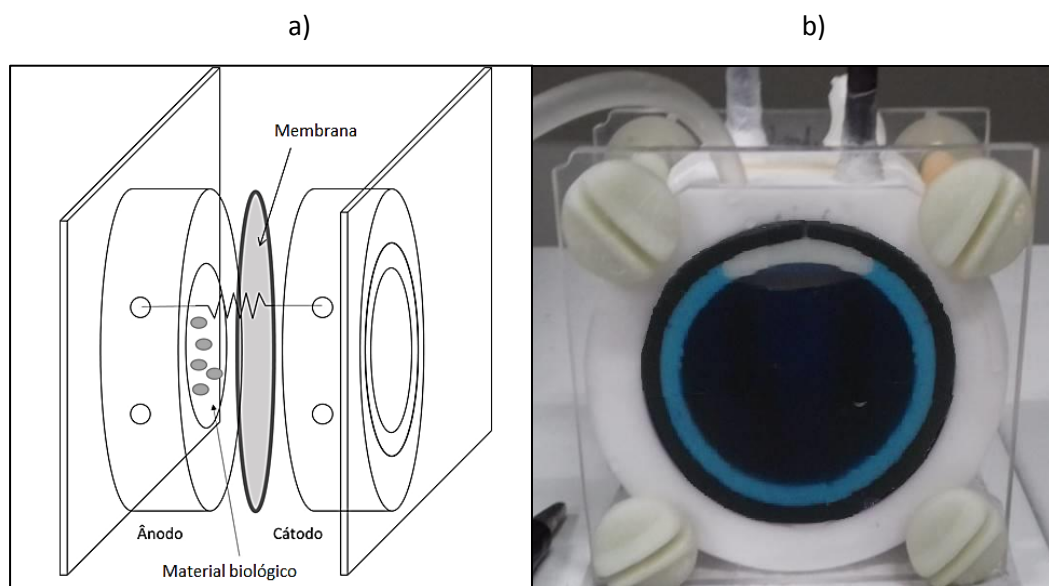
### **Protótipo de célula de combustível a base de levedura**

A célula de combustível foi preparada usando dois tubos cilíndricos de teflon com diâmetro externo e interno de 9cm e 5cm, respectivamente, apresentando na parte superior um orifício onde é feita a introdução dos

eletrodos do ânodo e do cátodo. A membrana transportadora de prótons é colocada entre os dois tubos e o dispositivo é selado por duas placas de acrílico que permitem o fechamento do dispositivo a partir da ação de quatro parafusos plásticos que passam pelas placas. Cada lado da célula armazena um volume de 40 mL.

O esquema completo do protótipo e a imagem da célula usada nos experimento são mostrados na figura 18.

Figura 18 – Protótipo (a) e imagem real da célula (b) usada nos experimentos.



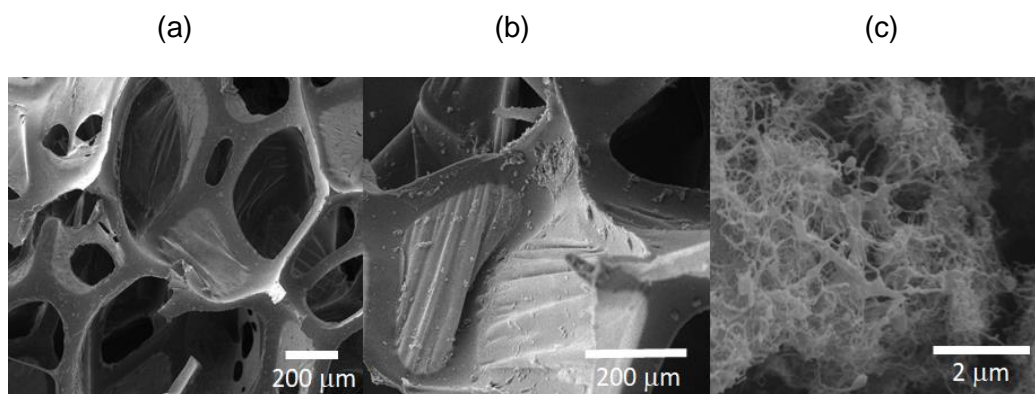
Fonte: Próprio autor

### 3.2.2. Resultados

As morfologias dos eletrodos de poliuretano (PU) antes e após a deposição de nanotubos de carbono (PU/CNT) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. As cavidades dos microporos da estrutura esponjosa podem ser vistas na figura 19a. A incorporação progressiva de nanotubos de carbono na estrutura favoreceu a adesão do CNT e a acumulação de agregados dessas nanoestruturas, como pode ser visto na figura 19b. A figura 19c mostra a completa cobertura da superfície da esponja de PU pelas estruturas tubulares de CNT. A abundância de CNTs na superfície da esponja faz com que seja altamente vantajoso seu uso como ânodo nas

YFCs, devido a facilidade de adesão das leveduras e à alta condutividade do material resultante.

Figura 19 - (a) Microscopia eletrônica de varredura de esponja de poliuretano pura (PU); (b) e (c) Esponja recoberta com nanotubos (PU/CNT) em diferentes escalas mostrando o recobrimento da esponja por nanotubos de carbono.



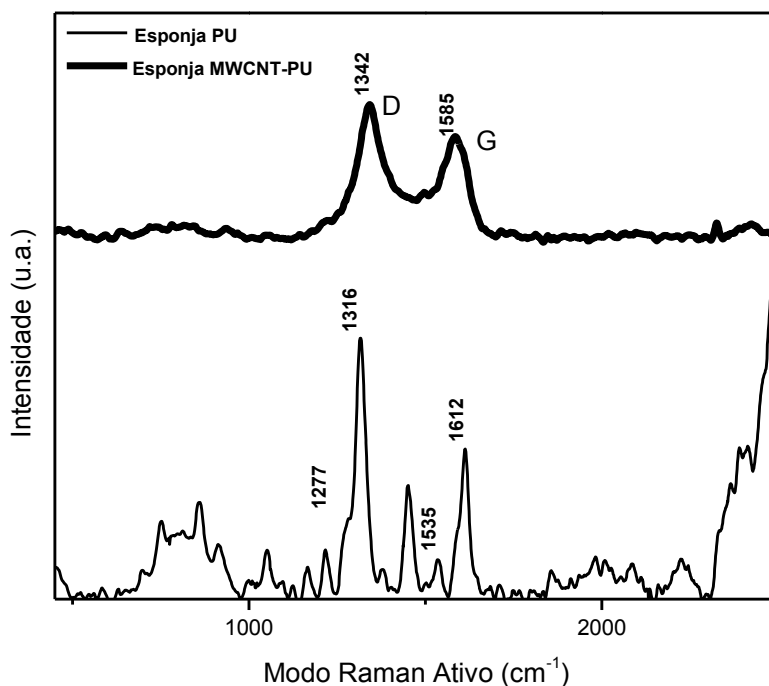
Fonte: Próprio autor

A influência dos nanotubos de carbono recobrindo a esponja de poliuretano foi analisada pela espectroscopia Raman. A estrutura da esponja pura de poliuretano foi comparada com a estrutura da esponja modificada formando o compósito PU/CNT. Os resultados mostrados na figura 20 revelaram picos fortemente característicos do eletrodo de poliuretano sem recobrimento, especificamente: vibração de alongamento C-N em  $1277\text{ cm}^{-1}$ , modo alongamento/torção  $\text{CH}_2$  em  $1316\text{ cm}^{-1}$ , vibração de alongamento C-N e vibração de dobramento N-H em  $1535\text{ cm}^{-1}$  e vibração de alongamento C=C devido a anel aromático em  $1612\text{ cm}^{-1}$  [99].

O espectro do compósito PU/CNT é caracterizado por uma típica assinatura de todos os materiais de carbono  $sp^2$  com vibração no plano da ligação C-C (banda G) em  $1585\text{ cm}^{-1}$  e induzido por desordem na banda D em  $1342\text{ cm}^{-1}$  [100], caracterizando a presença dos nanotubos de carbono na superfície da esponja de poliuretano. A ausência de picos característicos de PU no espectro de PU/CNT indicou interação e um bom recobrimento de nanotubos de carbono na superfície do PU.



Figura 20 - Espectroscopia Raman de esponja de poliuretano e esponja de PU/CNT. Picos associados ao poliuretano 1277  $\text{cm}^{-1}$ , 1316  $\text{cm}^{-1}$ , 1535  $\text{cm}^{-1}$ , 1612  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto os picos associados à esponja de poliuretano com nanotubos de carbono são 1342  $\text{cm}^{-1}$  e 1585  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Próprio autor

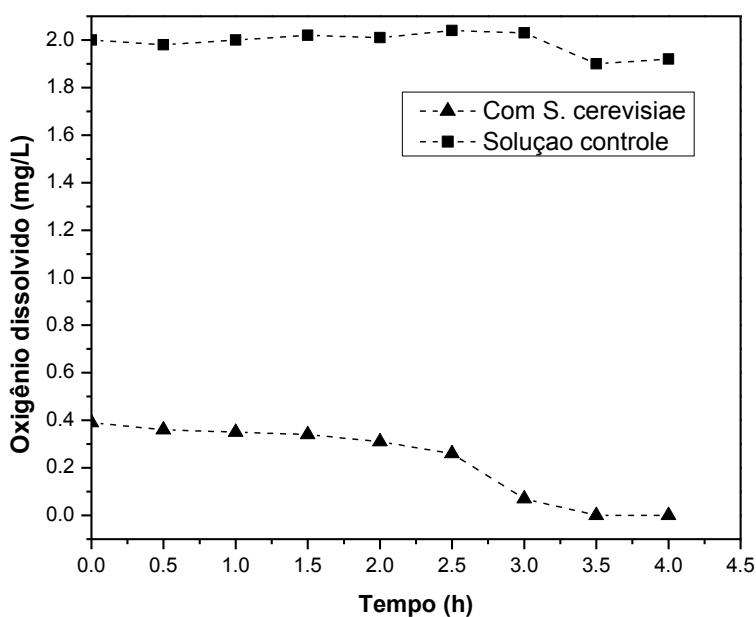
A cinética do crescimento das leveduras foi monitorada por um experimento de controle em que as leveduras foram adicionadas ao substrato nutritivo (0,5g de glicose, 40ml de água). Com o objetivo de identificar a cinética do crescimento do microrganismo foi feito o monitoramento da concentração de oxigênio dissolvido na solução e o nível correspondente de turbidez (ou densidade óptica) – determinada pela medida da absorvância (capacidade intrínseca dos materiais em absorverem radiação em frequências específicas) da solução no pico característico das leveduras.

Sabe-se que a fase mais lenta (lag), *i.e.*, de adaptação e crescimento das leveduras, é seguida da fase exponencial de crescimento das células (log) em que a taxa de replicação da célula é bastante afetada [101]. A medida de oxigênio dissolvido indicou que o processo de geração de energia provocou o consumo de oxigênio por parte das leveduras presentes na solução, devido a

considerável diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido na solução, como pode ser visto na figura 21 [102-104].

Comparando com o experimento de controle (sem microrganismos no substrato) pode-se perceber uma variação mínima na concentração de oxigênio dissolvido, quando analisado cada padrão em separado, porém há uma variação forte entre os dois experimentos, detectada em diferentes intervalos de tempo devido ao processo de respiração celular das leveduras. O que pode ser percebido pelos baixos níveis de oxigênio dissolvido na solução onde as mesmas estão presentes. É importante salientar que o tempo zero corresponde a 1 minuto após a inserção das leveduras em solução, justificando a diferença inicial de patamar.

Figura 21 - Cinética de dissolução de oxigênio na solução aquosa na presença de levedura e em uma solução controle sem levedura no substrato.



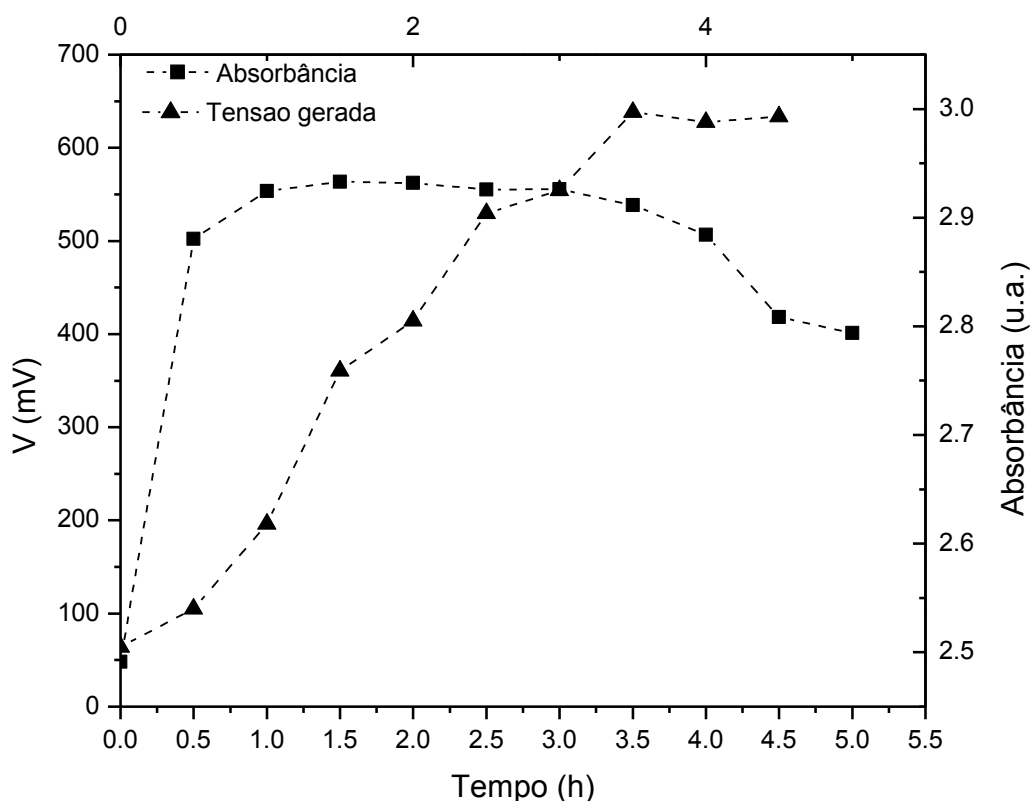
Fonte: Próprio autor

A quantificação da taxa de crescimento das leveduras pode ser medida pela densidade óptica da solução. Dessa forma, foi usada a medida de absorção correspondente ao pico de absorbância de 273 nm para identificar a concentração de levedura no substrato. Como pode ser visto nos resultados da

figura 22, ocorreu uma mínima fase de atraso ( $t < 0,5h$ ), que foi seguida por uma forte variação no nível de absorbância. Esse processo atingiu um limite em  $t = 3,5h$  com o mínimo correspondente de oxigênio dissolvido no substrato. A saturação no processo de duplicação das leveduras indicou que o consumo de oxigênio agiu como um fator limitante de crescimento.

A medida de tensão de circuito aberto entre o ânodo e o cátodo (eixo à esquerda na figura 22) atingiu um valor constante (na ausência de mediadores de elétrons) na ordem de 0,55 V, que foi seguido por uma leve diminuição no valor da tensão de circuito aberto no processo de saturação.

Figura 22 - Tensão gerada e absorbância em 273nm para a solução de substrato (com ausência de mediador externo) em função do tempo de reação.



