

**UNESP – Universidade Estadual Paulista**  
**Campus de Araraquara**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Membranas Condutoras Iônicas de Celulose Bacteriana**

**Denise Toledo Bonemer De Salvi**

**Dissertação de Mestrado**

**2010**

**Denise Toledo Bonemer De Salvi**

**Membranas Condutoras Iônicas de Celulose Bacteriana**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista,  
como parte dos requisitos para obtenção  
do título de Mestre em Química.**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Younés Messaddeq  
COORIENTADORA: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Agnieszka Joanna Pawlicka Maule**

**Araraquara  
2010**

FICHA CATALOGRÁFICA

S184m	<p>Salvi, Denise Toledo Bonemer De Membranas condutoras iônicas de celulose bacteriana / Denise Toledo Bonemer De Salvi. – Araraquara : [s.n], 2010 125 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Younés Messaddeq Co-orientador: Agnieszka Joanna Pawlicka Maule</p> <p>1. Química inorgânica. 2. Celulose bacteriana. 3. Membranas condutoras iônicas. 4. Condutividade protônica. I. Título.</p>
-------	---

## DENISE TOLEDO BONEMER DE SALVI

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 17 de dezembro de 2010.

### BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Younes Messaddeq  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Caio Eduardo de Campos Tambelli  
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – USP, Pirassununga



Profª Drª Rogeria Rocha Gonçalves  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto

# **DADOS CURRICULARES**

Denise Toledo Bonemer De Salvi

## **1 DADOS PESSOAIS.**

1.1 Nascimento : 17 de janeiro de 1984.

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: Bebedouro

1.4 Estado Civil: solteira

1.5 Filiação: Pai: Paulo Henrique de Salvi.

Mãe: Carmen Silvia Toledo Bonemer De Salvi.

1.6 Profissão: Química

1.7 Endereço: Avenida Feijó, 416, apto 71, Centro, Araraquara-SP.

1.8 Endereço profissional: Rua Prof. Francisco Degni s/n, Quitandinha, Araraquara-SP.

## **2 FORMAÇÃO ACADÊMICA**

2.1 Técnico em Nutrição e Dietética – Centro Paula Souza – 2003.

2.2 Bacharel em Química Tecnológica – Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos – 2008.

## **3 PRÊMIOS E TÍTULOS**

3.1 2009 - Diploma de Honra ao Mérito de Melhor Aluno do Curso de Bacharelado em Química Tecnológica do Centro Universitário da Fund. Educacional de Barretos no período de 2004 a 2008, Conselho Regional de Química - IV Região

## **4 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA**

4.1 Participação em eventos

4.1.1. XII International Macromolecular Colloquium and the 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2010. (Congresso). Apresentação de Poster/ Paineis: Ionic Conducting Glycol Plasticized Bacterial Cellulose Membranes.

4.1.2. XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry/ II Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, 2010. (Congresso). Apresentação de Poster / Paineis: Ionic Conducting Triethanolamine Plasticized Bacterial Cellulose Membranes.

4.1.3. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010. (Congresso). Apresentação de Poster / Paineis: Utilização de Membranas de Celulose Bacteriana como Matriz Polimérica para Eletrólitos Sólidos.

4.1.4. 17 encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2009. (Encontro). Apresentação de Poster / Paineis: Eletrólitos a base de celulose bacteriana.

4.1.5. 12º Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, 2009. (Simpósio). Apresentação de Poster / Paineis: Eletrólitos a base de celulose bacteriana.

4.1.6. Workshop 2009 dos Programas de Pos-Graduação em Química e em Biotecnologia - IQ - UNESP - 15 anos do PPG em Biotecnologia, 2009. (Outra). Apresentação de Poster / Paineis: Eletrólitos a base de celulose bacteriana.

4.1.7. IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas, 2009. (Encontro).

*Dedicado à minha família. Pelo apoio incondicional,  
e pela felicidade que é compartilhar esta existência com vocês.*

## *Agradecimentos*

*Ao Professor Doutor Younés Messaddeq, pelos preciosos ensinamentos ao longo deste trabalho, e por ser uma pessoa fascinante – obrigada, de coração.*

*À Professora Doutora Agnieszka Joanna Pawlicka Maule, pela valiosa ajuda no desenrolar deste trabalho, e pela amizade.*

*Ao Professor Doutor Sidney José Lima Ribeiro, pelas valiosas discussões, e pela amizade.*

*Aos integrantes do grupo de Materiais Fotônicos: Adriana, Andreia, Alexandre Gatti, Anne, Antonio, Beto, Camila, Carol, César, Dani Bueno, Danilo, Elaine, Felipe, Fernando, Hernane Barud, Hermes, Ian, Ígor, Karina, Kíria, Laís, Lucas, Mariana, Maristela, Maurício Caiut, Maurício Cavicchioli, Molíria, Mônica, Rafael Leite, Rafael Miguel, Renan, Robson, Silvia, Sybele, Tchamara, Vagner, Wanderson e Yannick – a convivência com vocês é enriquecedora.*

*À doutoranda Ritamara Mattos e à doutora Ellen Raphael, do IQSC, pela ajuda com as medidas de impedância, e pela amizade – eu sou realmente agradecida. Adoro vocês.*

*Agradecimento especial ao colega doutor Hernane Barud, pelo aprendizado em relação a celulose bacteriana, pela amizade, e pelos papos (regados a café, é claro!).*

*Aos professores doutores Jean Claude M'Peko, Pedro Donozo e Claudio Magon, obrigada pelas discussões em relação ao trabalho, e pela amizade.*

*Ao professor doutor Carlos de Oliveira Paiva Santos, pelas valiosas discussões envolvendo celulose bacteriana e difração de raios X.*

*Aos meus pais, Paulo Henrique e Carmen Silvia, e à minha avó, Maria Celeste, por me ensinarem, com toda a paciência do mundo, o que é amor.*

*Aos meus irmãos, Fábio, Simone e Eduardo, e às queridas Cristina e Bárbara – vocês são maravilhosos.*



*Aos professores do IQ, obrigada pelas valiosas discussões ao longo deste trabalho.*

*Aos velhos e aos novos amigos.*

*À querida Valéria Bizelli, secretária do DQGI, obrigada pela amizade.*

*À querida Neide Aparecida Perruci, pela amizade.*

*À equipe da Biblioteca do IQ, em especial às queridas Valéria, Izabel, Ritinha, Angélica e Cris, pela atenção, pelo carinho e pelo aprendizado.*

*À equipe da Seção de Pós-Graduação, em especial às queridas Sandra, Célia, Wennia e Patrícia, pela paciência e pelo carinho.*

*Aos funcionários do IQ/UNESP e do IQSC/USP, pela preciosa ajuda nestes dois anos.*

*A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram com este trabalho.*

*A Empresa Fibrocel, pelo fornecimento das membranas de celulose bacteriana.*

*À CAPES, pela bolsa concedida.*

*A Deus, por guiar meus passos, e permitir que fizesse coisas bonitas.*

(...)

**Moyers:** *Será que chegamos a saber a verdade? Será que chegamos a encontrá-la?*

**Campbell:** *cada um possui a sua própria profundidade, a sua própria experiência, e alguma convicção quanto a estar em contato com sua própria 'Sat-chit-ananda', seu próprio ser, através da consciência e da bem-aventurança. Os religiosos dizem que não chegamos a experimentar verdadeiramente a bem-aventurança antes de morrermos e irmos para o céu. Mas eu acredito em atingir o máximo possível dessa experiência enquanto estamos vivos.*

**Moyers:** *A bem-aventurança é agora.*

**Campbell:** *No céu, você terá um enlevo tão maravilhoso contemplando Deus que nem terá condições de se dedicar à sua própria experiência. O céu não é o lugar para se ter essa experiência – o lugar para ela é aqui.*

**Moyers:** *Você já teve a sensação, como eu tenho às vezes, ao perseguir a sua bem-aventurança, de estar sendo ajudado por mãos invisíveis?*

**Campbell:** *O tempo todo. É milagroso. Tenho até mesmo uma superstição, que se desenvolveu em mim como resultado dessas mãos invisíveis agindo o tempo todo, a superstição, por exemplo, de que, pondo-se no encalço da sua bem-aventurança, você se coloca numa espécie de trilha que esteve aí o tempo todo, à sua espera, e a vida que você tem que viver é essa mesma que você está vivendo. Quando consegue ver isso, você começa a encontrar pessoas que estão no campo da sua bem-aventurança, e elas abrem as portas para você. Eu costumo dizer: Persiga a sua bem-aventurança e não tenha medo, que as portas se abrirão, lá onde você não sabia que havia portas.*

(...)

**Joseph Campbell** (*O Poder do Mito*, p. 127)

## RESUMO

Esta dissertação apresenta a preparação e caracterização de membranas condutoras iônicas baseadas em celulose produzida pela bactéria *Gluconacetobacter xylinus*. Estas membranas foram preparadas a partir da imersão de membranas de celulose bacteriana (CB) em soluções aquosas de ácidos (ácido acético e ácido trifluoroacético) e/ou plastificantes (trietanolamina e glicerol). Estrutura e perfil térmico destas membranas condutoras foram investigados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia de espalhamento Raman. As propriedades elétricas foram avaliadas utilizando-se espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As análises de DRX mostram o aumento de plastificante diminui a cristalinidade das amostras, cujo recobrimento das microfibrilas pelo plastificante pode ser visualizado por análise de MEV, e os valores de condutividade iônica obtidos são maiores em comparação aos da CB seca. A condutividade na membrana é dependente do conteúdo de umidade e o plastificante age impedindo a desidratação da membrana. Foi observado também que combinações de ácido e plastificante resultaram em membranas com maiores condutividades do que aquelas em que houve apenas adição do plastificante, uma vez que a adição de ácidos pode aumentar a condutividade protônica.

Palavras-chave: celulose bacteriana, membranas condutoras iônicas, condutividade protônica.

## ABSTRACT

This dissertation presents the preparation and characterization of ionic conducting membranes based on cellulose produced by bacteria *Gluconacetobacter xylinus*. These membranes have been prepared from bacterial cellulose membranes (BC) soaked in acids (acetic and trifluoroacetic acids) and/or plasticizer (triethanolamine and glycerol) aqueous solutions. The structure and thermal behavior of the conducting membranes were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. Electrical properties were performed utilizing electrochemical impedance spectroscopy (EIS). From XRD analyses the amorphous phase becomes larger after increasing the amount of plasticizer that covers the cellulose microfibrils as revealed by SEM, and the obtained conductivity values were high in comparison to dried BC. The conductivity in the membrane is dependent on the moisture content and the plasticizer acts avoiding complete membrane dryness. It was also observed that the combination of acid and plasticizer resulted in membranes with higher ionic conductivity than plasticized ones, once the addition of acids may improve protonic conductivity.

Keywords: bacterial cellulose, ionic conducting membranes, protonic conductivity.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV refere-se à fibra de Eucalipto.	21
<b>Figura 2</b> - Número de artigos em função do ano de publicação inserindo-se os termos “bacterial cellulose”.	23
<b>Figura 3</b> - Em (a), imagem MET da produção de uma fita de celulose; em (b) um modelo desta montagem na <i>Gluconacetobacter xylinus</i> .	25
<b>Figura 4</b> - MET da bactéria excretando fibrilas de celulose.	25
<b>Figura 5</b> - Celulose bacteriana cultivada com diferentes tempos de cultura (máximo de 4 semanas).	26
<b>Figura 6</b> - Imagem MEV de celulose bacteriana seca (no topo) e modelo das microfibrilas de CB inicialmente hidratadas (abaixo).	26
<b>Figura 7</b> - Microscopia Eletrônica de Varredura de diferentes fontes de celulose.	28
<b>Figura 8</b> - Polimorfos da celulose e transições entre eles.	29
<b>Figura 9</b> - Estrutura química da celulose.	30
<b>Figura 10</b> - Possível formação de ligações de hidrogênio intra moleculares na conformação <i>tg</i> dos grupos hidroximetila na celulose.	30
<b>Figura 11</b> - Esquema das ligações de hidrogênio intra moleculares na celulose I <sub>α</sub> .	31
<b>Figura 12</b> - Algumas distâncias interplanares observadas para celulose I (nativa) e celulose II (mercerizada).	31
<b>Figura 13</b> - Padrões das ligações de hidrogênio existentes nos alomorfos de celulose I (esquerda) e II (direita).	32
<b>Figura 14</b> - Estrutura química do polímero polissulfona.	35
<b>Figura 15</b> - Estrutura química de poliamida aromática.	36
<b>Figura 16</b> - Representação esquemática de uma célula de combustível hidrogênio/oxigênio que utiliza membrana de troca protônica (PEMFC).	38
<b>Figura 17</b> - Estrutura química do Nafion.	39
<b>Figura 18</b> - Estrutura do eletrólito Nafion <sup>®</sup> mostrando os <i>clusters</i> de água com os grupos hidrofílicos sulfônicos SO <sub>3</sub> H ligados às cadeias laterais do polímero.	41
<b>Figura 19</b> - Representação esquemática da microestrutura do Nafion <sup>®</sup> e do PEEK.	42
<b>Figura 20</b> – Fluxograma de preparação das membranas.	45
<b>Figura 21</b> - Acondicionamento de amostra na célula de medida, entre os eletrodos de aço (a-f), célula de medida sendo inserida em abertura do forno (g-h), célula conectada	

aos “jacarés” (conectores em garra) (i), e Potenciostato Solartron, acoplado ao microcomputador (j).	49
<b>Figura 22</b> - Exemplo de gráfico no plano complexo para amostras que utilizam acetato de quitosana.	50
<b>Figura 23</b> - Diagramas complexo e de $\log  Z $ e $\log \theta$ versus $\log$ frequência.	50
<b>Figura 24</b> - Membrana de celulose bacteriana (a) úmida e (b) seca.	52
<b>Figura 25</b> - Difratoograma de raios-X da amostra de celulose bacteriana submetida a secagem em estufa a 37°C.	53
<b>Figura 26</b> - Espectro Vibracional na região do Infravermelho de amostra de celulose bacteriana seca.	53
<b>Figura 27</b> - Espectro de Espalhamento Raman obtido para CB.	55
<b>Figura 28</b> - Micrografia (MEV) da CB liofilizada em magnificação de 20000 vezes.	56
<b>Figura 29</b> - DSC de CB seca em estufa.	56
<b>Figura 30</b> - Curvas TG/DTG da CB seca.	57
<b>Figura 31</b> - Diagrama no plano complexo da CB úmida em temperaturas de 25 a 54°C.	58
<b>Figura 32</b> - Gráfico de Arrhenius para CB (a) úmida e (b) seca.	59
<b>Figura 33</b> - Difratoograma da CB e das diferentes amostras CB/HAc.	61
<b>Figura 34</b> - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da CB e das amostras CB/HAc.	62
<b>Figura 35</b> - Curvas DSC das diferentes amostras CB/HAc.	63
<b>Figura 36</b> - Curvas TG/DTG da amostra CB/HAc 10M.	64
<b>Figura 37</b> - Curvas TG obtidas para as amostras CB e CB/HAc 5M, 7M, 10M e 14M.	64
<b>Figura 38</b> - Curvas DTG obtidas para as amostras CB e CB/HAc.	65
<b>Figura 39</b> - Diagramas no plano complexo e de Arrhenius da amostra CB/HAc 10M.	66
<b>Figura 40</b> - Micrografias MEV da amostra (a) CB e (b) CB/TFA 1M.	67
<b>Figura 41</b> - Difratoograma de raios X da CB e das diferentes amostras CB/TFA.	68
<b>Figura 42</b> - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da CB e das amostras CB/TFA.	69
<b>Figura 43</b> - Curvas termogravimétricas da CB e das amostras CB/TFA.	70
<b>Figura 44</b> - Curvas DTG das amostras CB e CB/TFA 1M, 0,1M e 0,01M.	70
<b>Figura 45</b> - Curvas DTA das amostras CB e CB/TFA 1M, 0,1M e 0,01M.	71
<b>Figura 46</b> - Gráfico no Plano Complexo, obtido em temperatura ambiente, para as amostras CB/TFA 0,1M.	72

<b>Figura 47</b> - Diagramas no plano complexo e de Arrhenius da amostra CB/TFA 0,1M.	74
<b>Figura 48</b> - Fórmula estrutural da TEA.	75
<b>Figura 49</b> - Fotografia da membrana de amostra CB/TEA 1M.	75
<b>Figura 50</b> - Micrografias das amostras (a) CB liofilizada e (b) CB/TEA 1M.	76
<b>Figura 51</b> - DRX da CB e das amostras CB/TEA com diferentes concentrações.	77
<b>Figura 52</b> - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da CB e das amostras CB/TEA nas concentrações 0,01, 0,1 e 1M.	79
<b>Figura 53</b> - Espectro Raman obtido para (a) CB e (b) CB/TEA 1M.	79
<b>Figura 54</b> - Curvas DSC das amostras CB/TEA nas concentrações 0,01, 0,1 e 1M.	81
<b>Figura 55</b> - DSC da amostra de CB.	81
<b>Figura 56</b> - Imagens de CB e CB/TEA 1M. À esquerda, CB ainda hidratada. À direita, CB desidrata e torna-se opaca, e CB/TEA 1M permanece transparente.	82
<b>Figura 57</b> - Curvas (a) TG da CB e das amostras CB/TEA, e (b), (c) e (d) TG/DTG das amostras CB/TEA.	83
<b>Figura 58</b> - Curvas DTG das amostras CB, TEA e CB/TEA 1M, 0,1M e 0,01M.	83
<b>Figura 59</b> - Diagrama de Arrhenius da amostra CB/TEA 1M.	86
<b>Figura 60</b> - Diagrama no plano complexo para amostra CB/TEA 1M.	86
<b>Figura 61</b> - Fórmula estrutural do glicerol.	87
<b>Figura 62</b> - CB seca e amostras CB/Glicerol 1M e CB/Glicerol 0,1M.	87
<b>Figura 63</b> - Micrografias (MEV) das amostras (a) CB e (b) CB/Glicerol 1M.	88
<b>Figura 64</b> - Difratoograma da CB e das amostras CB/Glicerol 1M, 0,1M e 0,01M.	89
<b>Figura 65</b> - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da CB e das amostras CB/Glicerol.	90
<b>Figura 66</b> - Espectro Raman da CB e da amostra CB/Glicerol 0,1M.	91
<b>Figura 67</b> - Curvas DSC obtidas para (a) CB e (b) CB/Glicerol 1M.	92
<b>Figura 68</b> - CB pura e CB/Glicerol 1M antes (à esquerda) e depois (à direita) de permanecer em estufa a 40°C.	93
<b>Figura 69</b> - Curvas termogravimétricas da CB, do plastificante glicerol e das amostras CB/Glicerol 1M, 0,1M e 0,01M.	93
<b>Figura 70</b> - Curvas DTG das amostras CB e CB/Glicerol.	94
<b>Figura 71</b> - Curvas DTA da CB e das amostras CB/Glicerol 1M, 0,1M e 0,01M.	95
<b>Figura 72</b> - Diagrama de Arrhenius das amostras CB/Glicerol 1M e 0,1M.	96
<b>Figura 73</b> - Diagrama no plano complexo referente à amostra CB/Glicerol 1M.	97
<b>Figura 74</b> - MEV das amostras CB (a) e CB/HAc/TEA 0,01M (b).	98

<b>Figura 75</b> - Difratoograma de raios X da CB e das amostras CB/HAc/TEA.	99
<b>Figura 76</b> - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da CB e das amostras CB/HAc/TEA.	100
<b>Figura 77</b> - Espectro vibracional Raman da amostra CB/HAc/TEA 0,1M.	101
<b>Figura 78</b> - Curvas DSC das amostras CB/HAc/TEA 1, 0,1 e 0,01M.	102
<b>Figura 79</b> - Curvas TG das amostras CB/HAc/TEA.	103
<b>Figura 80</b> - Curvas DTG das amostras CB/HAc/TEA.	104
<b>Figura 81</b> - Diagramas de Arrhenius de CB/HAc/TEA 1M e CB/HAc/TEA 0,1M.	105
<b>Figura 82</b> - Diagrama no plano complexo da amostra CB/HAc/TEA 1M.	106
<b>Figura 83</b> - Ilustração de transporte protônico em soluções aquosas e em líquidos iônicos próticos.	107
<b>Figura 84</b> - Imagens MEV de (a) CB e (b) CB/TFA/G 2.	108
<b>Figura 85</b> - Difratoogramas de raios X da CB e das amostras CB/TFA/G (1, 3, 5 e 6).	109
<b>Figura 86</b> - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da CB e das amostras CB/TFA/G (1 a 6).	110
<b>Figura 87</b> - Espectro vibracional Raman obtido para CB e amostra CB/TFA/G1.	111
<b>Figura 88</b> - Curvas TG da CB e das amostras CB/TFA/G.	111
<b>Figura 89</b> - Curvas DTG da CB e das amostras CB/TFA/G.	112
<b>Figura 90</b> - Curvas DTA de CB e amostras CB/TFA/G (1 a 6).	113
<b>Figura 91</b> - Diagrama de Arrhenius das amostras CB/TFA/G (1 a 6).	115
<b>Figura 92</b> - Diagramas no plano complexo CB/TFA/G 2.	115



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Grau de cristalinidade ( $X_c$ ) de celuloses nativas	32
<b>Tabela 2</b> – Propriedades mecânicas da celulose bacteriana e outros materiais orgânicos	33
<b>Tabela 3</b> – Diferentes aplicações de celulose bacteriana	34
<b>Tabela 4</b> – Os diferentes tipos de células de combustível disponíveis	37
<b>Tabela 5</b> - Espessura final e condições de preparo das amostras CB/TFA	45
<b>Tabela 6</b> - Espessura final e condições de preparo das amostras CB/TEA	45
<b>Tabela 7</b> - Espessura final e condições de preparo das amostras CB/Glicerol	46
<b>Tabela 8</b> - Espessura final e condições de preparo das amostras CB/HAc/TEA	46
<b>Tabela 9</b> - Condições de preparo das amostras CB/TFA/G 1 a 3	46
<b>Tabela 10</b> - Condições de preparo das amostras CB/TFA/G 4 a 6	46
<b>Tabela 11</b> - Amostras e respectivos nomes e espessura final	47
<b>Tabela 12</b> - Frequência das vibrações características da celulose	53
<b>Tabela 13</b> - Frequências Raman relacionadas aos modos vibracionais dos grupos da CB	54
<b>Tabela 14</b> - Valores de condutividade iônica obtidos com membranas de celulose bacteriana úmida e seca	60
<b>Tabela 15</b> - Temperaturas dos picos endotérmicos das amostras CB/HAc	63
<b>Tabela 16</b> - Teor de umidade e $T_{onset}$ das amostras CB/HAc	65
<b>Tabela 17.</b> Valores de condutividade iônica da amostra CB/HAc 10M	65
<b>Tabela 18</b> - Frequência das vibrações características para ácido trifluoroacético	69
<b>Tabela 19</b> - Teor de umidade e $T_{onset}$ da CB e das amostras CB/TFA	71
<b>Tabela 20</b> - Condutividade iônica das amostras CB/TFA	73
<b>Tabela 21</b> - Valores de condutividade iônica da amostra CB/TFA 0,1M	74
<b>Tabela 22</b> - Índice de cristalinidade das amostras CB e CB/TEA	77
<b>Tabela 23</b> - Frequências e modos vibracionais Raman para amostra CB/TEA 1M	80
<b>Tabela 24</b> - Valores de teor de umidade e $T_{onset}$ das amostras CB/TEA	84
<b>Tabela 25</b> - Valores de condutividade iônica em diferentes temperaturas para as amostras CB/TEA	85
<b>Tabela 26</b> - Frequência das vibrações características do glicerol	91
<b>Tabela 27</b> - Frequências e modos vibracionais Raman para amostra CB/Glicerol 0,1M	91
<b>Tabela 28</b> - %Umidade e $T_{onset}$ de degradação da CB e das amostras CB/Glicerol	95
<b>Tabela 29</b> - Valores de condutividade iônica das amostras CB/Glicerol	96
<b>Tabela 30</b> - Temperaturas dos picos endotérmicos de máxima perda de água	102

<b>Tabela 31</b> - Teor de umidade e $T_{onset}$ de degradação das amostras CB/HAc/TEA	104
<b>Tabela 32</b> - Valores de condutividade iônica das amostras CB/HAc/TEA	106
<b>Tabela 33</b> - Principais modos vibracionais observados nos espectros CB/TFA/G (1 a 6)	110
<b>Tabela 34</b> - Teor de umidade e $T_{onset}$ da CB e das amostras CB/TFA/G	112
<b>Tabela 35</b> - Valores de condutividade iônica das amostras CB/TFA/G	113
<b>Tabela 36</b> – Comparação feita entre algumas das amostras preparadas	116

## LISTA DE ABREVIATURAS

**3D** – tridimensional

**AFC** – Célula de combustível alcalina (“Alkaline Fuel Cell”)

**CB** – Celulose Bacteriana

**DSC** – Calorimetria Exploratória Diferencial

**DRX** – Difração de raios X

**DTA** – Diferença de temperatura

**DTG** – Derivada da perda de massa

**EIE** – Espectroscopia de impedância eletroquímica

**HS** – Hestrin Schramm

**MCFC** – Célula combustível de carbonato fundido (“Molten Carbonate Fuel Cell”)

**MET** – Microscopia eletrônica de transmissão

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura

**PAFC** – Célula de combustível de ácido fosfórico (“Phosphoric acid fuel cell”)

**PEEK** – poli(éter-éter-cetona)

**PEMFC** – Célula combustível de membrana de eletrólito polimérico (“Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”)

**PFSA** – polímero perfluorosulfonado *Nafion*

**pH** – potencial hidrogeniônico

**SOFC** – Célula combustível de óxido sólido (“Solid Oxide Fuel Cell”)

**TEA** – trietanolamina

**TFA** – ácido trifluoroacético

**tg** – conformação *trans-gauche*

**TG** – termogravimetria

**UDPG** – Uridina difosfato-glucose

## SÍMBOLOS

<b>S</b>	Siemens
$\sigma$	condutividade iônica
<b>v</b>	vibração de estiramento
$\delta$	vibração de deformação
$\theta$	téta
$\mu$	micro
<b>n</b>	nano
$\Omega$	ohm
$\beta$	beta
<b>Hz</b>	hertz
<b>kV</b>	quilovolts
<b>s</b>	segundo
<b>T</b>	transmitância
$R_b$	resistência volumétrica (“bulk”)
$ Z $	módulo da impedância
<b>log</b>	logaritmo
<b>cos</b>	cosseno

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>1.1 – Celulose</b>	<b>20</b>
<b>1.2 – Celulose Bacteriana: Biossíntese, Propriedades e Aplicações</b>	<b>24</b>
1.2.1 – Biossíntese	24
1.2.2 – Propriedades	27
1.2.3 – Aplicações	34
<b>1.3 – Membranas</b>	<b>35</b>
1.3.1 – Membranas Poliméricas	35
1.3.2 – Membranas Condutoras	36
1.3.3 – Condutividade Protônica	39
<b>2 – OBJETIVO</b>	<b>43</b>
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>44</b>
<b>3.1 – Preparo das membranas</b>	<b>44</b>
3.1.1 – Preparo das membranas de celulose bacteriana (CB)	44
3.1.2 – Preparo das membranas CB/HAc	44
3.1.3 – Preparo das membranas CB/TFA	45
3.1.4 – Preparo das membranas CB/TEA	45
3.1.5 – Preparo das membranas CB/Glicerol	45
3.1.6 – Preparo das membranas CB/HAc/TEA	46
3.1.7 – Preparo das membranas CB/TFA/Glicerol	46
<b>3.2 – Técnicas utilizadas na caracterização da celulose bacteriana (CB)</b>	<b>47</b>
3.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
3.2.2 – Difractometria de raios-X	47
3.2.3 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	47
3.2.4 – Espectroscopia de Espalhamento Raman	48
3.2.5 – Calorimetria Exploratória Diferencial	48
3.2.6 – Análise Termogravimétrica	48
3.2.7 – Medidas de Condutividade Iônica	48
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>52</b>
<b>4.1 – Caracterização da membrana de CB</b>	<b>52</b>
<b>4.2 – Caracterização da membrana de CB e ácido acético (HAc) – CB/HAc</b>	<b>60</b>
<b>4.3 – Caracterização da membrana de CB e ácido trifluoroacético (TFA) – CB/TFA</b>	<b>67</b>
<b>4.4 – Caracterização da membrana de CB e trietanolamina (TEA) – CB/TEA</b>	<b>74</b>
<b>4.5 – Caracterização da membrana de CB e glicerol – CB/Glicerol</b>	<b>87</b>
<b>4.6 – Caracterização da membrana de CB, ácido acético e trietanolamina – CB/HAc/TEA</b>	<b>97</b>
<b>4.7 – Caracterização da membrana de CB, ácido trifluoroacético e glicerol – CB/TFA/Glicerol</b>	<b>107</b>
<b>4.8 – Comparativo</b>	<b>116</b>
<b>5 – CONCLUSÕES</b>	<b>117</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Celulose

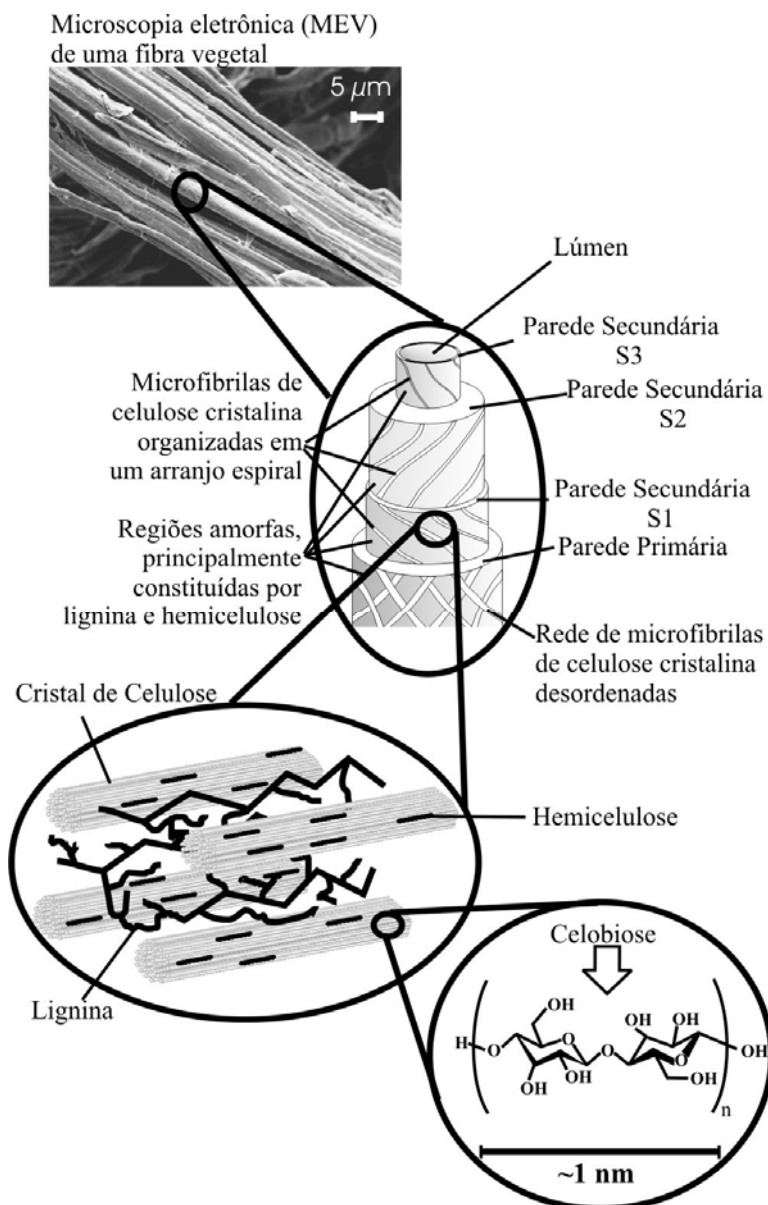
O polissacarídeo celulose é um biopolímero fascinante, sendo considerado matéria prima sustentável e quase inexaurível. O interesse por recursos renováveis que possam ser utilizados no desenvolvimento de produtos inovadores para ciência, medicina e tecnologia ocasionou um renascimento da pesquisa interdisciplinar na área de celulose ao longo da última década, aumentando sua utilização. (1)

A celulose é o polímero orgânico presente em maior quantidade na face da Terra, representando  $1,5 \times 10^{12}$  toneladas da produção anual de biomassa. É o principal constituinte da parede celular das plantas – e também do papel onde encontra-se a versão impressa desta dissertação. É matéria prima extremamente útil para a fabricação de produtos ‘verdes’ e biocompatíveis. A principal fonte para o processamento de celulose continua sendo a polpa de madeira, usada em sua maioria na produção de papel e papel cartão. (2)

Duas moléculas de glicose eterificadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas compõem a unidade repetitiva da celulose. Conhecida como celobiose, esta unidade repetitiva contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Estas ligações fazem com que a celulose forme cristais que a tornam insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. O grau de cristalinidade varia de acordo com a origem e o processamento da celulose, sendo de 70% para celulose de algodão e de 40% para celulose de árvores. (3)

Celulose, hemicelulose e lignina são os principais componentes das fibras vegetais. Encontram-se também compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenóis, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros. (3)

A figura 1 apresenta a organização de uma fibra vegetal, formada por uma estrutura de camadas complexas. Esta fibra é constituída por uma parede primária fina, que circunda uma parede secundária. Três camadas (S1, S2 e S3) constituem a parede secundária, sendo que a camada S2 determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. As microfibrilas têm diâmetro de 10 a 30 nm e resultam do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas. (4)



**Figura 1** - Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV refere-se à fibra de Eucalipto. Extraída de (3).

Além de ser o principal componente do tecido estrutural de plantas, sendo obtida principalmente através destas, a celulose também pode ser biossintetizada por algas, tunicatos e algumas bactérias (5), e sintetizada *in vitro* (2).

Celulose é um polímero que possui diversos polimorfos. O polimorfismo é encontrado em compostos orgânicos cujas moléculas contêm grupos capazes de realizar ligações de hidrogênio. Para celulose, são conhecidos os polimorfos celulose I, II, III e IV e as variedades  $I_{\alpha}$ ,  $I_{\beta}$ ,  $III_I$ ,  $IV_I$ ,  $III_{II}$  e  $IV_{II}$ . (6)

A celulose nativa, produzida por organismos vivos (bactérias do gênero *Acetobacter*, por exemplo), é encontrada em duas formas cristalinas, formas I e II, embora a maior parte da celulose nativa exista na forma I. As cadeias glucanas são orientadas paralelamente na celulose I e antiparalelamente na celulose II. O alomorfo termodinamicamente mais estável é a celulose II, justamente por possuir uma ligação de hidrogênio adicional por resíduo de glicose, ao mesmo tempo em que é também o mais raro, encontrado apenas em determinadas algas e bactérias (7).

A celulose nativa I é um composto dos polimorfos  $I_{\alpha}$  e  $I_{\beta}$ . Na celulose bacteriana (produzida por *Gluconacetobacter xylinus*) e na celulose produzida por algas *Glaucosystis nostochinearum*, prevalece a forma  $I_{\alpha}$ . O polimorfo  $I_{\beta}$  é encontrado em maior proporção na celulose obtida do algodão e da madeira, na encontrada em fibra rami e na produzida por animais (pelos tunicatos, por exemplo). A celulose produzida por algas marinhas *Cladophora* sp. e *Valonia ventricosa* é uma mistura de ambos os polimorfos, com predomínio de  $I_{\alpha}$ . (6)

Diversas áreas têm beneficiando-se da elevada pureza e das propriedades peculiares que a CB possui. Aplicações são conhecidas na área de cosméticos (emulsificante, estabilizante), na indústria têxtil e de papel, em tratamento de água (membranas filtrantes) e em alimentos (nata-de-coco), entre outras.(8)

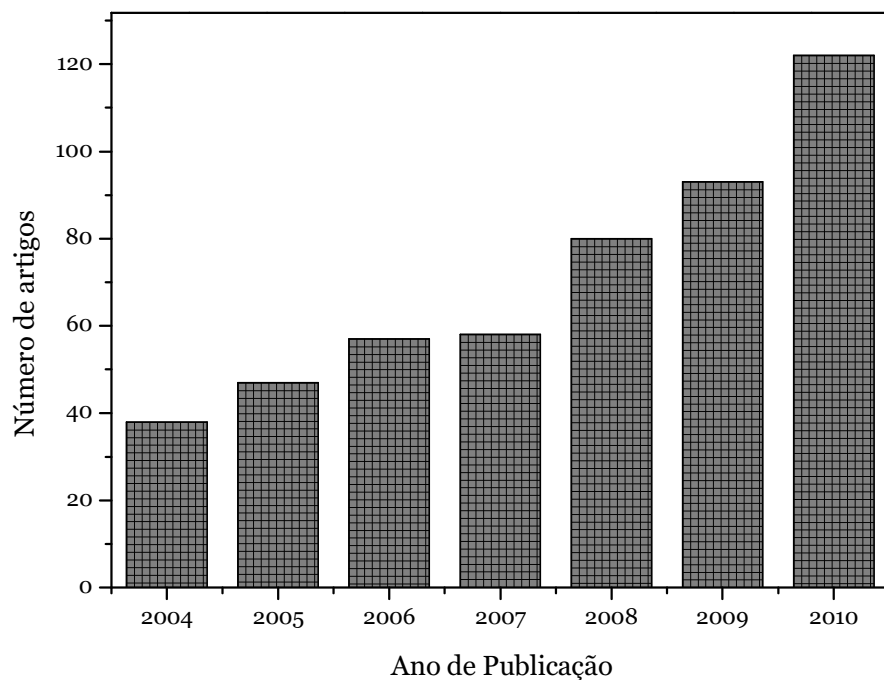
Bactérias pertencentes aos gêneros *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* e *Sarcina* são capazes de produzir celulose, mas a que produz mais eficientemente é a bactéria ácido acética gram-negativa *Gluconacetobacter xylinus*, que tem sido utilizada como



microorganismo modelo para estudos relacionados à celulose (mecanismos de síntese do biopolímero, por exemplo). (8)

A celulose bacteriana (CB) tem fórmula molecular idêntica à celulose originada das plantas, mas é biossintetizada livre de lignina e hemicelulose, detalhe que lhe confere propriedades significativas no que diz respeito às aplicações: possui elevado grau de polimerização (até 8000), pureza, cristalinidade (70 a 80%) e conteúdo de água (99%). (1)

Devido a estas propriedades, tem-se percebido nos últimos anos um grande aumento no número de publicações relacionadas à celulose bacteriana. A pesquisa realizada na base de dados *Web of Science* para *bacterial cellulose* no mês de novembro de 2010, apresentada na figura 2, mostra que o número de publicações relacionadas à celulose bacteriana, desde 2004 tem aumentado significativamente, reforçando a importância da pesquisa relacionada a este biopolímero.



