



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS



ADRIANA CARLA DE OLIVEIRA LOPES

**UTILIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO NA ELETROSSÍNTESE DE  
HIDROGÊNIO A PARTIR DA FERMENTAÇÃO DE FRUTAS TROPICAIS.**

MACEIÓ

2019

ADRIANA CARLA DE OLIVEIRA LOPES

**UTILIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO NA ELETROSSÍNTESE DE  
HIDROGÊNIO A PARTIR DA FERMENTAÇÃO DE FRUTAS TROPICAIS.**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor(a) em Materiais.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Fabiane Caxico de Abreu Galdino

MACEIÓ

2019

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

L864u    Lopes, Adriana Carla de Oliveira.  
          Utilização de nanotubos de carbono na eletrossíntese de hidrogênio a partir da  
          fermentação de frutas tropicais / Adriana Carla de Oliveira Lopes. – 2020.  
          102 f. : il.

          Orientadora: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.  
          Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de  
          Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2019.

          Bibliografia: f. 87-100.  
          Anexos: f. 101-102.

          1. Nanotubos de carbono. 2. Eletrólise. 3. Hidrogênio. 4. Frutas tropicais. 5.  
          Fermentação. I. Título.

CDU: 544.653.1:546.11

Adriana Carla de Oliveira Lopes

Utilização de nanotubos de carbono na eletrossíntese de hidrogênio a partir da fermentação de frutas tropicais

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 20 de dezembro de 2019.

BANCA EXAMINADORA

*Fabiane Caxico de Abreu Galdino*

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Fabiane Caxico de Abreu Galdino (Orientadora - PPGMATERIAIS/UFAL)

*Júlio C. S. da Silva*

Prof. Dr. Júlio Cosme Santos da Silva (IQB/UFAL)

*Fabricia da Rocha Ferreira*

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Fabricia da Rocha Ferreira (IQB/UFAL)

*Paulo Henrique Leite Quintela*

Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela (UFS)

*Jailma Barros dos Santos*

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Jailma Barros dos Santos (UNIT)

*A Deus, aos meus pais Maria do Socorro  
e Carlos Tadeu (in memoriam), e a minha filha  
Vitória Valentina, razão do meu viver.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por estar tão presente em minha vida.

A minha família, por todo o apoio, carinho e compreensão.

A minha filha Vitória Valentina, que apesar de ser ainda uma bebê me ajudou muito sendo calma e sendo meu estímulo para seguir em frente.

A minha orientadora professora Fabiane Caxico, por todas as orientações e ensinamentos não só no presente trabalho, mas desde a época da iniciação científica. Agradeço por ser essa profissional tão competente, inteligente e acima de tudo humana. Obrigada por toda a compreensão, amizade e paciência.

Ao professores Jonathan Duarte (IF-AL) e Eduardo Lucena (UFAL) pelas análises nas amostras do trabalho.

A todos os colegas do Laboratório de Eletroquímica e Microsistemas de Análise (LEMAN), especialmente Maryluce Rabêlo, e Elisa Gabriela Costa, pelo apoio na execução do presente trabalho.

Ao Aldy Santos, pelas vidrarias usadas nos experimentos e por ser uma pessoa tão solícita.

Aos professores do programa de pós-graduação em materiais Fabiane Caxico, Rusiene Almeida, Eduardo Fonseca, Severino Marques, Antônio Osimar, Lucas Meilli, Camila Dornelas, Glalber Tomaz, pelos ensinamentos nas disciplinas que cursei durante o programa.

Aos professores Cassia Roberta Pontes Silva, Emanuela Gomes da Silva, Fabrícia da Rocha Ferreira, Jailma Barros dos Santos, Júlio Cosme Santos da Silva e Paulo Henrique Leite Quintela, por terem aceitado participar dessa banca.

A todos que, de alguma forma, me ajudaram e me apoiaram para a realização deste trabalho. A todos vocês meu muito obrigada! Que Deus os abençoe!

## RESUMO

O uso de combustíveis fósseis, especialmente petróleo e gás, tem acelerado nos últimos anos, o que resultou na crise energética que se observa a nível global. O processo biológico fermentativo é uma forma sustentável de produzir hidrogênio, pois pode utilizar como substrato diversos tipos de resíduos industriais e domésticos ricos em carboidratos, tais como as frutas, minimizando os problemas causados pelo descarte inadequado desse material. Dentro de uma perspectiva de conservação de energia e de aproveitamento de fontes renováveis para a geração de energia, este trabalho propôs a identificação do aproveitamento de uma parcela de energia, hoje não utilizada, otimizando as condições da eletrossíntese do hidrogênio produzido a partir da fermentação de frutas tropicais. Para o processo de eletrossíntese foi utilizada uma célula eletrolítica fabricada por um vidro, acoplada a duas buretas e dois funis de decantação, com duas passagens para a saída do biogás produzido. A amostra analisada foi um licor fermentado de frutas tropicais (morango, acerola e pitanga). O principal nanomaterial eletrônico analisado na eletrossíntese foi o feltro de carbono (FC) modificado com nanotubos de carbono (NTC) obtidos comercialmente. Estudos de voltametria cíclica também foram realizados em sistemas de três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, eletrodo de platina como eletrodo auxiliar e  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  como eletrodo de referência. A caracterização das superfícies dos materiais eletrônicos foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Também foram realizadas análises de carboidratos na amostra antes e após o processo de fermentação para confirmação do mesmo, assim como análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa CG/MS, após a eletrossíntese para a verificação dos compostos presentes na amostra. Antes de iniciar os experimentos de eletrólise, foi feito um planejamento experimental usando a técnica do planejamento fatorial completo para analisar a influência das variáveis selecionadas para este estudo. As variáveis independentes selecionadas foram: Concentração do licor de frutas tropicais em % v/v, tipo de eletrodo de trabalho, tempo de eletrólise e pH do meio eletrolítico. A variável dependente observada, que corresponde a resposta do presente trabalho, foi a fração volumétrica (% v/v) do gás hidrogênio obtido nas eletrólises do licor de frutas tropicais. Após os resultados dos testes foi concluído que os nanotubos de carbono podem ser usados como eletrodo de trabalho apresentando grande êxito no processo de produção do hidrogênio e que o pH do meio eletrolítico exerce forte influência neste processo. O presente trabalho foi concluído apresentando uma rota alternativa na produção de uma fonte renovável de energia.

**Palavras-chaves:** Nanotubos de Carbono, Eletrólise, Hidrogênio, Frutas Tropicais.

## ABSTRACT

The use of fossil fuels, especially oil and gas, has accelerated in recent years, resulting in the global energy crisis. The fermentative biological process is a sustainable way to produce hydrogen because it can use as a substrate various types of carbohydrate-rich industrial and household waste such as fruit, minimizing the problems caused by improper disposal of this material. From a perspective of energy conservation and use of renewable sources for energy generation, this work proposed the identification of the use of a portion of energy, not used today, optimizing the electrosynthesis conditions of hydrogen produced from the fermentation of tropical fruits. For the electrosynthesis process was used an electrolytic cell manufactured by a glassmaker, coupled to two burettes and two decantation funnels, with two passages for the output of the biogas produced. The sample analyzed was a fermented tropical fruit liqueur (strawberry, acerola and pitanga). The main electrodic nanomaterial analyzed in the electrosynthesis was the commercially obtained carbon nanotube (NTC) modified carbon felt (CF). Cyclic voltammetry studies were also performed in three-electrode systems: glassy carbon electrode as working electrode, platinum electrode as auxiliary electrode and Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> as reference electrode. Surface characterization of electrode materials was performed by scanning electron microscopy (SEM) and electron microscopy (TEM). Carbohydrate analyzes were also performed in the sample before and after the fermentation process to confirm it, as well as gas chromatographic analyzes coupled to GC/MS mass spectrometry after electrosynthesis to verify the compounds present in the sample. Before starting the electrolysis experiments, an experimental design was done using the full factorial design technique to analyze the influence of the variables selected for this study. The independent variables selected were: Tropical fruit liqueur concentration in % v / v, working electrode type, electrolysis time and pH of the electrolyte medium. The dependent variable observed, which corresponds to the response of the present work, was the volumetric fraction (% v/v) of hydrogen gas obtained from tropical fruit liquor electrolysis. After the test results it was concluded that carbon nanotubes can be used as a working electrode with great success in the hydrogen production process and that the pH of the electrolytic medium has a strong influence on this process. The present work was concluded by presenting an alternative route in the production of a renewable energy source.

**Keywords:** Carbon Nanotubes, Electrolysis, Hydrogen, tropical Fruits.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Representação esquemática do enrolamento de uma folha de grafeno para a formação de nanotubo de carbono	20
<b>Figura 2</b>	Nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT).	21
<b>Figura 3</b>	Nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT).	21
<b>Figura 4</b>	Esquema da rede hexagonal de uma folha de grafeno.	22
<b>Figura 5</b>	Geometrias dos nanotubos de carbono: (a) armchair, (b) zig-zag, (c) Quiral.	23
<b>Figura 6</b>	Feixe incidente interagindo com uma amostra.	24
<b>Figura 7</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Nanotubos de Carbono de Parede (a) Múltipla, (b) Dupla, (c) Simples.	25
<b>Figura 8</b>	Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de varredura.	26
<b>Figura 9</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura de Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla.	27
<b>Figura 10</b>	Esquema de uma célula eletroquímica.	31
<b>Figura 11</b>	Voltametria Cíclica - Perturbação aplicada e resposta obtida	33
<b>Figura 12</b>	Esquema da eletrólise da água em meio alcalino.	35
<b>Figura 13</b>	Vias metabólicas da Glicose.	41
<b>Figura 14</b>	Fermentação anaeróbica da glicose.	44
<b>Figura 15</b>	Oxidação do ácido ascórbico.	45
<b>Figura 16</b>	Três classes de morangos (maduros, quase maduros e imaturos)	45
<b>Figura 17</b>	Acerola em diferentes estágios de maturação antes da colheita.	47
<b>Figura 18</b>	Pitanga em diferentes estágios de maturação.	48
<b>Figura 19</b>	Representação de um sistema como uma função ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).	50
<b>Figura 20</b>	Amostra de frutas tropicais antes da fermentação.	54
<b>Figura 21</b>	Amostra de frutas tropicais durante a fermentação anaeróbia.	54
<b>Figura 22</b>	Licor de frutas tropicais.	55
<b>Figura 23</b>	Amostras de frutas antes(a) e após (b) a aplicação do Método do Fenol Sulfúrico.	56
<b>Figura 24</b>	Reação do Método do Fenol Sulfúrico para a determinação dos carboidratos totais.	57
<b>Figura 25</b>	Sistema eletroquímico para os estudos de voltametria cíclica.	59

<b>Figura 26</b>	Sistema para a produção do gás hidrogênio via eletrólise.	62
<b>Figura 27</b>	Eletrodo de trabalho feltro de carbono modificado com os nanotubos de carbono (FC+NTC)	63
<b>Figura 28</b>	Curva de calibração ou Curva Padrão Espectrofotométrica	67
<b>Figura 29</b>	Imagens de MEV do eletrodo de trabalho, antes (a) e após (b) a modificação com os nanotubos de carbono	68
<b>Figura 30</b>	Imagens de MET do eletrodo de trabalho, antes (a) e após (b) a modificação com os nanotubos de carbono.	69
<b>Figura 31</b>	Voltamogramas cíclicos antes(a) e após(b) a eletrólise com potencial aplicado de + 0,9V com eletrodo de Feltro de Carbono. Velocidade de varredura de 0,001 V/s.	70
<b>Figura 32</b>	Voltamogramas cíclicos antes(a) e após(b) eletrólise com potencial aplicado de + 0,9V com eletrodo de Feltro de Carbono modificado com Nanotubos de Carbono. . Velocidade de varredura de 0,001 V/s.	71
<b>Figura 33</b>	Cromatograma da amostra de licor de frutas após a eletrólise.	73
<b>Figura 34</b>	Diagrama de pareto para os efeitos das variáveis.	79

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Comparação de propriedades dos nanotubos de carbono com outros materiais.	29
<b>Tabela 2</b>	Aplicações dos nanotubos de carbono.	30
<b>Tabela 3</b>	Testes diagnósticos em VC para os processos reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis.	33
<b>Tabela 4</b>	Análise comparativa entre os valores energéticos do hidrogênio com outros combustíveis	37
<b>Tabela 5</b>	Lista de alguns processos de fermentação, a partir de frutas, para a obtenção do H <sub>2</sub> .	39
<b>Tabela 6</b>	Reações e enzimas envolvidas na via glicolítica.	41
<b>Tabela 7</b>	Valor nutricional do morango para cada 100 g.	46
<b>Tabela 8</b>	Valor nutricional da acerola para cada 100 g.	47
<b>Tabela 9</b>	Valor nutricional da acerola para cada 100 g.	49
<b>Tabela 10</b>	Intervalo de estudo das variáveis para a produção de hidrogênio via eletrólise.	60
<b>Tabela 11</b>	Matriz de experimentos do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .	60
<b>Tabela 12</b>	Medidas de pH e condutividade durante o processo de fermentação anaeróbica das frutas.	65
<b>Tabela 13</b>	Resultado das análises de glicose nas amostras de frutas.	67
<b>Tabela 14</b>	Resultados de um planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para estudar o efeito de cada fator selecionado sobre o rendimento de gás hidrogênio obtido.	72
<b>Tabela 15</b>	Coefficientes de contraste para um fatorial 2 <sup>4</sup> incluindo os efeitos de interação.	74
<b>Tabela 16</b>	Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .	76
<b>Tabela 17</b>	Compostos identificados por GC/MS na amostra de licor de frutas após eletrólise.	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MFC's	Células de Combustível Microbianas
CNT's	Carbon Nanotubes
SWCNT's	Walled Carbon Nanotubes
MWCNT's	Multi Walled Carbon Nanotubes
NTC	Nanotubos de Carbono
NTCPS	Nanotubos de Carbono de Parede Simples
NTCPM	Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla
FC	Feltro de Carbono
NAD <sup>+</sup>	dinucleótido de nicotinamida e adenina
NADH	dinucleótido de nicotinamida e adenina reduzido
VC	Voltametria Cíclica
E <sub>1/2</sub>	Potencial de meia onda
E <sub>p1/2</sub>	Potencial de pico à meia altura
E <sub>pa</sub>	Potencial de pico anódico
E <sub>pc</sub>	Potencial de pico catódico
I <sub>pa</sub>	Corrente de pico anódica
I <sub>pc</sub>	Corrente de pico catódica
pH	Potencial hidrogeniônico
H <sub>2</sub>	Molécula de hidrogênio
v	Velocidade de varredura
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
v/v	Volume por volume
V <sub>%</sub>	Fração volumétrica do hidrogênio (% v/v)
CG	Cromatografia Gasosa
MS	Mass Spectrometry

## BREVE CURRÍCULO DA AUTORA



Adriana Carla de Oliveira Lopes nasceu na cidade de Maceió, no estado de Alagoas, em 16 de maio de 1980.

Em 1998 ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), concluindo o mesmo em março de 2004. No segundo ano da graduação, foi contemplada com uma bolsa do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica, PIBIC/CNPq, sob orientação da professora doutora Marília Oliveira Fonseca Goulart e coorientação da professora doutora Fabiane Caxico de Abreu Galdino.

Em 2004, foi aprovada no curso de Mestrado no Programa de Pós- graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), na área de Operações e Processos. Em dezembro de 2007, defendeu a dissertação intitulada “*Estudo da degradação do Hipoclorito de Sódio com Níquel Metálico*”, sob orientação do professor doutor Gilmar Trindade de Araújo.

Em Abril de 2006, concluiu sua segunda graduação no curso de Física da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), tendo seu trabalho de conclusão de curso intitulado “Fontes de Energia” sob orientação do professor doutor Jenner Barretto Bastos Filho. Neste mesmo ano foi aprovada, em primeiro lugar, no curso de Mestrado no Programa de Pós- graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), na área de Desenvolvimento e Pesquisa de Processos Regionais. Em Agosto de 2008, defendeu sua segunda dissertação intitulada “*Estudo das variáveis de processo na produção e na purificação do biodiesel de soja via rota etílica*”, sob orientação do professor doutor João Inácio Soletti.

Em Agosto de 2015 foi aprovada, em primeiro lugar, no curso de Doutorado no Programa de Pós- graduação em Materiais da mesma instituição (UFAL), iniciando o trabalho de sua tese intitulada “*Utilização de nanotubos de carbono na eletrossíntese de hidrogênio a partir da fermentação de frutas tropicais*”, sob orientação da professora doutora Fabiane Caxico de Abreu Galdino.

Em fevereiro de 2017 foi nomeada professora efetiva da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), compondo o quadro de docentes dos cursos de Engenharia de Produção, Engenharia de Pesca e Sistemas de Informação da Unidade Educacional de Penedo.

## **Publicações resultantes da tese de doutorado**

LOPES, A.C.O., ABREU, F.C., *Utilization of Carbon Nanotubes for Electrolysis of the liquor from Tropical Fruit Fermentation*. Revista Matéria, 2019. Aceito

LOPES, A.C.O., ABREU, F.C., *Análise do desempenho da eletrossíntese do combustível hidrogênio via fermentação de frutas*. I congresso Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação (1 Congresso RBQAV) no período de 05 a 07 de Junho de 2019 Natal / RN.

LOPES, A.C.O., ABREU, F.C., *Síntese de biohidrogênio a partir da eletrólise de resíduos da agroindústria utilizando eletrodos de nanotubos de carbono*. 9º congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Maceió - AL, 2017.

LOPES, A.C.O., ABREU, F.C. CANDIDO, A.C.L., SILVA, M. P.G., *Eletrossíntese de biohidrogênio a partir de resíduos de frutas tropicais como fonte de energia renovável*. 18º Encontro Nacional de Química Analítica, Florianópolis - SC, 2016.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>RELEVÂNCIA DO TEMA</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>20</b>
<b>3.1</b>	<b>NANOTUBOS DE CARBONO</b>	<b>20</b>
<b>3.1.1</b>	Definição e Classificação	20
<b>3.1.2</b>	Estrutura atômica	21
<b>3.1.3</b>	Caracterização dos nanotubos de carbono	23
<b>3.1.3.1</b>	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	23
<b>3.1.3.2</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
<b>3.1.4</b>	Propriedades e Aplicações dos nanotubos de carbono	27
<b>3.1.4.1</b>	Propriedades Elétricas	27
<b>3.1.4.2</b>	Propriedades Térmicas	28
<b>3.1.4.3</b>	Propriedades Mecânicas	28
<b>3.1.4.4</b>	Propriedades Ópticas	28
<b>3.1.4.5</b>	Propriedades Químicas	29
<b>3.1.4.6</b>	Aplicações dos nanotubos de carbono	30
<b>3.2</b>	<b>PROCESSOS ELETROQUÍMICOS</b>	<b>31</b>
<b>3.2.1</b>	Voltametria Cíclica	32
<b>3.2.2</b>	Eletrólise	34
<b>3.2.2.1</b>	Hidrogênio produzido a partir da eletrólise da água	34
<b>3.2.3</b>	Aplicação Eletroquímica dos Nanotubos de Carbono	35
<b>3.3</b>	<b>HIDROGÊNIO</b>	<b>37</b>
<b>3.3.1</b>	Hidrogênio produzido a partir de resíduos da agroindústria (biomassa)	38
<b>3.4</b>	<b>GLICÓLISE E FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA</b>	<b>40</b>
<b>3.5</b>	<b>FRUTAS TROPICAIS ESCOLHIDAS</b>	<b>44</b>
<b>3.5.1</b>	O Morango	45
<b>3.5.2</b>	A Acerola	46
<b>3.5.3</b>	A Pitanga	48
<b>3.6</b>	<b>PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>49</b>
<b>3.6.1</b>	Planejamento fatorial	50
<b>4</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>52</b>
<b>4.1</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b>	<b>52</b>
<b>4.2</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>52</b>

<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>53</b>
<b>5.1</b>	<b>REAGENTES E SOLVENTES</b>	<b>53</b>
<b>5.2</b>	<b>FERMENTAÇÃO ANAERÓBIA DAS FRUTAS TROPICAIS</b>	<b>53</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Metodologia</b>	<b>54</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Análises de carboidratos</b>	<b>55</b>
<b>5.2.2.1</b>	<b>Determinação da concentração de glicose nas amostras de frutas</b>	<b>57</b>
<b>5.2.2.2</b>	<b>Curva de calibração ou Curva Padrão Espectrofotométrica</b>	<b>58</b>
<b>5.3</b>	<b>VOLTAMETRIA CÍCLICA</b>	<b>58</b>
<b>5.4</b>	<b>PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>59</b>
<b>5.5</b>	<b>ELETRÓLISES</b>	<b>61</b>
<b>5.5.1</b>	<b>Metodologia</b>	<b>62</b>
<b>5.5.2</b>	<b>Modificação do eletrodo de trabalho com os nanotubos de carbono</b>	<b>63</b>
<b>5.5.3</b>	<b>Cálculo das Frações Volumétricas do Hidrogênio</b>	<b>64</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>65</b>
<b>6.1</b>	<b>FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA DAS FRUTAS TROPICAIS</b>	<b>65</b>
<b>6.1.1</b>	<b>Medidas de pH e condutividade elétrica</b>	<b>65</b>
<b>6.1.2</b>	<b>Curva de calibração ou Curva padrão espectrofotométrica</b>	<b>66</b>
<b>6.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO</b>	<b>68</b>
<b>6.3</b>	<b>VOLTAMETRIA CÍCLICA</b>	<b>69</b>
<b>6.4</b>	<b>ELETRÓLISES</b>	<b>72</b>
<b>6.5</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO LICOR DE FRUTAS APÓS A ELETRÓLISE</b>	<b>73</b>
<b>6.6</b>	<b>EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO</b>	<b>74</b>
<b>6.6.1</b>	<b>Efeitos principais</b>	<b>75</b>
<b>6.6.2</b>	<b>Efeitos de interação</b>	<b>76</b>
<b>6.6.3</b>	<b>Diagrama de Pareto</b>	<b>78</b>
<b>6.6.4</b>	<b>Considerações sobre os efeitos das variáveis</b>	<b>79</b>
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>82</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>84</b>
	<b>ANEXO</b>	<b>95</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A pesquisa e o desenvolvimento de novas matrizes energéticas menos agressivas ao meio ambiente, tornou-se necessários devido à perspectiva de extinção das reservas de combustíveis fósseis e dos impactos ambientais causados pelos tipos de produção de energia mais difundidos tais como o petróleo e seus derivados. Uma das opções que vem despertando grande interesse e que merece destaque é o hidrogênio, considerado uma fonte de energia “limpa” já que sua queima resulta apenas em água e liberação de energia. A escolha do hidrogênio, deve-se ao fato de ser o elemento mais abundante da tabela periódica e ter valores energéticos elevados. Outros fatores que o tornam tão atrativo são: a alta reatividade e por não ser um elemento tóxico (WANG et al., 2007; DAS e VEZIROGLU, 2008; PINO et al., 2019). No entanto, o hidrogênio é produzido principalmente a partir dos combustíveis fósseis, como gás natural, petróleo e carvão, através da reforma a vapor ou a partir da eletrólise da água. Esses processos possuem alto custo e não são favoráveis ambientalmente (DAS e VEZIROGLU, 2008; WANG et al., 2007; LEE et al., 2004; MARRUGO et al., 2017). Uma rota alternativa seria a produção fermentativa (GUO et al, 2010).