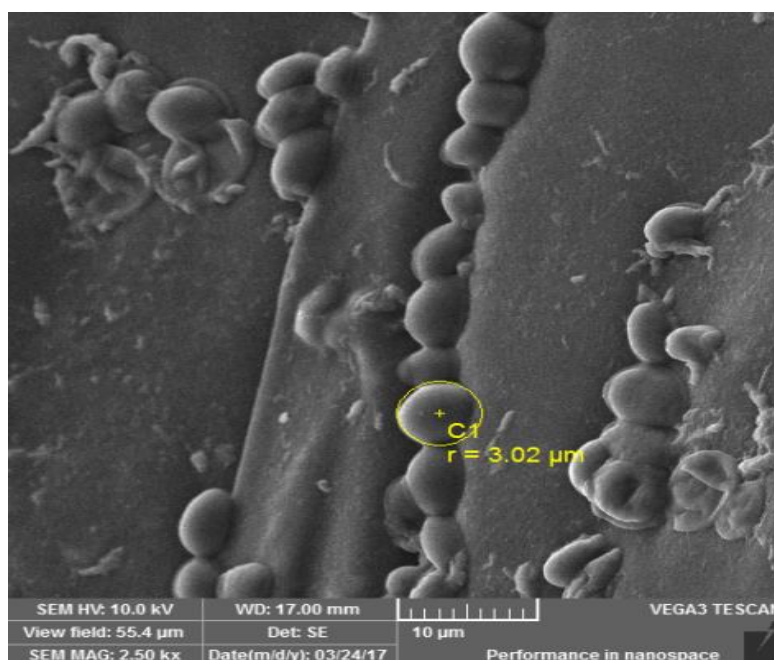
Fonte: Próprio autor

A saturação na taxa de crescimento das leveduras foi seguida de uma adesão das leveduras no eletrodo esponja de PU/CNT, favorecendo o processo de mediação de transferência de elétrons de dentro da levedura para o ânodo / contato externo. Após 24 horas de interação, a superfície do eletrodo

foi progressivamente coberta pelas leveduras, pois estas fizeram uso da característica de rugosidade/cavidade e interação de CNT para se fixarem na superfície, como pode ser visto na figura 23, onde pode-se observar uma levedura com tamanho médio esperado para *S. cerevisiae*. As imagens de microscopia eletrônica de varredura presentes nas figuras 24a, 24b e 24c mostram a adesão das células de leveduras na superfície dos nanotubos de carbono nos eletrodos de PU/CNT.

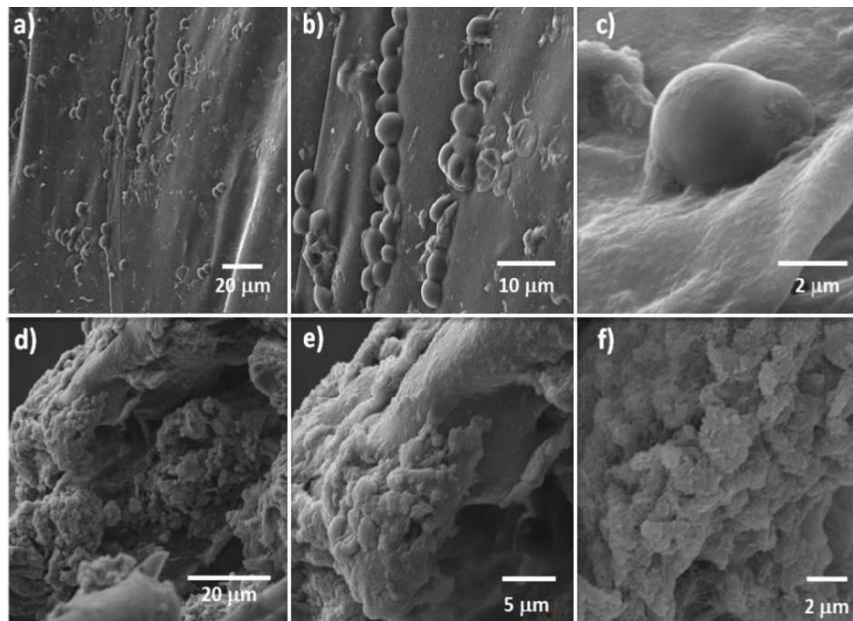
A contínua absorção de microrganismos no ânodo resultou na formação de um biofilme, como pode ser confirmado pelas figuras 24d-24f, indicando que formas planctônicas foram progressivamente substituídas por biofilmes (material formado por microrganismos juntamente com substâncias extracelulares excretadas durante processo de fraticídio). É esperado que a resistência elétrica dos eletrodos tenha sido afetada pelas substâncias extracelulares que recobrem o CNT. Fazendo com que a resistência superficial cresça, devido à alta concentração de material biológico.

Figura 23 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do ânodo após 24 horas com a medida do diâmetro de uma das leveduras.



Fonte: Próprio autor

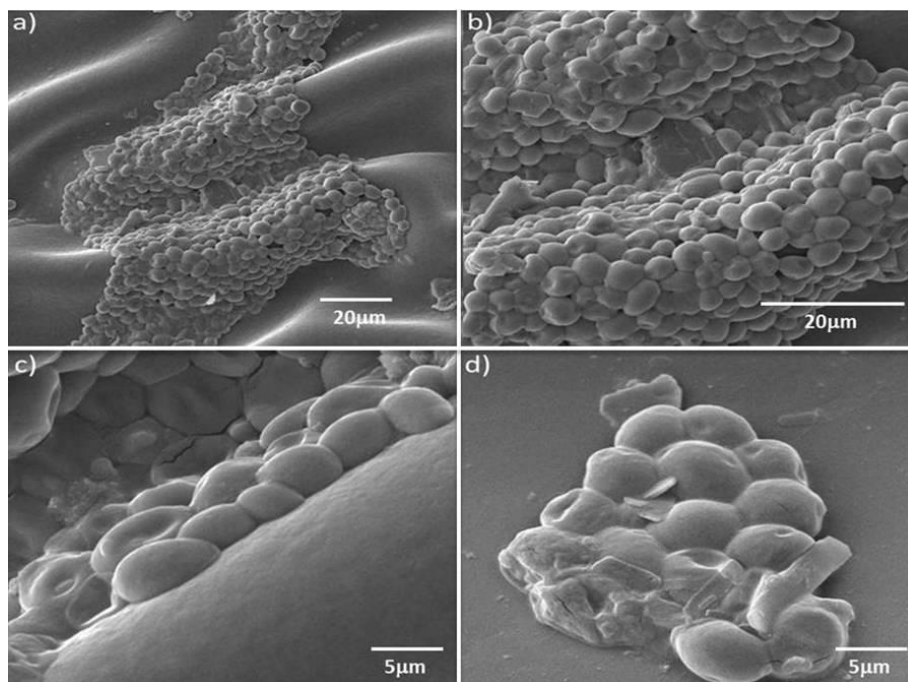
Figura 24 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do ânodo após 24 horas de uso na célula de combustível à base de levedura (a), (b), (c) e após 10 dez dias de reação na YFC (d), (e) e (f).



Fonte: Próprio autor

O mesmo processo de formação de biofilme também acontece no eletrólito, na membrana trocadora de prótons, como pode ser visto nas microscopias mostradas na figura 25.

Figura 25 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de leveduras recobrendo o eletrólito.

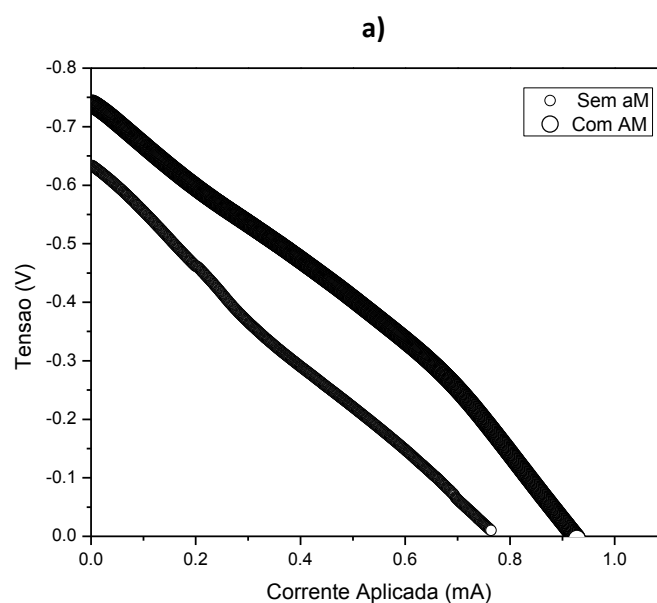


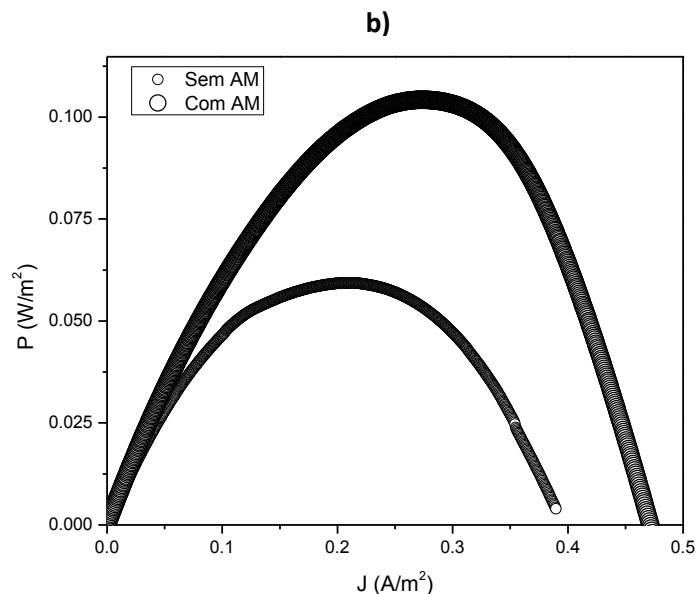
Fonte: Próprio autor

Adicionalmente à taxa de formação do biofilme, a presença de um mediador externo para o transporte de elétrons e a taxa de consumo de substrato representam parâmetros críticos adicionais que podem ser aplicados na busca pela otimização da quantidade de energia gerada. Nesse sentido, foi explorada a melhor combinação dos parâmetros para serem aplicados na produção de dispositivos de alto desempenho.

A influência de um mediador externo no valor da energia gerada foi analisada por experimentos em que a resposta do sinal de células similares foi comparada na presença e na ausência de azul de metileno. Os resultados presentes na figura 26a confirmaram que na presença do mediador de elétrons tanto as tensões quanto as correntes geradas (sob condições de circuito aberto e de curto-circuito) foram melhoradas, o que mostrou uma indicação de que as moléculas redutoras desempenharam um papel crítico na transferência de elétrons. Como pode ser visto na figura 26b, a incorporação de azul de metileno contribuiu para o aumento na máxima potência para uma quantidade duas vezes maior, caracterizando a importância de um mediador externo para melhorar a potência gerada em um dispositivo para geração de energia à base de levedura.

Figura 26 - (a) Curva de tensão × corrente da célula de combustível na presença/ausência de mediadores externos; (b) comparação entre a potência gerada na presença/ausência de mediador externo – azul de metileno.





Fonte: Próprio autor

Este resultado reforça a hipótese de que um processo cooperativo pode ser estabelecido entre a transferência direta de elétrons (das células ligadas aos nanotubos de carbono) e um processo de transferência de elétrons do ânodo para o circuito externo. Assim, esse processo cooperativo refere-se à combinação entre a transferência direta de elétrons nos eletrodos e a transferência mediada pelos transportadores de elétrons, nesse caso representado pelo azul de metileno.

A influência da taxa de alimentação de combustível (*i.e.*, glicose) na geração de energia foi analisada em experimentos em que a resposta correspondente da célula foi checada diariamente em condições extremas: com injeção periódica de combustível e na restrição de alimentação e combustível. Na primeira condição foi substituído 90% da solução do ânodo (mediador azul de metileno + glicose) em um intervalo fixado de 24h. Os experimentos envolvendo a ausência de alimentação constante de combustível foram feitos com uma única introdução de glicose no primeiro dia dos experimentos.

Os resultados mostrados na figura 27 revelaram que a diminuição na tensão e correntes máximas foi observada a partir do consumo progressivo do combustível e da formação de biofilmes nos eletrodos, caracterizando variáveis que colaboraram com a diminuição do desempenho da YFC (figura 27). Isto ocorre devido à progressiva formação de biofilme que afetou a resistência

interna dos eletrodos, reduzindo o valor da corrente em função do tempo (figura 27a). Como esperado, o valor máximo de potência foi observado no primeiro dia, quando a concentração do combustível atingiu seu máximo e a forma planctônica das células prevaleceu sobre a formação de biofilmes, preservando a alta condutividade dos eletrodos, conforme demonstrado na figura 27b.

A diminuição da potência gerada nos dias que sucederam ao processo de alimentação pode ser atribuída a dois diferentes mecanismos: o aumento da impedância dos eletrodos (devido à deposição de biofilme) e a diminuição de combustível disponível.

As medidas de impedância da célula de combustível como uma função do tempo decorrido desde a alimentação de combustível podem ser vistas na figura 27c, onde notou-se uma diminuição razoável na parte real da impedância dos dispositivos nas primeiras 24 h de atividade. Tal fato pode ser atribuído à grande reprodução das células de leveduras suspensas na solução após a inoculação.

A mínima adesão das células no eletrodo favoreceu o aumento da densidade de leveduras na solução nutritiva, provocando uma diminuição na impedância da célula de combustível microbiana.

Após este primeiro dia, a saturação na taxa de crescimento da levedura e a progressiva deposição de células no eletrodo afetou a impedância da célula de combustível que tendeu a reverter o comportamento de diminuição do valor de  $Z'$ , observado no primeiro dia de operação do experimento. A alta impedância contribuiu para a diminuição da energia no sistema, aparecendo como um processo que favoreceu a minimização da energia gerada; conforme pode ser visto após 48 h da inserção do combustível, a energia gerada foi reduzida por um fator de 2 – ver figura 28.

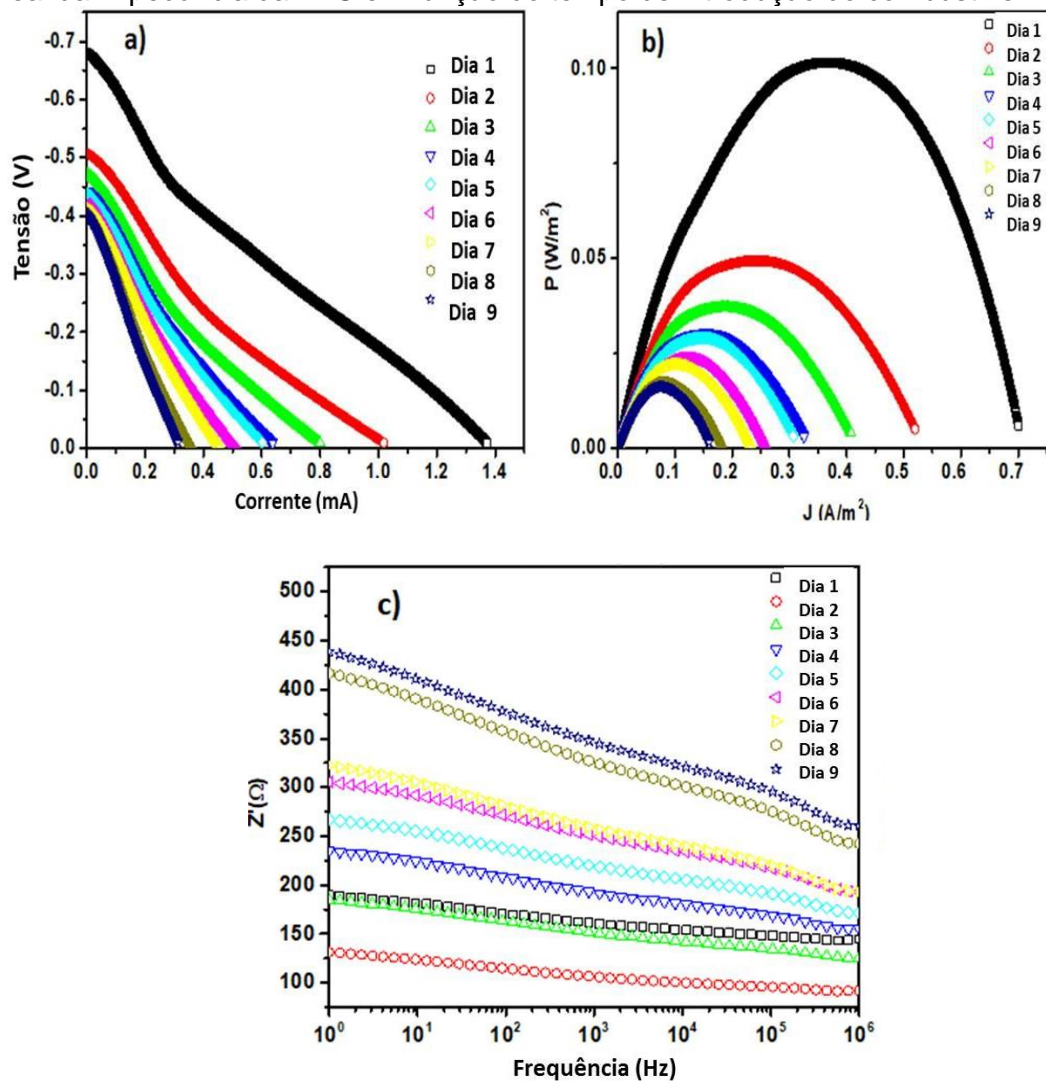
Com o objetivo de estimar a relevância desses dois fatores na potência disponível nos terminais da célula de YFC, foi comparada a resposta das células considerando uma única inserção do combustível de alimentação e num experimento de controle onde 90% da solução anolítica foi substituída diariamente ao incorporar um novo substrato (solução de glicose + azul de metileno). Os resultados presentes na figura 28 confirmaram que em ambas as condições a máxima potência foi gerada no primeiro dia de operação da célula. A saturação na célula de leveduras reduziu a potência para valores da ordem



de 70% do máximo obtido, que foi mantida constante depois de substituição contínua do substrato que funcionou como combustível.

