



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

MOARA TARGINO DA SILVA

**PRODUÇÃO DE ELETRODO COMPÓSITO A BASE DE CELULOSE  
BACTERIANA MODIFICADA COM FOLHAS DE GRAFITE**

Recife  
2020

MOARA TARGINO DA SILVA

**PRODUÇÃO DE ELETRODO COMPÓSITO A BASE DE CELULOSE  
BACTERIANA MODIFICADA COM FOLHAS DE GRAFITE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutorado em Ciências de Materiais.

Área de concentração: Materiais não Metálicos

**Orientador:** Prof. Dr. André Galembeck

**Orientadora externa:** Prof.<sup>a</sup>Dr.<sup>a</sup> Mônica Freire Belian

**Co-orientador:** Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández

Recife  
2020

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2105

S586p Silva, Moara Targino da  
Produção de eletrodo compósito a base de celulose bacteriana modificada com  
folhas de grafite/ Moara Targino da Silva. – 2020.  
91 f., il., fig., tab.

Orientador: André Galembeck.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de  
Materiais, Recife, 2020.  
Inclui referências.

1. Materiais não Metálicos. 2. Celulose bacteriana. 3. Modificação. 4.  
Funcionalização. I. Galembeck, André. (orientador) II. Título.

620.19

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2021-19

MOARA TARGINO DA SILVA

**PRODUÇÃO DE ELETRODO COMPÓSITO A BASE DE CELULOSE  
BACTERIANA MODIFICADA COM FOLHAS DE GRAFITE**

Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 09/06/2020.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profº. Dr. André Galembeck (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Dr. Severino Carlos Bezerra de Oliveira (Examinador Externo)  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Profº. Dr. Wagner Eduardo da Silva (Examinador Externo)  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Profº. Dr. Euzébio Skovroinski (Examinador Externo)  
Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura

---

Profª. Drª. Glória Maria Vinhas (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho a minha mãe Tereza Cristina, ao meu esposo Felipe Gustavo, a minha irmã Tuane Targino e aos meus avós maternos, “In Memoriam”, pois sem eles este trabalho e muitos outros sonhos não se realizariam.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por me guiar, iluminar e permitir concluir mais esta etapa na minha vida.

A minha querida mãe, Tereza Cristina, por ter me educado e incentivado nesta caminhada. E a minha irmã, Tuane Targino, pelas orações e palavras de incentivo.

Ao meu esposo, Felipe Gustavo, por todo o apoio, amor, paciência e pela disposição em me ajudar.

A Prof.<sup>a</sup>Dr.<sup>a</sup> Mônica Freire Belian, pela orientação, oportunidade, paciência, confiança e ensinamentos na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. André Galembeck, pela confiança, orientação, compreensão e pelos ensinamentos durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Heliana Caroline, Ana Gabriela, Arthur Araújo, Caroliny Oliveira, Thais Póvoas, Issac e Thiago Selva, que nunca me negaram ajuda na parte experimental.

Ao CETENE, Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, pelas análises de TGA, DRX e MEV realizadas.

Ao técnico Rubens, pela a realização dos ensaios mecânicos de tração realizadas no Centro de Tecnologia e Geociências (CTG), da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

A aluna Hérica, pelas medidas dos ângulos de contato realizadas no Laboratório de Polímeros Não-Convencionais, do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

Ao aluno Carlos Mendes e ao Prof. Dr. Severino Carlos Bezerra, pelos testes de Voltamétricos realizados no Departamento de Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, por contribuírem para minha formação.

A todos os amigos, em especial a Cícero, Otavio Neto, Nathalia Martins, Carine Emily, Dmisticles Andrade, Nattany de Paula, Suely, Diana, pela força e amizade.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa concedida.

## RESUMO

O presente trabalho visa no desenvolvimento de um eletrodo compósito, à base de celulose bacteriana (CB) modificada com folhas de grafite. A partir do gênero bacteriano *Gluconacetobacter xylinus*, foi produzida a celulose bacteriana e em seguida realizar três modificações sequenciais com os reagentes tetraborato de sódio (bórax), trietoxifenilsilano e uma solução alcalina contendo 15% de grafite, fornecendo as amostras CBB, CBBT e CBBTG, respectivamente. Essas modificações além de possibilitar a CB a reticulação entre as cadeias poliméricas, o aumento da reatividade, estabilidade térmica, uma superfície hidrofóbica e a incorporação das folhas de grafite, permitiu a confecção de um novo material compósito. O novo material compósito proposto, o CBBTG, foi caracterizado eletroquimicamente utilizando técnicas voltamétricas, voltametria cíclica, voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial. O ferricianeto foi utilizado como sonda eletroquímica. Todos os voltamogramas demonstraram uma excelente resposta do material compósito proposto uma vez que, como esperado, um sistema redox reversível foi identificado. O transporte de massa do ferriciante também foi estabelecido e ocorre predominantemente via difusão, demonstrando uma fraca interação do ferricianeto com a superfície do eletrodo de CBBTG. Assim, concluímos que o novo eletrodo compósito de CBBTG proposto poderá ser utilizado como um novo substrato eletroquímico para aplicações eletroanalíticas e que no futuro próximas quantificações de diferentes espécies químicas em diferentes matrizes serão investigadas sob sua superfície. Além disso deve ser também considerado aqui o baixo custo para confecção deste material e sua viabilidade para produção de eletrodos descartáveis, bem como as possibilidades de incorporações de novos materiais na sua estrutura, como biomoléculas.

**Palavras-chave:** Celulose bacteriana. Modificação. Funcionalização. Folhas de grafite. Eletrodo compósito. Voltametria cíclica.

## ABSTRACT

The present work aims at the development of a composite electrode, based on bacterial cellulose (BC) modified with graphite sheets. From the bacterial genus *Gluconacetobacter xylinus*, bacterial cellulose was produced and then three sequential modifications were made using the sodium tetraborate reagent (borax), triethoxyphenylsilane and an alkaline solution containing 15% graphite, supplying the CBB, CBBT and CBBTG samples, respectively. In addition to allowing bacterial cellulose to cross-link between polymer chains, increased reactivity, thermal stability, a hydrophobic surface and the incorporation of graphite sheets, these modifications allowed the making of a new composite material, an electrode. This proposed new composite material was characterized electrochemically using voltammetric techniques such as cyclic voltammetry, square wave voltammetry and differential pulse voltammetry, used as the ferricyanide electrochemical probe. All voltammograms showed an excellent response of the proposed composite material since, as expected, a reversible redox system was identified. Mass transport of ferricyanide has also been established and occurs predominantly via diffusion, demonstrating a weak interaction of ferricyanide with the surface of the CBBTG electrode. Thus, we conclude that the proposed new composite electrode can be used as a new electrochemical substrate for electroanalytical applications and that in the near future quantifications of different chemical species in different matrices will be investigated under its surface. In addition, the low cost for making this material and its feasibility for producing disposable electrodes must also be considered, as well as the possibilities for incorporating new materials into its structure, such as biomolecules.

**Keywords:** Bacterial cellulose. Modification. Funcionalization. Graphite sheets. Composite electrode. Cyclic voltammetry.



## LISTA DE FIGURAS

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 1 –  | Estrutura química da celulose $\beta$ -(1,4)-glicosídica   | 19 |
| Figura 2 –  | Projeções de Newman do anel de <i>D</i> -glicose   | 20 |
| Figura 3 –  | Estrutura química da rede polimérica produzida por monômero $\beta$ - (1,4)-glicosídicos                             | 20 |
| Figura 4 –  | Representação dos quatros tipos de estrutura cristalina da celulose  | 21 |
| Figura 5 –  | Estruturas cristalinas e parâmetros de rede de sistema cristalino monoclinico e triclinico                           | 22 |
| Figura 6 –  | Transformação da celulose em vários polimorfos   | 22 |
| Figura 7 –  | Gráfico representativo das fases do crescimento microbiano   | 25 |
| Figura 8 –  | Esquema ilustrando as etapas de biossíntese para formação da estrutura de celulose $\beta$ -1-4-glicosídica          | 28 |
| Figura 9 –  | Esquema da metodologia de preparação do meio de cultura e ativação do microrganismo <i>Gluconacetobacter Xylinus</i> | 32 |
| Figura 10 – | Esquema com as etapas de modificações da celulose bacteriana com tetraborato de sódio (bórax), amostra (CBB)         | 34 |
| Figura 11 – | Esquema com as etapas da funcionalização da celulose CBB   | 34 |
| Figura 12 – | Esquema com as etapas de modificações da celulose bacteriana CBBT  | 35 |
| Figura 13 – | Representação da produção do eletrodo compósito  | 36 |
| Figura 14 – | Produção da celulose $\beta$ -1,4-glicosídica por via bacteriana   | 41 |
| Figura 15 – | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da Celulose Bacteriana (CB) pura.                 | 42 |
| Figura 16 – | Micrografias da celulose bacteriana (aumento 20. 000x e 25. 000x)  | 42 |
| Figura 17 – | Espectro de Energia Dispersiva de Raios-x (EDS) da celulose bacteriana (CB) pura.                                    | 43 |
| Figura 18 – | Difratograma de raio-X da celulose bacteriana (CB) pura  | 44 |
| Figura 19 – | Curva de termogravimetria (TG) da celulose bacteriana (CB) pura  | 46 |
| Figura 20 – | (a) celulose bacteriana pura (CB); (b) celulose bacteriana com bórax (CBB)   | 47 |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figura 21 – | Espectro de infravermelho (FTIR) da Celulose Bacteriana modificada com Bórax (CBB)  | 48 |
| Figura 22 – | Micrografias da celulose bacteriana com Bórax(CBB) (aumento 12. 000x, 20 000x, 40 000x e 50 000x)   | 49 |
| Figura 23 – | Espectro de energia dispersiva (EDS) da celulose bacteriana pura  | 50 |
| Figura 24 – | Espectro de energia dispersiva (EDS) da celulose bacteriana com o tetraborato de sódio, amostra CBB.  | 51 |
| Figura 25 – | Difratogramas da celulose bacteriana pura (CB) e modificada com bórax (CBB)   | 51 |
| Figura 26 – | Termograma da celulose bacteriana pura, amostra CB  | 53 |
| Figura 27 – | Termograma da celulose bacteriana modificada com bórax, amostra CBB   | 53 |
| Figura 28 – | (a) Amostra CBB; (b) Amostra CBB funcionalizada   | 55 |
| Figura 29 – | Resultados dos ângulos de contato das membranas de celulose bacteriana: (a) CB, (b) CBB e (c) CBBT  | 57 |
| Figura 30 – | Espectro de infravermelho (FTIR) da celulose Bacteriana pura e funcionalizada, amostras CB e CBBT, respectivamente                                    | 58 |
| Figura 31 – | Micrografias da celulose bacteriana com trietoxifenilsilano (CBT) (aumento 600x, 2. 500x e 5. 000x e 13. 000)   | 59 |
| Figura 32 – | Espectro de energia dispersiva (EDS) da celulose bacteriana modificada com bórax, amostra CBB   | 60 |
| Figura 33 – | Espectro de energia dispersiva (EDS) da celulose bacteriana funcionalizada com o trietoxifenilsilano, amostra CBBT                                    | 60 |
| Figura 34 – | Difratogramas da celulose bacteriana modificada com bórax (CBB) e funcionalizada com trietoxifenilsilano (CBT)  | 61 |
| Figura 35 – | Termograma da celulose bacteriana modificada com bórax, amostra CBB   | 62 |
| Figura 36 – | Termograma da celulose bacteriana funcionalizada com trietoxifenilsilano, amostra CBBT  | 63 |
| Figura 37 – | (a) celulose bacteriana funcionalizada com trietoxifenilsilano, amostra CBBT; (b) celulose bacteriana modificada com folhas de grafite, amostra CBBTG | 64 |
| Figura 38 – | Espectro de FTIR da celulose bacteriana modificada com folhas de grafite  | 65 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 39 – | Micrografias da celulose bacteriana modificada com nanofolhas de grafite (CBG) (magnificações 600x, 14.500x, 16. 000x e 30. 000).                                    | 66 |
| Figura 40 – | Espectro de energia dispersiva (EDS) da celulose bacteriana funcionalizada com trietoxifenilsilano, amostra CBBT   | 67 |
| Figura 41 – | Espectro de energia dispersiva (EDS) da celulose bacteriana modificada com folhas de grafite, amostra CBBTG  | 67 |
| Figura 42 – | Difratograma de raios-X da celulose modificada com nanofolhas de grafite (CBBTG)   | 68 |
| Figura 43 – | Termograma da celulose bacteriana funcionalizada com trietoxifenilsilano, amostra CBBT   | 69 |
| Figura 44 – | Termograma da celulose bacteriana modificada com folhas de grafite, amostra CBBTG  | 70 |
| Figura 45 – | Gráfico com as curvas de tensão-deformação das celulosas bacterianas puras e modificadas   | 71 |
| Figura 46 – | Estudo voltametrico do eletro compósito por voltametria cíclica no sistema de $K_3[Fe(CN)_6]$  | 73 |
| Figura 47 – | Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo compósito em solução de sistema $K_3[Fe(CN)_6]$ 10mM, em $(Na_2HPO_4)$ 0,1mol L <sup>-1</sup> , v=0,0 - 0,8 V, pH 7,0 | 74 |
| Figura 48 – | Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varreduras (5mv/s até 500mv/s)   | 75 |
| Figura 49 – | Gráfico da corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial.  | 75 |
| Figura 50 – | Voltametria de pulso diferencial obtidas na amplitude de pulso de 50mV, largura de pulso de 70ms e na velocidade de varredura de 10mv/s                              | 76 |
| Figura 51 – | Voltametria de onda quadrada obtidas na amplitude de pulso de 50mV, frequência de 10Hz e um incremento de potencial de 5mV   | 77 |

## **LISTA DE ESQUEMAS**

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Esquema 1 – | Formação do complexo de didiol-bórax                        | 46 |
| Esquema 2 – | Etapas reacionais da funcionalização da celulose bacteriana | 56 |

## LISTA DE TABELAS

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Tabela 1 – | Resultados dos percentuais de perda de massa em função da temperatura das amostras de celulose bacteriana pura e modificada com bórax, amostra CB e CBB, respectivamente   | 54 |
| Tabela 2 – | Resultados dos percentuais de cristalinidade das amostras de celulose bacteriana pura, modificada com bórax e trietoxifenilsilano, amostra CB, CBB e CBBT respectivamente  | 62 |
| Tabela 3 – | Resultados dos percentuais de perda de massa em função da temperatura das amostras de celulose bacteriana modificada com bórax e trietoxifenilsilano, amostra CBB e CBBT, respectivamente                                  | 64 |
| Tabela 4 – | Resultados dos valores do índice de cristalinidade (IC) das celulosas bacterianas pura e modificadas   | 69 |
| Tabela 5 – | Resultados dos percentuais de perda de massa em função da temperatura das amostras de celulose bacteriana funcionalizada com trietoxifenilsilano e modificada com folhas de grafite, amostra CBBT e CBBTG, respectivamente | 71 |
| Tabela 6 – | Resultados dos ensaios mecânicos de tração das membranas de celulose pura e modificadas  | 72 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|        |  |
|--------|--|
| CB     | Celulose Bacteriana  |
| CBB    | Celulose bacteriana modificada com bórax                   |
| CBBT   | Celulose bacteriana funcionalizada com trietoxifenilsilano |
| CBBTG  | Celulose Bacteriana modificada com folhas de grafite       |
| IC     | Índice de Cristalinidade                                   |
| UDP    | Uridina difosfato  |
| GlcNAc | <i>N</i> -acetil- <i>D</i> -glicosamina                    |
| MurNAc | <i>N</i> -acetilmurâmico                                   |
| LPS    | Lipopolissacarídeo   |
| LTA    | Ácido lipoteicóico   |
| WTA    | Ácido teicóico   |
| UTP    | Uridina trifosfato   |
| UDPG   | Uridina difosfato glicose                                  |
| FTIR   | Infravermelho com Transformada de Fourier                  |
| MEV    | Microscopia eletrônica de varredura                        |
| TGA    | Análise Termogravimétrica                                  |
| DRX    | Difratometria de Raios-X                                   |
| VC     | Voltametria Cíclica  |
| SWV    | Voltametria de Onda Quadrada                               |
| DPV    | Voltametria de Pulso Diferencial                           |

## SUMÁRIO

|          |  |    |
|----------|--|----|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | 16 |
| 1.1      | OBJETIVOS .....  | 18 |
| 1.1.1    | <b>Objetivo geral</b> .....  | 18 |
| 1.1.2    | <b>Objetivos específicos</b> .....                                       | 18 |
| <b>2</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....                                       | 19 |
| 2.1      | ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE E SUAS FONTES<br>PRODUTORAS.....           | 19 |
| 2.2      | SÍNTESE DA CELULOSE POR VIA BACTERIANA .....                             | 24 |
| 2.3      | ELETRODO COMPÓSITO.....  | 29 |
| <b>3</b> | <b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....                                 | 31 |
| 3.1      | PRODUÇÃO DE CELULOSE BACTERIANA (CB) .....                               | 31 |
| 3.1.1    | <b>Microrganismo</b> .....   | 31 |
| 3.1.2    | <b>Produção de meio de cultivo</b> .....                                 | 31 |
| 3.1.3    | <b>Ativação do microrganismo: <i>Gluconacetobacter Xylinus</i></b> ..... | 32 |
| 3.1.4    | <b>Crescimento e desenvolvimento bacteriano</b> .....                    | 32 |
| 3.1.5    | <b>Purificação e secagem da celulose bacteriana</b> .....                | 33 |
| 3.2      | ETAPAS DE MODIFICAÇÕES DAS MEMBRANAS DE<br>CELULOSE BACTERIANA.....      | 33 |
| 3.2.1    | <b>Modificação com tetraborato de sódio</b> .....                        | 33 |
| 3.2.2    | <b>Funcionalização da celulose bacteriana</b> .....                      | 34 |
| 3.2.3    | <b>Modificação celulose bacteriana com folhas de grafite</b> .....       | 35 |
| 3.3      | CONFEÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO .....                                     | 35 |
| 3.3.1    | <b>Determinação da Eletroatividade do Eletrodo Compósito</b> .....       | 36 |
| <b>4</b> | <b>CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS</b> .....                               | 37 |
| 4.1      | INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) ..                      | 38 |
| 4.2      | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....                          | 37 |
| 4.3      | ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....                                    | 37 |
| 4.4      | ANÁLISES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) .....                        | 38 |
| 4.5      | DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA .....  | 38 |
| 4.6      | ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO .....  | 38 |
| 4.7      | ÂNGULO DE CONTATO (AC) .....   | 39 |
| 4.8      | MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS.....   | 39 |

|          |   |    |
|----------|---|----|
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>   | 40 |
| 5.1      | PRODUÇÃO DE CELULOSE BACTERIANA (CB)  | 40 |
| 5.1.1    | Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)  | 40 |
| 5.1.2    | Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)       | 42 |
| 5.1.3    | Difração de Raios-X   | 43 |
| 5.1.4    | Análise Termogravimétrica   | 45 |
| 5.2      | MODIFICAÇÕES DA CELULOSE BACTERIANA   | 46 |
| 5.2.1    | <b>Celulose bacteriana modificada com tetraborato de sódio</b>                                    | 46 |
| 5.2.1.1  | Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)  | 48 |
| 5.2.1.2  | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) | 49 |
| 5.2.1.3  | Difração de Raios-X   | 51 |
| 5.2.1.4  | Análise Termogravimétrica   | 53 |
| 5.2.2    | <b>Funcionalização da Celulose Bacteriana com Trietoxifenilsilano</b>                             | 55 |
| 5.2.2.1  | Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)  | 58 |
| 5.2.2.2  | Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-x (EDS)       | 59 |
| 5.2.2.3  | Difração de Raios-X   | 61 |
| 5.2.2.4  | Análise termogravimétrica   | 62 |
| 5.2.3    | <b>Celulose bacteriana modificada com folhas de grafite</b>                                       | 64 |
| 5.2.3.1  | Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)  | 66 |
| 5.2.3.2  | Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)       | 66 |
| 5.2.3.3  | Difração de Raio-X  | 68 |
| 5.2.3.4  | Análise Termogravimétrica   | 69 |
| 5.2.4    | <b>Ensaio Mecânico de Tração</b>  | 71 |
| <b>6</b> | <b>ESTUDOS ELETROQUÍMICOS</b>   | 73 |
| <b>7</b> | <b>CONCLUSÃO</b>  | 78 |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b>  | 80 |



## 1 INTRODUÇÃO

A produção de eletrodos compósitos à base de carbono e materiais isolantes como os polímeros orgânicos, tem demonstrado bons resultados na química eletroanalítica. Isto se deve à ampla faixa de aplicação, tanto de pH como de potencial, boa condutividade, baixo custo, estabilidade mecânica e versatilidade nas formas que podem assumir em sua fabricação (TALLMAN, D. E., *et al* 1990, FURTADO, L. A., *et al* 2015; SILVA, R. A. B. D., *et al* 2010; SILVA, R. A. B. D., *et al* 2010).

Dentre os materiais poliméricos isolantes, a celulose bacteriana (CB) é uma excelente candidata por apresentar uma estrutura altamente porosa semelhante a uma tela, capaz de impregnar diferentes materiais em sua matriz e produzir diferentes materiais compósitos condutores (UL-ISLAM, M., *et al* 2015; CORB, I., *et al* 2007; SILVA, R. A. B. D. *et al* 2010; SHIM, E., *et al* 2019).

De acordo com os estudos, a celulose bacteriana é constituída por unidades monoméricas de  $\beta$ -D-glicopiranoose, que são convertidas em celulose polimérica, através da ligação  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glicosídica. Estas unidades monoméricas de  $\beta$ -D-glicopiranoose denominadas de celobiose, são convertidas em celulose polimérica, que se mantem ligadas através de forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. Estas cadeias que estão interligadas por ligações de hidrogênio, apresentam seis estruturas cristalinas diferentes a do tipo I, II, III, IIII, IVI e IVII, e que podem ser convertidas entre si por meio de aquecimento ou tratamento com agentes químicos (PINEDA, L. D. C. *et al* 2012).

Apesar da celulose ser o principal componente da biomassa vegetal, como as plantas, também produzida por outras fontes renováveis, como fungos, algas e bactérias (LEE, C. M. *et al* 2015; MENON, M. P. *et al* 2017; RUKAA, D. R. *et al* 2012; REHM, B. H. A., 2010; POKALWAR, S. U., *et al* 2010).

Dentre essas fontes, as plantas e as bactérias são as maiores produtoras de celulose, porém a de origem bacteriana vem despertando interesse nos pesquisadores devido alta capacidade de absorção de água, alta cristalinidade, redes de fibras ultrafinas com diâmetro de 20-100 nm, alta pureza (livre de lignina e

hemicelulose), alta resistência à tração, elasticidade, durabilidade, biodegradável, baixa toxicidade e biocompatibilidade. Além disso, é renovável e pode ser produzida em diferentes tamanhos e formas (LEE, C. M. *et al* 2015; MENON, M. P. *et al* 2017; RUKAA, D. R. *et al*. 2012; REHM, B. H. A., 2010; POKALWAR, S. U., *et al* 2010).

Dentre os vários gêneros bacterianos capazes de produzir CB, podemos destacar a *Gluconacetobacter Xylinus* também conhecida por *Acetobacter Xylinus*, uma bactéria constituída por bacilos Gram-negativos, em forma de haste, com tamanho que varia de 2 a 10  $\mu\text{m}$  de comprimento e 0,5 a 1  $\mu\text{m}$  de largura. A *Acetobacter Xylinus* é capaz de sintetizar celulose extracelularmente em grandes quantidades, através de pequenos poros na membrana externa. Para produzir celulose a bactéria necessita de diferentes fontes de carbono e nitrogênio, de temperaturas entre 25 e 30° C e pH de 3 a 7 (CZAJAA, W. *et al* 2006; ESA, F. *et al* 2014).

A celulose Bacteriana (CB) pode ser polímero altamente versátil devido a sua estrutura e suas propriedades, anteriormente citadas, pode ser aplicada nas indústrias farmacêuticas e de alimentos, no tratamento de água, na produção de cosméticos, na medicina, como condutores elétricos ou em materiais magnéticos, dentre outros (REINIATI, I. *et al* 2017; SHAH, N. *et al* 2013; PETERSEN, N. GATENHOLM, P. 2011).

Tendo em vista que os grupos hidroxilas presentes na estrutura química da CB são bastantes reativos e que possibilita uma variedade de modificações químicas para obter um material com excelentes propriedades físico-químicas, o presente trabalho visa produzir membranas de celulose bacteriana (CB) a partir do gênero bacteriano *Gluconacetobacter Xylinus*, e realizar uma sequência de modificações utilizando o tetraborato de sódio, trieroxifenilsilano e folhas de grafite, a fim de aprimorar suas propriedades ou até mesmo agregar novas potencialidades, para confeccionar um eletrodo compósito e avaliar seu comportamento condutor por meio da voltametria cíclica.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver um eletrodo compósito a partir de celulose bacteriana modificada com folhas de grafite.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- ❖ Produzir celulose bacteriana a partir do gênero bacteriano *Gluconacetobacter xylinus* em meio de cultura estática;
- ❖ Modificar a celulose bacteriana com tetraborato de sódio (bórax);
- ❖ Funcionalizar a matriz polimérica da celulose bacteriana com trietoxifenilsilano;
- ❖ Incorporar folhas de grafite na celulose bacteriana funcionalizada;
- ❖ Caracterizar a estrutura química, morfologia, propriedades mecânicas e térmicas da celulose bacteriana sem e com modificações;
- ❖ Preparar o eletrodo a partir da celulose modificada com folhas de grafite;
- ❖ Estudar o comportamento eletroquímico do material produzido.