O processo fermentativo para a produção de hidrogênio pode ocorrer a partir dos resíduos da agroindústria (GUO et al., 2010; MARRUGO et al., 2017). Estes resíduos podem ser cascas de frutas ou as próprias frutas que por algum motivo são descartados pela agroindústria. Podendo, estes resíduos, serem reutilizados como biomassa rica em carboidratos, como as moléculas de glicose, que correspondem ao ponto de partida do processo de fermentação (FANG, 2002; LEHNIGER, 2018).

O processo fermentativo, que foi utilizado como ponto de partida para a produção de hidrogênio no presente trabalho, ocorre iniciando com o processo da glicólise (FANG, 2002; LEHNIGER, 2018). Esta por sua vez é a via central do catabolismo da glicose, sendo que o piruvato é o produto final desse processo, o qual pode seguir diferentes vias metabólicas: fermentação alcoólica, láctea e respiração no ciclo de Krebs e cadeia respiratória (VAN et al, 2001; FANG, 2002; LEHNIGER, 2018). A glicólise é uma sequência metabólica composta por um conjunto de dez reações catalisadas por enzimas livres no citosol, na qual a glicose é oxidada produzindo duas moléculas de piruvato (ou ácido pirúvico), duas moléculas de trifosfato de adenosina (ATP) e duas moléculas de dinucleotídeo de nicotinamida e adenina reduzido (NADH) (LEHNIGER, 2018).

A molécula de dinucleotídeo de nicotinamida e adenina ( $\text{NAD}^+$ ) formada durante a

glicólise é reduzida e produz a espécie dinucleotídeo de nicotinamida e adenina reduzido (NADH) e o protón  $H^+$  (VAN et al, 2001; FANG, 2002; LEHNIGER, 2018), este por sua vez, na presença de enzimas hidrogenases (SIKORA et al., 2013, LUKAJTIS et al., 2018) ou durante o processo de eletrólise (GUO et al., 2011), sofre redução produzindo a molécula de hidrogênio ( $H_2$ ) (CAI et al., 2011).

Neste trabalho, para a eletrossíntese do gás hidrogênio, foram utilizados os nanotubos de carbono (NTC) como eletrodos de trabalho. Os nanotubos de carbono são formas metaestáveis de carbono resultante do enrolamento de uma folha de grafeno formada por átomos de carbono em hibridização  $sp^2$  com diâmetro típico da ordem de 1 nm e comprimento na ordem de 3-10  $\mu m$  (DRESSELHAUS et al., 1996). Foram descobertos em 1991 pelo cientista japonês Sumio Iijima, e desde então vem sendo alvo de diversas pesquisas devido às suas dimensões, leveza e às suas extraordinárias propriedades elétricas, mecânicas e térmicas que superam as de qualquer material até então conhecido (THESS et al., 1996; SEN et al., 1997; SATISHKUMAR et al., 1998).

Dentro de uma perspectiva de conservação de energia e de aproveitamento de fontes renováveis para a geração de energia, este trabalho propôs uma rota alternativa para a produção de bio-hidrogênio utilizando o processo fermentativo de frutas tropicais bastante utilizadas e encontradas em resíduos da agroindústria tais como morango, pitanga e acerola, e empregando também o processo de eletrólise de um licor destas frutas, no qual os nanotubos de carbono foram aplicados como eletrodo de trabalho. Para o estudo da influencia das variáveis, tais como concentração do licor de frutas (%v/v), tipo de eletrodo de trabalho, tempo de eletrólise e pH do meio eletrolítico, no processo de eletrossíntese do gás hidrogênio, foi realizado um planejamento fatorial completo onde a variável resposta foi a fração volumétrica (%v/v) do hidrogênio produzido.

## 2 RELEVÂNCIA DO TEMA

No Brasil, resíduos contendo cascas, sementes, ou até mesmo frutas inteiras das indústrias produtoras de suco de frutas e de polpas congeladas é bastante considerável, podendo chegar a 70% desde a industrialização até o consumidor ( RORIZ, 2012; MATOS, 2014; AGEITEC, 2018). Estes resíduos, ricos em carboidratos (FANG, 2002; LEHNIGER, 2018), tais como a glicose, podem ser reutilizados como matéria-prima no processo de fermentação.

A bioenergia renovável é vista como uma das formas de reduzir a dependência energética e o impacto do aquecimento global. A utilização do hidrogênio como vetor energético vem sendo estudada por diversos países como forma de solução para os problemas relativos ao esgotamento das reservas de combustíveis fósseis aliado aos problemas ambientais causados por esses combustíveis (ZHANG et al., 2013; ZIARA et al., 2019), visto que o hidrogênio é considerado um combustível renovável, de elevados valores energéticos, como o poder calorífico e a densidade energética, limpo, não tóxico, extremamente reativo e utilizado como matéria-prima de um número significativo de processos industriais (HALLENBECK, 2009; CUI, 2012; ABUBACKAR et al., 2019).

Os nanotubos de carbono (NTC), desde a sua descoberta em 1991 até os dias atuais, vem sendo utilizados em diversas áreas, devido as suas inúmeras aplicações em diversas áreas tais como biotecnologia e química, engenharia, medicina, mecânica, entre outras (DOWNS, 1999; LUO, 2001; KUMANEK, 2019). Pesquisas revelam que os nanotubos de carbono são mais eficiente em sensibilidade e seletividade que outros substratos usados para eletrodos, pois estes nanomateriais quando empregados na função de eletrodo de trabalho apresenta um ganho na velocidade da transferência eletrônica e um aumento na corrente de pico (CHOU et al., 2009; ZHOU et al., 2019).

Considerando a utilização de um subproduto agroindustrial, aplicando recursos biotecnológicos associados à eletrocatalise e a nanotecnologia, o presente trabalho propôs uma rota alternativa para a produção do hidrogênio via processos fermentativo e eletrocatalise, utilizando os nanotubos de carbono como eletrodo de trabalho. Não há registro da produção de hidrogênio a partir da fermentação de frutas, fazendo uso das técnicas eletroquímicas e utilizando nanotubos de carbono como catalisadores das reações, conforme proposta do presente trabalho.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

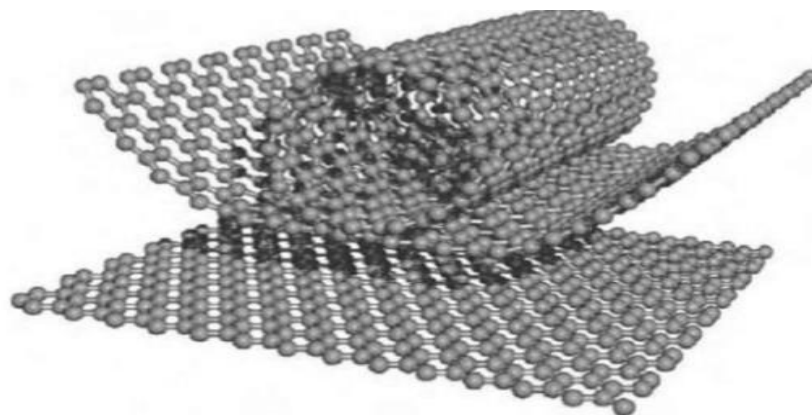
Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre os temas pertinentes a este trabalho, dando ênfase ao material nanotubo de carbono (*Carbon Nanotube – CNT*), escolhido como eletrodo de trabalho para a produção do gás hidrogênio. Também são apresentados fundamentos teóricos sobre o hidrogênio; a glicólise e a fermentação alcoólica; as frutas tropicais escolhidas; e o planejamento experimental destacando o planejamento fatorial o qual foi à técnica estatística escolhida para estudar e otimizar as condições de produção do gás hidrogênio.

#### 3.1 NANOTUBOS DE CARBONO

##### 3.1.1 Definição e Classificação

Os nanotubos de carbono (NTC) são formas metaestáveis de carbono resultante do enrolamento de uma folha de grafeno (Figura 1) (QUISPE, 2005). Formada por átomos de carbono em hibridização  $sp^2$  com diâmetro típico da ordem de 1 nm e comprimento na ordem de 3-10  $\mu\text{m}$  (IIJIMA, 1991; HARRIS, 2009). Foram descobertos em 1991, pelo físico japonês Sumio Iijima. Desde então, estes nanomateriais têm sido alvo de muitas pesquisas em diversas áreas, pois os mesmos representam uma grande revolução graças às suas extraordinárias propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e suas dimensões e leveza que superam as de qualquer material até então conhecido (IIJIMA, 1991; SATISHKUMAR et al., 1998; AJAYAN, 1999; AKASAKA, 2010).

**Figura 1** – Esquema do enrolamento de uma folha de grafeno para formar um nanotubo de carbono.

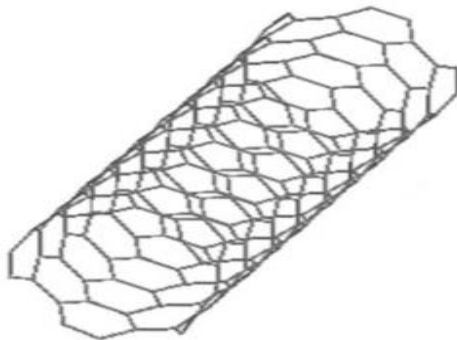


Fonte: QUISPE, 2005.

### 3.1.2 Estrutura atômica

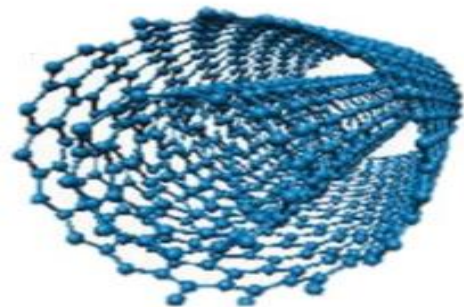
Os nanotubos de carbono podem ser classificados como nanotubos de parede simples (*Single Walled Carbon Nanotubes – SWCNT*), quando resultam do enrolamento de apenas uma folha de grafeno, figura 2; ou nanotubos de carbono de parede múltipla (*Multi Walled Carbon Nanotubes – MWCNT*), quando resultam do enrolamento de duas ou mais folhas de grafeno figura 3 (IIJIMA, 1991; SATISHKUMAR et al., 1998; MITTAL, 2014).

**Figura 2**– Nanotubos nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT).



Fonte: MITTAL, 2014.

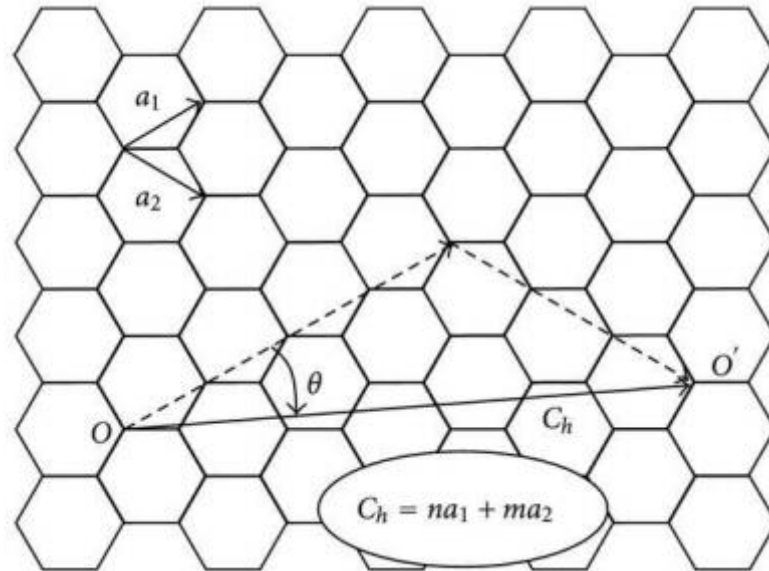
**Figura 3** – Nanotubos nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNT).



Fonte: MITTAL, 2014.

A quiralidade (ou helicidade) da folha de grafeno em relação ao eixo do cilindro formado após o enrolamento, é uma característica dos nanotubos de carbono de parede simples. Conforme figura 4 (MOSTOFIZADEH et al., 2010)., o nanotubo de carbono é construído a partir de uma folha de grafite enrolada de tal forma que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal. (QUISPE, 2005; TANG, et al. 2017).

**Figura 4** – Esquema da rede hexagonal de uma folha de grafeno.



Fonte: MOSTOFIZADEH et al., 2010.

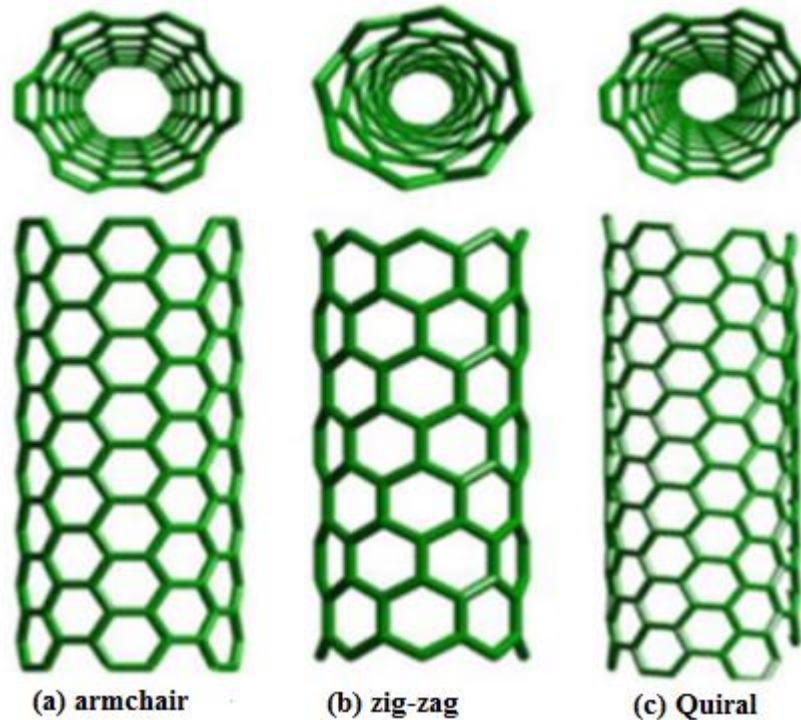
O ângulo, também chamado de direção, de enrolamento é representado pelo vetor  $\vec{C}$ , chamado vetor quiral, este conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede, e está definido em função de um par de números inteiros (n, m) chamados *índices de Hamada* (LIN et al., 2013), conforme Equação 1:

$$\vec{C} = n \times a_1 + m \times a_2 \quad (1)$$

onde  $a_1$  e  $a_2$  são os vetores unitários da rede do grafeno.

Os nanotubos de carbono são *armchair* (Figura 5 (a)) quando  $n=m$  ( $\theta=30^\circ$ ), quando  $m=0$  ( $\theta = 0^\circ$ ) são formados os nanotubos *zig-zag* (Figura 5 (b)), e quando  $n \neq m \neq 0$  ( $0 < \theta < 30^\circ$ ) (Figura 5 (c)), são formados os nanotubos *quirais* (Figura 5 (c)) (SAITO, 1998; AFRE, 2006; HOSEINI et al., 2017).

**Figura 5** – Geometrias dos nanotubos de carbono: (a) armchair, (b) zig-zag, (c) Quiral.



Fonte: SAITO, 1998.

Os nanotubos de parede simples do tipo armchair são condutores, enquanto que os zig-zag e quirais podem ser condutores ou semicondutores. Todos os nanotubos de carbono de parede múltipla são condutores (BAUGHMAN et al. 2002; MOEZZI et al., 2012).

### 3.1.3 Caracterização dos nanotubos de carbono

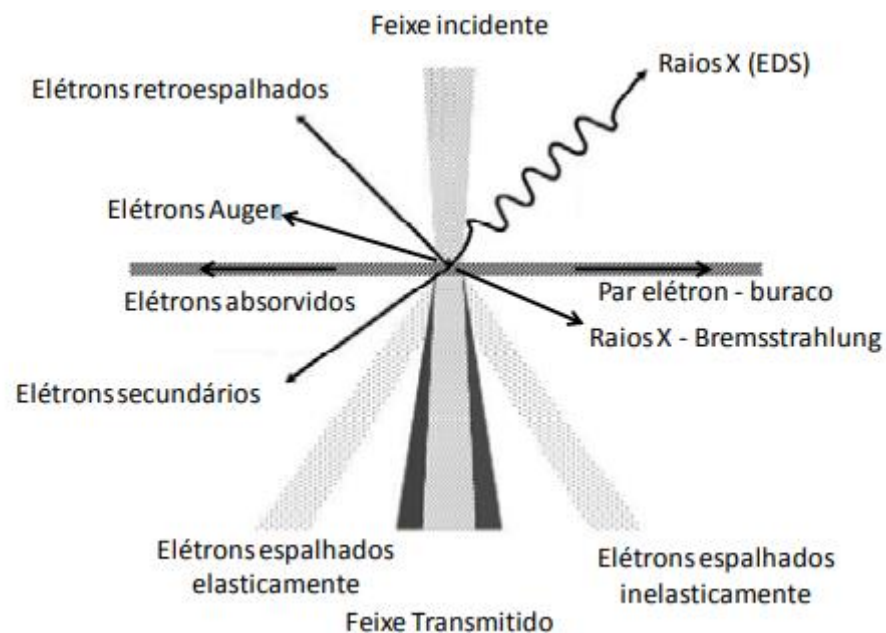
No presente trabalho as técnicas utilizadas para caracterização do eletrodo de trabalho feltro de carbono modificado com os nanotubos de carbono foram a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A seguir, serão abordados os tópicos referentes a essas duas técnicas de caracterização.

#### 3.1.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Na microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), consiste em um feixe de elétrons que atravessam a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das

características do material (Figura 6) (WILLIAMS e BARRY, 2009), e de um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de  $10^{-5}$  mm Hg. O instrumento usa como fonte de iluminação elétrons devido a seu pequeno comprimento de onda que é inversamente proporcional a energia do feixe incidente na amostra, por exemplo, 0,0025 nm a 200 kV e 0,0017 nm a 300 kV, permitindo observar estruturas com resolução inclusive na escala atômica (WILLIAMS e BARRY, 2009)

**Figura 6** - Feixe incidente interagindo com uma amostra.



Fonte: WILLIAMS e BARRY, 2009.