**Figura 2** - Número de artigos em função do ano de publicação. Gráfico extraído da base de dados “Web of Science” inserindo-se os termos “bacterial cellulose”.

## 1.2 Celulose Bacteriana: Biossíntese, Propriedades e Aplicações

### 1.2.1 Biossíntese

Embora a síntese de um emaranhado extracelular gelatinoso produzido pela *Gluconacetobacter xylinus* tenha sido reportada primeiramente em 1886, por A. J. Brown, somente na segunda metade do século XX a CB começou a atrair a atenção dos pesquisadores, quando Hestrin and Schramm desenvolveram um meio de cultura especial a fim de otimizar a produção de celulose em escala laboratorial. Estudos da síntese de CB ajudaram a elucidar não somente os mecanismos que regem a biogênese do polímero bacteriano, mas também aquele das plantas, levando ao entendimento de um dos processos mais importantes da natureza. (1, 8)

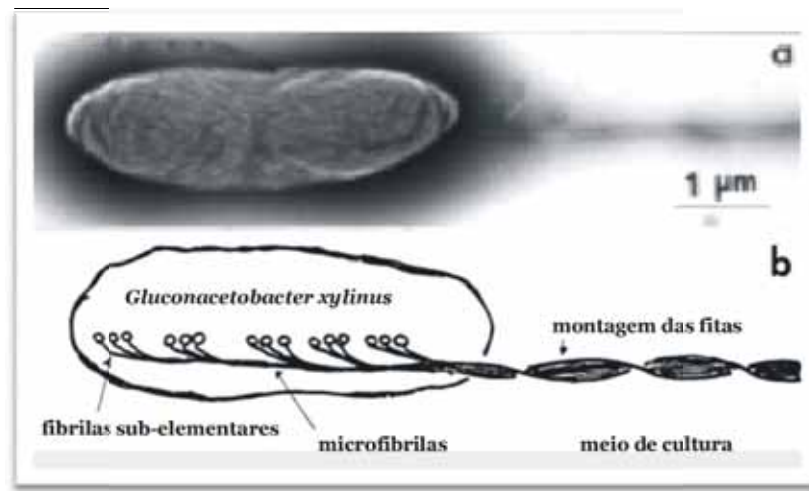
*Gluconacetobacter xylinus* é uma bactéria que converte diversos compostos de carbono (hexoses, glicerol, diidroxiacetona, piruvato e ácidos carboxílicos) em celulose, geralmente com 50% de eficiência. Um meio de cultura bastante utilizado em laboratórios envolve a dissolução de 50g de sucrose, 5g de extrato de levedura, 5g de  $(NH_4)_2SO_4$ , 3g de  $K_2HPO_4$  e 0,05g de  $MgSO_4$ . A preparação pode ficar mais completa se houver adição de uma pequena quantidade de vitaminas. Não é necessário adicionar nutrientes inorgânicos quando seivas e sucos naturais são utilizados, mas é prática comum na indústria da nata-de-coco inserir no meio de cultura compostos ricos em nitrogênio, como sulfato de amônio e fosfato diamônico. (8, 9)

A síntese de CB é um processo preciso e específico regulado por uma série de etapas, envolvendo um grande número de enzimas e complexos de proteínas catalíticas e regulatórias. Este processo inclui a síntese de Uridina Difosfato-Glucose (UDPG), que é o precursor da celulose, seguido da polimerização de glicose em cadeias  $\beta$ -1,4-glucanas e associação destas cadeias nascentes em estruturas supramoleculares características (de fitas), formadas por centenas, ou até milhares, de cadeias individuais de glicose, que dependem do organismo produtor de celulose. Os caminhos e mecanismos da síntese de UDPG são relativamente bem conhecidos, enquanto que os mecanismos moleculares da polimerização de glicose em cadeias longas e livres de ramificações, a extrusão fora da célula e a automontagem em fibrilas ainda requerem elucidação. (8)

Existe curiosidade em relação aos motivos que levam estes microrganismos a produzir celulose. Em seu habitat, a maioria das bactérias sintetiza polissacarídeos extracelulares, que

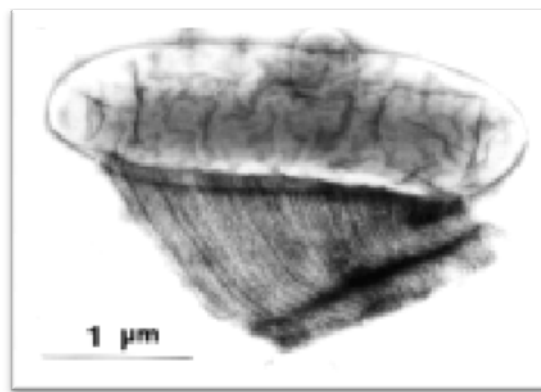
formam envelopes ao seu redor. BC é um exemplo desta substância, servindo como suporte para as células ficarem na interface entre líquido e ar. Esta matriz polimérica também pode facilitar a adesão das células em superfícies, facilitando o fornecimento de nutrientes, ou servir de invólucro caso ocorram variações desfavoráveis no meio (decréscimo no conteúdo de água, variações no pH, presença de substâncias tóxicas e/ou organismos patogênicos, etc), e ainda servir como proteção à radiação ultravioleta, aumentando a viabilidade celular. (8)

A figura 3a mostra uma imagem MET de uma fita de celulose produzida por uma célula bacteriana quando cultivada em meio Hestrin Schramm (HS) na temperatura de 28°C. A montagem desta fita é esquematizada em 3b. Esta fita tem largura de 40 a 60 nm e a torção tem periodicidade de 0,6 - 1,0 µm. (10)



**Figura 3** - Em (a), imagem MET da produção de uma fita de celulose; em (b) um modelo desta montagem na *Gluconacetobacter xylinus*. Adaptado de (10).

A extrusão de diversas fitas de celulose pela *Gluconacetobacter xylinus* é vista na figura 4, onde é possível observar a formação de uma rede 3D com outras fibrilas e fitas. (10)



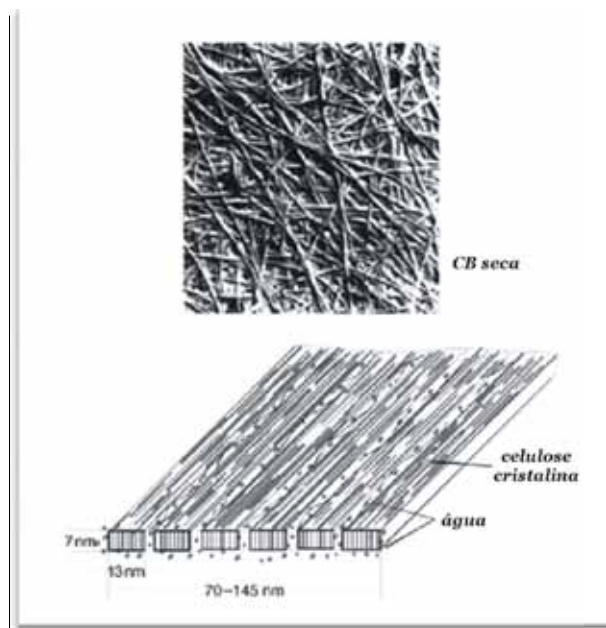
**Figura 4** - MET da bactéria excretando fibrilas de celulose. Extraído de (10).

Se o cultivo for conduzido em condições estáticas, mantendo-se a temperatura em torno de 28-30°C, aos poucos há o surgimento de uma película branca na superfície do meio de cultura. A espessura desta película aumenta com o tempo, alcançando até 25 mm em 4 semanas, como demonstrado na figura 5. (9)



**Figura 5** - Celulose bacteriana cultivada com diferentes tempos de cultura (máximo de 4 semanas). Extraído de (9).

A membrana formada no meio de cultura é extremamente úmida (cerca de 99% de água e 1% de polissacarídeo). Estas fibrilas de celulose da membrana altamente hidratada possuem água ao seu redor, como é percebido na figura 6 (abaixo), onde também é mostrada uma imagem MEV da membrana de CB quando submetida a processo de secagem (topo).



**Figura 6** - Imagem MEV de celulose bacteriana seca (no topo) e modelo das microfibrilas de CB inicialmente hidratadas (abaixo). Adaptado de (2).

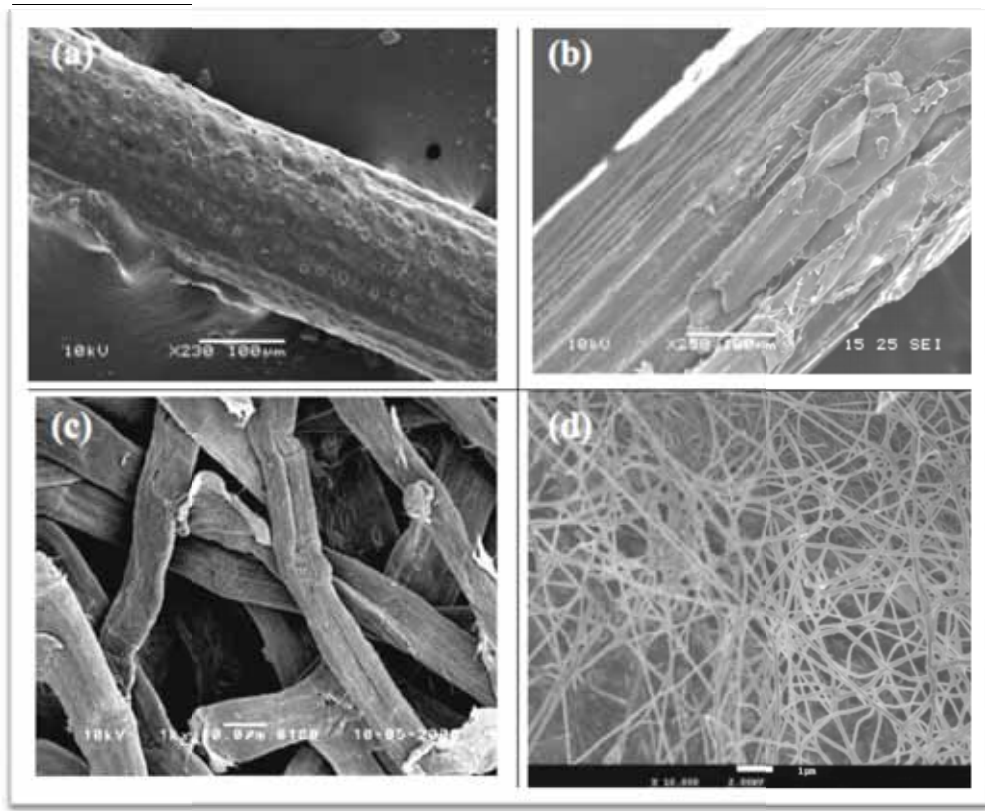
### 1.2.2 Propriedades

A celulose bacteriana (CB) produzida pela *Gluconacetobacter xylinus* representa um polímero natural inovador por conseguir combinar eficientemente as importantes e bem conhecidas qualidades da celulose com as características únicas dos nanomateriais. (11) A vantagem de se utilizar celulose bacteriana reside em sua alta pureza, fibrilas finas (com elevada área superficial), alta resistência mecânica e grande capacidade de retenção de água. (12)

#### (a) Morfologia

A distinta morfologia das fibras de celulose assegura sua função biológica e garante as inúmeras aplicações. Esta hierarquia morfológica é definida por fibrilas elementares, microfibrilas e agregados microfibrilares. A estrutura lateral destas unidades estruturais está entre 1,5 e 3,5 nm (fibrilas elementares), entre 10 e 30 nm (microfibrilas) e da ordem de 100 nm (fibras). O comprimento das microfibrilas é da ordem de centenas de nanômetros. (2)

A figura 7 mostra imagens MEV das fibrilas de diferentes fontes de celulose. Diferenças nas magnificações devem-se aos variados tamanhos e espessuras das fibras de celulose oriundas das diversas fontes. Em 7(d) fica claro que o diâmetro das fibras de celulose bacteriana é cem vezes menor quando comparada à celulose de plantas. (13)



**Figura 7** - Microscopia Eletrônica de Varredura de diferentes fontes de celulose: (a) fibra de coco; (b) fibra de sisal; (c) celulose extraída de plantas; (d) celulose bacteriana. Extraído de (13).

### (b) Cristalinidade

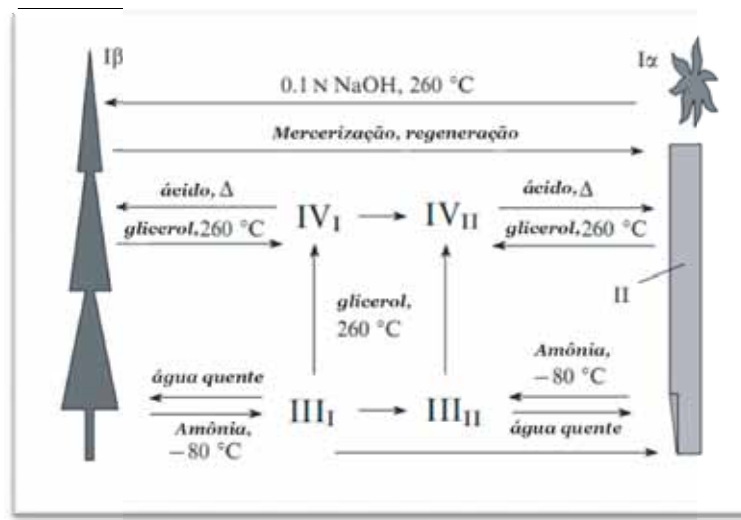
Embora totalize aproximadamente um século o período de pesquisa a respeito da estrutura da celulose cristalina (o primeiro difratograma de raios-X é de 1913), as investigações em relação aos detalhes característicos do estado cristalino deste polímero natural ainda estão no início, fato que deve-se tanto à complexa estrutura da celulose quanto às diferentes fontes e métodos de isolamento. (6)

A celulose possui diversos polimorfos, devido principalmente aos diferentes arranjos que os anéis de piranose podem apresentar e às possíveis mudanças conformacionais dos grupos hidroximetila. Isto faz com que as cadeias de celulose exibam empacotamentos cristalinos distintos, levando às formas cristalinas I, II, III e IV e às variedades  $I_{\alpha}$ ,  $I_{\beta}$ ,  $III_I$ ,  $IV_I$ ,  $III_{II}$  e  $IV_{II}$ . (6)

As transições entre os principais polimorfos de celulose podem ser representadas esquematicamente na figura 8. Tratamentos hidrotérmicos causam transformação irreversível da celulose  $I_{\alpha}$  em celulose  $I_{\beta}$ . A celulose  $I$  pode ainda ser transformada em celulose  $II$  tanto por mercerização quanto por regeneração. Mercerização da celulose em soluções alcalinas

leva apenas a seu inchamento, mas não à dissolução. Há diversos processos para regeneração da celulose, processos estes que incluem a dissolução do derivado de celulose seguido da formação de fibras de celulose regenerada. (6)

O tratamento de celulose I e II com amônia líquida a  $-80^{\circ}\text{C}$  ou com aminas leva à transformação em celulose  $I I_1 I$  e  $I I_1 II$ , respectivamente, que podem ser convertidos novamente nos precursores através do tratamento com água quente ou por aquecimento. As celuloses cristalinas I ( $I I_1 I$ ) e II ( $I I_1 II$ ) são transformadas nos correspondentes polimorfos  $I V$  e  $I V_1$  sob ação de glicerol a  $260^{\circ}\text{C}$ , e estas modificações podem ser revertidas, levando às formas iniciais I e II após tratamento com ácidos (por exemplo, com ácido fosfórico). (6)

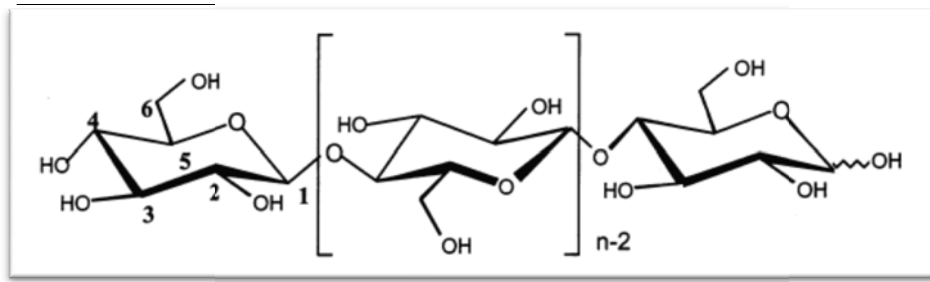


**Figura 8** - Polimorfos da celulose e transições entre eles. Adaptado de (6).

O polimorfismo é comum em compostos orgânicos cujas moléculas possuem grupos capazes de realizar ligações de hidrogênio. (6) Na celulose, o polimorfismo é resultado das ligações de hidrogênio que são formadas entre e intra cadeias.

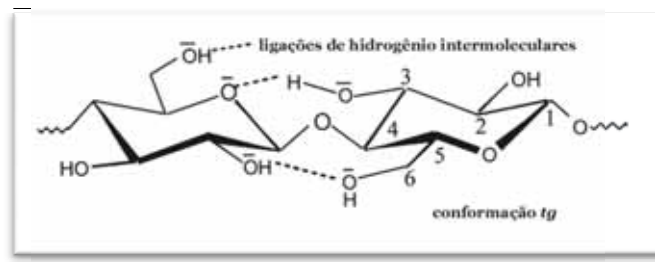
As ligações de hidrogênio são, certamente, a principal interação que estabiliza a estrutura hierárquica da celulose. Considerando a celulose como uma estrutura estendida composta por unidades de anidroglicose unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4, aceita-se o dímero celobiose, composto por dois anéis glucopiranosose, como unidade repetitiva. (14)

Os três grupos hidroxila na unidade anidroglicose exibem diferentes polaridades, contribuindo para a formação de vários tipos de ligações de hidrogênio inter e intra moleculares entre OH secundário na posição C-2, OH secundário em C-3 e OH primário na posição C-6 (figura 9). (14)



**Figura 9** - Estrutura química da celulose.

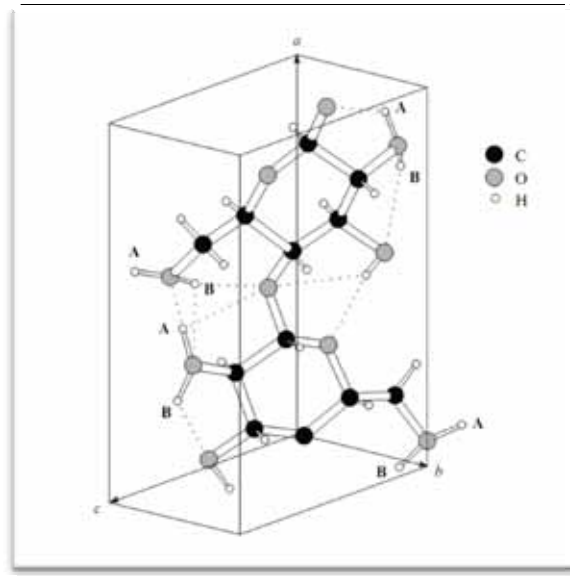
Fibras e materiais celulósicos apresentam ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, e levando em consideração a estrutura molecular da celulose, as ligações de H intramoleculares são primeiramente empregadas como interação de maior influência na molécula. A celulose possui pelo menos duas ligações de hidrogênio intramoleculares, uma entre OH-3 e anel adjacente O-5', e outra entre OH-6 e OH-2', quando a conformação do grupo hidroximetil na posição C-6 é *tg* (figura 10). (14)



**Figura 10** - Possível formação de ligações de hidrogênio intra moleculares na conformação *tg* dos grupos hidroximetila na celulose. Adaptado de (14).

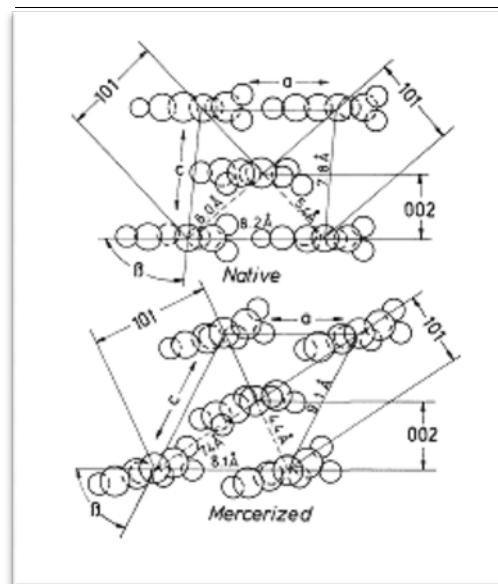
Por exemplo, no polimorfo  $I_{\alpha}$  (cuja cela unitária é mostrada na figura 11), assim como no polimorfo  $I_{\beta}$ , as unidades glucosídeas adjacentes são unidas pela forte ligação de hidrogênio intramolecular  $O(3)H \cdots O(5)$ . (6) A estrutura cristalina da celulose nativa é uma mistura dos polimorfos  $I_{\alpha}$  e  $I_{\beta}$ . Celulose bacteriana e de valonia contêm maior porcentagem da fase  $I_{\alpha}$ , enquanto que aquela oriunda de algodão, madeira e fibra rami traz uma porcentagem maior da fase  $I_{\beta}$ . (4)





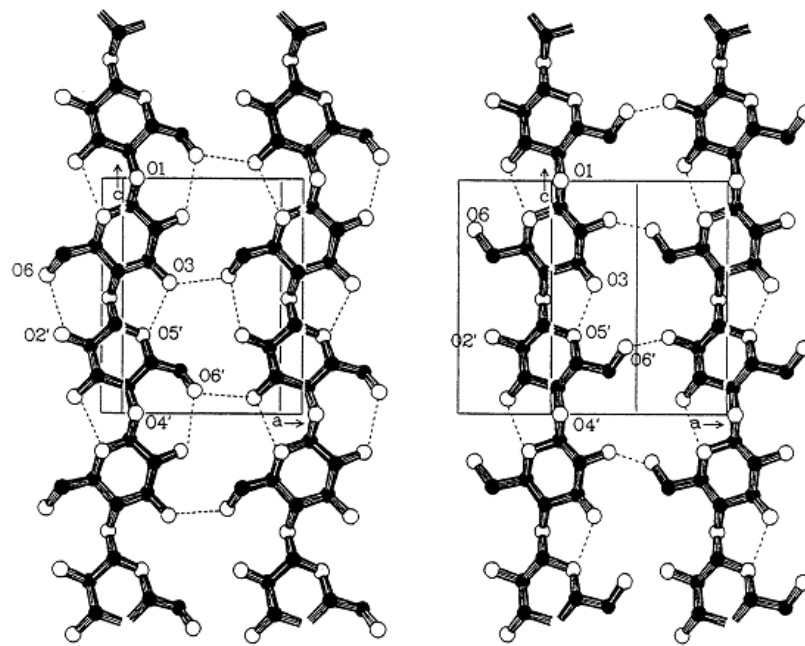
**Figura 11** - Esquema das ligações de hidrogênio intra moleculares na celulose I $\alpha$ . (6)

A celulose existe em diferentes modificações cristalinas, diferindo nas dimensões da cela unitária e, possivelmente, na polaridade da cadeia. Na figura 12 são apresentados alguns dados cristalográficos importantes relacionados à distância interplanar para celulose I e celulose II. (4)



**Figura 12** - Algumas distâncias interplanares observadas para celulose I (nativa) e celulose II (mercerizada). (4)

A presença das ligações de hidrogênio intramoleculares é de grande relevância no que diz respeito à conformação da cadeia. A existência destas ligações, ilustradas na figura 13, são responsáveis pela considerável resistência das cadeias de celulose, além de estabilizarem a conformação de dupla hélice da celulose cristalina. (4)



**Figura 13** - Padrões das ligações de hidrogênio existentes nos alomorfos de celulose I (esquerda) e II (direita). (4)

O grau de cristalinidade da celulose tem sido objeto de intensa investigação há anos; a tabela 1 apresenta valores de cristalinidade para algumas fontes de celulose nativa.

**Tabela 1.** Grau de cristalinidade ( $X_c$ ) de celuloses nativas. Adaptado de (2)

Fonte de Celulose	$X_c$ (%)
<i>Celulose de algas</i>	> 80
<i>Celulose bacteriana</i>	65 – 79
<i>Linters de algodão</i>	56 – 65
<i>Rami</i>	44 – 47
<i>Polpa dissolvida</i>	43 – 56

### (c) Propriedades mecânicas

Embora seja idêntica à celulose originada das plantas em relação à fórmula molecular,  $C_6H_{10}O_5$ , a CB é bastante diferente. Sua estrutura cristalina, composta por nano e microfibrilas, apresenta excelentes propriedades mecânicas e torna adequada sua utilização como agente de reforço em papel e fibras (de vidro, carbono, resina fenólica).(2)

A tabela 2 compara algumas propriedades mecânicas envolvendo CB e outros polímeros.

**Tabela 2** – Propriedades mecânicas da celulose bacteriana e outros materiais orgânicos. (13, 15)

<b>Material</b>	<b>Alongamento (%)</b>	<b>Módulo de Young (GPa)</b>	<b>Força de Tração (MPa)</b>
<i>Celulose Bacteriana</i>	1,5 – 2,0	15 - 35	200 - 300
<i>Algodão</i>	7,0 – 8,0	5,5 – 12,6	287 – 597
<i>Juta</i>	1,5 – 1,8	26,5	393 – 773
<i>Linho</i>	2,7 – 3,2	27,6	345 – 1035
<i>Cânhamo</i>	1,6	-	690
<i>Rami</i>	3,6 – 3,8	61,4 – 128	400 – 938
<i>Sisal</i>	2,0 – 2,5	9,4 – 22,0	511 – 635
<i>Cairo</i>	30,0	4,0 – 6,0	175
<i>Viscose</i>	11,4	11,0	593
<i>Polipropileno</i>	100 – 600	1 – 1,5	30 – 40
<i>Tereftalato de Polietileno</i>	50 – 300	3 – 4	50 – 70
<i>Celofane</i>	15 – 40	2 – 3	20 – 100
<i>Epóxi</i>	20 – 85	3 – 5	30 – 90
<i>Náilon 12</i>	> 200	1 – 2	40 – 50
<i>Acetato de Polivinila</i>	10 – 20	0,5 – 1	29 – 49
<i>Cloreto de Polivinila</i>	80 – 90	2 – 3	50 – 60

#### (d) Hidrofilicidade e transparência

A celulose bacteriana é caracterizada por sua alta pureza (é livre de substâncias como hemiceluloses, ligninas e pectina) e por seu elevado conteúdo de água, maior que 90%. Quando a água é removida por secagem em estufa, a CB reidrata apenas o equivalente ao que a celulose vegetal é capaz: em torno de 6%. Já quando a CB passa por processo de liofilização, pode reabsorver até 70% de seu conteúdo de água original. É possível também efetuar uma troca de solvente, substituindo a água da membrana hidratada por igual volume de metanol, acetona ou hexano, mantendo-se a porosidade e a estrutura da rede. (2)

A interação entre celulose e água desempenha um papel importante na química, na física e na tecnologia dos processos concernentes à celulose. A celulose é bastante higroscópica devido à interação de seus grupos hidroxila com moléculas de água, mas não é dissolvida em água por apresentar uma estrutura supramolecular organizada. (4)

Entende-se a interação da celulose com a água como uma competição entre formação de ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila do polímero e formação de ligações de hidrogênio entre grupo hidroxila da cadeia da celulose e uma molécula (ou várias) de água. (4)

A hidrofiliçidade e a transparência, aliadas às demais propriedades da CB, tornam este um material aplicável ao desenvolvimento de produtos para áreas médica, cosmética e alimentícia. (16)

### 1.2.3 Aplicações

As aplicações comerciais da CB resultam de suas propriedades únicas e de desenvolvimentos em tecnologias efetivas de produção (cultivo de linhagens melhoradas). Além disso, a CB tem a vantagem de ser quimicamente pura em comparação com a celulose vegetal (que necessita passar por etapas de purificação). (8) Na tabela 3 encontram-se algumas das diversas aplicações que da CB.

**Tabela 3** – Diferentes aplicações de celulose bacteriana. (8, 13)

<b>Área</b>	<b>Aplicação</b>
<i>Cosméticos</i>	Estabilizador de emulsões (cremes, tônicos, condicionadores, polidores de unha)
<i>Indústria Têxtil</i>	Roupas para esportes, tendas e equipamentos de camping
<i>Mineração e Refinaria</i>	Esponjas para coleta de vazamento de óleo, materiais para absorção de toxinas
<i>Tratamento de lixo</i>	Reciclagem de minerais e óleos
<i>Purificação de esgotos</i>	Purificação de esgotos urbanos, ultrafiltração de água
<i>Comunicações</i>	Diafragma para microfones e fones estéreos
<i>Indústria de Alimentos</i>	Celulose comestível (“nata-de-coco”)
<i>Indústria de Papel</i>	Substituição artificial de madeira, papéis especiais
<i>Medicina</i>	Pele artificial temporária para queimaduras e úlceras, componentes de implantes dentários
<i>Laboratórios</i>	Imobilização de proteínas de células, técnicas cromatográficas, meio para cultura de tecidos
<i>Energia</i>	Membranas célula combustível (paládio)*

\* Aplicação sendo desenvolvida em pesquisa (18)

Membranas de CB vem sendo estudadas visando aplicações como eletrólito em células de combustível. Yang et al. (17) desenvolveram membranas de CB com deposição de nanopartículas de platina na superfície destas, com ótima atividade catalítica. Neste trabalho, os autores mostraram ainda que a condutividade protônica pode ser melhorada utilizando-se ácidos, mostrando que as membranas de CB podem ser exploradas no campo das células de combustível. Evans et al. (18) precipitaram paládio em membranas de CB. Esta CB com paládio pode ter interessantes aplicações na manufatura de dispositivos elétricos e eletrônicos e como membrana polieletrólita no desenvolvimento de células de combustível.

Celulose e derivados têm sido utilizados na preparação de eletrólitos. Um exemplo é o gel eletrólito desenvolvido por Lee et al. (19) a partir de triacetato de celulose, material que apresenta alta condutividade iônica e excelentes propriedades mecânicas.

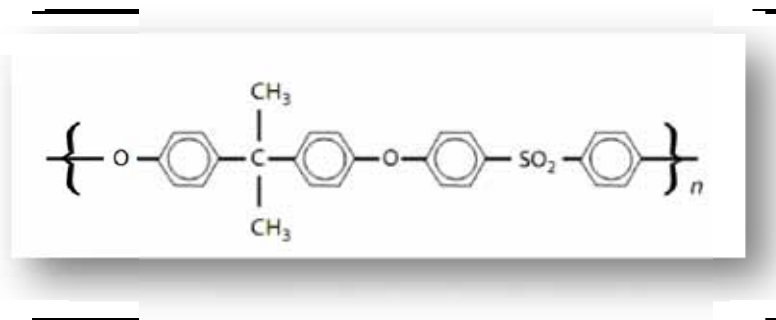
### 1.3 Membranas

Membrana é uma barreira que permite o transporte seletivo de massa entre duas fases. É seletiva porque alguns componentes irão atravessá-la mais eficientemente do que outros. Isto faz com que as membranas sejam apropriadas para a separação de uma mistura de componentes, ou seja, ela é uma barreira seletiva entre duas fases e que poderá ser permeada caso exista uma força diretora, como pressão, concentração ou gradiente de campo elétrico. Pode ser utilizada para o tratamento de grande infinidade de fluidos: gases, águas residuais, água do mar, suspensões, etc. (20)

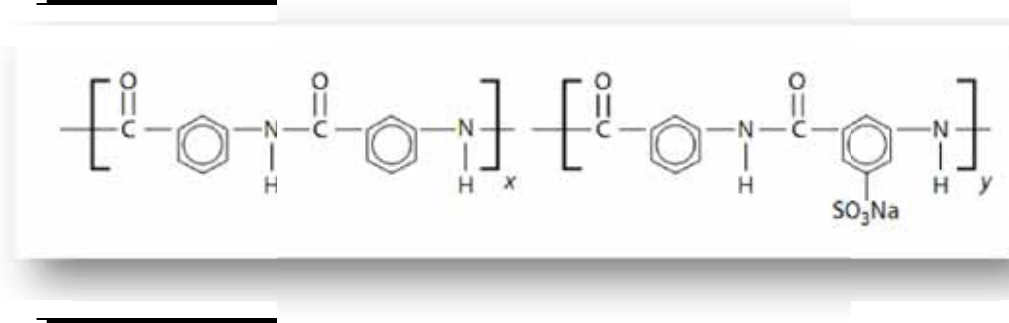
Seu desenvolvimento surgiu com os processos de separação líquido-sólido, e o primeiro experimento documentado data de 1748, onde Nollet utilizou seções de bexiga animal como membrana, introduzindo o termo 'osmose'. No entanto, foi com a manufatura de membranas de acetato de celulose, no início dos anos 1960, por Loeb e Sourirajan, que se estabeleceu o marco para a tecnologia de membranas. (20)

#### 1.3.1 Membranas poliméricas

Materiais poliméricos são extensivamente utilizados na preparação de membranas tanto na ciência quanto na indústria, principalmente para separação de gases, dessalinização de água do mar por osmose reversa, microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração. Membranas de osmose reversa podem ser fabricadas a partir de polisulfona (figura 14), polietersulfona, acetado de celulose, diacetato de celulose e poliamidas aromáticas (figura 15). (20)



**Figura 14** - Estrutura química do polímero polissulfona.



**Figura 15** - Estrutura química de poliamida aromática.

Uma das aplicações mais proeminentes dos polímeros sulfonados é como constituinte das membranas condutoras de prótons utilizadas como separadores em PEMFC (células combustíveis de membrana trocadora de prótons). O polímero perfluorosulfonado *Nafion* (PFSA) representa o estado da arte no que diz respeito a materiais para estas membranas, mas requer níveis altos de hidratação para apresentar condutividade protônica desejável, o que pode limitar sua utilização em alguns casos. (21)

### 1.3.2 Membranas poliméricas para aplicação em células combustíveis

As células de combustível, estes sistemas conversores de energia, foram inventadas no século XIX, e constituem uma das tecnologias mais antigas de conversão de energia elétrica. No século XX, a conversão de energia química em energia elétrica tornou-se crucial devido ao aumento no consumo de energia elétrica. Um dos fatores que mais tem influenciado este desenvolvimento tem sido a crescente preocupação com as consequências ambientais ocasionadas pelo uso de combustíveis fósseis, além da possível escassez deste. (22)

Estes dispositivos são classificados geralmente de acordo com o eletrólito empregado na célula e com a temperatura de operação. (22-24) Exceção é feita no caso da célula de combustível que utiliza metanol, uma vez que este é alimentado diretamente no anodo. Sendo assim, há células combustíveis que trabalham em altas temperaturas (de carbonato fundido – MCFC, e de óxido sólido – SOFC), e aquelas que trabalham em baixa temperatura (alcalina – AFC, de membrana polimérica – PEMFC, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, Célula de Combustível de Membrana Trocadora de Prótons, de metanol – DMFC, e de ácido fosfórico – PAFC). Uma visão geral destas células é mostrada na tabela 4.(22)

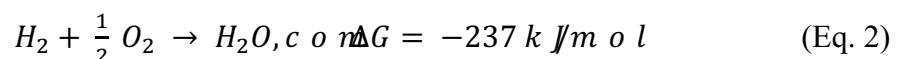
**Tabela 4** – Os diferentes tipos de células de combustível disponíveis. Adaptado de (22)

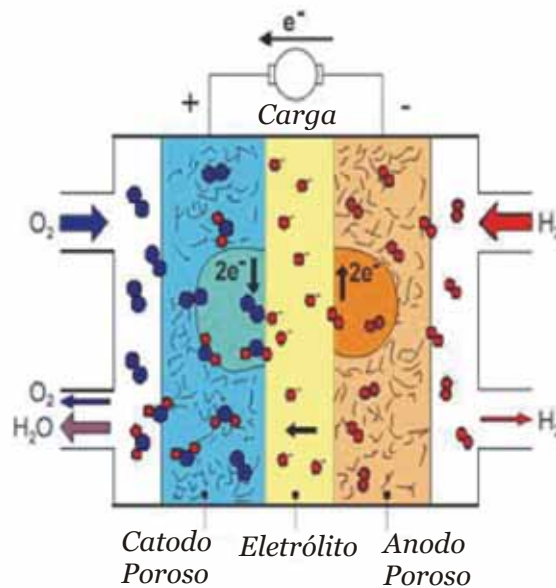
	AFC (Alcalina)	PEMFC (Membranas de Eletrólito Polimérico)	DMFC (Metanol)	PAFC (Ácido Fosfórico)	MCFC (Carbonato Fundido)	SOFC (Óxido Sólido)
<i>Temperatura de funcionamento</i> (°C)	< 100	60 – 120	60 – 120	160 – 220	600 – 800	800 – 1000; é possível funcionamento em temperaturas menores (500 – 600)
<i>Reação anódica</i>	$H_2 + 2O F^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$C H_3O F + H_2O \rightarrow C O_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + C O_3^{2-} \rightarrow H_2O + C O_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
<i>Reação catódica</i>	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2O F^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{3}{2} O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + C O_2 + 2e^- \rightarrow C O_3^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
<i>Aplicações</i>		Transporte Transporte Espacial Fins Militares Sistemas de armazenamento de energia		Combinação de calor e energia para sistemas estacionários descentralizados	Combinação de calor e energia para sistemas estacionários descentralizados e para transporte (trens, barcos..)	
<i>Energia</i>	Plantas pequenas 5 – 150 kW modular	Plantas pequenas 5 – 250 kW modular	Plantas pequenas 5 kW	Plantas pequenas e médias 50 kW – 11 MW	Pequenas plantas de energia 100 kW – 2 MW	Pequenas plantas de energia 100 – 250 kW
<i>Carreador de carga no eletrólito</i>	$O F^-$	$H^+$	$H^+$	$H^+$	$C O_3^{2-}$	$O^{2-}$

As células de combustível são células galvânicas, onde a energia livre de uma reação química é convertida em energia elétrica (através de uma corrente elétrica). A energia livre de Gibbs de uma reação química é relacionada à voltagem da célula através da equação 1. (22)

$$\Delta G = \Delta - n F \Delta U_0 \quad (\text{Eq. 1})$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação,  $F$  é a constante de Faraday, e  $\Delta U_0$  é a voltagem da célula no equilíbrio termodinâmico na ausência de corrente. A reação anódica na célula de combustível é a oxidação de hidrogênio ou de metanol, e a reação catódica é a redução de oxigênio, proveniente do ar, na maioria das vezes. Para um caso de célula de combustível hidrogênio/oxigênio (esquematizada na figura 16), a equação 2 resume a reação global. (22)





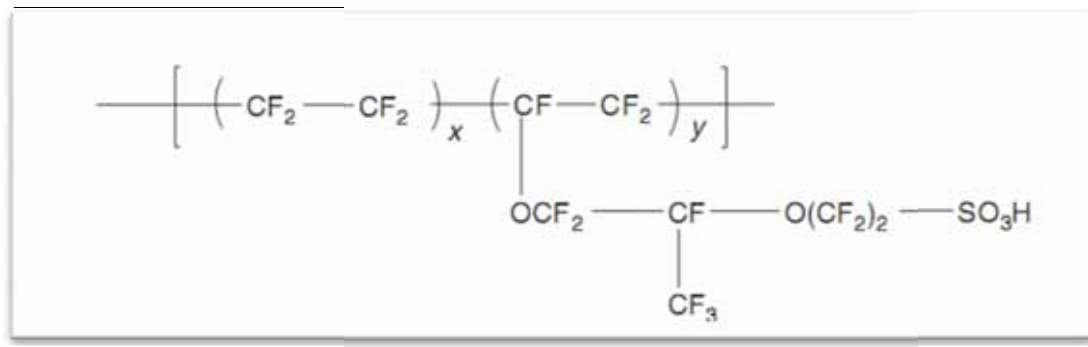
**Figura 16** - Representação esquemática de uma célula de combustível hidrogênio/oxigênio que utiliza membrana de troca protônica (PEMFC). Adaptado de (22)

Em uma PEMFC, os dois eletrodos são separados por meio de uma membrana eletricamente isolante, mas que é ionicamente condutora. O reagente no anodo é hidrogênio, oxidado para formar prótons; no catodo, é oxigênio, reduzido para formar água com os prótons que são transportados pela membrana condutora protônica. As membranas destas células precisam ser capazes de conduzir prótons. A escolha do material da membrana depende da faixa de temperatura em que a célula de combustível irá operar. Polímeros trocadores de cátions, como os sulfonados, são geralmente utilizados.