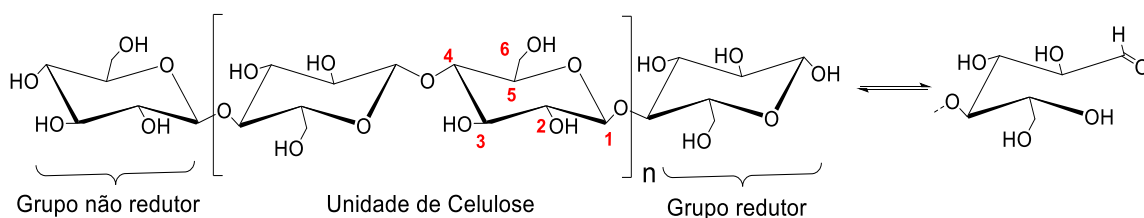
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE E SUAS FONTES PRODUTORAS

A  $\beta$ -D-glucopiranosose, também conhecida como celulose, é um heterocíclico de seis membros, composto por homopolissacarídeos lineares de unidades repetitivas de  $\beta$ -D-anidro-glucopiranosose, que se unem covalentemente através das funções de acetal entre o grupo equatorial do átomo de carbono C4 e C1 (carbono anomérico), por meio de ligações glicosídicas. Esse polímero ao ser formado, por unidades de glicose, apresenta em sua estrutura química duas extremidades: uma redutora e outra não redutora (SHOKRI; ADIBKIA, 2013).

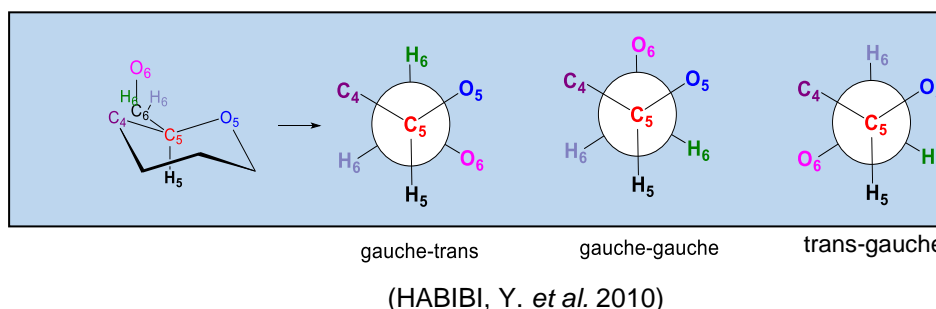
A extremidade redutora tem a presença do hemiacetal que se encontra em equilíbrio com molécula de aldeído correspondente ao grupo redutor. Já a extremidade não redutora termina com um grupo hidroxila (OH) no carbono C4, conforme ilustrado na Figura 1 (EYLEY, S.; THIELEMANS, W., 2014).

Figura 1 – Estrutura química da celulose  $\beta$ -(1,4)-glicosídicas

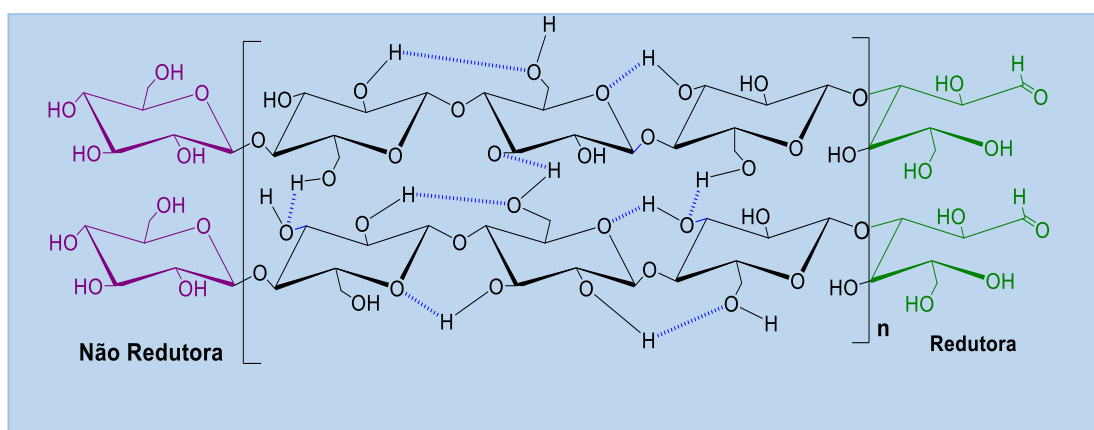


(EYLEY, S.; THIELEMANS, W., 2014)

Embora a estrutura do anel de celulose esteja limitada à conformação cadeira, a rotação livre em torno da ligação dos carbonos C5 e C6 podem resultar em várias conformações do grupo hidroximetila em relação ao anel de glicose, ou seja, podendo fornecer até três conformações de baixa energia, a conformação *gauche-gauche* com ângulos de 60 °, *gauche-trans* com ângulos de 60 ° e 180 ° e *trans-gauche* de ângulos 180 ° e 60 ° (HABIBI, Y. *et al.* 2010), como mostra a Figura 2.

Figura 2 – Projeções de Newman do anel de *D*-glicose

Estas rotações também podem ser responsáveis pela maior variedade de formação de rede, conforme se pode perceber na Figura 3. Isto se dá através de ligações de hidrogênio incluindo o grupo hidroxila localizado no carbono C6 em cristais de celulose. Esse processo, por sua vez, ocorre devido interação dos átomos de oxigênio com os grupos de hidroxilas, através de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, da alta energia coesiva e das forças intermoleculares *van der Waals* envolvidas nas ligações (SHOKRI, ADIBKIA, 2013; EYLEY, THIELEMANS, 2014; FESTUCCI-BUSELLI, R. A *et al.* 2007).

Figura 3 – Estrutura química da rede polimérica produzida por monômeros  $\beta$ (-1,4)-glicosídicos

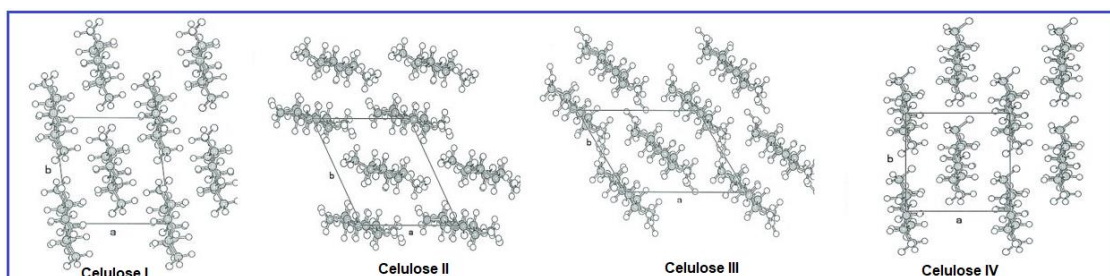
(LIN. N; DUFRESNE, A. 2014)

Para cada unidade de glicose anidra, a reatividade dos grupos hidroxila torna-se diferentes em várias posições. Na posição do carbono C6 o grupo hidroxila atua como um álcool primário enquanto nos carbonos C2 e C3 se comportam como álcoois secundários. Isso ocorre devido ao fato do átomo de carbono que transporta

o grupo hidroxila na posição 6 está unido apenas a um grupo alquila, enquanto os carbonos com os grupos hidroxila nas posições 2 e 3 são unidos diretamente a dois grupos alquila, o que induzirá efeitos estéricos. O grupo hidroxila na posição C6 pode reagir dez vezes mais rápido quando comparado aos outros grupos OH, enquanto que a reatividade do grupo hidroxila na posição C2 é duas vezes maior que a posição C3. Ou seja, de acordo com a seguinte ordem de reatividade por esterificação: C6-OH = C2-OH > C3-OH por esterificação (LIN, N.; DUFRESNE, A. 2014).

Dentro destas fibrilas de celulose existem regiões onde as cadeias estão dispostas de formas altamente ordenadas e desordenadas, originando domínios amorfos e cristalinos, respectivamente (MOON, R. J., *et al.* 2011). Dependendo do tratamento que esta macromolécula é submetida ou até mesmo da fonte de produção, pode-se encontrar formas cristalinas diferentes. As formas cristalinas mais comuns são as celuloses do tipo I, também chamada de celulose nativa, e do tipo II, apesar da existência das celuloses do tipo III e IV, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Representação dos quatro tipos de estrutura cristalina da celulose



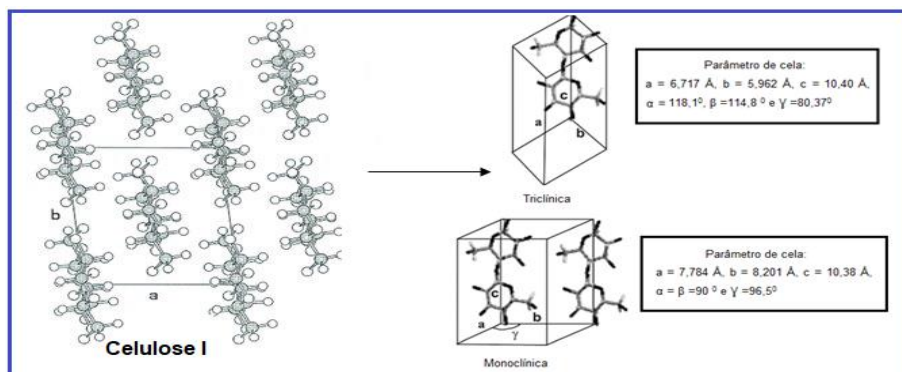
(MOON, R. J., *et al.* 2011)

A celulose I é a mais abundante na natureza com dois alomorfos cristalinos distintos, conforme apresenta-se na Figura 5, a celulose I $\alpha$  e I $\beta$  (WADA, M. *et al.* 2004). A do tipo I $\alpha$  é produzida por bactérias e fungos e é um cristal triclinico cujas cadeias estão paralelas uma sobre as outras por consequência das ligações de hidrogênio e de *van der Waals* existentes, com uma alta resistência a hidrólise enzimática (WADA, M. *et al.* 2010).

A I $\alpha$  ao passar por tratamento alcalino, as ligações intermoleculares sofrem rompimentos e sua estrutura cristalina passar por um rearranjo fazendo com que a estrutura interna da fibra apresente um diferente tipo de cristalinidade, denominada celulose I $\beta$ . Esta celulose possui, uma estrutura monoclinica (termodinamicamente

mais estável) com duas metades de celobiose por cela unitária, encontradas majoritariamente em plantas superiores (LENGOWSKI *et al.* 2013).

Figura 5 – Estruturas cristalinas e parâmetros de rede de sistema cristalino monoclinico e triclinico

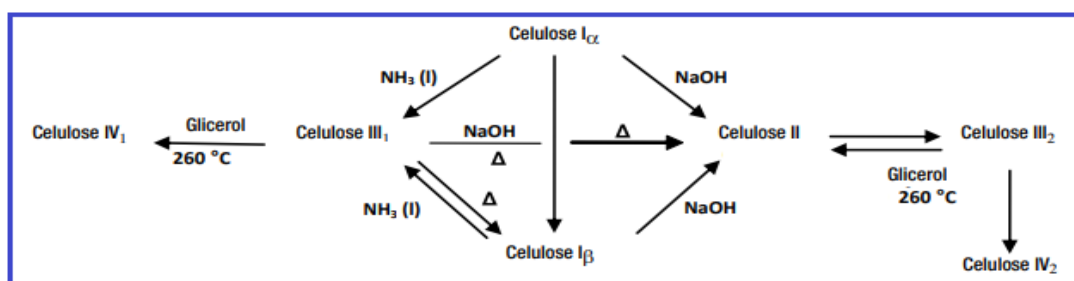


(WADA, M. *et al* 2004; WADA, M. *et al.* 2010)

Dependendo do processo de tratamento que a celulose do tipo I é submetida, pode ser transformada nos polimorfos do tipo II, III e IV. A celulose II termodinamicamente mais estável (devido às ligações de hidrogênio) apresenta uma estrutura cristalina monoclinica, e é formada a partir do processo de mercerização. Isto é, tratamento alcalino com NaOH ou por meio do processo de regeneração, solubilização seguida da recristalização.

Já a celulose III, subdividida em III<sub>I</sub> e III<sub>II</sub>, é formada a partir das celulosas I e II, respectivamente. Por fim a celulose IV, também dividida em IV<sub>I</sub> e IV<sub>II</sub>, pode ser obtida por aquecimento das celulosas III<sub>I</sub> e III<sub>II</sub>, respectivamente, como se pode ver abaixo na Figura 6 (WADA, M., *et al* 2004; PARK, S., *et al* 2010).

Figura 6 – Transformação da celulose em vários polimorfos



(WADA, M., *et al* 2004; PARK, S., *et al* 2010).

Como relatado anteriormente, a celulose pode ser sintetizada por diversos organismos vivos, tais como (LEE *et al.* 2015):

- a) *Plantas*: nesta fonte esse polissacarídeo é o principal componente encontrado nas paredes celulares das plantas juntamente com outros polímeros, como hemicelulose e lignina (LEE *et al.* 2015; REINIATI, *et al.* 2017);
- b) *Fungos*: nesses seres vivos eucarióticos a polimerização se dá de forma extracelular a parti de unidades de glicose que se uni linearmente através de ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1→4) e  $\beta$ -(1-6) (BAUERMEISTER, A. *et al.* 2010; MAGNANI; CASTRO-GÓMEZ, 2008, FESTUCCI-BUSELLI, R. A *et al* 2007; MENON, M. P. *et al* 2017);
- c) *Algas*: nestes organismos autotróficos existem vários tipos de espécies de algas produtoras de celulose, como por exemplo: *Micrasterias denticulata*, *Micrasterias rodam*, *Valonia*, *Caldophora* e *Boergesenia*, que são capazes de produzirem microfibrilas de celulose. Essas microfibrilas de celulose são formadas unicamente de monômero de glicose, e são extraídas pelo processo de hidrólise ácida e refinação mecânica. Entretanto, vale ressaltar que é uma das vias pouco explorada devido à dificuldade de obtenção (MIHRANYAN, 2011; MOON, R. J., *et al.* 2011);
- d) *Bactérias*: várias espécies de bactérias, como as do gênero *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium*, *Aerobacter*, *Achromobacter*, *Azotobacter*, *Salmonella*, *Escherichia* e *Sarcina* produzem CB, na forma química:  $\beta$ -D-(1→4)-glucopirranose (LIMAA *et al.* 2015; JARAMILLO *et al.* 2012; BROWN, 1978).

A via bacteriana, portanto, é a mais explorada devido as excelentes propriedades físicas e químicas: alta capacidade de absorção de água, alta cristalinidade, redes de fibras ultrafinas com um diâmetro de 20-100 nm, alta pureza, alta resistência à tração, elasticidade, durabilidade, biodegradável, baixa toxicidade e biocompatibilidade, além de produzir em grandes quantidades as cadeias monoméricas de  $\beta$ -D-(1→4)-glucopirranose por extrusão na forma de microfibrilas ((RÖMLING, 2002; ZHANG *et al.* 2014; FU *et al.* 2013; FIJAŁKOWSKI *et al.* 2016; NAINGGOLAN, H. *et al* 2013).

Estas propriedades, faz com que a CB seja aplicável em vários setores tais como indústrias alimentícias, cosméticas, farmacêuticas, biomédicas e biotecnológicas (POKALWAR, S. U., *et al* 2010; GÜRDAĞ; SARMAD 2013; SHOKRI *et al.* 2013; CACICEDO, M. L *et al* 2016; FU, L. *et al* 2013).



## 2.2 SÍNTESE DA CELULOSE POR VIA BACTERIANA

Dentre os tipos bactérias capazes de produzir celulose encontra-se o gênero bacteriano *Gluconacetobacter Xylinus*, também conhecida por *Acetobacter*, que é capaz de produzir celulose em grandes quantidades na forma de microfibrilas (POKALWAR, S. U., *et al* 2010).

A *Gluconacetobacter Xylinus* é uma bactéria estritamente aeróbica constituída por bacilos Gram-negativos em forma de haste, com tamanho que varia de 2 a 10 µm de comprimento e 0,5 a 1 µm de largura, capaz de produzir celulose extracelularmente em forma de película translúcida na interfase ar-líquido (RUBEN, J. L. *et al* 2012; MOLINA-RAMÍREZ *et al.* 2017).

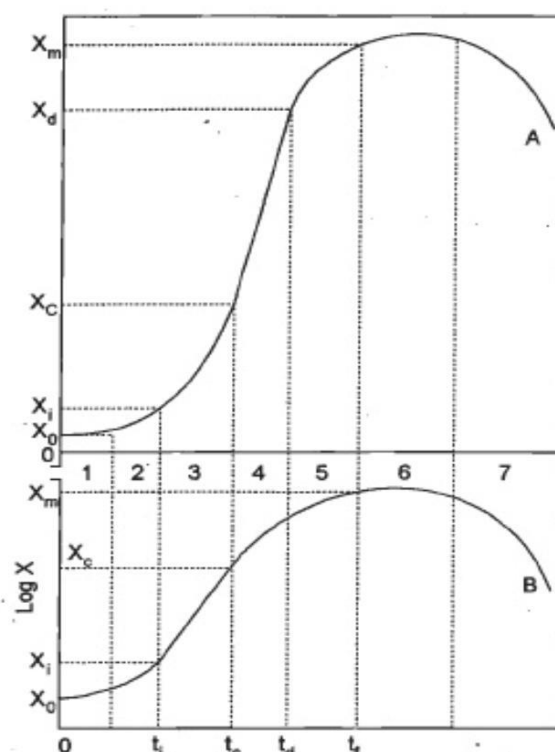
Essa produção ocorre quando a bactéria consome o oxigênio dissolvido no meio para aumentar a sua população e, durante essa fase, certa quantidade de celulose é produzida na fase líquida, a temperatura de crescimento varia entre 25 e 30° C, em pH em torno de 3 a 7 (ANTONIO *et al.* 2012; CZAJAA, W. *et al.* 2006; FIJAŁKOWSKI, K.*et al* 2016; COSTA, A. F. S. 2017).

As bactérias que estão nas proximidades da interface ar/líquido e com acesso ao oxigênio serão capazes de manter a sua atividade e produzir mais celulose, já às imersas na fase líquida ficarão “adormecidas”, podendo ser reativadas e usadas como inóculo em novas culturas (ANTONIO *et al.* 2012; CZAJAA, W. *et al.* 2006; FIJAŁKOWSKI, K.*et al* 2016; COSTA, A. F. S. 2017).

Como visto anteriormente, a formação da película de CB na interface ar/líquido depende de diversos fatores bem como: condições de cultura, o que inclui método de cultivo, composição do meio de crescimento, oxigênio dissolvido, temperatura, pH do meio, índice de inoculação e da idade do inóculo (ZENGA, X. *et al.* 2011).

Quando certa quantidade de microrganismo for inoculada em meio a concentração limitada de nutrientes, seu crescimento passa por diferentes fases. Essas fases resumem-se graficamente em sete: (FORSYTHE, S. J.2013; MADIGAN, M. T. *et al.* 2016; TORTORA, G. J.*et al.* 2016; SCHMIDELL, W. *et al* 2001), conforme ilustra a Figura 7.

Figura 7 – Gráfico representativo das fases do crescimento microbiano

(SCHMIDELL, W. *et al* 2001)

Fase **(1)** ou lag, é onde ocorre uma adaptação das células sem que haja sua reprodução de forma imediata. Durante essa primeira fase, não há reprodução celular e, assim,  $X = X_0 = \text{constante}$ . O período de duração desta fase varia principalmente com a concentração do inóculo, com a idade do microrganismo e com seu estado fisiológico (BASTOS, 2010; MADIGAN, M. T. *et al.* 2016; SCHMIDELL, W. *et al* 2001).

Fase **(2)**, conhecida como fase de transição, é onde se observa o início da reprodução microbiana. Nesta fase, ocorre um aumento gradual, tanto da velocidade de reprodução como na velocidade de crescimento, onde nem todos os microrganismos completam a fase anterior simultaneamente. No fim desta fase, a população inteira começa a se dividir em um intervalo regular médio de tempo (SCHMIDELL, W. *et al* 2001).

Fase **(3)**, também conhecida como fase logarítmica ou fase *log* é onde acontece um aumento exponencial do número de células. Ou seja, a reprodução celular é mais ativa durante esse período, atingindo uma velocidade máxima da

população. Isto é, onde ocorre uma maior atividade metabólica, em que as células necessitam produzir grandes quantidades de energia, devido ao consumo e gasto de fonte de carbono (BASTOS, 2010; MADIGAN, M. T. *et al.* 2016; CHAWLA, P. R. *et al* 2009; (SCHMIDELL, W. *et al* 2001).

Fase **(4)**, conhecida como fase linear de crescimento. Essa fase pode ocorrer sem a prévia existência da fase logarítmica, como ocorre no caso de microrganismo filamentosos, onde há limitação no transporte de nutrientes do meio para célula (SCHMIDELL, W. *et al* 2001).

Fase **(5)**, conhecida como a fase da desaceleração, devido ao esgotamento de um ou mais componentes do meio de cultura, necessários ao crescimento e, também, devido ao acúmulo de metabólitos inibidores, onde as velocidades de crescimento e específica, diminuem até se anularem (SCHMIDELL, W. *et al* 2001).

Fase **(6)**, estacionária, onde a população atinge seu máximo e torna-se constante o crescimento microbiano. Ou seja, a velocidade de reprodução diminui, de tal forma que o número de mortes equivale ao número de células novas, e assim a população se estabiliza, chegando a um equilíbrio. Nesta fase também ocorre modificações na estrutura bioquímica da célula (BASTOS, 2010; MADIGAN, M. T. *et al.* 2016; SCHMIDELL, W. *et al* 2001; BASTOS, 2010; MADIGAN, M. T. *et al.* 2016).

Fase **(7)**, também chamada de declínio, onde o valor da concentração celular diminui a uma velocidade que excede a velocidade de reprodução de células novas (SCHMIDELL, W. *et al* 2001).

Teoricamente a produção de celulose, por via bacteriana, apresenta-se complexa, porém na realidade microbiológica torna-se um processo simples, pois a produção se dá por vias metabólicas específicas. Tais vias, são responsáveis pela conversão de monômeros de glicose em celulose polimérica, as quais utilizam os carboidratos como fonte de energia e, aminoácidos como fonte de nitrogênio, além de uma série de enzimas, cofatores, proteínas reguladoras e complexos de catalisadores (FIJAŁKOWSKI, K. *et al* 2016; MONIRI, M. *et al* 2017; CZACZYK; MYSZKA, K. 2017; FIJAŁKOWSKI, K. *et al* 2017).

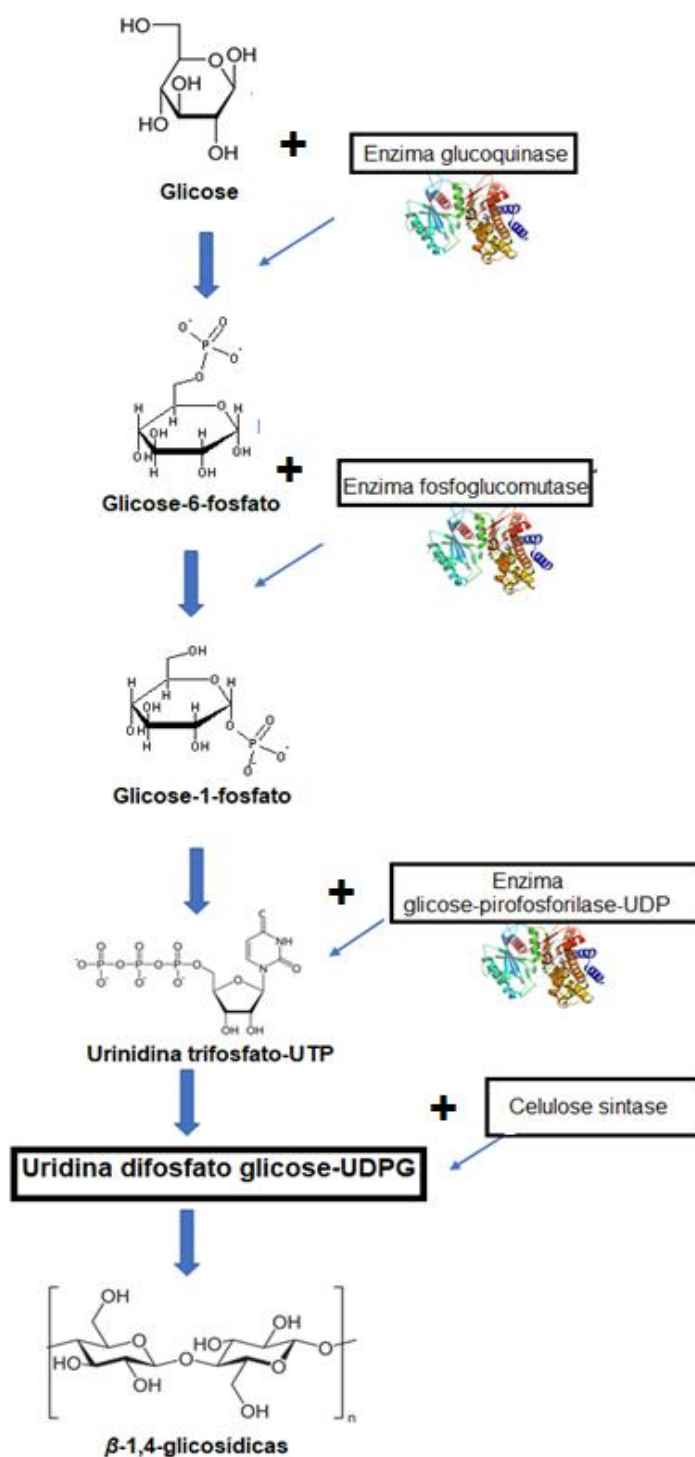
Ao ser transportado para o citoplasma da bactéria, a glicose entra no processo biossintético, onde sofre uma fosforilação por parte da enzima glucoquinase, originando a glicose-6-fosfato.

A glicose-6-fosfato converte-se em glicose-1-fosfato através da enzima fosfoglucomutase. Em seguida, a glicose-1-fosfato, ao entrar em contato com a

uridinina trifosfato-UTP que é por sua vez catalisada pela enzima glicose-pirofosforilase-UDP é convertida em uridina difosfato glicose-UDPG, molécula precursora da biossíntese da celulose.