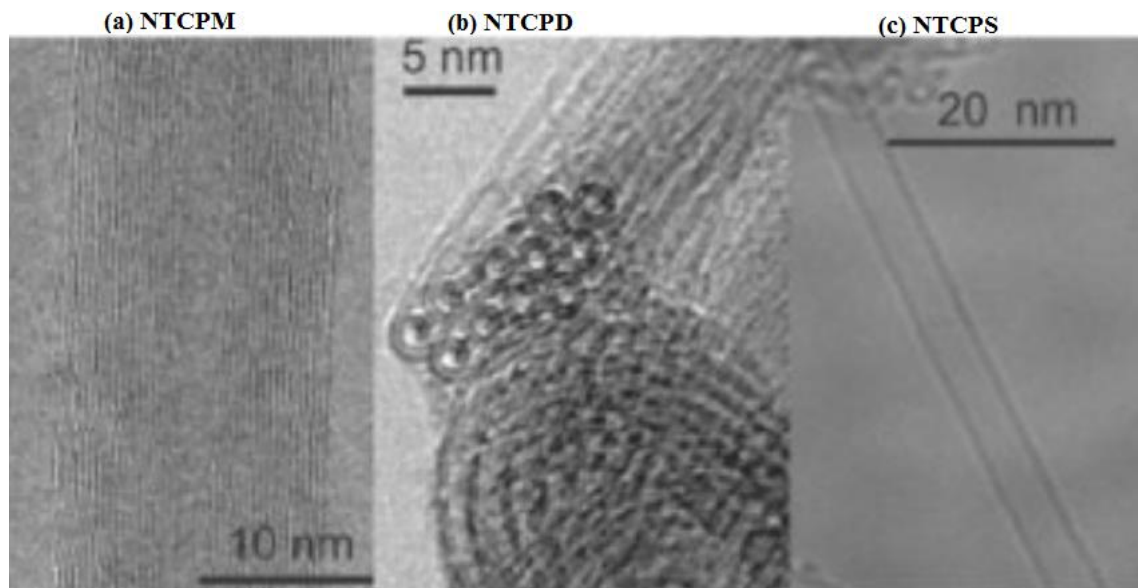
As amostras utilizadas em MET devem ter as seguintes características: espessura de 500 a 5000 Å e superfície polida e limpa dos dois lados. Durante a preparação, a amostra não deve ser alterada, como por exemplo, através de deformação plástica, difusão de hidrogênio durante o polimento eletrolítico ou transformações martensíticas (MANNHEIMER, 2002).

Em microscopia eletrônica de transmissão a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície. O contraste nas imagens formadas em MET tem diversas origens, tais como diferença de espessura, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão.



A Figura 7 mostra imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM) ((Figura 7(a)), de parede dupla (NTCPD) (Figura 7(b)) e parede simples (NTCPS) (Figura 7 (c)) (FILHO e FAGAN, 2007). O avanço das pesquisas em nanotubos de carbono foi conduzido pelo desenvolvimento dos processos de síntese, levando à produção de feixes de nanotubos do tipo NCPS com boa qualidade. Esse avanço tornou possível a execução de estudos de microscopia (ODOM et al., 1998) e de espectroscopia (RAO, et al., 1997) que permitiram comprovar as principais propriedades físicas dos nanotubos, previstas no início da década de 90 (SAITO et al., 1992). Desde a sua descoberta até os dias atuais, diversos métodos de preparação de nanotubos de carbono foram e estão sendo desenvolvidos e podem ser produzidos nanotubos isolados sobre substratos, suspensos em pilares e dispostos em arquiteturas complexas (JAURIS et al., 2011; BALDUINO, 2018; SOUSA, 2019).

**Figura 7** – Imagens de MET de Nanotubos de Carbono de Parede (a) Múltipla, (b) Dupla, (c) Simples.

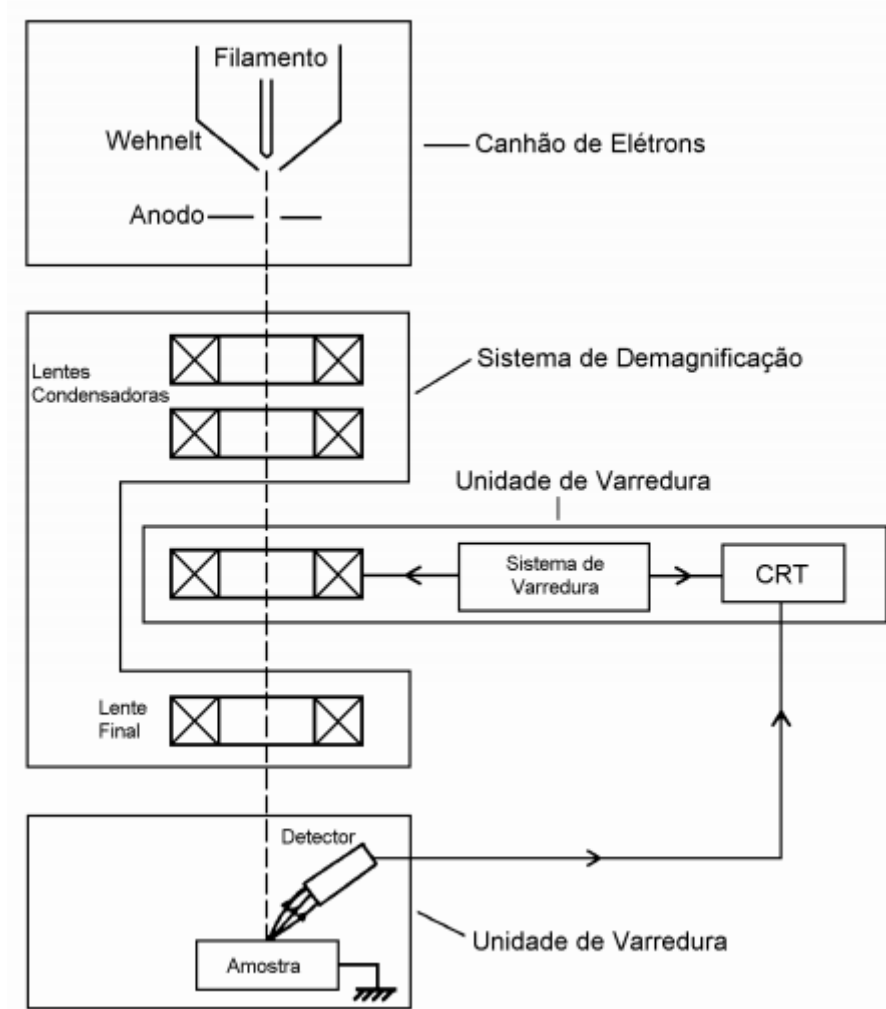


Fonte: FILHO e FAGAN, 2007.

### 3.1.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, é constituído por uma canhão de elétrons e sistema de demagnificação, da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem, conforme figura 8 (MALISKA, 2018).

**Figura 8** – Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: MALISKA, 2018.

O Microscópio Eletrônico de Varredura utiliza de um feixe de elétrons com energia suficiente para varrer a superfície da amostra ponto a ponto e transmite o sinal para o detector gerando assim a imagem. Tal imagem é gerada pela utilização de várias lentes eletromagnéticas (MALISKA, 2018).

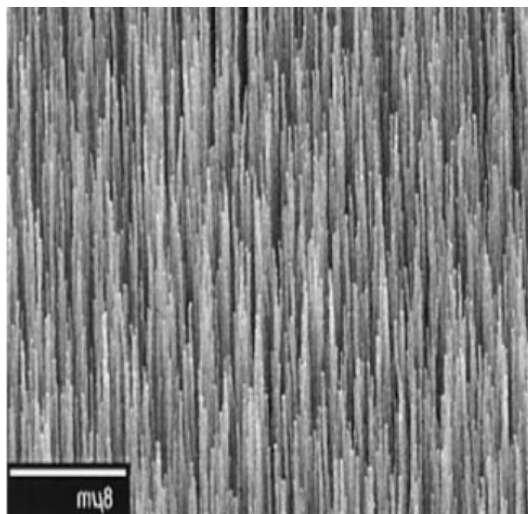
Para que haja uma melhora na emissão de elétrons e conseqüentemente favorecimento na formação da imagem, realiza-se na amostra um processo de metalização, em uma máquina chamada metalizadora, através da deposição de íons tais como os íons metálicos de ouro (Au), ou o recobrimento por liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt) (GOLDSTEIN et al., 1992). Para este procedimento, a amostra é introduzida em uma câmara com pressão a qual varia entre 0,05 a 0,1 milibar (mbar), e então átomos dos metais juntamente com íons pesados de argônio são lançados sobre a amostra para revesti-la com uma camada metálica cuja espessura varia

entre 20 a 30 nanômetros (nm). Após este processo de metalização, a amostra estará preparada para as análises por MEV (DEDAVID et al., 2007).

A figura 9 apresenta as imagens de MEV de um nanotubo de carbono de parede múltipla (NCPM). Observando a imagem da figura 9(a) (PIEDIGROSSO et al., 2000), pode-se verificar o alinhamento dos nanotubos de carbono. Já na figura 9(b) (SEE e HARRIS, 2007) observa-se uma alta densidade de emaranhados destes nanomateriais, bem como o elevado comprimento dessas fibras (SEE e HARRIS, (2007).

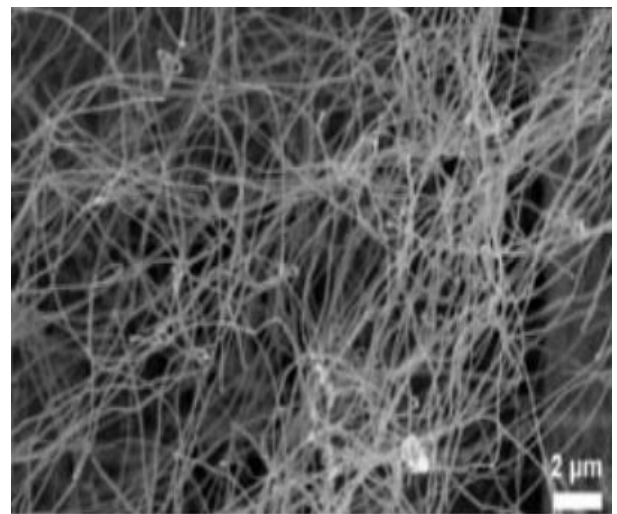
**Figura 9** – Imagens de MEV de Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla.

(a) Nanotubos Alinhados



Fonte: PIEDIGROSSO et al., 2000.

(b) Nanotubos Emaranhados.



Fonte: SEE e HARRIS, (2007).

### 3.1.4 Propriedades e Aplicações dos nanotubos de carbono

Devido às suas excepcionais propriedades térmicas, mecânicas, ópticas e eletrônicas (YU et al., 2007; AROUTIOUNIAN, 2015; LOPES, 2019), os nanotubos de carbono foram investigados para aplicação em diferentes campos. A seguir são apresentadas as propriedades e as aplicações dos nanotubos de carbono.

#### 3.1.4.1 Propriedades Elétricas

Os nanotubos de carbono podem atuar com características metálicas, condutoras ou semicondutoras. Essa capacidade de ser bons condutores de eletricidade é de grande importância em sistemas eletrônicos. Para que um nanotubo seja metálico, deve-se observar

que a diferença entre os parâmetros Hamada n-m (que indicam a forma de ondulação da folha de grafite que dá origem ao nanotubo) deve ser um múltiplo de 3. Caso contrário, será semicondutor (BAUGHMAN et al. 2002; MOEZZI et al., 2012).

Os nanotubos de carbono têm várias aplicações em áreas envolvendo a eletricidade e a eletrônica, como nanocircuitos (interconexões, diodos, transistores), telas planas, tubos de raios catódicos, fontes de raios-x ou dispositivos óptico-eletrônicos (DENG et al., 2017).

#### **3.1.4.2 Propriedades Térmicas**

Nanotubos de carbono são muito estáveis a altas temperaturas. Além disso, eles têm uma condutividade térmica muito alta (6.000 W/mK, em comparação com 3.320 W/mK do diamante puro) na direção do eixo do nanotubo. No entanto, se o calor for aplicado na direção perpendicular ao eixo, os mesmos o refletirão. Essa propriedade térmica é transferida para compostos feitos com nanotubos de carbono. Assim, é possível desenvolver materiais com condutividade térmica muito alta em uma direção e isolante em outra (ACHABY, 2013).

#### **3.1.4.3 Propriedades Mecânicas**

As propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono são excelentes; eles têm alta dureza, tenacidade, resistência mecânica, flexibilidade e elasticidade. Além disso, eles são muito leves, densidade varia entre 1,33 a 1,44 g/cm<sup>3</sup> (6 vezes menor que o aço convencional). Eles têm um módulo de Young de até 1 TPa (5 vezes maior que o aço convencional), um alongamento de 10%, e uma resistência à tração de 50 GPa (10 vezes maior que o aço convencional). Essas propriedades são muito superiores às de qualquer material conhecido (MOEZZI et al., 2012).

#### **3.1.4.4 Propriedades Ópticas**

Os nanotubos de carbono produzem correntes elétricas quando são iluminados com luz visível (e vice-versa), possuem fotoluminescência e absorvem a radiação visível e infravermelha. Essas propriedades são transferidas para os compostos dos quais os nanotubos fazem parte, o que permite obter múltiplos efeitos ópticos em diferentes compostos (MEINOL, 2019).

### 3.1.4.5 Propriedades Químicas

Como os nanotubos são formados por carbono puro, eles têm a riqueza química do carbono. Eles permitem o acoplamento de estruturas químicas em suas paredes e em suas extremidades, o que gera modificações em suas propriedades. Esse fato abre uma ampla gama de possibilidades, como favorecer o transporte de elétrons. Se estruturas químicas são acopladas nas duas extremidades de um nanotubo metálico ou tornar um nanotubo solúvel em um certo tipo de solvente, o que facilita sua dispersão em uma matriz para formar compostos. Além disso, os nanotubos de carbono são hidrofóbicos, ou seja, repelem a água. Esta propriedade pode permitir o desenvolvimento de compostos hidrofóbicos (SALEH et al., 2016; ANSARI e HASSANZADEH, 2011).

**Tabela 1** – Comparação de propriedades dos nanotubos de carbono com outros materiais.

Propriedades	Nanotubos de carbono	Comparação
Densidade	1,33 a 1,44 g/cm <sup>3</sup>	Alumínio 2.7 g/cm <sup>3</sup>
Resistência à Tração	50 GPa	Ligas de aço de alta resistência < 2 GPa
Elasticidade	Eles podem dobrar em grandes ângulos e recuperar seu tamanho normalmente sem sofrer deformações	Metais e fibras de carbono quebram ou não recuperam sua forma original
Capacidade de transporte de Corrente Elétrica	Estimada em 10 <sup>8</sup> A/cm <sup>2</sup>	Estimada em fios de cobre 10 <sup>6</sup> A/cm <sup>2</sup> aproximadamente
Transmissão de Campo Elétrico	Transmissão de Campo a uma tensão de 1 a 3 Volts, com uma separação de micrômetros entre eletrodos.	As pontas de molibdênio precisam de campos de 50 a 100 Volts por micrômetro e têm períodos de vida muito limitados

Transmissão de Calor	6000 W/m <sup>0</sup> K	O diamante quase puro transmite 3320 W / m <sup>0</sup> K
Estabilidade Térmica	Estável até 2800 °C no vácuo, 750 °C no ar	Os filamentos metálicos em microchips derretem de 600 a 1000 °C

Fonte: REYES et al., 2015.

### 3.1.4.6 Aplicações dos nanotubos de carbono

Dadas as excelentes propriedades dos nanotubos de carbono, suas aplicações são muito numerosas em diversas áreas científicas, tecnológicas e de engenharia. A Tabela 2, apresenta as aplicações mais relevantes (CLANCY et al., 2016).

**Tabela 2** – Aplicações dos nanotubos de carbono.

Campo	Aplicações
Eletrônica	Nanocircuitos, Emissão de campo, Memórias, optoeletrônica.
Sensores	Sensores químicos e biológicos, Sensores mecânicos, sensores térmicos, Sensores eletromagnéticos, Sensores de emissão em campo.
Materiais	Blindagem, Filtros
Biotecnologia e Química	Eletrodos, Diagnóstico por imagem, Prótese, Cirurgia
Engenharia	Aplicações em concreto, aço, revestimentos, vidro, entre outros.
Energia	Armazenamento, Supercapacitores, Conversão de energia,

Mecânica

Células de combustível, Baterias de íon de lítio, Células solares

Amortecedores, Aparelhos para tratamento de fluidos, NEMS (Nano Electro Mechanical Systems).

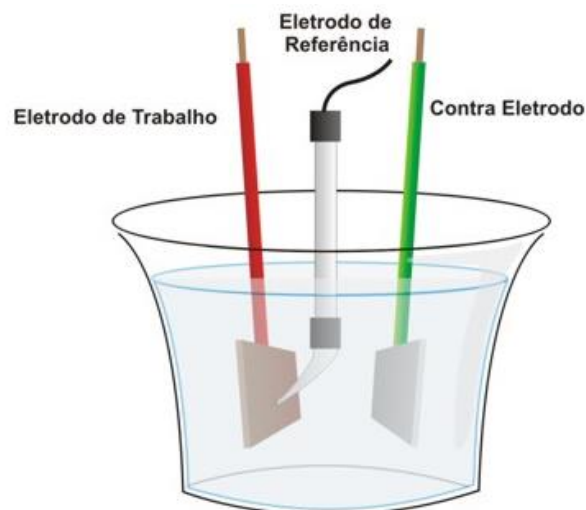
---

Fonte: CLANCY et al., 2016.

### 3.2 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

Em um processo eletroquímico pode ocorrer a conversão da energia elétrica em energia química, como por exemplo na eletrólise, ou a conversão da energia química em energia elétrica, como por exemplo nas pilhas galvânicas, as quais, para seu funcionamento, utilizam energia química de uma reação redox para gerar energia elétrica (BRADY et al., 2003; GOMES, 2010). Para a realização de um processo eletroquímico utiliza-se um dispositivo chamado célula eletroquímica (Figura 10) (ROCHA, 2009).

**Figura 10** – Esquema de uma célula eletroquímica.



Fonte: ROCHA, 2009.

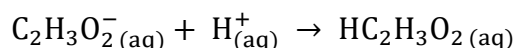
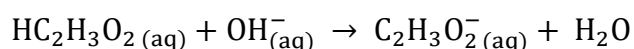
A célula eletroquímica é constituída por três eletrodos imersos em uma solução condutora de corrente elétrica. Estes eletrodos são: o eletrodo de trabalho, onde ocorrem as reações de

interesse, o eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo), que atua como referência na medição e controle do potencial no eletrodo de trabalho, e o eletrodo de referência que tem a função de fornecer um potencial de referência constante (BRADY et al., 2003; GOMES, 2010).

Durante o processo eletroquímico, uma diferença de potencial é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Mas estes dois eletrodos formam duas interfaces com o eletrólito, o que não permite ter uma referência para medir o potencial. Para resolver esse problema, é colocado um eletrodo de referencia entre estes que tem um potencial fixo (BRADY et al., 2003).

A solução tampão é uma solução que também pode ser usada nos experimentos eletroquímicos. É uma solução química que tem a capacidade de, ao adicionar-se pequenas quantidades de um ácido ou uma base forte, ocasionar poucas mudanças de pH; que são muito baixas quando comparadas à soluções comuns (não tamponadas). Tal solução é comumente formada por um par ácido ou base fraco e seu par conjugado, tendo como um pilar a teoria Ácido-Base de Bronsted-Lowry pode-se afirmar que a existência dessas espécies no equilíbrio reacional faz com que ao adicionarmos a espécie ácido ou básica a perturbação provocada no equilíbrio seja minimizada pela espécie reativa (ácido ou base conjugada) do tampão, promovendo a neutralidade da reação e restabelecendo um novo equilíbrio ácido-base (BRADY et al., 2003; SKOOG, 2006).

Um sistema tampão comum é o ácido acético/acetato de sódio, sendo que o íon acetato do sal serve como base de Bronsted-Lowry; o sistema tampão de ácido acético/acetato de sódio ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ ), origina o íon acetato em solução ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  (aq)). O  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  do tampão neutraliza o  $\text{OH}^-$  (BRADY et al., 2003; SKOOG, 2006), enquanto o íon acetato neutraliza o  $\text{H}^+$  conforme equações abaixo:



### 3.2.1 Voltametria Cíclica

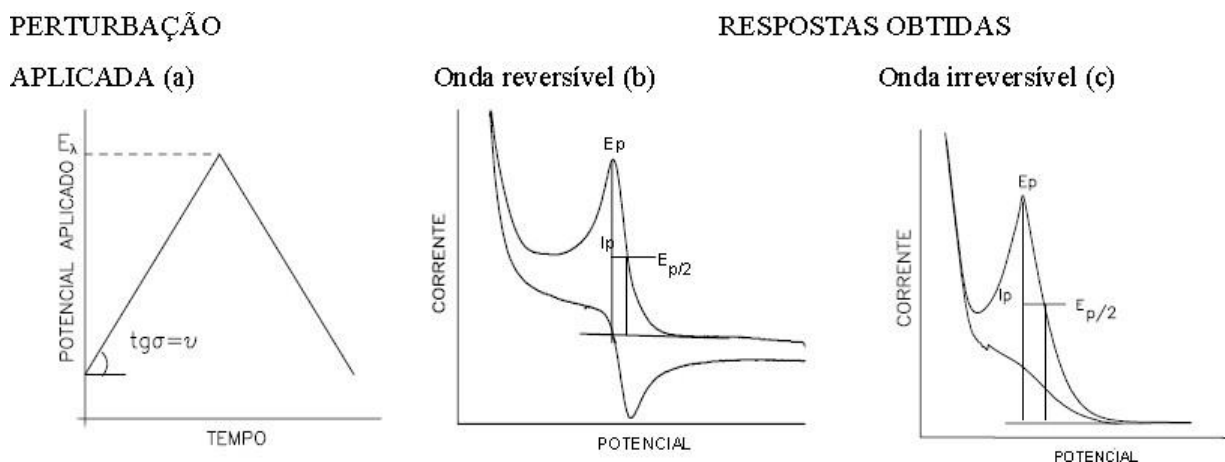
A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica que visa estudar o mecanismo reacional, que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo



de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície (DEVILLIER, 1986). Através desse tipo de técnica é possível obter informações sobre os processos reacionais sobre a reatividade da superfície, sua capacitância, etc.