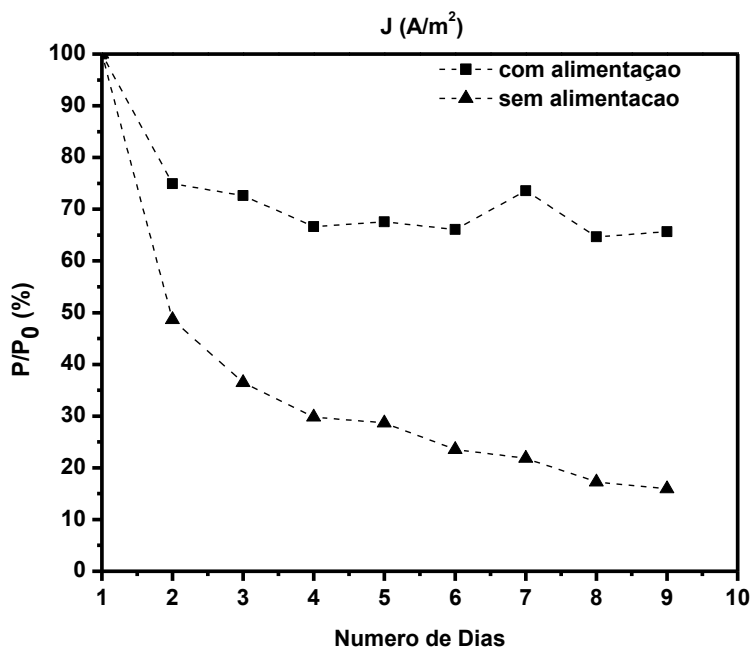
Os resultados ainda confirmaram que a ausência do combustível agiu como um parâmetro potencial e prioritário na diminuição da potência gerada na célula. Este efeito no aumento do nível de impedância da célula de combustível pode ser contornado a partir da inserção periódica de glicose. A diminuição da resposta elétrica dos eletrodos foi balanceada pelo processo eficiente de transferência eletrônica a partir das células de leveduras ligadas ao ânodo (um fator positivo referente à formação de biofilmes), permitindo que 70% do máximo de potência obtida na YFC ( $100 \text{ mW/m}^2$ ) fosse disponibilizado por um longo período a partir da substituição do substrato.

Figura 27 - (a) Tensão / corrente da célula de combustível em função do tempo de introdução de combustível, em dias. (b) Potência correspondente da YFC. (c) Parte real da impedância da YFC em função do tempo de introdução do combustível.



Fonte: Próprio autor

Figura 28 - Dependência da potência relativa da célula de combustível em termos do primeiro dia de geração com e sem a alimentação diária de meio de cultura.



Fonte: Próprio autor

Dessa forma, a incorporação de nanotubos de carbono de elevada área superficial no poliuretano ofereceu um ambiente adequado para adesão das leveduras sob condições anaeróbicas no ânodo. A montagem proposta da célula de levedura formada por duplo compartimento incorporou a membrana trocadora de próton PVA+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, e forneceu uma potência da ordem de 100 mW/m<sup>2</sup>. A estratégia de substituição diária anolítica (com o mediador de elétrons e o substrato) preservou a atividade do biocatalizador que permaneceu produzindo eletricidade em um nível razoável, com 70% da potência máxima. Essa modificação na montagem da célula de combustível proporcionou novas perspectivas para aplicação em larga escala de dispositivos de baixo custo no processo de geração de energia.

De acordo com os resultados obtidos, pôde ser percebido que a eficiência da célula de combustível à base de levedura de baixo custo depende da combinação de uma efetiva membrana trocadora de prótons e de coletores de corrente. Um fator intrigante pôde ser percebido nesse processo, a formação de biofilmes exerceu um papel dúbio que hora ajudou hora prejudicou

o processo de geração de energia, tendo ação positiva a sua presença nos eletrodos e negativa a presença na membrana trocadora de íons.

Dessa forma, tem-se que a adesão dos microrganismos na superfície do eletrodo estabeleceu um passo importante para transferência de elétrons, diretamente e externamente mediado por carregadores de elétrons, sendo aperfeiçoada a geração de energia nas células de combustível a base de levedura apesar de corroborar no aumento da impedância do sistema, como parte negativa desse processo, onde a formação de biofilme na superfície do poliuretano tendeu a elevar a resistência interna, diminuindo a transferência de elétrons, fato que pôde ser contornado pela elevada área superficial dos eletrodos que foi muito importante para a adesão das leveduras, favorecendo a alimentação contínua de substratos para prolongar a geração de energia na célula. Por outro lado, a presença do biofilme na membrana trocadora de prótons fez com que as trocas iônicas fossem prejudicadas, o que pode ser melhorado em trabalhos futuros com o uso de um agente antibiofilme incorporado na membrana polimérica.

Assim, foi possível a geração de energia a partir do aprimoramento em uma nova “arquitetura” de célula de combustível microbiana. Porém, além de geração de energia busca-se, atualmente, melhorar a forma de armazenar essa energia gerada de maneira que, quando requerida, tenhamos um dispositivo que forneça grandes quantidades de energia em pequenos intervalos de tempo. Esses dispositivos serão tema da próxima seção, que discute a síntese de novos materiais para atuarem como supercapacitores.

### **3.3. Síntese e Caracterização (Aplicação em Supercapacitores) de Compósitos Nanotubos de Carbono@MnO<sub>2</sub>@Polipirrol**

Completando o ciclo de geração/armazenamento de energia proposto na etapa anterior, temos nessa seção o estudo de novos materiais para atuarem como supercapacitores. Os supercapacitores são dispositivos cada vez mais necessários na vida diária, por serem bastante utilizados em situações que requerem grande quantidade de energia, como em elevadores, câmeras fotográficas e veículos híbridos. O melhoramento desses dispositivos a partir do uso de novos materiais é muito importante, devido a possível utilização de materiais ambientalmente sustentáveis, de baixo custo e que apresentem elevada área superficial e porosidade, o que aumenta consideravelmente o desempenho do supercapacitor além da miniaturização do dispositivo [105].

Nesse contexto, estruturas à base de carbono em formato casca-núcleo, juntamente com óxidos metálicos, têm sido consideradas como materiais de grande potencial para o uso em dispositivos eletroquímicos. Esta observação baseia-se no fato de que esse tipo de material apresenta consideráveis pseudocapacitância e capacitância elétrica de dupla camada (EDLC), bem como alta condutividade e elevada área superficial.

Uma das alternativas para o aprimoramento desses materiais encontra-se na síntese de estruturas múltiplas de casca-núcleo de nanotubos de carbono@MnO<sub>2</sub>@polipirrol, a serem aplicadas na produção de supercapacitores.

Dessa forma, a associação de tais componentes, a saber: nanotubos de carbono, polipirrol e MnO<sub>2</sub>, em estruturas hierárquicas pode proporcionar aplicações importantes devido a distância de difusão de íons e área superficial disponível para reação iônica.

Assim, nesta etapa da tese foram sintetizados quimicamente dispositivos orgânicos – inorgânicos de estruturas casca-núcleo para aplicações como eletrodos de supercapacitores. Sistemas correspondentes já relatados na literatura [106, 107] foram sintetizados por eletropolimerização. A concentração relativa de nanotubos de carbono nos compósitos foi variada para estabelecer a melhor proporção de pseudocapacitância EDLC em estruturas hierárquicas.

### 3.3.1 Materiais e Métodos

Nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), sulfato de manganês ( $\text{MnSO}_4$ ), persulfato de amônia (APS), ácido clorídrico (HCl), e cloreto de potássio (KCl), produzidos pela Aldrich foram usados da forma que foram recebidos, enquanto o polipirrol foi destilado antes da polimerização.

Os compósitos de estruturas coaxiais casca-núcleo foram preparados de acordo com um procedimento de dois passos: a síntese do compósito  $\text{MWCNT@MnO}_2$ , e em seguida a preparação de  $\text{MWCNT@MnO}_2\text{@PPy}$ .

#### **Síntese dos nanobastões de $\text{MnO}_2$ ( $\alpha\text{-MnO}_2$ )**

Nanobastões de  $\text{MnO}_2$  foram sintetizadas de acordo com procedimento relatado por Sen *et al.* [58] A solução aquosa de  $\text{KMnO}_4$  (0,1 M em 10 mL) foi misturada com solução aquosa de  $\text{MnSO}_4$  (0,15 M em 10 mL) e agitada vigorosamente por 6 horas. O precipitado resultante apresentou cor marrom escura e foi separado da solução por centrifugação, posteriormente e seco à  $80^\circ\text{C}$  por um tempo de doze horas.

#### **Síntese do Compósito de $\text{MWCNT@MnO}_2$**

O compósito  $\text{MWCNT@MnO}_2$  foi sintetizado de acordo com procedimento relatado por Li *et al.* [55]:  $\text{KMnO}_4$  (100mg) foi disperso em água deionizada (50 mL) à  $80^\circ\text{C}$  com quantidade de MWCNT variando entre 0 mg, 100 mg, 200 mg, 300 mg, 500 mg. A solução resultante foi acidificada com alíquotas de HCl (2M) até atingir pH 3. Foi agitado continuamente por 10 horas em temperatura ambiente até completar a reação. O pó resultante foi lavado com água deionizada e filtrado à vácuo, seguindo do processo de secagem em forno à  $80^\circ\text{C}$  pelo tempo de doze horas. É importante ressaltar que a concentração relativa de  $\text{MnO}_2$  permaneceu fixa no compósito enquanto foi variada a concentração relativa de MWCNT para que se identifique a influência dos derivados de carbono na resposta global do dispositivo.

### **Síntese do Compósito de Dupla Casca Núcleo MWCNT@ MnO<sub>2</sub>@Polipirrol**

De acordo com procedimento descrito por Li *et al.* [55], o compósito MWCNT@ MnO<sub>2</sub>(50mg) foi introduzido em 30 mL de solução de SDS a uma concentração de 5 mM. O material resultante foi agitado vigorosamente por 20 minutos. Em seguida o pirrol (0,21 mL) foi adicionado ao produto final sendo colocado a uma temperatura de 2° C sob agitação por 5 minutos. Após isto, foi gotejado vagorosamente na mesma uma solução de APS (50 mL) a 0,06M, sendo mantida a solução final a 2° C sob constante agitação por 2 horas. O pó resultante foi filtrado à vácuo e seco a uma temperatura de 70° C de um dia para o outro. O pó resultante foi prensado em pastilhas de 50mg e 13mm de diâmetro sob uma pressão de 20kN e mergulhado em um eletrólito padrão (solução aquosa de KCl a 1M), sendo deixada de um dia para o outro para que houvesse a incorporação de eletrólito nos compósitos e separadores. Para efeitos comparativos, amostras de Ppy@MnO<sub>2</sub> também foram preparadas considerando a massa correspondente de MnO<sub>2</sub> (50mg).

### **Técnicas de Caracterização**

A morfologia das nanoestruturas foi explorada a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio Quanta 200 FEG (tensão de 20kV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) por microscópio FEI Tecnai G2 (200kV). Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos materiais foram obtidos a partir do equipamento IR – Prestige – 21 FTIR da marca Shimadzu.

As respostas elétricas (voltametria cíclica – VC), espectros de impedância e as curvas de carga descarga galvanostática cíclicas foram obtidas usando o potenciostato / galvanostato Autolab PGSTAT 302N. A condutividade DC dos compósitos foi determinada usando um multímetro Keithley 2002 conectado com um porta-amostras 12962 da marca Solartron.

A área superficial dos dispositivos foi obtida de acordo com a técnica BET (Brunauer-Emmert-Teller) usando o analisador de área superficial Micromeritics ASAP 2420.

As pastilhas de compósitos foram separadas simetricamente por membrana comercial separadora de íons (Celgard). Desta forma, o conjunto foi introduzido entre dois eletrodos do porta-amostras 12962 da Solartron, enquanto a caracterização eletroquímica foi realizada com uso de potenciostato. Perfis GCD foram obtidos a partir de curvas de carga-descarga adquiridas a 6mA/-6mA, respectivamente.

A capacitância relaciona-se com corrente e tensão de acordo com as equações 18 a 23 [108].

Sendo:  $Q = \text{carga}$

$V = \text{tensão}$

$t = \text{tempo}$

$i = \text{corrente}$

$$Q = C.V \quad (18)$$

$$\frac{dQ}{dt} = C \cdot \frac{dV}{dt} = i \quad (19)$$

$$i = C \cdot \frac{dV}{dt} \quad (20)$$

$$C = \frac{i}{\frac{dV}{dt}} \quad (21)$$

Segundo Stoller e Rouff (2010), a principal medida de um supercapacitor refere-se à Capacitância específica ( $C_e$ ) dada em F/g, a capacitância por unidade de massa de um eletrodo [108].

$$C_e = 4 \cdot \frac{C}{m} \quad (22)$$

$$C_e = \frac{4i}{m \frac{dV}{dt}} \quad (23)$$

onde  $m$  representa a massa do material de ambos os eletrodos,  $C$  é a capacitância mensurada e  $dV/dt$  consiste no declive de descarga estabelecido em uma corrente fixa. O multiplicador 4 serve para ajustar a capacitância da célula e a massa dos dois eletrodos com a massa e capacitância de um eletrodo sozinho

### 3.3.2. Resultados

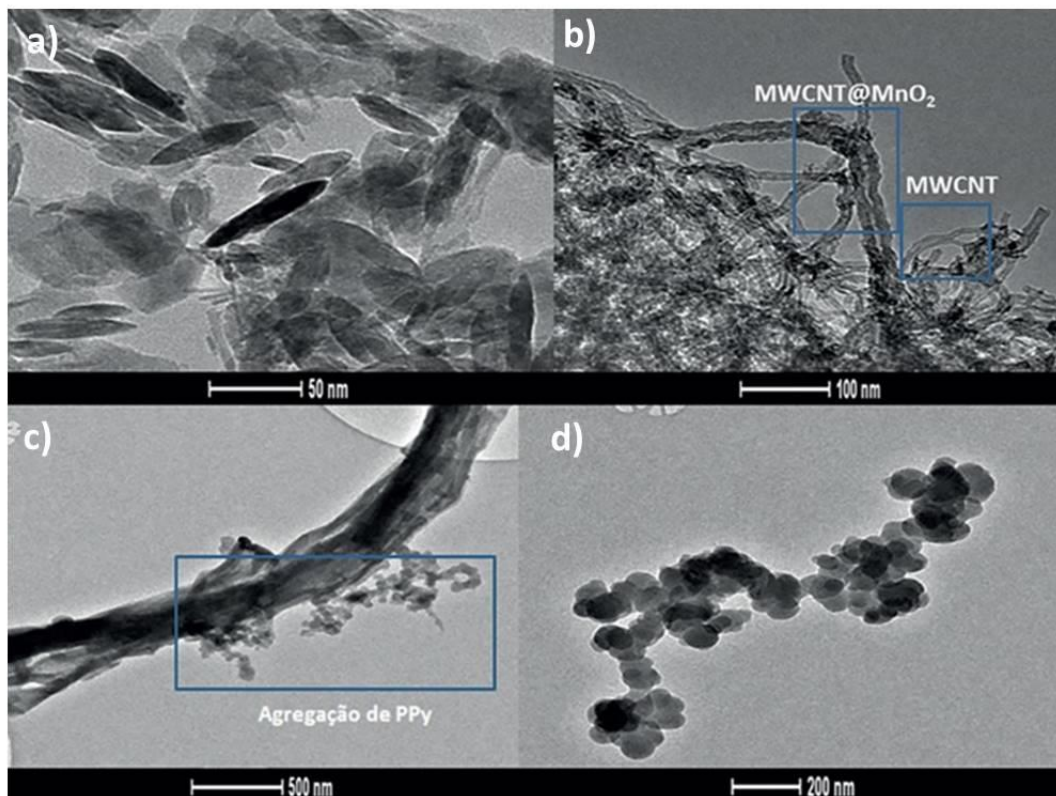
As morfologias dos materiais resultantes podem ser vistas nas microscopias eletrônicas de transmissão (MET) da figura 29. Na figura 29a é possível observar nanobastões de  $\text{MnO}_2$  com  $(69,0 \pm 4,6)$  nm de comprimento resultantes da síntese descrita na seção anterior.