A UDPG na presença da celulose sintase, localizada na parede celular bacteriana, catalisa a polimerização de unidades de UDPG em cadeias  $\beta$ -1,4-glicosídicas, através do monofosfato de ciclo-3,6':3',6-diguanidina, o c-di-GMP, que é responsável pela ativação da celulose sintase, conforme mostra a Figura 8, e as cadeias  $\beta$ -1,4-glicosídicas são formadas através do processo de extrusão, que ocorre através de pequenos poros na membrana externa e a partir disso, de 50 a 80 microfibrilas são formadas com 3,0 a 3,5  $\mu$ m de largura. Em seguida, as microfibrilas se ligam através de forças de *van der Waals* e de ligações de hidrogênio existentes formando fitas, conforme ilustrado na Figura 8 (SCIONT, G. 2010; LUSTRI, W. R. *et al* 2015).

Figura 8 – Esquema ilustrando as etapas de biossíntese para formação da estrutura de celulose  $\beta$ -1-4-glicosídica



Fonte: A AUTORA (2020)

## 2.3 ELETRODO COMPÓSITO

De acordo com Tallman e Petersen, o eletrodo compósito é um material constituído por pelo menos uma fase condutora, misturada a pelo menos a uma fase isolante, que ao se combinarem, fornecem propriedades resultantes superiores bem como alta flexibilidade no tamanho e forma, além da versatilidade, quando comparados aos eletrodos mais tradicionais que se constitui de uma única fase condutora, como carbono vítreo, mercúrio, platina ou ouro.(TALLMAN, D. E., PETERSEN, S. L. 1990; ŠEBKOVÁ, S. *et al* 2005; BARUD, H. D. S. 2006).

No eletrodo compósito a distribuição das fases, condutora e isolante, estão distribuídas no material eletródico de forma ordenada ou aleatória. Na forma ordenada a fase condutora está presa à superfície da fase isolante, ou até mesmo atravessa o interior do material, que é o mais raro (CERVINI, P. 2006; TALLMAN, D. E., PETERSEN, S. L. 1990).

Já na aleatória, que também pode ser classificado como fase dispersa, onde a fase condutora está distribuída de forma aleatória ou consolidada onde o material condutor ocupa áreas específicas no material (CERVINI, P. 2006; TALLMAN, D. E., PETERSEN, S. L. 1990).

As fases condutoras mais utilizadas na confecção de eletrodos compósitos, estão os materiais a base de carbono, por apresentar alta estabilidade química, inércia química, baixo custo, amplas janelas de potenciais, além de superar os problemas de toxicidade, estabilidade e volatilidade dos eletrodos de mercúrio convencionais (SANTOS, S. X. D. 2011; ZHANG, W. *et al* 2016; AJAB, H. *et al* 2018).

Dentre os materiais a base de carbono podemos destacar os eletrodos de carbono vítreo, de grafite pirolítico, o de fibra de carbono e os de materiais compósitos preparados pela mistura de carbono grafite, têm sido amplamente utilizados como eletrodos de trabalho para medições voltamétricas e amperométricas (SANTOS, S. X. D. 2011; ZHANG, W. *et al* 2016; AJAB, H. *et al* 2018).

Dentre os vários polimorfismos estruturais do carbono na produção de eletrodo compósito, encontra-se o grafite, devido a deslocalização dos elétrons ( $\pi$ ) ao longo das folhas. Esse polimorfo do carbono é constituído por folhas na forma de hexágonos onde os átomos de carbono encontram-se com uma hibridização do tipo

$sp^2$  e uma distância de 1,42 Å entre si, que se matem unidas por forças *Van der Waals* (RIBEIRO, T. M. G., Brandão, P. R. G. 2018; ZARBIN, A. J., ORTH, E. S. 2019).

Normalmente os eletrodos compósitos à base de grafite são preparados por vários procedimentos, como:

- (i) Moldagem térmica de uma mistura homogeneizada de pós sólidos em um molde, como os compósitos de grafite-polietileno;
- (ii) Compressão de uma mistura homogeneizada de pós sólidos também em molde, como o eletrodo de grafite-Teflon;
- (iii) Polimerização *in situ* do monômero devidamente misturado com grafite, usando um suporte de polímero orgânico, como no caso de compósitos de grafite-epóxi;
- (iv) Liquefação da mistura por aquecimento, homogeneização dos componentes do sistema e a solidificação da mistura por resfriamento no corpo do eletrodo, como os compósitos de grafite-parafina;
- (v) Dissolução do polímero em um líquido orgânico volátil adequado, dispersando o grafite completamente e permitindo que a mistura seque no final do corpo do eletrodo, como os eletrodos de pasta de carbono.

Processos que proporciona a produção de sensores com tamanhos e formas diferentes, além de possibilitar a incorporação de outras substâncias capazes de aumentar a seletividade e a sensibilidade dos eletrodos (CERVINI, P. 2006; Albertús, F. *et al* 1997).

A fim de diminuir a resistência elétrica e obter um melhorar o comportamento eletroquímico do eletrodo compósito, há necessidade de uma matriz isolante. Dentre os materiais isolantes existentes, encontram-se os polímeros orgânicos, por apresentarem flexibilidade, baixa densidade, alta dureza, excelentes propriedades mecânicas e ópticas tais como, transparência e índice de refração elevado (BARUD, H. D. S. 2006).

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 PRODUÇÃO DE CELULOSE BACTERIANA (CB)

As membranas de celulose bacteriana (CB) foram sintetizadas por meio da do gênero bacteriano *Gluconacetobacter xylinus* e o meio de cultivo Hestrin e Schramm (HS), para ativação das células (pré-inoculo) e a produção das membranas.

##### 3.1.1 Microrganismo

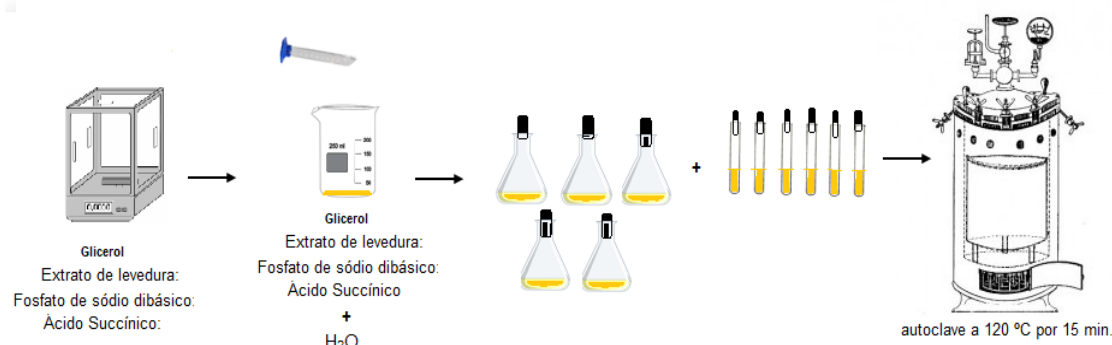
O microrganismo utilizado neste trabalho foi à bactéria *Gluconacetobacter xylinus*, não patogênica, da linhagem CCT1431, procedente da Fundação André Tosello em Campinas - SP. Para a manutenção do microrganismo, o mesmo foi mantido no meio de cultura contendo: 25 g L<sup>-1</sup> de *D*-manitol, 5 g L<sup>-1</sup> de extrato de levedura, 3 g L<sup>-1</sup> de peptona bacteriológica, no pH 6,5 sob temperatura de 5°C.

##### 3.1.2 Produção de meio de cultivo

A celulose bacteriana foi produzida no meio de cultivo HS (Hestrin e Schramm, 1954), composto por 15 g L<sup>-1</sup> de glicerol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>), 8 g L<sup>-1</sup> de extrato de levedura, 2 g L<sup>-1</sup> de fosfato de sódio dibásico (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) e 1,75 g L<sup>-1</sup> de ácido Succínico (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>). Este cultivo foi misturado em um béquer de 1L, contendo 500mL de água destilada. Logo após foi distribuído em 5 erlenmeyer e em 6 tubos de ensaios contendo com 45 mL e 9mL de meio, respectivamente. Todos os frascos foram tamponados e esterilizados no autoclave a 120 °C por 15 min, como ilustrado na Figura 9.



Figura 9 – Esquema da metodologia de preparação do meio de cultura e ativação do microrganismo *Gluconacetobacter Xylinus*



Fonte: AUTOR (2020)

### 3.1.3 Ativação do microrganismo: *Gluconacetobacter Xylinus*

Com o meio de cultura estéril, após autoclavagem, esperou-se esfriar e em seguida foi levado pra câmara de fluxo laminar para iniciar o procedimento de repicagem. Na câmara de fluxo laminar, sob a chama do bico de Bunsen e com auxílio de pipetas semi-automáticas, colocou-se 1000 µL das linhagens *Gluconacetobacter xylinus* nos 6 tubos de ensaios, contendo 9 mL do meio glicerol estéril. Após este procedimento, esses tubos foram levados para serem incubados por 48h a 30°C. Na sequência foram acondicionados a 4°C para serem usados em um novo meio de glicerol com os mesmos critérios de esterilidade.

### 3.1.4 Crescimento e desenvolvimento bacteriano

Neste processo, foi utilizado 5 erlenmeyer com 45 mL de meio glicerol estéril. Nos 5 erlenmeyer foram adicionados 10% do microrganismo *Gluconacetobacter Xylinus*, ativado na etapa anterior. Após a adição microrganismo, os erlenmeyer foram incubados a 30 ° C por 3 dias, com a formação da membrana de celulose na interface ar-líquido.

### 3.1.5 Purificação e secagem da celulose bacteriana

Após o cultivo, as membranas de CB produzidas na superfície de cada meio de cultivo foram retiradas com o auxílio da pinça e lavadas com água corrente. Em seguida foram submetidas a banho maria em uma solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> a 60 ° C, durante 3 dias e com 5 trocas da solução por cerca de 30 min, afim de remover as bactérias e eliminar o meio de cultura remanescente. Posteriormente, as membranas de CB foram lavadas em água destilada até obter pH próximo a 7. Logo após foram armazenadas sob refrigeração.

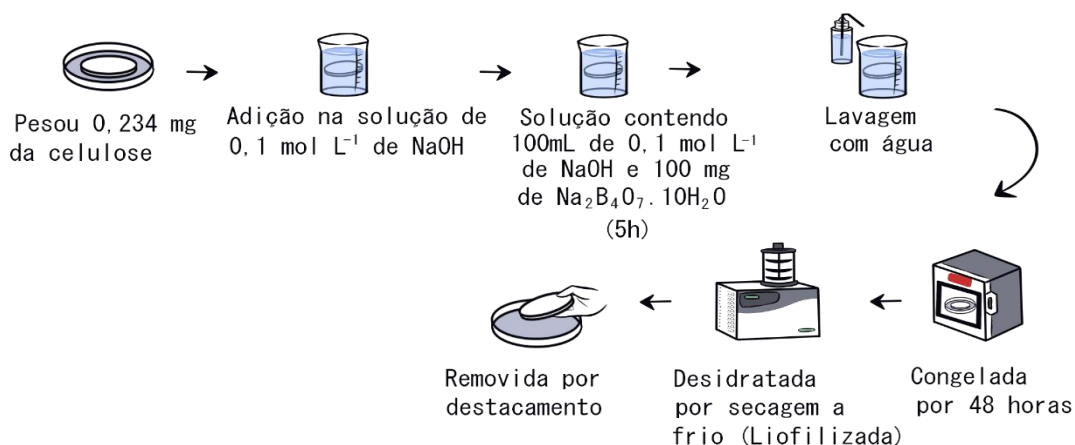
## 3.2 ETAPAS DE MODIFICAÇÕES DAS MEMBRANAS DE CELULOSE BACTERIANA

As membranas de celulose bacteriana (CB) foram submetidas à uma sequência de modificações. Primeiramente, foi realizada a modificada com o tetraborato de sódio (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O) fornecendo a mostra CBB. A amostra CBB por sua vez foi funcionalizada com trietoxifenilsilano, produzindo a amostra CBBT. Por fim, a amostra CBBT foi modificada por meio de uma solução contendo 2% de celulose microcristalina e 15% de grafite, fornecendo a celulose compósito CBBTG.

### 3.2.1 Modificação com tetraborato de sódio

Inicialmente foi pesado 0,234 mg da celulose bacteriana (CB) e adicionada em um béquer de 250 mL, contendo 100 ml de uma solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH. A reação foi deixada sob temperatura ambiente por cerca de 30 minutos. Decorrido o tempo reacional, foi adicionado 100 mg de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O e deixado sob temperatura ambiente por 5 horas. Após o tempo reacional a celulose foi lavada com água, adicionada em uma placa de Petri e congelada por 48 horas. Após este período a membrana CBB foi liofilizada e removida por destacamento, conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – Esquema com as etapas de modificações da celulose bacteriana com tetraborato de sódio (bórax), amostra (CBB)

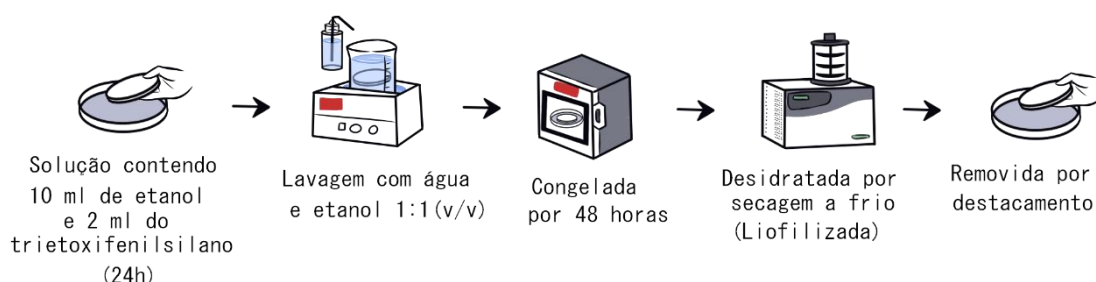


Fonte: A AUTORA (2020)

### 3.2.2 Funcionalização da celulose bacteriana

Primeiramente foi adicionado 0,385 mg da celulose bacteriana contendo bórax, amostra CBB, em uma placa de Petri contendo 10 mL de etanol (ETOH) e 2,16 mL do reagente trietoxifenilsilano. A reação foi deixada sob temperatura ambiente por 24 horas. Percorrido o tempo reacional, lavou-se a membrana funcionalizada com o trietoxifenilsilano, amostra CBBT, com etanol e água, na proporção de 1:1 (v/v) no ultrassom. Logo após a membrana foi retirada com uma pinça e seca em papel absorvente, adicionada em uma placa de Petri e congelada por 48 horas. Após este período a membrana foi liofilizada e removida por destacamento, conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema com as etapas da funcionalização da celulose CBB

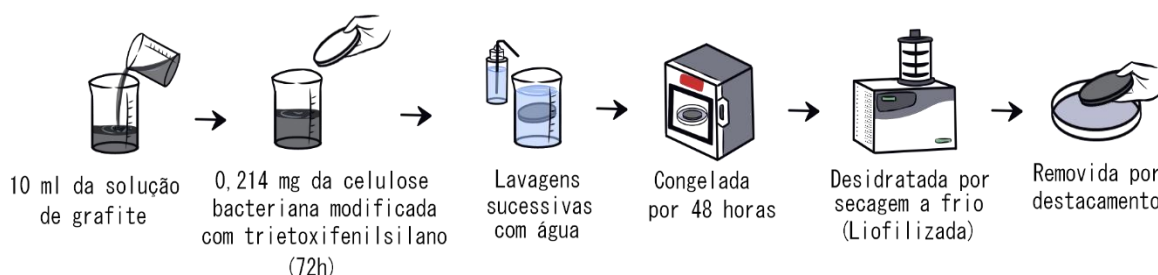


Fonte: A AUTORA (2020)

### 3.2.3 Modificação celulose bacteriana com folhas de grafite

Inicialmente em um béquer de 250 foi adicionado 10 mL de uma solução alcalina, contendo 2% de celulose microcristalina e 15% de grafite, produzida por Ferreira, E.S. *et al* 2017. Em seguida foi introduzido 0,214 mg da celulose bacteriana CBBT. A reação foi deixada sob temperatura ambiente no por um período de 72 horas. Após o término da reação a membrana foi retirada com uma pinça, seguido de lavagens sucessivas com água destilada e por fim seca em papel absorvente e adicionada em uma placa de Petri e congelada por 48 horas. Após este período a membrana foi desidratada liofilização e removida por destacamento, conforme Ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Esquema com as etapas de modificações da celulose bacteriana CBBT

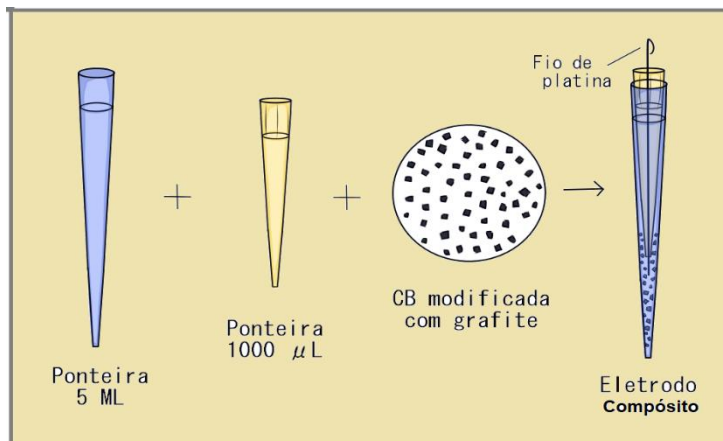


Fonte: A AUTORA (2020)

### 3.3 CONFECÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO

Nesta etapa a amostra CBBTG foi cortada em pequenos pedaços. Posteriormente, os pedaços foram colocados dentro de uma ponteira de 5 mL, e para melhor compactação foi colocada nesta ponteira uma outra de 1000µl, feito isso foi colocado o fio de platina de maneira que entrasse em contato com pedaços de celulose modificada atravessando as duas ponteiras, para o contato elétrico, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Representação da produção do eletrodo composto



Fonte: A AUTORA (2020)

### 3.3.1 Determinação da Eletroatividade do Eletrodo Compósito

Após a confecção do eletrodo composto de CBBTG, os testes eletroquímicos foram todos realizados utilizando um potenciostato de modelo Autolab PGSTAT 302 N, com o software NOVA versão 2.0, EcoChemie Utrecht, Holanda. Os parâmetros usados para a voltametria de pulso diferencial (DPV) são: amplitude de pulso  $\Delta E = 50$  mV, largura de pulso  $\Delta t = 70$  ms e a velocidade de varredura  $v = 10$  mV s<sup>-1</sup>.

Para a voltametria de onda quadrada (SWV) as condições experimentais foram: amplitude de pulso  $\Delta E = 50$  mV, frequência de 10 Hz e incremento potencial de 5 mV, correspondendo a uma velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Para todos os voltamogramas de DPV e SWV foram efetuadas correções de linha de base, a partir do tratamento matemático do software NOVA 2.0.

As medições foram feitas utilizando um sistema de três eletrodos contendo um eletrodo de trabalho (o eletrodo proposto de CBBTG), um contra-eletrodo de fio de Pt e um Ag/AgCl (3 mol L<sup>-1</sup> KCl) como eletrodo de referência em uma célula eletroquímica de compartimento único de 5 mL.

Todos os experimentos foram efetuados à temperatura ambiente. Como eletrólitos suporte foram utilizadas as soluções de ácido acético/acetato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> para pH 4,5 e monohidrogeno fosfato de sódio/ dihidrogeno fosfato de sódio 0,1mol L<sup>-1</sup> para pH 7,0.

## 4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

Por meio das técnicas de Infravermelho por Transformação de Fourier (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de raios-x (DRX), Análise termografimétrica (TGA), teste mecânico de tração e análise termogravimétrica (TGA), foi possível caracterizar a estrutura, morfologia, as propriedades mecânicas e térmicas da celulose bacteriana sem e com modificações.

### 4.1 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros vibracionais das amostras de celulose bacteriana com e sem modificações foram obtidas a partir da técnica de pastilhas de KBr. As amostras foram analisadas por meio do equipamento espectrômetro Spectrum Two, com transformada de Fourier, abrangendo o intervalo de varredura de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas no Departamento de Agronomia, na área de solos da Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE.

### 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Nesta análise as membranas de celulose bacteriana (CB) foram recobertas por uma fina camada de ouro, com espessura de aproximadamente 15 nm. As micrografias foram obtidas por meio dos equipamentos: FEI Quanta 200F, do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - CETENE e no TESCAN MIRA 3 da Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP. Ambos os microscópios foram acoplados à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com tensão de aceleração de 20 kV.

### 4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises termogravimétricas foram obtidas no equipamento Analisador Térmico Simultâneo STA 449 F3 – JUPITER / NETZSCH, sob atmosfera de Nitrogênio (50 mL/min) com uma taxa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  na faixa de

temperatura de 30 até 900 °C, em um cadinho de platina, no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE

#### 4.4 ANÁLISES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram obtidas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE, pelo difratômetro de Raios-X Bruker D8 Advance Da Vinci, radiação de Cu-K $\alpha$ , em uma taxa de 0,02° min<sup>-1</sup>. A faixa de varredura utilizada foi de 10° a 100°. O índice de cristalinidade (IC) foi determinado de acordo com a equação proposta por Segal et al. 1959 :

$$IC = [(I_{002} - I_{am}) / I_{002}] \times 100$$

Sendo:  $I_{002}$ : intensidade máxima do pico de difração para o plano 002 ( $2\theta \sim 22^\circ$ ).

$I_{am}$ : intensidade da parte amorfa da amostra ( $2\theta \sim 23^\circ$ )

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA

A determinação da espessura das celulosas bacterianas sem e com modificações, foi por meio do micrômetro digital Thickness Gauge com precisão de  $\pm 0,2\text{mm} / \pm 0,01$ , a partir da média dos três pontos aleatórios de cada amostra.

#### 4.6 ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

As medidas do ensaio mecânico de tração foram realizadas no equipamento EMIC - Ensaios Mecânicos – Modelo DL10000, com uma célula de carga de 100kN, e uma velocidade de 1 mm min<sup>-1</sup>. Para garantir a precisão e a reprodução dos dados, foram realizadas 9 medições para cada corpo, cortados em tiras retangulares na dimensão de 1cm por 5 cm. Estas medidas foram realizadas Centro de Tecnologia e Geociências (CTG) da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

#### 4.7 ÂNGULO DE CONTATO (AC)

As medidas dos ângulos de contato foram realizadas no equipamento modelo KSV 1000, utilizando o Software do KSV 1000, no Laboratório de Polímeros Não-Convencionais, do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

#### 4.8 MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS

Os testes eletroquímicos foram todos realizados utilizando um potenciostato de modelo Autolab PGSTAT 302 N, com o software NOVA versão 2.0, EcoChemie Utrecht, Holanda, no Departamento de Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PRODUÇÃO DE CELULOSE BACTERIANA (CB)

A produção da celulose bacteriana (CB) foi baseada na metodologia proposta por LINS, L. S. *et al* 2019. Nesta produção, utilizou-se o gênero bacteriano *Gluconacetobacter xylinus* CCT1431, que forneceu como produto final a celulose na forma de membrana, com aspecto gelatinoso, na interface ar-líquido, conforme mostrado nas Figuras 14.

Figura 14 – Produção da celulose  $\beta$ -1,4-glicosídica por via bacteriana



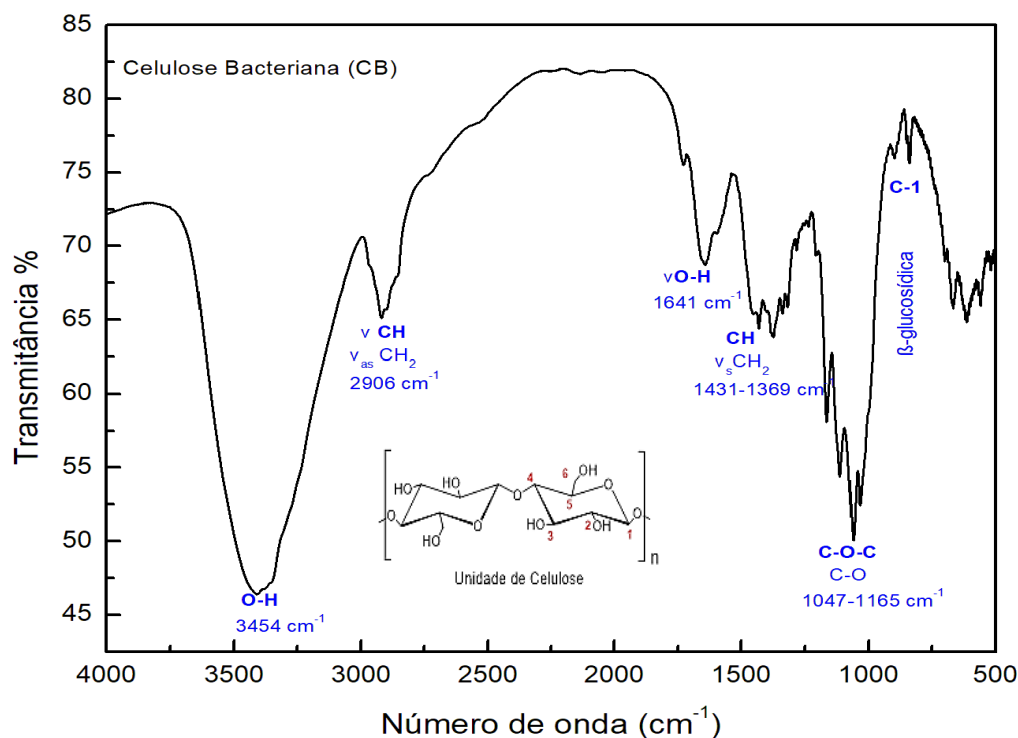
Fonte: A AUTORA (2020)

Após a obtenção das membranas de celulose bacteriana e a fim de evidenciar e confirmar sua estrutura química, após o processo de purificação, utilizou-se a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Figura 15.

#### 5.1.1 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 15 ilustra a espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) da amostra de CB pura. Por meio deste resultado foi possível analisar e confirmar a estrutura química da CB a partir de seus grupos funcionais.