É uma das técnicas eletroquímicas mais utilizadas no estudo mecanístico para o entendimento dos processos redox de reações eletródicas, sendo que consiste na varredura de potencial. O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é variado a uma velocidade constante, atingindo-se o potencial final, a varredura é revertida ao valor inicial, na mesma velocidade constante (Figura 11a), como resposta obtém-se um gráfico da corrente em função do potencial (Figuras 11b e 11c) (PACHECO, 2013).

**Figura 11** - Voltametria Cíclica - Perturbação aplicada e resposta obtida.



Fonte: PACHECO, 2013.

Na análise de um voltamograma cíclico, os parâmetros eletroquímicos utilizados na caracterização de um sistema são os potenciais de pico catódico e anódico ( $E_{pc}$  e  $E_{pa}$ ), as correntes de pico catódico e anódico ( $I_{pc}$  e  $I_{pa}$ ) e os potenciais de pico à meia altura ( $E_{p/2}$ ). Um processo eletroquímico pode ser reversível, irreversível, ou ainda 'quase-reversível'.

**Tabela 3** - Testes diagnósticos em VC para os processos reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis.

Processo reversível	Processo irreversível	Processo quase-reversível
---------------------	-----------------------	---------------------------

---

<p>1. <math> I_{pa}/I_{pc}  = 1</math></p> <p>2. <math>\Delta E = 59/n</math> (mV)</p> <p>3. <math>E_p</math> independe de <math>\nu</math></p> <p>4. <math>I_p</math> depende de <math>\nu</math></p> <p>5. <math>I_p \propto \nu^{1/2}</math></p>	<p>1. Ausência do pico reverso</p> <p>2. <math>I_{pc} \propto \nu^{1/2}</math></p> <p>3. <math>E_p</math> independe de <math>\nu</math></p> <p>4. <math> E_p/E_{p2}  = 48/\alpha n</math> (mV)</p>	<p>1. <math> I_{pa}/I_{pc}  = 1</math>, se <math>\alpha = 0,5</math></p> <p>2. <math>I_{pc} \propto \nu</math></p> <p>3. <math>E_{pc}</math> diminui com o aumento de <math>\nu</math></p> <p>4. <math>\Delta E &gt; 59/n</math> (mV) e aumenta com <math>\nu</math>.</p>
---	--	---

---

Fonte: SKOOG, 2006.

### 3.2.2 Eletrólise

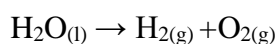
A eletrólise é uma reação eletroquímica onde ocorre a conversão de energia elétrica em energia química tendo com resultado final a degeneração de uma substância pela passagem da corrente elétrica. A corrente elétrica gera reações de oxidação e/ou redução nas espécies eletroativas. Ou seja, um cátion sofre redução no cátodo, e um ânion sofre oxidação no ânodo. Assim, tem-se na eletrólise uma reação de oxidação e redução não espontâneas. Para que ocorra tal reação e conseqüentemente a degeneração, o potencial normalmente varia de 1 a 4 volts a depender do eletrólito utilizado (DUBEY et al., 2010).

Através da eletrólise pode-se isolar algumas substâncias fundamentais para muitos processos industriais, como o alumínio, o cloro, o hidróxido de sódio, o hidrogênio, entre outros. Desta forma, este processo é bastante aplicado em indústrias. O processo de eletrólise, também é aplicado para purificar e proteger (revestimento) vários metais (SULEMAN et al., 2015).

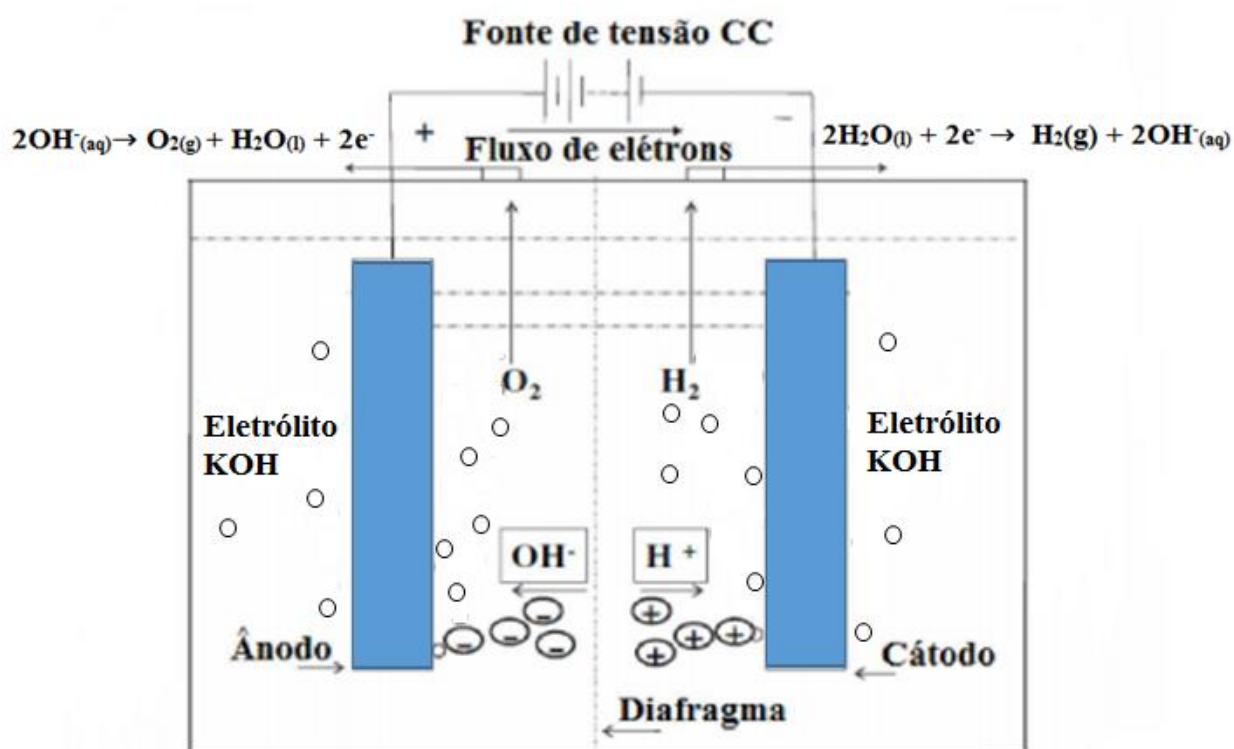
#### 3.2.2.1 Hidrogênio produzido a partir da eletrólise da água

A eletrólise da água é um dos principais processos de produção do hidrogênio. Este processo consiste na decomposição da água em hidrogênio e oxigênio e ocorre através da passagem de corrente elétrica através dos eletrodos separados por um

eletrólito com boa condutividade iônica, convencionalmente o mais utilizado é o hidróxido de potássio (KOH) (URSÚA et al., 2012, PALHARES, 2016), desta forma a eletrólise é chamada de eletrólise alcalina (GAMBETTA, 2010, PALHARES, 2016). A reação global da eletrólise da água é representada a seguir:



**Figura 12** – Esquema da eletrólise da água em meio alcalino.



Fonte: Adaptado de ZENG e ZHANG, 2010.

Durante o processo de eletrólise da água, o fluxo de elétrons ocorre do ânodo para o cátodo, onde os prótons ( $\text{H}^+$ ) irão receber estes elétrons e então ocorrerá o processo de redução dos mesmos formando as moléculas do gás hidrogênio. As moléculas de oxigênio serão produzidas no compartimento anódico, onde ocorre o processo de oxidação dos íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) (ZENG e ZHANG 2010).

### 3.2.3 Aplicação Eletroquímica dos Nanotubos de Carbono

Há na literatura estudos reportando a melhora das propriedades eletroquímicas ao

utilizar-se os nanotubos de carbono, isto deve-se ao efeito eletrocatalítico que tais nanomateriais possuem.

MORAES (2010) estudando o efeito da modificação e funcionalização de eletrodo trabalho de carbono vítreo com nanotubos de carbono através da voltametria cíclica, pôde observar que a deposição dos nanotubos de carbono ocasionou uma maior reversibilidade do par redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ ; e a funcionalização dos nanotubos de carbono também aumentou tal característica eletroquímica. Houve também um aumento do pico de oxidação do eletrodo modificado em comparação com o eletrodo não modificado, e houve ainda um aumento quando os nanotubos de carbono foram funcionalizados.

Analisando também os sensores por espectroscopia de impedância eletroquímica tal estudo mostrou que o eletrodo modificado com nanotubo de carbono apresentou uma menor resistência de transferência de carga quando comparado ao eletrodo sem modificação e o eletrodo com os nanotubos funcionalizados apresentou uma resistência de transferência de carga menor ainda. Isso evidencia o efeito eletrocatalítico que os nanotubos de carbono possuem, pois houve melhora na reversibilidade, aumento de pico de oxidação, e diminuição das resistências de transferências de carga (MORAES, 2010).

LIMA (2017), explorou o comportamento eletroquímico de dois compostos fenólicos, catecol (substância que afeta a imunidade da medula óssea tanto sozinho ou quando combinado com a hidroquinona) e dopamina (é um dos mais importantes neurotransmissores da classe dos catecolaminas), fazendo o uso do eletrodo de carbono vítreo modificado com diferentes nanotubos de carbono (NTC), de parede simples (NTCPS) e dois tipos parede dupla (NTPD), por voltametria cíclica e amperometria empregando o sistema análise por injeção em batelada (BIA- batch injection analysis). A pesquisadora concluiu, após os seus experimentos, que o uso de nanotubos de carbono, traz diversas vantagens, a principal delas foi o aumento da corrente observado nos voltamogramas cíclicos (LIMA, 2017).

HUDARI (2019) utilizou métodos eletroanalíticos empregando sensores voltamétricos baseados em eletrodo de carbono vítreo (ECV) modificado com nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM) para a determinação de diuréticos tais como a hidroclorotiazida (HCT) e o triantereno (TRT) presentes em amostras de urina, em consonância com as diretrizes e controle da Agência Mundial Antidopagem (WADA - World Anti-Dopping Agency). O pesquisador observou que a modificação do eletrodo de carbono vítreo (ECV) com nanotubos de carbono, resultou em uma melhora na resistência de transferência de carga e um aumento na intensidade do sinal dos analitos, comparado ao mesmo eletrodo não modificado. O pesquisador

concluiu que o método apresentou ampla faixa linear, baixos limites de detecção e excelente desempenho na determinação simultânea de HCT e TRT em amostras de urina sintética (HUDARI, 2019).

### 3.3 HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o elemento mais abundante entre os elementos da tabela periódica, matéria-prima de um número significativo de processos industriais, combustível limpo de valores energéticos elevados, entre os combustíveis renováveis está o hidrogênio. Este ao reagir com o oxigênio libera 120 kJ/g de energia no processo de síntese da água (BALAT e KIRTAY, 2010). A Tabela 4 apresenta uma análise comparativa entre os valores energéticos poder calorífico e densidade energética do hidrogênio e de outros combustíveis.

**Tabela 4** – Análise comparativa entre os valores energéticos do hidrogênio com outros combustíveis.

Combustível	Poder Calorífico superior a 25 °C (MJ.Kg <sup>-1</sup> )	Poder superior a 25 °C (MJ.Kg <sup>-1</sup> )	Calorífico (MJ.Kg <sup>-1</sup> )	Densidade Energética (KWh.Kg <sup>-1</sup> )
Hidrogênio	141,86	119,93		33,3
Metano	55,53	50,02		13,9
Gasolina	50,36	45,6		12,9
Gás liquefeito de petróleo (GLP)	47,5	44,5		12,7
Metanol	19,96	18,05		5,6

Fonte: Adaptado SANTOS, 2004 e ALMEIDA et al., 2013;

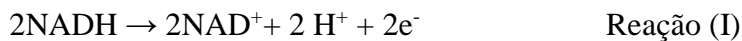
Atualmente, cerca de 95% da produção mundial desse gás é obtida a partir de combustíveis fósseis através de processos nos quais o gás de síntese é gerado; é o caso da reforma a vapor de gás natural ou gasolina leve, gaseificação de carvão ou oxidação de frações de óleo pesado. Os outros 5% de hidrogênio são obtidos por eletrólise da água (4%) e gaseificação de biomassa (1%) (BALAT e KIRTAY, 2010). No entanto, para suspender o uso de recursos não renováveis e reduzir os custos atuais de sua produção, novas formas de obtê-lo foram desenvolvidas por meio de processos termoquímicos, processos fotobiológicos, gaseificação de biomassa e novas tecnologias de eletrólise da água entre outros (KALAMARAS

e EFSTATHIOU, 2013; ALY et al., 2018).

### 3.3.1 Hidrogênio produzido a partir de resíduos da agroindústria (biomassa)

Uma das alternativas que gerou grandes expectativas é a produção de hidrogênio a partir de rotas de conversão de biomassa (fonte de energia renovável) através de processos biológicos, como a fermentação anaeróbica. Este processo consiste na digestão de material orgânico por meio de microrganismos na ausência de oxigênio. Entre as vantagens desta tecnologia estão a capacidade de usar qualquer substrato rico em carboidratos, onde as taxas de produção de hidrogênio são mais rápidas que as de outros processos biológicos, custos operacionais mais baixos do que outros métodos que requerem energia (MANISH e BANERJEE, 2008). Neste contexto, resíduos da agroindústria, tais como frutas, que por algum motivo são descartados, podem ser reaproveitados como biomassa rica em carboidratos (SINHA e PANDEY, 2011; SOARES et al., 2018).

Segundo Lukajtis et al. (2018), a produção de hidrogênio pelo processo de fermentação via glicólise, pode ocorrer na presença de catalisadores enzimáticos tais como hidrogenases (FeFe - hidrogenase e NiFe - hidrogenase), as quais catalisam a reação reversível  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ . Na via glicolítica, os carboidratos presentes na biomassa, são convertidos em piruvato, com a formação de uma molécula de trifosfato de adenosina (ATP) e de dinucleótido de nicotinamida e adenina (NADH) (CAI et al., 2011; LUKAJTIS et al., 2018). Esta molécula, por sua vez, na presença de catalisadores enzimáticos ou através de um processo de eletrólise, é oxidada produzindo a espécie dinucleótido de nicotinamida e adenina ( $\text{NAD}^+$ ) e o próton  $\text{H}^+$ , conforme reação (I), este último irá sofrer redução produzindo a molécula de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), conforme reação (II), (CAI et al., 2011; SIKORA et al., 2013).



No presente trabalho, para que as reações (I) e (II) pudessem ocorrer, foi utilizado o processo de eletrólise, o qual o nanotubo de carbono atuou como eletrodo de trabalho.

Segundo LOGAN et al., 2004, em torno de 60 a 80% dos carboidratos contidos na biomassa são convertidos em hidrogênio (LOGAN et al., 2004). No entanto, a biomassa

utilizada para esta finalidade deve ser adequada para produção de H<sub>2</sub>, tendo que estar disponível em grande quantidade, além de ser facilmente biodegradável.

Uma das vantagens de utilizar biomassa rica em carboidratos para a produção de hidrogênio, via processo fermentativo, é que há pouca ou nenhuma necessidade de aplicação de pré-tratamento inicial deste substrato (HALLENBECK et al., 2012).

O Brasil ocupa o terceiro lugar no *ranking* de maiores produtores de frutas no mundo, o país produz em torno de 45 milhões de toneladas de frutas, desta quantidade 65% permanecem no mercado interno (EMBRAPA, 2018).

Por haver uma alta produção de frutas no Brasil, existe, portanto, um maior desperdício de frutas, as quais acabam constituindo resíduos da agroindústria. São diversos os motivos que causam o descarte de frutas, entre eles estão os aspectos visuais (casca, formato murcho, sujidade), quedas que promovem o rompimento da casca, enrugamento do fruto acarretado por perda de água e a podridão do fruto, entre outros (CEAGESP, 2017).

Neste contexto, a produção de hidrogênio via fermentação representa não só uma ação corretiva em relação aos desperdícios de frutas como também propõe uma rota alternativa menos agressiva ao meio ambiente e empregando nanomateriais, tais como os nanotubos de carbono, que promovem grande eficiência nos processos. A produção de hidrogênio através da fermentação, utilizando frutas como matéria-prima, já vem sendo desenvolvida por diversos pesquisadores, conforme Tabela 5.

**Tabela 5** – Lista de alguns processos de fermentação, a partir de frutas, para a obtenção do H<sub>2</sub>.

<b>Fruta</b>	<b>Rendimento máximo de H<sub>2</sub></b>	<b>Referência</b>
Pêssego	460,93 mL. g <sup>-1</sup> DQO	ARGUN et al. (2016)
Maça	111,85 mL. g <sup>-1</sup> ST	LU et al. (2016)
Abacaxi	1,54 mol H <sub>2</sub> /mol de glicose consumida.	PÉREZ e HERRERA (2017)
Casca de banana	157,54 mmol H <sub>2</sub> / L	TRIANA e MONDRAGÓN (2019)

Fonte: elaborado pela autora, 2020.

Para todas as referências citadas na Tabela 5, a produção de hidrogênio ocorreu a partir da fermentação de frutas utilizando a adição de microorganismos tais como as bactérias

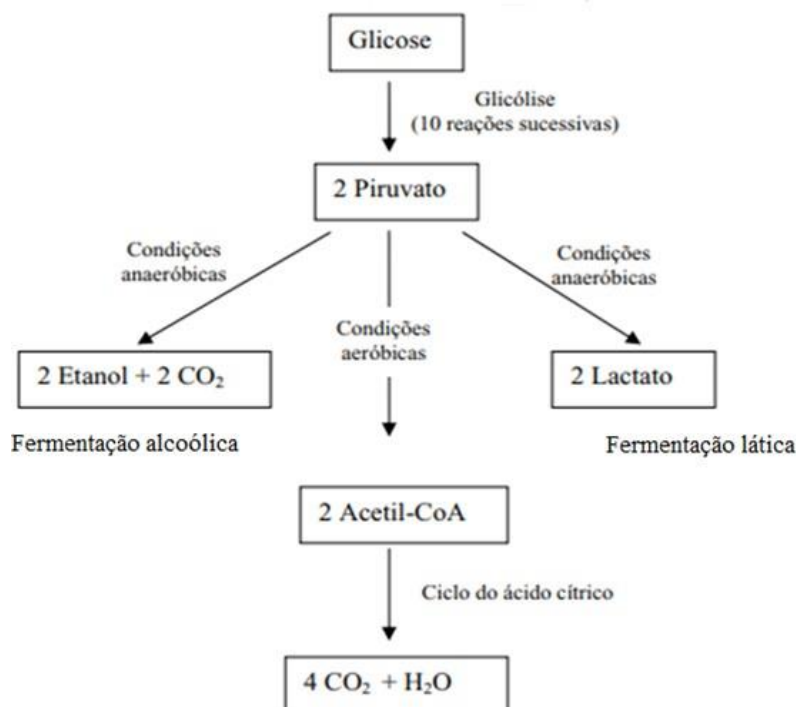
*Clostridium*, *Lactobacillus*, *Fusobacterium*, entre outras para catalisar o processo de produção deste gás. Não há registro da produção de hidrogênio a partir da fermentação de frutas fazendo uso das técnicas eletroquímicas e utilizando nanotubos de carbono como catalisadores das reações.

### 3.4 GLICÓLISE E A FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

A glicólise ( $C_6H_{12}O_6$ ) (do grego *glykos*, açúcar, e *lysis*, quebra) é um processo bioquímico de degradação da glicose, sendo que o piruvato ( $CH_3COCOOH$ ) é o produto final desse processo, o qual pode seguir diferentes vias metabólicas: fermentação alcoólica, lática e respiração no ciclo de Krebs e cadeia respiratória, conforme figura 13 (LEHNINGER, 2018). É uma sequência metabólica composta por um conjunto de dez reações catalisadas por enzimas livres no citosol, na qual a glicose é oxidada produzindo duas moléculas de piruvato, duas moléculas de *adenosina trifosfato* (ATP) e dois equivalentes reduzidos de *nicotinamida adenina dinucleótido* ( $NADH^+$ ), que serão introduzidos na cadeia respiratória ou na fermentação, conforme reação abaixo. A glicólise é uma das principais rotas para geração de ATP nas células e está presente em todos os tipos de tecidos (HALLENBECK, 2005; KRAEMER e BAGLEY, 2007; SIKORA et al., 2013).