As membranas condutoras de prótons oferecem vantagens em relação aos demais eletrólitos para células de combustível. Em relação aos eletrólitos líquidos (hidróxido de potássio, ácido fosfórico, carbonato fundido), oferece os benefícios de ser um eletrólito sólido que não vaza para os outros compartimentos da célula, não evapora e é fácil de ser manuseado durante o processo de manufatura. Já em relação aos demais eletrólitos sólidos (óxidos sólidos), oferece maior resistência mecânica, flexibilidade, possibilidade de ser fabricado em grandes quantidades e facilidade de ser interfaceado com os materiais eletródicos. A membrana tem as importantes funções de ser um eletrólito, separador de gás e separador eletrônico. (25)



Uma das principais membranas utilizadas para este fim é aquela de nome comercial Nafion<sup>®</sup>. O Nafion<sup>®</sup>, produzido pela Du Pont, é exemplo de polímero de troca iônica perfluorosulfonado, higroscópico, encontrado comercialmente na forma de filmes ou em solução hidro-alcoólica (5% m/m em alcoóis de baixa massa molar com 10% de água). A estrutura molecular, mostrada na figura 17, é composta por três regiões: uma cadeia hidrofóbica de fluorcarbono; sítios hidrofílicos de clusters iônicos de grupos sulfonato, e uma região interfacial entre as duas anteriores. Esta estrutura não homogênea, aliada à estabilidade e insolubilidade em meio aquoso, torna o polímero bastante adequado ao desenvolvimento de células de combustível, membranas para separação, sensores eletroquímicos e ópticos. (26) Em relação aos custos, uma membrana de 0,30 x 0,30 m tem valor por \$ 210,00 (27), mas este custo pode diminuir gradualmente, conforme se aumente o uso. (25)



**Figura 17** - Estrutura química do Nafion. Extraído de (28).

Existe demanda, mas também escassez, de membranas que apresentem melhores performances que as perfluorosulfonadas, principalmente porque é necessário que a membrana apresente uma condutividade alta operando em uma temperatura de 20 – 80°C. (25)

### 1.3.3 Condutividade Protônica

A condutividade é crucial para qualquer eletrólito de célula combustível, e a condutividade protônica é a primeira característica considerada quando o potencial para aplicação em célula combustível é avaliado. Este valor precisa encontrar-se na faixa entre 50 e 100 mS cm<sup>-1</sup>. A condutividade protônica nos eletrólitos poliméricos é caracterizada primeiramente pela Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), onde uma corrente alternada é aplicada a uma amostra varrendo-se uma faixa de frequências. Em quase todos os polímeros condutores de prótons, a condutividade é fortemente dependente do conteúdo de água presente na membrana. O próton ácido precisa ser dissociado e transportado, e a água

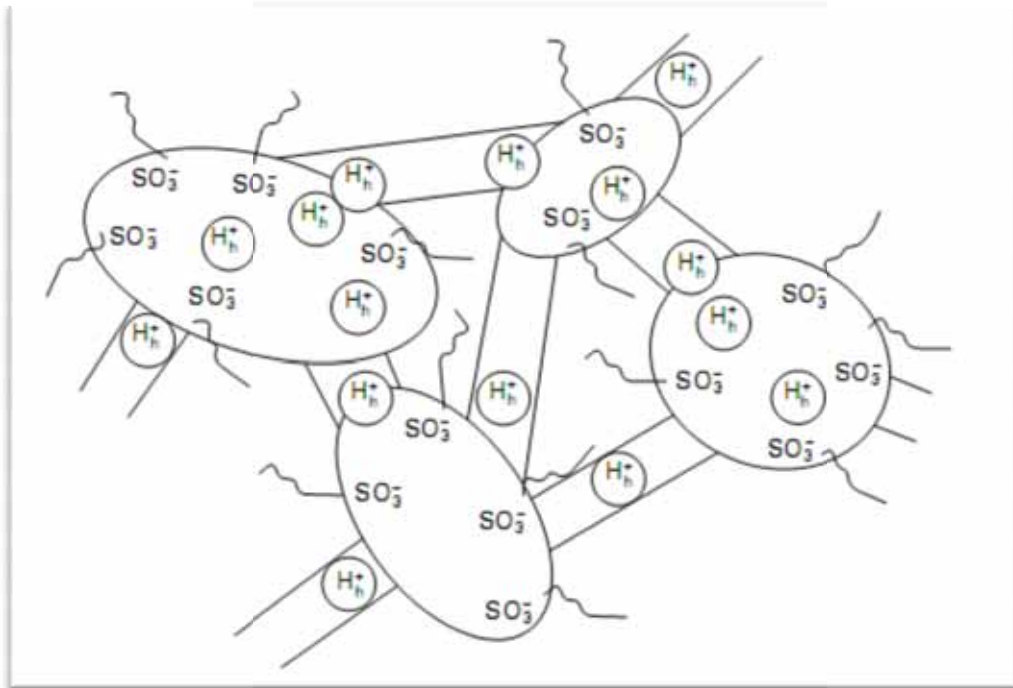
desempenha um papel importante, como base  $B$   $\phi n s t \epsilon d n e i o$  de mobilidade para o próton. (25, 28, 29)

A sulfonação é um dos meios de introduzir a funcionalidade ácida nos polímeros condutores de prótons. A densidade dos sítios ácidos é determinada pelo número de sítios  $S Q H$  por unidade repetitiva. Em membranas desenvolvidas para operar em temperaturas maiores, a condutividade protônica é devida à fosfonação ou dopagem da membrana com um doador ácido de baixa volatilidade, como ácido fosfórico. (25)

As membranas perfluorosulfonadas precisam ter uma quantidade suficiente de água para funcionarem adequadamente em células de combustível. A interação da membrana com água e o conteúdo de água presente na membrana determinam a condutividade protônica desta. Quando em contato com água no estado líquido ou gasoso, Nafion<sup>®</sup> e membranas similares apresentam um inchamento de 20 a 50%. Devido a essa natureza ambígua do polímero, uma vez que possui um esqueleto hidrofóbico e também grupos hidrofílicos, surge instantaneamente uma separação de fases. Uma vez hidratada, os *clusters* iônicos hidrofílicos são formados e conectam-se através de canais de água, formando uma rede. O *cluster* hidrofílico contém os grupos solvatados  $S Q$ , água, e cátions (normalmente  $H^+$ , mas membranas de troca catiônica podem ter  $N a^+$ ,  $K^+$  ou  $L i^+$ ). (29)

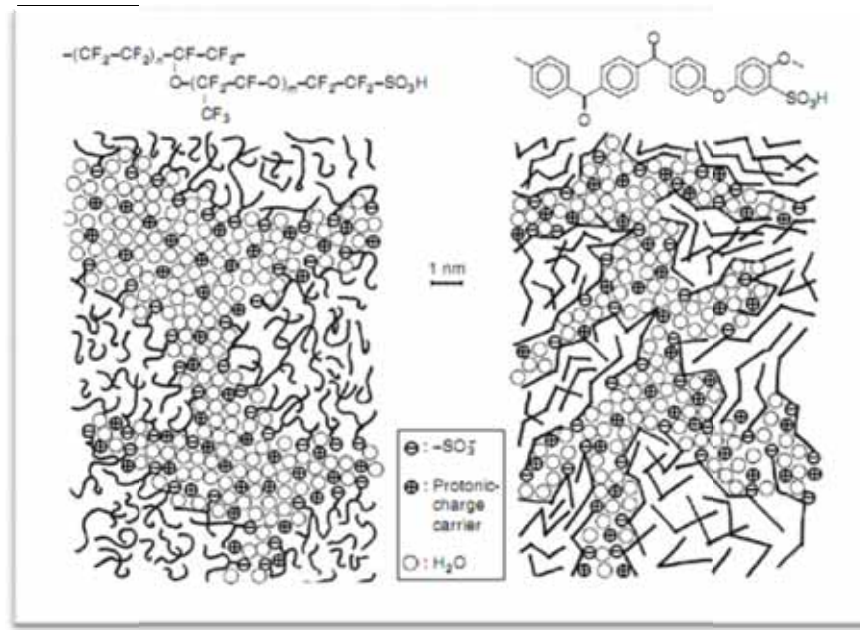
Os mecanismos de condutividade protônica nos polímeros perfluorosulfonados têm sido extensivamente estudados. (29-31) Diversos modelos têm sido estudados no intuito de compreender a transferência de prótons na membrana Nafion<sup>®</sup>. Uma primeira abordagem neste sentido foi conseguida com o estudo do bactericida **Gramicidin**, que abre um túnel na membrana celular de uma maneira que os íons possam entrar no citoplasma bacteriano, causando contaminação interna e doença, mas que não faz distinção entre ânions e cátions, distinguindo apenas tamanhos. (31)

Membranas Nafion<sup>®</sup>, as mais utilizadas devido à elevada estabilidade e à alta condutividade iônica (devido aos grupos sulfônicos  $SO_3H$ , os quais permitem a movimentação protônica e o transporte de prótons hidratados na membrana), são condutores protônicos que contêm cerca de 20% de água, formando conchas de hidratação ao redor dos grupos ácidos sulfônicos. A condutividade é atribuída ao carregamento dos prótons hidratados ( $H_3O^+$ ), os quais movem-se pelos canais de transporte da membrana (figura 18). (32)



**Figura 18** - Estrutura do eletrólito Nafion<sup>®</sup> mostrando os *clusters* de água com os grupos hidrofílicos sulfônicos  $\text{SO}_3\text{H}$  ligados às cadeias laterais do polímero. Os grupos sulfônicos possuem os  $\text{H}^+$  móveis e são responsáveis pelo transporte dos prótons hidratados ( $\text{H}_h^+$ ) e pela condutividade protônica como um todo. (32)

É importante que as membranas perfluorosulfonadas possuam conteúdo suficiente de água para funcionarem adequadamente em célula de combustível, e a interação da membrana com a água e o conteúdo de água resultante na membrana determinam sua condutividade protônica. Quando em contato com água na forma líquida ou de vapor, a membrana absorve em torno de 20% a 50%, e devido à ambivalência do polímero, que tem esqueleto hidrofóbico e grupos cabeça hidrofílicos, ocorre espontaneamente uma separação de fase. Na condição hidratada, são formados *clusters* iônicos hidrofílicos, que conectam-se através de canais de água, formando uma rede. Estes *clusters* hidrofílicos contém os grupos  $\text{SO}_3$  solvatados, água e os cátions (normalmente  $\text{H}^+$ , mas  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Li}^+$  podem ser introduzidos também). Esta rede preenchida com água em um esqueleto hidrofóbico fornece alta condutividade protônica, que lembra um eletrólito aquoso. Esta separação está esquematizada na figura 19 para os polímeros Nafion<sup>®</sup> e PEEK. (29)



**Figura 19** - Representação esquemática da microestrutura do Nafion® (à esquerda) e do PEEK (poli(éter-éter-cetona)) (à direita), ilustrando a separação hidrofílica/hidrofóbica (mais pronunciada no primeiro). ( $\ominus = -SO_3^-$ ,  $\oplus =$  *C a r r e a d l e p r ó t o n*  $\circ = H_2O$ ). (29)

## **2 OBJETIVO**

O objetivo principal deste trabalho foi estudar membranas condutoras iônicas utilizando membranas de CB. Para tanto, os objetivos específicos foram:

- a) Caracterização das membranas de CB pura;
- b) Incorporação de diferentes compostos nas membranas de CB, e avaliação e caracterização dos melhores compósitos obtidos;
- c) Determinação da condutividade iônica dos diferentes compósitos obtidos;
- d) Avaliação da potencialidade destes materiais como membranas condutoras.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Preparo das membranas

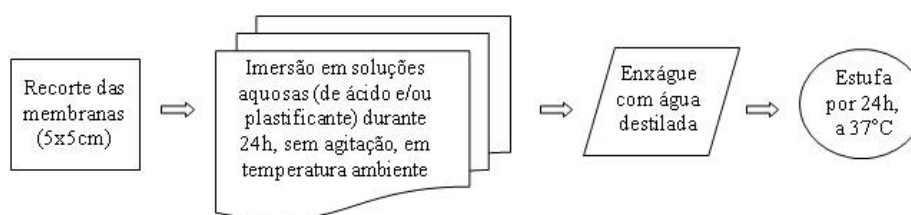
##### 3.1.1 Preparo das membranas de celulose bacteriana (CB)

As mantas de celulose bacteriana foram fornecidas pela empresa *Fibrocell*<sup>®</sup>. A produção de CB, sintetizada pela bactéria *Gluconacetobacter xylinus*, ocorreu em meio Schramm-Hestrin, a 28°C, num tempo que varia de 24 a 48h, sob condições estáticas, em bandejas de 30x50cm. O meio de cultura apresenta a seguinte composição básica: glicose 2% (m/v), peptona 0,5% (m/v), extrato de levedura 0,5%, fosfato dissódico anidro 0,27% (m/v) e ácido cítrico monohidratado 0,115% (m/v). Obteve-se mantas de celulose sob o meio de cultura, nas dimensões do mesmo, com espessura aproximada de 0,20cm. A espessura das membranas foi obtida utilizando-se paquímetro digital ou micrômetro.

##### 3.1.2 Preparo das membranas de CB e ácido acético – CB/HAc

Amostras de celulose bacteriana úmida foram recortadas nas dimensões (5x5cm), com espessura aproximada de 0,3cm, e imersas em diversas soluções aquosas de ácido acético (H<sub>3</sub>CCOOH) (Synth), nas concentrações 5M, 7M, 10M e 14M. As amostras, nomeadas CB/HAc 5M, CB/HAc 7M, CB/HAc 10M e CB/HAc 14M, foram mantidas imersas nestas soluções, a temperatura ambiente, sem agitação mecânica, durante o período de 24 horas. Posteriormente, estas membranas foram retiradas destas soluções, enxaguadas exaustivamente com água destilada, e secas em estufa a 37°C por 24 horas. A espessura final destas membranas foi aproximadamente 0,002 cm.

A preparação das membranas pode ser simplificada no seguinte fluxograma, apresentado na figura 20. Para as demais amostras preparadas, serão mostrados nas tabelas 5 a 11 os nomes das respectivas amostras, a espessura final das membranas (após secagem) e as concentrações das soluções utilizadas.



**Figura 20** – Fluxograma de preparação das membranas.

### 3.1.3 Preparo das membranas de CB e ácido trifluoroacético – CB/TFA

Na tabela 5 constam espessura final e concentrações das soluções em que as membranas de CB permaneceram imersas para preparo das amostras CB/TFA.

**Tabela 5** - Espessura final e condições de preparo das amostras CB/TFA

Amostras	CB/TFA 1M	CB/TFA 0,1M	CB/TFA 0,01M
Espessura (cm)	0,0012	0,002	0,0012
$C_{\text{Soluções TFA}}$ ( $F_3C_2O_2, Mallinckdell$ )	1M	0,1M	0,01M

### 3.1.4 Preparo das membranas de CB e trietanolamina – CB/TEA

Na tabela 6 constam espessura final e concentrações das soluções em que as membranas de CB permaneceram imersas para preparo das amostras CB/TEA.

**Tabela 6** - Espessura final e condições de preparo das amostras CB/TEA

Amostras	CB/TEA 1M	CB/TEA 0,1M	CB/TEA 0,01M
Espessura (cm)	0,040	0,020	0,001
$C_{\text{soluções TEA}}$ ( $C_6H_{15}N_3, Syn$ )	1M	0,1M	0,01M

### 3.1.5 Preparo das membranas de CB e glicerol – CB/Glicerol

Na tabela 7 constam espessura final e concentrações das soluções em que as membranas de CB permaneceram imersas para preparo das amostras CB/Glicerol.

**Tabela 7** - Espessura final e condições de preparo das amostras CB/Glicerol

Amostras	CB/Glicerol 1M	CB/Glicerol 0,1M	CB/Glicerol 0,01M
<b>Espessura (cm)</b>	0,020	0,002	0,0012
<b>C<sub>Solução Glicerol</sub></b> <b>(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, S y n )</b>	1M	0,1M	0,01M

### 3.1.6 Preparo das membranas de CB, ácido acético e trietanolamina – CB/HAc/TEA

Na tabela 8 constam espessura final e concentrações das soluções em que as membranas de CB permaneceram imersas para preparo das amostras CB/HAc/TEA.

**Tabela 8** - Espessura final e condições de preparo das amostras CB/HAc/TEA

Amostras	CB/HAc/TEA 1M	CB/HAc/TEA 0,1M	CB/HAc/TEA 0,01M
<b>Espessura (cm)</b>	0,030	0,008	0,002
<b>C<sub>Soluções HAc/TEA</sub></b>	10M em Hac		
	1M em TEA	0,1M em TEA	0,01M em TEA

### 3.1.7 Preparo das membranas de CB, ácido trifluoroacético e glicerol – CB/TFA/Glicerol

Nas tabelas 9 e 10 constam as concentrações das soluções em que as membranas de CB permaneceram imersas para preparo das amostras CB/TFA/Glicerol. Na tabela 11 encontram-se os nomes utilizados para as amostras e a espessura final destas.

**Tabela 9** - Condições de preparo das amostras CB/TFA/G 1 a 3

Amostras	CB/TFA/G1	CB/TFA/G2	CB/TFA/G3
<b>C<sub>Soluções TFA/Glicerol</sub></b>	1M em Glicerol		
	1M em TFA	0,1M em TFA	0,01M em TFA

**Tabela 10** - Condições de preparo das amostras CB/TFA/G 4 a 6

Amostras	CB/TFA/G4	CB/TFA/G5	CB/TFA/G6
<b>C<sub>Soluções TFA/Glicerol</sub></b>	0,1M em Glicerol		
	1M em TFA	0,1M em TFA	0,01M em TFA



**Tabela 11** - Amostras e respectivos nomes e espessura final

<b>Amostras</b>	<b>Nome</b>	<b>Espessura (cm)</b>
<b>CB/TFA 1M/G 1M</b>	CB/TFA/G 1	0,022
<b>CB/TFA 0,1M/G 1M</b>	CB/TFA/G 2	0,023
<b>CB/TFA 0,01M/G 1M</b>	CB/TFA/G 3	0,010
<b>CB/TFA 1M/G 0,1M</b>	CB/TFA/G 4	0,002
<b>CB/TFA 0,1M/G 0,1M</b>	CB/TFA/G 5	0,011
<b>CB/TFA 0,01M/G 0,1M</b>	CB/TFA/G 6	0,002

## **3.2 Técnicas utilizadas na caracterização das membranas**

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

As micrografias MEV foram obtidas em um equipamento LEO (modelo 440) com detector OXFORD, operando com feixe de elétrons de 10 kV e em JEOL JSM – 7500F Scanning Electron Microscope. As amostras foram recobertas com 10nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 e mantidas em dessecador até o momento de análise.

### **3.2.2 Difratometria de raios-X**

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um difratômetro Siemens Kristalloflex, com filtro de níquel e radiação  $\text{CuK}_\alpha$ , entre os ângulos  $2\theta$  de 4 a  $70^\circ$  e tempo de contagem de 2s. As amostras foram colocadas sobre um suporte de vidro.

### **3.2.3 Espectroscopia Vibracional da Região do Infravermelho**

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras sólidas foram obtidos no espectrômetro FT-IR, modelo Spectrum 2000 da Perkin Elmer em pastilhas de KBr. Espectro de amostra de celulose bacteriana foi realizado sob as seguintes condições: porcentagem de transmitância (%T) com um acúmulo de 32 varreduras, com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , na faixa de absorção de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram trituradas e diluídas sobre uma pastilha de KBr.

### 3.2.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos no espectrômetro Raman HORIBA JOBIN YVON modelo LabRAM HR 800, operando com um laser de He-Ne em 632,81 nm munido de câmera CCD modelo DU420A-OE-325 do mesmo fabricante. Os espectros foram obtidos na região de 100 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com um “hole” de 100  $\mu\text{m}$ , tempo de 300s e 3 ciclos.

### 3.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas DSC foram obtidas utilizando-se um DSC modelo Q100 TA Instruments. As condições utilizadas nos experimentos foram: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL, e razão de aquecimento de 10°C por minuto. Como referência usou-se cadinho de alumínio vazio.

### 3.2.6 Análise Termogravimétrica

As curvas TG foram obtidas utilizando-se um equipamento TA Instruments e uma célula SDT. As condições utilizadas dos experimentos foram: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL, e razão de aquecimento de 10°C por minuto.

### 3.2.7 Medidas de Condutividade Iônica

As medidas de condutividade iônica foram efetuadas utilizando-se um potenciostato Solartron SI 1260, acoplado a um microcomputador (Figura 21j). A amostra foi prensada entre dois eletrodos de aço inoxidável polidos (figuras 21a-f). Os contatos elétricos são o fundo metálico da célula e a haste de aço inoxidável posicionada sobre o eletrodo superior. A célula foi concebida de tal forma que permite a prensagem da amostra sob vácuo. Um termopar foi colocado dentro da haste para a leitura direta da temperatura do sistema. O aquecimento da célula (de temperatura ambiente até 80°C) foi realizado com auxílio de um forno EDG 1800 (figuras 21g-i). Otimizações anteriores mostraram que os parâmetros mais apropriados para as medidas nesta célula e com as amostras utilizadas (poliméricas) são frequência de  $10^7$  a 10Hz, com uma amplitude de 5mV, realizadas em circuito aberto.



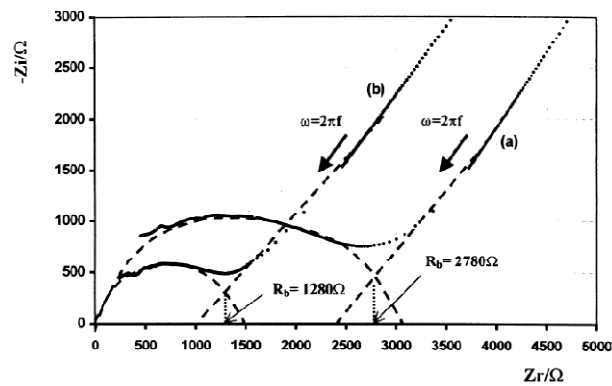
**Figura 21** - Acondicionamento de amostra na célula de medida, entre os eletrodos de aço (a-f), célula de medida sendo inserida em abertura do forno (g-h), célula conectada aos “jacarés” (conectores em garra) (i), e Potenciostato Solartron, acoplado ao microcomputador (j).

O valor da condutividade da membrana,  $\sigma$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ), pode ser calculado utilizando-se a equação 3,

$$\sigma = l / (R_b A) \quad (3)$$

onde  $l$  é a espessura (em cm) da membrana,  $A$  é a área (em  $\text{cm}^2$ ) de contato entre a membrana e o eletrodo, e  $R_b$  é a resistência *bulk* (resistência da membrana).

Na figura 22, é mostrada a maneira como a resistência *bulk*,  $R_b$ , é encontrada – do intercepto do semicírculo observado em frequências mais altas com a reta observada em frequências mais baixas, faz-se a extrapolação até o eixo das abscissas .

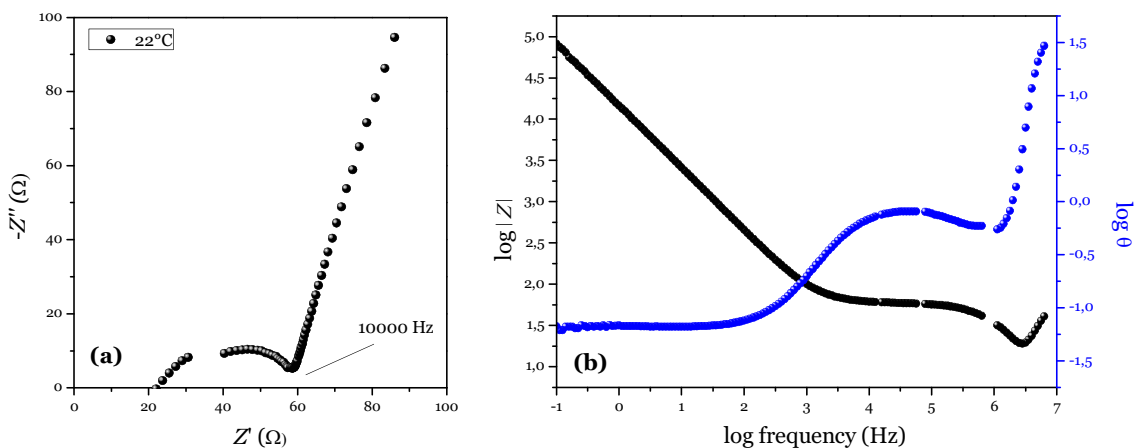


**Figura 22** - Exemplo de gráfico no plano complexo para amostras que utilizam acetato de quitosana [33].  $R_b$  é extraída da interseção entre a depressão do semicírculo e da reta.

Em casos onde torna-se difícil obter  $R_b$  diretamente do diagrama de Nyquist (figura 23a), é possível extraí-los segundo método descrito por Qian et al. (34), utilizando os diagramas de  $\log |Z|$  versus  $\log$  da frequência e  $\log \theta$  versus  $\log$  da frequência (figura 23b). A equação 4 é utilizada,

$$R_b = |Z| \cdot \cos \theta \quad (\text{Eq. 4})$$

onde  $|Z|$  é o módulo da impedância, obtido do intercepto do *plateau* (em frequências mais altas, em torno de  $10^4$  Hz) com eixo da ordenada, e  $\theta$  é o ângulo de fase, extraído da região onde há um mínimo (também em frequências mais altas).



**Figura 23** – Diagramas (a) no plano complexo de (b) de  $\log |Z|$  versus frequência e  $\log \theta$  versus log frequência.

Os resultados obtidos através do método de extrapolação do intercepto do semicírculo com a reta, no diagrama no plano complexo, são semelhantes àqueles obtidos através do método que utiliza os valores de módulo da impedância e  $\cos \theta$ . Para ilustrar este fato,

utilizou-se uma medida de impedância realizada em temperatura de 22°C para a amostra CB/TFA/G1 (figura 23) e extraiu-se os valores de  $R_b$  utilizando ambos os métodos.

Desta forma, o valor obtido do diagrama no plano complexo é 58,354  $\Omega$ . Obtendo-se os valores de módulo da impedância,  $|Z|$ , e do ângulo de fase,  $\theta$ , a partir da equação 4, temos que:

$R_b = |Z| \cdot \cos \theta = 58,605 \cdot \cos(-5,1706) = 58,605 \cdot 1 = 58,605 \Omega$ , mostrando que obtém-se valores semelhantes em ambos os métodos de cálculo de  $R_b$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização da membrana de CB

A figura 24 mostra as imagens de celulose bacteriana úmida (7a) e celulose bacteriana seca em estufa a 37°C (7b).



**Figura 24** - Membrana de celulose bacteriana (a) úmida e (b) seca.

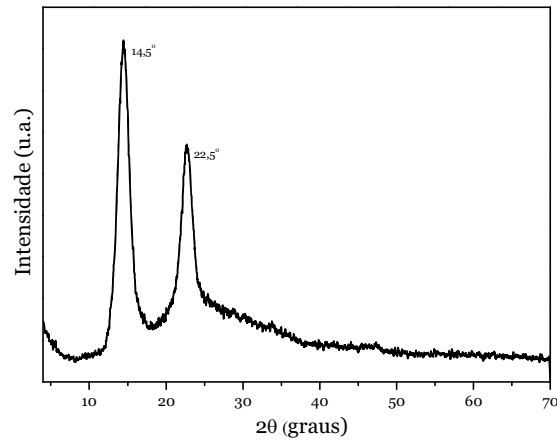
A celulose bacteriana é um hidrogel consideravelmente transparente e altamente hidratado, contendo 1% de polissacarídeo e 99% de água. Mesmo apresentando alta capacidade de retenção de água, esta é facilmente eliminada sob pressão dos dedos ou quando a membrana é exposta ao ambiente, tornando-a opaca. (16)

No intuito de determinar o grau de cristalinidade das membranas, foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX), pois macromoléculas e polímeros podem formar cristais em analogia aos compostos inorgânicos, minerais, etc. A DRX utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina. (35)

O difratograma de DRX da celulose bacteriana seca é mostrado na figura 25. Os dois picos de difração largos localizados em 14,5° e 22,5° são atribuídos às distâncias interplanares características das fases I<sub>α</sub> e I<sub>β</sub> da celulose (planos 100<sub>1α</sub>, 110<sub>1β</sub> e 010<sub>1β</sub> em 14,5° e 110<sub>1α</sub> e 200<sub>1β</sub> em 22,5°) (36). O difratograma revela ainda uma banda larga e com intensidade baixa, atribuída à presença de regiões amorfas na celulose bacteriana. O índice de cristalinidade foi calculado de acordo com Segal et al. (37), utilizando-se a equação 5,

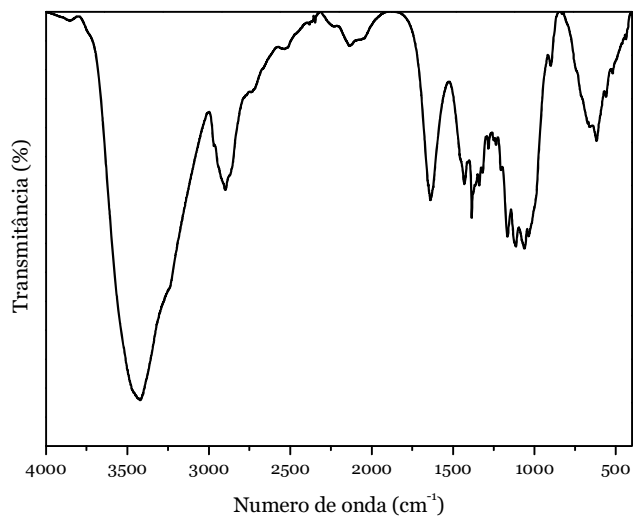
$$C r \neq \frac{I_{20\sigma} h m}{I_{200}} \times 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

onde  $CrI$  expressa o grau de cristalinidade,  $I_{200}$  é a intensidade máxima (em unidades arbitrárias) da difração do plano 200 e  $I_{am}$  é a intensidade da difração, nas mesmas unidades, em  $2\theta = 18^\circ$ . Nestas condições, o índice de cristalinidade obtido foi de 77%.



**Figura 25** - Difratograma de raios-X da amostra de celulose bacteriana submetida a secagem em estufa a  $37^\circ\text{C}$ .

A figura 26 apresenta resultados de análises por Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho para amostra de celulose bacteriana seca em estufa a  $37^\circ\text{C}$ . As principais atribuições que caracterizam a celulose são:  $3500\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento OH;  $2900\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento CH de alcanos e estiramento assimétrico  $\text{CH}_2$ ;  $2800\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento simétrico  $\text{CH}_2$ ;  $1600\text{ cm}^{-1}$  à deformação OH;  $1400\text{ cm}^{-1}$  à deformação  $\text{CH}_2$ ;  $1370\text{ cm}^{-1}$  à deformação  $\text{CH}_3$ ;  $1340\text{ cm}^{-1}$  à deformação OH e  $1320\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$  à deformação CO. (38) Os demais estiramentos observados para celulose são mostrados na tabela 12.