Figura 15 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da Celulose Bacteriana (CB) pura



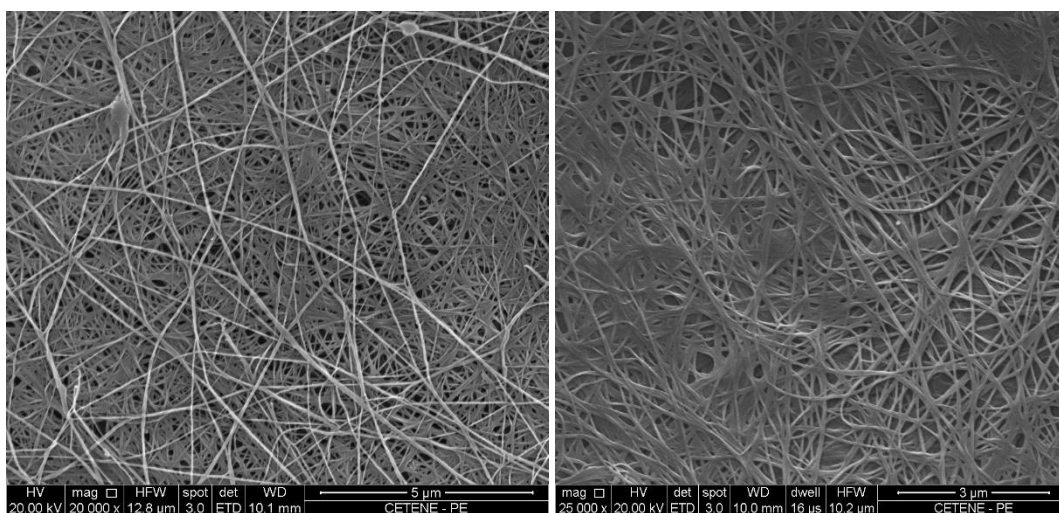
Fonte: A AUTORA (2020)

No espectro acima é possível observar entre as regiões de 500-700 cm⁻¹ os estiramentos provenientes da vibração assimétrica, fora do plano da ligação β-glucosídica, em C-1; também é possível verificar entre 1047 cm⁻¹ e 1165 cm⁻¹ os estiramentos da ligação C-O de álcool primário e o alongamento da ligação C-O-C da ligação β-1,4-glicosídica, respectivamente; em 2906 cm⁻¹ é possível constatar a banda de deformação axial assimétrica de CH e simétrica de grupo metileno (CH₂), respectivamente. Por fim, em aproximadamente 3454 cm⁻¹, foi possível observar na forma de uma banda larga de alta intensidade a deformação axial de ligações O-H, em consequência das ligações de hidrogênio intra e intermolecular, conforme reportado na literatura de LIN, W-C *et al* 2013, JIN, Y. H. *et al* 2019; AUTA, R. *et al* 2017)

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Na caracterização morfológica da CB, realizada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi possível observar por meio das imagens, Figuras 16, que as membranas de CB são constituídas por uma rede de fibras, distribuída aleatoriamente e que se sobrepõe e entrelaçam formando uma rede polimérica altamente porosa. Essas características permitem a CB uma série de aplicações, conforme descreve ESA, F. *et al* 2014.

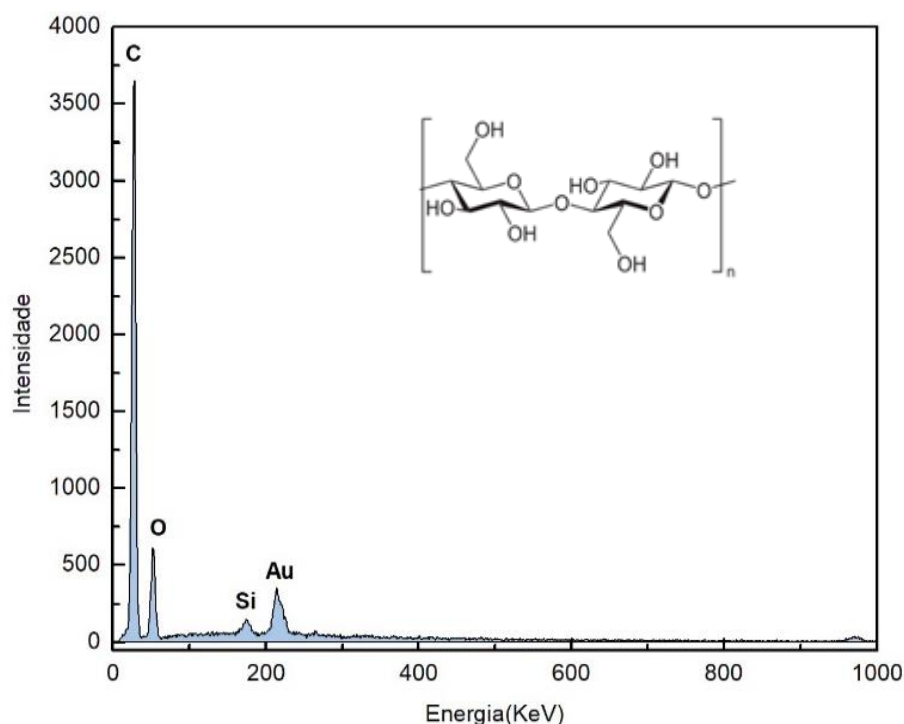
Figura 16 – Micrografias da Celulose Bacteriana (aumento 20. 000x e 25. 000x)



Fonte: A AUTORA (2020)

Por meio do espectro de energia dispersiva de raios-x (EDS) foi possível determinar e confirmar de forma qualitativa a composição elementar da estrutura química deste material, Figura 17.

Figura 17– Espectro de Energia Dispersiva de Raios-x (EDS) da celulose bacteriana (CB) pura



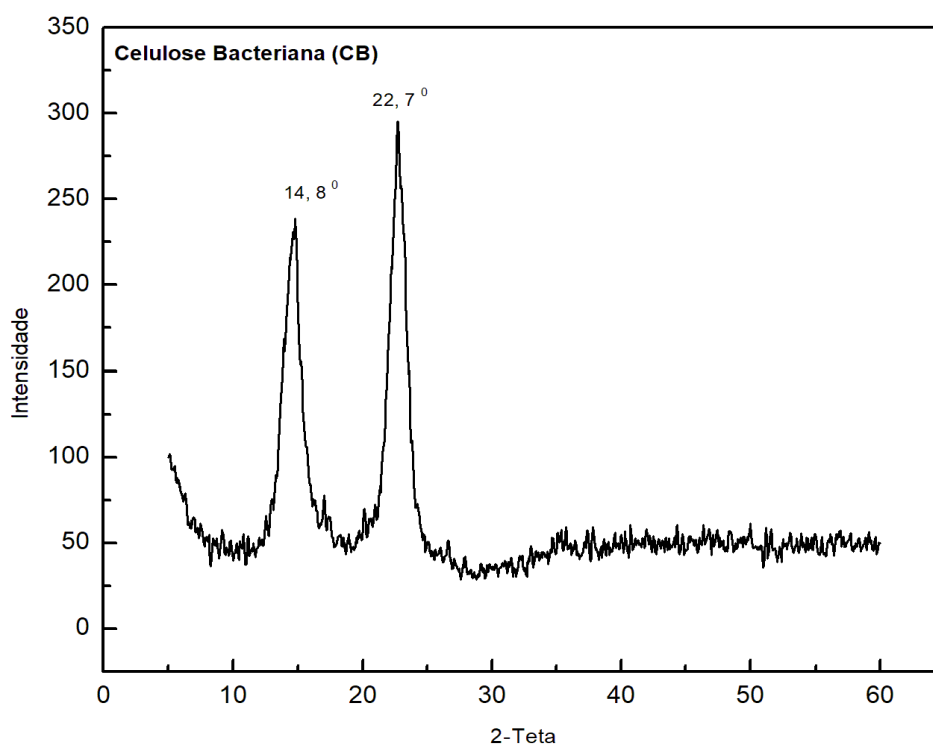
Fonte: A AUTORA (2020)

De acordo com os resultados apresentados, Figura 17, confirma que a CB é constituída majoritariamente pelos elementos carbono (C) e oxigênio (O). Além desses elementos, também é possível observar a presença do pico de silício (Si), possivelmente derivado da contaminação no processo reacional.

### 5.1.3 Difração de Raios-X

A Figura 18 apresenta o difratograma de raios-x da amostra de CB pura. Ao analisar e comparar esses resultados contidos no espectro abaixo, com os dados da literatura (TSOUKO, E. *et al* 2015; BARUD, H. O. *et al* 2015 e PAL, S. *et al* 2017), foi possível confirmar que estrutura cristalina produzida pelo gênero bacteriano *Gluconacetobacter Xylinus* é do tipo I, constituída por uma mistura de fases: a Ia e Ib.

Figura 18 – Difratoograma de raios-X da celulose bacteriana (CB) pura



Fonte: A AUTORA (2020)

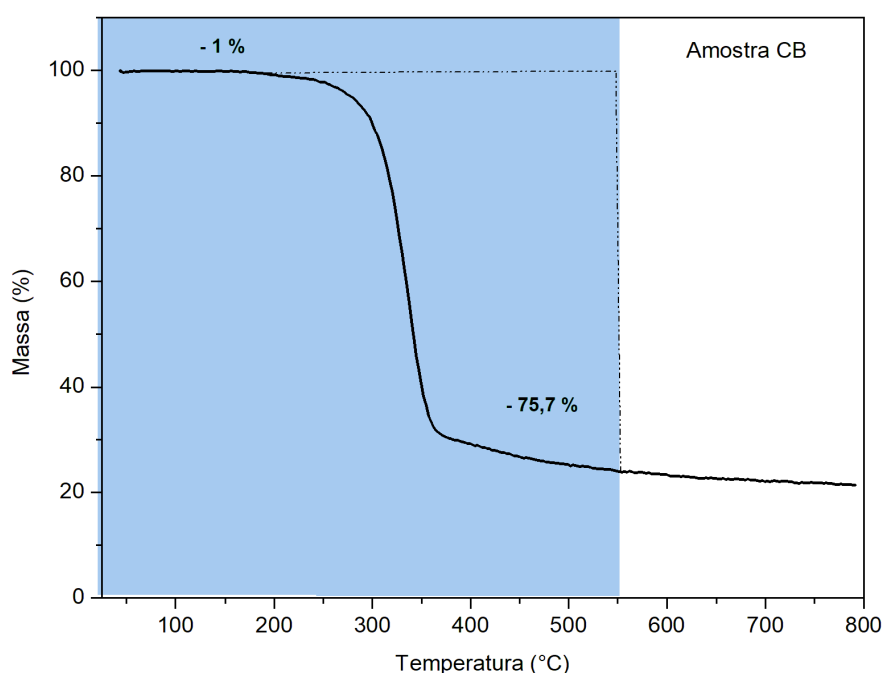
Nesta análise de DRX, Figura 18, foi possível observar os domínios e os planos cristalinos da CB. Como a CB não é um material totalmente cristalino, o difratograma apresenta dois picos em  $2\theta = 14,8^\circ$  e  $22,7^\circ$ , correspondentes a mistura de fases I $\alpha$  e I $\beta$ , corresponde às difrações dos planos triclinico (1 0 0) e monoclinico (1 0 0) para  $\theta = 14,8^\circ$ , e as reflexões dos planos triclinico (1 1 0) e monoclinico (2 0 0 I $\beta$ ) para  $\theta = 22,7^\circ$ , conforme descreve (TSOUKO, E. *et al* 2015; BARUD, H. O. *et al* 2015 e PAL, S. *et al* 2017).

De acordo com os dados apresentados na literatura a CB possui alto grau de cristalinidade. A partir dos resultados do difratograma, Figura 18, foi possível calcular o índice de cristalinidade (IC) da CB produzida no meio Hestrin-Schram, por meio da equação de Segal (Equação 1). O resultado obtido foi de 84,47%, valor bem próximo aos descritos na literatura (DUGAN, J.M. *et al* 2013; COSTA, A.F. *et al* 2017).

#### 5.1.4 Análise Termogravimétrica

Ao avaliar a estabilidade térmica da CB, a partir da perda de massa em função do aumento da temperatura, por meio da termogravimetria, ilustrado na Figura 19, foi possível verificar que a amostra apresenta dois eventos térmicos de perdas de massa.

Figura 19 – Curva de termogravimetria (TG) da celulose bacteriana (CB) pura



Fonte: A AUTORA (2020)

Analisando a Figura 19, podemos observar em CB um primeiro evento entre as temperaturas de 30°C – 250°C, com uma perda de 1% de massa, associado a perda de água contida na rede polimérica. Também é possível verificar um segundo evento entre as temperaturas de 250 °C - 360 °C, com 75,7% de perda de massa, proveniente do processo de decomposição e despolimerização das unidades das unidades de *D*-glicose da rede polimérica, por meio do rompimento das ligações C-H, C-O e C-C, conforme descreve MOHAMMADKAZEMI, F. *et al* 2015.

## 5.2 MODIFICAÇÕES DA CELULOSE BACTERIANA

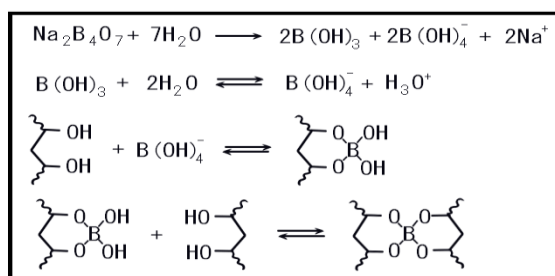
Da acordo com RABELO, A. R. *et al* 2018 os grupos hidroxilas presentes na estrutura química da celulose bacteriana, além de possibilitar um caráter hidrofílico e torná-la mais reativa, também permitem modificações químicas por meio da incorporação de outras substâncias, possibilitando ao novo material produzido, um aumento nas propriedades térmicas, elétricas, morfológicas e mecânicas, além de diversas aplicabilidades (RAMESH, S. *et al* 2014; ASHORI, A. *et al* 2012; ZHAO, D. *et al* 2004; AWADA *et al* 2014 e SPOLJARIC, S. *et al* 2014).

### 5.2.1 Celulose bacteriana modificada com tetraborato de sódio

Levando em consideração que celulose pura tem pouca aplicabilidade quando comparada as modificadas, iniciamos o processo de modificação utilizado um agente reticulador, o tetraborato de sódio, também conhecido por Bórax, para possibilita, resultados significativos nas propriedades mecânica e na maleabilidade ao material, conforme descreve AWADA *et al* 2014 e SPOLJARIC, S. *et al* 2014.

Nesta primeira etapa de modificação, conforme descreve LU, B. *et al* 2017, o bórax no meio reacional ao entra em contato com moléculas de água é hidrolisado e se dissocia facilmente em ácido bórico e íons borato, com pH próximo 9. Estes íons borato ao entrar em contato com os grupos hidroxilas presentes na estrutura da CB, formam um complexação de monodiol, seguida de uma reação de reticulação, para formar o complexo didiol-bórax, conforme ilustrado no Esquema 1.

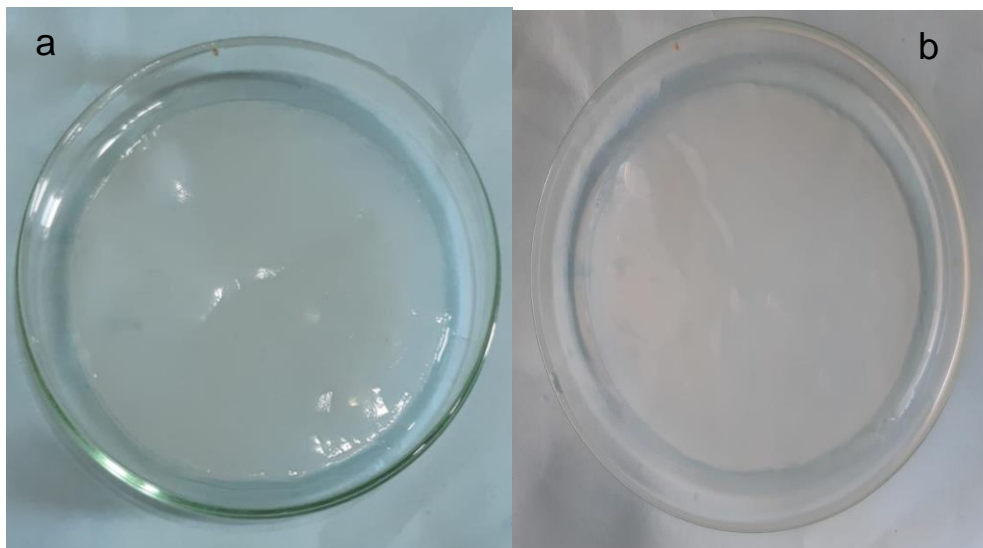
Esquema 1 – Formação do complexo de didiol-bórax



(LU, B., Lin, F. *et al* 2017)

Nesta etapa de modificação, foi possível verificar por meio de comparações, com a CB pura, que o aspecto físico da celulose não é alterado, conforme mostrado nas Figuras 15a-15b.

Figura 20 – (a) celulose bacteriana pura (CB); (b) celulose bacteriana com Bórax (CBB)



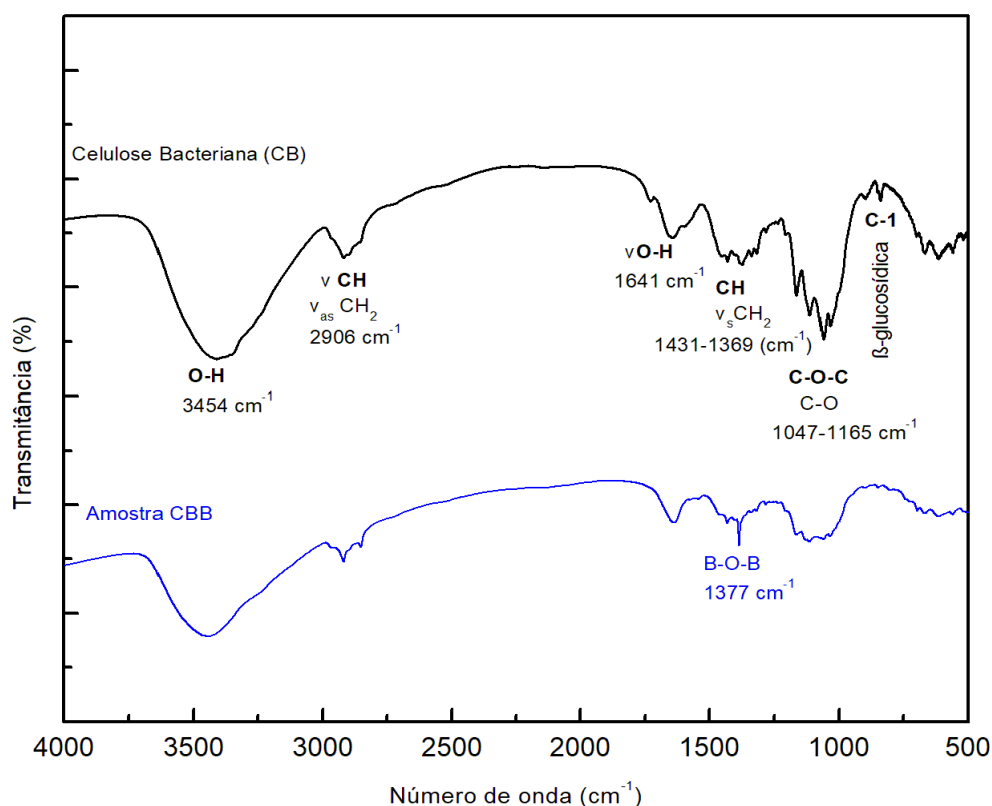
Fonte: A AUTORA (2020)

#### 5.2.1.1 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Dentre os métodos espectroscópicos utilizados na caracterização da modificação da celulose bacteriana com bórax, amostra CBB, foi utilizado a espectroscopia de infravermelho (FTIR), Figura 21, a fim de identificar a formação do complexo didiol-bórax.



Figura 21 – Espectro de infravermelho (FTIR) da Celulose Bacteriana modificada com Bórax (CBB)



Fonte: A AUTORA (2020)

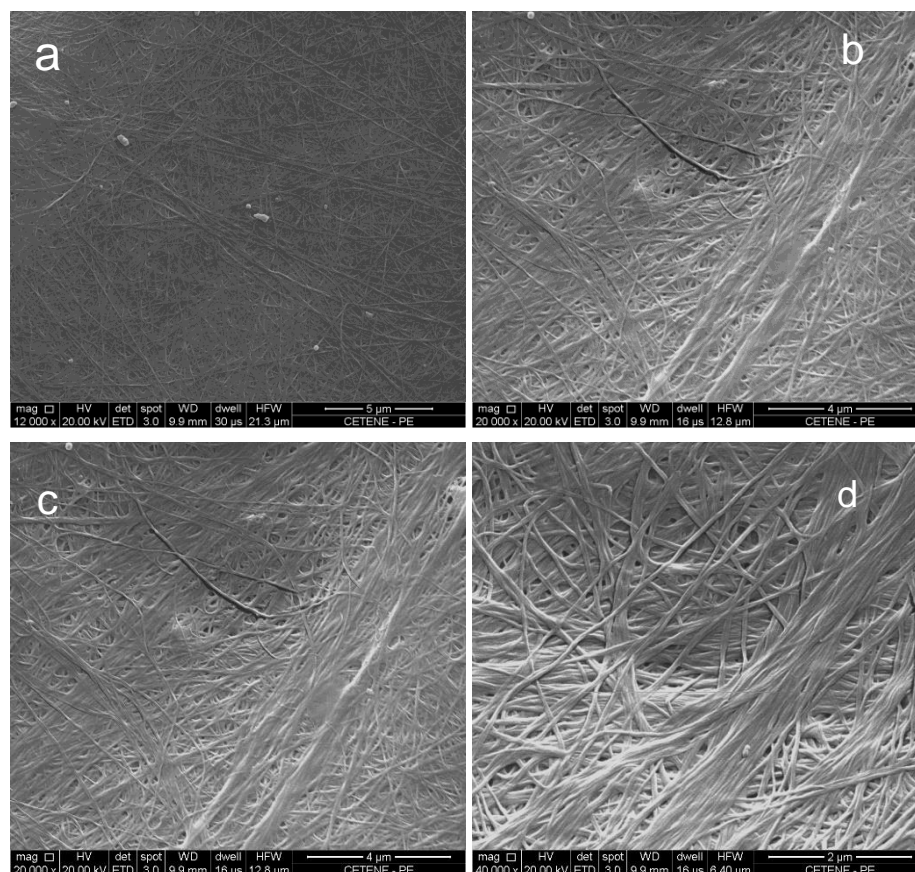
Ao analisar e comparar os espectros da celulose pura e modificada, amostras CB e CBB, Figura 21, respectivamente, foi possível observar que no espectro da amostra CBB os picos característicos de estiramentos dos grupos funcionais da CB diminuíram de intensidade e verificou-se o aparecimento de um pico diferenciado em  $1377 \text{ cm}^{-1}$ , provenientes de alguma interação entre o reagente, o tetraborato de sódio, e a CB.

De acordo com SPOLJARIC, S. *et al* 2014, GOEL, N. *et al* 2013 e COZZOLINO, C. A. *et al* 2016 regiões entre  $1423\text{-}1333 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1432\text{-}1344 \text{ cm}^{-1}$  e  $1410\text{-}1354 \text{ cm}^{-1}$ , são típicas de estiramentos assimétrico da ligação B-O-C. Logo, é possível que o pico visível na região  $1377 \text{ cm}^{-1}$ , possivelmente corresponde ao estiramento da ligação B-O-B.

### 5.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As Figuras 22a-22d mostram as micrografias obtidas por MEV da celulose após a modificação com tetraborato de sódio.

Figura 22 – Micrografias da celulose bacteriana com Bórax (CBB) (aumento 12. 000x, 20 000x, 40 000x e 50 000x)

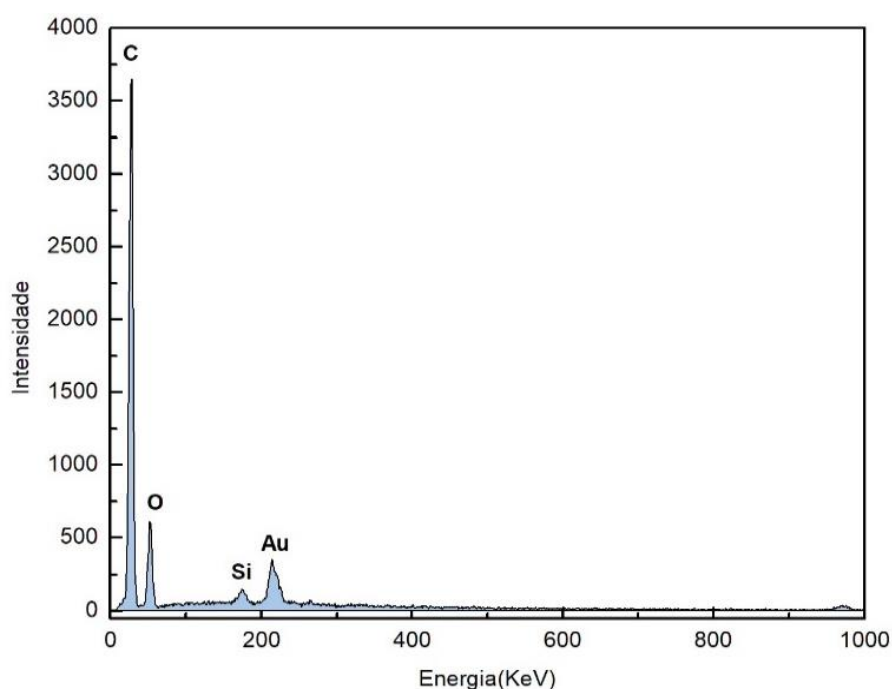


Fonte: A AUTORA (2020)

Em ambos os casos, é possível observar que a rede polimérica da CB, que antes da modificação era altamente porosa, Figuras 16, apresentou novas características tais como aumento na espessura das fibras em determinadas regiões e a diminuição dos poros, Figuras 22a-d. Também foi possível verificar que este processo de modificação possibilitou a aproximação entre as fibras ao decorrer da cadeia polimérica, provavelmente devido a formação do complexo didiol-boráx, além da presença de algumas partículas na superfície e no interior das fibrilas, proveniente das impurezas provenientes do tetraborato, conforme descreve Vieira, E. F. S. *et al* 2014.