**Figura 13** – Vias metabólicas da Glicose.

Fonte: LEHNINGER, 2018.

A Tabela 6 apresenta as dez reações que constituem a glicólise, assim como menciona as enzimas que catalisam cada reação.

**Tabela 6** - Reações e Enzimas associadas a via glicolítica.

	<b>Reação</b>	<b>Enzima</b>
1.	$\text{glicose} + \text{ATP} \rightarrow \text{ADP} + \text{glicose-6-fosfato}$	Hexose quinase
2.	$\text{glicose-6-fosfato} \leftrightarrow \text{frutose-6-fosfato}$	Fosfoglicose isomerase
3.	$\text{frutose-6-fosfato} + \text{ATP} \rightarrow \text{frutose-1,6-bisfosfato} + \text{ADP}$	6-fosfofrutoquinase
4.	$\text{frutose-1,6-bisfosfato} \leftrightarrow \text{diidroxiaçetona fosfato} + \text{gliceraldeído-3-fosfato}$	Frutose 1,6-bifosfato aldolase
5.	$\text{diidroxiaçetona fosfato} \leftrightarrow \text{gliceraldeído-3-fosfato}$	Triosefosfato isomerase
6.	$\text{gliceraldeído-3-fosfato} + \text{NAD}^+ + \text{Pi} \leftrightarrow \text{difosfoglicerato} + \text{NADH} + \text{H}^+$	Gliceraldeído 3-fosfato desidrogenase
7.	$\text{difosfoglicerato} + \text{ADP} \leftrightarrow \text{3-fosfoglicerato} + \text{ATP}$	Fosfoglicerato quinase
8.	$\text{3-fosfoglicerato} \leftrightarrow \text{2-fosfoglicerato}$	Fosfoglicerato mutase
9.	$\text{2-fosfoglicerato} \leftrightarrow \text{fosfoenolpiruvato}$	Enolase
10.	$\text{fosfoenolpiruvato} + \text{ADP} \rightarrow \text{piruvato} + \text{ATP}$	Piruvato quinase

Fonte: SIKORA et al., 2013.

A descrição de cada reação associada a via glicolítica é apresentada a seguir, conforme Tabela 6:

• **Reação 1:** A glicose é convertida em glicose-6-fosfato, através de uma reação de fosforilação catalisada pela enzima hexose quinase (HALLENBECK, 2005; KRAEMER e BAGLEY, 2007);

• **Reação 2:** A glicose-6-fosfato sofre uma isomerização e então é convertida em frutose-6-fosfato. A reação é catalisada pela enzima fosfoglicose isomerase (HALLENBECK, 2005; KRAEMER e BAGLEY, 2007);

• **Reação 3:** A frutose-6-fosfato reage com uma molécula de ATP, através de uma reação de fosforilação catalisada pela enzima 6-fosfofrutoquinase, formando a frutose-1,6-bisfosfato e uma molécula de ADP (HALLENBECK, 2005; KRAEMER e BAGLEY, 2007);

• **Reação 4:** A frutose-1,6-bisfosfato é clivada em diidroxiacetona fosfato e gliceraldeído-3-fosfato, através da ação da enzima frutose 1,6-bifosfato aldolase (HALLENBECK, 2005; KRAEMER e BAGLEY, 2007);

• **Reação 5:** A diidroxiacetona fosfato, através de uma isomerização, forma mais uma molécula de gliceraldeído-3-fosfato. A reação é catalisada pela enzima triosefosfato isomerase (HALLENBECK, 2005; KRAEMER e BAGLEY, 2007);

• **Reação 6:** O gliceraldeído-3-fosfato é oxidado pela espécie  $\text{NAD}^+$  através de uma reação de fosforilação e então, ocorre a formação do  $\text{NADH}$ , do difosfoglicerato e do próton  $\text{H}^+$ , a reação é catalisada pela enzima gliceraldeído 3-fosfato desidrogenase (ANGENENT et al., 2004; LOBATO, 2010; SIKORA et al., 2013; LEHNINGER, 2018);

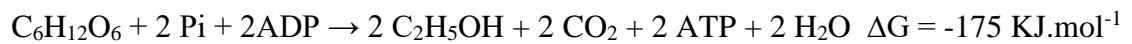
• **Reação 7:** O difosfoglicerato reage com a molécula de ADP e forma uma molécula de 3-fosfoglicerato e uma molécula de ATP, a reação ocorre com a presença da enzima fosfoglicerato quinase (ANGENENT et al., 2004; LOBATO, 2010; SIKORA et al., 2013; LEHNINGER, 2018);

• **Reação 8:** O 3-fosfoglicerato é convertido em 2-fosfoglicerato. A reação é catalisada pela enzima fosfoglicerato mutase (ANGENENT et al., 2004; LOBATO, 2010; SIKORA et al., 2013; LEHNINGER, 2018);

• **Reação 9:** O 2-fosfoglicerato é convertido em fosfoenolpiruvato pela ação da enzima enolase (ANGENENT et al., 2004; LOBATO, 2010; SIKORA et al., 2013; LEHNINGER, 2018);

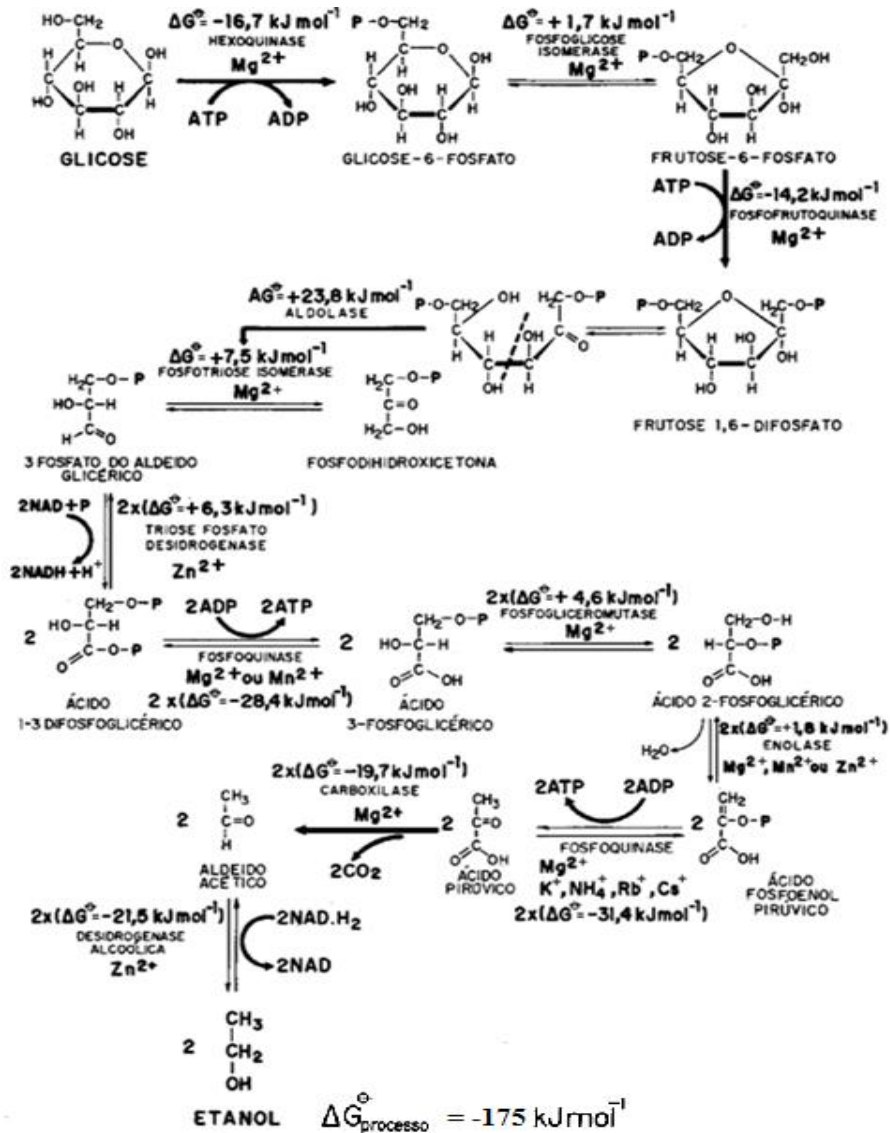
• **Reação 10:** O fosfoenolpiruvato reage com a molécula de ADP e então ocorre a formação do piruvato e da molécula de ATP, a reação é catalisada pela enzima piruvato quinase (ANGENENT et al., 2004; LOBATO, 2010; SIKORA et al., 2013; LEHNINGER, 2018).

A fermentação alcoólica (catabolismo anaeróbico) envolve toda a glicólise e mais o caminho seguido pelo piruvato para a formação do etanol. Este processo ocorre na presença da levedura *Saccharomyces cerevisiae* e produz não só o etanol como também gás carbônico e água, assim como moléculas de ATP (LEHNINGER, 2018). A reação global de fermentação alcoólica e o valor da energia livre de Gibbs são apresentados a seguir:



A Figura 14 apresenta um esquema do detalhamento desta reação com os respectivos valores de energia livre para cada etapa.

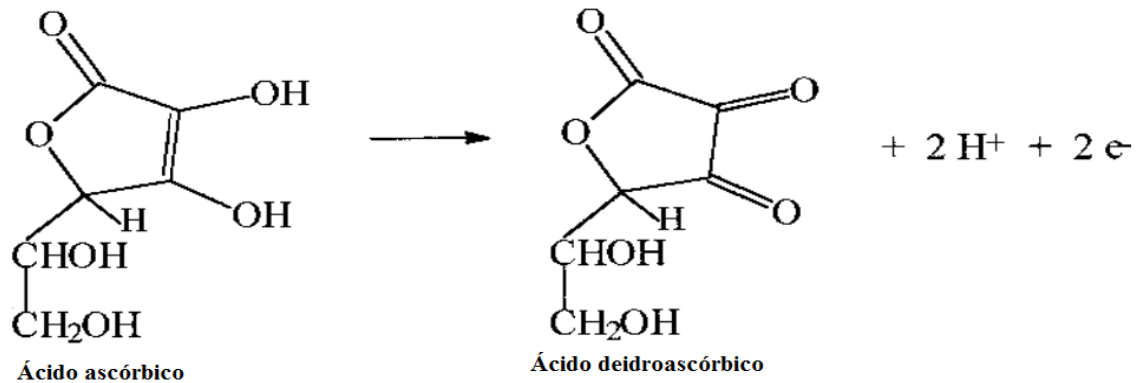
Figura 14 – Fermentação anaeróbica da glicose.



Fonte: LEHNINGER, 2018.

### 3.5 FRUTAS TROPICAIS ESCOLHIDAS

As frutas tropicais escolhidas foram o MORANGO, a ACEROLA e a PITANGA. Estas três frutas possuem grande quantidade de ácido ascórbico - vitamina C (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>), o qual durante o processo de eletrólise sofre oxidação formando o ácido deidroascórbico e a espécie iônica H<sup>+</sup> (Figura 15) (DAVIES et al., 1991), e conseqüentemente contribui para a eletrossíntese do gás hidrogênio.

**Figura 15** – Oxidação do ácido ascórbico.

Fonte: DAVIES et al., 1991.

Além deste fato, o consumo destas três frutas na agroindústria vem aumentando ao longo dos anos, principalmente na região Nordeste, o que resultou também no aumento dos resíduos destas frutas (EMBRAPA, 2018). A seguir serão apresentados fundamentos teóricos relacionados ao morango, a acerola e a pitanga.

### 3.5.1 O Morango

O morango (*Fragaria × ananassa*) (Figura 16) (YUE, et al., 2019) originárias das zonas temperadas dos hemisférios Norte e Sul, é uma fruta popular por causa da suas excelentes atividades biológicas e benefícios potenciais à saúde; é uma fruta rentável e importante economicamente (GASTON, et al., 2019). É rico em vitamina C e possui alto valor nutricional, é usado para consumo diário para sobremesas, bolos e também para suco (YUE, et al., 2019).

**Figura 16** - Três classes de morangos (maduros, quase maduros e imaturos).

Fonte: YUE et al., 2019.

É um fruto carnudo; assim como o tomate, o morango tem crescimento fácil e produz frutos, para os quais os metabólitos primários (sabor) e metabólitos especializados (cor, nutrição) são importantes (GASTON, et al., 2019). A tabela 7, apresenta a composição em termos de nutrientes do morango.

**Tabela 7** – Valor nutricional do morango para cada 100 g.

<b>Componentes</b>	<b>Massa</b>
Carboidratos totais	7.68 g
Fibra dietética	2 g
Gorduras totais	0.3 g
Proteínas totais	0.67 g
Água	90.95 g
Vitaminas	
Tiamina (vit. B1)	0.024 mg (2%)
Riboflavina (vit. B2)	0.022 mg (2%)
Niacina (vit. B3)	0.386 mg (3%)
Ácido pantotênico (B5)	0.125 mg (3%)
Vitamina B6	0.047 mg (4%)
Ácido fólico (vit. B9)	24 µg (6%)
Colina	5.7 mg (1%)
Vitamina C	58.8 mg (71%)
Vitamina E	0.29 mg (2%)
Vitamina K	2.2 µg (2%)
Minerais	
Cálcio	16 mg (2%)
Ferro	0.41 mg (3%)
Magnésio	13 mg (4%)
Manganês	0.386 mg (18%)
Fósforo	24 mg (3%)
Potássio	153 mg (3%)
Sódio	1 mg (0%)
Zinco	0.14 mg (1%)

Fonte: YUE, et al., 2019

### 3.5.2 Acerola

A acerola (*Malpighia emarginata D.C*) (Figura 17) ( EMBRAPA, 2018) é originária das Antilhas, no Brasil as plantações iniciaram-se em 1949, no entanto atualmente a maior parte da produção é destinada ao mercado interno. É uma planta rústica e resistente, tendo a capacidade de espalhar-se facilmente em várias regiões com variadas condições climáticas. O interesse pela acerola e os estudos sobre seu potencial só começou na década de 1940, quando foram descobertos os altos níveis de vitamina C da fruta. Vários estudos relataram concentrações particularmente altas de ácido ascórbico e também quantidades apreciáveis de compostos fenólicos nos frutos de acerola, como antocianinas e uma alta atividade antioxidante em

comparação com outras frutas consideradas fontes importantes desses compostos (CRUZ, et al., 2019). Vem sendo bastante utilizada na agroindústria devido ao seu sabor e aos altos níveis de compostos bioativos. Os compostos fenólicos e flavonóides, presentes na acerola, têm importantes propriedades bioquímicas e farmacológicas, como antioxidantes, atividades antivirais, anti-carcinogênicas e anti-inflamatórias. É processada industrialmente na maioria das vezes para a produção de suco, polpa, geleia e compota. Tal produção/processamento gera uma quantidade substancial de resíduos, causando perdas de matéria-prima, impactos ambientais, sociais e econômicos. Esses resíduos podem representar até 40% do volume processado e na maioria das vezes é descartado ou subutilizado (SILVA, et al., 2019).

**Figura 17** – Acerola em diferentes estágios de maturação antes da colheita.



Fonte: EMBRAPA, 2018.

A tabela 8 apresenta o valor nutricional da acerola. Analisando a mesma, pode-se observar uma quantidade significativa de vitamina C (ácido ascórbico) em relação as demais.

**Tabela 8** - Valor nutricional da acerola para cada 100 g.

<b>Componentes</b>	<b>Massa</b>
Carboidratos totais	7.69 g
Gordura saturada	0.068 g
Gordura trans	0.000 g
Gordura monoinsaturada	0.082 g

Gordura poliinsaturada	0.090 g
Proteínas totais	0.40 g
Água	91.41 g
Vitaminas	
Vitamina A	38 µg
Tiamina (vit. B1)	0.020 mg
Riboflavina (vit. B2)	0.060 mg
Niacina (vit. B3)	0.400 mg
Ácido fólico (vit. B9)	14 µg
Vitamina B12	0.00 µg
Vitamina C	1677.6 mg
Minerais	
Cálcio	12 mg
Ferro	0.20 mg
Magnésio	18 mg
Fósforo	11 mg
Potássio	146 mg
Sódio	7 mg

---

Fonte: SILVA, et al., 2019.

### 3.5.3 A Pitanga

A pitanga (*Eugenia uniflora L.*) (Figura 18) (TAMBARA et al., 2018) é um fruto nativo do Brasil. A mesma apresenta tamanho de uma cereja e apresenta sabor agradável.

**Figura 18** - Pitanga em diferentes estágios de maturação.



Fonte: TAMBARA, et al., 2018

Pode ser utilizada de diversas formas tem potencial para ser explorada como nova opção tanto para os fruticultores, que buscam novas espécies para diversificar a produção de frutas, quanto para os consumidores, que buscam novas opções para diversificar a dieta alimentar (TAMBARA, et al., 2018). A tabela 9 apresenta a composição nutricional da pitanga.



**Tabela 9** - Valor nutricional da acerola para cada 100 g.

<b>Componentes</b>	<b>Massa</b>
Carboidratos Totais	7.49 g
Proteínas	0.8 g
Lipídios Totais	0.4 g
água	90.81 g
Minerais	
Cálcio	9 mg
Ferro	0.2 mg
Magnésio	12 mg
Fósforo	11 mg
Potássio	103 mg
Sódio	3 mg
Vitaminas	
Ácido ascórbico (vitamina C)	26.3 mg
Tiamina (vit. B1)	0.03 mg
Riboflavina (vit. B2)	0.04 mg
Niacina (vit. B3)	0.3 mg
Vitamin B12	0 µg
Vitamin A	75 µg

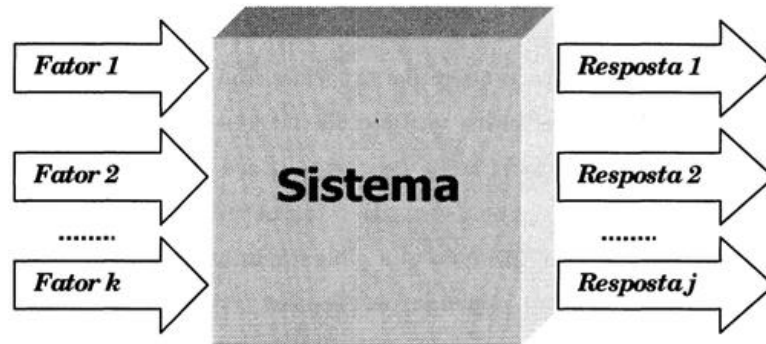
Fonte: TAMBARA, et al., 2018.

### 3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A experimentação tem o objetivo de entender melhor o processo em estudo e dessa forma melhorar (otimizar) as condições de operação. Um dos problemas mais frequentes para quem realiza experimentos é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre as outras variáveis de interesse (BARROS, et al., 2010).

Segundo BARROS et al., (2010), o sistema atuando como uma função, desconhecida em princípio, que opera sobre as variáveis de entrada (fatores) e produz como saída as respostas observadas, nas quais há interesse (Figura 19), e que serão ou não afetadas por modificações provocadas nos fatores.

**Figura 19** – Representação de um sistema como uma função ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).



Fonte: BARROS, et al., 2010.

Apesar de ser comumente aceito de que modificando uma variável e mantendo outras constantes pode-se encontrar o valor ótimo desta variável. O valor verdadeiro só seria encontrado em circunstâncias especiais. Segundo Barros (2010) é conveniente fazer variar todos os fatores ao mesmo tempo, pois as variáveis podem se influenciar mutuamente e, o valor ótimo de uma variável pode depender do valor de outra. Essa interação entre as variáveis ocorre com muita frequência.

O principal objetivo do planejamento de experimentos é, através de princípios estatísticos, extraírem do sistema em estudo, o máximo de informação útil, realizando o mínimo de experimentos possíveis e assim determinar a interação entre variáveis de forma racional e econômica (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

### **3.6.1 Planejamento fatorial**

O planejamento fatorial é uma técnica do planejamento experimental e corresponde a melhor opção quando muitas variáveis estão envolvidas no processo e quando não se tem as condições otimizadas (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

Segundo Barros (2010), para executar um planejamento fatorial, começa-se especificando os níveis em que cada fator deve ser estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as classes, nos casos qualitativos) que serão usados para fazer os experimentos.

Quando se quer estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, precisa-se

fazê-lo variar de nível e observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta. Como, para isso, precisa-se ter o fator em pelo menos dois níveis diferentes, pode-se concluir que o planejamento mais simples de todos é aquele em que todos os fatores são estudados em apenas dois níveis (BARROS, et al., 2010).

Para  $k$  fatores, isto é,  $k$  variáveis controladas pelo experimentador, um planejamento completo de dois níveis exige a realização de  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  ensaios diferentes, sendo chamado por isso de **planejamento fatorial  $2^k$** .