**Figura 26** - Espectro Vibracional na região do Infravermelho de amostra de celulose bacteriana seca.

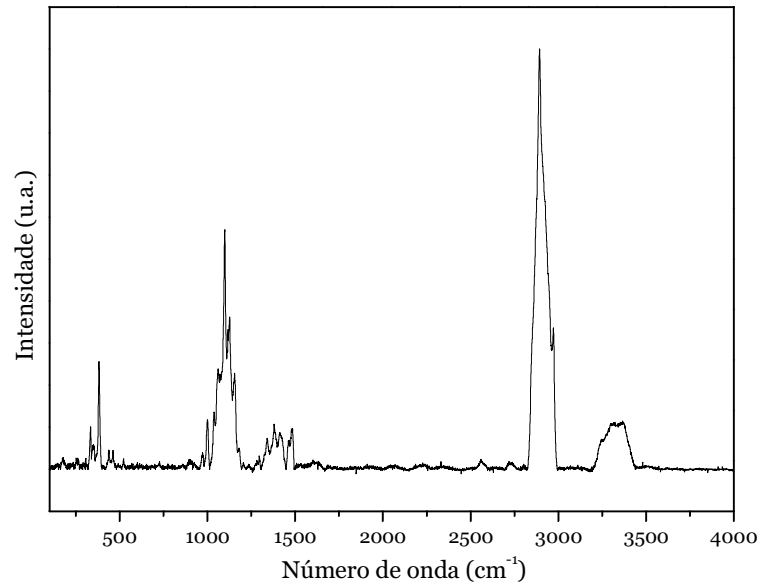
**Tabela 12** - Frequência das vibrações características da celulose (24)

<b>Vibração</b>	<b>Faixa de frequência (cm<sup>-1</sup>)</b>
$\delta$ OH	400-700
<b>fora do plano</b>	
$\delta_{as}$ CH <sub>2</sub>	700-900
<b>no plano</b>	
$\nu_s$ C-O	900
$\nu$ C-O/C-C	~1025
$\nu_s$ C-O/C-C	~1060
OH	1205
<b>ligação no plano</b>	
OH	1335
<b>ligação no plano</b>	
CH	1370
<b>ligação</b>	
$\delta$ H <sub>2</sub> O	1640
$\nu$ C-H	2900
$\nu$ OH	3300

Espectros Raman são representações mais acuradas dos modos vibracionais característicos de amostras como celulose. O espectro vibracional Raman da CB é mostrado na figura 27. Algumas frequências relativas à estrutura da CB encontram-se listadas na tabela 13. (39, 40)

Na região 250-550 cm<sup>-1</sup>, predominam os modos vibracionais envolvendo deformações de esqueleto de CCC, COC, OCC e OCO. A região compreendida entre 550 e 950 cm<sup>-1</sup> mostra bandas de intensidade fraca que aparecem espaçadas para CB pura. Bandas em 950 - 1180 cm<sup>-1</sup> são devido às vibrações de estiramento de CC e CO. Entre 1180 e 1270 cm<sup>-1</sup>, os modos vibracionais envolvem estiramento do esqueleto da celulose e deformação de CH. Há um conjunto de bandas na região 1270 – 1500 cm<sup>-1</sup> devido às vibrações de deformação de CCH, OCH, COH e HCH. As bandas Raman em 1455 e 1479 cm<sup>-1</sup> referem-se aos modos de deformação de HCH, combinados aos de COH. As vibrações de estiramento de CH e CH<sub>2</sub> ocorrem na região entre 2800 e 3000 cm<sup>-1</sup>. A banda em 2885 cm<sup>-1</sup> é devida aos prótons de CH, e uma vez que há mais grupos CH que CH<sub>2</sub>, a banda de estiramento de CH deve ser a mais intensa. Bandas em 2848 e 2868 cm<sup>-1</sup> são referentes aos modos vibracionais de estiramento simétrico de CH<sub>2</sub>. A região 3200 – 3500 cm<sup>-1</sup> compreende as vibrações de estiramento de OH. (41)





**Figura 27** - Espectro de Espalhamento Raman obtido para CB.

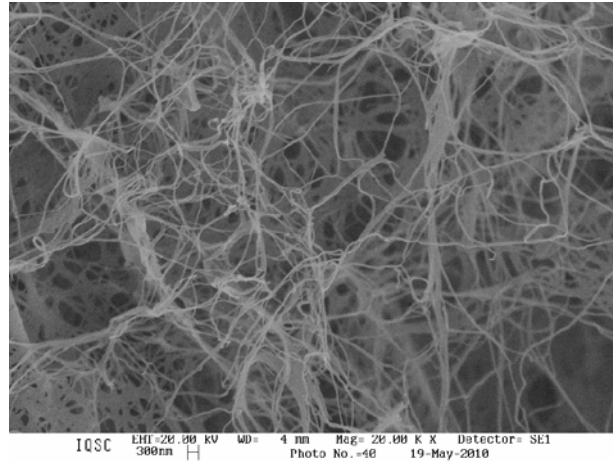
**Tabela 13** - Frequências Raman relacionadas aos modos vibracionais dos grupos da CB

Frequências (cm <sup>-1</sup> )	Vibrações
3241	v(OH)
3302	
3363	
2972	v(CH)
1465	δ(CH <sub>2</sub> )
1482	
1375	δC – H
1340	δO – H
1295	δC – H e δO – H
1155	v(CO) (vibrações de
1127	estiramento das ligações
	glicosídicas β-1,4 entre as
	unidades D-glucose na
	celulose)
1060	δ(OH)
1037	
968	δ(CH <sub>2</sub> )

A morfologia da CB foi estudada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). As funções biológicas e as numerosas aplicações da celulose devem-se à distinta morfologia de suas fibras. Esta hierarquia morfológica é definida por fibrilas elementares, microfibrilas e as bandas microfibrilares. (2)

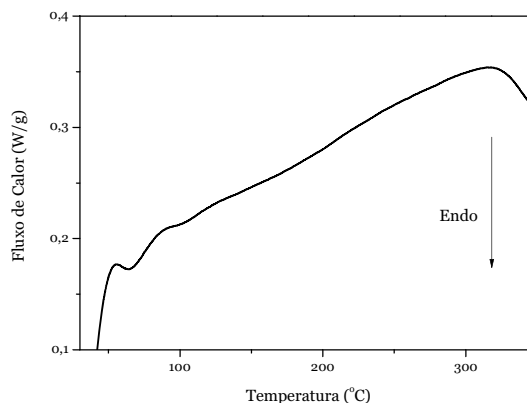
Na figura 28 são mostradas micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal de celulose bacteriana. Dessa maneira, foi possível observar as camadas de celulose, que é produzida camada a camada pela bactéria *Gluconacetobacter xylinus*. Além disso, observou-

se também os emaranhados de cadeias de celulose que formam uma estrutura de rede ultrafina. Esta estrutura esponjosa compreende nanofibras contínuas de 3 a 20 nanômetros, dependendo da origem da celulose.



**Figura 28** - Micrografia (MEV) da CB liofilizada em magnificação de 20000 vezes.

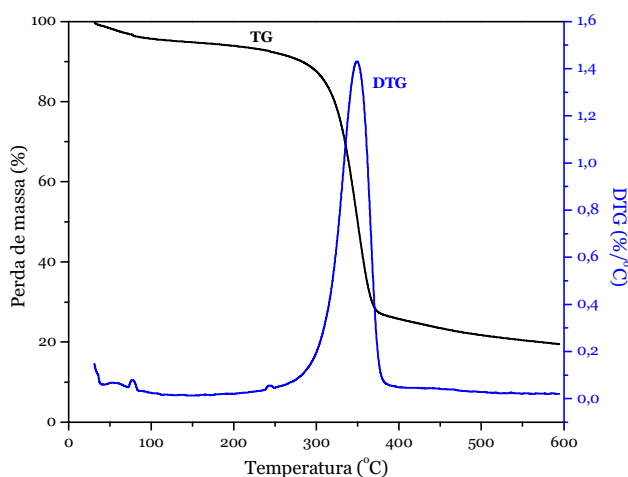
As transições térmicas características das membranas de CB foram determinadas usando análise térmica diferencial (DSC). Na figura 29 é mostrada curva DSC para a amostra de CB seca em estufa a 37°C. Observa-se, por volta de 70°C, um evento endotérmico devido à perda de água adsorvida, provavelmente na sua superfície. O início do pico largo em 330°C pode ser atribuído à pirólise parcial da fragmentação de ligações carbonílicas e carboxílicas das unidades de anidroglicose, fornecendo carbono e monóxido de carbono. (42)



**Figura 29** - DSC de CB seca em estufa.

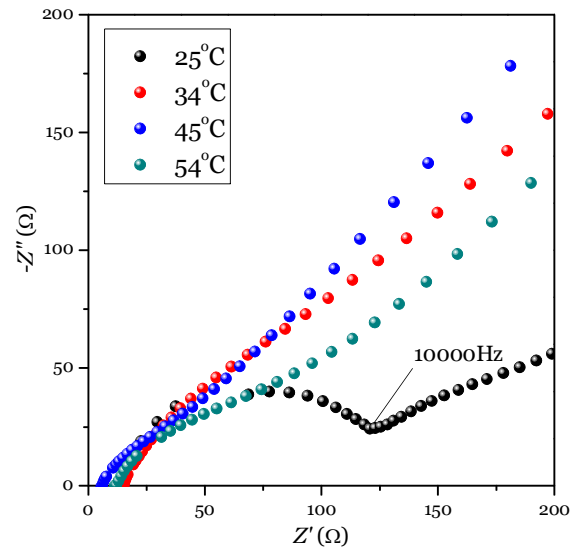
A figura 30 apresenta curva termogravimétrica da amostra de celulose bacteriana seca em estufa 37°C. Pode-se observar uma perda de massa próximo a 80°C, ocasionada pela evaporação da água adsorvida e comprovando os resultados de DSC. Entre 250°C e 350°C nota-se perda de massa decorrente do processo de degradação da celulose (despolimerização,

desidratação e decomposição das unidades glicosídicas) seguido pela formação de resíduos carbonáceos em quantidade de 20% a 600°C. Esta perda de massa é correspondente ao início da mudança endotérmica da curva DSC (figura 29). (38) O pico da curva DTG fornece a  $T_{onset}$  de degradação da CB (350°C).



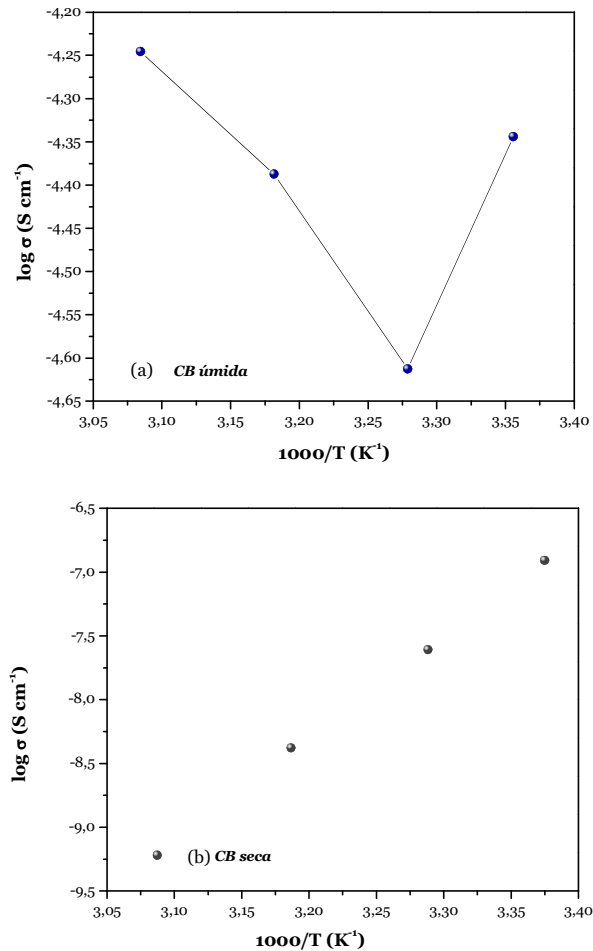
**Figura 30** - Curvas TG/DTG da CB seca.

Efetuiu-se medidas de impedância complexa utilizando-se membranas de CB úmida (diagrama no plano complexo apresentado na figura 31) e também membranas secas em estufa a 37°C. Utilizou-se como amostra membranas de celulose bacteriana úmida, de espessura 0,314 cm, e secas, de espessura 0,002 cm. Amostras circulares de 1,54 cm<sup>2</sup> de área foram utilizadas em medidas de Impedância Complexa, para obtenção dos valores de Resistência a diferentes temperaturas. Obteve-se valores de condutividade iônica (calculados com base na equação 3) nas temperaturas de 25°C a 54°C para as membranas úmidas, devido, principalmente, ao fato da membrana ser altamente hidratada e manter umidade ainda a 50°C. A presença de água é responsável pelo aumento da condutividade, em relação às membranas secas. No entanto, notou-se que a CB desidrata-se facilmente a partir de 55°C e que os valores de condutividade diminuem. Isto é observado para as membranas perfluorosulfonadas, por exemplo, que possuem melhor condutividade quanto maior o grau de hidratação. (29, 30)



**Figura 31** - Diagrama no plano complexo da CB úmida em temperaturas de 25 a 54°C.

Na figura 32 são mostrados os diagramas de Arrhenius da CB úmida e da CB seca, onde é possível notar que quando seca, com pouquíssima umidade, possui valores de condutividade iônica bastante baixos, valores estes que diminuem conforme se aumenta a temperatura, enquanto a CB úmida apresenta valores mais altos, como consequência do elevado grau de hidratação em que se encontra, em um processo onde a condutividade aumenta com aumento da temperatura.



**Figura 32** - Gráfico de Arrhenius para CB (a) úmida e (b) seca.

Os valores de condutividade iônica obtidos com CB úmida (tabela 14) são bastante altos, da ordem de  $10^{-5}\ S\ cm^{-1}$  em temperatura ambiente. A medida de impedância foi efetuada na faixa de temperatura de 25 a  $80^{\circ}C$ , embora tenha sido possível extrair valores de resistência do eletrólito apenas na faixa de 25 a  $55^{\circ}C$ , uma vez que acima desta temperatura não foi possível obter-se linearidade dos pontos medidos. Isto é explicado devido à evaporação da água da CB úmida: acima de  $55^{\circ}C$ , a CB torna-se mais seca e menos condutora. Pode ser observado, então, que a CB úmida apresenta alta condutividade iônica em temperatura ambiente, mas que não é mantida conforme a temperatura aumenta. Isto dificulta a aplicação da CB úmida em dispositivos (janelas eletrocromáticas e baterias), mas ao mesmo tempo mostra que ela pode ser considerada um material condutor em determinadas condições.

**Tabela 14** - Valores de condutividade iônica obtidos com membranas de celulose bacteriana úmida e seca

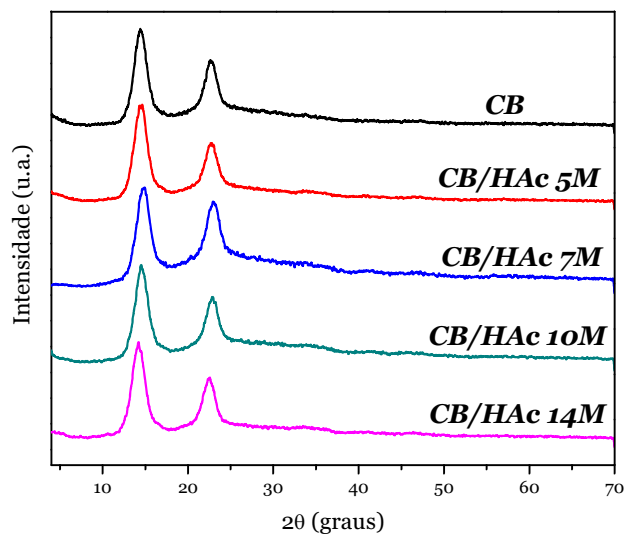
Temperatura (°C)	Condutividade iônica (S cm <sup>-1</sup> )	
	Membrana seca	Membrana úmida
25	1,2 x 10 <sup>-7</sup>	4,5 x 10 <sup>-5</sup>
34	2,5 x 10 <sup>-8</sup>	2,4 x 10 <sup>-5</sup>
45	4,2 x 10 <sup>-9</sup>	4,1 x 10 <sup>-5</sup>
54	6,0 x 10 <sup>-10</sup>	5,7 x 10 <sup>-5</sup>

As medidas de condutividade também foram efetuadas utilizando-se CB seca. Nestas condições, com pouca umidade na membrana, a CB apresenta valores de condutividade iônica baixos, da ordem de 10<sup>-7</sup> S cm<sup>-1</sup> em temperatura ambiente (tabela 14). Isto mostra que a CB seca pode não ser considerada um condutor, assemelhando-se a um material isolante, tanto que uma das aplicações da celulose seca é como papel isolante em capacitores elétricos. (4)

#### 4.2 Caracterização da membrana de CB e ácido acético (HAc) – CB/HAc

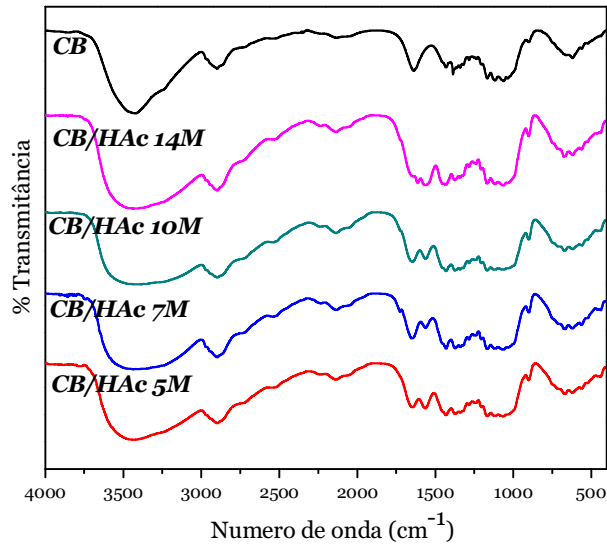
Com base nos resultados obtidos anteriormente (com celulose úmida e seca), onde a condutividade da CB úmida diminuiu com o aumento da temperatura (devido à desidratação da membrana) e a condutividade da CB seca é baixa (também devido aos menores teores de umidade), resolveu-se utilizar soluções de ácido acético para imersão das membranas úmidas de CB, objetivando promover a condução protônica nestas membranas. (43, 44) Qiao et al. preparou membranas de maneira semelhante, mergulhando filmes poliméricos diretamente em soluções de ácido acético. (45)

Os difratogramas de raios X das amostras CB/HAc é mostrado na figura 33, juntamente com o da CB. Percebe-se bastante semelhança entre o difratograma da CB e os das amostras CB/HAc 5M, CB/HAc 7M, CB/HAc 10M e CB/HAc 14M. Calculou-se a cristalinidade, de acordo com Segal et al.[37], obtendo-se os valores de 78%, 74%, 77% e 79%, respectivamente. Comparando-se estes valores com aquele obtido para CB, 77%, conclui-se que a adição de ácido acético não provocou alterações significativas na estrutura das membranas.



**Figura 33** - Difratoograma da CB e das diferentes amostras CB/HAc.

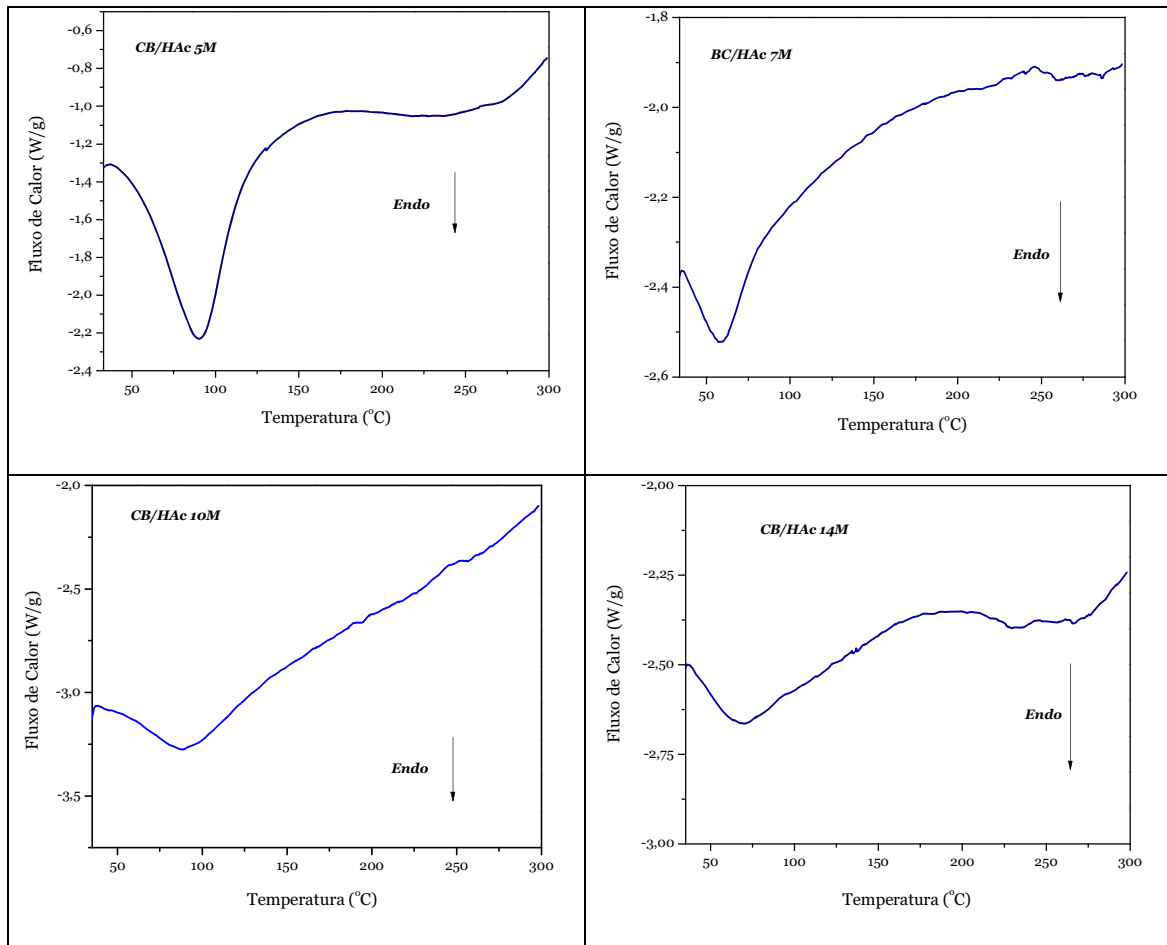
Na figura 34 são apresentados os resultados de análises por Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho para amostras CB, CB/HAc 14M, CB/HAc 10M, CB/HAc 7M e CB/HAc 5M. As bandas referentes à CB aparecem também nos espectros das amostras CB/HAc. No estado líquido ou sólido, os ácidos carboxílicos existem na forma de dímeros, devido às fortes ligações de hidrogênio. (46) Nota-se, nos espectros obtidos, uma banda intensa referente ao estiramento OH, na região de  $3300 - 2500\text{cm}^{-1}$ , apresentada por dímeros de ácidos carboxílicos (devido aos grupos OH do ácido) e por moléculas de água adsorvidas, e bandas relativas ao íon carboxilato: de estiramento assimétrico em  $1561\text{cm}^{-1}$  e de estiramento simétrico em  $1447\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas intensificam aquela observada em aproximadamente  $1639\text{cm}^{-1}$ , atribuída à deformação do grupo OH da CB. Os espectros obtidos de CB/HAc, bastante semelhantes aos de CB, sugerem que não houve alteração estrutural da CB após imersão nas soluções de ácido acético.



**Figura 34** - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da CB e das amostras CB/HAc.

Na figura 35 são apresentados os resultados das medidas DSC. Os picos endotérmicos, referentes à perda de água, observadas na faixa de 30-150°C, possuem seus máximos, referentes à temperatura máxima em que ocorre a perda de água, deslocados conforme varia-se a concentração de ácido acético da solução em que as membranas ficaram imersas. As temperaturas desses picos são mostradas na tabela 15, onde observou-se que a perda máxima de água das amostras CB/HAc 5M e CB/HAc 10M acontece em aproximadamente 90°C, mostrando que estas amostras demoram mais para perder umidade, possivelmente devido a maior formação de ligações de hidrogênio.



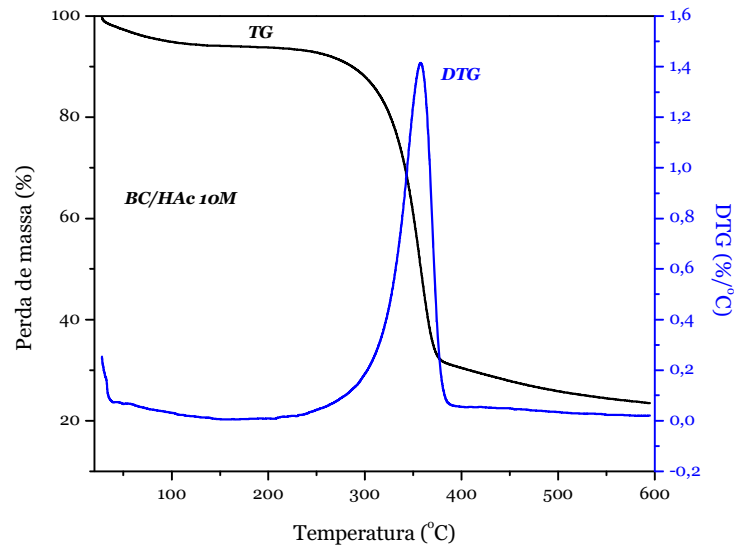


**Figura 35** - Curvas DSC das diferentes amostras CB/HAc.

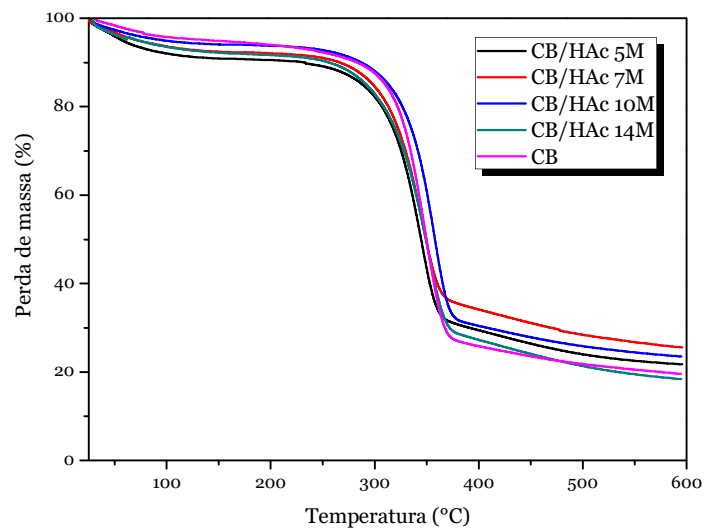
**Tabela 15** - Temperaturas dos picos endotérmicos das amostras CB/HAc

Amostras	T <sub>pico endotérmico</sub> (°C)
CB/HAc 5M	90
CB/HAc 7M	58
CB/HAc 10M	89
CB/HAc 14M	71

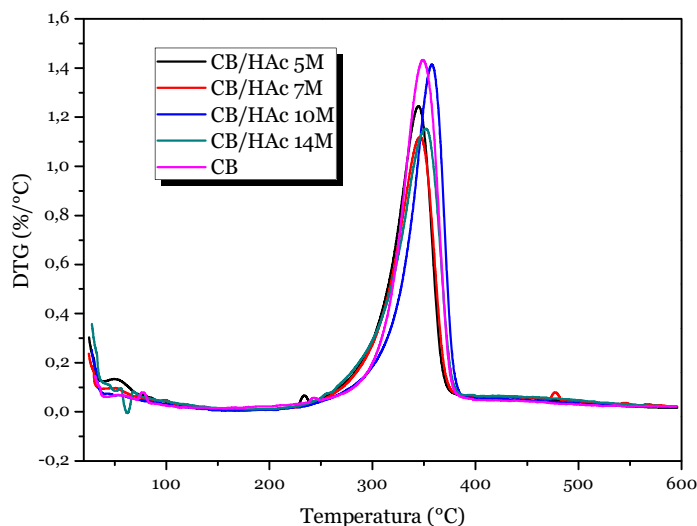
As curvas TG e DTG da amostra BC/HAc 10M são mostradas na figura 36. Curvas TG e DTG da CB e das diferentes amostras CB/HAc são apresentadas, respectivamente, nas figuras 37 e 38. A temperatura *onset*,  $T_{onset}$ , obtida do pico da curva DTG, indica o início do processo de degradação, e é apresentada, na tabela 16, juntamente com valores de teores de umidade. Comparando-se os valores de  $T_{onset}$ , observou-se que a amostra CB/HAc 10M é a que degrada em uma temperatura ligeiramente maior, ao mesmo tempo em que apresenta menor teor de umidade, e isto pode ser explicado devido a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de ácido acético e a cadeia de celulose, deixando-a mais estável termicamente.



**Figura 36** - Curvas TG/DTG da amostra CB/HAc 10M.



**Figura 37** - Curvas TG obtidas para as amostras CB e CB/HAc 5M, 7M, 10M e 14M.



**Figura 38** - Curvas DTG obtidas para as amostras CB e CB/HAc.

**Tabela 16** - Teor de umidade e  $T_{onset}$  das amostras CB/HAc

Amostras	Teor de umidade (%)	$T_{onset}$ (°C)
CB/HAc 5M	9,0	345
CB/HAc 7M	7,4	346
CB/HAc 10M	6,0	358
CB/HAc 14M	7,8	352

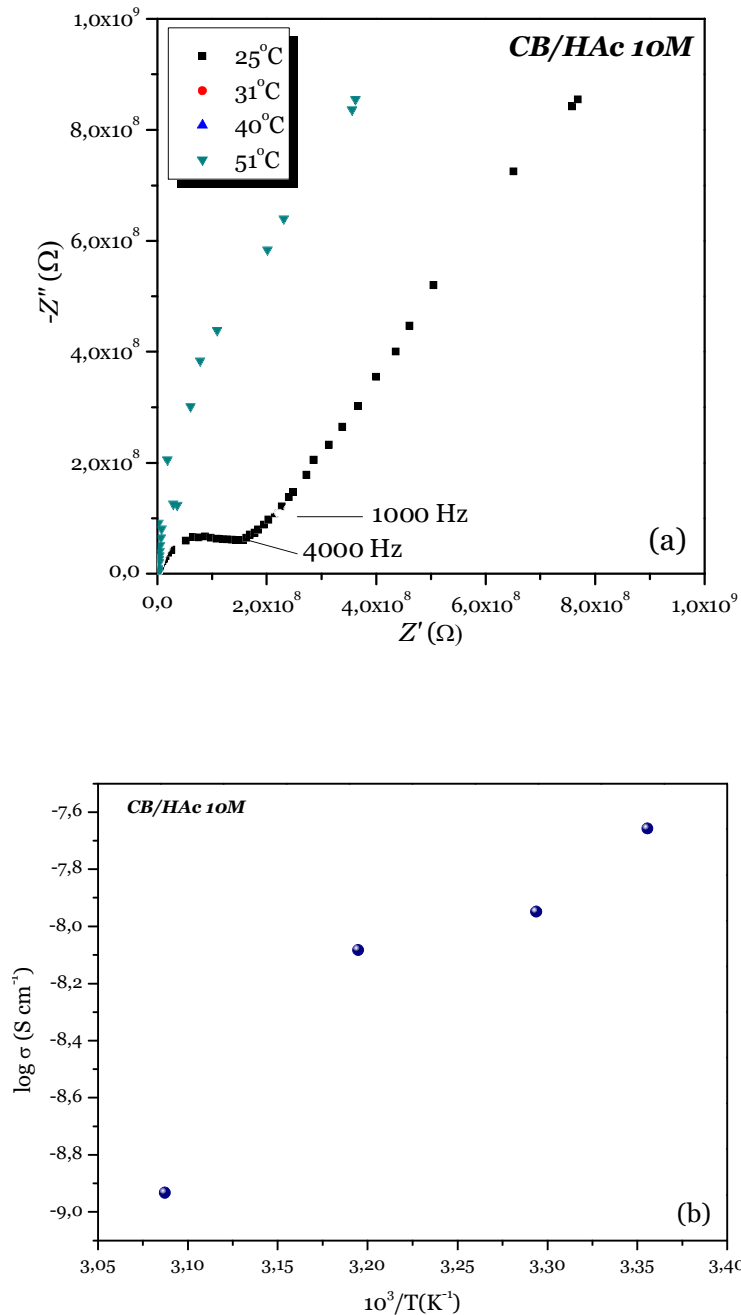
As medidas de impedância revelaram que as amostras apresentam valores de resistência bastante altos, e, conseqüentemente, valores de condutividade iônica baixos (mostrados na tabela 17). De maneira geral, são amostras com 6 a 9% de umidade (calculada a partir das perdas de massa observadas no intervalo de temperatura 25 – 150°C) cujas temperaturas máximas de perda de água estão entre 70 – 90°C. Os baixos valores de condutividade iônica podem ser devidos a esta deficiência de umidade, que afeta tanto a dissociação do ácido acético quanto a mobilidade dos prótons na CB.

**Tabela 17.** Valores de condutividade iônica da amostra CB/HAc 10M, em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Condutividade Iônica (S cm <sup>-1</sup> )
25	$2,2 \times 10^{-8}$
31	$1,1 \times 10^{-8}$
40	$8,3 \times 10^{-9}$
51	$1,2 \times 10^{-9}$

Na figura 39 são apresentados (a) diagrama no plano complexo e (b) gráfico de Arrhenius para a amostra CB/HAc 10M. No gráfico de Arrhenius, que apresenta o *log* da condutividade *versus* o inverso da temperatura, é possível observar que a amostra torna-se

menos condutora conforme há um aumento na temperatura, fato concernente à evaporação da água presente na membrana.



**Figura 39** - Diagramas (a) no plano complexo e (b) de Arrhenius da amostra CB/HAc 10M.

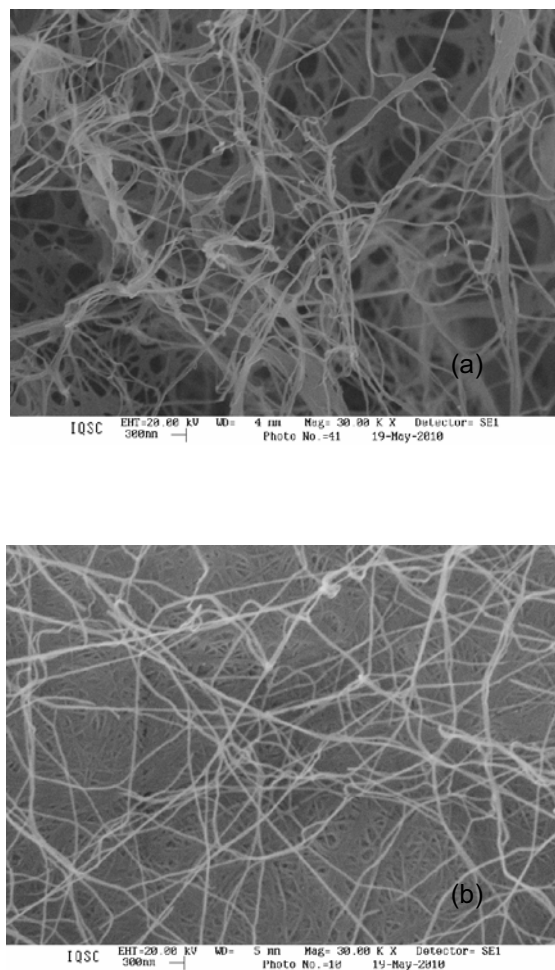
### 4.3 Caracterização da membrana de CB e ácido trifluoroacético (TFA) – CB/TFA

Ácido trifluoroacético (TFA) é bastante utilizado em cromatografia de fase reversa de proteínas (do inglês *RPC – Reverse Phase Chromatography*) por aumentar o reconhecimento e a resolução, além de ser um excelente agente solubilizante que permite a detecção de ligações peptídicas em comprimentos de onda menores que 230 nm. (47) Aplica-se também a

análises de composição e ligações dos monossacarídeos de carboidratos constituintes da superfície celular bacteriana, onde através de hidrólise chega-se aos constituintes monoméricos correspondentes (ou seus derivados), caracterizados através de métodos cromatográficos e espectrométricos. Normalmente, estas hidrólises são conduzidas com ácido trifluoroacético (TFA) em temperaturas altas por longos períodos de tempo, por exemplo, em soluções 4M em TFA a 100°C por 5 h em bloco de aquecimento. (48)

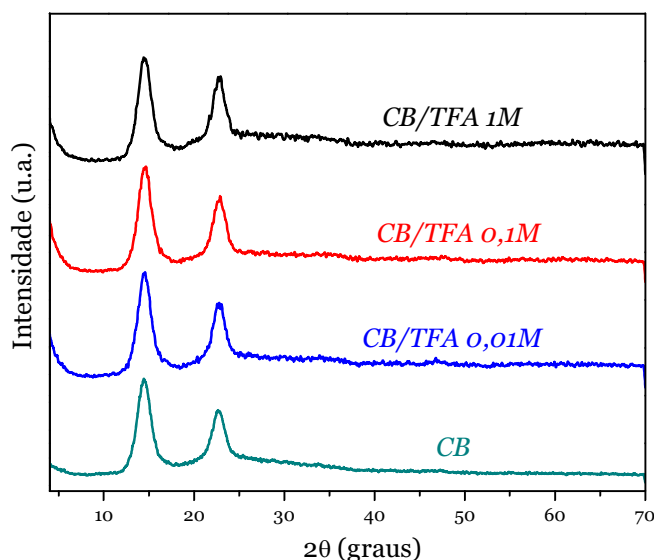
O uso de TFA é também uma maneira de introduzir grupos trifluorometil em moléculas mais complexas, (49) e por ser um ácido mais forte, foi utilizado em alternativa ao ácido acético com o intuito de aumentar a condução protônica das membranas.

Na figura 40 são apresentadas imagens de Microscopia de Varredura Eletrônica evidenciando a superfície da amostra CB/TFA 1M. A visualização das fibrilas mostra que a CB não sofre degradação devido à imersão em solução ácida.