Os compostos de  $\text{MWCNT@MnO}_2$  (figura 23b) possuem morfologia tubular. O aumento do diâmetro dos nanotubos pode ser atribuído ao recobrimento de  $\text{MnO}_2$  na superfície de MWCNT.

A microscopia eletrônica de transmissão da figura 29c mostra o recobrimento parcial por polipirrol formando uma estrutura híbrida no composto  $\text{MWCNT@MnO}_2@\text{PPy}$ . E por fim, na figura 29d podem ser visto grãos de polipirrol.



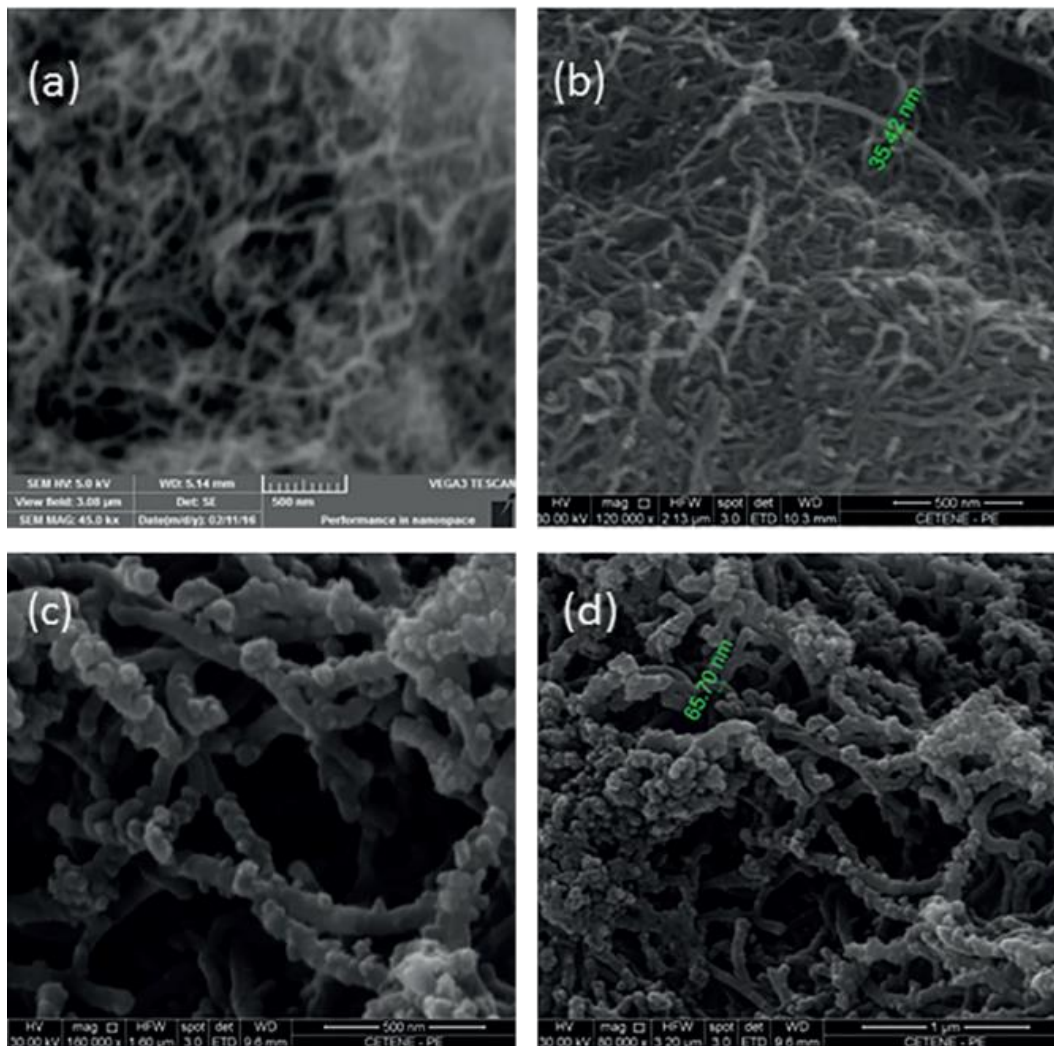
Figura 29 - Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão com suas respectivas escalas de (a) nanobastões de  $\text{MnO}_2$ ; (b)  $\text{MWCNT}(100\text{mg})@\text{MnO}_2$ ; (c)  $\text{MWCNT}(100\text{mg})@\text{MnO}_2@\text{PPy}$ ; (d) agregados de polipirrol.



Fonte: Próprio autor

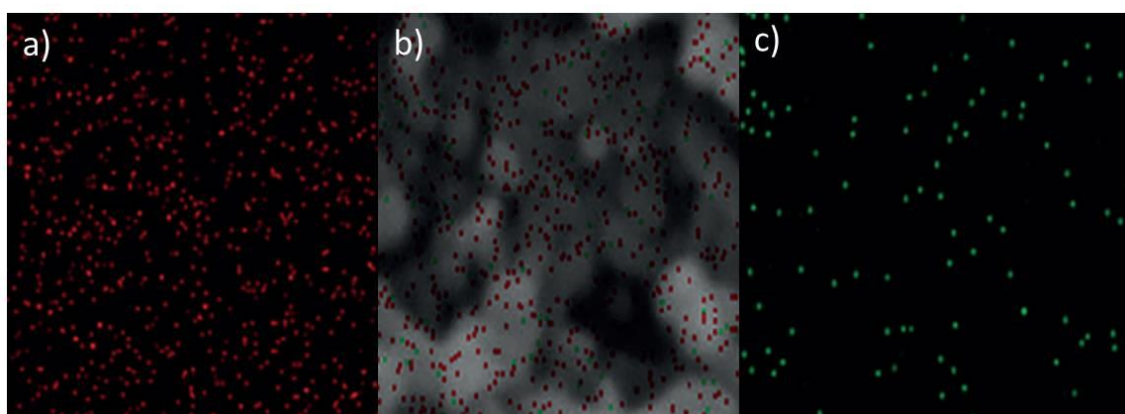
A polimerização do polipirrol na superfície do compósito de  $\text{MWCNT}@\text{MnO}_2$  afetou o diâmetro das fibras, como pode ser visto nas microscopias eletrônicas de varredura, particularmente ao se comparar as figuras 30a e 30b ( $\text{MWCNT}$  e  $\text{MWCNT}@\text{MnO}_2$ ) com as figuras 30c e 30d ( $\text{MWCNT}@\text{MnO}_2@\text{PPy}$ ). A identificação dos componentes é mostrada na imagem de EDS (figura 31a) com distribuição correspondente das concentrações de oxigênio (O) e manganês (Mn, conforme figura 31b e 31c, respectivamente). Os diâmetros médios das fibras podem ser obtidos a partir das figuras 30b e 30d.

Figura 30 - Microscopia eletrônica de Varredura de MWCNT (a), MWCNT(500 mg)@MnO<sub>2</sub> (b), MWCNT (500 mg)@MnO<sub>2</sub>@PPy (c,d).



Fonte: Próprio autor

Figura 31 - Imagem de EDS de MWCNT@MnO<sub>2</sub>@PPy (a) e identificação de oxigênio e Mn (b) e (c).



Fonte: Próprio autor

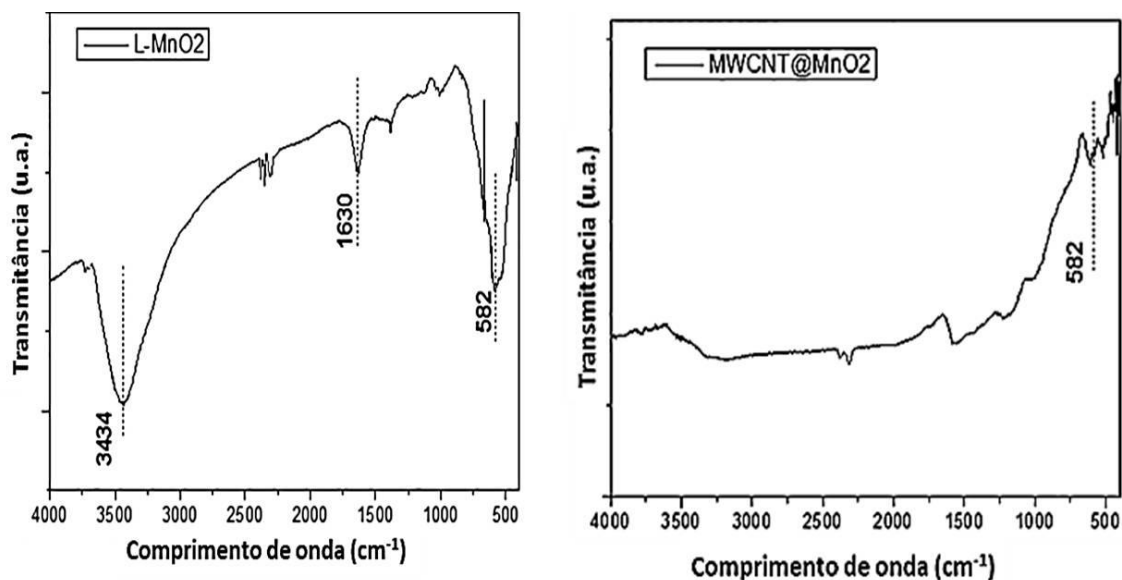
Com relação ao tamanho das estruturas, os nanotubos de carbono puros apresentaram diâmetros entre 6 e 9 nm, comprimento médio de 5nm e BET de 253,0 m<sup>2</sup>/g de acordo com dados do fornecedor. A incorporação de MnO<sub>2</sub> ao compósito MWCNT@MnO<sub>2</sub> promoveu um aumento do diâmetro médio para 47 ± 5 nm, atingindo 143 ± 6 nm após sucessiva incorporação de polipirrol (MWCNT@MnO<sub>2</sub>@PPy).

O valor medido de BET, correspondente à área superficial do compósito MWCNT@MnO<sub>2</sub>@Ppy foi da ordem de 82,22 m<sup>2</sup>/g, como uma consequência do recobrimento pelo polímero condutor na estrutura coaxial MWCNT@MnO<sub>2</sub>, sendo a área correspondente do α-MnO<sub>2</sub> da ordem de 78,40 m<sup>2</sup>/g.

### **Análise da Estrutura do Material**

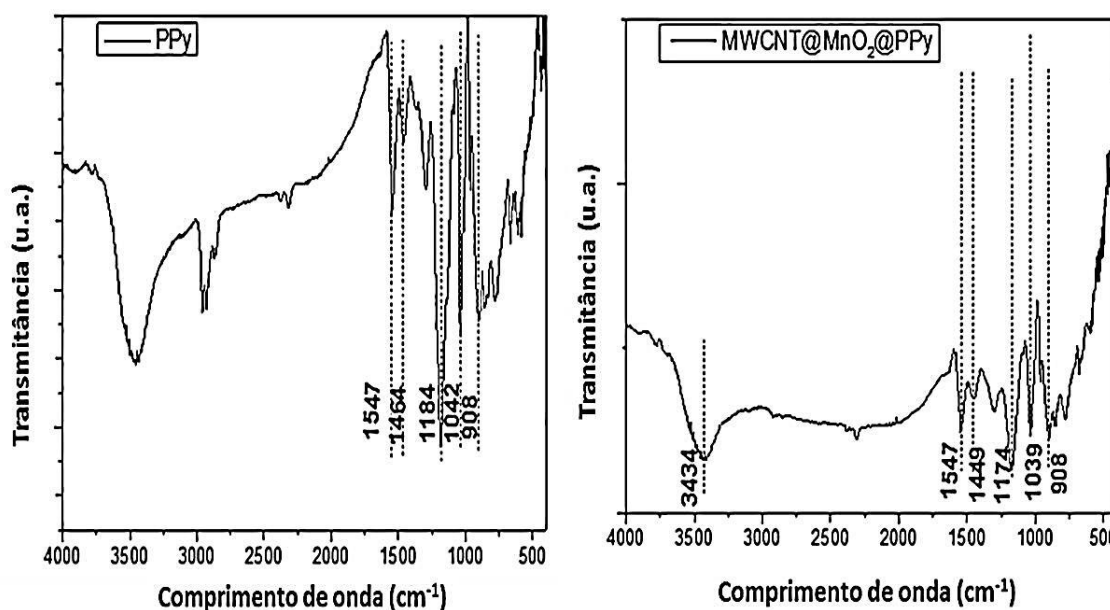
Os espectros de FTIR de α-MnO<sub>2</sub>, polipirrol, MWCNT@MnO<sub>2</sub> e MWCNT@MnO<sub>2</sub>@polipirrol podem ser vistos na figura 32 e 33.

Figura 32 - Espectros de FTIR em modo transmitância de estruturas de α-MnO<sub>2</sub> e MWCNT@MnO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio autor

Figura 33 - Espectros de FTIR em modo transmitância de estruturas de polipirrol e MWCNT@MnO<sub>2</sub>@Ppy.



Fonte: Próprio autor

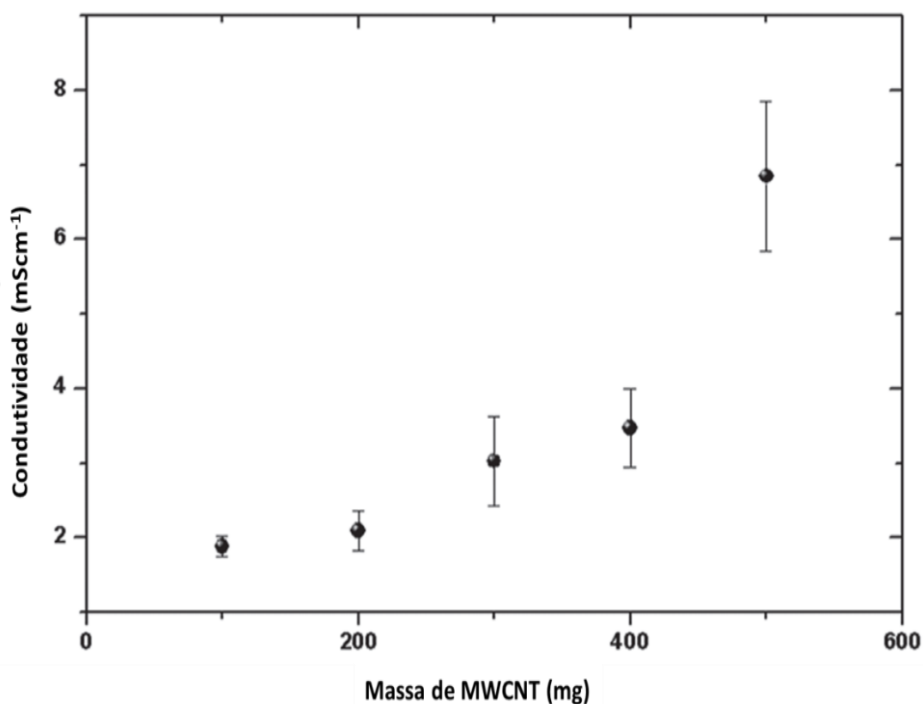
As bandas em 3434 e 1630 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas às vibrações de alongamento do grupo O-H. Os modos de vibração do grupo Mn-O foram identificados como as bandas em 500 cm<sup>-1</sup> e 800 cm<sup>-1</sup> [54, 58]. Já as bandas características do polipirrol foram identificadas em 1547 e 1464 cm<sup>-1</sup> (vibrações C=C e C-C), 1184 cm<sup>-1</sup> [61] e 908 cm<sup>-1</sup> (vibrações não planas de =C-H) [51]. O pico de 1042 cm<sup>-1</sup> é relativo ao C-H nas vibrações planas dos anéis do polipirrol [109].