A equação para o cálculo dos efeitos de um planejamento fatorial completo, onde os experimentos deve ocorrer em duplicata, é dada de acordo com a metodologia de BARROS et al. (2010) apresentada pela equação 2, com a ajuda de um programa computacional de álgebra linear, calcula-se os efeitos das variáveis estudadas. No caso geral de um planejamento de dois níveis com  $k$  fatores, onde se tem um total de  $2^k$  ensaios, o divisor será  $2^{k-1}$  para os efeitos (BARROS, et al., 2010).

$$X = \frac{1}{2^{k-1}} \times A^t \times Y \quad (2)$$

Onde:

$X$  é a matriz dos efeitos das variáveis estudadas;

$A^t$  é a matriz transposta dos coeficientes de contraste -1 (indica limite inferior da variável analisada) e +1 (indica limite superior da variável analisada);

$Y$  é a matriz coluna contendo as respostas obtidas após a realização dos experimentos.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral deste estudo foi produzir bio-hidrogênio via processo fermentativo e eletrocatalise de frutas tropicais, utilizando nanotubos de carbono no eletrodo de trabalho.

### **4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar o processo de fermentação alcoólica de frutas tropicais (morango, acerola e pitanga) para a obtenção do licor dessas frutas rico em íons hidrônio  $H^+$  (prótons), produzidos durante a via glicolítica;
- Realizar um planejamento fatorial de quatro variáveis (Concentração de licor de frutas (% v/v), tipo de eletrodo de trabalho, tempo de eletrólise e pH do meio) para verificação da influência destas variáveis com a resposta desejada que corresponde a fração volumétrica (% v/v) de hidrogênio;
- Submeter o licor de frutas tropicais fermentado às técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e eletrólise;
- Analisar a eficiência do eletrodo de trabalho modificado com os nanotubos de carbono, através das técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e eletrólise;
- Calcular as frações volumétricas (% v/v) de hidrogênio, as quais correspondem a resposta desejada, obtido nos experimentos de eletrólise;
- Calcular e interpretar os efeitos das variáveis selecionadas utilizando a técnica do planejamento fatorial.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados a metodologia e os materiais utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho. Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Microsistemas de Análises (LEMAN) da Universidade Federal de Alagoas - UFAL.

### 5.1 REAGENTES E SOLVENTES

Todos os reagentes foram adquiridos comercialmente: Frutas – morango, acerola e pitanga compradas em lojas de alimentos; Nanotubos de carbono de parede múltipla (> 95% de pureza, 10-20 nm de diâmetro) foram adquiridos da nanoLab, Inc. (Brighton, MA, USA) e Sigma Aldrich; Cloreto de potássio (KCl), Ácido clorídrico (HCl), Acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), Fosfobiácido de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), dihidrogenofosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), N,N-dimetilformamida-DMF [ $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ] e Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) foram obtidos da Vetec; Fenol adquirido da Sigma Aldrich.

### 5.2 FERMENTAÇÃO ANAERÓBIA DAS FRUTAS TROPICAIS

A amostra de frutas foi submetida ao processo de fermentação anaeróbia, tendo como interesse a formação dos íons  $\text{H}^+$ , assim como a formação do NADH, os quais ao sofrer o processo de eletrólise podem produzir a molécula de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ). Pelos fundamentos teóricos da via glicolítica (HALLENBECK, 2005; KRAEMER e BAGLEY, 2007; SIKORA et al., 2013), as espécies mencionadas são formadas em uma das etapas da glicólise, através da reação do gliceraldeído-3-fosfato com o  $\text{NAD}^+$  (ANGENENT et al., 2004; HALLENBECK 2005). Para se certificar que ocorreu o processo aqui mencionado, foram realizadas análises para quantificar os carboidratos antes e após a fermentação. Assim como para garantir a presença dos íons  $\text{H}^+$  na amostra e ter um valor considerável de condutividade elétrica comparado ao que se tinha no início do processo, foram realizadas as medidas de pH e condutividade elétrica.

### 5.2.1 Metodologia

Utilizando a metodologia de AMORIM (2009), foi realizada a fermentação anaeróbia das frutas tropicais. A amostra de frutas tropicais (Figura 20) contendo 100 g de morango, 100 g de acerola e 100 g de pitanga na proporção de 1:2 em volume (frutas tropicais/água), foi submetida a um processo de fermentação alcoólica (Figura 21). As enzimas que atuaram no processo foram as já existentes no citosol das frutas (SIKORA et al., 2013; LEHNIGER, 2018).

**Figura 20** – Amostra de frutas tropicais antes da fermentação.



Fonte: Autora, 2019.

**Figura 21** - Amostra de frutas tropicais durante a fermentação anaeróbia.

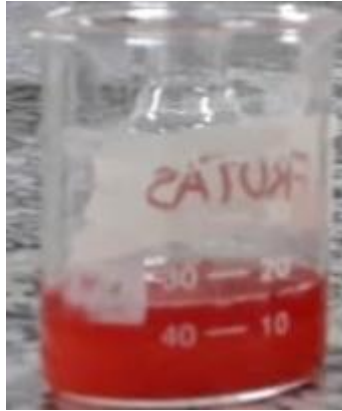


Fonte: Autora, 2018.

Durante o processo de fermentação foram realizadas medidas de pH (no pHmetro da Quimis) assim como medidas de condutividade elétrica em microsimens por cm ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), utilizando o condutímetro modelo DM-32 (condutímetro da Digimed). Após observar o aumento da condutividade elétrica da amostra e analisando também o pH da mesma apresentando valores abaixo de sete (indicando a presença dos íons  $\text{H}^+$ ), o processo de fermentação foi interrompido.

Após a interrupção do processo fermentativo, a amostra foi filtrada a vácuo utilizando uma bomba modelo NOF 650 (New Pump, Brasil) em papel filtro qualitativo com o auxílio de um funil de Büchner e um frasco Kitassato. Em seguida a amostra, se apresentando como um licor de frutas (Figura 22), foi congelada para posteriormente ter sido submetida aos estudos eletroquímicos.

**Figura 22** – Licor de frutas tropicais.



Fonte: Autora, 2019.

### **5.2.2 Análises de carboidratos**

Para verificar o comportamento da concentração dos carboidratos, tais como a glicose, foram realizadas análises das amostras antes e após a fermentação. Para estas medições foi utilizado um método colorimétrico quantitativo chamado Método do Fenol Sulfúrico (DUBOIS et al., 1956). Este método baseia-se na desidratação dos açúcares em meio ácido concentrado e posterior complexação dos produtos pelo fenol, formando compostos de cor amarelo-alaranjados e bastante estáveis, (DUBOIS et al. 1956).

De acordo com DUBOIS et al. (1956) e DEMIATE et al. (2002), a quantidade de carboidratos presentes na amostra é responsável pela coloração final da solução, quanto maior a massa destes compostos, tanto mais intensa é a coloração obtida na solução final. A figura 23 apresenta as amostras de frutas antes (Figura 23(a)) e após (Figura 23(b)) a aplicação do método, analisando a mesma pode-se observar a mudança na coloração.

**Figura 23** – Amostras de frutas antes(a) e após (b) a aplicação do Método do Fenol Sulfúrico.

(a)



Fonte: Autora, 2019.

(b)

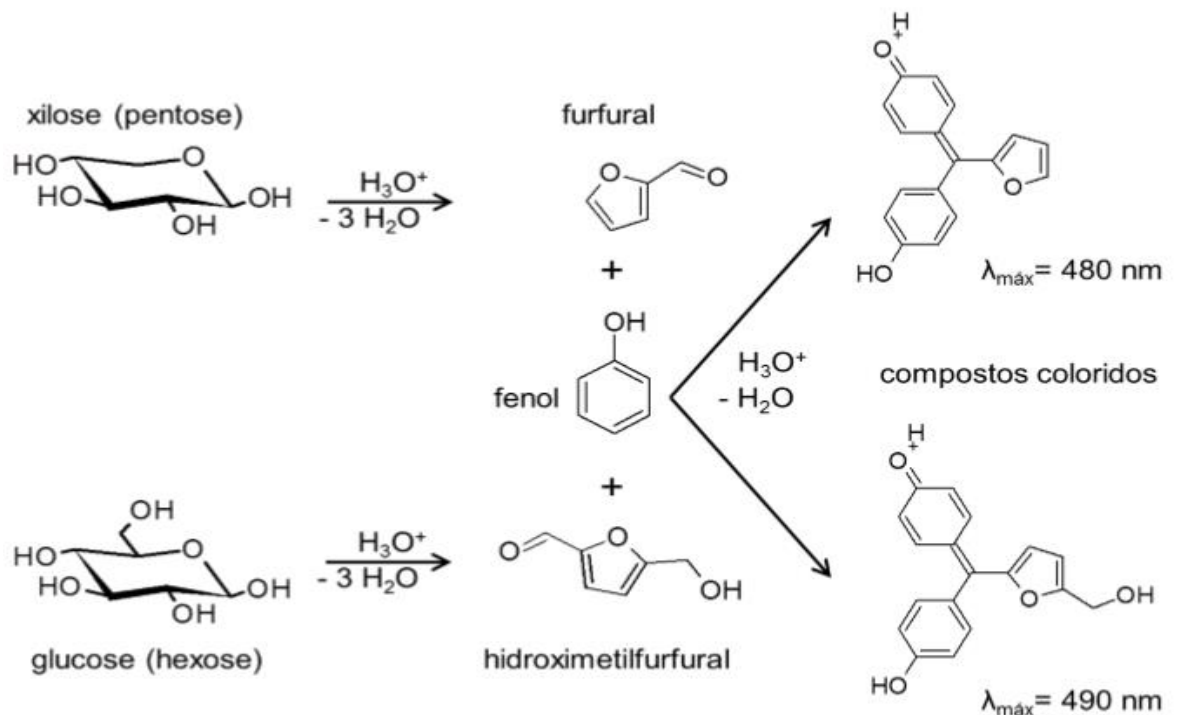


Fonte: Autora, 2019.

A figura 24 apresenta a reação do método do Fenol Sulfúrico, a qual ocorreu nas amostras durante esta análise. Pode-se observar que os açúcares são desidratados na presença do ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), produzindo um aldeído (pentoses são desidratadas até furfural e hexoses até hidroximetilfurfura 1- HMF), que é capaz de se condensar com duas moléculas de fenol resultando em um composto de cor amarelo-alaranjado. Após o procedimento, leva-se as amostras a um espectrofotômetro a 480 nm para as pentoses (xilose e xilose:manose) e 490 nm para as hexoses (glicose e manose) (DUBOIS et al. 1956; DEMIATE et al. 2002).



**Figura 24** – Reação do Método do Fenol Sulfúrico para a determinação dos carboidratos totais.



Fonte: DEMIATE et al., 2002.

### 5.2.2.1 Determinação da concentração de glicose nas amostras de frutas

O procedimento aqui mencionado foi o adotado para as amostras de frutas antes e após a fermentação, assim como para a solução padrão de glicose. Em tubo de ensaio foram colocados 5 mL de ácido sulfúrico (95%) e 1 mL da amostra devidamente homogeneizada com 1 mL de fenol (50 g/L). Em seguida estas soluções foram bem misturadas e deixadas em repouso por 10 min sem a presença de luz. Após este procedimento a solução resultante foi levada ao espectrofotômetro (modelo UVmini-1240 – Shimadzu), a um comprimento de onda de 490 nm, para as leituras da absorbância (obtida através da média de três leituras) para cada amostra (antes e após a fermentação). Através da absorbância e fazendo uso da equação obtida através da curva de calibração, foi quantificada a concentração de glicose (em mg/L) nas amostras de frutas antes e após a fermentação (DUBOIS et al. 1956; DEMIATE et al. 2002).

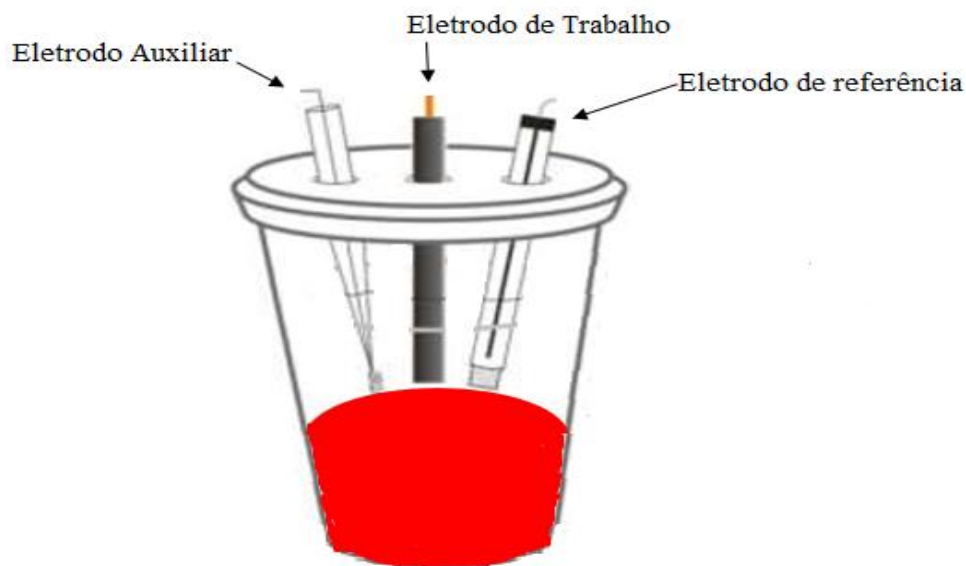
### 5.2.2.2 Curva de calibração ou Curva Padrão Espectrofotométrica

A equação da reta gerada através da curva padrão (ou curva de calibração) espectrofotométrica foi obtida com a interpolação linear dos pontos constituídos pelas absorvâncias dadas pelo espectrofotômetro e as concentrações conhecidas de uma série de nove amostras de solução padrão de glicose. Essas amostras foram preparadas a partir de uma solução de glicose a 100 mg/L e uma solução tampão de dihidrogenofosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) a 10 mmol/L e  $\text{pH} = 7,0$ . As nove amostras de solução padrão foram obtidas com as seguintes concentrações de glicose (em mg/L), respectivamente:  $C_1 = 20$ ,  $C_2 = 30$ ;  $C_3 = 40$ ,  $C_4 = 50$ ,  $C_5 = 60$ ,  $C_6 = 70$ ,  $C_7 = 80$ ,  $C_8 = 90$ ,  $C_9 = 100$ . Cada concentração foi correlacionada com sua respectiva absorvância (grandeza adimensional) que foi dada pelo espectrofotômetro, conforme já mencionado. Desta forma foram obtidos nove pontos para traçar a curva de calibração.

## 5.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os estudos de voltametria cíclica do licor das frutas foram realizados em um sistema de três eletrodos (Figura 25): carbono vítreo (BAS, diâmetro 1,6 mm) como eletrodo de trabalho; eletrodo de fio de platina como eletrodo auxiliar, e o sistema  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  da BAS como eletrodo de referência. Durante os experimentos todos os eletrodos ficaram imersos em 10 mL de solução constituída pela amostra do licor de frutas diluída em soluções tampão, na proporção em volume 1:1. Os tampões utilizados, como eletrólito de suporte, para o estudo do efeito do  $\text{pH}$  foram: solução cloreto de potássio/ácido clorídrico ( $\text{KCl}/\text{HCl}$ )  $\text{pH} = 2$ , solução acetato de sódio/ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ )  $\text{pH} = 4,5$  e solução fosfatobiácido de sódio/ácido fosfórico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $\text{pH} = 7$ .

**Figura 25** - Sistema eletroquímico para os estudos de voltametria cíclica.



Fonte: Adaptado de ANDRADE, 2013.

As medidas voltamétricas foram realizadas com o auxílio de um potenciostato galvanostático PGSTAT 302 (AUT73222) da Autolab, acoplado a um microcomputador dotado de uma interface GPES para controle de potencial, aquisição e tratamento de dados. Os experimentos de voltametrias cíclicas ocorreram com uma aplicação de potencial de 0,9 V e velocidade de varredura de 0,1 de 0,1 V/s.

A partir dos picos obtidos nos voltamogramas iniciais, fixou-se um potencial ótimo para a realização das eletrólises, variando, então, as concentrações da amostra. Os testes de voltametria cíclica comprovaram a passagem de corrente elétrica no circuito e a presença de grupos funcionais em moléculas capazes de sofrer processos redox. Após os estudos voltamétricos iniciais, foi realizado um planejamento fatorial para os estudos dos efeitos das variáveis de processo durante a eletrossíntese do biohidrogênio.

#### **5.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

Para determinação das condições experimentais que maximizassem a produção de hidrogênio, foi realizado um planejamento experimental fatorial saturado, utilizando a

metodologia de BARROS, et al. (2010), com 2 níveis e 4 variáveis do processo da eletrólise. As variáveis estudadas nesta etapa foram: concentração do licor de frutas tropicais (% em volume), tipo de eletrodo de trabalho, tempo de eletrólise e pH do meio eletrolítico [solução tampão de cloreto de potássio/ácido clorídrico (KCl/HCl), pH = 2 e solução tampão de fosfatobiácido de sódio/ácido fosfórico (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), pH =7.] . O intervalo de estudo das variáveis é apresentado na Tabela 10.

**Tabela 10** – Intervalo de estudo das variáveis para a produção de hidrogênio via eletrólise.

Variável	Intervalo
Concentração do licor de frutas (% v/v)	20-50
Tipo de eletrodo de trabalho	FC - FC+CNT
Tempo de eletrólise (h)	0,5-2
pH do meio eletrolítico	2-7

Fonte: AUTORA, 2019.

A principal informação desejada para este estudo, é qual ou quais destas quatro variáveis manipuladas (fatores) podem aumentar a quantidade volumétrica (%v/v) de hidrogênio produzida. De acordo com BARROS et al. (2010), para um planejamento fatorial de k variáveis deve-se realizar 2<sup>k</sup> experimentos, logo como foram estudadas 4 variáveis foram realizados 16 ensaios, os mesmos foram realizados em duplicata. A tabela 11, apresenta a matriz de experimentos realizados. O nível -1 representa o limite inferior enquanto o nível +1 representa o limite superior de cada variável.

**Tabela 11** - Matriz de experimentos do planejamento fatorial 2<sup>4</sup>.

Experimento	Conc. do licor (%v/v)	Tipo de eletrodo de trabalho	Tempo de eletrólise (h)	pH do meio eletrolítico
1	20/-1	FC/-1	0,5/-1	2/-1
2	50/+1	FC/-1	0,5/-1	2/-1
3	20/-1	(FC+NTC)/+1	0,5/-1	2/-1
4	50/+1	(FC+NTC)/+1	0,5/-1	2/-1
5	20/-1	FC/-1	2/+1	2/-1

6	50/+1	FC/-1	2/+1	2/-1
7	20/-1	(FC+NTC)/+1	2/+1	2/-1
8	50/+1	(FC+NTC)/+1	2/+1	2/-1
9	20/-1	FC/-1	0,5/-1	7/+1
10	50/+1	FC/-1	0,5/-1	7/+1
11	20/-1	(FC+NTC)/+1	0,5/-1	7/+1
12	50/+1	(FC+NTC)/+1	0,5/-1	7/+1
13	20/-1	FC/-1	2/+1	7/+1
14	50/+1	FC/-1	2/+1	7/+1
15	20/-1	(FC+NTC)/+1	2/+1	7/+1
16	50/+1	(FC+NTC)/+1	2/+1	7/+1

Fonte: Autora, 2019.

Para o estudo dos efeitos das quatro variáveis selecionados (efeitos principais), assim como para o estudo dos efeitos de interação entre elas foi utilizada a equação 2, já mencionada, a qual substituindo o valor de  $k = 4$ , ficou representada pela equação 3:

$$X = \frac{1}{8} \times A^t \times Y \quad (3)$$

Onde:

X é a matriz dos efeitos das variáveis estudadas;

$A^t$  é a matriz transposta dos coeficientes de contraste da tabela 11;

Y é a matriz coluna contendo as respostas frações volumétricas (% v/v) do gás hidrogênio, obtidas após a realização das eletrólises.

## 5.5 ELETRÓLISES

Após os experimentos de voltametria cíclica e a elaboração da matriz de experimentos do planejamento fatorial, foram realizadas as eletrólises, através das quais foi verificada a eficiência do eletrodo de trabalho modificado com os nanotubos de carbono na produção de biohidrogênio, assim como a obtenção dos efeitos das variáveis selecionadas.

### 5.5.1 Metodologia

As eletrólises foram realizadas em uma célula eletrolítica em forma de U, que foi acoplada a duas buretas e dois funis de decantação, com duas passagens para a saída dos gases produzidos, conforme figura 26. A capacidade total da célula é de 85 mL, porém o volume utilizado foi de 50 mL. Este volume corresponde ao licor das frutas tropicais.

**Figura 26-** Sistema para a produção do gás hidrogênio via eletrólise.



Fonte: Autora, 2019.

Todas as eletrólises foram realizadas com o auxílio de um potenciostato galvanostato PGSTAT 302 (AUT73222) da Autolab, acoplado a um microcomputador dotado de uma interface GPES para controle de potencial, aquisição e tratamento de dados. As primeiras eletrólises foram realizadas empregando o eletrodo de Feltro de Carbono (FC), obtido comercialmente, como eletrodo de trabalho, o fio de platina como eletrodo auxiliar, e o sistema Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>.