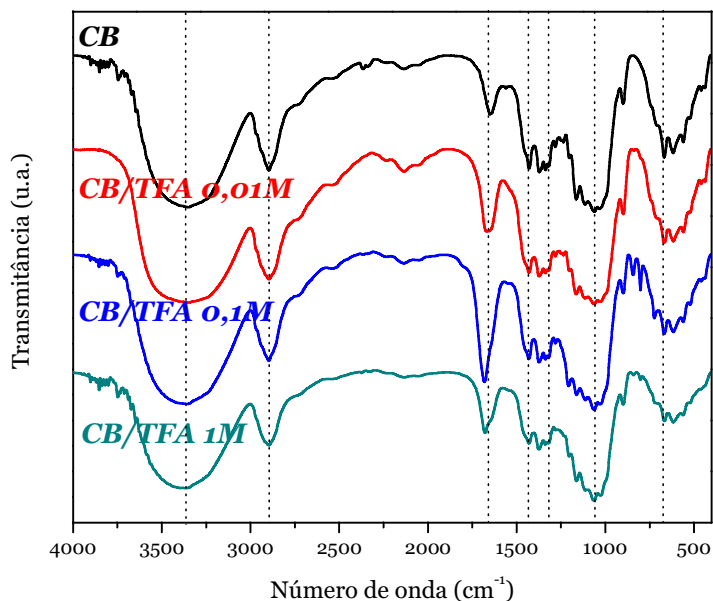
**Figura 40** - Micrografias MEV da amostra (a) CB e (b) CB/TFA 1M em aumento de 30000X.

Os difratogramas de raios X das amostras CB, CB/TFA 1M, CB/TFA 0,1M e CB/TFA 0,01M são apresentados na figura 41. Através dos cálculos do índice de cristalinidade, efetuados seguindo-se o método proposto por Segal et al. (37), encontrou-se os seguintes valores, respectivamente: 79%, 82% e 78%. São valores próximos aos obtidos para CB pura (77%), sugerindo que a adição de TFA não provocou mudanças estruturais na membrana.



**Figura 41** - Difratograma de raios X da CB e das diferentes amostras CB/TFA.

A figura 42 apresenta os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho. São observadas as bandas referentes aos grupos presentes na estrutura da CB e as bandas referentes ao TFA. A banda intensa observada na região de  $3600-3000\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento do grupo OH (apresentada por dímeros de ácido carboxílico) e por moléculas de água adsorvidas (que apresentam também banda de deformação em  $1640\text{ cm}^{-1}$ ). A banda de estiramento referente ao CH de alcanos aparece em  $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ . Bandas de absorção do íon carboxilato  $\text{COO}^-$  aparecem na região de  $1640\text{ cm}^{-1}$  e  $1420\text{ cm}^{-1}$ . Na região  $1330-1100\text{ cm}^{-1}$  são observadas bandas de absorção do grupo C-F. Na tabela 18 são mostradas as faixas de frequência de absorção dos grupos presentes no TFA.

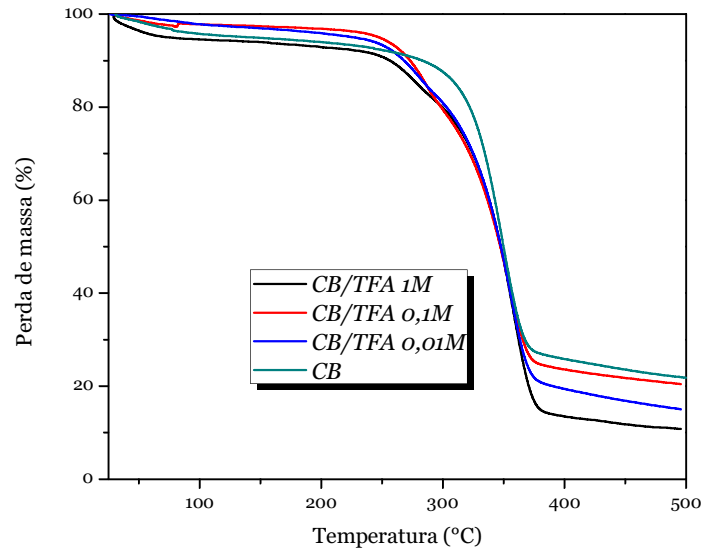


**Figura 42** - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da CB e das amostras CB/TFA.

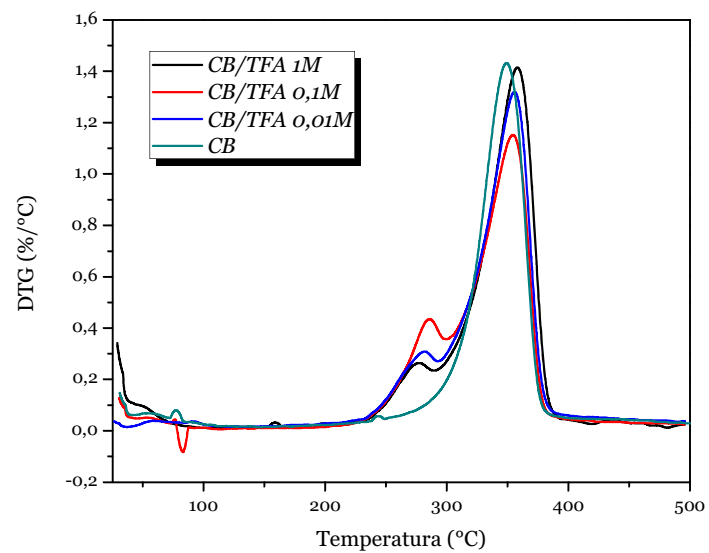
**Tabela 18** - Frequência das vibrações características observadas para ácido trifluoroacético

Vibração	Faixa de frequência (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ OH	3300-2500
$\nu_s$ COO <sup>-</sup>	1630-1640
$\delta$ OH	1640
$\nu_{as}$ COO <sup>-</sup>	1420
$\nu$ C-O	1320-1210
$\nu$ C-F	1350-1100
$\delta$ OH	960-900
<b>fora do plano</b>	

As curvas termogravimétricas da CB e das amostras CB/TFA 1M, 0,1M e 0,01M são apresentadas na figura 43. A CB apresenta duas perdas de massa referentes à eliminação de umidade e degradação da celulose (são vistos 2 picos na curva DTG referente à CB, na figura 44, e as curvas DTA, na figura 45, apresentam dois picos endotérmicos).

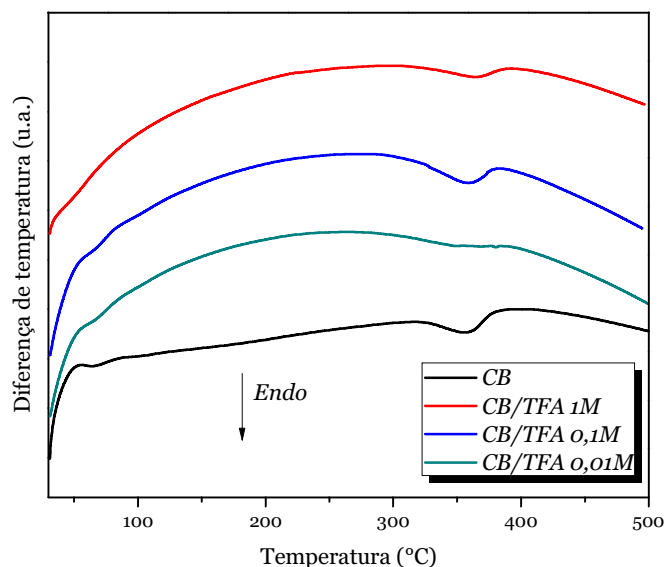


**Figura 43** - Curvas termogravimétricas da CB e das amostras CB/TFA 1M, 0,1M e 0,01M.



**Figura 44** - Curvas DTG das amostras CB e CB/TFA 1M, 0,1M e 0,01M.





**Figura 45** - Curvas DTA das amostras CB e CB/TFA 1M, 0,1M e 0,01M.

As amostras CB/TFA 1M, 0,1M e 0,01M apresentam 3 eventos térmicos: perda de água (entre 25 e 150°C) e 2 eventos de degradação que acontecem por volta de 280°C e de 350°C, atribuídos à degradação do trifluoroacetato e da CB, respectivamente. Este pico Chen et al. (50), onde sugere-se, através do estudo da degradação térmica de membranas Nafion<sup>®</sup>, que esta perda entre 280 e 355°C pode ser devida à formação/eliminação de SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>, CO e HF. Neste estudo, sugere-se que TFA pode ser também um importante produto de degradação destas membranas, apresentando forte relação com a formação de HF. Tiitta et al. (51) observaram sublimação de complexos de metais alcalinos e fluoreto na faixa de 220-280°C, enquanto Fujihara et al. (52) prepararam, através de método sol-gel, complexos inorgânicos de fluoretos, e encontraram temperaturas para a reação de decomposição dos géis de trifluoroacetato na faixa de 321-339°C. Sendo assim, não é possível afirmar que a degradação do trifluoroacetato ocorra apenas em 280°C (para as amostras CB/TFA), uma vez que pode ocorrer em duas etapas. A utilização de técnicas acopladas (termogravimetria acoplada a FTIR ou CGMS) poderia ser mais conclusiva.

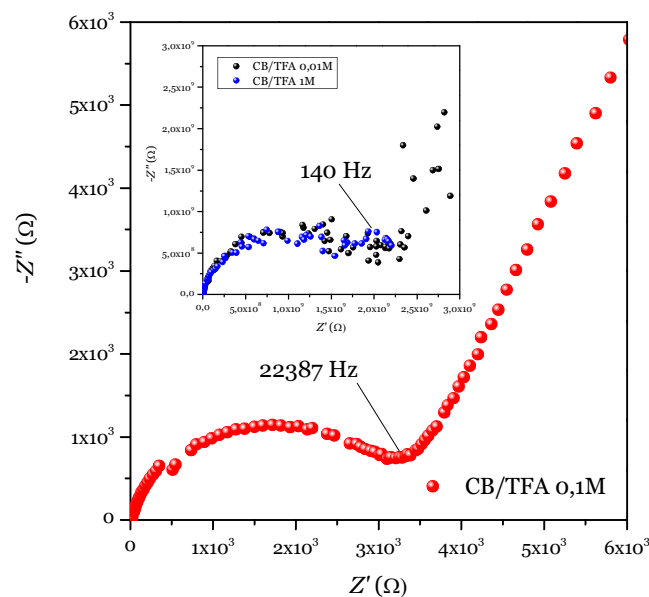
O teor de umidade e as temperaturas *onset* de degradação da CB e das amostras CB/TFA constam da tabela 19.

**Tabela 19** - Teor de umidade e  $T_{onset}$  da CB e das amostras CB/TFA 1M, 0,1M e 0,01M

Amostra	%Umidade	$T_{onset}$
CB	5,0	350
CB/TFA 1M	6,0	276 e 358
CB/TFA 0,1M	2,6	285 e 355
CB/TFA 0,01M	3,0	280 e 356

Eventos que envolvem perda de massa observados na DTG também o são na DTA. As perdas de massa, observadas nas curvas DTG, na figura 43, são confirmadas como fenômenos endotérmicos nas curvas DTA, na figura 44, embora a pirólise da celulose, por volta de 330°C, seja um evento exotérmico, uma vez que em decorrência das ligações de hidrogênio entre e intracadeias, não ocorre fusão. (4)

A condutividade iônica, avaliada através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, foi calculada para as amostras CB/TFA 1M, 0,1M e 0,01M em temperatura ambiente. Na figura 46 são mostrados os diagramas no plano complexo obtidos. Os valores de condutividade são mostrados na tabela 20, onde é possível observar que a amostra CB/TFA 0,1M apresentou o maior valor, de  $3,70 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ , embora seja um valor considerado baixo, quando comparado com a maioria dos eletrólitos poliméricos descritos na literatura, que apresentam condutividades iônicas da ordem de  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  em temperatura ambiente. (53)



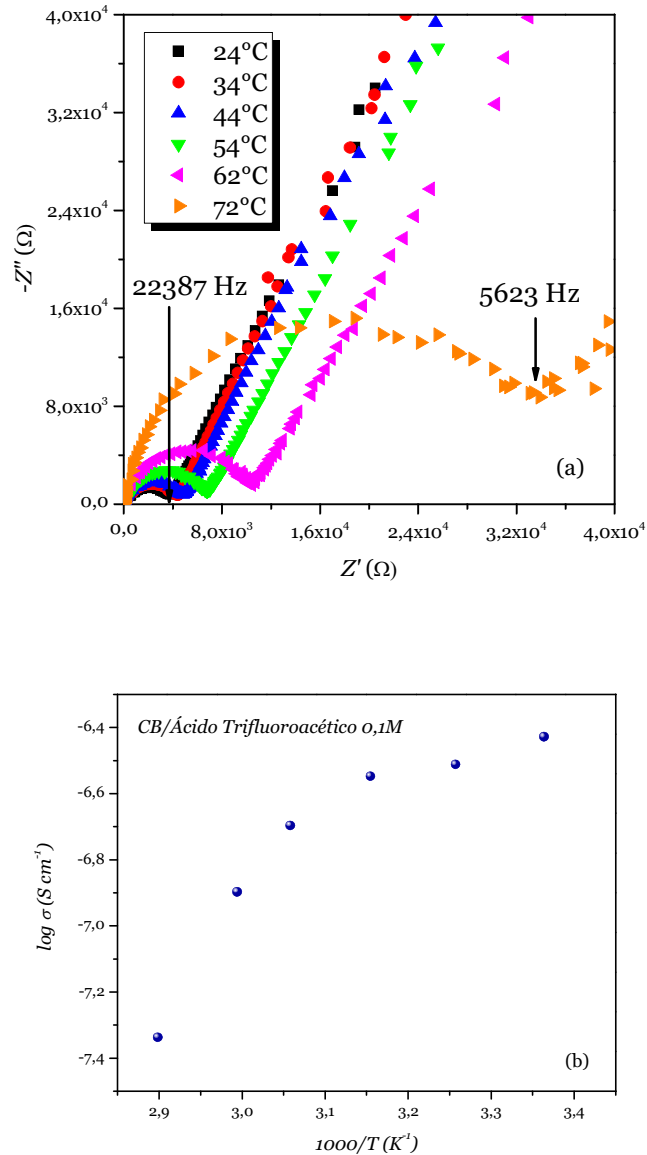
**Figura 46** - Gráfico no Plano Complexo, obtido em temperatura ambiente, para as amostras CB/TFA 0,1M. No *inset*, encontra-se o gráfico referente às amostras CB/TFA 1M e CB/TFA 0,01M.

**Tabela 20** - Condutividade iônica das amostras CB/TFA 1M, 0,1M e 0,01M.

Temperatura (°C)	Condutividade Iônica (S cm <sup>-1</sup> )		
	CB/TFA 1M	CB/TFA 0,1M	CB/TFA 0,01M
24,0	2,40 x 10 <sup>-9</sup>	3,70 x 10 <sup>-7</sup>	3,30 x 10 <sup>-9</sup>

Com o intuito de avaliar a dependência da condutividade em função da temperatura, calculou-se a condutividade iônica da amostra CB/TFA 0,1M na faixa de temperatura de 24 a 72°C (dados na tabela 21).

Na figura 47a é mostrado o diagrama no plano complexo de CB/TFA 0,1M, onde é visível o aumento do semicírculo observado em frequências mais altas em função da temperatura (indicando diminuição da condutividade iônica). No diagrama de Arrhenius da mesma amostra, figura 47b, visualiza-se a diminuição da condutividade em função do aumento na temperatura. Este comportamento foi observado para as demais amostras obtidas ao longo do trabalho, onde a ausência de umidade nas membranas está relacionada a baixos valores de condutividade iônica, e também para membranas *Nafion*<sup>®</sup>, que possuem maior condutividade quanto maior for o grau de hidratação. (30)



**Figura 47** - Diagramas (a) no plano complexo e (b) de Arrhenius da amostra CB/TFA 0,1M.

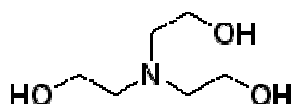
**Tabela 21** - Valores de condutividade iônica da amostra CB/TFA 0,1M.

Temperatura (°C)	Condutividade iônica (S cm <sup>-1</sup> )
24,0	3,70 x 10 <sup>-7</sup>
34,0	3,10 x 10 <sup>-7</sup>
44,0	2,80 x 10 <sup>-7</sup>
54,0	2,00 x 10 <sup>-7</sup>
61,0	1,30 x 10 <sup>-7</sup>
72,0	4,60 x 10 <sup>-8</sup>

#### 4.4 Caracterização da membrana de CB e trietanolamina (TEA) – CB/TEA

Uma maneira efetiva de aumentar a condutividade iônica de eletrólitos poliméricos consiste em plastificá-los com moléculas orgânicas, como poli(etilenoglicol) e glicerol, que possuem alta constante dielétrica e baixa pressão de vapor. Os plastificantes ajudam a

melhorar a condutividade por aumentar a fase amorfa, dissociar agregados iônicos e diminuir a temperatura de transição vítrea. (54) A membrana de CB, embora desidrate facilmente quando exposta ao ambiente, pode manter suas transparência e umidade através da adição de plastificantes como poli(etilenoglicol) (16, 55), que atua como um preenchimento entre as cadeias de celulose, servindo de substituto para a água. Utilizou-se trietanolamine – TEA (figura 48) como plastificante a fim de aumentar a condutividade iônica das membranas de CB.



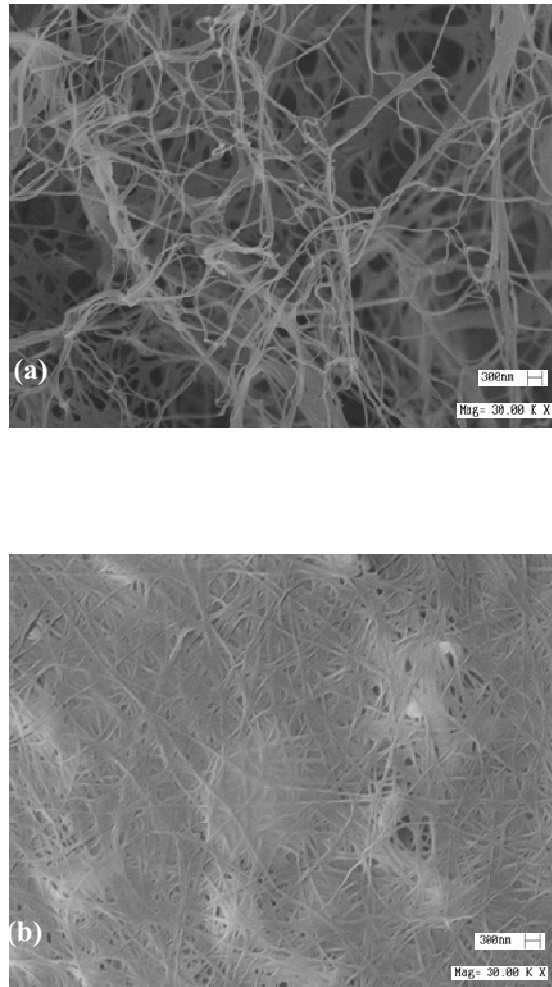
**Figura 48** - Fórmula estrutural da TEA.

Na figura 49 observa-se que a amostra CB/TEA 1M obtida através de plastificação da CB com trietanolamina possui elevada transparência, característica desejável para eletrólitos poliméricos aplicáveis à montagem de janelas electrocrômicas. (56) As amostras CB/TEA 0,1M e 0,01M são mais opacas devido aos menores teores de umidade e/ou preenchimento.



**Figura 49** - Fotografia da membrana de amostra CB/TEA 1M.

Objetivando verificar possíveis mudanças morfológicas nas fibras de CB, medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas. A figura 50 apresenta imagens de MEV da superfície das amostras (a) CB liofilizada e (b) CB/TEA 1M.



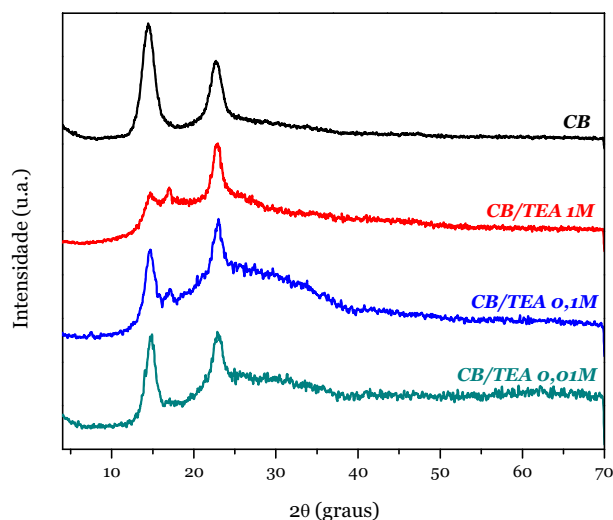
**Figura 50** - Micrografias das amostras (a) CB liofilizada e (b) CB/TEA 1M (aumento de 30000X).

As micrografias revelam o intumescimento das fibras de CB proporcionado pela adição de TEA. Este resultado, referente à presença de TEA na membrana de CB, é confirmado também pelos difratogramas de raios-X (mostrando o aumento do caráter amorfo das amostras, ocasionado pela presença do agente intumescedor) e pelas curvas TG/DTG, que evidenciam em etapa de perda de massa a evaporação/degradação de TEA.

Notou-se, ainda, que a TEA foi incorporada sem destruir as fibras de celulose, de forma homogênea, recobrando-as (figura 50b).

Celulose é um polímero semicristalino devido à presença de ligações de hidrogênio entre e intra cadeias, e a adição de plastificantes pode modificar a estrutura das amostras. (57) A figura 51 apresenta os difratogramas de raios X da amostra de CB e das amostras CB/TEA 1M, CB/TEA 0,1M e CB/TEA 0,01M. Pode-se observar modificações nos difratogramas das membranas adicionadas de TEA.

Os dados de raios – x foram utilizados para estimar a cristalinidade de acordo com um método conhecido na literatura (37) e os resultados são mostrados na tabela 22.



**Figura 51** - DRX da CB e das amostras CB/TEA com diferentes concentrações.

**Tabela 22** - Índice de cristalinidade das amostras CB e CB/TEA segundo Segal et al. (37)

Amostra	Cristalinidade (%)
CB	76,2
CB/TEA 0,01M	68,4
CB/TEA 0,1M	60,0
CB/TEA 1M	44,6

Os índices de cristalinidade estimados revelam uma tendência geral, na qual o aumento de TEA na membrana leva a uma diminuição na cristalinidade da CB. A diminuição na cristalinidade pode ser atribuída à redução na força de algumas ligações de hidrogênio de regiões mais ordenadas da CB, resultando na conversão destas em regiões mais desordenadas/amorfas, justamente pela CB formar ligações de hidrogênio com a TEA. (58)

A estrutura das membranas é modificada utilizando-se aditivos. Arthanareeswaran et al. (59) estudaram a influência da concentração de aditivos em membranas de acetato de celulose e perceberam que estes não apenas atuam como agentes formadores de poros, como também modificam a conformação molecular, afetando a dispersão do polímero.

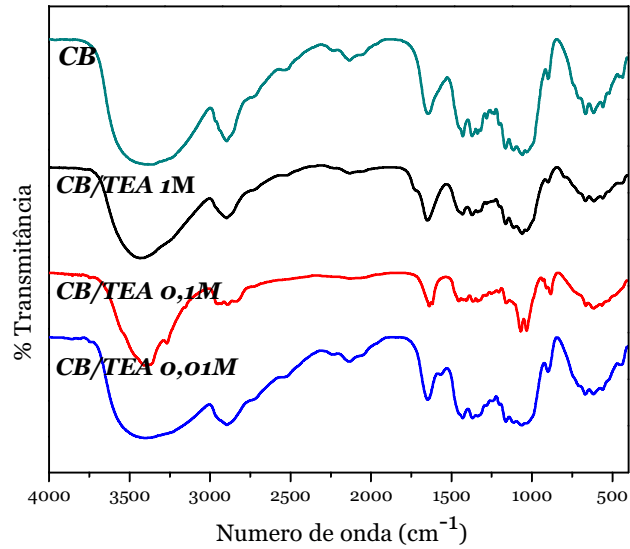
A modificação observada para o pico centrado em 15° está associada ao aumento nos valores de condutividade iônica. Maior quantidade de TEA impregnada nos emaranhados de nanofibrilas de CB faz com que esta modificação seja mais acentuada provavelmente devido à existência de uma rede de ligações de hidrogênio envolvendo os grupos hidroxila em C-6 da

celulose, os grupos hidroxila da TEA e as moléculas de água, rede esta capaz de alterar a orientação dos planos 101 e  $10\bar{1}$ . Como reportado por Takai et al. (60) e Cai et al. (61), isto poderia indicar uma orientação seletiva uniplanar controlada principalmente pela habilidade do líquido substituinte fazer ligações de hidrogênio. Estes líquidos podem ser moléculas que contém grupos doadores de elétrons, como cetonas, ácidos carboxílicos, aldeídos, aminas terciárias, éteres e ésteres possuem habilidade de atrair os átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila da celulose.

Segundo Segal et al. (37) e Takai et al. (60), os picos em  $15^\circ$  e  $17^\circ$  são relacionados aos planos 101 e  $10\bar{1}$ , respectivamente. É interessante observar que, na estrutura cristalina da celulose, os planos 101 possuem o maior número de grupos hidroxila, e que líquidos substituintes podem influenciar a orientação preferencial dos planos da celulose, justamente por fazerem ligações com estes grupos hidroxila (como é o caso da TEA). Sendo assim, a difração de  $10\bar{1}$  aparece como resultado da desorientação de 101.

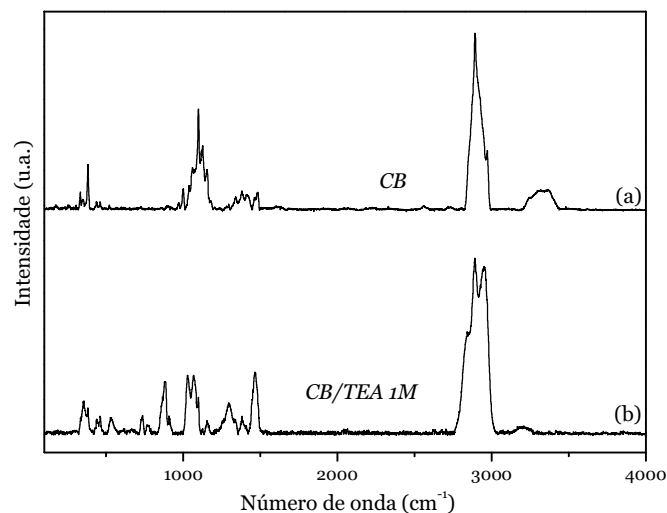
Na figura 52 são apresentados resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para a CB e para as amostras de CB/TEA. TEA apresenta grupamentos OH, responsáveis por formação de ligações de hidrogênio com a cadeia de CB, aparecendo intensificação da banda centrada em  $3300\text{ cm}^{-1}$  também devido à adsorção de moléculas de água. Observa-se também a banda de estiramento de CH de alcanos, em  $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ . Com a adição de TEA também aparecem os picos relativos à amina, como em  $3200\text{ cm}^{-1}$ , da ligação NH. Além disso, aparecem as bandas na região entre  $1250\text{ e }1020\text{ cm}^{-1}$ , características da absorção da ligação C-N não conjugada nas aminas alifáticas primárias, secundárias e terciárias. (46) Novamente, percebe-se a manutenção da estrutura da CB mesmo com a adição de TEA, sem ocorrência de processos destrutivos.





**Figura 52** - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da CB e das amostras CB/TEA nas concentrações 0,01, 0,1 e 1M.

A adição de TEA aumenta os valores de condutividade iônica da CB, em comparação aos valores obtidos para a membrana seca, mantendo a umidade e impedindo a secagem. O espectro Raman da CB/TEA 1M, mostrado na figura 53b, revela a presença de TEA incorporada à CB, uma vez que são observados picos referentes aos modos vibracionais correspondentes à estrutura da molécula do plastificante juntamente com os picos relacionados à estrutura da CB. Estes picos são referentes aos modos vibracionais dos grupos  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  e  $\text{OH}$  (cujas frequências encontram-se listadas na tabela 23).(62, 63)

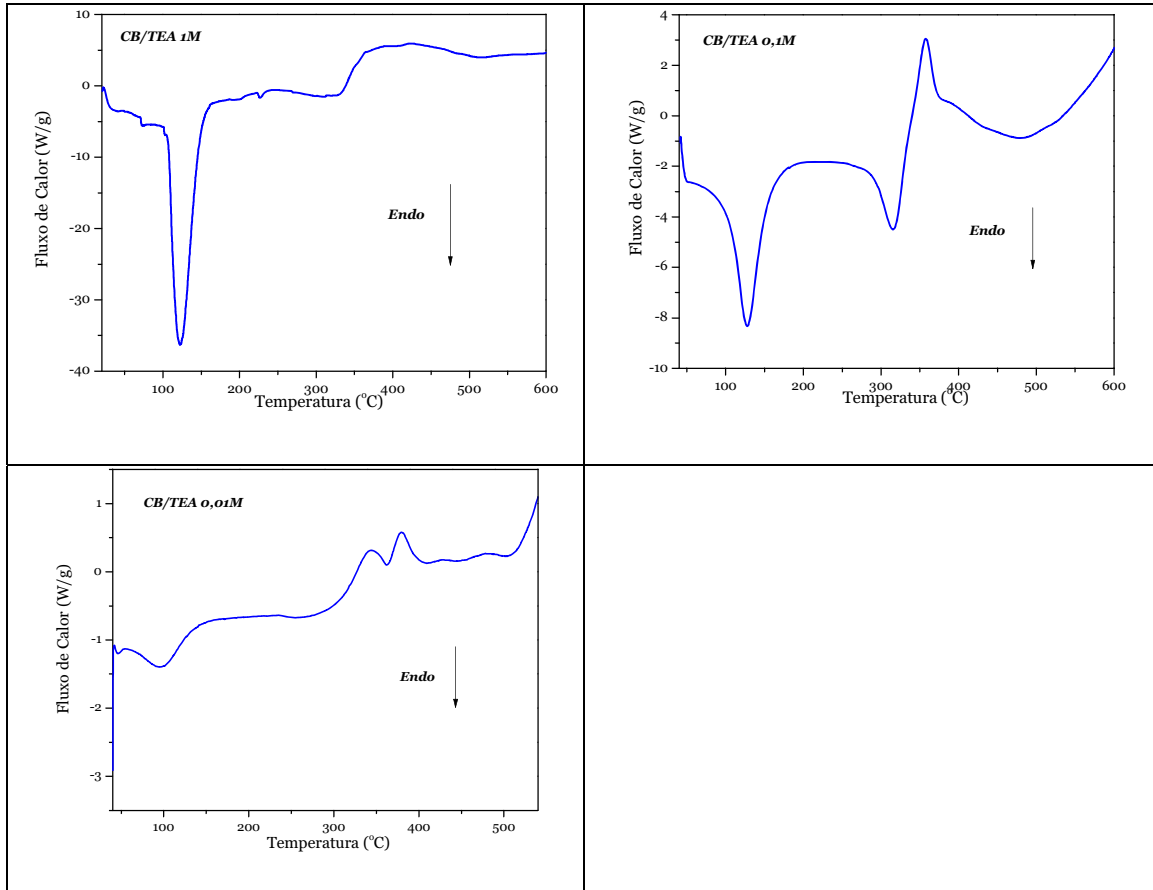


**Figura 53** - Espectro Raman obtido para (a) CB e (b) CB/TEA 1M.

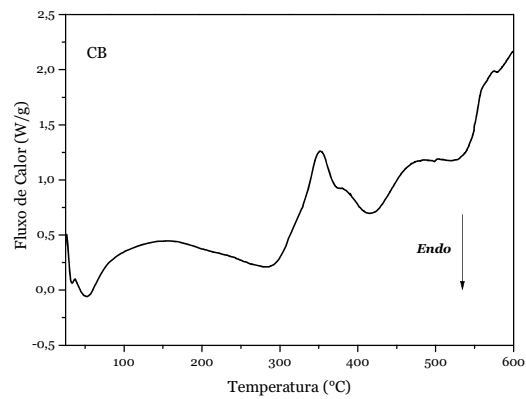
**Tabela 23** - Frequências e modos vibracionais Raman observados para amostra CB/TEA 1M

Frequência( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibração
534	$\delta(\text{CO}), -\text{CH}_2\text{OH}$
735	$\delta -(\text{CH}_2)_2-$ <i>rocking</i>
774	$\nu(\text{CN})$ assimétrico
882	$\nu(\text{CNC})$ assimétrico
1030	$\nu(\text{CN})$
1157	$\nu\text{N}(\text{CH}_2)_3-$
1296	$\delta(\text{CH}_2)_n$ <i>twisting</i>
1335	$\delta(\text{OH}), \delta(\text{CH}_2)$ <i>wagging</i>
1382	$\delta(\text{CH})$
1445	$\delta-(\text{CH}_2)_n-$
2847	$\nu(\text{CH}_2)$ simétrico
2891	$\nu(\text{CH}_2)$ assimétrico
2953	$\nu(\text{CH}_2)$ assimétrico
3184	$\nu(\text{OH})$

Das curvas DSC obtidas para as amostras CB/TEA 1M, CB/TEA 0,1M e CB/TEA 0,01M (figura 54), pode-se observar que a temperatura máxima de perda de água é deslocada para maiores valores (122°C, 129°C e 97°C, respectivamente), em comparação com a membrana pura (DSC mostrado na figura 55). O fato das membranas perderem água em temperaturas acima de 100°C pode torná-las aplicáveis a dispositivos (baterias) que funcionam a baixas temperaturas (de ambiente a 90°C), uma vez que a permanência de umidade na membrana atua no sentido de aumentar a condutividade iônica.

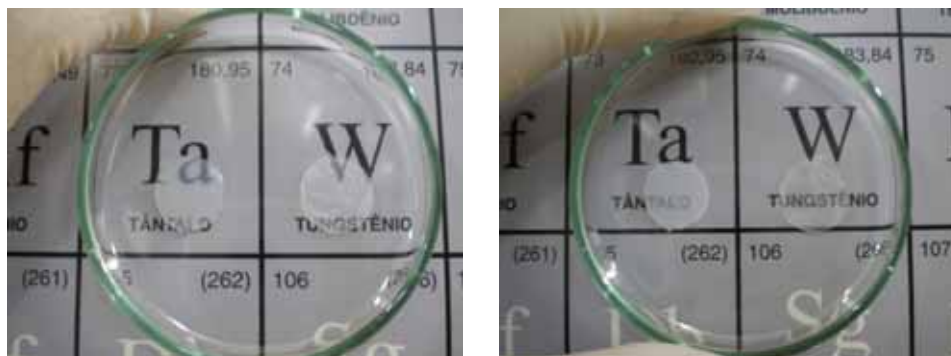


**Figura 54** - Curvas DSC das amostras CB/TEA nas concentrações 0,01, 0,1 e 1M.



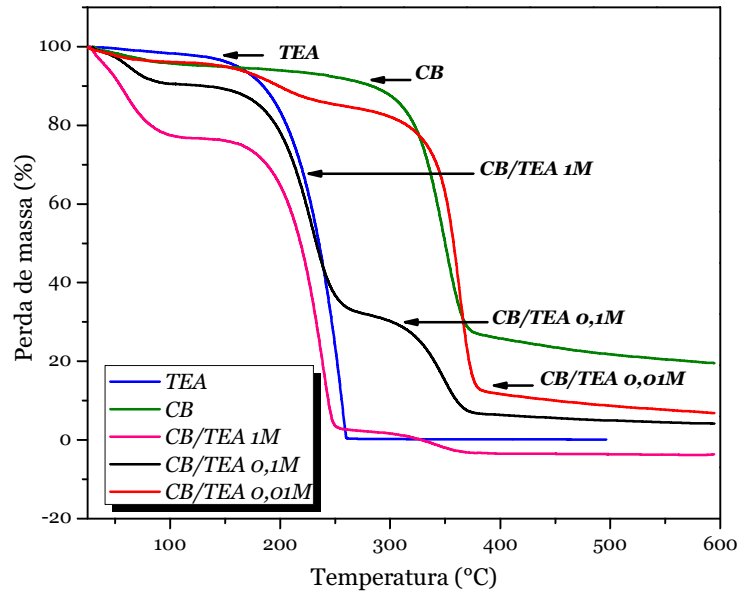
**Figura 55** - DSC da amostra de CB.

Este deslocamento na temperatura de perda de água observado para CB/TEA é visível nas imagens da figura 56. CB úmida e CB/TEA 1M foram mantidas em estufa a 40°C por 4 horas. Após este período, CB desidratou-se e tornou-se opaca, enquanto CB/TEA 1M manteve-se úmida e transparente.

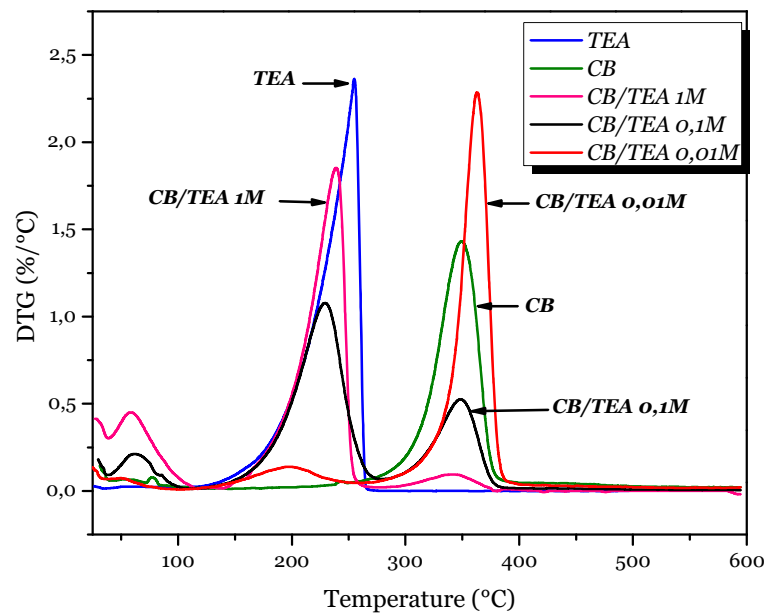


**Figura 56** - Imagens de CB e CB/TEA 1M. À esquerda, CB ainda hidratada. À direita, CB desidrata e torna-se opaca, e CB/TEA 1M permanece transparente.