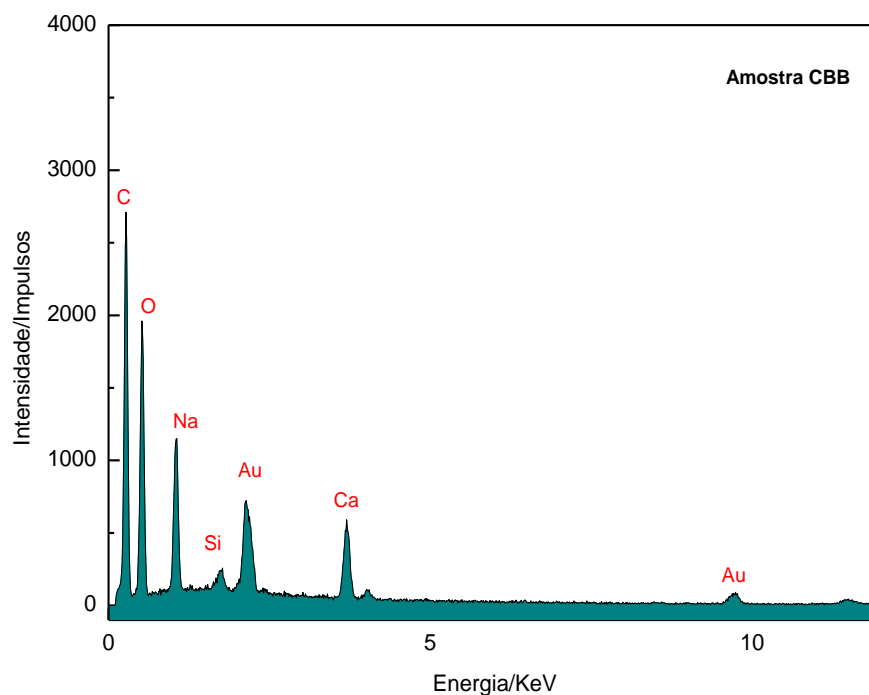
Ao analisar e comparar os espectros de EDS da celulose pura e modificada com bórax, Figuras 23 e 24, respectivamente, foi possível identificar os elementos: carbono (C) e oxigênio (O), que compõem a estrutura química da CB, além de outros três picos referentes aos elementos: silício (Si), sódio (Na) e Cálcio (Ca), provavelmente derivados de impurezas contidas nas vidrarias e nos reagentes utilizados. Porém, por meio desta técnica não foi possível detectar o elemento boro e confirmar a modificação, possivelmente devido a quantidade do reagente utilizado no meio reacional.

Figura 23 – Espectro de energia dispersiva (EDS) da celulose bacteriana pura



Fonte: A AUTORA (2020)

Figura 24 – Espectro de energia dispersiva (EDS) da celulose bacteriana com o tetraborato de sódio, amostra CBB

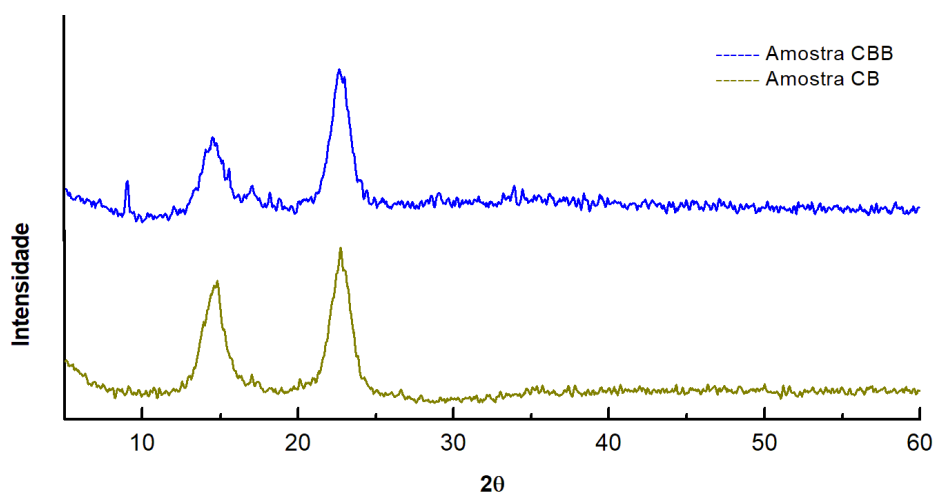


Fonte: A AUTORA (2020)

### 5.2.1.3 Difração de Raios-X

Na Figura 25, encontra-se o difratograma da celulose bacteriana pura e modificada com boráx, amostra CB e CBB, respectivamente.

Figura 25 – Difratogramas da celulose bacteriana pura (CB) e modificada com bórax (CBB)



Fonte: A AUTORA (2020)

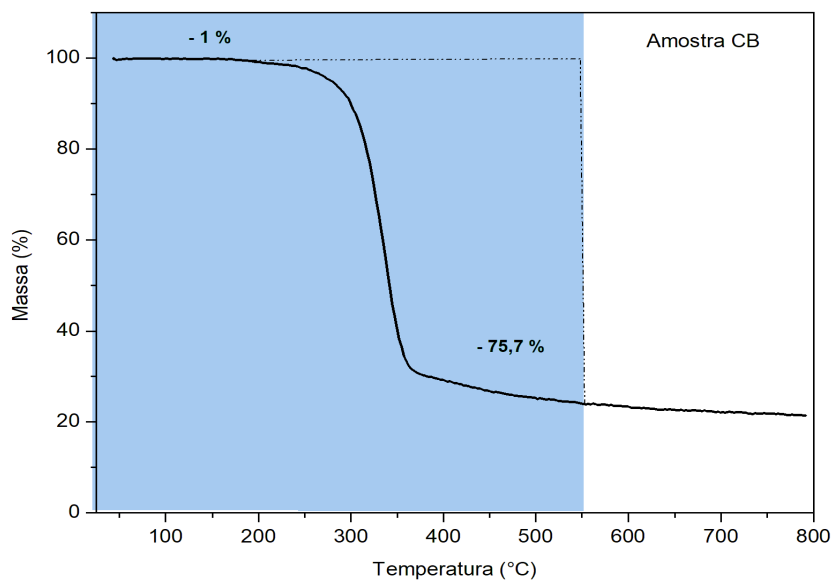
Analisando-se os difratogramas obtidos nessa análise, observa-se que ambas as membranas apresentaram picos típicos de celulose bacteriana, em  $2\theta=14,8^\circ$  e  $22,7^\circ$ , atribuídos à distância entre os planos cristalográficos característicos das fases  $I\alpha$  e  $I\beta$  da estrutura cristalina. Porém, no DRX da amostra CBB, Figura 25, foi possível que em  $\theta=16,8^\circ$  o pico apresenta um caráter menos intenso e mais largo, possivelmente devido a uma menor organização das cadeias poliméricas. Também foi possível observar um terceiro pico em torno de  $\theta=7,71^\circ$ , que de acordo com a literatura essa região corresponde ao plano cristalográfico de nanopartículas de sílica, provavelmente derivada de alguma contaminação.

De acordo com RETEGI, A. *et al* 2010 a diminuição do pico em  $\theta=16,8^\circ$  pode causar interferência na cristalinidade da CB, visto que esse pico corresponde reorientação dos cristalitos. Ao avaliar o percentual de cristalinidade da amostra CBB, pelo método de Segal, confirmou-se que o aumento da área do pico afetou o percentual da cristalinidade da celulose, que foi reduzido de 84,47% para 79,4%, ou seja, com uma redução de 5,07% na cristalinidade da CBB. Apesar dessa diminuição no índice de cristalinidade, veremos mais adiante que não interferiu na resistência mecânica do material.

#### 5.2.1.4 Análise Termogravimétrica

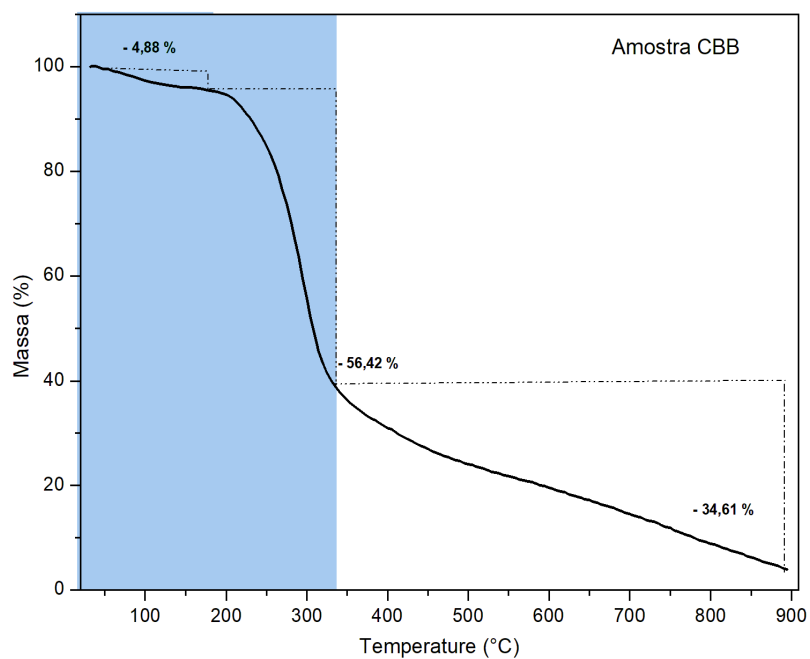
Neste estudo foi possível avaliar a degradação e a estabilidade térmica da amostra CBB através do perfil de perda de massa em função da temperatura, Figura 22, e comparar com os resultados térmicos da celulose bacteriana pura, Figura 21.

Figura 26 – Termograma da celulose bacteriana pura, amostra CB



Fonte: A AUTORA (2020)

Figura 27 – Termograma da celulose bacteriana modificada com bórax, amostra CBB



Fonte: A AUTORA (2020)

Durante o tratamento térmico a amostra CBB, quando comparada com a amostra CB, apresentou uma maior instabilidade durante o aumento da temperatura, com a formação de três eventos térmicos, Tabela 1.

Ao analisar de forma detalhada o termograma da Figura 20b, é possível observar que o primeiro evento térmico acontece em aproximadamente 30°C a 267 °C como uma perda de 4,88% de massa, possivelmente referente a evaporação de moléculas de água.

Um segundo evento entre os intervalos de 267 a 391 °C, referente com 56,42% de perda de massa, devido a degradação da matriz da celulose bacteriana bem como aos produtos e subprodutos formados após o processo de modificação.

Por fim, um terceiro evento entre as temperaturas de 391 a 898 °C, com uma perda de 34,61%, que de acordo com EKMEKYAPAR, A. *et al* 1997 e GUO; J. *et al* 2018, é derivado da decomposição do tetraborato de sódio se em metaborato de sódio ( $\text{NaBO}_2$ ) e trióxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

Tabela 1 – Resultados dos percentuais de perda de massa em função da temperatura das amostras de celulose bacteriana pura e modificada com bórax, amostra CB e CBB, respectivamente

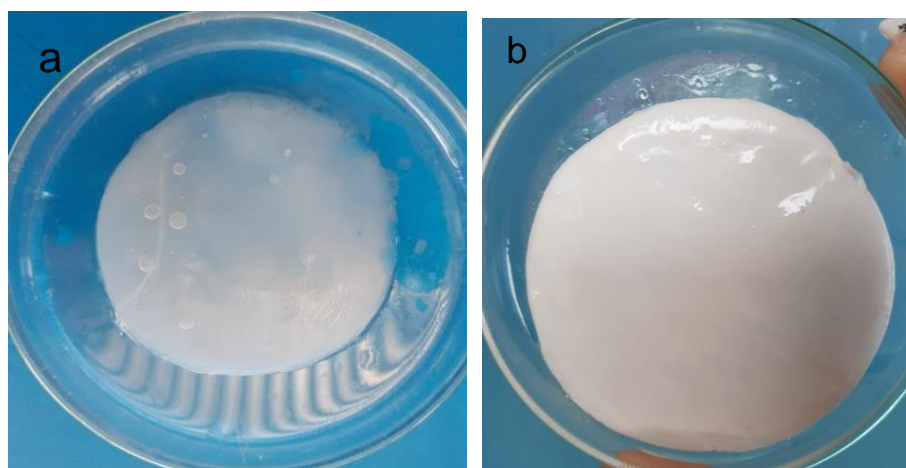
| Amostras | Faixa de temperatura (°C) | Perda de massa (%) | Teor de resíduo (%) |
|----------|---------------------------|--------------------|---------------------|
| CB       | 30 - 190                  | 1,0                | 23,3                |
|          | 190 - 545                 | 75,7               |                     |
| CBB      | 30 - 267                  | 4,88               | 4,09                |
|          | 267 - 391                 | 56,42              |                     |
|          | 391 - 898                 | 34,61              |                     |

Fonte: A AUTORA (2020)

### 5.2.2 Funcionalização da Celulose Bacteriana com Trietoxifenilsilano

Nesta etapa de modificação, adotamos o uso do organosilano: trietoxifenilsilano, a fim de modificar sua superfície e diminuir sua hidrofilicidade da amostra CBB, a partir da introdução dos grupos silanois, nas unidades monoméricas. O processo de funcionalização resultou na mudança de cor das membranas de celulose bacteriana, variando de transparente a branco, conforme mostrado na Figura 23a-b.

Figura 28 – (a) Amostra CBB; (b) Amostra CBB funcionalizada

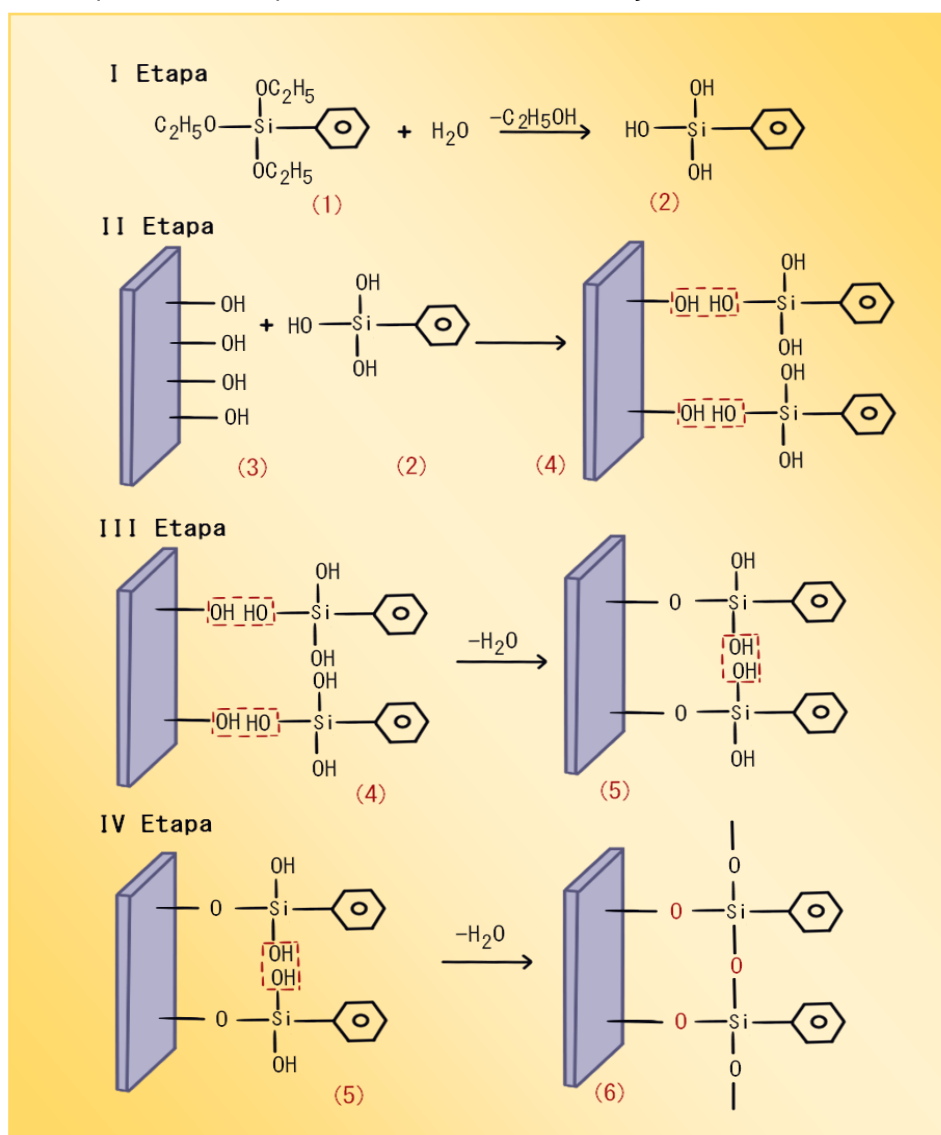


Fonte: A AUTORA (2020)

Neste processo de funcionalização, a celulose bacteriana CBB foi submetida a três etapas reacionais, como mostrado no Esquema 7, fornecendo o produto (6).



Esquema 2 – Etapas reacionais da funcionalização da celulose bacteriana

(ROBLES, E *et al* 2018, adaptado)

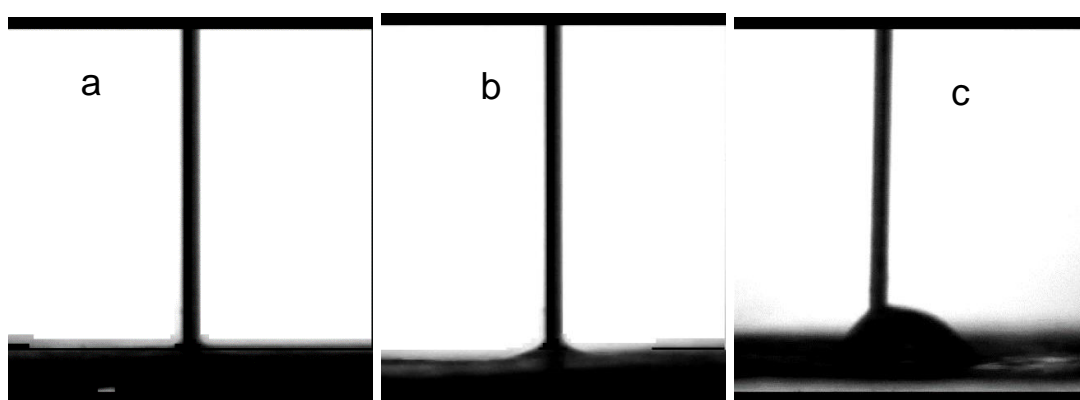
Na primeira etapa reacional, ocorre uma solvólise entre os grupos etóxi do organosilano (1) formando a molécula reativa de silanol (2). Na segunda etapa, o silanol (2) formado ao entrar em contato com a celulose (3) forma ligações de hidrogênio entre si.

No decorrer do processo reacional há mais perda de água e interações entre as hidroxilas dos siloxanos (4). Na terceira etapa, as moléculas formadas nas interações entre as hidroxilas dos siloxanos (4), libera moléculas de água até formar as moléculas de siloxanos (5).

Por fim, observou-se que ocorre uma condensação química entre as moléculas de siloxanos (5), formando uma rede de polissiloxano (6) na superfície da CB, Esquema 7.

Após o processo de funcionalização, e de forma a avaliar o caráter hidrofóbico da celulose, visto que os grupos hidroxilas que fornecem a hidrofiliabilidade foram substituídos, realizou-se a medida do ângulo de contato na interface líquido-superfície, conforme mostrado nas Figuras 22a-c.

Figura 29 – Resultados dos ângulos de contato das membranas de celulose bacteriana: (a) CB, (b) CBB e (c) CBBT



Fonte: A AUTORA (2020)

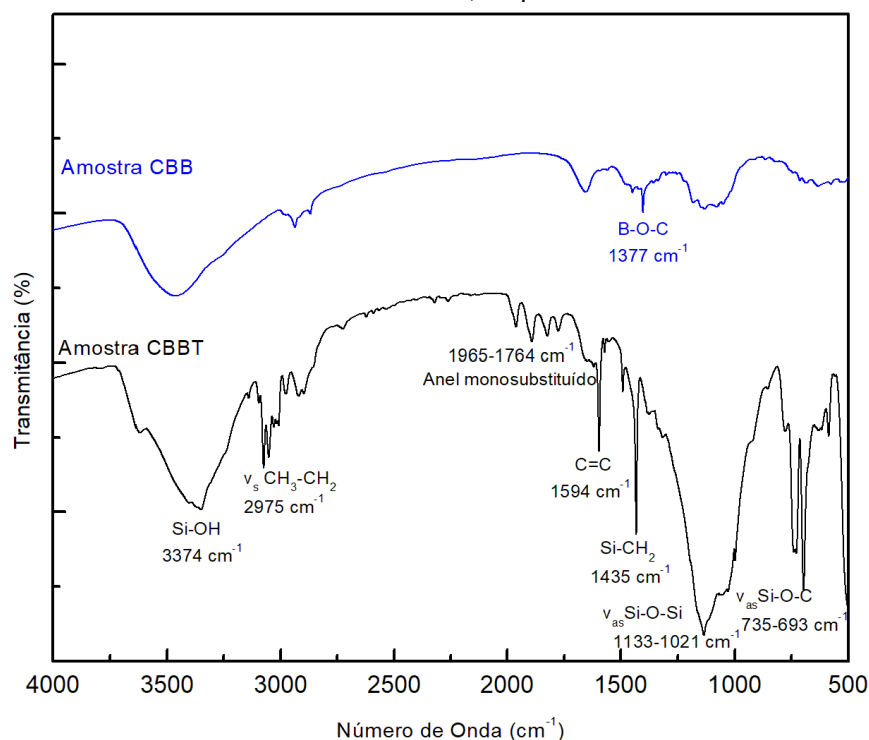
De acordo com os resultados das imagens das Figuras 22a-c, observou-se que imagem 22c, quando compara as outras duas, que apesar de manter a molhabilidade da superfície, apresentou uma maior tensão superficial entre o líquido-superfície.

Estes resultados foram bastante consistentes com as características químicas do material avaliado por outras técnicas de caracterizações.

#### 5.2.2.1 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 23 apresenta a espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) da amostra de celulose modificada com bórax e após a funcionalização com trietoxifenilsilano, amostras CBB e CBBT, respectivamente. Com este resultado foi possível analisar e confirmar a estrutura química da celulose funcionalizada, a partir dos grupos funcionais das substâncias envolvidas.

Figura 30 – Espectro de infravermelho (FTIR) da celulose Bacteriana pura e funcionalizada, amostras CB e CBBT, respectivamente



Fonte: A AUTORA (2020)

De acordo com dados obtidos no FTIR, Figura 25, foi possível observar uma diferença nos resultados do espectro da celulose após o processo de funcionalização, amostra CBBT.

Ao analisar as regiões dos estiramentos, foi possível confirmar a estrutura química da CBBT a partir de seus grupos funcionais característicos do organosilano: trietoxifenilsilano, como os estiramentos entre as regiões entre 3700  $\text{cm}^{-1}$  e 3200  $\text{cm}^{-1}$  referente à formação da ligação Si-O-H, do grupo silanol formado.

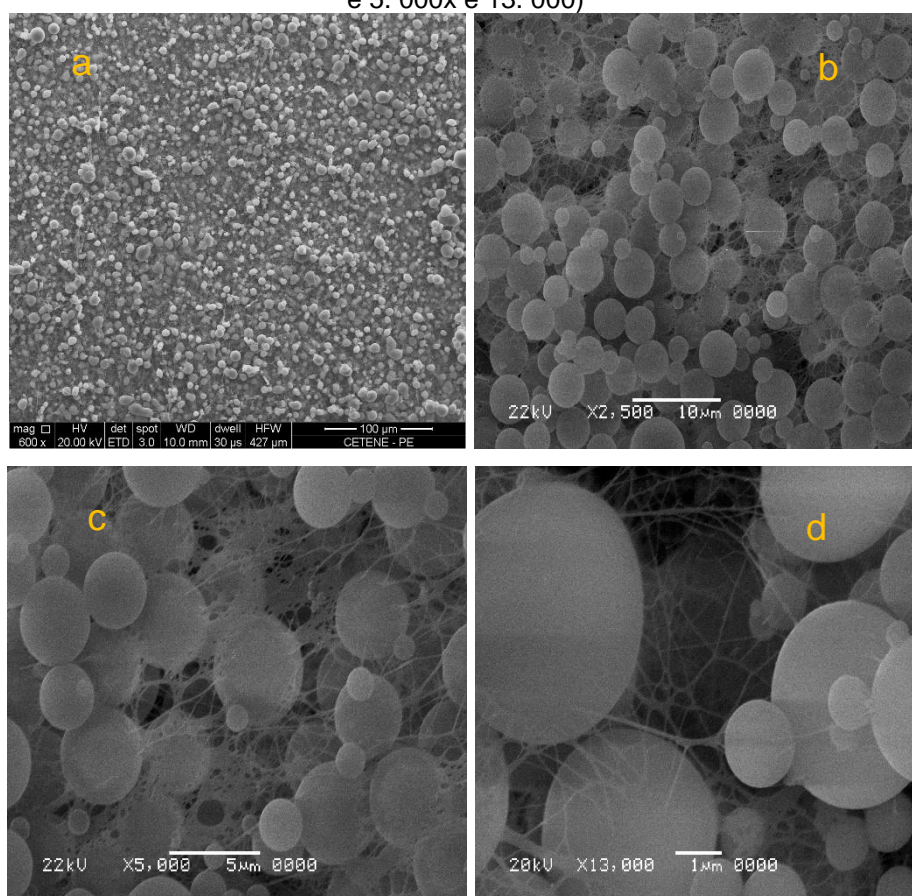
Na região de 2975  $\text{cm}^{-1}$  um estiramento simétrico da ligação CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>, do grupo CH<sub>3</sub>. Nas regiões entre 1965-1764  $\text{cm}^{-1}$ , o aparecimento das bandas de combinações do anel aromático monossustituído. Em 1594  $\text{cm}^{-1}$ , um pico referente à deformação axial da ligação C=C do anel aromático.