Para o estudo do efeito da variável concentração do licor de frutas, foram realizadas eletrólises com 20% e 50% em volume desta solução, assim como para o estudo do efeito da variável pH foram realizadas eletrólises com as soluções tampão: solução de cloreto de potássio/ácido clorídrico (KCl/HCl), pH = 2 e solução de fosfobiácido de sódio/ácido

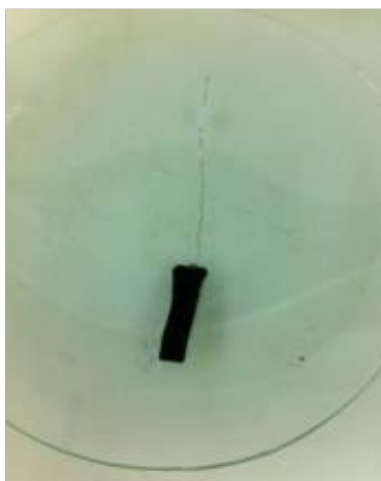
fosfórico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ ),  $\text{pH} = 7$ . Em relação a variável tempo, as eletrólises foram feitas com um tempo de duração de 0,5 hora e 2 horas.

Visando uma otimização na produção de corrente e transferência de elétrons, o eletrodo de Feltro de Carbono (FC) sofreu uma modificação com os Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla. Desta forma, para a verificação da variável tipo de eletrodo, foram também realizadas eletrólises com o eletrodo de feltro de carbono modificado com os natubos de carbono (FC+CNT).

### 5.5.2 Modificação do eletrodo de trabalho com os nanotubos de carbono

Utilizando a metodologia de ANDRADE (2013), o eletrodo de Feltro de Carbono (FC) cuja área foi de  $1,53 \text{ cm}^2$ , foi modificado. Este eletrodo foi embebido em etanol anidro e levado para a estufa à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, para sua ativação. Após este tempo, o FC foi retirado e resfriado à temperatura ambiente. Enquanto isso, 1 mg de NTC foi solubilizado em 1,0 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) através de um banho ultrassônico (modelo Elmasonic S 40 (H), da Elma, Singen, Alemanha) por 2 h. Desta última solução, foram utilizados  $10 \text{ }\mu\text{L}$  (adicionados  $1 \text{ }\mu\text{L}$  por vez) ao feltro de carbono. O eletrodo foi levado à estufa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 min (a cada adição). Em seguida foi resfriado antes de seguir com as análises. A figura 27 apresenta o eletrodo de feltro de carbono modificado com os nanotubos de carbono (FC+NTC).

**Figura 27** - Eletrodo de trabalho feltro de carbono modificado com os nanotubos de carbono (FC+NTC).



### 5.5.3 Cálculo das Frações Volumétricas do Hidrogênio

As quantidades em volume de gás hidrogênio produzido foram calculadas pelas cargas das eletrólises realizadas. Para se certificar que o gás produzido era realmente o hidrogênio, amostras do licor de frutas após as eletrólises foram submetidas a análises de cromatografia gasosa.

A produção de hidrogênio foi medida em fração volumétrica ( $V\%$ ) calculando à quantidade em volume de hidrogênio produzida durante a eletrólise, conforme o valor da carga obtido, e a quantidade total em volume de biogás produzida, como mostra a equação 4:

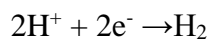
$$V\% = \frac{V_{H_2}}{V_T} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

$V_{H_2}$  foi a quantidade de hidrogênio produzida durante a eletrólise;

$V_T$  foi a quantidade total de biogás produzida, obtida pela visualização do deslocamento de água contida nas buretas acopladas ao sistema, conforme figura 26, já mencionada.

O cálculo do volume de hidrogênio, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) a partir da redução de  $H^+$  no catodo, ocorre com:



Como um mol de  $H_2$  gasoso corresponde, nas condições normais de temperatura e pressão - CNTP, a um volume de 22,4 L e, se um mol de  $H_2$  é produzido pela carga de  $2n \times 96500$  C, então o volume  $V$  desprendido por uma carga  $q$  é dado pela equação 5 abaixo:

$$V = q \times \frac{22,4}{96500 \times 2n}$$

96500 C é a carga elétrica relativa a 1 mol de elétrons.

Onde:

$q$  é a carga obtida através do processo de eletrólise;

$n$  corresponde a 1 mol de elétrons;

22,4 L é o volume molar do gás na CNTP;



(5)

## 6 . RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, apresentam-se os resultados e discussão do estudo do processo de fermentação, da caracterização do eletrodo de trabalho modificado com os nanotubos de carbono, dos experimentos eletroquímicos realizados do planejamento fatorial verificando os efeitos das variáveis de processo estudadas.

### 6.1 FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA DAS FRUTAS TROPICAIS

#### 6.1.1 Medidas de pH e condutividade elétrica

A Tabela 12 apresenta as medidas de pH e condutividade elétrica obtidas durante o processo de fermentação da frutas.

**Tabela 12** - Medidas de pH e condutividade durante o processo de fermentação anaeróbica das frutas.

<b>Tempo (h)</b>	<b>pH</b>	<b>Condutividade(<math>\mu</math>S/cm)</b>
0	3,2	649,2
24	3,0	692,7
48	3,15	700,1
72	3,14	1397
120	3,15	1401
144	3,06	1378
168	3,1	1361
192	3,1	1360
216	3,1	1360

Fonte: Autora, 2019.

Ao analisar a tabela 12, pode-se observar que a partir do terceiro dia, ou seja, 72 h de fermentação, a condutividade elétrica, que mede a capacidade que uma amostra possui em transportar uma corrente elétrica, praticamente dobrou. Já o pH, determinado pela concentração de íons  $H^+$ , assumiu valores próximos de 3, permanecendo praticamente constante. Isso porque a condutividade elétrica não aumenta conforme alteração do pH, ou seja, pode ocorrer que a concentração de íons  $H^+$  permaneça constante na amostra, enquanto que o fluxo de elétrons na mesma aumente durante o processo (WELLER et al., 2014).

Conforme já mencionado, o interesse do procedimento de fermentação foi a formação das espécies  $H^+$  e NADH, e não a formação do etanol (produto final da fermentação anaeróbia), o qual possui pH entre 6,0 e 8,0 e a condutividade abaixo de  $350 \mu S/m$  (SKINNER e LEATHERS, 2004). Se o mesmo fosse formado, o pH e a condutividade elétrica da amostra iriam apresentar valores próximos a estes, além do que para acelerar o processo de formação do etanol, deveria ter sido adicionados, na amostra a ser fermentada, microorganismos tais como as leveduras *Saccharomyces cerevisiae*.

Após a obtenção das medidas registradas na tabela 12, pôde-se concluir que a fermentação pode ser encerrada 72 horas após este processo, visto que neste período a amostra contém substâncias ácidas, tais como o ácido ascórbico, que já estava presente nas frutas, e as espécies  $H^+$  e NADH formadas durante a via glicolítica (o pH = 3 demonstra estas presenças), assim como apresenta condutividade elétrica considerável, comparada ao início do processo (ANGENENT et al., 2004; HALLENBECK, 2005).

### **6.1.2 Curva de calibração ou Curva padrão espectrofotométrica**

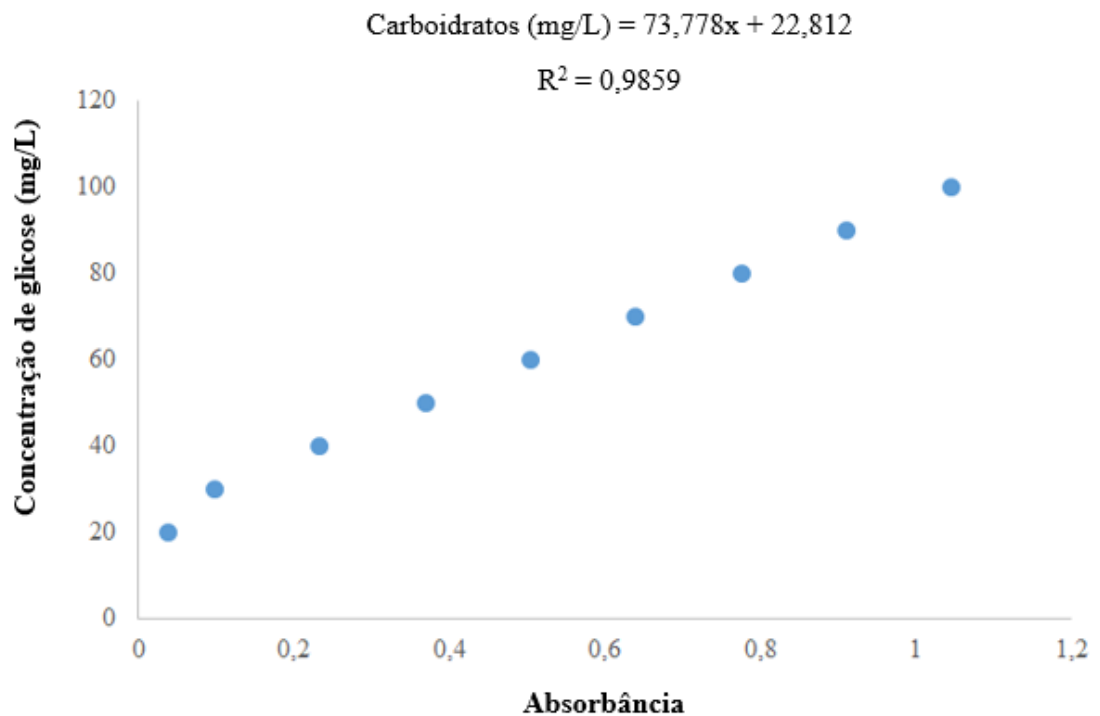
Conforme já mencionado, a equação da reta gerada através da curva padrão (ou curva de calibração) espectrofotométrica foi obtida com a interpolação linear dos pontos constituídos pelas absorvâncias dadas pelo espectrofotômetro e as concentrações conhecidas de uma série de nove amostras de solução padrão de glicose. A equação da reta obtida é representada pela equação 6, através da mesma foi traçada a curva de calibração, conforme a figura 28.

$$y = 73,778x + 22,812 \quad (6)$$

Onde:

y foi a concentração de glicose em mg/L;

x foi a absorvância

**Figura 28** - Curva de calibração ou Curva Padrão Espectrofotométrica.

Fonte: Autora, 2019.

A tabela 13 apresenta o resultado das análises de glicose antes e após a fermentação das frutas. Primeiramente, através do espectrofotômetro foram obtidas as leituras da absorbância (em triplicata) das amostras, em seguida estes valores foram substituídos na equação 6 para serem obtidas as concentrações da glicose.

**Tabela 13** – Resultado das análises de glicose nas amostras de frutas.

	Antes da fermentação das frutas	Após a fermentação das frutas
Absorbância	0,688	0,4125
Concentração de glicose mg/L	73,57	53,24

Fonte: Autora, 2019.

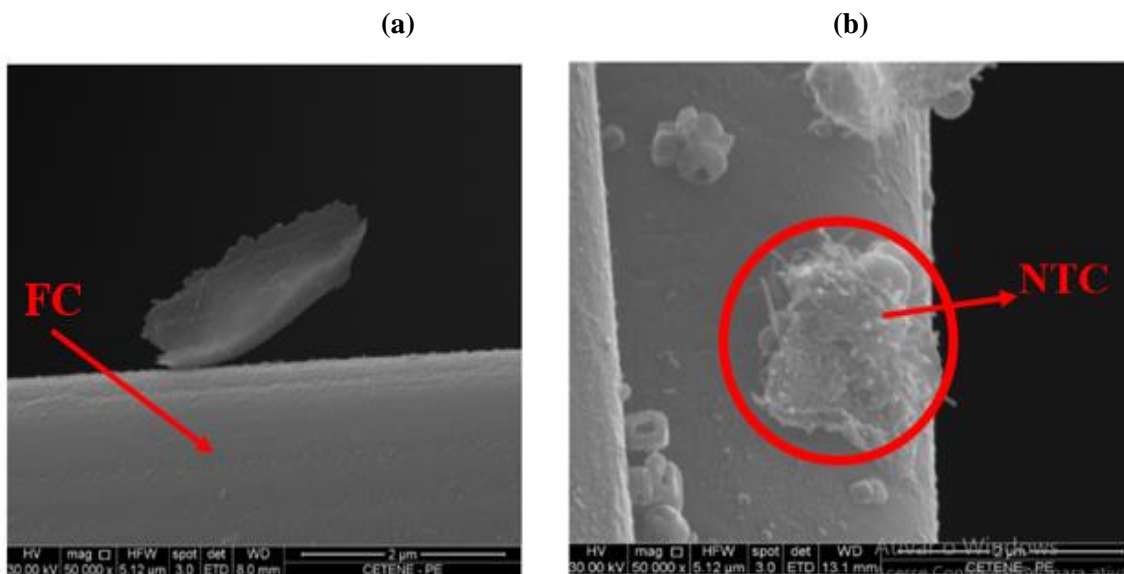
Analisando a tabela 13, verifica-se a diminuição da concentração de glicose, assim como da absorbância, concluindo-se, desta forma, que a fermentação foi realizada produzindo,

especíes ácidas, tais como o NADH que pode sofrer oxidação perdendo o íon  $H^+$ , o qual sofre redução formando a molécula de  $H_2$  durante o processo de eletrólise (KRAEMER e BAGLEY, 2007; CAI et al., 2011).

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

A Caracterização do eletrodo de trabalho foi realizada antes e após a modificação do mesmo com os nanotubos de carbono. A caracterização foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os ensaios foram realizados no Laboratório do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE-PE). A figura 29 apresenta as imagens de MEV (em microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 200 FEG, Acessórios: espectrômetro de dispersão de energia - EDS; controle de aquecimento da amostra até 1500 °C) do eletrodo Feltro de Carbono antes (Figura 29(a)) e após (Figura 29(b)) a modificação com os Nanotubos de Carbono (FC + NTC).

**Figura 29** - Imagens de MEV do eletrodo de trabalho, antes (a) e após (b) a modificação com os nanotubos de carbono.

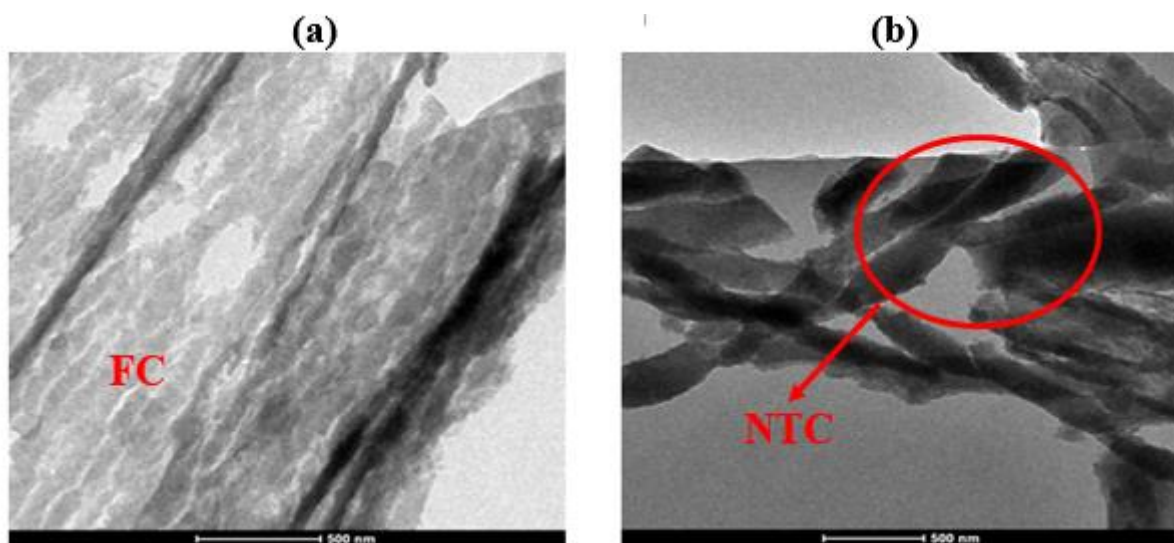


Fonte: Autora, 2019.

As imagens da superfície do feltro de carbono evidenciam as estruturas de nanotubos de carbono. Estas estruturas não estavam presentes antes da modificação deste eletrodo, e são similares as imagens de MEV dos NTCs descritas na literatura (SEE e HARRIS, 2007; OLIVEIRA, 2018).

A figura 30 apresenta as imagens de MET (em microscópio eletrônico de transmissão modelo Tecnai 20, emissor LAB6 tomografia Xplore 3D, suporte de aquecimento controlado) do eletrodo Feltro de Carbono antes (Figura 30(a)) e após (Figura 30(b)) a modificação com os Nanotubos de Carbono (FC + NTC).

**Figura 30** - Imagens de MET do eletrodo de trabalho, antes (a) e após (b) a modificação com os nanotubos de carbono.



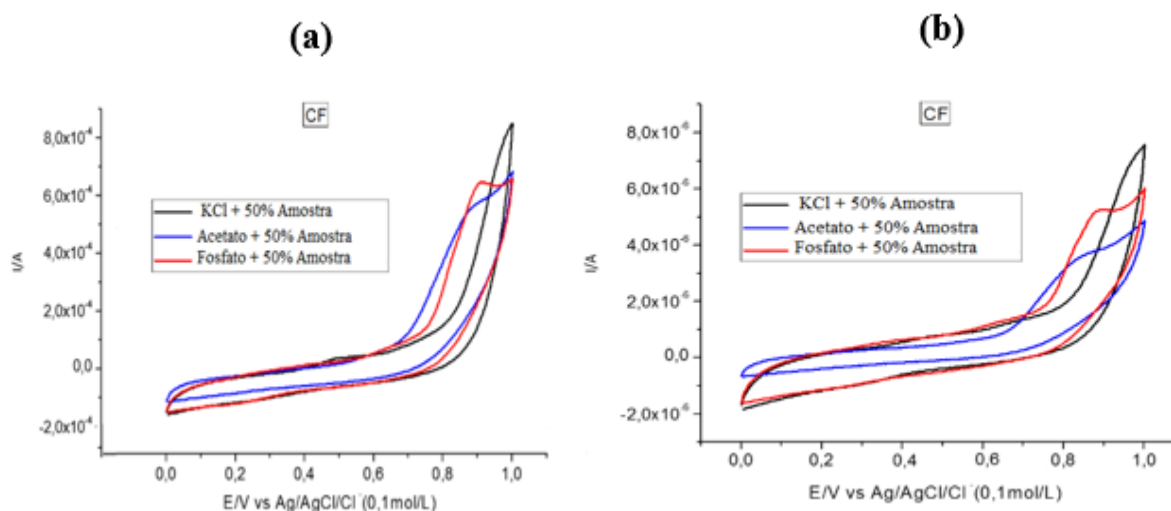
Fonte: Autora, 2019.

A figura 30(b) apresenta, de forma nítida, as estruturas cilíndricas, as quais correspondem aos nanotubos de carbono sobre a superfície do feltro de carbono. Identifica-se, analisando as micrografias apresentadas, imagens dos nanotubos de carbono semelhantes as descritas na literatura (FILHO e FAGAN, 2007; OLIVEIRA, 2018).

### 6.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Foram realizados os primeiros experimentos de voltametria cíclica para analisar o comportamento eletroquímico do licor de frutas em termos de potencial e corrente de pico antes e após a eletrólise com o eletrodo de trabalho de Feltro de Carbono. As voltametrias foram realizadas em diferentes soluções tampões, conforme já mencionado, para a verificação da influência do pH, conforme figura 31.

**Figura 31** - Voltamogramas cíclicos antes(a) e após(b) a eletrólise com potencial aplicado de +0,9V com eletrodo de Feltro de Carbono. Velocidade de varredura de 0,001 V/s.

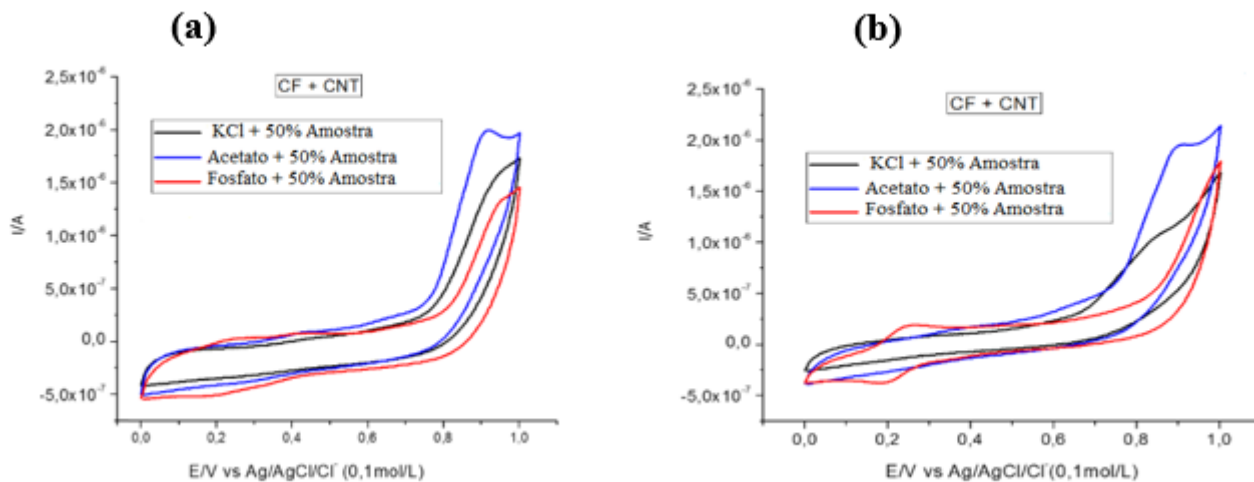


Fonte: Autora, 2019.