As figuras 57 e 58 apresenta as curvas TG e DTG das membranas CB/TEA, respectivamente. Para motivos de comparação, as curvas TG e DTG da CB e da TEA também são apresentadas. A CB apresenta duas perdas de massa, enquanto em CB/TEA 1M, CB/TEA 0,1M e CB/TEA 0,01M são três as etapas de perda de massa. A pequena perda de massa inicial, observada em temperaturas mais baixas (de 30 a  $\sim 130^{\circ}\text{C}$ ), deve-se à evaporação de água fisicamente adsorvida e ligada através de ligações de hidrogênio. TEA é uma substância bastante hidrofílica, o que promove o aumento do teor de umidade das amostras. A segunda perda de massa resulta do processo de evaporação e/ou decomposição da TEA (observável na faixa de temperatura de  $204\text{-}314^{\circ}\text{C}$ , associada a uma perda de massa começando em  $50^{\circ}\text{C}$  e terminando em  $304^{\circ}\text{C}$ ) (64), além da possível saída de água remanescente (ligada à TEA), enquanto a terceira diz respeito ao processo de degradação térmica da celulose. Nas duas primeiras etapas de perda de massa, são eliminadas água e TEA simultaneamente, que ficaram ligadas por adsorção ou ligações de hidrogênio com as cadeias de celulose (por isso é possível dizer que na segunda etapa houve eliminação de água: é bastante provável que as moléculas de água tenham ficado ligadas, através de ligações de hidrogênio, à TEA e/ou às cadeias de celulose).



**Figura 57** - Curvas (a) TG da CB e das amostras CB/TEA, e (b), (c) e (d) TG/DTG das amostras CB/TEA.



**Figura 58** - Curvas DTG das amostras CB, TEA e CB/TEA 1M, 0,1M e 0,01M.

As amostras que ficaram imersas em soluções mais concentradas de TEA apresentaram maior teor de umidade. Isto é favorecido devido à presença de TEA, que forma ligações de hidrogênio com as moléculas de água. Entre 25 e 100°C, a CB seca perde 5,0% de umidade, enquanto para as amostras CB/TEA 1M, CB/TEA 0,1M e CB/TEA 0,01M estas perdas são de 22%, 9% e 4% (calculadas a partir das curvas TG, da figura 57). É preciso observar que estas perdas podem não ser apenas de água, e sim de água e TEA (que começa a evaporar em 50°C (64), e que é responsável pela maior quantidade de água nas amostras, uma vez que favorece a formação de ligações de hidrogênio com a água).

Os valores de porcentagem de umidade (estimados para o intervalo 25 – 150°C) e temperatura *onset* ( $T_{onset}$ ) de degradação (obtidas dos picos das curvas DTG, da figura 58), estão dispostos na tabela 24. Observou-se que o início da degradação não é influenciado pela presença de TEA nas amostras (as temperaturas são próximas), e que a quantidade de umidade aumentou conforme aumentou a quantidade de TEA presente nestas.

Estimou-se, através das perdas de massa apresentadas pelas amostras no intervalo 150 – 250°C, a porcentagem de TEA (uma vez que maior degradação de TEA ocorre neste intervalo) como sendo 72%, 52% e 10% para CB/TEA 1M, 0,1M e 0,01M, respectivamente.

**Tabela 24** - Valores de teor de umidade e  $T_{onset}$  das amostras CB/TEA

<b>Amostras</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>
<b>CB</b>	4	350
<b>CB/TEA 1M</b>	22	345
<b>CB/TEA 0,1M</b>	9	349
<b>CB/TEA 0,01M</b>	4	349

Ainda, a condutividade iônica apresentou aumento em consequência da maior quantidade de água (que tem a capacidade de intumescer) (dados presentes na tabela 8). (30) A TEA age como agente intumescedor, aumentando a mobilidade entre as cadeias de CB, e como umectante, aumentando a quantidade de água no material, devido à formação de ligações de hidrogênio. Este fato foi verificado durante as medidas de condutividade iônica efetuadas com as diferentes amostras: foram obtidos valores de condutividade mais altos com as amostras que apresentaram maiores teores de TEA.

Esta maior quantidade de TEA presente na amostra CB/TEA 1M em relação às CB/TEA 0,1M e CB/TEA 0,01M é observada comparando-se da altura do segundo pico das curvas DTG (referente à degradação de TEA). A altura do pico na curva DTG está relacionada à variação de massa e o pico da DTG é proporcional à perda de massa da amostra. Como o pico de maior altura é visto para CB/TEA 1M, conclui-se que houve maior perda de TEA para esta amostra, uma vez que a temperatura de ebulição de TEA é em torno de 330°C, a mesma de degradação da CB.

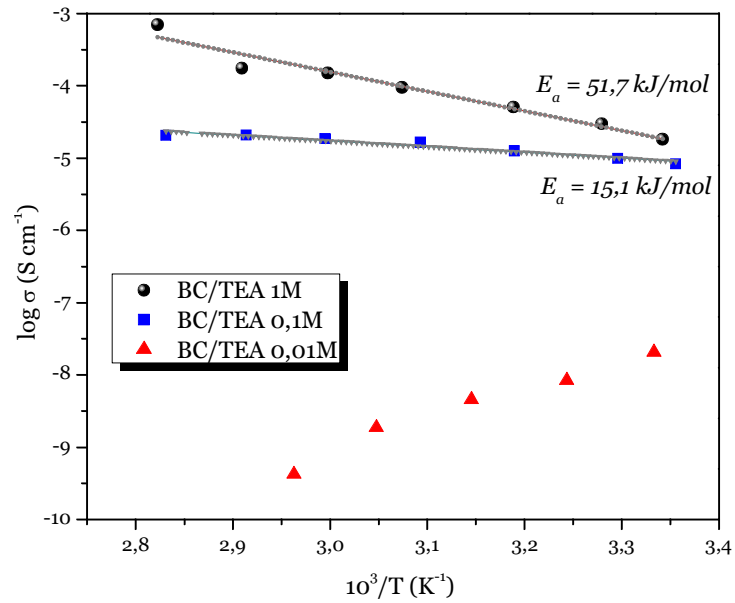
Os valores de condutividade iônica obtidos podem ser observados na tabela 25. Estes valores,  $1,8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  em temperatura ambiente, chegando a  $7,0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  em 81°C, apontam que a membrana obtida possui boas propriedades de condução iônica, propiciadas pela inserção de TEA na membrana de CB. Os altos valores de condutividade iônica podem

ser devido ao plastificante, que não apenas distancia as cadeias poliméricas, como também ajuda no transporte iônico. (57)

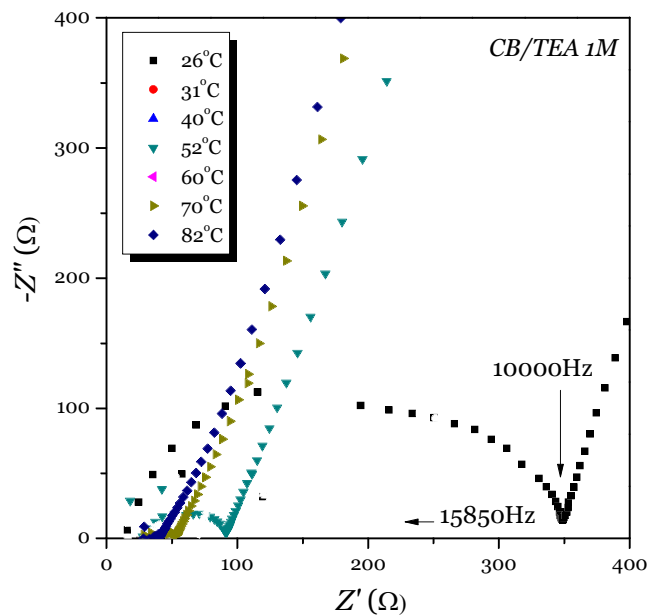
**Tabela 25** - Valores de condutividade iônica em diferentes temperaturas (de ambiente a 80°C) para as amostras CB/TEA 1M, CB/TEA 0,1M e CB/TEA 0,01M

Temperatura	Condutividade Iônica (S cm <sup>-1</sup> )		
	CB/TEA 1M	CB/TEA 0,1M	CB/TEA 0,01M
25°C	1,8 x 10 <sup>-5</sup>	8,3 x 10 <sup>-6</sup>	2,1 x 10 <sup>-8</sup>
30°C	3,0 x 10 <sup>-5</sup>	9,9 x 10 <sup>-6</sup>	8,4 x 10 <sup>-9</sup>
41°C	5,1 x 10 <sup>-5</sup>	1,3 x 10 <sup>-5</sup>	4,6 x 10 <sup>-9</sup>
50°C	9,5 x 10 <sup>-5</sup>	1,6 x 10 <sup>-5</sup>	1,9 x 10 <sup>-9</sup>
61°C	1,5 x 10 <sup>-4</sup>	1,9 x 10 <sup>-5</sup>	4,2 x 10 <sup>-10</sup>
70°C	1,8 x 10 <sup>-4</sup>	2,1 x 10 <sup>-5</sup>	-
80°C	7,0 x 10 <sup>-4</sup>	2,1 x 10 <sup>-5</sup>	-

A figuras 59 apresenta os diagramas de Arrhenius das amostras CB/TEA 1M, 0,1M e 0,01M. O diagrama no plano complexo para a amostra CB/TEA 1M é mostrado na figura 60. Nos diagramas de Arrhenius, observou-se o comportamento de Arrhenius ativado termicamente, para as amostras CB/TEA 1M e CB/TEA 0,1M. Nestas amostras, a condutividade aumentou linearmente de acordo com o aumento da temperatura. A amostra CB/TEA 0,01M teve sua condutividade iônica diminuída conforme se aumentou a temperatura, provavelmente devido à menor quantidade de TEA presente na membrana (o que refletiu em uma amostra com menor teor de umidade, e conseqüentemente, menos condutora). Além disso, o cálculo de energia de ativação,  $E_a$ , revelou valores de 51,7 kJ/mol para a amostra CB/TEA 1M e de 15,1 kJ/mol para CB/TEA 0,1M. Valores maiores de  $E_a$  mostram que mais energia é necessária para o deslocamento iônico, implicando que estas serão mais sensíveis à temperatura, portanto o processo de condução iônica que ocorre nas amostras CB/TEA 0,1M é mais favorecido energeticamente do que o que ocorre em CB/TEA 1M.



**Figura 59** - Diagrama de Arrhenius da amostra CB/TEA 1M.



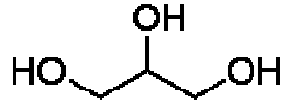
**Figura 60** - Diagrama no plano complexo para amostra CB/TEA 1M.

#### 4.5 Caracterização da membrana de CB e glicerol – CB/Glicerol

Glicerol, glicerina ou 1,2,3 – propanotriol é um poliálcool ou poliol bastante solúvel em água, líquido em condições ambientes, sem cor e odor, viscoso, muito doce (de onde vem o nome, *glykys*, “doce”, em grego), com dezenas de aplicações (nas indústrias de papel, cosméticos, comida, tabaco e fármacos), além de ser matéria-prima nas indústrias de explosivos, de polímeros (como plastificante) e de biotecnologia. As três hidroxilas

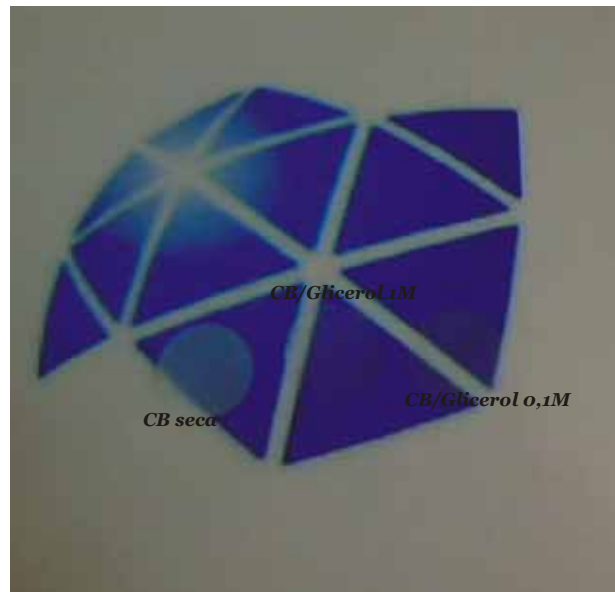


asseguram a formação das ligações de hidrogênio responsáveis pelo elevado ponto de ebulição (290°C) e solubilidade infinita em água e etanol, fazendo do glicerol uma substância bastante higroscópica. (65) A fórmula estrutural é mostrada na figura 61.



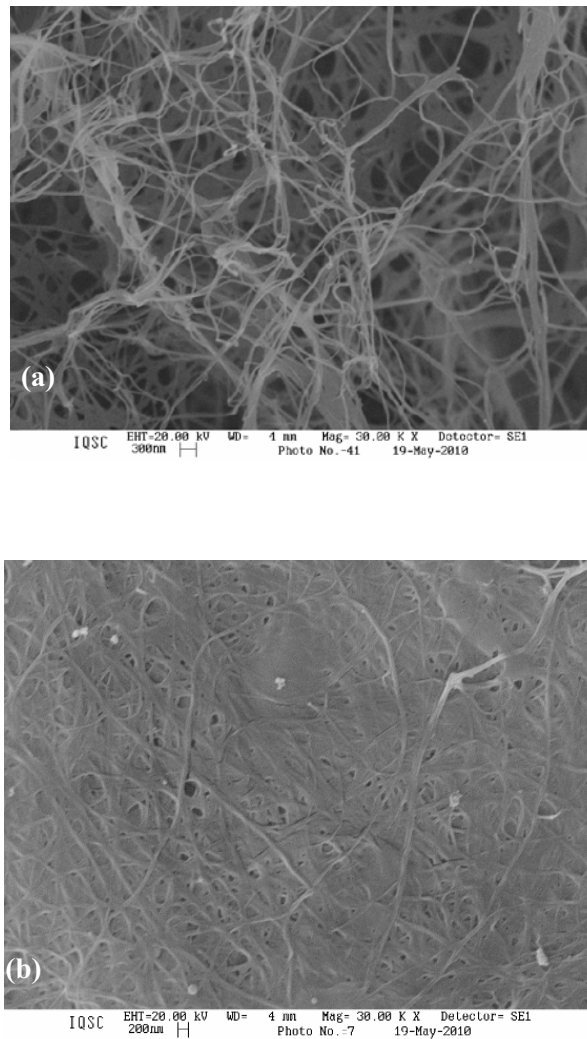
**Figura 61** - Fórmula estrutural do glicerol.

Glicerol é um aditivo utilizado como plastificante em filmes comestíveis. As amostras CB/Glicerol 1M e CB/Glicerol 0,1M, mostradas na figura 62, são mais transparentes uma vez que, devido a intumescimento das fibrilas em glicerol, conseguem manter umidade que é perdida, no caso da CB pura. Limpisophon et al. (66) obtiveram maior transparência em filmes comestíveis à base de proteínas utilizando também glicerol como plastificante.



**Figura 62** - CB seca e amostras CB/Glicerol 1M e CB/Glicerol 0,1M.

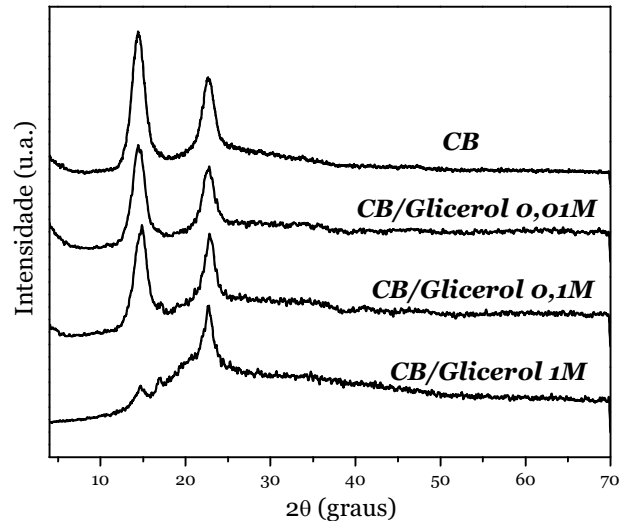
Objetivando verificar mudanças morfológicas nas fibras de CB, medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas. A figura 63 apresenta micrografias da superfície das amostras (a) CB e (b) CB/Glicerol 1M em aumentos de 30000X.



**Figura 63** - Micrografias (MEV) das amostras (a) CB e (b) CB/Glicerol 1M em aumentos de 30000X.

As micrografias revelam o intumescimento das fibras de CB em glicerol. Este resultado, referente à presença de glicerol na membrana de CB, pode ser confirmado também pelos difratogramas de raios X (há um aumento do caráter amorfo da CB) e pelo resultado da análise térmica (a curva termogravimétrica apresenta a perda de massa referente ao glicerol, em torno de 217°C).

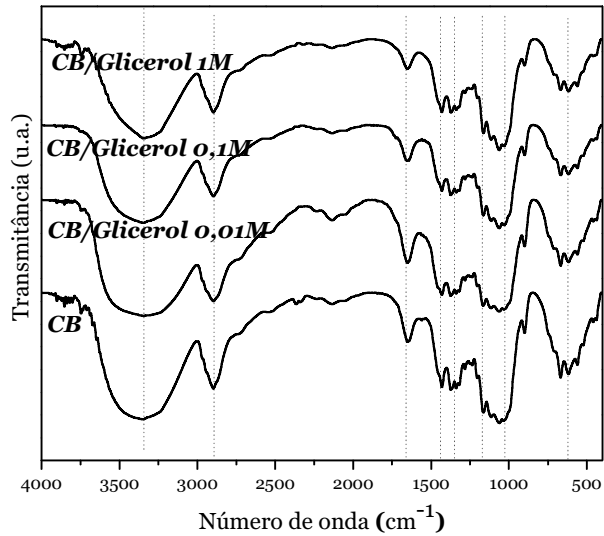
O difratograma de raios X da CB e das amostras CB/Glicerol 1M, 0,1M e 0,01M é mostrado na figura 64, juntamente com o da CB. De acordo com os Índices de Cristalinidade apresentados pelas amostras, de 63%, 78% e 79%, respectivamente, é possível perceber um pequeno aumento no caráter amorfo em CB/Glicerol 1M, podendo-se inferir que a adição de glicerol altera significativamente a cristalinidade desta.



**Figura 64** - Difratograma da CB e das amostras CB/Glicerol 1M, 0,1M e 0,01M.

A diminuição na cristalinidade é atribuída à redução na força de algumas ligações de hidrogênio de regiões mais ordenadas da CB, o que resulta na conversão destas em regiões mais amorfas, pelo fato da CB formar ligações de hidrogênio com o glicerol. Isto também foi observado em relação às membranas com trietanolamina (em 4.4). Novamente, a difração do plano  $10\bar{1}$  aparece como resultado da desorientação de 101.

A figura 65 apresenta os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para CB e CB/Glicerol 1M, 0,1M e 0,01M. Além dos modos vibracionais característicos da celulose, são observados também aqueles relacionados ao glicerol (listados na tabela 26). A faixa de  $3790-3077\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento do grupo OH e a moléculas de água adsorvidas, enquanto em  $2890\text{ cm}^{-1}$  é observado estiramento de grupo CH de alcanos. Água adsorvida também apresenta deformação angular em  $1640\text{ cm}^{-1}$ , e em torno de  $1100\text{ cm}^{-1}$  observa-se estiramento do grupo C-O.

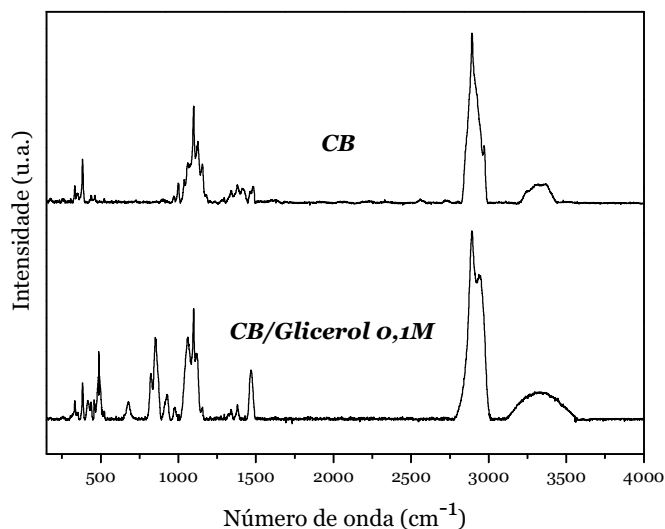


**Figura 65** - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da CB e das amostras CB/Glicerol.

**Tabela 26** - Frequência das vibrações características do glicerol

Vibração	Faixa de frequência (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ OH	3790 – 3077
$\nu$ C-H	2890
$\delta$ OH	1640
$\nu$ C-O	1100

A adição de glicerol às membranas assegura manutenção da umidade nestas, além de aumentar condutividade iônica e transparência. No espectro vibracional Raman obtido para a amostra CB/Glicerol 0,1M, apresentado na figura 66, juntamente com o da CB, são visíveis, além dos picos concernentes à celulose, também aqueles relacionados aos modos vibracionais característicos da molécula de glicerol, listados na tabela 27, relacionados aos grupos CO, OH, CCO e CH<sub>2</sub>.

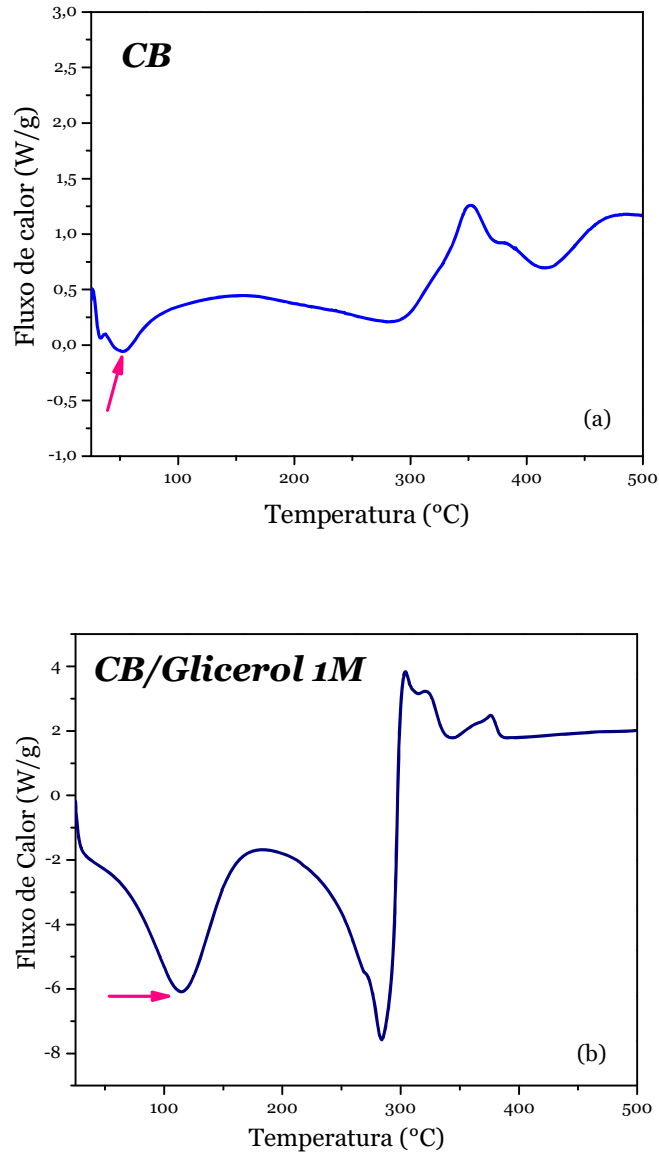


**Figura 66** - Espectro Raman da CB e da amostra CB/Glicerol 0,1M.

**Tabela 27** - Frequências e modos vibracionais Raman observados para amostra CB/Glicerol 0,1M

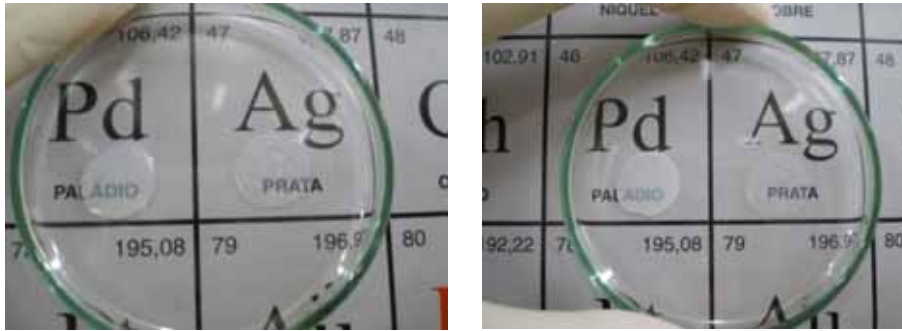
Frequência( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibração
417	$\delta(\text{CO})$
440	
461	
488	
682	$\delta(\text{CO})$ fora do plano
823	$\nu(\text{CCO})$
853	$\delta(\text{CH}_2)$ <i>twisting</i>
926	
1471	$\delta(\text{CH}_2)$
2891	$\nu(\text{CH}_2)$ assimétrico
2940	
3300	$\nu(\text{OH})$

Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial efetuadas (figura 67) mostraram que a temperatura máxima de perda de água (indicada pelo pico endotérmico na faixa de temperatura 25 – 150°C) é deslocada de 52°C no caso da CB pura, em (a), para 114°C na amostra CB/Glicerol 1M, em (b). Esta é uma observação interessante, uma vez que a manutenção da umidade na membrana garante maior condutividade nesta. Além disto, para CB, observa-se também o pico exotérmico por volta de 350°C, concernente à degradação da celulose. Em CB/Glicerol 1M, além do pico endotérmico relacionado à eliminação de água e do pico exotérmico relativo à degradação da celulose (~ 330°C), observa-se também um pico endotérmico (~ 285°C), proveniente da degradação de glicerol presente na membrana.



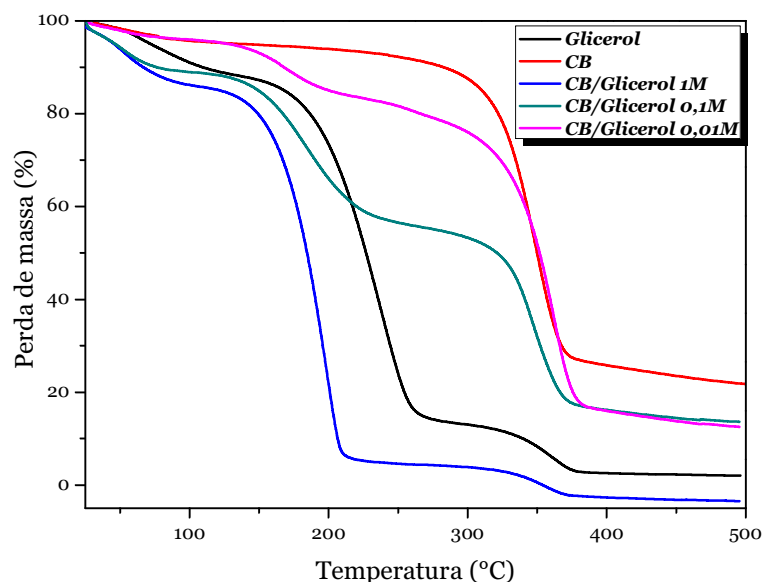
**Figura 67** - Curvas DSC obtidas para (a) CB e (b) CB/Glicerol 1M.

De maneira análoga ao que foi observado para a amostra CB/TEA 1M, CB/Glicerol 1M mantém-se úmida e transparente após permanecer em estufa a 40°C, como pode ser observado na figura 68, que mostra CB úmida e CB/Glicerol antes (imagem à esquerda) e depois (direita) da permanência em estufa. O mesmo não acontece com a CB úmida, que, apesar de apresentar quase 99% de água, desidrata-se facilmente, tornando-se opaca.



**Figura 68** - CB pura e CB/Glicerol 1M antes (à esquerda) e depois (à direita) de permanecer em estufa a 40°C.

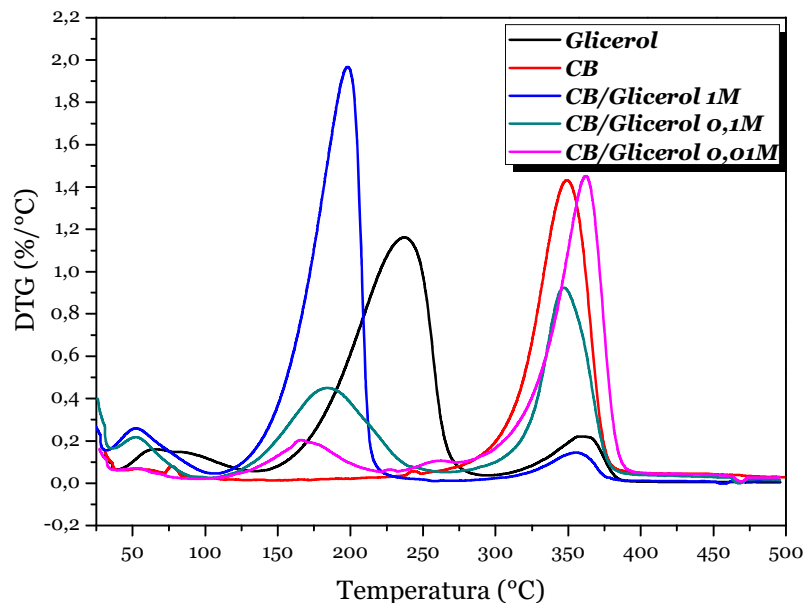
A figura 69 apresenta as curvas TG das membranas CB/Glicerol. Para motivos de comparação, as curva da CB e do glicerol também são apresentadas. A CB apresenta duas perdas de massa, enquanto CB/Glicerol 1M, CB/Glicerol 0,1M e CB/Glicerol 0,01M apresentam três. A pequena perda de massa inicial, observada na faixa de temperatura de ambiente a 150°C, deve-se à evaporação de umidade (glicerol e água) fisicamente adsorvida e ligada através de ligações de hidrogênio. Glicerol, altamente hidrofílico, promove o aumento do teor de umidade das amostras. A segunda perda de massa refere-se ao processo de degradação do glicerol ( $T_{onset}$  de 217°C, para o glicerol utilizado nas membranas, e 215°C para glicerol puro relatado na literatura) (65), e a terceira à degradação da CB (~357°C observado para amostra CB/Glicerol 1M).



**Figura 69** - Curvas termogravimétricas da CB, do plastificante glicerol e das amostras CB/Glicerol 1M, 0,1M e 0,01M.

A altura do pico na curva DTG pode ser usada para fins quantitativos, visto que  $dm/dt = 0$  quando não ocorre perda de massa. Porém, quando há variação de massa,  $dm/dt \neq 0$ , e o

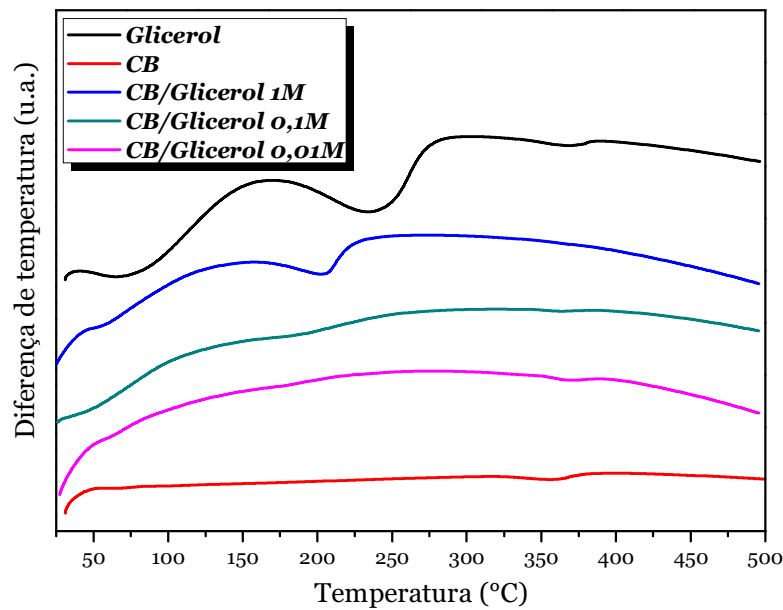
pico da DTG é proporcional à perda de massa da amostra. Na figura 70 observa-se as curvas DTG da CB e das amostras CB/Glicerol. Pode-se deduzir que a quantidade de plastificante em CB/Glicerol 1M é maior em relação às amostras CB/Glicerol 0,1M e CB/Glicerol 0,01M, uma vez que esta tem o pico mais alto em  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{onset}$  associada à degradação do glicerol presente nas membranas.



**Figura 70** - Curvas DTG das amostras CB e CB/Glicerol.

De maneira geral, todos os eventos térmicos indicados nas curvas DTG também o são nas curvas DTA por picos descendentes (endotérmicos) ou ascendentes (exotérmicos). Eventos de origem física (que não envolvem perda de massa) são evidenciados apenas nas curvas DTA. Assim, uma associação entre os resultados de DTG e DTA permite uma interpretação mais apurada dos processos térmicos que ocorrem com um dado material. As curvas DTA efetuadas para as amostras são apresentadas na figura 71, e os eventos percebidos na DTG também o são na DTA, como por exemplo, a degradação de glicerol, evento altamente endotérmico ( $\Delta H = +245 \text{ kJ/mol}$ ), cujo início é observado em torno de  $200^{\circ}\text{C}$ . (65)





**Figura 71** - Curvas DTA da CB e das amostras CB/Glicerol 1M, 0,1M e 0,01M.

Na tabela 28 encontram-se os valores de percentual de umidade presente na CB e nas amostras CB/Glicerol 1M, 0,1M e 0,01M, e é possível perceber o quanto as amostras CB/Glicerol 1M e 0,1M são mais úmidas do que as não plastificadas. Esta umidade promove o aumento da condutividade iônica das amostras, como pode ser conferido através dos valores de condutividade mostrados na tabela 29.

**Tabela 28** - %Umidade e  $T_{onset}$  de degradação da CB e das amostras CB/Glicerol 1M, 0,1M e 0,01M

Amostra	%Umidade	$T_{onset}$
CB	5	350
CB/Glicerol 1M	20	199 e 357
CB/Glicerol 0,1M	15	185 e 347
CB/Glicerol 0,01M	7	167, 261 e 362

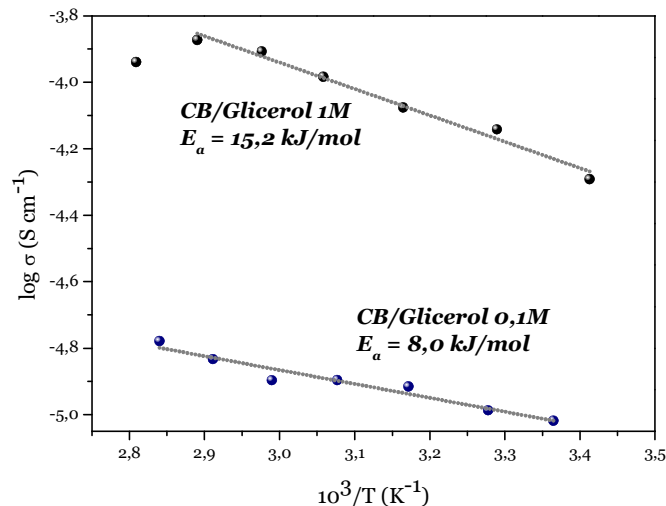
Os valores de condutividade iônica, determinados utilizando-se os valores de resistência obtidos através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) na faixa de temperatura de 20°C a 80°C, são mostrados na tabela 29. A amostra CB/Glicerol 1M possui os maiores valores de condutividade, resultado da presença de maiores quantidades de plastificante glicerol, que ajuda a manter a umidade na membrana, e assim, aumentar sua condutividade iônica.