Em 1435  $\text{cm}^{-1}$ , um pico referente a deformação angular simétrica da ligação Si-CH<sub>2</sub>. Entre 1133-1021  $\text{cm}^{-1}$ , uma banda de alta intensidade referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si. Por fim, entre as regiões 735-693  $\text{cm}^{-1}$ , o estiramento assimétrico da ligação Si-O-C, conforme descreve ASHORI, A. *et al* 2012; RAMESH, S. *et al* 2015; KANG, T. *et al* 2016; GUZUN, A. S. *et al* 2014.

### 5.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-x (EDS)

Para corroborar com os resultados do FTIR, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujos resultados estão apresentados nas imagens da Figura 26a -26d.

Figura 31 – Micrografias da celulose bacteriana com trietoxifenilsilano (CBT) (aumento 600x, 2. 500x e 5. 000x e 13. 000)

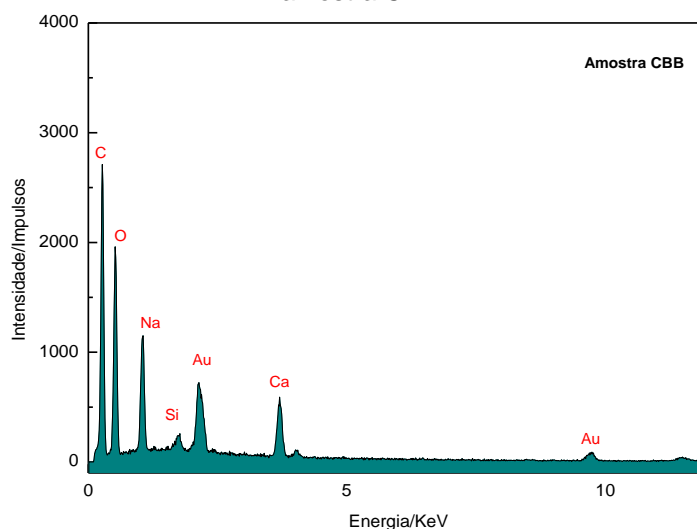


Fonte: A AUTORA (2020)

De acordo com resultados das micrografias, Figura 26a- 26d, que na amostra CBBT as fibrilas da celulose bacteriana apresentaram aglomerados de esferas de sílicas, de tamanhos variados, depositadas na superfície e dentro das nanofibrilas, bem como o aumento na porosidade da rede nanofibrilar da celulose. Também é possível verificar que nem todas as nanopartículas de sílica aparentam estar entrelaçadas na rede de fibras.

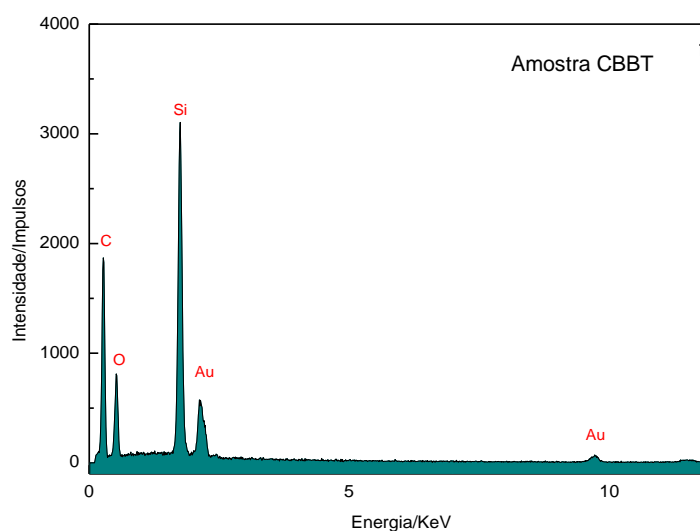
Na análise por espectroscopia por energia dispersiva de raios-x, foi possível observar que a amostra CBBT (Figura 28), quando comparada ao EDS da amostra CBB (Figura 27), além de apresentar os elementos: C, H e O, que compõem a estrutura química da celulose bacteriana, também apresentou um aumento no pico do elemento silício (Si), devido a presença do agente modificador: o trietoxifenilsilano, que é constituído por C, H, O e Si.

Figura 32 – Espectro de energia dispersiva (EDS) da celulose bacteriana modificada com bórax, amostra CBB



Fonte: A AUTORA (2020)

Figura 33 – Espectro de energia dispersiva (EDS) da celulose bacteriana funcionalizada com o trietoxifenilsilano, amostra CBBT

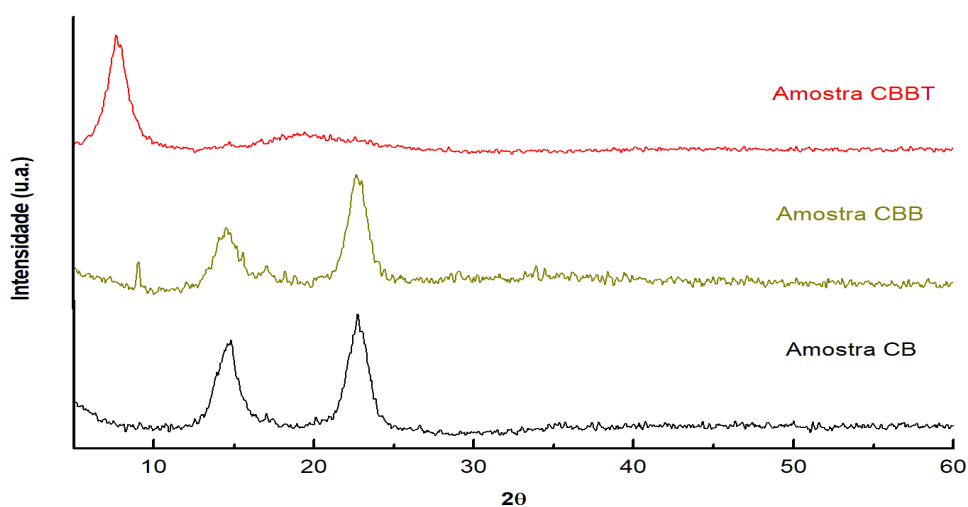


Fonte: A AUTORA (2020)

### 5.2.2.3 Difração de Raios-X

Na Figura 29 encontra-se os difratogramas das celulosas bacterianas pura, modificada com boráx e funiconalizada com trietoxifenilsilano, amostra CB, CBB e CBBT, respectivamente.

Figura 34 – Difratogramas da celulose bacteriana modificada com bórax (CBB) e funcionalizada com trietoxifenilsilano (CBT)



Fonte: A AUTORA (2020)

Ao analisar e comparar os resultados das análises de DRX, Figura 29, foi possível verificar que a amostra CBBT não apresenta os picos típicos de celulose bacteriana em  $\theta = 14,9^\circ$ ,  $16,8^\circ$  e  $22,7^\circ$  possivelmente devido ao interromper do agrupamento das microfibrilas em fitas. Neste mesmo espectro também é possível observar um pico em  $\theta = 7,71^\circ$ , que de acordo GUZUN, A. S. *et al* 2014, esse pico em  $\theta = 7,71^\circ$  corresponde a forma cristalina de nanopartículas de sílica, confirmando o que foi visto nas análises anteriores.

Ao calcular o índice de cristalinidade (IC), a partir da equação de Segal, da celulose bacteriana após a funionalização, amostra CBBT, apresentou uma diminuição de 29% na cristalinidade, conforme ilustrado na Tabela 2.

De acordo com a literatura, essa diminuição na cristalinidade está associada ao caráter amorfo das nanoesferas de sílicas contidas nas fibrilas da celulose (GUZUN, A. S. *et al* 2014).

Tabela 2 – Resultados dos percentuais de cristalinidade das amostras de celulose bacteriana pura, modificada com bórax e trietoxifenilsilano, amostra CB, CBB e CBBT respectivamente

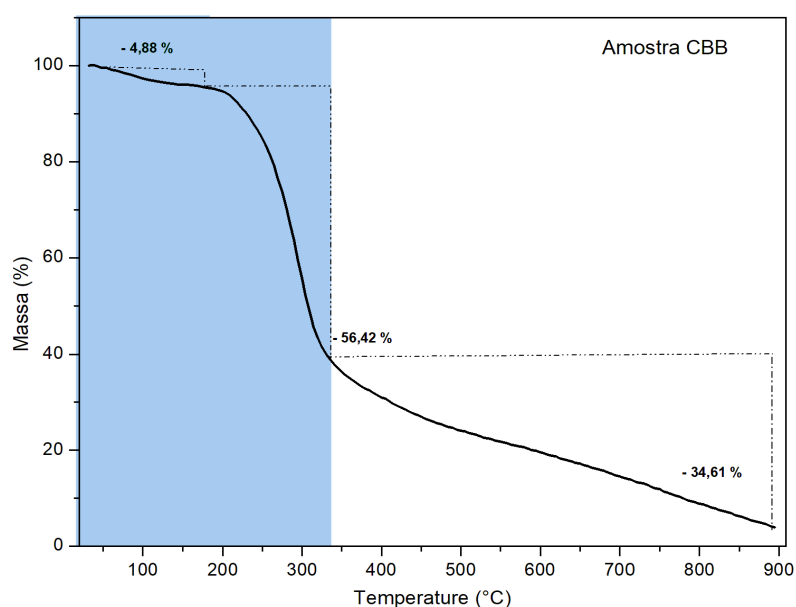
| Amostras    | Índice de cristalinidade (%) |
|-------------|------------------------------|
| <b>CB</b>   | 84,47                        |
| <b>CBB</b>  | 79,4                         |
| <b>CBBT</b> | 50,4                         |

Fonte: A AUTORA (2020)

#### 5.2.2.4 Análise Termogravimétrica

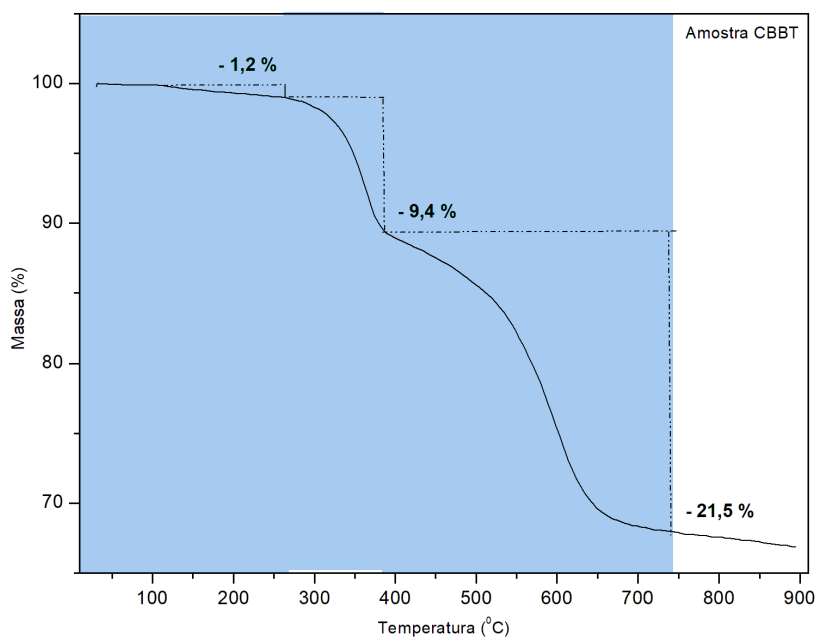
Neste estudo foi possível avaliar a degradação e a estabilidade térmica da amostra CBBT através do perfil de perda de massa em função da temperatura, Figura 31, e comparar com os resultados térmicos da celulose bacteriana com bórax, amostra CBB, Figura 30.

Figura 35 – Termograma da celulose bacteriana modificada com bórax, amostra CBB



Fonte: A AUTORA (2020)

Figura 36 – Termograma da celulose bacteriana funcionalizada com trietoxifenilsilano, amostra CBBT



Fonte: A AUTORA (2020)

Nas análises termogravimétricas, Figuras 30 e 31, demonstraram que ambas as amostras, CBB e CBBT, apresentaram três perdas de massas, Tabela 3, porém em relação a estabilidade térmica, a amostra CBBT apresentou uma maior estabilidade.

Os três eventos observados na Figura 31, correspondem: o primeiro evento térmico observado entre as temperaturas de 29 °C - 265,5 °C, com uma perda 1,2 % de massa, referente à evaporação de moléculas de água adsorvida na matriz da CBBT.

Um segundo evento entre 265,5 °C – 391 °C, com uma perda de 9,4% de massa, representa à eliminação de etanol, gerado na reação de hidrólise. Por fim, um terceiro evento entre 391 °C - 750 °C , com uma perda de 21,5% derivado da decomposição da cadeia de celulose e a formação da ligação estável de Si-O-Si, conforme descreve KUMARI, A. *et al* 2012; AHMED, S. & RAMLI, A. 2011; SÁNCHEZ-FERNÁNDEZ, A. *et al* 2016.



Tabela 3 – Resultados dos percentuais de perda de massa em função da temperatura das amostras de celulose bacteriana modificada com bórax e trietoxifenilsilano, amostra CBB e CBBT, respectivamente

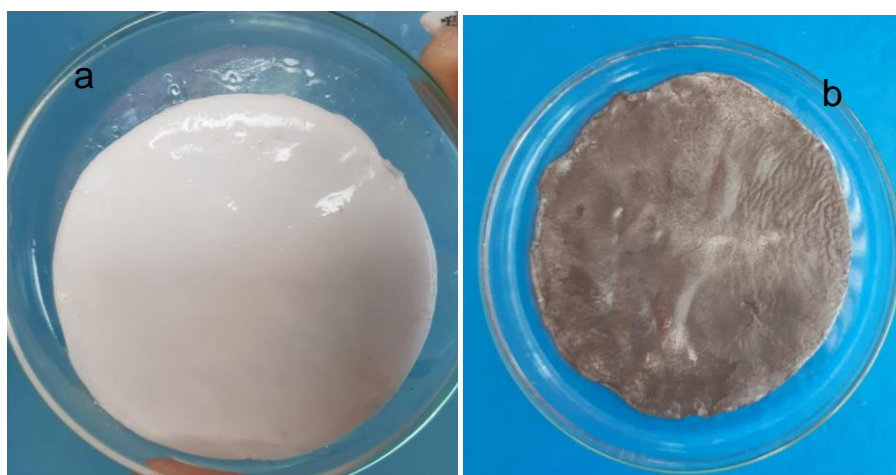
| Amostras | Eventos (°C) | Perda de massa (%) | Teor de resíduo (%) |
|----------|--------------|--------------------|---------------------|
| CBB      | 30 – 267     | 4,88               | 4.09                |
|          | 267 – 391    | 56,42              |                     |
|          | 391-898      | 34,61              |                     |
| CBBT     | 29 – 265,5   | 1,2                | 67,9                |
|          | 265,5 – 391  | 9,4                |                     |
|          | 391 – 750    | 21,5               |                     |

Fonte: A AUTORA (2020)

### 5.2.3 Celulose bacteriana modificada com folhas de grafite

Nesta etapa do trabalho, adotamos uma estratégia inédita para produção de novo material compósito condutor a base de celulose bacteriana modificada com folhas de grafite. Nesta etapa a celulose CBBT, Figura 32a, foi submetida a uma solução alcalina contendo 2% de celulose microcristalina e 15% de grafite, produzida por Ferreira, E.S. *et al*/2017, a fim de fornecer o produto CBBTG, conforme mostrado na Figura 32b.

Figura 37 – (a) celulose bacteriana funcionalizada com trietoxifenilsilano, amostra CBBT; (b) celulose bacteriana modificada com folhas de grafite, amostra CBBTG

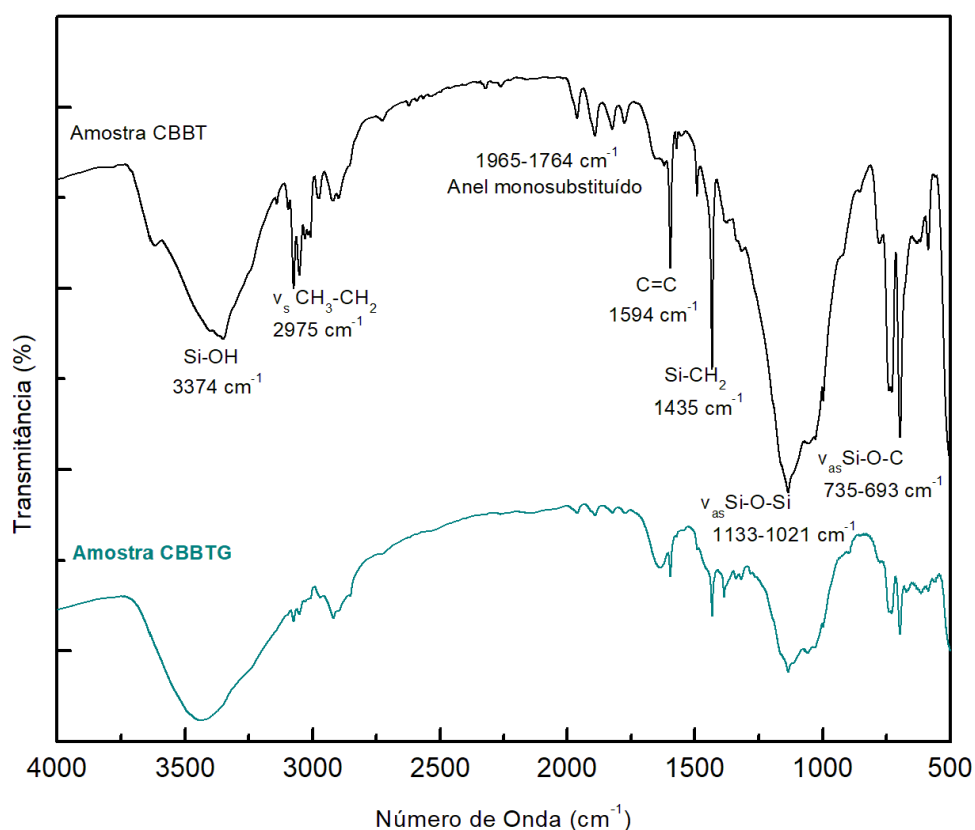


Fonte: A AUTORA (2020)

### 5.2.3.1 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Numa análise preliminar, por meio da espectroscopia do infravermelho (FTIR), Figura 33, foi possível analisar e comparar os espectros da celulose bacteriana funcionalizada e modificada com folhas de grafite, amostra CBBT e CBBTG, respectivamente.

Figura 38 – Espectro de FTIR da celulose bacteriana modificada com folhas de grafite



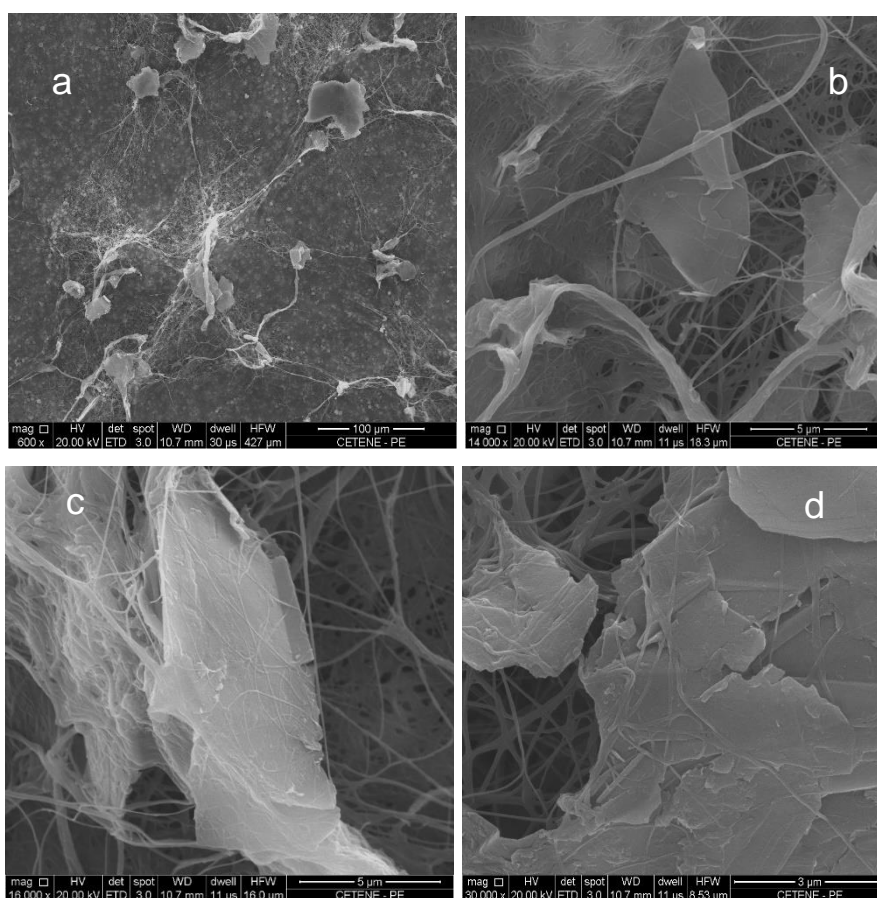
Fonte: A AUTORA (2020)

Ao comparar ambos os espectros, foi possível verificar que no FTIR da amostra CBBTG que os estiramentos dos grupos funcionais que caracterizam o organosilano diminuíram de intensidade após a modificação com a solução contendo grafite. Apesar disso, foi possível observar uma banda de baixa intensidade na região de 1633  $\text{cm}^{-1}$ , que de acordo com CHANG, D. W. *et al* 2013, é típica de estiramento vibracional das moléculas de água adsorvidas ao grafite, em seu estado puro, corroborando com a confirmação da modificação, mas com as outras análises descritas nesse trabalho, foi possível confirmar a modificação.

### 5.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-x (EDS)

Na sequência foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura para analisar a morfologia da celulose bacteriana modificada com as folhas de grafite, amostra CBBTG, Figuras 34a - 34d.

Figura 39 – Micrografias da celulose bacteriana modificada com nanofolhas de grafite (CBG) (magnificações 600x, 14.500x, 16.000x e 30.000)



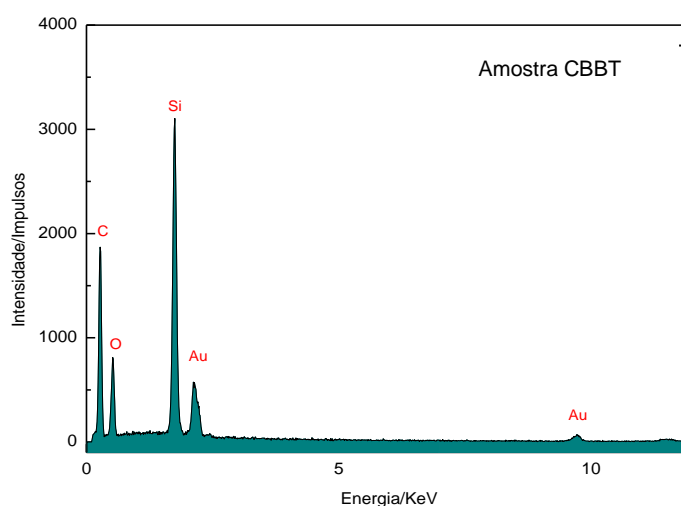
Fonte: A AUTORA (2020)

De acordo com os resultados das micrografias foi possível verificar a ausência das nanoesferas de sílica no interior das nanofibrilas da celulose, possivelmente devido as várias lavagens no ultrassom para retirada do excesso de trietoxifenilsilano na matriz deste polímero. Também foi possível observar a aderência das folhas de grafite na superfície e no interior das naofibrilas da celulose.

Nas imagens é possível constatar que o comportamento das folhas de grafite é bem similar ao descrito por ZHOU, T. *et al* 2013, onde as folhas se encontram sobrepostas e compactadas tanto na superfície como no interior das nanofibrilas.

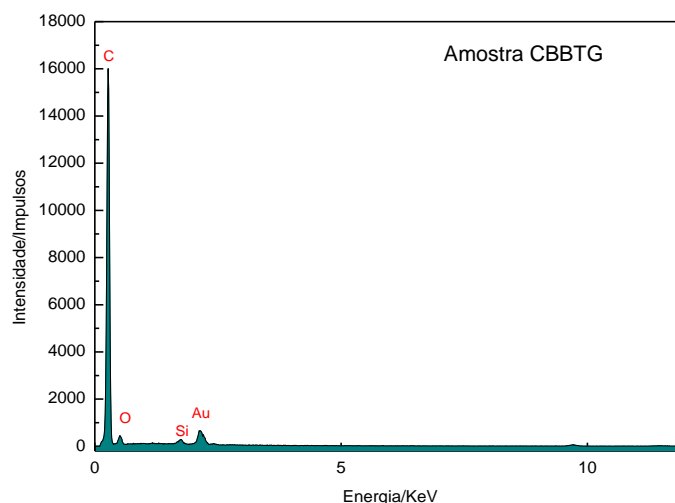
Na análise por espectroscopia por energia dispersiva de raios-x, foi possível observar que a amostra CBBTG, Figuras 36, quando comparada ao EDS da amostra CBBT, Figura 35, além de apresentar a presença dos mesmos picos da amostra CBBT, é possível observar que pico referente ao átomo de carbono (C) teve um aumento em sua intensidade, o que leva a confirmar a incorporação das folhas de grafite na celulose.