A nanoestrutura coaxial MWCNT@MnO<sub>2</sub>@Ppy apresentou bandas em 3434 cm<sup>-1</sup> (MnO<sub>2</sub>), enquanto as bandas em 1547, 1449, 1174, 1039 e 908 cm<sup>-1</sup> foram vinculadas à presença do polipirrol no composto coaxial, em analogia com os picos relatados anteriormente. É notável que alguns desses picos estão deslocados para mais baixas energias, como resultado da interação entre o polipirrol/MWCNT e polipirrol/MnO<sub>2</sub>.

### **Caracterização Elétrica e Eletroquímica dos Compósitos MWCNT@MnO<sub>2</sub>@Polipirrol**

A condutividade das pastilhas sintetizadas com diferentes concentrações relativas de MWCNT@MnO<sub>2</sub> foram afetadas fortemente pelo aumento dessas concentrações no compósito MWCNT@MnO<sub>2</sub>, como pode ser visto na figura 34.

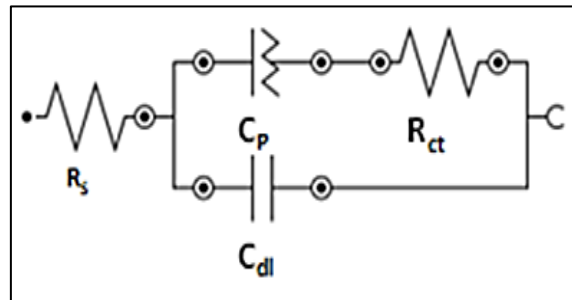
Figura 34- Condutividade DC dos compósitos coaxiais MWCNT@MnO<sub>2</sub>@PPy sintetizados usando quantidades diferentes de MWCNT/MnO<sub>2</sub>



Fonte: Próprio autor

A resposta completa no diagrama de Nyquist simulada por um circuito equivalente representado na figura 35, foi obtida por associação da resistência de volume de solução ( $R_s$ ), resistência de carga transferida ( $R_{ct}$ ) e constante de elemento de fase (CPE), que caracteriza a pseudocapacitância ( $C_p$ ) e a capacitância de dupla camada ( $C_{dl}$ ).

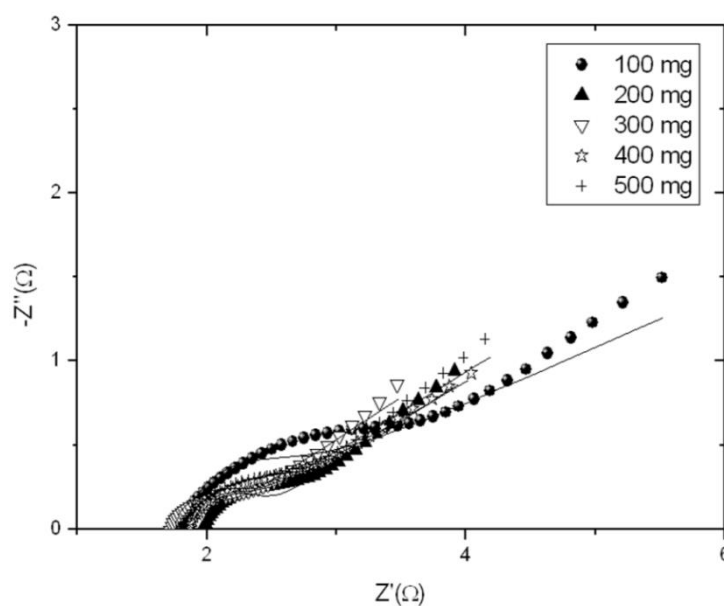
Figura 35 - Circuito equivalente usado no diagrama de Nyquist



Fonte: Próprio autor

O espectro de impedância eletroquímica correspondente do MWCNT@MnO<sub>2</sub>@PPy mostrado no diagrama de Nyquist da figura 36 é composto de duas regiões específicas, sendo elas um semicírculo (que corresponde as reações faradaicas) e uma linha reta devido aos efeitos interfaciais vinculado a uma baixa frequência de excitação. Os resultados revelam que a incorporação dos nanotubos de carbono (abaixo de 100mg) afetou o declive das linhas (em baixas frequências) e o diâmetro do semicírculo característico. Um ajuste do circuito equivalente (circuito modificado de Randles) é representado pelas linhas sobrepostas no diagrama de impedância de Nyquist.

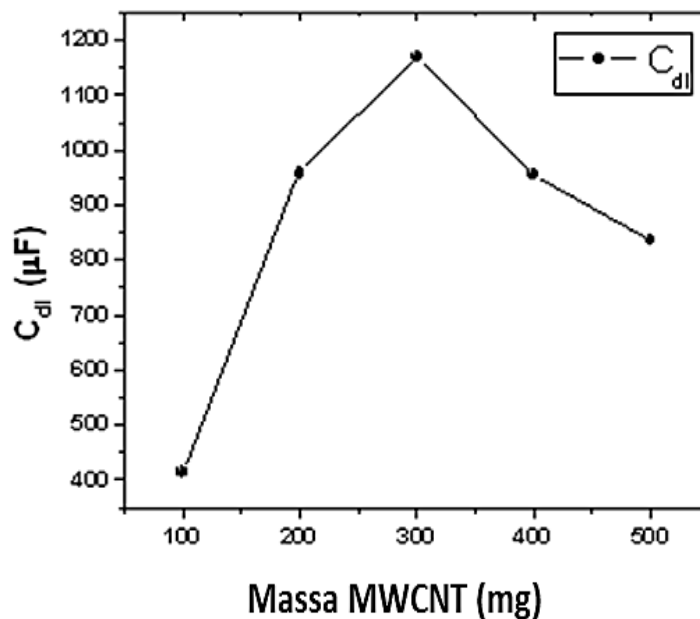
Figura 36 - (a) Gráfico de Nyquist de supercapacitores preparados usando taxas crescentes de MWCNT/MnO<sub>2</sub>



Fonte: Próprio autor

Dos parâmetros correspondentes (provenientes do ajuste das curvas), o  $C_{dl}$  apresenta um comportamento interessante em termos de dependência com a concentração de MWCNT. Como é mostrado na figura 37, o máximo no valor de  $C_{dl}$  encontrado foi verificado para a amostra preparada com 300mg de MWCNT, indicando que a morfologia da amostra preparada com uma determinada concentração favoreceu um acúmulo de carga na interface entre o derivado de carbono e o eletrólito.

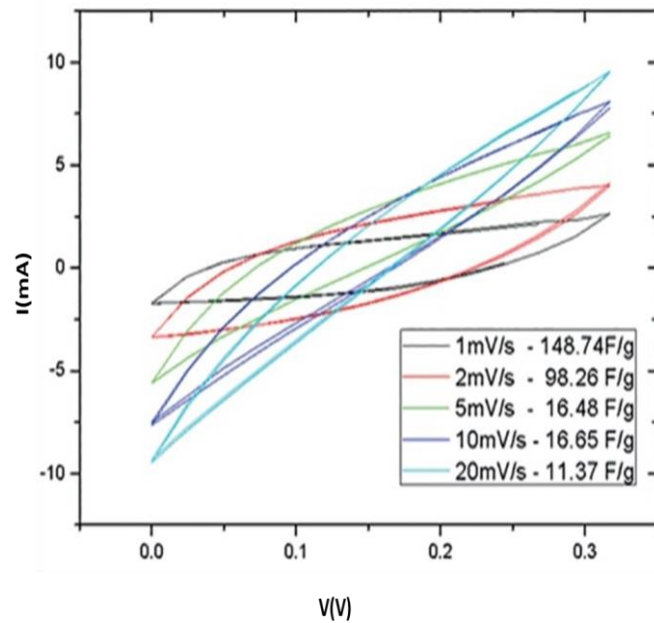
Figura 37 - Capacitância de dupla camada para diferentes valores de MWCNT nas amostras



Fonte: Próprio autor

As curvas C-V de perfil correspondente são mostradas na figura 38, que englobam as amostras preparadas usando 500mg de MWCNT. Os valores correspondentes de capacitância (indicados na legenda da figura 38) variam inversamente com a taxa de aumento da tensão, conforme esperado.

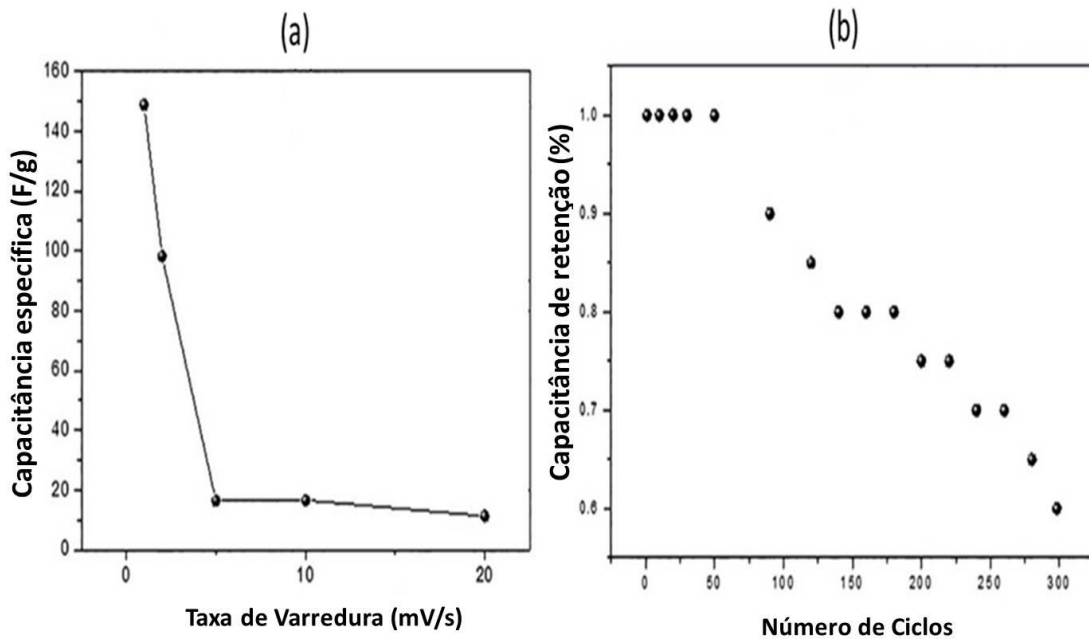
Figura 38 - Curvas C-V do nanocompósito MWCNT (500mg)@MnO<sub>2</sub>@PPy e capacitância correspondente calculada.



Fonte: Próprio autor

As curvas correspondentes são mostradas na figura 39a e os desempenhos cíclicos são mostrados na figura 39b.

Figura 39 - (a) Gráfico da dependência correspondente à capacitância específica × taxa de varredura. (b) Desempenho cíclico do capacitor.



Fonte: Próprio autor

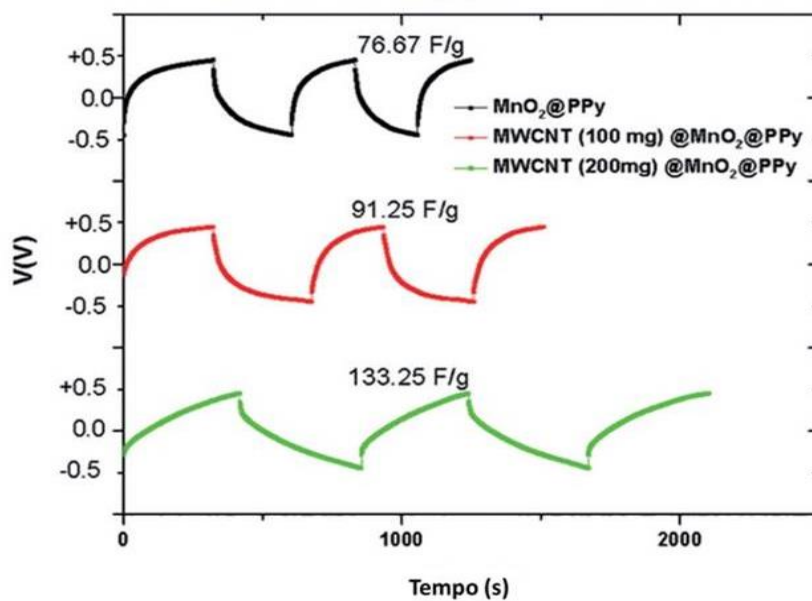


As curvas galvanostáticas de carga e descarga (GDC) presentes na figura 40 indicam que foi obtido dos compósitos de  $\text{MnO}_2@\text{Ppy}$  uma capacitância da ordem de 76,67 F/g. A incorporação de MWCNT/ óxido de metal como um suporte para o crescimento do polímero aumentou a resposta eletroquímica do material. A inclusão de MWCNT com 100mg de nanotubos de carbono durante a síntese de  $\text{MWCNT}@\text{MnO}_2$  resultou em uma capacitância de 91,25 F/g, enquanto 200mg de MWCNT aumentou a capacidade específica para um valor da ordem de 133,25 F/g.

A capacitância específica atingiu um máximo de 272,72 F/g para a amostra preparada usando 300 mg de MWCNT, conforme mostrado na figura 41. O teste de desempenho de capacitância cíclica correspondente apresentou um valor de capacitância de retenção da ordem de 60% depois de 300 ciclos de carga e descarga para a mesma amostra, conforme mostrado na figura 39.

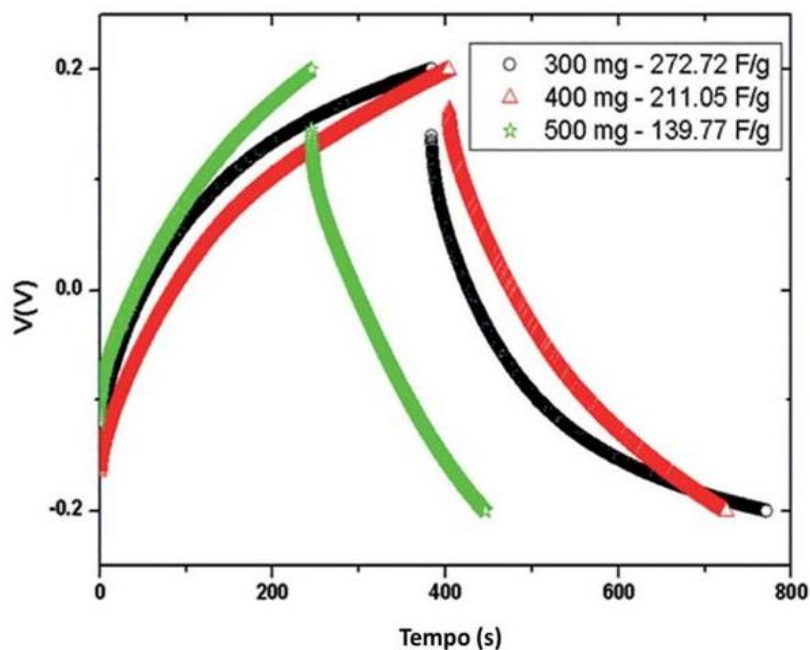
Foi verificado também que a incorporação progressiva de MWCNT acima de 300 mg reduziu a capacitância específica, passando de 211,05 F/g com 400mg de MWCNT para 139,77 F/g com 500 mg de MWCNT. A dependência da capacitância específica do dispositivo com a quantidade de MWCNT é um fato que está de acordo com a dependência correspondente a capacitância de dupla camada (como pode ser visto no gráfico da figura 37), confirmando que o desempenho eletroquímico dos dispositivos depende da concentração relativa de nanotubos de carbono.