**Tabela 29** - Valores de condutividade iônica das amostras CB/Glicerol 1M, 0,1M e 0,01M

Temperatura (°C)	Condutividade iônica (S cm <sup>-1</sup> )		
	CB/Glicerol 1M	CB/Glicerol 0,1M	CB/Glicerol 0,01M
25	5,10 x 10 <sup>-5</sup>	9,60 x 10 <sup>-6</sup>	9,30 x 10 <sup>-9</sup>
30	7,20 x 10 <sup>-5</sup>	1,00 x 10 <sup>-5</sup>	5,70 x 10 <sup>-9</sup>
40	8,40 x 10 <sup>-5</sup>	1,20 x 10 <sup>-5</sup>	7,10 x 10 <sup>-9</sup>
50	1,00 x 10 <sup>-4</sup>	1,30 x 10 <sup>-5</sup>	6,60 x 10 <sup>-9</sup>
60	1,20 x 10 <sup>-4</sup>	1,12 x 10 <sup>-5</sup>	5,50 x 10 <sup>-9</sup>
70	1,30 x 10 <sup>-4</sup>	1,50 x 10 <sup>-5</sup>	2,60 x 10 <sup>-9</sup>
80	1,20 x 10 <sup>-4</sup>	1,70 x 10 <sup>-5</sup>	2,40 x 10 <sup>-9</sup>

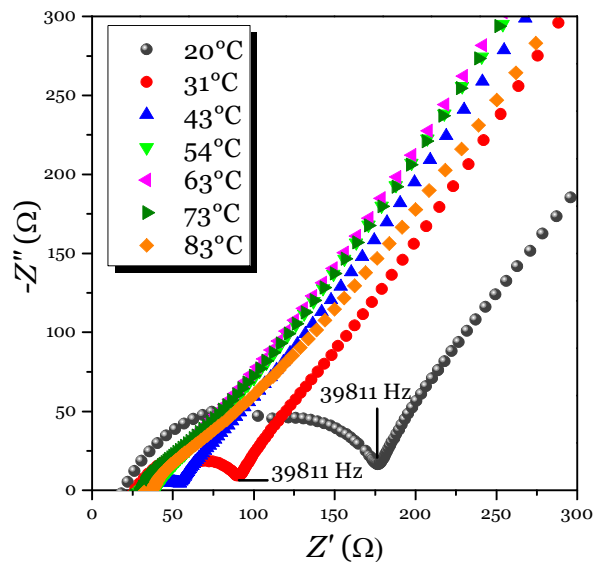
A figuras 72 apresentam os diagramas de Arrhenius das amostras CB/Glicerol 1M e 0,1M, onde avaliou-se condutividade iônica em função da temperatura.

De acordo com o diagrama de Arrhenius da amostra CB/Glicerol 1M, na figura 72, observou-se o comportamento de Arrhenius ativado termicamente, onde a condutividade aumenta de acordo com o aumento da temperatura até a temperatura de 60°C, começando a diminuir a partir de 70°C. A energia de ativação,  $E_a$ , possui valor de 15,2 kJ/mol. Ainda na figura 72, o diagrama de Arrhenius da amostra CB/Glicerol 0,1M mostra o comportamento de Arrhenius termicamente ativado para a condução iônica. A energia de ativação é de 8,0 kJ/mol, valor menor do que o encontrado para CB/Glicerol 1M, significando que menor energia é requerida para que o processo de condução iônica ocorra.

**Figura 72** - Diagrama de Arrhenius das amostras CB/Glicerol 1M e 0,1M.

A amostra CB/Glicerol 0,01M possui menos plastificante, e conseqüentemente, menor umidade, que refletiu em uma diminuição na condutividade iônica, perceptível nos valores de condutividade obtidos (disponíveis na tabela 29).

Na figura 73 é apresentado o diagrama no plano complexo da amostra CB/Glicerol 1M, que apresenta os dados de impedância em função da frequência, na faixa de temperatura considerada, mostrando que a resistência diminui em temperaturas maiores (perceptível pela diminuição do simicírculo visto em frequências mais altas). Os diagramas obtidos referentes às demais amostras foram semelhantes.



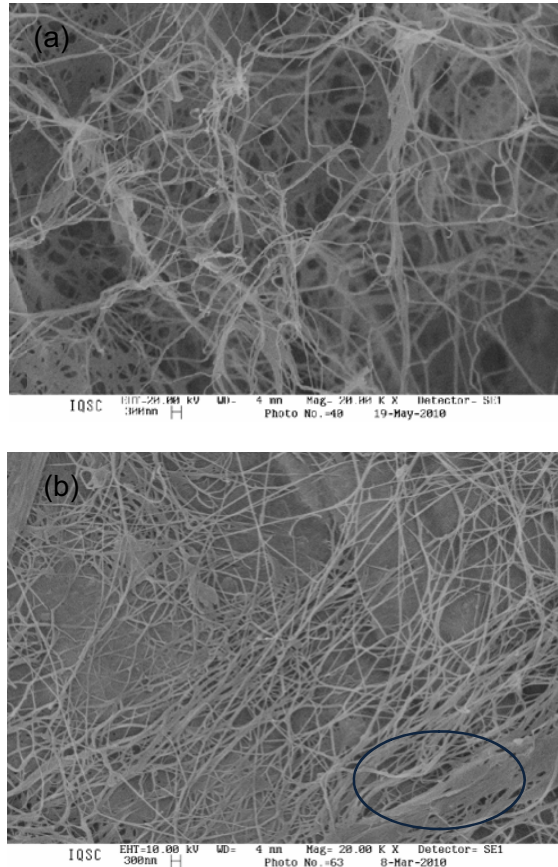
**Figura 73** - Diagrama no plano complexo referente à amostra CB/Glicerol 1M.

#### 4.6 Caracterização da membrana de CB, ácido acético e trietanolamina – CB/HAc/TEA

Estudos mostram que aumento na condutividade iônica de eletrólitos poliméricos pode ser conseguido através da adição de plastificantes de baixo peso molecular (67) e de ácidos. (45) Espera-se, dessa forma, que os grupos carbonil ajam como doadores de prótons. Conseqüentemente há diversos estudos mostrando eletrólitos condutores protônicos baseados em polímeros polares que possuem sítios básicos.

No intuito de avaliar-se tanto a influência do plastificante quanto a do ácido na condutividade das membranas de celulose bacteriana, trabalhou-se com soluções em três diferentes concentrações de trietanolamina, mantendo-se fixa a concentração de ácido acético.

Na figura 74 são apresentadas Microscopias de Varredura Eletrônica de CB (31a) e da amostra CB/TEA/HAc 0,01M (31b) em aumento de 20000X. As imagens permitem visualizar que as fibrilas de celulose ficam recobertas pelo plastificante, havendo inclusive a formação de placas (agregados) em 31b.



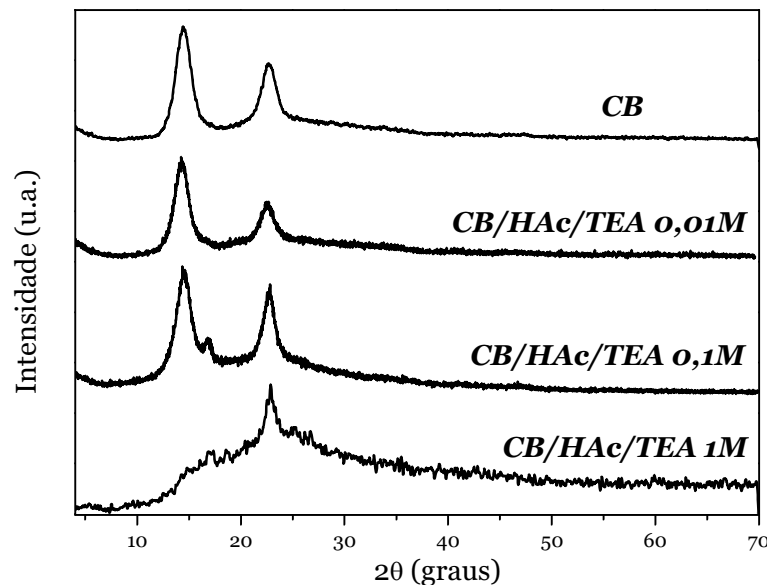
**Figura 74** - MEV das amostras CB (a) e CB/HAc/TEA 0,01M (b).

Este recobrimento e intumescimento das fibras de CB proporcionado pela adição de TEA é importante no que diz respeito à condutividade iônica. Estas amostras (CB/HAc/TEA 1M, CB/HAc/TEA 0,1M e CB/HAc/TEA 0,01M) apresentaram maiores valores de condutividade iônica quando comparadas com as amostras CB/HAc ou CB/TEA. Isto deve-se ao fato de serem mais úmidas e homogêneas, o que melhora a condução iônica no polímero.

Os padrões de difração de raios X obtidos para CB e para as amostras CB/HAc/TEA são mostrados na figura 75. Todos os difratogramas mostram o pico em  $22,5^\circ$ , porém é observada uma modificação no pico em  $15^\circ$  - este é diminuído, havendo aparecimento de um pico fino em  $17^\circ$  nos difratogramas CB/HAc/TEA 1M e CB/HAc/TEA 0,1M.

Esta modificação observada no pico em  $15^\circ$  e o surgimento do pico em  $17^\circ$  são resultado da reorientação dos planos 101 e  $10\bar{1}$ , devido à substituição do solvente na membrana. A difração de  $10\bar{1}$  ( $2\theta = 17^\circ$ ) aparece como resultado da desorientação de 101 ( $2\theta = 15^\circ$ ). Isto ocorre porque na estrutura da celulose, os planos 101 possuem o maior número de grupos hidroxila, e a adição de ácido acético e trietanolamina (que fazem ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila da celulose, preferencialmente a hidroxila em C-6) faz

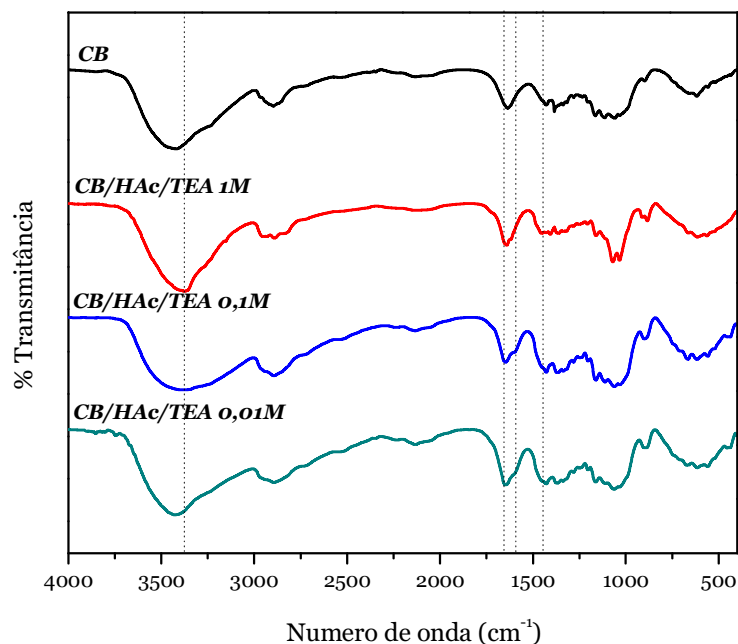
com que regiões mais ordenadas da CB sejam convertidas em regiões mais desordenadas, havendo diminuição na cristalinidade da celulose. (58, 60)



**Figura 75** - Difratoograma de raios X da CB e das amostras CB/HAc/TEA 0,01, 0,1 e 1M.

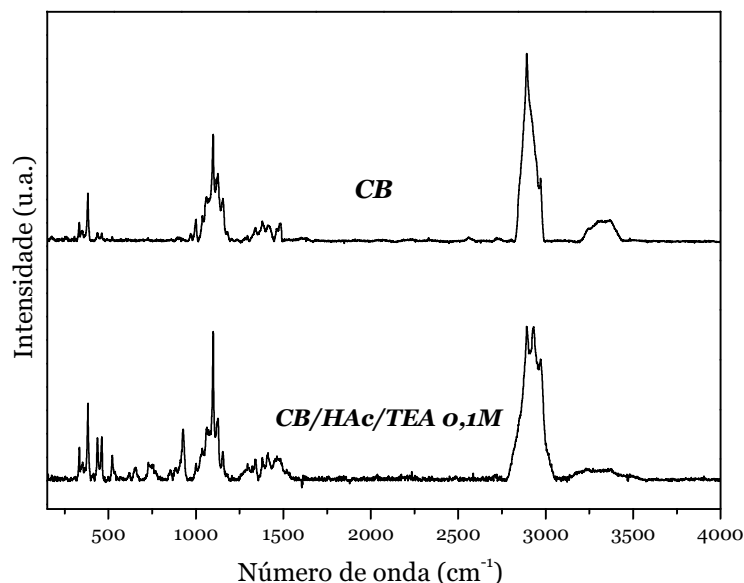
O índice de Cristalinidade foi calculado como sendo 52%, 66% e 65% para as amostras CB/HAc/TEA 1M, 0,1M e 0,01M, respectivamente. São valores menores do que o encontrado para CB pura (77%), podendo-se inferir que TEA e ácido acético atuam no sentido de diminuir a cristalinidade das membranas.

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho das amostras CB/HAc/TEA e da CB são apresentados na figura 76. Além das bandas características da CB, aparecem também bandas oriundas da presença de ácido acético e TEA. Novamente, a absorção de deformação axial de OH é intensa e alargada na região centrada em  $3300\text{ cm}^{-1}$ , devido aos grupos OH da TEA, do ácido e da celulose (além das moléculas de água adsorvidas), e também a banda de estiramento de CH de alcanos, em  $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ . O íon carboxilato, do ácido acético, apresenta bandas de estiramento assimétrico em  $1561\text{ cm}^{-1}$  e de estiramento simétrico em  $1447\text{ cm}^{-1}$ , bandas estas que intensificam aquela oriunda da deformação do grupo OH da CB, em  $1639\text{ cm}^{-1}$ .



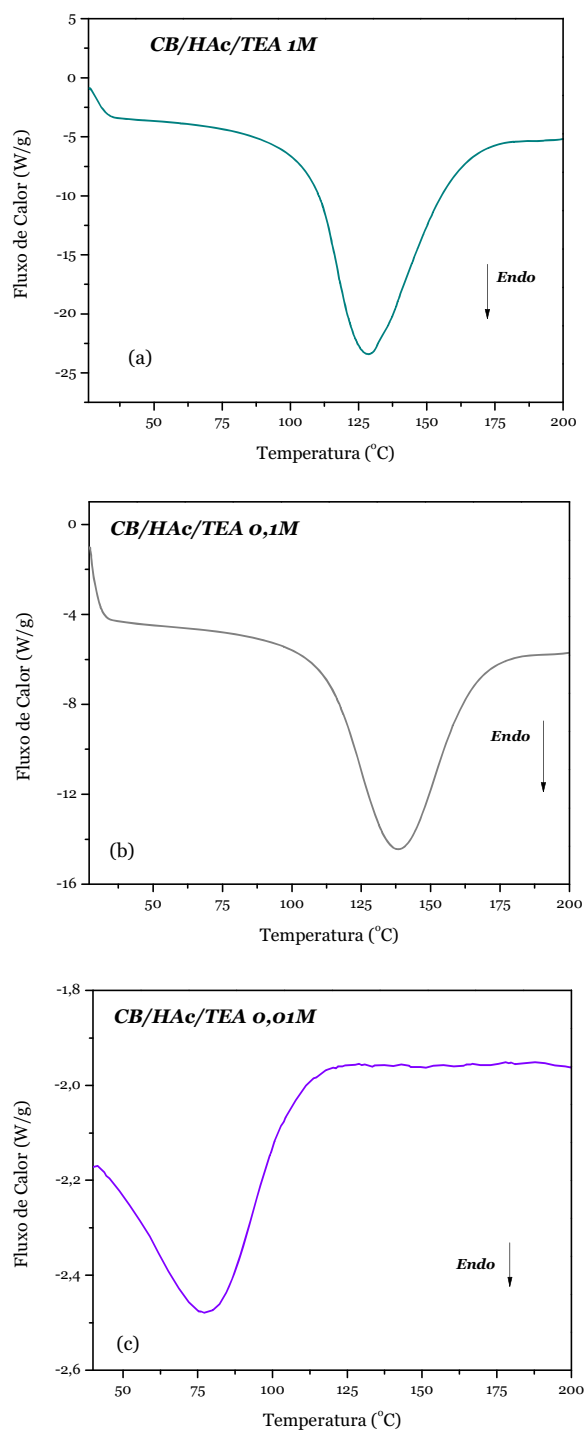
**Figura 76** - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da CB e das amostras CB/HAc/TEA.

Na figura 77 encontram-se os espectros vibracionais Raman da CB e da amostra CB/HAc/TEA 0,1M. São observados, para a amostra CB/HAc/TEA 0,1M picos concernentes aos modos vibracionais da celulose, da TEA e de ácidos carboxílicos. Entre  $680 - 480 \text{ cm}^{-1}$ , a maioria dos ácidos carboxílicos tem banda de intensidade média a fraca devido à deformação angular fora do plano do grupo CO. Dímeros de ácido carboxílico absorvem nas regiões  $1320 - 1280 \text{ cm}^{-1}$  e  $955 - 915 \text{ cm}^{-1}$  devido às vibrações de deformação angular do grupo  $\text{OH}\cdots\text{O}$ . A vibração de deformação em  $1410 - 1405 \text{ cm}^{-1}$  é característica do grupo  $-\text{CH}_2\text{CO}-$ . Em  $1440 - 1395 \text{ cm}^{-1}$  é vista a banda fraca resultante da combinação das vibrações de estiramento de CO e de deformação angular de OH. As vibrações de estiramento do grupo CH são observadas em  $3100 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ , sobrepostas às vibrações de estiramento de OH. Em  $3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  aparecem vibrações de estiramento do grupo OH. (62)



**Figura 77** - Espectro vibracional Raman da amostra CB/HAc/TEA 0,1M.

As curvas DSC das amostras CB/HAc/TEA 1M, CB/HAc/TEA 0,1M e CB/HAc/TEA 0,01M são mostradas na figura 78, na faixa de temperatura onde é observado o pico endotérmico referente à eliminação de água. Observou-se que as temperaturas máximas de saída de umidade (água e TEA), obtidas dos picos endotérmicos até 150°C e apresentadas na tabela 30, estão deslocadas para valores maiores de temperatura (em CB/HAc/TEA 1M e CB/HAc/TEA 0,1M) em relação à CB pura (cuja temperatura do pico endotérmico é 64°C). CB/HAc/TEA 1M e CB/HAc/TEA 0,1M têm a perda máxima de água deslocada para 129°C e 139°C, respectivamente, o que significa que as ligações de hidrogênio entre as moléculas de TEA, água e ácido acético com as cadeias de CB são intensas, comparando-se com a CB pura ou CB/HAc. A amostra CB/HAc/TEA 0,01M apresenta isoterma com máximo em 77°C. As diferenças de ocorrências endotérmicas nessas três amostras podem ser devidas a água absorvida pelas mesmas e sua liberação em função da temperatura aplicada. Observou-se que esse comportamento é semelhante ao das amostras CB/TEA (figura 54), onde são observados os picos endotérmicos em torno de 120°C (para CB/TEA 1M e CB/TEA 0,1M).



**Figura 78** - Curvas DSC das amostras CB/HAc/TEA 1, 0,1 e 0,01M.

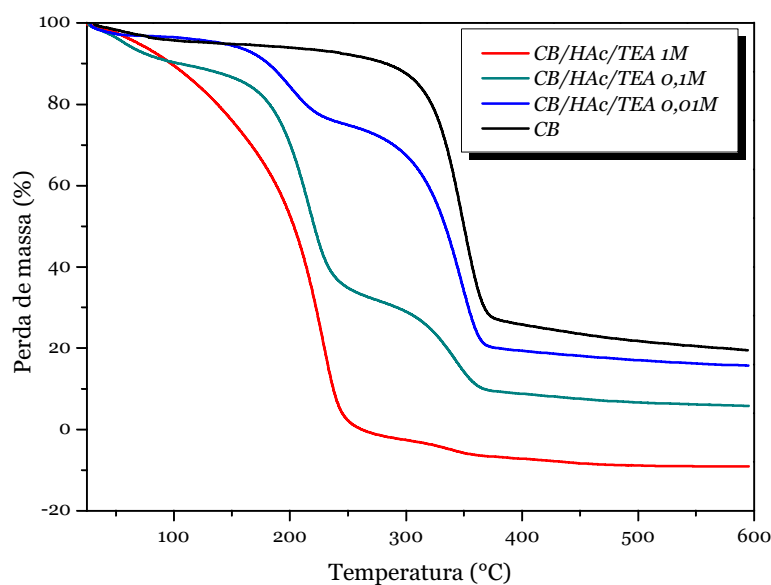
**Tabela 30** - Temperaturas dos picos endotérmicos de máxima perda de água

Amostras	T <sub>pico endotérmico</sub> (°C)
CB/HAc/TEA 1M	129
CB/HAc/TEA 0,1M	139
CB/HAc/TEA 0,01M	77



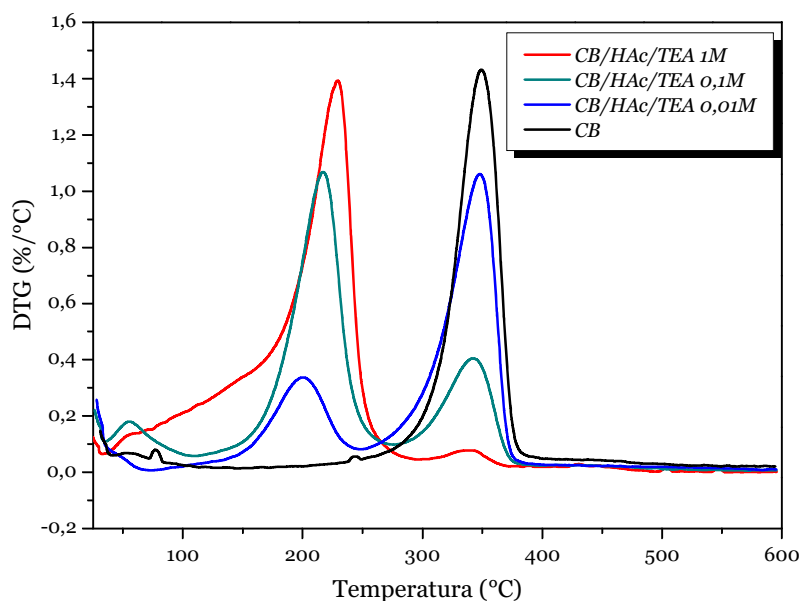
As curvas termogravimétricas das amostras CB/HAc/TEA 1M, CB/HAc/TEA 0,1M e CB/HAc/TEA 0,01M são mostradas na figura 79. O percentual de umidade de CB/HAc/TEA 1M e CB/HAc/TEA 0,1M, de 24% e 13%, estimado na faixa 25 – 150°C, é alto em relação à CB pura. Estimou-se também o percentual de TEA, em 74% e 52%, no intervalo 150 – 250°C.

Comparando-se estas amostras com CB/TEA 1M e CB/TEA 0,1M, percebe-se que os valores do percentual de umidade e de TEA são semelhantes aos de CB/HAc/TEA 1M e CB/HAc/TEA 0,1M, mas os valores de condutividade são bem maiores nas membranas que contém ácido acético e trietanolamina. Este é um indício de que a condutividade é protônica – o aumento na condutividade está relacionado aos prótons fornecidos pela dissociação do ácido acético nas membranas plastificadas.



**Figura 79** - Curvas TG das amostras CB/HAc/TEA.

Os valores de teor de umidade e  $T_{onset}$  são mostrados na tabela 31. Observando-se as curvas DTG, mostradas na figura 80, é possível inferir, pela altura dos picos no intervalo de temperatura 150 – 250°C (proporcionais à variação de massa), que a amostra CB/HAc/TEA 1M possui maior quantidade de plastificante TEA em relação a CB/HAc/TEA 0,1M e CB/HAc/TEA 0,01M. A variação na  $T_{onset}$  da degradação da celulose apresenta ligeira variação.



**Figura 80** - Curvas DTG das amostras CB/HAc/TEA.

**Tabela 31** - Teor de umidade e  $T_{onset}$  de degradação das amostras CB/HAc/TEA

Amostra	Teor de umidade (%)	$T_{onset}$ (°C)
CB/HAc/TEA 1M	24	338
CB/HAc/TEA 0,1M	13	349
CB/HAc/TEA 0,01M	5	345

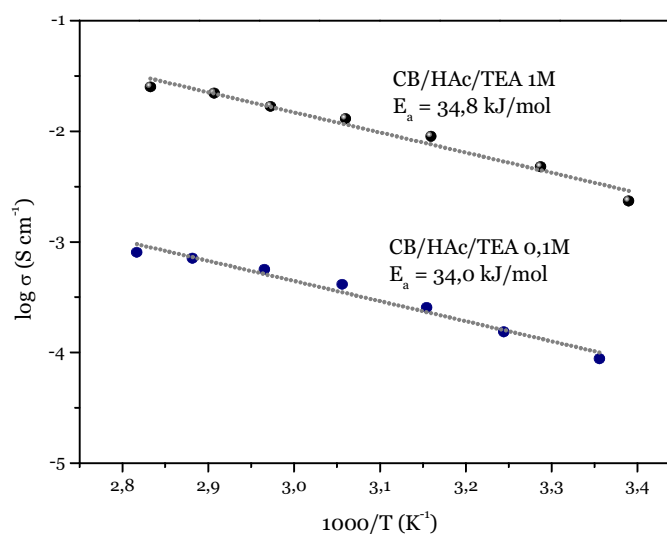
As amostras CB/HAc apresentaram valores de condutividade iônica baixos em relação aos obtidos utilizando-se TEA (amostras CB/TEA). Preparou-se então amostras de CB com ácido acético e TEA com o propósito de investigar a influência tanto da adição de ácidos (ácido acético) quanto de plastificante (TEA) nos valores de condutividade iônica (CB/HAc/TEA).

As medidas de condutividade mostraram que estas membranas são bastante condutoras, principalmente as amostras CB/HAc/TEA 1M e CB/HAc/TEA 0,1M, devido ao elevado teor de umidade que possuem. TEA e ácido acético, devido às ligações de hidrogênio que fazem com a CB e com as moléculas de água, são responsáveis por aumentar a umidade destas membranas, além de diminuir sua cristalinidade, tornando-as mais condutoras.

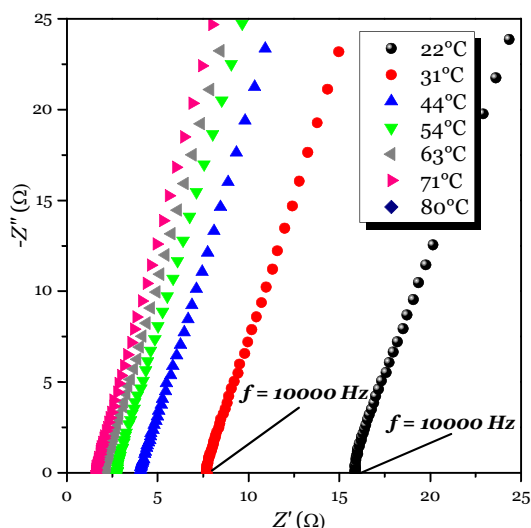
Observando as figuras 81, onde são mostrados os diagramas de Arrhenius para as amostras CB/HAc/TEA 1M e 0,1M, e a tabela 32, é possível perceber que os valores de condutividade iônica aumentam conforme a temperatura aumenta (as medidas são feitas na faixa de temperatura entre 25 e 80°C). Em CB/HAc/TEA 0,01M, ocorre diminuição na condutividade, relacionada à menor porcentagem de umidade da amostra, o que faz com que

seja menos condutora (condutividade diminui em função do aumento da temperatura). É mostrado, na figura 82, o diagrama no plano complexo, obtido para CB/HAc/TEA 1M, na faixa de temperatura 22 – 80°C.

As amostras CB/HAc/TEA 1M e CB/HAc/0,1M são bastante condutoras em relação à CB (tanto seca quanto úmida). Os valores de condutividade (mostrados na tabela 32), de  $2,3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  em 25°C, que aumenta linearmente (seguindo comportamento de Arrhenius termicamente ativado) até  $2,5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  em 80°C para a amostra CB/HAc/TEA 1M, e de  $8,8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  em 25°C e  $8,0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  em 80°C para CB/HAc/TEA 0,1M, são maiores que aqueles obtidos para as amostras CB/TEA. Ainda, comparando-se as amostras CB/TEA 1M e CB/HAc/TEA 1M, é percebida diminuição na Energia de Ativação,  $E_a$ , de 51,7 para 34,8 kJ/mol, respectivamente. Esta diminuição na  $E_a$  realmente indica que a condutividade é protônica, ocasionada pela umidade das membranas (no caso de CB/TEA 1M) e pela adição de prótons (no caso de CB/HAc/TEA 1M).



**Figura 81** - Diagramas de Arrhenius das amostras CB/HAc/TEA 1M e CB/HAc/TEA 0,1M.

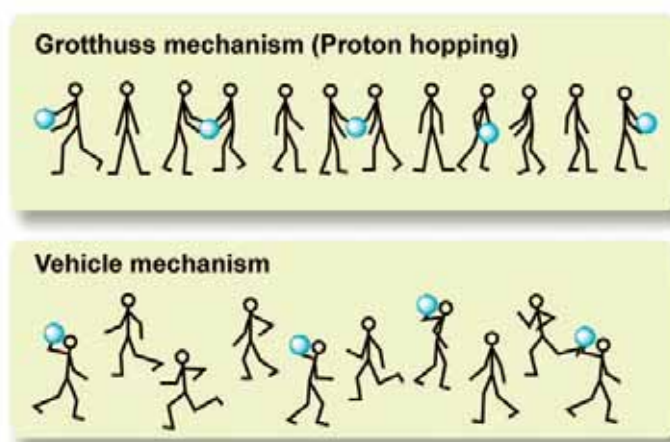


**Figura 82** - Diagrama no plano complexo da amostra CB/HAc/TEA 1M.

**Tabela 32** - Valores de condutividade iônica das amostras CB/HAc/TEA

Temperatura (°C)	Condutividade Iônica (S cm <sup>-1</sup> )		
	CB/HAc/TEA 1M	CB/HAc/TEA 0,1M	CB/HAc/TEA 0,01M
25	$2,3 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-6}$
30	$4,8 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-7}$
41	$9,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-6}$
50	$1,3 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-6}$
61	$1,7 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-4}$	$9,3 \times 10^{-7}$
70	$2,2 \times 10^{-2}$	$7,1 \times 10^{-4}$	$7,1 \times 10^{-7}$
80	$2,5 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-7}$

Em membranas hidratadas, acredita-se que a condução seja protônica: um mecanismo característico de condução aquosa, que acontece através do salto de próton entre moléculas de água (ligadas por ligação de hidrogênio) e íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), chamado também de mecanismo Grotthuss. O mecanismo de condução pode também ser o veicular, onde ocorre simples difusão ou migração de íons hidrônio. Ambos os mecanismos são ilustrados na figura 83. Caso a viscosidade do meio seja alta, como é o caso dos eletrólitos poliméricos, o transporte protônico via mecanismo veicular é desacelerado e prevalece a condução protônica baseada no mecanismo Grotthuss. (68)



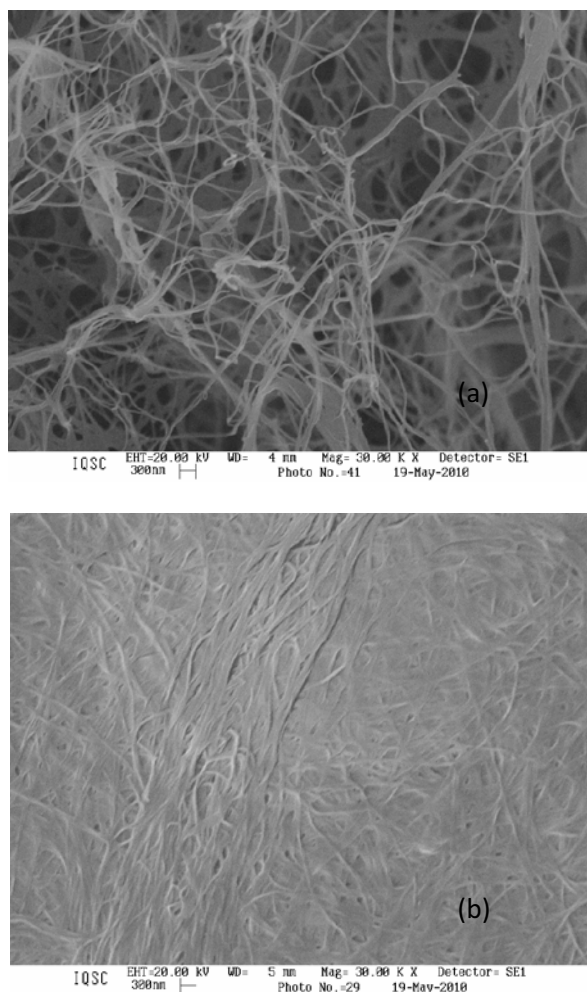
**Figura 83** - Ilustração de transporte protônico em soluções aquosas e em líquidos iônicos próticos. Acima: mecanismo Grotthuss, onde os prótons passam pelas ligações de hidrogênio. Abaixo: mecanismo Veicular, onde a movimentação protônica ocorre devido a um movimento de “veículo”, como na água. (68)

Tanto nas membranas de CB úmida, que são altamente hidratadas (99% de água e 1% de celulose), quanto nas amostras CB/HAc, CB/TEA e CB/HAc/TEA, que possuem determinados teores de umidade (que são maiores para as amostras CB/TEA e CB/HAc/TEA), a condução protônica ocorre através dos mecanismos Grotthuss e veicular. Esta condutividade protônica, considerada um caso particular de condução iônica (69), aumenta de acordo com o maior teor de umidade da amostra.

#### **4.7 Caracterização da membrana de CB, ácido trifluoroacético e glicerol – CB/TFA/Glicerol**

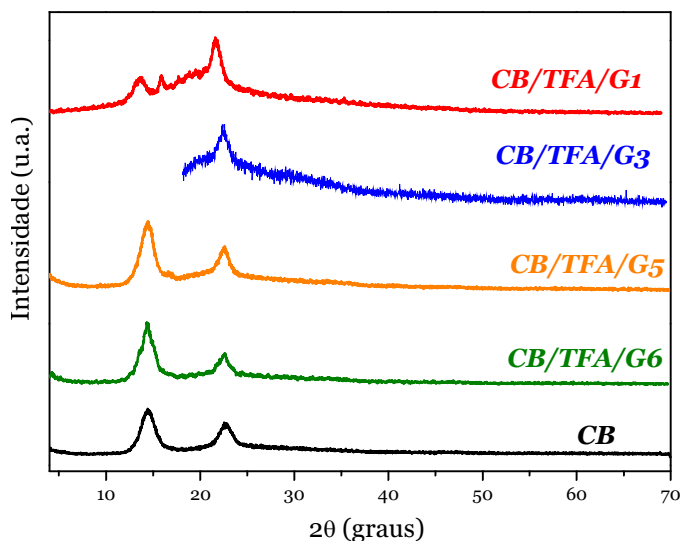
Adição de ácido trifluoroacético – TFA às membranas de celulose resultou em membranas de condutividade baixa. Membranas plastificadas com glicerol apresentaram maiores valores de condutividade, relacionada à maior porcentagem de umidade presente. No intuito de avaliar-se a influência tanto da adição de TFA quanto de glicerol, foram preparadas e caracterizadas as diferentes amostras CB/TFA/Glicerol.

As imagens de Microscopia de Varredura Eletrônica apresentadas na figura 84 referem-se à CB e à amostra CB/TFA/G 2. As fibrilas da CB encontram-se homoganeamente agregadas e recobertas por plastificante (glicerol), verificando-se uniformidade superficial.



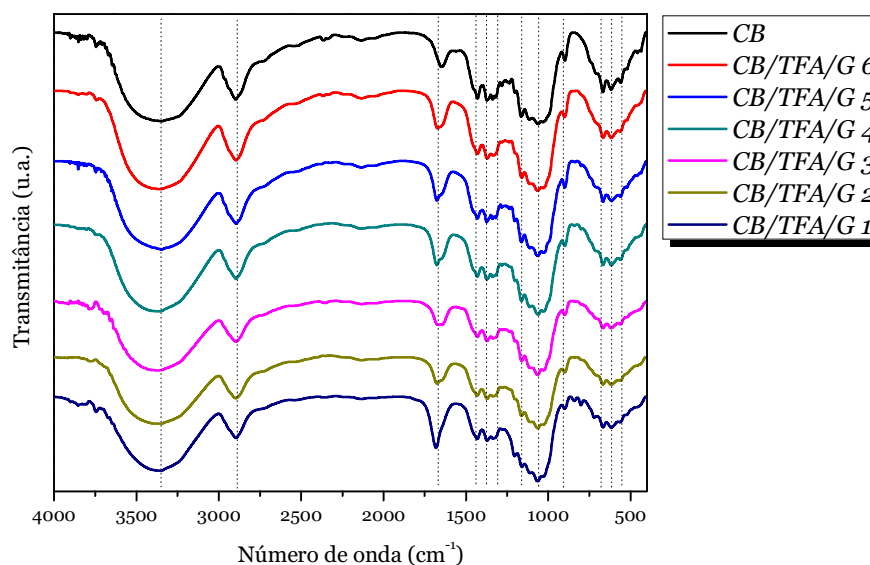
**Figura 84** - Imagens MEV de (a) CB e (b) CB/TFA/G 2 em magnificação de 30000X.