Figura 40 – Espectro de energia dispersiva (EDS) da celulose bacteriana funcionalizada com trietoxifenilsilano, amostra CBBT



Fonte: A AUTORA (2020)

Figura 41 – Espectro de energia dispersiva (EDS) da celulose bacteriana modificada com folhas de grafite, amostra CBBTG

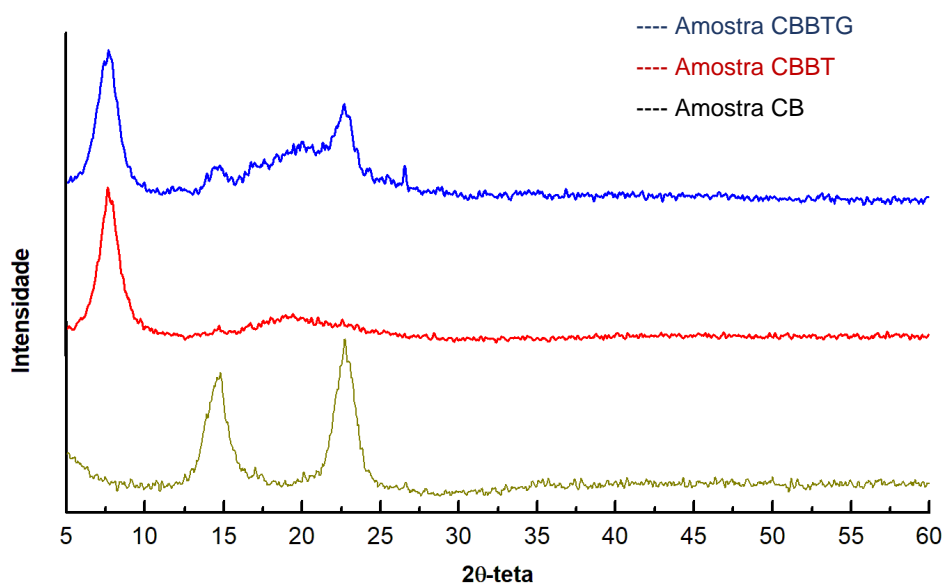


Fonte: A AUTORA (2020)

### 5.2.3.3 Difração de Raio-X

Os difratogramas das membranas de celulose bacteriana antes e após os processos de modificações encontram-se na Figura 37.

Figura 42 – Difratograma de raios-X da celulose modificada com nanofolhas de grafite (CBBTG)



Fonte: A AUTORA (2020)

Ao comparar os resultados dos difratogramas, foi possível verificar após a modificação da celulose CBBT com a solução contendo 2% de celulose microcristalina e 15% de grafite, o difratograma apresentou além do pico que caracteriza as nanopartículas de sílicas em  $\theta = 7,6^\circ$ , a formação dos picos que corresponde a estrutura cristalina da CB, devido a presença de CB microcristalina no meio reacional. Também foi possível verificar um plano em  $\theta = 26,8^\circ$ , que corresponde ao plano cristalino (0 0 2) do grafite, conforme estudos de SOHEILMOGHADDAM, M. *et al* 2014.

Ao calcular o índice de cristalinidade (IC), a partir da equação de Segal, foi possível verificar um aumento de 14,6 % na cristalinidade da celulose bacteriana, Tabela 4, possivelmente devido a incorporação das folhas de grafite e da presença CB microcristalina contida na solução.

Tabela 4 – Resultados dos valores do índice de cristalinidade (IC) das celulosas bacterianas pura e modificadas

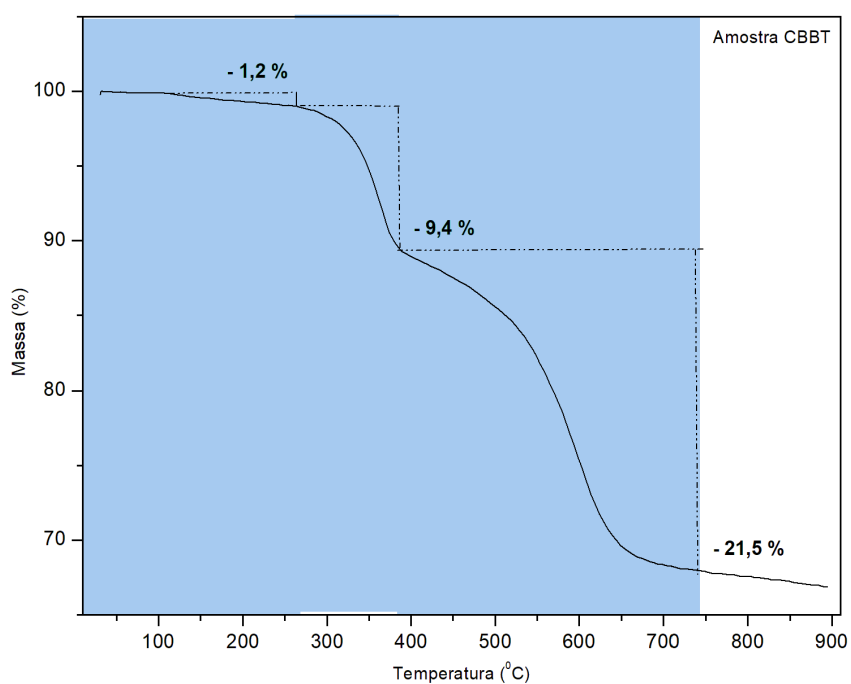
| Amostras     | Índice de cristalinidade (%) |
|--------------|------------------------------|
| <b>CB</b>    | 84,47                        |
| <b>CBB</b>   | 79,4                         |
| <b>CBBT</b>  | 50,4                         |
| <b>CBBTG</b> | 65                           |

Fonte: A AUTORA (2020)

#### 5.2.3.4 Análise Termogravimétrica

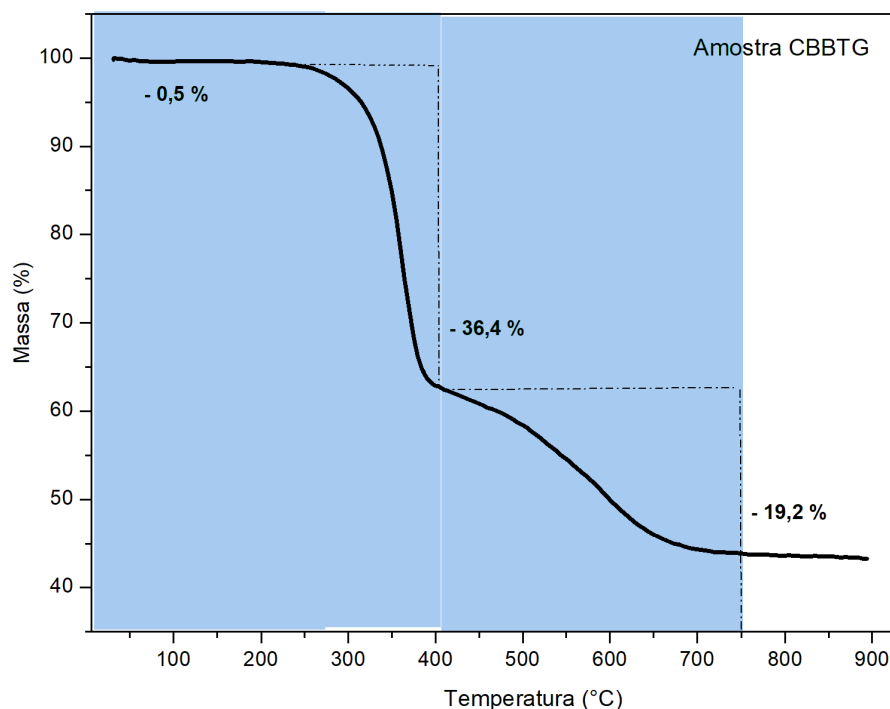
As curvas termogravimétricas das amostras CBBT e CBBG são apresentadas na Figura 38 e 39, respectivamente.

Figura 43 – Termograma da celulose bacteriana funcionalizada com trietoxifenilsilano, amostra CBBT



Fonte: A AUTORA (2020)

Figura 44 – Termograma da celulose bacteriana modificada com folhas de grafite, amostra CBBTG



Fonte: A AUTORA (2020)

Analizando e comparando ambas as curvas, Figuras 38 e 39, foi possível observar que as duas apresentaram três eventos térmicos, sendo a amostra CBBT termicamente a mais estável.

No gráfico da Figura 39, podemos observar que a amostra CBBTG apresenta um primeiro evento, entre as faixas de 31 °C – 254,4 °C, com uma perda de massa de 0,5%, um segundo evento, entre 254,4 °C – 403,6 °C, com uma perda de 36,4% de massa, e um terceiro evento entre 403,6 °C – 748,1 °C, com uma de perda de massa de 19,2%, conforme mostrado na Tabela 6.

Baseado nos resultados da curva de TG da amostra CBBT, é possível que os dois primeiros eventos correspondam à evaporação de moléculas de água adsorvida na matriz polimérica e a eliminação de etanol; o segundo a decomposição da cadeia da celulose. Por fim, com aumento da temperatura inicia o processo de degradação das folhas de grafite, visto que acima de 500 °C há uma diminuição nas interações de van der Waals entre as folhas de grafite, como descreve VICULIS, L. M. *et al* 2005.

Tabela 5 – Resultados dos percentuais de perda de massa em função da temperatura das amostras de celulose bacteriana funcionalizada com trietoxifenilsilano e modificada com folhas de grafite, amostra CBBT e CBBTG, respectivamente.

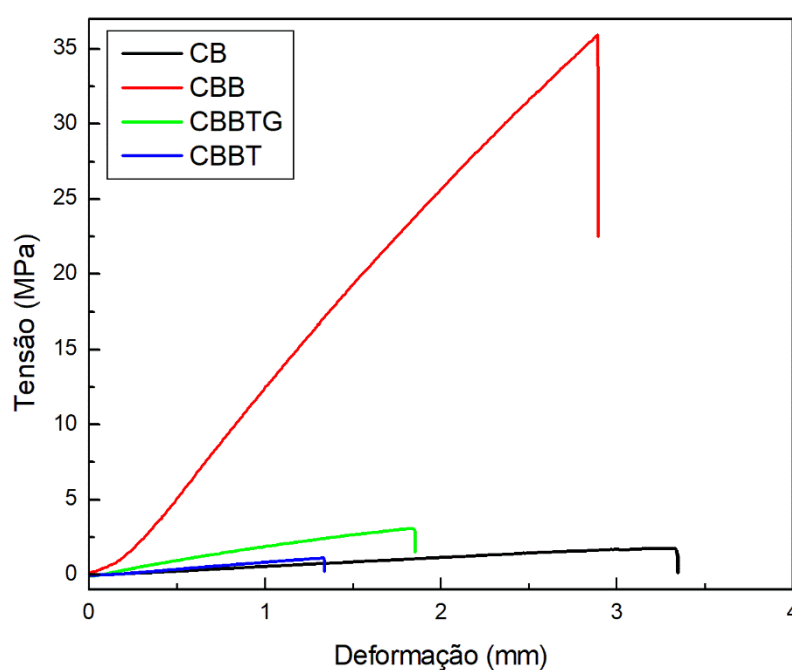
| Amostras | Faixa de temperatura (°C) | Perda de massa (%) | Teor de resíduo (%) |
|----------|---------------------------|--------------------|---------------------|
| CBBT     | 29 – 265,5                | 1,2                | 67,9                |
|          | 265,5 - 391               | 9,4                |                     |
|          | 391 - 898                 | 21,5               |                     |
| CBBTG    | 31 – 254,4                | 0,5                | 43,9                |
|          | 254,4 – 403,6             | 36,4               |                     |
|          | 403,6 – 748,1             | 19,2               |                     |

Fonte: A AUTORA (2020)

#### 5.2.4 Ensaio Mecânico de Tração

Na Figura 40 e na Tabela 7, observamos os resultados mecânico de tração das membranas de celulose bacteriana pura e modificadas com bórax, trietoxifenilsilano e folhas de grafite, amostras CBB, CBBT e CBBTG, respectivamente.

Figura 45 – Gráfico com as curvas de tensão-deformação das celulosas bacterianas puras e modificadas



Fonte: A AUTORA (2020)



Tabela 6– Resultados dos ensaios mecânicos de tração das membranas de celulose pura e modificadas

| Amostra      | Tensão ( $\sigma$ )<br>(Mpa) | Mod. Young (E)<br>(Mpa) | Deformação ( $\epsilon$ )<br>(mm) | Largura<br>(mm) | Espessura<br>(mm) |
|--------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------|
| <b>CB</b>    | 1,76±0,644                   | 24,67 ± 8,755           | 3,53 ± 0,192                      | 10              | 0,550             |
| <b>CBB</b>   | 30,79±12,511                 | 591,2 ± 455,409         | 2,53 ± 1,642                      | 10              | 0,073             |
| <b>CBBT</b>  | 1,02 ± 0,225                 | 40,94 ± 12,981          | 1,25 ± 0,476                      | 10              | 0,463             |
| <b>CBBTG</b> | 3,07 ± 1,301                 | 95,76 ± 20,131          | 1,99 ± 2,367                      | 10              | 0,260             |

Fonte: A AUTORA (2020)

De acordo com os resultados foi possível observar que amostra CBB apresentou uma maior resistência frente a celulose pura e seus compósitos avaliados, apresentando elevados resultados nos valores da tensão e no módulo de Young (E), tabela 2, corroborando com os estudos feitos por AWADA *et al* 2014 e SPOLJARIC, S. *et al* 2014, que relatam que o bórax, melhora as propriedades mecânicas. Porém, ao funcionaliza-la com trietoxifenilsilano foi possível verificar, que a adição das nanopartículas de sílicas na superfície e no interior da celulose diminuiu a tensão, o módulo de Young e deformação do material. Como foi relatado anteriormente, a deposição das nanopartículas de sílica altera a estrutura cristalina da CB, consequência reduzindo suas propriedades mecânicas. Porém, à incorporação as folhas de grafite a esta amostra, formado o material CBBTG, a tensão, o módulo de Young e da deformação, foram elevadas, mostrando que o material apresentou uma maior rigidez.

## 6 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

Após a confecção do novo eletrodo de trabalho eletroquímico de CBBTG, estudos voltamétricos foram realizados para sua caracterização, utilizando CV, DPV e SWV. Uma solução de ferricianeto de potássio  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em tampão fosfato  $\text{pH} = 7,0$  foi utilizada como sonda eletroquímica, conforme mostrado na figura 41.

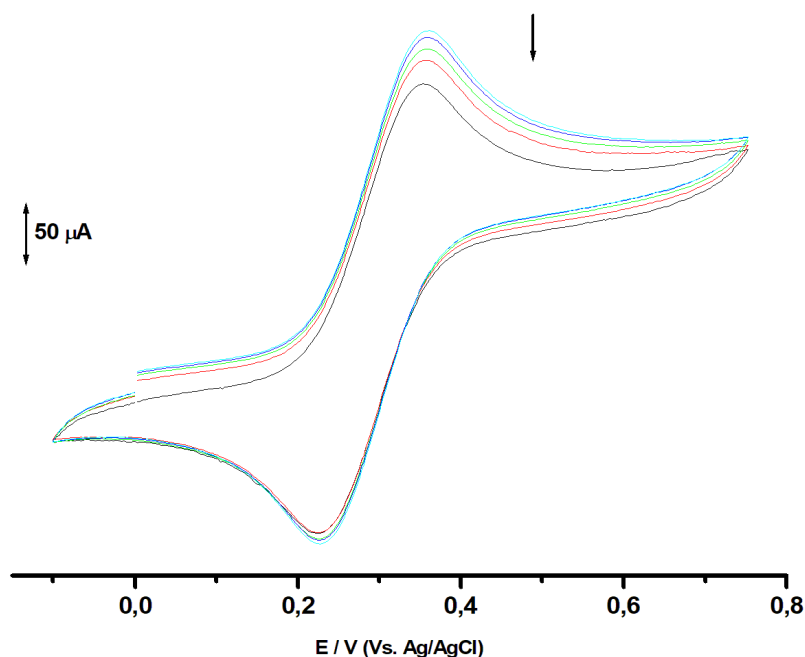
Figura 46– Estudo voltametrico do eletro compósito por voltametria cíclica no sistema de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



Fonte: A AUTORA (2020)

Voltamogramas cíclicos sucessivos foram registrados numa solução aquosa de ferricianeto e identificaram sob o eletrodo de CBBTG, como esperado, dois processos redox, um pico anódico, na varredura em sentido direto, a  $E_{pa} = + 0,36 \text{ V}$ , que corresponde à oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  e um pico catódico na varredura em sentido reverso, a  $E_{pc} = + 0,22 \text{ V}$ , que corresponde à redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , Figura 42. Esses resultados estão bem concordantes com resultados da literatura utilizando CV e outros substratos eletroquímicos de carbono (BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O. 1993; BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. 2001; WANG, J. 2006)

Figura 47 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo compósito em solução de sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$  10mM, em  $(Na_2HPO_4)$  0,1mol L<sup>-1</sup>,  $v=0,0 - 0,8$  V, pH 7,0.



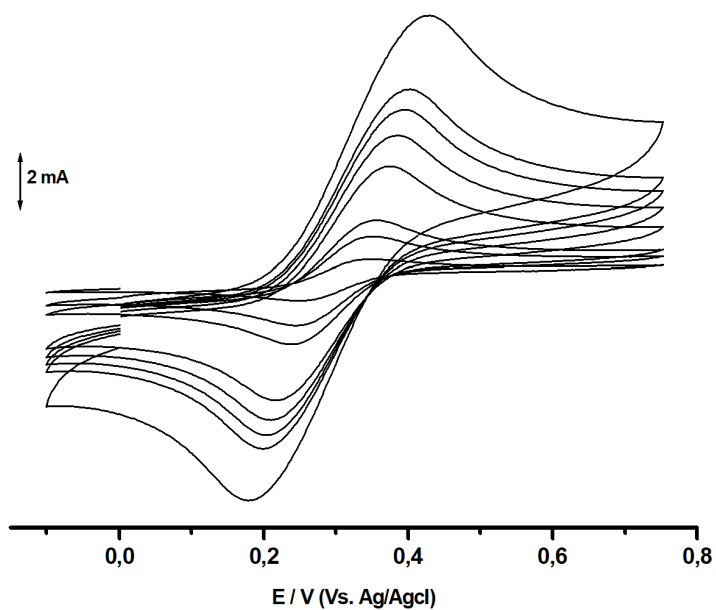
Fonte: A AUTORA (2020)

Também foi demonstrado a partir dos resultados da Figura 43 que a corrente do pico anódico cresce linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $R= 0,997$ ), indicando que o transporte de massa do íon  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  a superfície do eletrodo de CBBTG é controlado predominantemente por difusão, Figura 44, isto baseado na equação de Randles-Sevcik, para sistemas reversíveis controlados por difusão, Equação 2.

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \text{ (Equação 2)}$$

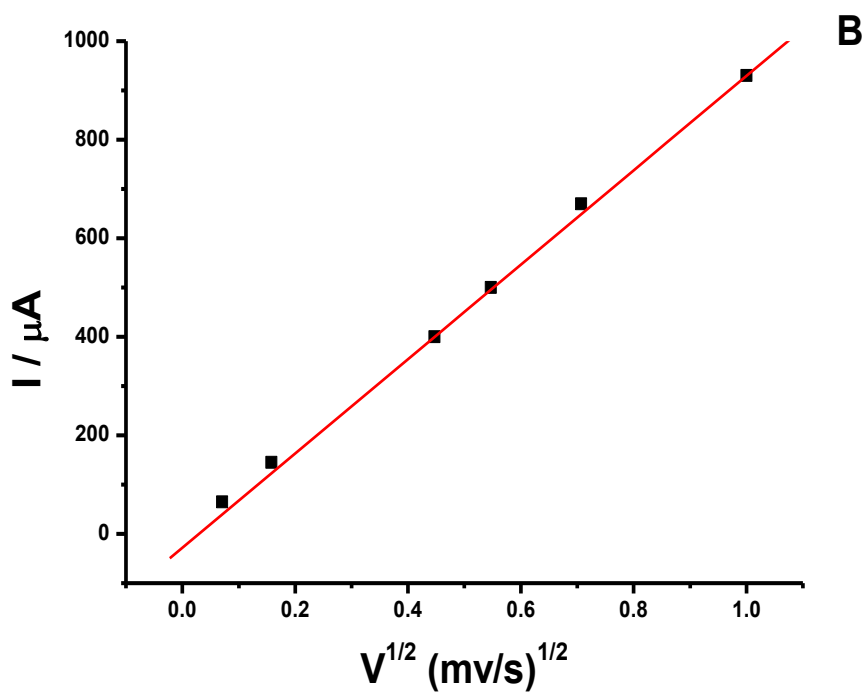
Onde  $I_{pa}$  é a corrente do pico anódico, em amperes (A);  $n$  é o número de elétrons transferidos no processo ( $n = 1$ );  $A$  é a área do eletrodo em cm<sup>2</sup>;  $D_0$  é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>;  $C_0$  é a concentração da espécie oxidada no seio da solução em mol cm<sup>-3</sup> e  $v$  é a velocidade de varredura em V s<sup>-1</sup> (BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O. 1993; BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. 2001; WANG, J. 2006)

Figura 48 – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varreduras (5mv/s até 500mv/s)



Fonte: A AUTORA (2020)

Figura 49 –Gráfico da corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial.

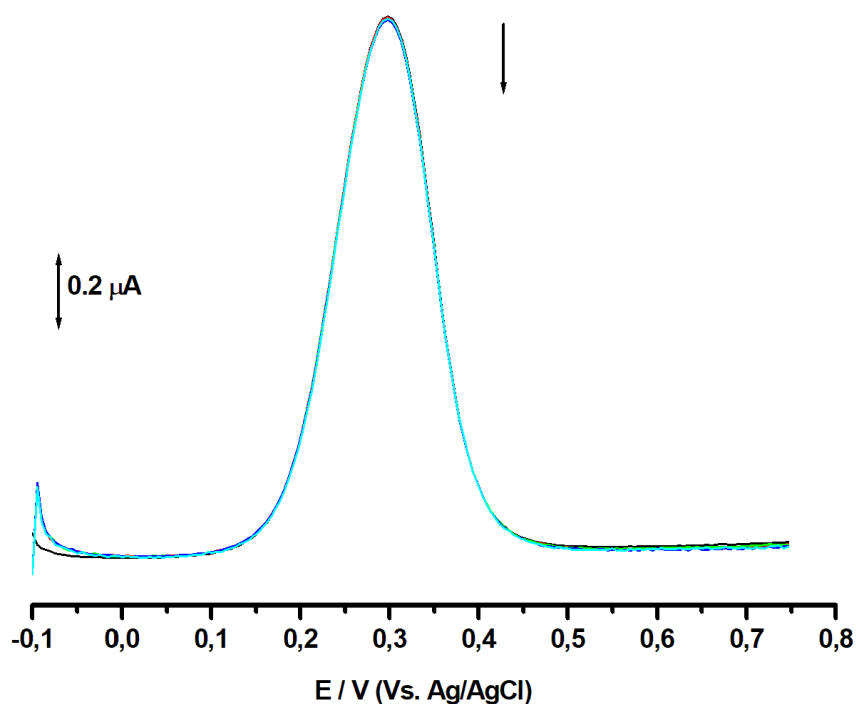


Fonte: A AUTORA (2020)

Os voltamogramas de pulso diferencial e de onda quadrada registrados numa solução de ferri sob o eletrodo proposto de CBBTG detectaram, Figuras 45 e 46, como esperado, um único pico anódico em + 0,3 V, que como mencionado anteriormente está associado com a eletro-oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ . Esses resultados do CBBTG estão concordantes com resultados prévios da literatura utilizando outros substratos eletroquímicos a base de carbono.

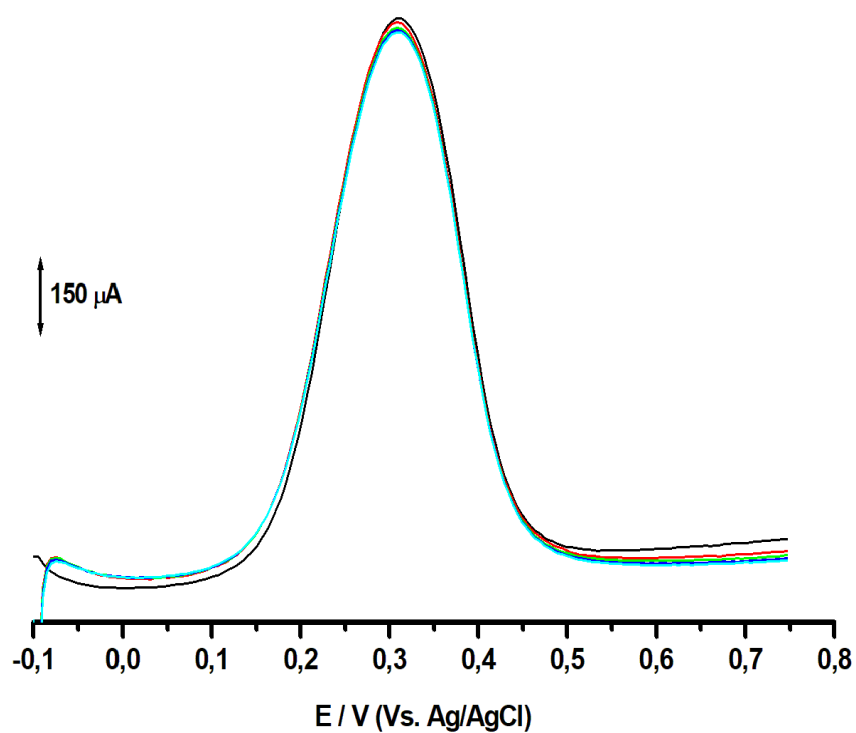
No futuro novos experimentos eletroquímicos serão efetuadas para uma maior caracterização deste material, por exemplo utilizando voltametria de impedância eletroquímica, bem como o mesmo será aplicado para o desenvolvimento de futuras metodologias eletroanalíticas, para quantificações de diferentes espécies químicas em diferentes matrizes (biológicas e ambientais).

Figura 50 – Voltametria de pulso diferencial obtidas na amplitude de pulso de 50mV, largura de pulso de 70ms e na velocidade de varredura de 10mv/s.



Fonte: A AUTORA (2020)

**Figura 51**– Voltametria de onda quadrada obtidas na amplitude de pulso de 50mV, frequência de 10Hz e um incremento de potencial de 5mV.



Fonte: A AUTORA (2020)

## 7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que foi possível a obtenção das membranas de CB e em seguida a realização das modificações para obtenção do eletrodo compósito.

A produção de membranas de CB foi adquirida por meio do gênero bacteriano *Gluconacetobacter Xylinus* em meio de cultivo HS (Hestrin e Schramm). Logo após essa produção, foi realizado por meio do tetraborato de sódio, trietoxifenilsilano e folhas de grafite, as modificações, fornecendo as membranas CBB, CBBT e CBBTG, respectivamente.

Para confirmar as modificações foram utilizadas algumas técnicas de caracterizações tais como Infravermelho por Transformação de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX), Análise termografimétrica (TGA) e o teste mecânico de tração.