Figura 40 - Curvas GCD do compósito coaxial de MWCNT (0mg, 100mg, 200mg) @MnO<sub>2</sub> @ PPy



Fonte: Próprio autor

Figura 41 - Curvas GCD do compósito coaxial de MWCNT (300 mg, 500mg, 500mg) @MnO<sub>2</sub> @ PPy



Fonte: Próprio autor

A incorporação progressiva do MWCNT nas nanoestruturas coaxiais aumentou a condutividade do compósito resultante, como ação direta na redução da queda ôhmica (IR) durante o procedimento de carga/descarga. Apesar do aumento contínuo no nível de condutividade em resposta à incorporação progressiva de MWCNT no compósito, a carga acumulada na dupla camada alcançou uma condição ótima na concentração intermediária de MWCNT (300mg). Como consequência disto, a melhor condição para aplicação do dispositivo como supercapacitor foi determinada pelo desempenho do EDLC no compósito.

Assim, tem-se que a condutividade elétrica otimizada dos eletrodos e a área superficial disponível para acumulação de cargas nos compósitos de MWCNT@Ppy@MnO<sub>2</sub> desempenharam um papel fundamental para encontrar a condição adequada onde o desempenho fosse otimizado no dispositivo eletroquímico correspondente. A concentração relativa de MWCNT no compósito coaxial MWCNT @MnO<sub>2</sub> recobertos por polipirrol afetou o mecanismo de transferência de carga e a resposta dielétrica do compósito resultante. A dependência da capacitância de dupla camada eletroquímica com as concentrações relativas de nanotubos de carbono no compósito apresentou-se em concordância com a resposta da capacitância específica dos dispositivos resultantes, que atingiram valor máximo da ordem de 272,72F/g, caracterizando assim numa condição adequada para implementação do dispositivo.

Em seguida serão apresentadas as conclusões e perspectivas decorrentes dos trabalhos realizados.

### 3.4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A parte inicial do trabalho referente às membranas alcalinas trocadoras de ânions foi muito importante para consolidar a análise da síntese e atuação desses materiais em células de combustível a base de metanol. Dessa forma, foram feitos experimentos analisando a influência do PVP e do  $\text{TiO}_2$  em variáveis importantes para o funcionamento da célula de combustível como: condutividade iônica e taxa de absorção de líquidos. A partir dessas análises foi possível concluir que o  $\text{TiO}_2$  apresentou-se como um importante aditivo para o aumento do transporte iônico da membrana e o PVP não proporcionou aumento nos níveis de condutividade quando usado em associação com o  $\text{TiO}_2$ , ocasionando, em vez disso, a diminuição dos referidos níveis.

Pela análise estrutural foi possível concluir que este melhor desempenho deve-se à incorporação de preenchimento cerâmico do  $\text{TiO}_2$  e dos domínios interpenetrados que o PVA e PSSA proporcionaram. Dessa forma foi possível desenvolver membranas de alta condutividade iônica e baixa absorção de metanol, características importantes para o bom desempenho de uma DMFC.

A partir das experiências obtidas com a síntese de membranas trocadoras de ânions, novas rotas foram trilhadas em busca da construção de uma célula de combustível de alto desempenho ao analisar outras das muitas variáveis envolvidas no processo de geração de energia a partir de *Saccharomyces cerevisiae*.

Dessa forma, foram usados elementos inovadores na célula de combustível, como: membrana trocadora de prótons a base de PVA+ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; que funcionam em meio ácido, mediadores agindo como catalizadores e eletrodos formados por esponja de poliuretano recoberto com nanotubos de carbono. Esses eletrodos proporcionaram uma elevada área superficial para que as leveduras aderissem, prolongando assim o tempo de vida da célula de combustível à base de leveduras apesar da formação de biofilme bacteriano sobre o eletrodo.

Assim, a cinética de geração de eletricidade da célula de combustível em função do tempo (em dias) foi também avaliada. Nesse contexto, a influência da adição de mediador externo (azul de metileno) e a introdução

periódica do substrato (glicose) foram analisadas com a finalidade de estabelecer as condições mais adequadas para geração prolongada de energia. E com isso verificou-se que a célula continuou produzindo eletricidade a um nível de 70% da potência máxima atingida por um considerável período.

Buscando uma forma eficiente de armazenar essa energia gerada pelas células de combustível microbianas e assim completar esse ciclo de geração/armazenamento de energia, foi proposto uma supercapacitor formado a partir de estruturas casca-núcleo de nanotubos de carbono recobertos com  $\text{MnO}_2$  e polipirrol, formando o nanocompósito denominado  $\text{MWCNT@MnO}_2\text{@polipirrol}$ .

Esse nanocompósito apresentou elevada área superficial, constatada pelas microscopias eletrônicas, o que potencializa a acumulação de cargas no material. Ao apresentar melhor resultado tanto na capacitância de dupla camada quanto na capacitância específica usando em sua síntese determinada quantidade de nanotubos de carbono, este supercapacitor atingiu capacitância da ordem de 272,72 F/g.

Dessa forma, a partir desses trabalhos foi possível, de forma bastante gratificante, contribuir com a inovação tanto tecnológica quanto científica. A partir da publicação de quatro artigos e um pedido de patente acerca das células de combustível e da construção da mesma.

Como perspectivas para estes trabalhos existem dois ramos a serem seguidos: o primeiro refere-se às células de combustíveis a base de leveduras. Uma boa opção para o melhoramento da eficiência desse dispositivo encontra-se na utilização de um produto naturalmente antimicrobiano na síntese da membrana trocadora de prótons, o que diminuiria a formação de biofilmes na mesma aumentando assim as trocas iônicas, o que melhoraria a cinética dos processos envolvidos na geração de eletricidade. Nesse processo, outros tipos de leveduras também podem ser testados assim como diferentes quantidades de nanotubos de carbono utilizados no eletrodo, ou substituição dos mesmos por outros produtos altamente condutores como é o caso do grafeno. Outra pesquisa também pode ser desenvolvida com relação à análise da quantidade ótima de levedura em solução para o aperfeiçoamento do biofilme formado no ânodo, uma vez que o biofilme auxilia na transferência de elétrons, porém o

mesmo pode atingir uma quantidade limite em que passa a prejudicar o processo.

O segundo rumo a ser seguido diz respeito ao aperfeiçoamento dos supercapacitores. Como forma de melhoramento no sistema pode-se analisar a ação de grafenos substituindo os nanotubos de carbono como parte EDLC do supercapacitor misto, assim como na parte que apresenta comportamento pseudocapacitivo substituir o Dióxido de manganês pelo óxido de zinco, por apresentar-se como um material de potencial aplicabilidade em supercapacitores.

E no que tange a aplicabilidade, esses supercapacitores podem ser usados atuando como sensores. A partir do uso de eletrólitos que apresentem sensibilidade ao material alvo para detecção, durante a interação com este material os caminhos para acúmulo de carga aumentam e assim a capacitância aumentará, o que possibilita a atuação sensorial desses dispositivos.

Assim, muitas são as possibilidades de caminhos futuros a serem seguidos, tendo como ponto de partida as pesquisas realizadas nesta tese.

## 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] U. Petrovič, Next-generation biofuels: a new challenge for yeast, *Yeast* 32(9) (2015) 583-593.
- [2] M. Ghangrekar, V. Shinde, Microbial fuel cell: a new approach of wastewater treatment with power generation, *International Workshop on R&D Frontiers in Water and Wastewater Management*. Nagpur, India, Citeseer, 2006, pp. 20-21.
- [3] D. Borah, S. More, R. Yadav, Construction of double chambered microbial fuel cell (MFC) using household materials and *Bacillus megaterium* isolate from tea garden soil, *The Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences* 3(1) (2013) 84.
- [4] B. Samuel Raj, Production of electricity from agricultural soil and dye industrial effluent soil using microbial fuel cell, (2013).
- [5] D. Sanchez-Herrera, D. Pacheco-Catalan, R. Valdez-Ojeda, B. Canto-Canche, X. Dominguez-Benetton, J. Domínguez-Maldonado, L. Alzate-Gaviria, Characterization of anode and anolyte community growth and the impact of impedance in a microbial fuel cell, *BMC biotechnology* 14(1) (2014) 102.
- [6] Y. Yang, G. Sun, M. Xu, Microbial fuel cells come of age, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86(5) (2011) 625-632.
- [7] I.A. Ieropoulos, J. Greenman, C. Melhuish, J. Hart, Comparative study of three types of microbial fuel cell, *Enzyme and microbial technology* 37(2) (2005) 238-245.
- [8] M.C. Potter, Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds, *Proc. R. Soc. Lond. B* 84(571) (1911) 260-276.
- [9] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *Journal of Membrane Science* 377(1) (2011) 1-35.
- [10] H. Vaghari, H. Jafarizadeh-Malmiri, A. Berenjian, N. Anarjan, Recent advances in application of chitosan in fuel cells, *Sustainable Chemical Processes* 1(1) (2013) 16.
- [11] R. Chiba, Obtenção e caracterização de manganito de lantânio dopado com estrôncio para aplicação em células a combustível de óxido sólido, Obtenção e caracterização de manganito de lantânio dopado com estrôncio para aplicação em células a combustível de óxido sólido (2005).
- [12] A.L. Dicks, D.A. Rand, *Fuel cell systems explained*, John Wiley & Sons 2018.
- [13] S.C. Singhal, Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid state ionics* 135(1-4) (2000) 305-313.
- [14] E. FERREIRA, F. QUADROS, P. SOUZA, A. TANAKA, Desenvolvimento de conjunto membrana-eletrodos para célula a combustível de metanol direto passiva, *Química Nova* 33 (2010) 1313-1319.
- [15] R. Rudra, V. Kumar, P.P. Kundu, Acid catalysed cross-linking of poly vinyl alcohol (PVA) by glutaraldehyde: effect of crosslink density on the characteristics of PVA membranes used in single chambered microbial fuel cells, *RSC Advances* 5(101) (2015) 83436-83447.
- [16] D.L. Zugic, I.M. Perovic, V.M. Nikolic, L. Maslovara, P. Marceta Kaninski, Enhanced performance of the solid alkaline fuel cell using PVA-KOH membrane, *Int. J. Electrochem. Sci* 8 (2013) 949-957.
- [17] J.R. Varcoe, M. Beillard, D.M. Halepoto, J.P. Kizewski, S. Poynton, R.C. Slade, Membrane and electrode materials for alkaline membrane fuel cells, *Ecs Transactions* 16(2) (2008) 1819-1834.
- [18] X. Ren, S.C. Price, A.C. Jackson, N. Pomerantz, F.L. Beyer, Highly conductive anion exchange membrane for high power density fuel-cell performance, *ACS applied materials & interfaces* 6(16) (2014) 13330-13333.

- [19] J.R. Kim, S. Cheng, S.-E. Oh, B.E. Logan, Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells, *Environmental science & technology* 41(3) (2007) 1004-1009.
- [20] A.S. Aricò, V. Baglio, V. Antonucci, Direct methanol fuel cells: history, status and perspectives, *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells* (2009) 1-78.
- [21] X. Chen, X. Wang, K. Liao, L. Zeng, L. Xing, X. Zhou, X. Zheng, W. Li, Improved power output by incorporating polyvinyl alcohol into the anode of a microbial fuel cell, *Journal of Materials Chemistry A* 3(38) (2015) 19402-19409.
- [22] S. Pandit, S. Khilari, K. Bera, D. Pradhan, D. Das, Application of PVA–PDDA polymer electrolyte composite anion exchange membrane separator for improved bioelectricity production in a single chambered microbial fuel cell, *Chemical Engineering Journal* 257 (2014) 138-147.
- [23] O. Okay, General properties of hydrogels, *Hydrogel sensors and actuators*, Springer 2009, pp. 1-14.
- [24] C. Santoro, C. Arbizzani, B. Erable, I. Ieropoulos, Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review, *Journal of power sources* 356 (2017) 225-244.
- [25] M. Rahimnejad, G. Bakari, G. Najafpour, M. Ghasemi, S.-E. Oh, A review on the effect of proton exchange membranes in microbial fuel cells, *Biofuel Research Journal* 1(1) (2014) 7-15.
- [26] K. Ghanapriya, P. Kalaichelvan, Electricity generation from bacteria *Staphylococcus aureus* and *Enterobacteriaceae* bacterium using microbial fuel cell-an alternative source of energy and its use application, *Int J Curr Sci* (2012) 87-93.
- [27] Y. Hubenova, M. Mitov, Extracellular electron transfer in yeast-based biofuel cells: A review, *Bioelectrochemistry* 106 (2015) 177-185.
- [28] A. Gunawardena, S. Fernando, F. To, Performance of a yeast-mediated biological fuel cell, *International journal of molecular sciences* 9(10) (2008) 1893-1907.
- [29] A. Parkash, Microbial fuel cells: a source of bioenergy, *J Microb Biochem Technol* 8 (2016) 247-255.
- [30] U. Mardiana, C. Innocent, M. Cretin, B. Buchari, S. Gandasasmita, Yeast fuel cell: Application for desalination, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 2016, p. 012049.
- [31] B.E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, Microbial fuel cells: methodology and technology, *Environmental science & technology* 40(17) (2006) 5181-5192.
- [32] G. Chen, B. Wei, Y. Luo, B.E. Logan, M.A. Hickner, Polymer separators for high-power, high-efficiency microbial fuel cells, *ACS applied materials & interfaces* 4(12) (2012) 6454-6457.
- [33] L.V. Reddy, S.P. Kumar, Y.-J. Wee, Microbial Fuel Cells (MFCs)-a novel source of energy for new millennium, *Current Research Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology* 2(13) (2010) 956-964.
- [34] O. Jardine, J. Gough, C. Chothia, S.A. Teichmann, Comparison of the small molecule metabolic enzymes of *Escherichia coli* and *Saccharomyces cerevisiae*, *Genome research* 12(6) (2002) 916-929.
- [35] J.A.R. Rodrigues, Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis, *Química Nova* 34(7) (2011) 1242-1254.
- [36] E.T. Sayed, N.A. Barakat, M.A. Abdelkareem, H. Fouad, N. Nakagawa, Yeast Extract as an Effective and Safe Mediator for the Baker's-Yeast-Based Microbial Fuel Cell, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54(12) (2015) 3116-3122.
- [37] A. Tyagi, S.P. Dwivedi, S. Mishra, A. Srivastav, Studies on the optimization of bioelectricity production from industrial and domestic waste using immobilization of microbial cells, *ISABB Journal of Biotechnology and Bioinformatics* 2(2) (2012) 18-25.
- [38] A.R. Fernie, F. Carrari, L.J. Sweetlove, Respiratory metabolism: glycolysis, the TCA cycle and mitochondrial electron transport, *Current opinion in plant biology* 7(3) (2004) 254-261.