Os difratogramas de raios X da CB e das amostras CB/TFA/G (1, 3, 5 e 6) são mostrados na figura 85. Observa-se que os padrões de DRX das membranas resultantes permanecem similares aos da CB pura, embora seja perceptível, através dos cálculos do Índice de Cristalinidade, a diminuição da cristalinidade destas com a adição de glicerol (os valores são 77% para CB pura, e 59%, 54%, 64% e 71% para as amostras, respectivamente). Este fato pode ser explicado pela redução na força de algumas ligações de hidrogênio de regiões mais ordenadas da CB, o que resulta na conversão destas em regiões mais desordenadas, justamente pela CB formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila da molécula de glicerol. Semelhantemente ao que foi observado para as amostras plastificadas anteriores, o pico em  $15^\circ$  diminui e surge o pico em  $17^\circ$  como resultado da reorientação dos planos 101 e  $10\bar{1}$ , devido à substituição do solvente na membrana. A difração de  $10\bar{1}$  ( $2\theta = 17^\circ$ ) aparece como resultado da desorientação de 101 ( $2\theta = 15^\circ$ ).



**Figura 85** - Difratogramas de raios X da CB e das amostras CB/TFA/G (1, 3, 5 e 6).

Na figura 86, que apresenta os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, são observadas bandas características da CB e das amostras CB/TFA/G (1 a 6). Na tabela 33 estão os principais modos vibracionais presentes. Tanto CB quanto TFA e glicerol possuem grupos cujos modos vibracionais aparecem em regiões semelhantes, caso dos grupos OH (de ácido acético e da água, e da própria CB), carboxilato ( $\text{COO}^-$ , do ácido), e C-O (da CB e do glicerol). As vibrações de deformação da ligação C – F aparecem na região  $560 - 670 \text{ cm}^{-1}$ . Esta semelhança entre os espectros obtidos sugere que não houve alterações na CB, ou destruição da membrana, diferenciáveis pela técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Mesmo assim, pode-se deduzir que, devido a alterações na cristalinidade das amostras com maiores teores de glicerol, que há formação de ligações de hidrogênio entre CB, TFA e glicerol. O maior indício da formação destas ligações é a intensa banda entre  $3000-3500 \text{ cm}^{-1}$ .



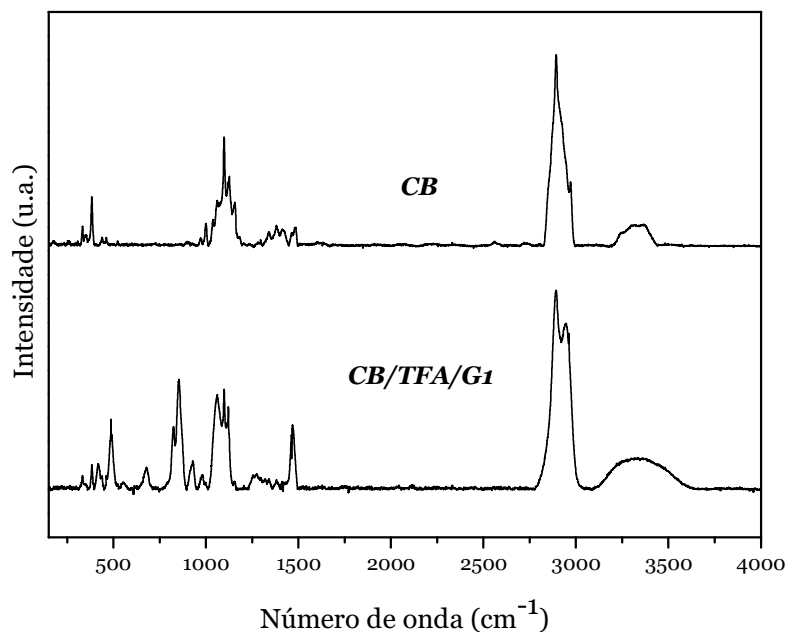
**Figura 86** - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da CB e das amostras CB/TFA/G (1 a 6).

**Tabela 33** - Principais modos vibracionais observados nos espectros CB/TFA/G (1 a 6)

Vibração	Faixa de frequência (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ OH	3620-3050
$\nu$ C-H	2890
$\nu_s$ COO <sup>-</sup>	1640-1680
$\nu$ C-F	1400-1000
$\delta$ OH	960-900
<b>fora do plano</b>	

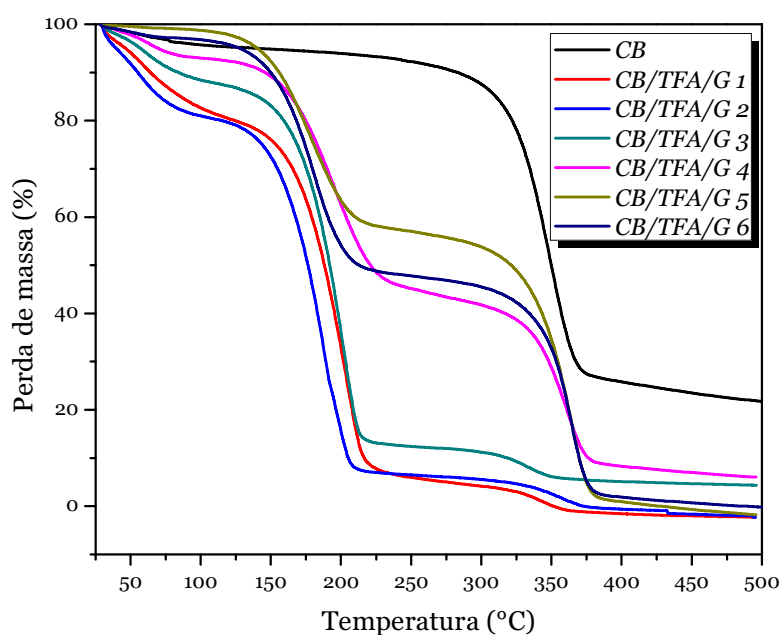
O espectro vibracional Raman obtidos para amostra CB/TFA/G1 é mostrado na figura 87, juntamente com o da CB, para fins de comparação. Para o espectro da amostra, são observados os picos característicos da CB e do plastificante glicerol. Os picos referentes aos modos vibracionais de ácidos carboxílicos são também observados, em sobreposição aos da CB e do glicerol. Bandas na região 417 – 440 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas às deformações angulares de C – O e C – F. De 480 – 680 cm<sup>-1</sup> aparecem as bandas de deformação angular de C – O. Na região 770 – 560 cm<sup>-1</sup> aparecem bandas relacionadas às vibrações de deformação angular da ligação C – F. De 915 – 955 cm<sup>-1</sup> ocorre banda de deformação angular do grupo OH...O dos ácidos carboxílicos. A banda da vibração de estiramento da ligação C – F aparece em 1290 – 1010 cm<sup>-1</sup>. Na região 1250 – 1280 cm<sup>-1</sup> aparecem bandas de deformação angular do grupo OH. Sobrepostas aparecem as bandas de estiramento do grupo CH (2800 – 3100 cm<sup>-1</sup>) e de estiramento do grupo OH (~2930 cm<sup>-1</sup>). Em 3122 – 3654 cm<sup>-1</sup> aparece a banda referente às vibrações de estiramento do grupo OH. (62)





**Figura 87** - Espectro vibracional Raman obtido para CB e amostra CB/TFA/G1.

As curvas termogravimétricas da CB e das amostras CB/TFA/G, apresentadas na figura 88, mostram as perdas de massa características. As perdas de massa relacionadas ao intervalo de temperatura de 25°C a aproximadamente 150°C são devidas à umidade presente nas membranas. Um pequeno aumento na  $T_{onset}$  de degradação da celulose é visto para as amostras CB/TFA/G 4, CB/TFA/G 5 e CB/TFA/G 6, assim como menores perdas de massa (entre 25 e 150°C), provavelmente devido à menor quantidade de plastificante. Na tabela 34 são mostrados os valores de teor de umidade e temperatura *onset* de degradação da celulose.

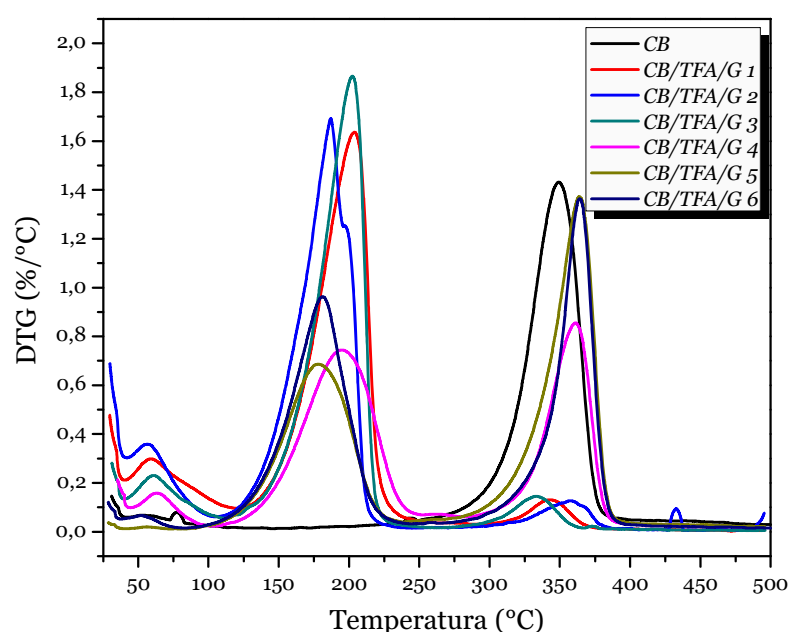


**Figura 88** - Curvas TG da CB e das amostras CB/TFA/G.

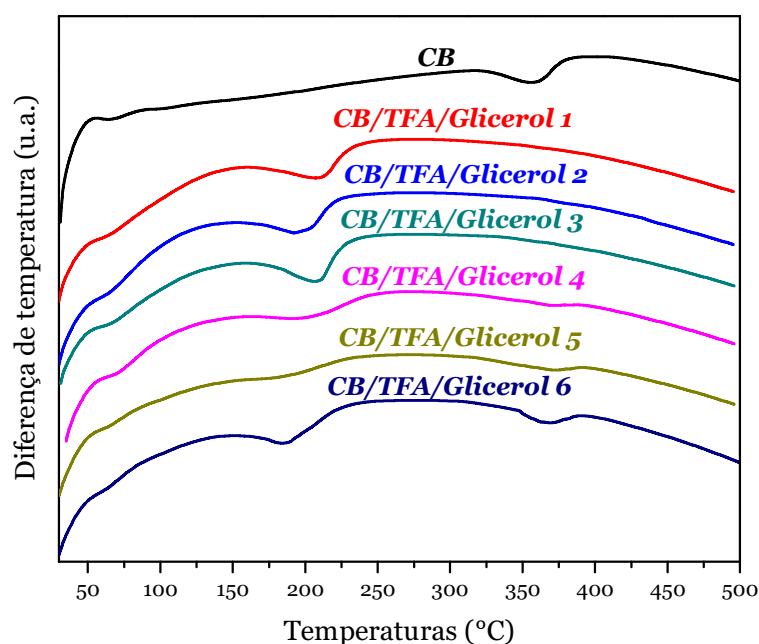
**Tabela 34** - Teor de umidade e  $T_{onset}$  da CB e das amostras CB/TFA/G

Amostras	% Umidade	$T_{onset}$ de degradação (°C)
CB	5,1	349,2
CB/TFA/G 1	23,9	342,3
CB/TFA/G 2	27,5	359,0
CB/TFA/G 3	16,5	333,7
CB/TFA/G 4	10,7	361,3
CB/TFA/G 5	7,6	363,6
CB/TFA/G 6	10,0	363,9

As curvas DTG são mostradas na figura 89. Os picos observados referem-se aos eventos térmicos que ocorrem com a amostra durante o aquecimento de temperatura ambiente até 500°C, e fornecem as respectivas temperaturas de início destes (obtidas do máximo dos picos). São observados 2 eventos para CB, correspondentes à perda de água (de ambiente a 150°C) e à pirólise (~350°C). Nas amostras CB/TFA/G, os eventos observados são 3: perda de água (de ambiente a 150°C), decomposição da glicerina (altamente endotérmica, é relatado na literatura que glicerol puro começa a degradar-se em 155°C, enquanto Dou et al. (70) encontraram a temperatura de 217°C) entre 180 e 200°C, e decomposição da celulose entre 350 e 370°C. A altura dos picos na DTG é proporcional à diferença de massa, percebendo-se que CB/TFA/G 1 a 3 possuem maior teor de glicerol do que CB/TFA/G 4 a 6, considerando-se o intervalo de temperatura 150 – 250°C. Estimou-se a porcentagem de glicerol nas amostras a partir da perda de massa no intervalo considerado, sendo de ~70% para CB/TFA/G 1 a 3, e de ~40% para CB/TFA/G 4 a 6.

**Figura 89** - Curvas DTG da CB e das amostras CB/TFA/G.

Os eventos térmicos observados nas curvas TG/DTG são confirmados nas curvas DTA, mostradas na figura 90. Para CB, são observados os dois picos endotérmicos referentes à perda de água e à degradação da CB. As curvas referentes às demais amostras apresentam 3 picos endotérmicos, referentes à perda de água, à degradação da glicerina e à degradação da CB.



**Figura 90** - Curvas DTA de CB e amostras CB/TFA/G (1 a 6).

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas com o intuito de obter os valores de resistência dos eletrólitos na faixa de temperatura de 20°C a 80°C e, assim, calcular-se os valores de condutividade iônica dispostos na tabela 35. Nesta tabela são exibidos os valores de condutividade de cada uma das amostras, em função da temperatura.

**Tabela 35** - Valores de condutividade iônica das amostras CB/TFA/G, obtidos na faixa de temperatura de ambiente a 80°C

Temperatura (°C)	Condutividade iônica (S cm <sup>-1</sup> )					
	CB/TFA/G1	CB/TFA/G2	CB/TFA/G3	CB/TFA/G4	CB/TFA/G5	CB/TFA/G6
25	4,30 x 10 <sup>-4</sup>	6,80 x 10 <sup>-5</sup>	3,90 x 10 <sup>-5</sup>	1,14 x 10 <sup>-6</sup>	1,90 x 10 <sup>-5</sup>	6,00 x 10 <sup>-6</sup>
30	4,60 x 10 <sup>-4</sup>	1,10 x 10 <sup>-4</sup>	4,80 x 10 <sup>-5</sup>	1,50 x 10 <sup>-6</sup>	2,20 x 10 <sup>-5</sup>	6,10 x 10 <sup>-6</sup>
40	4,80 x 10 <sup>-4</sup>	1,50 x 10 <sup>-4</sup>	6,10 x 10 <sup>-5</sup>	1,80 x 10 <sup>-6</sup>	1,70 x 10 <sup>-5</sup>	7,00 x 10 <sup>-6</sup>
50	4,70 x 10 <sup>-4</sup>	1,80 x 10 <sup>-4</sup>	7,60 x 10 <sup>-5</sup>	2,20 x 10 <sup>-6</sup>	1,20 x 10 <sup>-5</sup>	5,60 x 10 <sup>-6</sup>
60	4,70 x 10 <sup>-4</sup>	2,10 x 10 <sup>-4</sup>	8,70 x 10 <sup>-5</sup>	2,70 x 10 <sup>-6</sup>	8,50 x 10 <sup>-6</sup>	5,10 x 10 <sup>-6</sup>
70	4,20 x 10 <sup>-4</sup>	2,40 x 10 <sup>-4</sup>	9,50 x 10 <sup>-5</sup>	4,80 x 10 <sup>-6</sup>	7,20 x 10 <sup>-6</sup>	4,00 x 10 <sup>-6</sup>
80	3,70 x 10 <sup>-4</sup>	2,80 x 10 <sup>-4</sup>	1,20 x 10 <sup>-4</sup>	3,90 x 10 <sup>-6</sup>	4,80 x 10 <sup>-6</sup>	3,80 x 10 <sup>-6</sup>

A variação na condutividade de acordo com o conteúdo de ácido e adição de glicerol é complexa. Em algumas concentrações de ácido e glicerol há uma diminuição na condutividade enquanto que para outras concentrações há uma melhora. Casos semelhantes são descritos na literatura. (71)

A amostra CB/TFA/G 1, que apresenta a maior quantidade de glicerol, tem valor de condutividade iônica praticamente constante, de aproximadamente  $4,60 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  entre  $20^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$ . O aumento na condução iônica devido à maior quantidade de glicerol também foi observado por Machado et al. (57) utilizando-se hidroxietilcelulose (um derivado de celulose) e glicerol. Já aumentos na condutividade protônica foram descritos por Mattos et al. (43)

Nota-se uma diminuição nos valores de condutividade iônica das amostras CB/TFA/G 2, CB/TFA/G 3 e CB/TFA/G 4, explicável para 2 e 3 pelo fato de que diminuiu-se a quantidade de TFA nestas, e para 4, pela diminuição da quantidade de glicerol. A condutividade segue o modelo de Arrhenius ativado termicamente, ou seja, a condutividade aumenta de acordo com o aumento da temperatura do sistema.

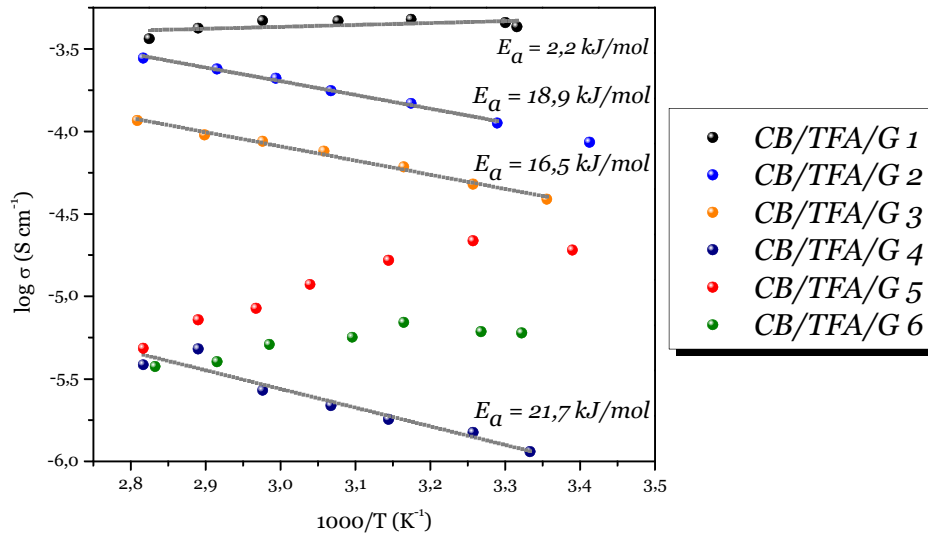
Em CB/TFA/G 5 e CB/TFA/G 6, amostras com menor quantidade de glicerol e de TFA, a condutividade é menor (comparando-se com as outras amostras), e diminui com o aumento na temperatura.

O aumento na condutividade iônica pode ser explicado tanto pela adição de glicerol, quanto pela de TFA. Isto provavelmente acontece porque a água absorvida aumenta a condutividade criando ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila. Caso semelhante é descrito na literatura, onde a água absorvida aumenta a condutividade, por criar ligações de hidrogênio com grupos de ácido sulfônico nas membranas *Nafion*. (72)

Os diagramas de Arrhenius das amostras CB/TFA/G (1 a 6), na figura 91, que mostram a dependência da condutividade em relação à temperatura, indicam que a condutividade iônica aumenta de acordo com o teor de umidade e de ácido trifluoroacético. Os dados apontam que o modelo de Arrhenius é o que melhor descreve o mecanismo de condução no polímero, ou seja, a condutividade tende a aumentar de acordo com o aumento da temperatura.

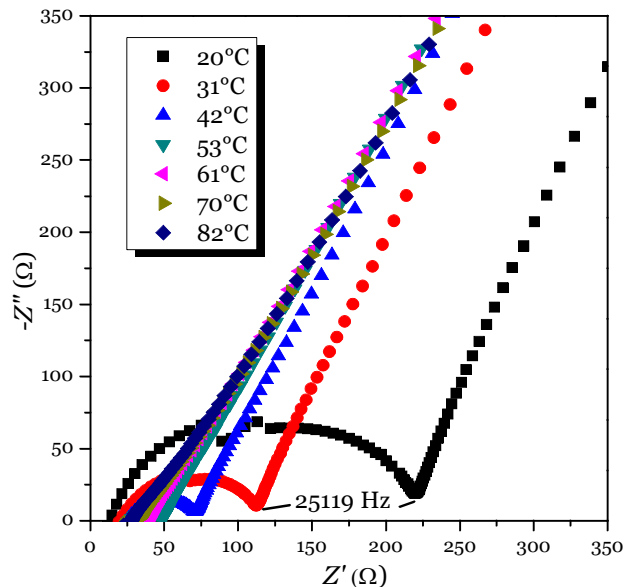
Em relação à energia de ativação,  $E_a$ , relacionada à barreira energética do processo de condução iônica, nota-se diminuição desta, comparando-se as amostras CB/Glicerol 1M e

CB/TFA/G1 (de 15,2 kJ/mol para 2,2 kJ/mol). Isto é um indício de que a condutividade é protônica nestas amostras (obteve-se amostras mais condutoras devido à adição de TFA).



**Figura 91** - Diagrama de Arrhenius das amostras CB/TFA/G (1 a 6).

O diagrama no plano complexo para a amostra CB/TFA/G 2 é apresentado na figura 92. Os diagramas referentes às demais amostras são bastante semelhantes, ou seja, o semicírculo observado na região de maiores frequências diminui conforme há um aumento na temperatura (exceto para as amostras CB/TFA 5 e CB/TFA 6).



**Figura 92** - Diagramas no plano complexo CB/TFA/G 2.

#### 4.8 – Comparativo

Este tópico tem o propósito de fazer uma comparação entre as diferentes membranas preparadas, e mostrar a influência dos compostos adicionados na condutividade iônica. Na tabela 36, são mostrados diferentes resultados, obtidos através das técnicas de DRX, DSC, TG/DTG e EIE (em temperatura ambiente), para as amostras selecionadas.

**Tabela 36** – Comparação feita entre algumas das amostras preparadas

Técnicas	Amostras							
	<i>CB seca</i>	<i>CB úmida</i>	<i>CB/HAc 10M</i>	<i>CB/TFA 0,1M</i>	<i>CB/TEA 1M</i>	<i>CB/Glicerol 1M</i>	<i>CB/HAc/TEA 1M</i>	<i>CB/TFA/Glicerol 1M</i>
<i>DRX (%)</i>	77	-	77	80	60	63	52	59
<i>Cristalinidade</i>								
<i>DSC (T perda de água, °C)</i>	80	-	~ 80	-	122	114	129	-
<i>DTG (T degradação, °C)</i>	350	-	358	355	345	357	338	342
<i>Umidade (%)</i>	5%	99%	6%	6%	22%	20%	24%	24%
<i><math>\sigma</math> (S cm<sup>-1</sup>)</i>	$1,2 \times 10^{-7}$	$4,5 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-8}$	$3,7 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-4}$
<i>T (25°C)</i>								

Através deste comparativo, pode-se perceber a influência da adição dos ácidos, dos plastificantes, e da combinação ácido/plastificante, não somente nos valores de  $\sigma$  (condutividade), mas também na cristalinidade e nas temperaturas de perda de água.

Nas membranas de CB adicionadas de ácidos, observa-se menor  $\sigma$  em função da temperatura.

Naquelas adicionadas de plastificante, a  $\sigma$  mantém-se constante, em comparação com a CB úmida, além de se observar, conforme valores obtidos para temperatura até 80°C, que  $\sigma$  segue o modelo de Arrhenius, ativado termicamente. São amostras com menor cristalinidade, com maior umidade (em relação à membrana seca) e que apresentam deslocamento na temperatura de perda de água (para temperaturas maiores).

Ainda, observando-se os valores de  $\sigma$  obtidos para as amostras de CB, ácido e plastificante, percebe-se que  $\sigma$  aumenta consideravelmente, apresentando também comportamento de Arrhenius ativado termicamente. São amostras também com menor cristalinidade e maior umidade.

Desta maneira, é possível associar os maiores valores de  $\sigma$  à influência do plastificantes e dos ácidos utilizados nestas membranas, que atuam no sentido de diminuir a cristalinidade e de manter a umidade da CB.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho foi extremamente importante no que diz respeito à investigação das propriedades de condução iônica da CB úmida e seca, pois foi possível entender que, embora a CB úmida apresente valores altos de condutividade, esta umidade é facilmente perdida, e que a CB seca é bem menos condutora, devido à ausência de umidade.

Pode-se perceber que o teor de umidade é crucial para que a CB apresente valores de condutividade iônica na faixa desejável para aplicações em dispositivos (valores maiores ou iguais a  $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>), e que é possível aumentar esta condutividade através da adição de aditivos (os plastificantes atuaram no sentido de manter a umidade das membranas de CB) e de ácidos (uma vez que a presença destes está associada a maiores valores de condutividade protônica).

Os aditivos utilizados foram trietanolamina (TEA) e glicerol e obtêve-se maiores valores de condutividade iônica, quando comparados com a membrana seca, que possui condutividade iônica de  $1,0 \times 10^{-7}$  em temperatura ambiente. Os melhores valores foram obtidos para as amostras CB/TEA 1M, com a qual obteve-se  $1,8 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> em temperatura ambiente e  $7,00 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> em 80°C, e para CB/Glicerol 1M, obtendo-se os valores de  $5,10 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> e  $1,20 \times 10^{-4}$ , respectivamente.

A adição de ácidos isoladamente não resultou em valores altos de condutividades, mas em conjunto com aditivos mostrou-se também útil no sentido de aumentá-los. As amostras preparadas com ácido acético e TEA, CB/HAc/TEA 1M e CB/HAc/TEA 0,1M, possuem condutividade iônica alta, tanto em temperatura ambiente como em 80°C. Estes valores são de  $2,3 \times 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> em 25°C e  $2,5 \times 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> em 80°C para CB/HAc/TEA 1M, sugerindo aplicações como membrana polimérica em células de combustível.

Outro ácido utilizado na preparação dos eletrólitos foi o ácido trifluoroacético (TFA). Amostras preparadas com TFA e glicerol apresentaram bons resultados de condutividade iônica. Os melhores valores foram obtidos para as amostras CB/TFA/G 1, que mantém condutividade de  $5,00 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> entre 25 e 80°C, e para CB/TFA/G 2, cuja condutividade em temperatura ambiente possui valor de  $6,80 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>, que aumenta linearmente para  $2,80 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> em 80°C.

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que é possível obter-se membranas condutoras baseadas em celulose bacteriana e com valores de condutividade iônica maiores que  $1,00 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  em temperatura ambiente mediante adição de ácidos e plastificantes, e que isto abre espaço para aplicações destas membranas condutoras em dispositivos como células de combustível.



## Referências

- 1 KLEMM, D. et al. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. In: \_\_\_\_\_. **Polysaccharides II**. Heidelberg: Springer, 2006. v. 205, p. 49-96.
- 2 KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.
- 3 SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
- 4 KLEMM, D. et al. **Comprehensive cellulose chemistry**: fundamentals and analytical methods. Weinheim: Wiley, 1998. v. 1, 286 p.
- 5 SIRO, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010.
- 6 KOVALENKO, V. I. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds. **Russian Chemical Reviews**, v. 79, n. 3, p. 231-241, 2010.
- 7 BROWN, R. M. Cellulose structure and biosynthesis: what is in store for the 21st century? **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 487-495, 2004.
- 8 BIELECKI, S. et al. Bacterial cellulose. In: STEINBUCHER, A.; MARCHESSAULT, R. H. (Ed.). **Biopolymers for medical and pharmaceutical applications**. Weinheim: Wiley, 2005. v. 1, p. 329-381.
- 9 IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUDHIONO, A. Bacterial cellulose - a masterpiece of nature's arts. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 2, p. 261-270, 2000.
- 10 HIRAI, A.; HORII, F. Cellulose assemblies produced by *Acetobacter xylinum*. **ICR Annual Report**, v. 6, p. 28-29, 1999.
- 11 HESSLER, N.; KLEMM, D. Alteration of bacterial nanocellulose structure by *in situ* modification using polyethylene glycol and carbohydrate additives. **Cellulose**, v. 16, n. 5, p. 899-910, 2009.

12 KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 9, p. 546-575, 2007.

13 BARUD, H. S. **Novos materiais multifuncionais baseados em celulose bacteriana**. 2010. 172 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

14 KONDO, T. Hydrogen bonds in cellulose and cellulose derivatives. In: DUMITRIU, S. (Ed.). **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2005. p. 69-98.

15 EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.

16 NUMATA, Y. et al. Nonvolatile and shape-memorized bacterial cellulose gels swollen by poly(ethylene glycol). **Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 524-525, 2009.

17 YANG, J. Z. et al. *In situ* deposition of platinum nanoparticles on bacterial cellulose membranes and evaluation of PEM fuel cell performance. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6300-6305, 2009.

18 EVANS, B. R. et al. Palladium-bacterial cellulose membranes for fuel cells. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 18, n. 7, p. 917-923, 2003.

19 LEE, J. M. et al. Cellulose triacetate-based polymer gel electrolytes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 1, p. 32-36, 2010.

20 ROQUE-MALHERBE, R. M. A. Membranes. In: \_\_\_\_\_. **The physical chemistry of materials: energy and environmental applications**. Boca Raton: CRC Press, 2009. p. 467-490.

21 SCHUSTER, M. et al. Highly sulfonated poly(phenylene sulfone): preparation and stability issues. **Macromolecules**, v. 42, n. 8, p. 3129-3137, 2009.

22 CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells – fundamentals and applications. **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5-39, 2001.

- 23 WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- 24 GASIK, M. Introduction. In: \_\_\_\_\_. **Materials for fuel cells**. Cambridge: CRC Press, 2008. p. 1-5.
- 25 DE BRUIJN, F. A. et al. Materials for state-of-the-art PEM fuel cells, and their suitability for operation above 100°C. In: KREUER, K-D.; NGUYEN, T. V. (Ed.). **Advances in fuel cells**. London: Elsevier, 2007. v. 1, p. 235-336.
- 26 PINHEIRO, S. C. L.; RAIMUNDO JUNIOR, I. M. Uso de membranas de Nafion para a construção de sensores ópticos para medidas de pH. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 932-936, 2005.
- 27 NAFION<sup>®</sup> PRODUCTS. **Nafion<sup>®</sup> membranes**. 2007. Disponível em: <<http://www.nafionstore.com>>. Acesso em: 15 nov. 2010.
- 28 KIM, Y. S.; PIVOVAR, B. S. Polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. In: KREUER, K-D.; NGUYEN, T. V. (Ed.). **Advances in fuel cells**. London: Elsevier, 2007. v. 1, p. 187-234.
- 29 RAO, V.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Proton-conducting membranes for fuel cells. In: PABBY, A. K. (Ed.). **Handbook of membrane separations**. Boca Raton: CRC Press, 2008. p. 759-820.
- 30 COMMER, P. et al. The effect of water content on proton transport in polymer electrolyte membranes. **Fuel Cells**, v. 2, n. 3-4, p. 127-136, 2002.
- 31 VALENZUELA, E. et al. Proton charge transport in Nafion nanochannels. **Journal of Nano Research**, v. 5, p. 31-36, 2009.
- 32 SMIRNOVA, A. Novel fuel cells and materials. In: GASIK, M. **Materials for fuel cells**. Cambridge: CRC Press, 2008. p. 386-424.
- 33 OSMAN, Z.; IBRAHIM, Z. A.; AROF, A. K. Conductivity enhancement due to ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, n. 2, p. 167-173, 2001.

34 QIAN, X. M. et al. Methods to study the ionic conductivity of polymeric electrolytes using a.c. impedance spectroscopy. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, n. 1, p. 8-15, 2001.

35 CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. 448 p.

36 BARUD, H. S. et al. Self-supported silver nanoparticles containing bacterial cellulose membranes. **Materials Science & Engineering, C: Materials for Biological Applications**, v. 28, n. 4, p. 515-518, 2008.

37 SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

38 BARUD, H. S. **Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana**. 2006. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

39 SCHENZEL, K.; FISCHER, S. NIR FT Raman spectroscopy - a rapid analytical tool for detecting the transformation of cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 8, n. 1, p. 49-57, 2001.

40 ADEBAJO, M. O. et al. Raman spectroscopic investigation of acetylation of raw cotton. **Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 64, n. 2, p. 448-453, 2006.

41 WILEY, J. H.; ATALLA, R. H. Band assignments in the raman-spectra of celluloses. **Carbohydrate Research**, v. 160, p. 113-129, 1987.

42 BARUD, H. S. et al. Thermal characterization of bacterial cellulose-phosphate composite membranes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 815-818, 2007.

43 MATTOS, R. I. et al. Magnetic resonance and conductivity study of gelatin-based proton conductor polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1396-1400, 2010.

44 NAGARALE, R. K.; SHIN, W.; SINGH, P. K. Progress in ionic organic-inorganic composite membranes for fuel cell applications. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 4, p. 388-408, 2010.

45 QIAO, J. L. et al. Acetic acid-doped poly(ethylene oxide)-modified poly(methacrylate): a new proton conducting polymeric gel electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 21, p. 3441-3446, 2002.

46 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1994. 387 p.

47 CHICZ, R. M.; REGNIER, F. E. High-performance liquid-chromatography – effective protein-purification by various chromatographic modes. **Methods in Enzymology**, v. 182, p. 392-421, 1990.

48 ZHAO, J. Q.; MONTEIRO, M. A. Hydrolysis of bacterial wall carbohydrates in the microwave using trifluoroacetic acid. **Carbohydrate Research**, v. 343, n. 14, p. 2498-2503, 2008.

49 LAGOWSKI, J. J. **The chemistry of nonaqueous solvents**. New York: Academic Press, 1978. 360 p.

50 CHEN, C.; FULLER, T. F. The effect of humidity on the degradation of Nafion<sup>®</sup> membrane. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 9, p. 1436-1447, 2009.

51 TIITTA, M. et al. Thermoanalytical studies on volatile complexes containing alkali-metals. **Thermochimica Acta**, v. 256, n. 1, p. 47-53, 1995.

52 FUJIHARA, S. et al. Sol-gel synthesis of inorganic complex fluorides using trifluoroacetic acid. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 105, n. 1, p. 65-70, 2000.

53 GRAY, F. M. **Solid polymer electrolytes: fundamentals and technological applications**. New York: VCH Publishers, 1991. 245 p.

54 RAPHAEL, E. et al. Agar-based films for application as polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1455-1459, 2010.

55 SEVES, A. et al. Characterization of native cellulose/poly(ethylene glycol) films. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 286, n. 9, p. 524-528, 2001.

56 ANDRADE, J. R.; RAPHAEL, E.; PAWLICKA, A. Plasticized pectin-based gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6479-6483, 2009.

57 MACHADO, G. O.; FERREIRA, H. C. A.; PAWLICKA, A. Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 19, p. 3827-3831, 2005.

58 GAO, C. et al. Dynamic interaction between the growing Ca-P minerals and bacterial cellulose nanofibers during early biomineralization process. **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 365-373, 2009.

59 ARTHANAREESWARAN, G.; KUMAR, S. A. Effect of additives concentration on performance of cellulose acetate and polyethersulfone blend membranes. **Journal of Porous Materials**, v. 17, n. 5, p. 515-522, 2010.

60 TAKAI, M. et al. Biosynthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. III. x-ray studies of preferential orientation of crystallites in a bacterial cellulose membrane. **Polymer Journal**, v. 7, n. 2, p. 157-164, 1975.

61 CAI, Z.; KIM, J. Bacterial cellulose/poly(ethylene glycol) composite: characterization and first evaluation of biocompatibility. **Cellulose**, v. 17, n. 1, p. 83-91, 2010.

62 SOCRATES, G. **Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts**. 3rd ed. New York: Wiley, 2001. 347 p.

63 JALLAPURAM, R. et al. Raman spectroscopy for the characterization of the polymerization rate in an acrylamide-based photopolymer. **Applied Optics**, v. 47, n. 2, p. 206-212, 2008.

64 WRIGHT, S. F. et al. Determination of the vapor pressure curves of adipic acid and triethanolamine using thermogravimetric analysis. **Thermochemica Acta**, v. 421, n. 1-2, p. 25-30, 2004.

65 CASTELLO, M. L.; DWECK, J.; ARANDA, D. A. G. Thermal stability and water content determination of glycerol by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 627-630, 2009.

66 LIMPISOPHON, K. et al. Characterization of gelatin films prepared from under-utilized blue shark (*Prionace glauca*) skin. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1993-2000, 2009.

67 CHUNG, S. H. et al. Enhancement of ionic conductivity by the addition of plasticizers in cationic monoconducting polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 112, n. 1-2, p. 153-159, 1998.

68 UEKI, T.; WATANABE, M. Macromolecules in ionic liquids: progress, challenges, and opportunities. **Macromolecules**, v. 41, n. 11, p. 3739-3749, 2008.

69 COLOMBAN, P. **Proton conductors: solids, membranes, and gels - materials and devices**. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. 581 p.

70 DOU, B. L. et al. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 9, p. 2613-2620, 2009.

71 JEFFREY, K. R.; ZUKOWSKA, G. Z.; STEVENS, J. R. Dynamics of the hydrogen and phosphate ions in proton conducting gel/D<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolytes: a <sup>2</sup>H and <sup>31</sup>P nuclear magnetic resonance study. **Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 4, p. 2422-2431. 2003.

72 MIYATAKE, K. et al. Synthesis and proton conductivity of highly sulfonated poly(thiophenylene). **Macromolecules**, v. 30, n. 10, p. 2941-2946. 1997.