Os resultados obtidos por meio das técnicas de caracterização, que a celulose após a modificação com tetraborato de sódio, a celulose apresentou um aumento na resistência mecânica, possivelmente devido ao processo de reticulação e uma cristalinidade de 79,4%. Estes resultados foram bastantes consistentes com os dados da literatura.

Já na funcionalização, com o uso inédito do trietoxifenilsilano, os resultados obtidos mostraram que essa modificação possibilitou a celulose além dos aglomerados de esferas de sílicas de tamanhos variados, depositadas na superfície e dentro das nanofibrilas da CB, a diminuição da hidrofiliçidade, observada na análise do ângulo de contato, uma redução na cristalinidade 50,4%, e uma melhor estabilidade térmica e quando comparada a amostra contendo bórax.

Na incorporação das folhas de grafite, na amostra funcionalizada, contribui para obtenção de material compósito com boa cristalinidade (65%) e melhoras na resistência, indicando que a nova metodologia adotada possibilitou a produção de um novo material compósito condutor.

Visando o desenvolvimento de futuras metodologias eletroanalíticas, para quantificações de diferentes espécies químicas em diferentes matrizes (biológicas e ambientais), foi realizado a montagem de eletrodo de trabalho e avaliado seu comportamento eletroquímico, por voltametria cíclica (VC), utilizando um sistema redox conhecido, o ferricianeto de potássio ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ).

Os resultados apresentados nas curvas voltamétricas do potencial versus a corrente aplicada à solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$ , que esse novo eletrodo confeccionado apresentou dois processos redox, um pico anódico, na varredura em sentido direto, a  $E_{pa} = + 0,36$  V, que corresponde à oxidação do  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  e um pico catódico na varredura em sentido reverso, a  $E_{pc} = + 0,22$  V, correspondente à redução de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ . Um resultado bastante consistente com os dados da literatura.

Por meio da voltametria, também foi possível observar com o aumento da velocidade de varredura, que o transporte de massa ocorre por difusão.

Diante desses resultados apresentados, a produção do eletrodos compósitos a base de celulose bacteriana contendo folhas grafite, além de ser uma via de baixo custo e fácil preparo, é uma alternativa econômica e de grande viabilidade para aplicações eletroquímicas.



## REFERÊNCIAS

ALBERTÚS, F.; LLERENA, A.; ALPÍZAR, J. CERDÁ, V. LUQUE, M.; RÍOS, A.; VALCÁRCEL, M. **Electrode composed of PVC-graphite for electroanalytical use. Preparation and some applications.** *Analytica Chemical Acta*, v.355, ed.1, p.23-32, 1997.

AJAB, H.; DENNIS, O.; ABDULLAH, M. **A.Synthesis and characterization of cellulose composite and hydroxyapatite-carbon electrode for detecting plumb ion traces and their validation in blood serum.** *International Journal of Biological Macromolecules*. V. 113, n. 1, p. 376-385.

AWADA, H.; MONTPLAISIR, D.; DANEALULT, C. **The Development of a Composite Based on Cellulose Fibres and PolyvinylAlcohol in the Presence of Boric Acid.** *Bio Resources* v.9, n.2, p.3439-3448, 2014.

AUTA, R., ADAMUS, G., KWIECIEN, M., RADECKA, I., HOOLEY, P. (2017). **Production and characterization of bacterial cellulose before and after enzymatic hydrolysis.** *African Journal of Biotechnology*, 16(10), 470-482, 2017

ANTONIO, R. V.; RECOUVREUX, D. O. S.; NAZARIO, A. C.; TIMBONI, D.; FERRARINI, E.; RODOWANSKI, G. P.; SILVA PERES, S. **Produção de celulose bacteriana a partir de diferentes substratos.** *Revista Técnico Científica do IFSC*, v. 1, n. 2, p. 176, 2012.

ASHORI, A.; SHEYKHNAZARI, S.; TABARSA, T.; SHAKERI, A.; GOLALIPOUR, M. **Bacterial celulose/silica nanocomposites: preparation and characterization.** *Carbohydrate Polymers*, v.90, p.413-418,2012.

ASGARI, M., ABOUELMAGD, A. E SUNDARARAJ, U. **Funcionalização do silano da nanoclina de montmorilonita de sódio e seu efeito nas propriedades reológicas e mecânicas dos nanocompósitos de HDPE / argila.** *Applied Clay Science* , 146 , 439-448, 2017.

AHMED, S.; RAMLI, A. **Effect of Surfactant Concentration on the Physico-chemical Characteristics of Mesoporous Molecular Sieve.** *Journal of Applied Sciences*, v.11, n.1, p.1178-1184, 2011.

BARUD, H. D. S. **Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana.** Dissertação de mestrado, da Universidade Estadual de Paulista, 2006.

BARUD, H. G. O.; BARUD, H. S.; CAVICCHIOLI, M.; AMARAL, T. S.; JUNIOR, O. B. O.; SANTOS, D. M.; PETERSEN, A. L. O. A.; CELES, F. BORGES, V. M.; OLIVEIRA, C.; OLIVEIRA, P. F.; FURTADO, R. A.; TAVARES, D. C.; RIBEIRO, S. J. L. **Preparation and characterization of a bacterial cellulose/silkfibro in sponge scaffold for tissue regeneration.** *Carbohydrate Polymers*, v. 128, n.5, p.41-51, 2015.

BASTOS, R. G. **Tecnologia das fermentações: fundamentos de bioprocessos.** São Carlos: EdUFSCar, 2010.

BAUERMEISTER, A.; REZENDE, M. I.; GIESE, E. C.; DEKKER, R. F. H.; BARBOSA, A. M. **Fungal  $\beta$ -1,3Glucanases: production and biotechnological applications.** *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 31, n. 2, p. 75-86, 2010.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R.; **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**, Wiley, New York, 2001.

BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry: Principles, methods and applications**, Oxford Science University Publications ed., Oxford, 1993.

BROWN, R. M. **Biogenesis of natural polymer systems with special reference to cellulose assembly and deposition.** Operations Center. Richmond, Virginia, November, p. 50-123, 1978.

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

CHANG, D. W.; LEE, E. K.; YEOB, P. E.; YU, H.; HYUN-JUNG, C.; IN-YUP, J.; GYUNG-JOO, S.; SHIN, D.; PARK, N. OH, J. H.; DAI, L.; JONG-BEOM, B. **Nitrogen-Doped Graphene Nanoplatelets from Simple Solution Edge-Functionalization for n-Type Field-Effect Transistors.** *Journal American Chemical Society*. 135, 8981–898, 2013.

CHANTEREAU, G., BROWN, N., DOURGES, M. A., FREIRE, C. S., SILVESTRE, A. J., SEBE, G., COMA, V. **Silylation of bacterial cellulose to design membranes with intrinsic anti-bacterial properties.** *Carbohydrate polymers*, 220, 71-78, 2019.

CZAJAA, W.; KRYSTYNOWICZA, A.; BIELECKIA, S.; BROWN JR, R. M. **Microbial cellulose—the natural power to heal wounds.** *Biomaterials*. v.27, p.145–151, 2006.

CERVINI, P. **Aplicação de eletrodos compósitos a base de poliuretana-grafite.** Tese de doutorado, da Universidade de São Paulo, 2006.

CZAJA, W. K.; YOUNG D. J.; KAWECKI M.; BROWM R. M. **The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications.** *Biomacromolecules* v.8, p.1–12, 2007.

COZZOLINO, C. A.; CAMPANELLA, G.; TÜRE, H.; OLSSON, R. T.; FARRIS, S. **Microfibrillated cellulose and borax as mechanical, O<sub>2</sub>-barrier, and surface-modulating agents of pullulan biocomposite coatings on BOPP.** *Carbohydrate Polymers*, v.143, p.179–187, 2016.

COSTA, A. F. S.; ALMEIDA, F. C. G.; VINHAS, G. M.; SARUBBO, L. A. **Production of Bacterial Cellulose by *Gluconacetobacter hansenii* Using Corn Steep Liquor As Nutrient Sources.** *Frontiers in Microbiology*, v.8, p.2-11, 2017.

CORB, I., MANEA, F., RADOVAN, C., POP, A., BURTICA, G., MALCHEV, P., SCHOONMAN, J. **Carbon-based composite electrodes: Preparation, characterization and application in electroanalysis.** *Sensors*, 7(11), 2626-2635, 2007.

EYLEY, S.; THIELEMANS, W. **Surface modification of cellulose nanocrystals.** *The Royal Society of Chemistry*. v.6, p.7764, 2014.

EKMEKYAPAR, A.; BAYSAR, A.; KÜNKÜL, A. **Dehydration kinetics of tincal and borax by thermal analysis.** *Industrial & engineering chemistry research*, v. 36, n. 9, p. 3487-3490, 1997.

ESA, F., TASIRIN, S. M., RAHMAN, N. A. **Overview of bacterial cellulose production and application.** *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2(1), 113-119, 2014.

FESTUCCI-BUSELLI, R. A.; WAGNER C; OTONI, W. C.; JOSHI, C. P. **Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants.** *Journal of Plant Physiology*. v.19, n.1, p.1-13, 2007.

FIJAŁKOWSKI, K.; DROZD, R.; ŻYWICKA, A.; JUNKA, A. F.; KORDAS, M.; RAKOCZY, R. **Biochemical and cellular properties of *Gluconacetobacter xylinus* cultures exposed to different modes of rotating magnetic field.** *Polish Journal of Chemical Technology*, v. 19, n. 2, p. 107114, 2017.

FIJAŁKOWSKI, K.; ŻYWICKA, A.; DROZD, R.; KORDAS, M.; E RAKOCZY, R. **Effect of *Gluconacetobacter xylinus* cultivation conditions on the selected properties of bacterial cellulose.** *Polish Journal of Chemical Technology*, v. 18, n. 4, p. 117-123, 2016.

FORSYTHE, S. J. **Microbiologia da segurança dos alimentos.** 2.ed. Porto Alegre: Artmed, 2013.

FU, L.; ZHANG, J.; E YANG, G. **Present status and applications of bacterial cellulose-based materials for skin tissue repair.** *Carbohydrate polymers*, v. 92, n. 2, p. 1432-1442, 2013.

FURTADO, L. A., POHLMANN, B. C., AZEVEDO, A. L. M., ROCHA, A. A., & SEMAAN, F. S. **Eletrodos Compósitos a Base de Grafite-Epóxi como Substrato para Eletrodeposição de Filme de Níquel para Determinação de Sulfeto em Amostras da Indústria do Petróleo.** *Revista Virtual de Química*, 7(5), 1728-1742, 2015.

GEORGE, J. & SABAPATHI, S. **Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications.** *Nanotechnology, Science and Applications.* v .8, p.45-54, 2015.

GOEL N, SINHA N, KUMAR B. **Growth and properties of sodium tetraborate decahydrate single crystals.** *Materials Research Bulletin.*v. 48, p.1632-1636, 2013.

GUO, J.; CHEN, X.; ZHANG, Y. **Improving the Mechanical and Electrical Properties of Ceramizable Silicone Rubber/Halloysite Composites and Their Ceramic Residues by Incorporation of Different Borates.** *Polymer*, v.10, n.388, p.1-12, 2018.

GÜRDAĞ, G.; SARMAD, S. **Cellulose graft copolymers: synthesis, properties, and applications.** In: **Polysaccharide based graft copolymers.** *Springer Berlin Heidelberg*, p. 15-57, 2013.

GUZUN, A.S.; STROESCU, M.; JINGA, S. I.; VOICU, G.; GRUMEZESCU, A. M.; HOLBAN, A. M. **Projeto experimental de Plackett-Burman para síntese de compósitos bacterianos celulose-sílica.** *Ciência e Engenharia de Materiais: C*, 42 , 280-288, 2014.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. **Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications.** *American Chemical Society.* v.110, p.3479–3500, 2010.

JARAMILLO, R.; TOBIO, W.; ESCAMILLA, J. **Effect of sucrose in the production of cellulose by *Gluconacetobacter xylinus* in static culture.** *Revista MVZ Córdoba*, v. 17, n. 2, p. 3004-3013, 2012

JIN, Y. H., LEE, T., KIM, J. R., CHOI, Y. E., PARK, C. **Improved production of bacterial cellulose from waste glycerol through investigation of inhibitory effects of crude glycerol-derived compounds by *Gluconacetobacter xylinus*.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75, 158-163, 2019.

KANG, T.; JANG, OH, S-G. **Surface modification of silica nanoparticles using phenyltrimethoxysilane and their dispersion stability in N-methyl-2-pyrrolidone,**

**Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.501, p.24–31, 2016.

KUMARI, A.; CHOUDHURY, A.; SARKHEL, G. **Effect of TetraethylOrthosilicate on the Structural, Thermal, and Morphological Properties of a Cellulose Acetate Membrane**. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, v. 28, n. 3, 2012.

LEE, C. M.; GU, J.; KAFLE, K.; CATCHMARK, J.; KIM, S. H. **Cellulose produced by Gluconacetobacter xylinus strains ATCC 53524 and ATCC 23768: Pellicle formation, post synthesis aggregation and fiber density**. *Carbohydrate polymers*, v. 133, p. 270-276, 2015.

LENGOWSKI, E. C.; DE MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E. **Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity**. *ScientiaForestalis*, v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013.

LIMAA, L. R.; SANTOSA, D. B.; SANTOSA, M. V.; BARUDA, H. S.; HENRIQUEC, M. A.; PASQUINIC, D.; RIBEIROA, S. J. **Nanocristais de celulose a partir de celulose bacteriana**. *Química Nova*, v. 38, n. 1, p. 1-8, 2015.

LINS, L. S., SILVA, W. E., BELIAN, M. F., CALAZANS, G. M. **Use of biodiesel waste for efficient production of cellulosic membranes: a “green” proposal for filter preparation**. *Cellulose Chemistry and technology*, 53(5-6), 417-425, 2019.

LIN, N.; DUFRESNE, A. **Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect**. *European Polymer Journal*, v.59, p.302-25, 2014.

LIN, W-C., LIEN, C. C., YEH, H. J., YU, C. M., HSU, S. H. **Bacterial cellulose and bacterial cellulose–chitosan membranes for wound dressing applications**. *Carbohydrate polymers*, v. 94, n. 1, p. 603-611, 2013.

LU, B., LIN, F., JIANG, X., CHENG, J., LU, Q., SONG, J., HUANG, B. 2017. **One-pot assembly of microfibrillated cellulose reinforced PVA–borax hydrogels with self-healing and pH-responsive properties**. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 948-956, 2017.

LUSTRI, W. R, BARUD, HGOB, BARUD, H. S, PERES, MF, GUTIERREZ, J., TERCJAK, A., RIBEIRO, J. L. **Celulose microbiana - mecanismos de biossíntese e aplicações médicas.** *Aspectos fundamentais da celulose e tendências atuais*, 133-157, 2015

MAGNANI, M.; CASTRO-GÓMEZ, R. J. H. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 29, n.3, p. 631-650, 2008.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; DUNLAP, P.V.; CLARK, D.P. **Microbiologia de Brock**. 14. ed., Porto Alegre: Artmed, 2016.

MENON,M. P.; SELVAKUMAR, R.; KUMAR, P. S.; Ramakrishna, S. **Extraction and modification of cellulose nanofibers derived from biomass for environmental application.** *Royal Society of Chemistry*, v.7, p.42750–42773, 2017.

MIHRANYAN, A. **Cellulose from cladophorales green algae: From environmental problem to hightech composite materials.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 119, p.2449–2460, 2011.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSENF, J.; JEFF, Y. **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites.** *The Royal Society of Chemistry*, v.40, p.3941–3994, 2011.

MOLINA-RAMÍREZ, C.; CASTRO, M.; OSORIO, M.; TORRES-TABORDA, M.; GÓMEZ, B.; ZULUAGA, R.; CASTRO, C. **Effect of Different Carbon Sources on Bacterial Nanocellulose Production and Structure Using the Low pH Resistant Strain KomagataeibacterMedellinensis.** *Materials*, v. 10, n. 6, p. 639, 2017.

MOHAMMADKAZEMI,F.; AZIMN, M.; ASHORI, A. **Production of bacterial cellulose using different carbon sources and culture media.** *Carbohydrate Polymers*,v.117, p.518-523, 2015.

NAINGGOLAN, H.; GEA, S.; BILOTTI, E.; PEIJS, T.; HUTAGALUNG, S. D. **Mechanical and thermal properties of bacterial-cellulose-fibre-reinforced Mater-Bi bionanocomposite.** *Beilstein Journal of Nanotechnology* .v. 4, p.325–329, 2013.

NIINOMI, M. **Fatigue characteristics of metallic biomaterials.** *International Journal of Fatigue*, v. 29, p.992–1000, 2007.

PARK, S.; BAKER, J.O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K. **Research Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance.** *Biotechnol Biofuels*, v.3, n.10, p.2-10, 2010.

PAL, S., NISI, R., STOPPA, M., LICCIULLI, A. Silver-functionalized bacterial cellulose as antibacterial membrane for wound-healing applications. *ACS omega*, 2(7), 3632-3639, 2017.

PETERSEN, N. GATENHOLM, P. **Materiais bacterianos à base de celulose e dispositivos médicos: estado atual e perspectivas.** *Microbiologia aplicada e biotecnologia* , 91 (5), 1277, 2011.

PINEDA, L. D. C.; MESA, L. A. C.; RIASCOS, C. A. M. **Técnicas de fermentación y aplicaciones de la celulosa bacteriana: una revisión.** *Ingeniería y Ciencia*.v.8, n.16, p. 307–335, 2012.

POKALWAR, S. U.; MISHRA, M. K.; MANWAR, A. V. **Production of cellulose by Gluconacetobacter sp.** *Recent Research in Science and Technology*. v.2, n.7, p14-19, 2010.

RAMESH, S.; KIM, J.; KIM, JH. **Characteristic of Hybrid Cellulose-Amino Functionalized POSS-Silica Nanocomposite and Antimicrobial Activity.** *Journal of Nanomaterials*, v.2015, p.9, 2015.

REHM, B. H. A. **Bacterial polymers: biosynthesis, modifications and applications.** *Nature Reviews Microbiology*, v.8, p.1-2, 2010.

REINIATI, I.; HRYMAK, A. N.; MARGARITIS, A. **kinetics of cell growth and crystalline nanocellulose production by komagataeibacterxylinus.** *Biochemical Engineering Journal*, v.127, p.21-31, 2017.

RETEGI, A.; GABILONDO, N.; PEÑA, C.; ZULUAGA, R.; CASTRO, C.; GAÑAN, P.; CABA, K.; MONDRAGON, I. **Bacterial cellulose films with controlled**



**microstructure mechanical property relationships.** *Cellulose*, v. 17, p. 661-669, 2010.

RIBEIRO, T. M. G., & BRANDÃO, P. R. G. **Development and validation of graphitic carbon analysis of graphite ore samples.** *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 14(2), 183-189, 2018.

RÖMLING, U. **Molecular biology of cellulose production in bacteria.** *Research in microbiology*, v. 153, n. 4, p. 205-212, 200

ROBLES, E.; CSÓKA, L.; LABIDI, J. **Effect of Reaction Conditions on the Surface Modification of Cellulose Nanofibrils with Aminopropyl Triethoxysilane.** *Coatings*, v.8, n.139, p.1-14, 2018.

RUBEN, J. L.; TOBIO WLADIMIR J., ESCAMILLA J. **Effect Of sucrose in production of cellulose by Gluconacetobacter xylinus in static culture,** *Rev. Revista MVZ Córdoba*. v.17, n. 2, p.30043013, 2012.

RUKEA, D. R.; SIMONB, G. P.; DEANA, K. M. **Altering the growth conditions of Gluconacetobacter xylinus to maximize the yield of bacterial cellulose.** *Carbohydrate Polymers*, v. 89, p.613–62289, 2012.

SANTOS, S. X. D. **Preparação, caracterização e aplicação de eletrodos compósitos à base de nanotubos de carbono e polímeros.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2011.

SALERNITANO, E.; MIGLIARESI, C. **Composite materials for biomedical applications: a review.** *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*, v. 1, p.3-18, 2003.

SÁNCHEZ-FERNÁNDEZ, A.; PEÑA-PARÁS, L.; MENDOZA, E.M.; LEYVA, A.; BAUTISTA, L. A.; XAVER- BULACH, F.; MONSIVAIS-BARRÓN, A.; BONILLA-RÍOS, J.; ELIZALDE, L.E. **Spectroscopic and Thermal Studies of Polyalkoxysilanes and Silica Chitosan Hybrid Materials,** *Journal of Materials Science Research*, v. 5, n. 1, 2016.

SCIONT, G. **Mechanical properties of bacterial cellulose implants**. Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden 2010.

ŠEBKOVÁ, S., NAVRATIL, T., & KOPANICA, M. **Graphite composite electrode in voltammetry**. *Analytical letters*, 38(11), 1747-1758, 2005.

SHAO, W., WU, J., LIU, H., YE, S., JIANG, L., & LIU, X. **Novel bioactive surface functionalization of bacterial cellulose membrane**. *Carbohydrate polymers*, 178, 270-276, 2017.

SHAH, N., UL-ISLAM, M., KHATTAK, W. A; PARK, J.K. **Visão geral de compósitos de celulose bacteriana: um material avançado multiuso**. *Polímeros de carboidratos*, 98 (2), 1585-1598, 2013

SHOKRI, J.; E ADIBKIA, K. **Application of cellulose and cellulose derivatives in pharmaceutical industries**. In: **Cellulose-Medical**. *Pharmaceutical and Electronic Applications*. In T. G. M. Van De Ven Ed., 2013.

SPOLJARIC,S.; SALMINEN, A.; LUONG, N. D.; SEPPÄLÄ, J. Stable, self-healing hydrogels from nanofibrillated cellulose, poly(vinylalcohol) and borax via reversible crosslinking. *European Polymer Journal*.v.56, p.105-117, 2014.

SILVA, R. A. B. D., RABELO, A. C., BOTTECCHIA, O. L., MUÑOZ, R. A. A., & RICHTER, E. M. **Desenvolvimento, caracterização e aplicação eletroanalítica de um compósito fluido de adesivo epóxi, grafite e ciclo-hexanona**. *Química Nova*, 33(6), 1398-1402, 2010.

SHIM, E., SU, J., NORO, J., TEIXEIRA, MA, CAVACO-PAULO, A., SILVA, C., & KIM, HR. **Celulose bacteriana condutora por polimerização de anilina em lacase in situ**. *PloS um*, 14 (4), 2019.

SCHMIDELL, W. LIMA, U. A. AQUARONE, E. BORZANI, W. **Biotecnologia industrial: volume 1: fundamentos**. Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo-SP, 2001.

SOHEILMOGHADDAM, M., PASBAKHSH, P., WAHIT, M. U., BIDSORKHI, H. C., POUR, R. H., WHYE, W. T., & DE SILVA, R. T. **Regenerated cellulose**

**nanocomposites reinforced with exfoliated graphite nanosheets using BMIMCL ionic liquid.** *Polymer*, 55(14), 3130-3138, 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 3 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., pp. 1-10, 65-73, 1979.

TALLMAN, D. E., & PETERSEN, S. L. **Composite electrodes for electroanalysis: principles and applications.** *Electroanalysis*, 2(7), 499-510, 1990.

TORTORA, G. J.; CASE, C. L.; FUNKE, B. R.; **Microbiologia.** 12<sup>a</sup> Ed. Porto Alegre: Artmed, 2016.

TSOUKO, E., KOURMENTZA, C., LADAKIS, D., KOPSAHELIS, N., MANDALA, I., PAPANIKOLAOU, S., KOUTINAS, A. **Bacterial cellulose production from industrial waste and by-product streams.** *International journal of molecular sciences*, 16(7), 14832-14849, 2015.

TALLMAN, D. E., & PETERSEN, S. L. **Composite electrodes for electroanalysis: principles and applications.** *Electroanalysis*, 2(7), 499-510, 1990.

VICULIS, L. M., MACK, J. J., MAYER, O. M., HAHN, H. T., KANER, R. B. **Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets.** *Journal of Materials Chemistry*, 15(9), 974-978, 2005.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**, Wiley, New York, 2006.

WADA, M.; HEUX, L.; SUGIYAMA, J. **Polymorphism of Cellulose I Family: Reinvestigation of Cellulose IVI.** *Biomacromolecule*. n.5, v.4, p.1385–1391, 2004.

WADA, M.; IKE, M.; TOKUYASU, K. **Enzymatic hydrolysis of cellulose I is greatly accelerated via its conversion to the cellulose II hydrate form.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 4, p. 543-548, 2010.

ZHANG, S.; WINESTRAND, S.; CHEN, L.; LI, D.; JÖNSSON, L. J.; HONG, F. **Tolerance of the nanocellulose-producing bacterium *Gluconacetobacter xylinus* to lignocellulose-derived acids and aldehydes.** *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 62, n. 40, p. 9792-9799, 2014.

ZENGA, X.; SMALLB, D. P.; WAN, W. **Statistical optimization of culture conditions for bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum* BPR 2001 from maple syrup**, *Carbohydrate Polymers*, v.85, 506–513, 2011.

ZHAO, D.; QIN, W.; WU, C.; QIN, G.; ZHANG, J.; LU, S. **Laser selective spectroscopy of europium complex embebbedicolloidal silicas pheres**. *Chemical Physics Letters*, v. 388, p. 400-415, 2004.

ZHOU, T., CHEN, D., JIU, J., NGE, T.T., SUGAHARA, T., NAGAO, S., KOGA, H., NOGI, M. **Electrically Conductive Bacterial Cellulose Composite Membranes Produced by the Incorporation of Graphite Nanoplatelets in Pristine Bacterial Cellulose Membranes**. *Polymer Letters* , v.7, n.9,p. 756– 766, 2013.

UL-ISLAM, M., KHAN, S., ULLAH, M. W., PARK, J. K. **Bacterial cellulose composites: Synthetic strategies and multiple applications in bio-medical and electro-conductive fields**. *Biotechnology journal*, 10(12), 1847-1861, 2015.

ZARBIN, A. J., & ORTH, E. S. **Algumas estruturas do carbono elementar e sua importância para o desenvolvimento e soberania do Brasil**. *Química Nova*, 42(10), 1225-1231, 2019.