- [39] T. Zhang, C. Cui, S. Chen, X. Ai, H. Yang, P. Shen, Z. Peng, A novel mediatorless microbial fuel cell based on direct biocatalysis of *Escherichia coli*, *Chemical communications* (21) (2006) 2257-2259.
- [40] D.R. Lovley, Bug juice: harvesting electricity with microorganisms, *Nature Reviews Microbiology* 4(7) (2006) 497.
- [41] S. Gandasmita, Electropolymerized neutral red as redox mediator for yeast fuel cell, *Int. J. Electrochem. Sci* 10 (2015) 8886-8898.
- [42] K. Rabaey, W. Verstraete, Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation, *TRENDS in Biotechnology* 23(6) (2005) 291-298.
- [43] S.R.B. Arulmani, V. Jayaraj, S.R. Jebakumar, Long-term electricity production from soil electrogenic bacteria and high-content screening of biofilm formation on the electrodes, *Journal of soils and sediments* 16(3) (2016) 831-841.
- [44] R. Shankar, P. Mondal, R. Singh, S. Chand, Simultaneous electricity production and removal of organics from synthetic wastewater in a continuous membrane less MFC: Effects of process parameters, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 34(5) (2015) 1404-1413.
- [45] R. Jain, D. Tiwari, S. Sharma, P. Mishra, Efficiency and stability of carbon cloth electrodes for electricity production from different types of waste water using dual chamber microbial fuel cell, (2015).
- [46] W. Chee, H. Lim, I. Harrison, K. Chong, Z. Zainal, C. Ng, N. Huang, Performance of flexible and binderless polypyrrole/graphene oxide/zinc oxide supercapacitor electrode in a symmetrical two-electrode configuration, *Electrochimica Acta* 157 (2015) 88-94.
- [47] J. Tao, N. Liu, W. Ma, L. Ding, L. Li, J. Su, Y. Gao, Solid-state high performance flexible supercapacitors based on polypyrrole-MnO<sub>2</sub>-carbon fiber hybrid structure, *Scientific reports* 3 (2013).
- [48] S. Chiam, H. Lim, S. Hafiz, A. Pandikumar, N. Huang, Electrochemical Performance of Supercapacitor with Stacked Copper Foils Coated with Graphene Nanoplatelets, *Scientific reports* 8(1) (2018) 3093.
- [49] J. Ho, T.R. Jow, S. Boggs, Historical introduction to capacitor technology, *IEEE Electrical Insulation Magazine* 26(1) (2010).
- [50] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To be or not to be pseudocapacitive?, *Journal of The Electrochemical Society* 162(5) (2015) A5185-A5189.
- [51] W. Lei, P. He, S. Zhang, F. Dong, Y. Ma, One-step triple-phase interfacial synthesis of polyaniline-coated polypyrrole composite and its application as electrode materials for supercapacitors, *Journal of Power Sources* 266 (2014) 347-352.
- [52] J. Furquim Neto, Estudo de propriedades elétricas e características físico-químicas do polipirrol obtido por síntese fotoquímica, (2002).
- [53] E.A.d. Silva, Desenvolvimento e caracterização de blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol, Universidade de São Paulo, 2009.
- [54] Z.H. Dong, Y.L. Wei, W. Shi, G.A. Zhang, Characterisation of doped polypyrrole/manganese oxide nanocomposite for supercapacitor electrodes, *Materials Chemistry and Physics* 131(1-2) (2011) 529-534.
- [55] J. Li, M. Zou, Y. Zhao, Y. Lin, H. Lai, L. Guan, Z. Huang, Coaxial MWNTs@ MnO<sub>2</sub> confined in conducting PPy for kinetically efficient and long-term lithium ion storage, *Electrochimica Acta* 111 (2013) 165-171.
- [56] Y. Liu, D. He, J. Duan, Y. Wang, S. Li, Synthesis of MnO<sub>2</sub>/graphene/carbon nanotube nanostructured ternary composite for supercapacitor electrodes with high rate capability, *Materials Chemistry and Physics* 147(1-2) (2014) 141-146.
- [57] M. Monthieux, V.L. Kuznetsov, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, Pergamon, 2006.
- [58] P. Sen, A. De, A.D. Chowdhury, S. Bandyopadhyay, N. Agnihotri, M. Mukherjee, Conducting polymer based manganese dioxide nanocomposite as supercapacitor, *Electrochimica Acta* 108 (2013) 265-273.

- [59] Q. Li, J. Liu, J. Zou, A. Chunder, Y. Chen, L. Zhai, Synthesis and electrochemical performance of multi-walled carbon nanotube/polyaniline/MnO<sub>2</sub> ternary coaxial nanostructures for supercapacitors, *Journal of Power Sources* 196(1) (2011) 565-572.
- [60] P. Mavinakuli, S. Wei, Q. Wang, A.B. Karki, S. Dhage, Z. Wang, D.P. Young, Z. Guo, Polypyrrole/silicon carbide nanocomposites with tunable electrical conductivity, *The Journal of Physical Chemistry C* 114(9) (2010) 3874-3882.
- [61] A.Q. Zhang, Y.H. Xiao, L.Z. Lu, L.Z. Wang, F. Li, Polypyrrole/MnO<sub>2</sub> composites and their enhanced electrochemical capacitance, *Journal of Applied Polymer Science* 128(3) (2013) 1327-1331.
- [62] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado, *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*, EdIPUCRS2007.
- [63] E.-C. Stefanaki, *Electron microscopy: the basics*, Physics of advanced materials winter school (2008) 1-11.
- [64] M. Dunlap, J. Adaskaveg, *Introduction to the scanning electron microscope, Theory, practice, & procedures*. Facility for Advance Instrumentation. UC Davis 52 (1997).
- [65] J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy*, *Annals of biomedical engineering* 20(3) (1992) 289-305.
- [66] D. Chinaglia, G. Gozzi, R. Alfaro, R. Hessel, *Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino*, *Revista Brasileira de Ensino de Física* (2008) 4504.1-4504.9.
- [67] J.R. Macdonald, E. Barsoukov, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, *History* 1(8) (2005).
- [68] A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*, *Modern aspects of electrochemistry*, Springer2002, pp. 143-248.
- [69] H.G. Coster, T.C. Chilcott, A.C. Coster, *Impedance spectroscopy of interfaces, membranes and ultrastructures*, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 40(2) (1996) 79-98.
- [70] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, *Impedance spectroscopy: a general introduction and application to dye-sensitized solar cells*, (2010).
- [71] L.-E. Amand, C.J. Tullin, *The Theory Behind FTIR analysis*, Dep. Of Energy Conversion, Chalmers University of Technology, Sweden (1996).
- [72] C.-P.S. Hsu, *Infrared spectroscopy*, *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry* 249 (1997).
- [73] H. Förster, *UV/Vis spectroscopy, Characterization I*, Springer2004, pp. 337-426.
- [74] F.R. Rocha, L.S. Teixeira, *Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS*, *Química nova* 27 (2004) 807-812.
- [75] T. Spectronic, *Basic UV-Vis theory, concepts and applications*, Thermo Spectronic (2012) 1-28.
- [76] M.E. Brown, *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*, Springer Science & Business Media2001.
- [77] J.D. Menczel, L. Judovits, R.B. Prime, H.E. Bair, M. Reading, S. Swier, *Differential scanning calorimetry (DSC), Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications* (2009) 7-239.
- [78] R. Jenkins, *X-Ray Techniques: Overview*, *Encyclopedia of analytical chemistry* (2000).
- [79] N.S. Murthy, *Recent developments in polymer characterization using x-ray diffraction, parameters* 18 (2004) 19.
- [80] T. Lee, F. Boey, K. Khor, *X-ray diffraction analysis technique for determining the polymer crystallinity in a polyphenylene sulfide composite*, *Polymer composites* 16(6) (1995) 481-488.
- [81] D. Codrich, *Applications and limits of raman spectroscopy in the study of colonic and pulmonary malformations*, (2007).
- [82] J.R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*, Academic press2003.
- [83] D.L.d. FÁRIA, A. MASSABNI, *Entenda o que é espectroscopia Raman*, São Paulo: QuímicaViva-CRQ-IV (2011).
- [84] G. Dent, G. Smith, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, Wiley2005.

- [85] S. Bhat, A. Sahu, C. George, S. Pitchumani, P. Sridhar, N. Chandrakumar, K. Singh, N. Krishna, A. Shukla, Mordenite-incorporated PVA–PSSA membranes as electrolytes for DMFCs, *Journal of Membrane Science* 340(1) (2009) 73-83.
- [86] C.-C. Yang, Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO<sub>2</sub> composite polymer membrane for alkaline DMFC, *Journal of Membrane Science* 288(1) (2007) 51-60.
- [87] J. Fu, J. Qiao, X. Wang, J. Ma, T. Okada, Alkali doped poly (vinyl alcohol) for potential fuel cell applications, *Synthetic Metals* 160(1) (2010) 193-199.
- [88] J. Qiao, J. Fu, R. Lin, J. Ma, J. Liu, Alkaline solid polymer electrolyte membranes based on structurally modified PVA/PVP with improved alkali stability, *Polymer* 51(21) (2010) 4850-4859.
- [89] C.-C. Yang, W.-C. Chien, Y.J. Li, Direct methanol fuel cell based on poly (vinyl alcohol)/titanium oxide nanotubes/poly (styrene sulfonic acid)(PVA/nt-TiO<sub>2</sub>/PSSA) composite polymer membrane, *Journal of Power Sources* 195(11) (2010) 3407-3415.
- [90] C.-C. Yang, C.-T. Lin, S.-J. Chiu, Preparation of the PVA/HAP composite polymer membrane for alkaline DMFC application, *Desalination* 233(1-3) (2008) 137-146.
- [91] R. Palomino-Merino, P. Trejo-Garcia, O. Portillo-Moreno, S. Jiménez-Sandoval, S. Tomás, O. Zelaya-Angel, R. Lozada-Morales, V. Castaño, Red shifts of the E<sub>g</sub> (1) Raman mode of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: Er monoliths grown by sol–gel process, *Optical Materials* 46 (2015) 345-349.
- [92] M. Huang, Y. Hou, Y. Li, D. Wang, L. Zhang, High performances of dual network PVA hydrogel modified by PVP using borax as the structure-forming accelerator, *Designed monomers and polymers* 20(1) (2017) 505-513.
- [93] A. De Oliveira, M.L.F. Nascimento, H. De Oliveira, Preparation of KOH-doped PVA/PSSA Solid Polymer Electrolyte for DMFC: The Influence of TiO<sub>2</sub> and PVP on Performance of Membranes, *Fuel Cells* 16(2) (2016) 151-156.
- [94] H. Kaneshiro, K. Takano, Y. Takada, T. Wakisaka, T. Tachibana, M. Azuma, A milliliter-scale yeast-based fuel cell with high performance, *Biochemical engineering journal* 83 (2014) 90-96.
- [95] D. Permana, D. Rosdianti, S. Ishmayana, S.D. Rachman, H.E. Putra, D. Rahayuningwulan, H.R. Hariyadi, Preliminary Investigation of Electricity Production Using Dual Chamber Microbial Fuel Cell (DCMFC) with *Saccharomyces cerevisiae* as Biocatalyst and Methylene Blue as an Electron Mediator, *Procedia Chemistry* 17 (2015) 36-43.
- [96] J. Fu, J. Qiao, X. Wang, J. Ma, T. Okada, Alkali doped poly (vinyl alcohol) for potential fuel cell applications, *Synthetic Metals* 160(1-2) (2010) 193-199.
- [97] X. Xie, M. Ye, L. Hu, N. Liu, J.R. McDonough, W. Chen, H.N. Alshareef, C.S. Criddle, Y. Cui, Carbon nanotube-coated macroporous sponge for microbial fuel cell electrodes, *Energy & Environmental Science* 5(1) (2012) 5265-5270.
- [98] M. Rahimnejad, G. Najafpour, A. Ghoreyshi, M. Shakeri, H. Zare, Methylene blue as electron promoters in microbial fuel cell, *international journal of hydrogen energy* 36(20) (2011) 13335-13341.
- [99] S. França de Sá, J.L. Ferreira, A.S. Matos, R. Macedo, A.M. Ramos, A new insight into polyurethane foam deterioration—the use of Raman microscopy for the evaluation of long-term storage conditions, *Journal of Raman Spectroscopy* 47(12) (2016) 1494-1504.
- [100] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. Souza Filho, R. Saito, Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes, *Carbon* 40(12) (2002) 2043-2061.
- [101] D.S. Kompala, *Microbial Growth on Multiple Substrates, Bioprocess Engineering: Fundamentals and Applications* (2013) 750.
- [102] F.F. Aceituno, M. Orellana, J. Torres, S. Mendoza, A.W. Slater, F. Melo, E. Agosin, Oxygen response of the wine yeast *Saccharomyces cerevisiae* EC1118 grown under carbon-sufficient, nitrogen-limited enological conditions, *Applied and environmental microbiology* 78(23) (2012) 8340-8352.
- [103] J. Strohm, R. Dale, Dissolved oxygen measurement in yeast propagation, *Industrial & Engineering Chemistry* 53(9) (1961) 760-764.

- [104] A. Baez, J. Shiloach, Effect of elevated oxygen concentration on bacteria, yeasts, and cells propagated for production of biological compounds, *Microbial cell factories* 13(1) (2014) 181.
- [105] A.P.P. Alves, R. Koizumi, A. Samanta, L.D. Machado, A.K. Singh, D.S. Galvao, G.G. Silva, C.S. Tiwary, P.M. Ajayan, One-step electrodeposited 3D-ternary composite of zirconia nanoparticles, rGO and polypyrrole with enhanced supercapacitor performance, *Nano Energy* 31 (2017) 225-232.
- [106] P. Li, Y. Yang, E. Shi, Q. Shen, Y. Shang, S. Wu, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, Q. Yuan, Core-double-shell, carbon nanotube@ polypyrrole@ MnO<sub>2</sub> sponge as freestanding, compressible supercapacitor electrode, *ACS applied materials & interfaces* 6(7) (2014) 5228-5234.
- [107] J. Zhou, H. Zhao, X. Mu, J. Chen, P. Zhang, Y. Wang, Y. He, Z. Zhang, X. Pan, E. Xie, Importance of polypyrrole in constructing 3D hierarchical carbon nanotube@ MnO<sub>2</sub> perfect core-shell nanostructures for high-performance flexible supercapacitors, *Nanoscale* 7(35) (2015) 14697-14706.
- [108] M.D. Stoller, R.S. Ruoff, Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors, *Energy & Environmental Science* 3(9) (2010) 1294-1301.
- [109] H.P. De Oliveira, S.A. Sydlik, T.M. Swager, Supercapacitors from free-standing polypyrrole/graphene nanocomposites, *The Journal of Physical Chemistry C* 117(20) (2013) 10270-10276.

## 5. ANEXOS

Anexo 1: Artigo publicado na revista *Recent Patents on Nanotechnology*

Send Orders for Reprints to [reprints@benthamscience.ae](mailto:reprints@benthamscience.ae)

*Recent Patents on Nanotechnology*, 2015, 9, 000-000

1

### A Literature Investigation about Electrospinning and Nanofibers: Historical Trends, Current Status and Future Challenges

Marcio Luis Ferreira Nascimento<sup>1,2\*</sup>, Evando Santos Araújo<sup>2,3</sup>, Erlon Rabelo Cordeiro<sup>2,3</sup>,  
Ariadne Helena Pequeno de Oliveira<sup>2,3</sup> and Helinando Pequeno de Oliveira<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Vitreous Materials Lab, Institute of Humanities, Arts and Sciences, Federal University of Bahia, Rua Barão de Jeremoabo s/n, Idioms Center Pavilion (PAF IV), Ondina University Campus, 40170-115 Salvador, Bahia, Brazil;* <sup>2</sup>*PROTEC/PEI-Postgraduate Program in Industrial Engineering, Department of Chemical Engineering, Polytechnic School, Federal University of Bahia, Rua Aristides Novis 2, Federação, 40210-630 Salvador, Bahia, Brazil;* <sup>3</sup>*Institute of Materials Science, Federal University of Sao Francisco Valley, 48920-310, Juazeiro, BA, Brazil*

Received: March 16, 2015 Revised: May 15, 2015 Accepted: May 18, 2015



M.L.F. Nascimento

**Abstract:** The development of new fibrillar materials based on electrospinning (ES) technique has a notable history of nearly four centuries of discoveries and results. The electrospinning manufacturing is one of the most widely reported methods for nanofiber (NF) manufacturing, providing security, high quality and productivity. In spite of the first patent about electrospinning has been applied in April 5<sup>th</sup>, 1900 by John Francis Cooley, a historical perspective (since 1600s) about this amazing discovery represents an important step for future applications. Nanofibers have been considered one of the top interesting fundamental study objects for academicians, and greatest intriguing business materials for modern industry. As a consequence, lucrative organizations and companies have explored the relevance of nanofibers. In this paper, the quantity of published manuscripts and patent inventions is presented and the correlation of research activities to the production of new electrospinning materials is shown. China and the United States have been leading in electrospinning and nanofibers development. The company triumph is mostly dependent on applications improvement relevant for broader business society. A dramatic rise of interest in nanofibers produced by electrospinning technique has been confirmed due to the publication data, author's affiliation, keywords, and essential characterization procedures. It has been shown that the number of publications on electrospinning and nanofibers researches from academic institutions is higher than industrial laboratories. More than 1,891 patents using the term "electrospinning" and 2,960 with the term "nanofibers" according to the European Patent Office at title or abstract have been filed around the world up to 2013. These numbers just continue to increase along with worldwide ES-related sales. Curiously, for the same period 11,973 electrospinning documents and 18,679 nanofibers-related (mainly manuscripts) were published considering the Scopus database with the same terms in the title, abstract or using keywords. Thus, statistically, there are more published manuscripts worldwide than patents for both keywords.

**Keywords:** Electrospinning, history, nanofibers, nanotechnology, patent, technology.

#### 1. INTRODUCTION

The nanofiber (NF) production by electrospinning (ES) technique has a long history of almost four centuries, but only in the last decades this process has achieved widespread popularity in academia as well as industries. It is a method for manufacturing continuous nano-scale fibers. However, during these centuries, the understanding of electrospinning was far from complete, almost empirical. The first modern work describing the performance of fluid droplets at the extremity of metal capillaries on electrospun fibers was reported by the Czech-American physicist John Zeleny (1872-1951) a century ago [1].

According to Tucker *et al.* [2], the beginning of this history dates back to the XVII century, when the first record about electrostatic attraction between liquids was noted by the English physician, physicist and natural philosopher William Gilbert (1544-1603). At his work "De Magnete" (1600), Book II, Chapter II: "On Magnetic Coition; and, First, of the Attraction Exerted by Amber, or more Properly the Attachment of Bodies to Amber", he prepared an experiment and observed when a nearly spherical water drop on a dry surface deformed into a cone shape when near a piece of amber charged electrically was held at a proper distance above it [3]. As noted by Tucker *et al.* [2], this could be considered the first record of the deformation of a liquid droplet into what would become known as the Taylor cone. The German-Swiss chemist Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) prepared for the first time in 1846 a high content of nitrated cellulose. In 1882 [4] the English physicist Lord Rayleigh (John William Strutt, 1842-1919) analyzed the instability

\*Address correspondence to this author at the Vitreous Materials Lab, Institute of Humanities, Arts and Sciences, Federal University of Bahia, Rua Barão de Jeremoabo s/n, Idioms Center Pavilion (PAF IV), Ondina University Campus, 40170-115 Salvador, Bahia, Brazil; Tel: +55 71 32839803; Fax: +55 71 32839801; E-mail: [mlfn@ufba.br](mailto:mlfn@ufba.br)



DOI: 10.1002/fuce.201500199

# Preparation of KOH-doped PVA/PSSA Solid Polymer Electrolyte for DMFC: The Influence of TiO<sub>2</sub> and PVP on Performance of Membranes

A. H. P. de Oliveira<sup>1,2</sup>, M. L. F. Nascimento<sup>2</sup>, H. P. de Oliveira<sup>1\*</sup><sup>1</sup> Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, 48902-300 Juazeiro, Bahia, Brazil<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 40210-630 Salvador, Bahia, Brazil

Received November 30, 2015; accepted January 22, 2016; published online February 10, 2016

## Abstract

The development of low cost alkaline anion solid exchange membranes requires high ionic conductivity, low liquid uptake, strong mechanical properties and chemical stability. PVA/PSSA blends cross-linked with glutaraldehyde and decorated with titanium dioxide nanoparticles introduce advantages relative to the pristine membrane of PVA and

PVA/PVP membranes due to their improved electrical response and low methanol uptake/ swelling ratio allowing their use in alkaline direct methanol fuel cells.

**Keywords:** Alkaline Fuel Cell, Conductivity, Direct Methanol Fuel Cell, Methanol Fuel Cells, Polymer Electrolyte Membrane

## 1 Introduction

The production of efficient energy storage devices depends on development of electrolytes with improved electrical transport and chemical stability [1–11]. Solid electrolytes have been considered as potential substitutes of liquid electrolytes due to the improved mechanical strength [12].

In particular, alkaline anion solid exchange membranes (AASEM) introduce important advantages on conventional proton exchange membranes (PEM) such as improvement in water management, fast kinetics of oxygen reduction reactions and reduced alcohol crossover [13]. The required high purity of fuel and oxidant feeds represents other important limitation circumvented by AASEMs.

On the other side, the requirement for low methanol crossover introduces a critical limitation for commercial perfluoro-sulfonate ionomer membranes, such as Nafion (a standard membrane for PEM applications). Methanol permeation appears as a strong impediment for large-scale applications, due to the loss of fuel and typical reduction in the electrochemical performance of device [2, 7, 14, 15].

Basic requirement for production of cost-effective AASEMs are suitable ionic conductivity and reduced methanol uptake under operation conditions [7, 16–19]. Poly (vinyl alcohol

(PVA), a semi-crystalline and non-fluorinated polyhydroxy polymer, introduces interesting properties in fuel cell applications [20–22].

Based on these promising properties, different strategies have been developed in order to optimize the use of PVA-based devices. Particularly, ionic transport in alkaline-doped PVA (PVA-KOH) is favored by inter-penetrating networks obtained with incorporation of stabilizer/plasticizer agents with cross-linking modification of polymeric matrix [13].

In this direction, the literature reports the use of PVA in blends with sulfonic acid groups-based polymers (*viz.* polystyrene sulfonic acid-PSSA) and poly (styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA) cross-linked with glutaraldehyde. Resulting material is characterized by good chemical stability, high ionic conductivity, low swelling ratio and low liquid uptake [2, 10, 23–25].

C.-C. Yang [7] reported the use of ceramic fillers (TiO<sub>2</sub>) with the aim of increasing the amorphous phase of polymer membrane. This process favors the creation of defects and free volume at interface between particles and polymer chains allowing the KOH adsorption and improved OH<sup>-</sup> ionic conductivity.

[\*] Corresponding author, [helinando.oliveira@univasf.edu.br](mailto:helinando.oliveira@univasf.edu.br)

## Anexo 3: Artigo publicado na revista Gestão Industrial

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR  
 Campus Ponta Grossa - Paraná - Brasil  
 ISSN 1808-0448 / v. 12, n. 03: p. 103-118, 2016  
 D.O.I.: 10.3895/gi.v12n3.3978

*Revista Gestão Industrial*

**ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÔMICA DE UMA *SPIN-OFF* DE  
*ELECTROSPINNING* NO BRASIL**

**ECONOMIC FEASIBILITY ANALYSIS OF AN *ELECTROSPINNING SPIN-  
 OFF* IN BRAZIL**

Ariadne Helena Pequeno de Oliveira<sup>1,2</sup>; Luciano Pisanu<sup>1,3</sup>; Helinando Pequeno de Oliveira<sup>2</sup>; Marcio Luis Ferreira Nascimento<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador – BA – Brasil*  
*ariadne.helena@ufba.br; mlfn@ufba.br*

<sup>2</sup> *Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF), Juazeiro – BA – Brasil*  
*helinando.oliveira@univasf.edu.br*

<sup>3</sup> *SENAI Cimatec, Salvador – BA – Brasil*  
*luciano.pisanu@fieb.org.br*

**Resumo**

*A produção de nanofibras a partir da técnica de electrospinning representa uma linha de atuação estratégica nacional tendo em vista os diversos tipos de materiais que podem ser obtidos, assim como um amplo leque de aplicações. Nanocompósitos poliméricos, constituídos geralmente pela junção de um polímero com substâncias inorgânicas torna possível a obtenção de novos materiais com características únicas e otimizadas quando comparadas às substâncias em separado. O uso da técnica de eletrofição (electrospinning) faz com que a interação entre os dois materiais na formação das fibras ocorra de maneira mais efetiva. Com o objetivo de melhor utilização dessa técnica, nesse trabalho foi analisada financeiramente a viabilidade de compra e instalação de um spin-off acadêmico visando a fabricação de nanofios pela técnica de electrospinning por uma incubadora de inovação de alta base tecnológica, vinculada a um laboratório de pesquisa em materiais brasileiro. A partir da utilização dos métodos de análise econômica de Valor Presente Líquido e Taxa Interna de Retorno foi possível verificar o potencial de lucratividade que a aquisição e operação de uma máquina de electrospinning pode fornecer para uma spin-off, levando em consideração tanto o aparato inicial necessário quanto as particularidades e variações apresentadas pelo mercado em que o produto está inserido.*

**Palavras-chave:** fibra polimérica; *electrospinning*; *spin-off*; viabilidade econômica

**1. Introdução**

O desenvolvimento de nanofibras a partir da técnica de *electrospinning* (ou eletrofição) tem sido um dos procedimentos mais utilizados em pesquisas científicas e produção industrial (NASCIMENTO *et al.*, 2015). Diversos são os tipos de fibras que podem ser sintetizados e as aplicações que podem ser obtidas com esses materiais atingindo a escala nanométrica. Um exemplo bem ilustrativo encontra-se na formação de nanocompósitos poliméricos, que geralmente são

Anexo 4: Artigo publicado na revista *Materials Research**Materials Research*.DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0347>

©

**Carbon Nanotube@MnO<sub>2</sub>@Polypyrrole Composites: Chemical Synthesis, Characterization and Application in Supercapacitors***Ariadne Helena Pequeno de Oliveira<sup>a,b</sup>, Marcio Luis Ferreira Nascimento<sup>b</sup>, Helinando Pequeno de Oliveira<sup>a\*</sup>*<sup>a</sup> *Institute of Materials Science, Federal University of Sao Francisco Valley – UNIVASF, 48902-300, Juazeiro, BA, Brazil*<sup>b</sup> *Department of Chemical Engineering, Polytechnic School, Federal University of Bahia – UFBA, 40210-630 Salvador, BA, Brazil*

Received: May 3, 2016; Accepted: July 25, 2016

Core/shell structures of carbon-based materials/ metal oxide have been considered as potential candidates for electrochemical devices due to their improved pseudocapacitance/electrical double layer capacitance and high conductivity/ superior surface area. The development of multiple core-shell structures of MWCNT@MnO<sub>2</sub>@PPy was analyzed as a standard procedure for mass production of supercapacitor electrodes. The relative concentration of carbon nanotubes in the composite was varied to optimize the double layer capacitance contribution in overall response of device. Resulting structures presented capacitance in order of 272.7 Fg<sup>-1</sup> and reasonable cycling performance.

**Keywords:** *advanced energy systems, carbon nanotubes, smart materials***1. Introduction**

Owing to the increasing demand for more efficient energy source and storage devices in our daily life (such as portable electronics and hybrid vehicles), increasing attention has been dedicated to producing energy storage flexible devices with improved cycle life- and charging/ discharging- rate.

The development of new electrochemical energy-related systems based on lithium-ion batteries (LIBs),<sup>1,2</sup> microbial fuel cells (MFCs)<sup>3</sup> and supercapacitors requires the production of sustainable electrode materials with high energy density, high power density, good cycling performance in association with simple and low cost processability, due to the successive insertion/ exclusion of ions during successive cycles. The use of polymeric structures with a stable skeleton and large conjugated structure represents an important strategy to preserve charge transfer mechanisms.<sup>1,2</sup>

Supercapacitors, also called electrochemical capacitors, present higher power- and energy- density.<sup>4,6</sup>

Typical supercapacitors (standard symmetrical assembly) are composed by two electrodes separated by a solid membrane. The energy storage is due to the formation of double layer and redox reactions in carbon derivatives and conducting polymer/ metal oxide, respectively.<sup>7-11</sup>

Non-Faradaic process dominates in the EDLC response and depends on specific surface area/ porosity of carbon-based materials.<sup>12-14</sup> Carbon derivatives (such as carbon nanotubes, reduced graphene oxide – rGO and modified graphene – Claisen Graphene)<sup>15-19</sup> have been considered as potential candidates for EDLC devices. Particularly, the chemical stability, strong mechanical resistance, superior electric conductivity, transparency in visible/ near infrared

region and flexibility play a pivotal role for application of carbon nanotubes in new types of electronic devices such as flexible devices,<sup>20</sup> transparent electrode for dye-sensitized solar cell,<sup>21-23</sup> anode for microbial fuel cell<sup>24</sup> and so on.

On the other side, pseudocapacitors (conducting polymers and metal oxide nanoparticles) contribute to charge storage mechanisms due to their characteristic fast redox reaction (Faradaic process). Conducting polymers (such as polypyrrole - PPy) introduce important advantages relative to environmental stability, high conductivity, high chemical stability and processability.<sup>4,12,25-27</sup> In addition, the chemical synthesis of free-standing polypyrrole nanotubes provides a potential candidate for thermoelectric application<sup>28</sup> and membrane for anode of microbial fuel cells.<sup>29</sup>

Based on these aspects, it has been reported the use of carbon-based materials in association with pseudocapacitors to achieve the desired performance for energy storage devices.<sup>30-33</sup>

In terms of pseudocapacitance, MnO<sub>2</sub> presents an extraordinary theoretical specific capacitance of 1370 F/g,<sup>31,34</sup> which is associated with poor electrical properties (low conductivity).

To circumvent this limitation, the combination with conducting polymers offers an interesting alternative directed to the production of hybrid conducting polymer/ metal oxide composite with improved electrical/ electrochemical properties.<sup>31,35</sup>

The specific capacitance of polypyrrole nanotubes (reported by de Oliveira and de Oliveira)<sup>15</sup> is in order of 47.83 F/g. The association of polypyrrole with modified graphene oxide returns capacitance in order of 277.8 F/g<sup>17</sup> while association of GO and PPy provides capacitance in order of 289 F/g.<sup>25</sup> The association of MnO<sub>2</sub> and graphene results in a capacitance of 192 F/g<sup>19</sup> while composites of MnO<sub>2</sub>/GNS/CNTs returns a value in order of 132 F/g.<sup>19</sup>

\* e-mail: [helinando.oliveira@univasf.edu.br](mailto:helinando.oliveira@univasf.edu.br)



## Anexo 5: Pedido de patente depositado



12/09/2017 870170067645  
12:15  
  
0000221704682880

**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de  
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

**Número do Processo:** BR 20 2017 019434 0

**Dados do Depositante (71)**

---

Depositante 1 de 1

**Nome ou Razão Social:** FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 05440725000114

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** AV JOSÉ DE SÁ MANIÇOBA S/N, CENTRO

**Cidade:** Petrolina

**Estado:** PE

**CEP:** 56304917

**País:** Brasil

**Telefone:** 87 21016793

**Fax:** 87 21019765

**Email:** nit@univasf.edu.br; vivianni.santos@gmail.com

---

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 12/09/2017 às 12:15, Petição 870170067645

**Dados do Pedido**

---

**Natureza Patente:** 20 - Modelo de Utilidade (MU)

**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** CÉLULA COMBUSTÍVEL À BASE DE MATERIAIS MICROPOROSOS E MATRIZES POLIMÉRICAS PARA A BIOPRODUÇÃO DE ELETRICIDADE

**Resumo:** O presente modelo de utilidade refere-se à utilização de poliuretano, nanotubos de carbono, membrana trocadora de prótons à base de PVA para a elaboração de uma célula geradora de eletricidade utilizando como biocatalisador a levedura *Saccharomyces cerevisia*. Os eletrodos para anodo não são limitados aos nanotubos de carbono, podendo ser utilizado grafeno, grafite e outros materiais derivados de carbono. O dispositivo desenvolvido apresenta-se como uma ferramenta útil e resistente nos ensaios para geração de energia, podendo ser dispostas em série para a geração de quantidade significante de energia.

**Figura a publicar:** 01

**UFBA**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI**

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA

CEP: 40.210-630

Telefone: (71) 3283-9800

E-mail: [pei@ufba.br](mailto:pei@ufba.br)

Home page: <http://www.pei.ufba.br>