Os estudos eletroquímicos do licor de frutas tropicais em concentração de 50% v/v (contendo as espécies  $H^+$  produzidas no processo de glicólise durante a fermentação das frutas) foram realizados em tampões KCl  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 2, acetato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 4,5 e fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0 em um eletrodo de carbono vítreo (CV) estático. Os voltamogramas cíclicos apresentaram uma única onda anódica em Epa +0,9 V, além da ausência de onda catódica referente à redução do produto da oxidação das espécies presentes no licor de frutas tropicais. Em relação ao pH, verifica-se que em tampão fosfato, pH = 7, obteve-se uma melhor definição do pico de oxidação. Para se certificar do melhor desempenho no processo de eletrossíntese neste pH foram realizadas eletrólises nas condições da matriz de experimentos do planejamento fatorial, já apresentadas na tabela 11, assim como foram estudadas os efeitos das variáveis selecionadas. Só a partir de todos os resultados obtidos foram feitas as possíveis justificativas para os mesmos.

Os Voltamogramas cíclicos registrados sobre o eletrodo de CV em soluções tampão KCl, Acetato e fosfato acrescidas de amostra do licor de frutas tropicais em concentração de 50% (v/v) antes e após eletrólise com eletrodo de Feltro de Carbono modificado com Nanotubos de Carbono a 0,1 V/s e 0,9 V, estão apresentados na figura 32.

**Figura 32** - Voltamogramas cíclicos antes(a) e após(b) a eletrólise com potencial aplicado de +0,9V com eletrodo de Feltro de Carbono modificado com nanotubos de carbono. Velocidade de varredura de 0,001 V/s.



Fonte: Autora, 2019.

Analisando a figura 31, pode-se verificar que ambos os voltamogramas apresentaram uma onda anódica já existente antes da modificação do eletrodo, a qual apresentou um potencial de pico em aproximadamente +0,9 V. Verifica-se também que a principal diferença entre os dois voltamogramas foi o surgimento de duas ondas, uma anódica e outra catódica de potenciais de pico de +0,26 V e +0,2 V, respectivamente, conforme figura 32(b), o que evidencia provavelmente a formação do H<sub>2</sub> por meio da redução de íons H<sup>+</sup> decorrente da oxidação simultânea do NADH (CAI et al. 2011; SIKORA et al., 2013).

O registro de duas ondas anódicas nos voltamogramas após a eletrólise utilizando FC+CNT indica a oxidação de espécies ácidas tais como as moléculas de NADH, assim como a oxidação do ácido ascórbico presente nas frutas, o qual também contribuiu com a liberação dos íons H<sup>+</sup>. O surgimento de uma segunda onda anódica, evidencia a otimização da transferência de elétrons ocorrida pela presença dos nanotubos de carbono no eletrodo de trabalho. O que comprova a eficácia deste nanomaterial em termos de transferência eletrônica, aumento de pico de oxidação, e conseqüentemente diminuição das resistências de transferências de carga (MORAES, 2010; LIMA, 2017; HUDARI 2019). E, com relação ao pH das soluções tampão, com a solução tampão fosfato, pH = 7, foi verificado, mais uma vez, uma melhor definição dos picos de oxidação, assim como do pico de redução apresentados após a modificação do eletrodo.



## 6.4 ELETRÓLISES

A tabela 14 apresenta os resultados das eletrólises nas condições do planejamento fatorial  $2^4$ , já mencionadas na metodologia deste trabalho. Nesta Tabela estão registradas as respostas observadas (fração volumétrica do gás hidrogênio, em %v/v, para cada eletrólise) em todas as dezesseis possíveis combinações dos níveis escolhidos: concentração do licor de frutas em %v/v (20 e 50 %), Tipo de eletrodo de trabalho (FC e FC+CNT), tempo de eletrólise em h (0,5 e 2 h) e pH do meio eletrolítico (2 e 7). Todos os ensaios foram realizados em duplicata produzindo trinta e duas respostas no total.

**Tabela 14** - Resultados de um planejamento fatorial  $2^4$  para estudar o efeito de cada fator selecionado sobre o rendimento de gás hidrogênio obtido.

Ensaio	Conc. do licor (%v/v)	Tipo de eletrodo de trabalho	Tempo de eletrólise (h)	pH do meio eletrolítico	Fração volumétrica do H <sub>2</sub> (%v/v)		Média
1	20	FC	0,5	2	35,72	36,00	35,86
2	50	FC	0,5	2	43,23	41,20	42,21
3	20	FC+CNT	0,5	2	65,56	64,93	65,24
4	50	FC+CNT	0,5	2	82,13	82,45	82,29
5	20	FC	2	2	36,34	35,87	36,10
6	50	FC	2	2	46,45	44,89	45,67
7	20	FC+CNT	2	2	87,68	87,59	87,63
8	50	FC+CNT	2	2	88,21	88,73	88,47
9	20	FC	0,5	7	78,54	78,12	78,33
10	50	FC	0,5	7	89,67	90,00	90,83
11	20	FC+CNT	0,5	7	75,65	76,43	76,04
12	50	FC+CNT	0,5	7	86,51	85,94	86,22
13	20	FC	2	7	57,89	57,61	57,75
14	50	FC	2	7	89,55	88,95	89,25
15	20	FC+CNT	2	7	90,45	91,32	90,88
16	50	FC+CNT	2	7	94,52	93,97	94,24

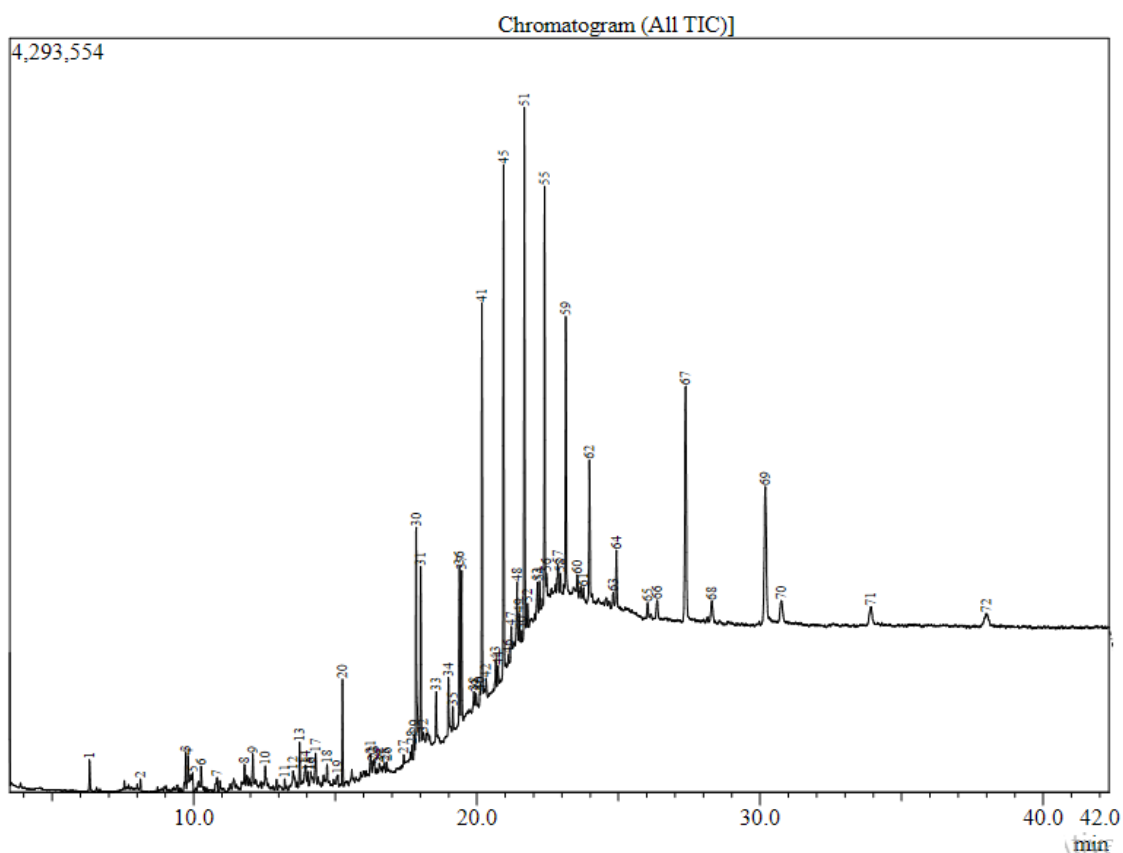
Fonte: Autora, 2019.

Analisando esses resultados, constata-se um aumento considerável nas quantidades em volume do H<sub>2</sub> produzidas com a presença dos nanotubos de carbono nos eletrodos de trabalho, comprovando a eficiência dos mesmos em termos de transferência eletrônica (MORAES, 2010; LIMA, 2017; HUDARI 2019). A variável pH também apresentou uma melhora na obtenção das frações volumétricas do H<sub>2</sub>. Foi realizado, então, o estudo dos efeitos das variáveis selecionadas para a obtenção da influência das mesmas na resposta desejada.

### 6.5. CARACTERIZAÇÃO DO LICOR DE FRUTAS APÓS A ELETRÓLISE

Após a eletrólise do ensaio 16 (tabela 14), a qual foi obtida a maior fração volumétrica de hidrogênio, foi realizada uma análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (cromatógrafo acoplado a espectro de massa modelo GCMS-QP2010 Ultra), para a verificação dos compostos presentes, que possibilitassem a redução da espécie H<sup>+</sup> para a formação da molécula de hidrogênio (H<sub>2</sub>). A figura 33 apresenta o cromatograma da amostra de licor de frutas após a eletrólise nas condições já mencionadas.

**Figura 33** - Cromatograma da amostra de licor de frutas após a eletrólise.



Fonte: Autora, 2019.

A amostra do licor de frutas, obtida após a eletrólise, foi caracterizada quimicamente por CG/MS, se mostra uma mistura composta por uma ampla variedade de grupos funcionais, tais como ácidos, amidas e hidrocarbonetos entre outros, conforme tabela 17 apresentada no Anexo do presente trabalho.

Analisando a tabela 17, pode-se verificar compostos com o grupo funcional das amidas, os quais levam ao NADH, assim como pode-se verificar a presença de compostos ácidos, os quais, da mesma forma que o NAD<sup>+</sup> e o ácido ascórbico, existentes nas frutas, liberam a espécie H<sup>+</sup> para o processo de redução e formação do H<sub>2</sub> (CAI et al. 2011; SIKORA et al., 2013), durante a eletrólise.

## 6.6 EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

Os efeitos são definidos como "a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+)" e podem ser classificados em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação. Os efeitos de interação são: seis interações de dois fatores, 12, 13, 14, 23, 24 e 34, quatro interações de três fatores, 123, 124, 134 e 234 e uma interação com os quatro fatores 1234.

Para o cálculo dos efeitos, além da codificação das variáveis utilizando os sinais (+) e (-), é necessário incluir mais 4 colunas na matriz de planejamento (apresentada na Tabela 11, apresentada na metodologia do trabalho). O conteúdo destas quatro colunas representa o efeito de interação entre as variáveis e é obtido levando-se em consideração os sinais já atribuídos às variáveis envolvidas, como se fosse uma operação matemática de multiplicação. Para o caso da interação entre pH do meio eletrolítico (-) e concentração do licor de frutas (-), leva a um sinal (+). Todas as outras interações podem ser tratadas da mesma forma. A tabela 15 inclui mais onze colunas contendo os efeitos de interação entre as variáveis.

**Tabela 15** - Coeficientes de contraste para um fatorial 2<sup>4</sup> incluindo os efeitos de interação.

Variáveis	Nível baixo	Nível alto
1 – Concentração do licor de frutas (%v/v)	20 (-)	50 (+)
2 – Tipo de eletrodo de trabalho	FC	FC + NTC
3 – Tempo de eletrólise (h)	0,5(-)	2(+)

4 – pH do meio eletrolítico					2(-)					7 (+)				
1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234
-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-
+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+
-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-
+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+
-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+
+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-
-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-
+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+
-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-
-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+
+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-
-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Fonte: AUTORA, 2019.

A tabela 15 se tornou a matriz “A”, e a transposta dessa matriz foi inserida na equação 3, a qual foi apresentada na metodologia do trabalho. A matriz coluna Y, que está presente também nessa equação, foi constituída pelas médias das frações volumétricas do H<sub>2</sub> obtidas através das eletrólises, estas médias foram apresentadas na última coluna da tabela 14.

### 6.6.1 Efeitos principais

Utilizando o programa computacional mathcad 2016, foi resolvida a equação 3. Como resultado, obteve-se a seguinte matriz, cujas as linhas estão os efeitos de cada parâmetro em relação as frações volumétricas do gás hidrogênio, resultado obtido em porcentagem em cada eletrólise.

$$\begin{pmatrix} \text{Concentração de licor de frutas} \\ \text{Tipo de eletrodo de trabalho} \\ \text{Tempo de eletrólise} \\ \text{pH do meio eletrolítico} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +11,42\% \\ +24,38\% \\ +4,12\% \\ +22,51\% \end{pmatrix}$$

Significa que:

- Se a concentração aumentar de 20 para 50 % em v/v, mantendo as outras variáveis constantes, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá aumentar, em média, 11,42%;
- Se o tipo de eletrodo de trabalho mudar de FC para FC+NTC, mantendo as outras variáveis constantes, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá aumentar, em média, 24,38%;
- Se o tempo de eletrólise aumentar de 0,5 para 2 h, mantendo as outras variáveis constantes, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá aumentar, em média, 4,12%;
- Se o pH do meio eletrolítico aumentar de 2 para 7, mantendo as outras variáveis constantes, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá aumentar, em média, 22,51%.

### 6.6.2 Efeitos de interação

O mesmo foi feito para obter os efeitos de interação de dois, três e quatro fatores. Os resultados dos efeitos principais e de interação são mostrados na tabela 16:

**Tabela 16** - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2<sup>4</sup>.

<b>Efeitos principais:</b>	
<b>Variável 1:</b> Concentração do licor de frutas (%v/v)	+11,42%
<b>Variável 2:</b> Tipo de eletrodo de trabalho	+24,38%
<b>Variável 3:</b> Tempo da eletrólise (h)	+4,12 %
<b>Variável 4:</b> pH do meio eletrolítico	+22,51%
<b>Interação de dois fatores:</b>	
12	-3,56%

13	-0,10%
14	+2,97%
23	+8,74%
24	-16,57%
34	-3,95%
<b>Interação de três fatores:</b>	
123	-5,65%
124	-4,05%
134	+3,14%
234	+2,52%
<b>Interação de quatro fatores</b>	
1234	-0,79%

---

Fonte: Autora, 2019.

O sinal de menos (-) indica diminuição da fração volumétrica do gás hidrogênio. A interpretação das interações obtidas estão apresentadas a seguir:

- Interação das **variáveis 1 e 2**: Significa que se a concentração do licor de frutas aumentar de 20 para 50 % v/v e o tipo de eletrodo de trabalho mudar de FC para FC+NTC, mantendo as outras variáveis constantes, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá diminuir, em média, 3,56%;

- Interação das **variáveis 1 e 3**: Significa que se a concentração do licor de frutas aumentar de 20 para 50 % v/v e o tempo de eletrólise aumentar de 0,5 para 2 horas, mantendo as outras variáveis constantes, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá diminuir, em média, 0,10 %;

- Interação das **variáveis 1 e 4**: Significa que se a concentração do licor de frutas aumentar de 20 para 50 % v/v e o pH do meio eletrolítico aumentar de 2 para 7, mantendo as outras variáveis constantes, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá aumentar, em média, 2,97%;

- Interação das **variáveis 2 e 3**: Significa que se o tipo de eletrodo de trabalho mudar de FC para FC+CNTC e o tempo de eletrólise aumentar de 0,5 para 2 horas, mantendo as outras variáveis constantes, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá aumentar, em média, 8,74%;

- Interação das **variáveis 2 e 4**: Significa que se o tipo de eletrodo de trabalho mudar de FC para FC+NTC e o pH do meio eletrolítico aumentar de 2 para 7, mantendo as outras variáveis constantes, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá diminuir, em média, 16,57%;

- Interação das **variáveis 3 e 4**: Significa que se o tempo de eletrólise aumentar de 0,5

para 2 horas e o pH do meio eletrolítico aumentar de 2 para 7, mantendo as outras variáveis constantes, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá diminuir, em média, 3,95%;

- Interação das **variáveis 1, 2 e 3**: Significa que se a concentração do licor de frutas aumentar de 20 para 50 % v/v , o tipo de eletrodo de trabalho mudar de FC para FC+NTC e o tempo de eletrólise aumentar de 0,5 para 2 horas, mantendo a quarta variável constante, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá diminuir, em média, 5,65%;

- Interação das **variáveis 1, 2 e 4**: Significa que se a concentração do licor de frutas aumentar de 20 para 50 % v/v , o tipo de eletrodo de trabalho mudar de FC para FC+NTC e o pH do meio aumentar de 2 para 7, mantendo a terceira variável constante, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá diminuir, em média, 4,05%;

- Interação das **variáveis 1, 3 e 4**: Significa que se a concentração do licor de frutas aumentar de 20 para 50 % v/v , o tempo de eletrólise aumentar de 0,5 para 2 horas e o pH do meio aumentar de 2 para 7, mantendo a segunda variável constante, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá aumentar, em média, 3,14%;

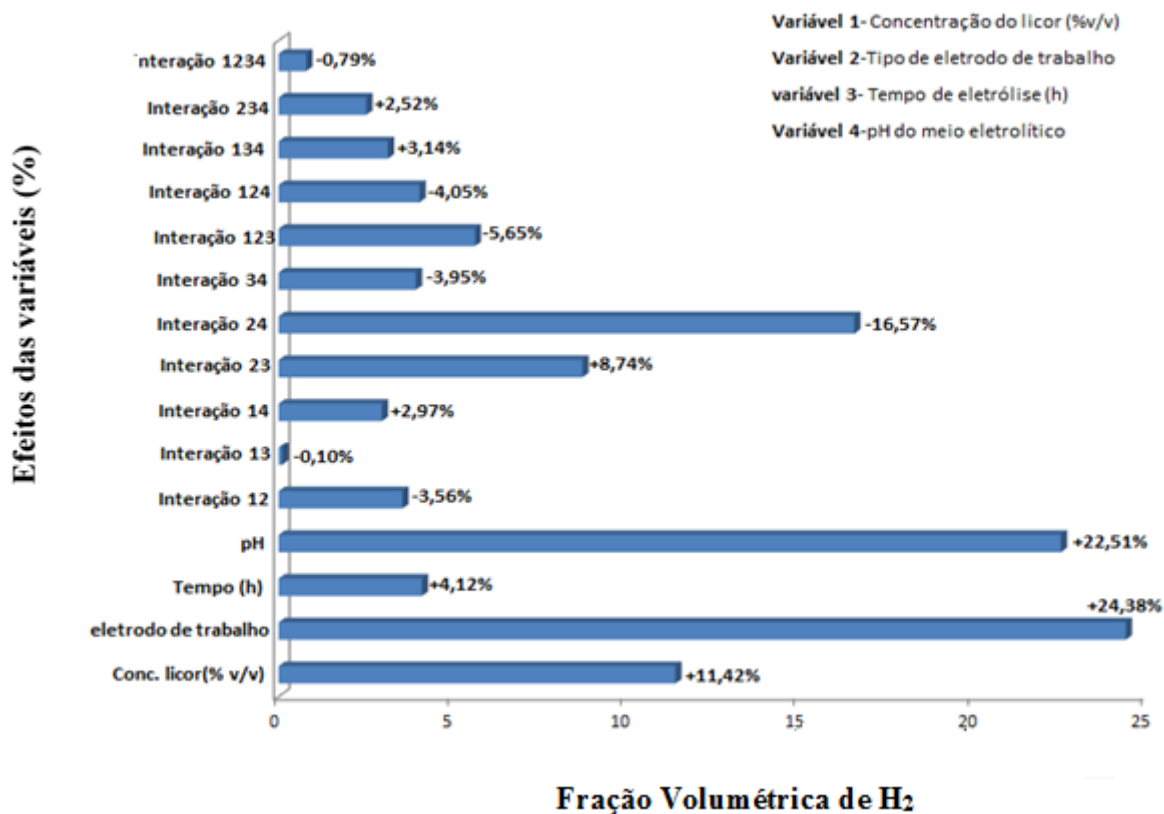
- Interação das **variáveis 2, 3 e 4**: Significa que se o tipo de eletrodo de trabalho mudar de FC para FC+NTC, o tempo de eletrólise aumentar de 0,5 para 2 horas e o pH do meio aumentar de 2 para 7, mantendo a primeira variável constante, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá aumentar, em média, 2,52%;

- Interação das **variáveis 1, 2, 3 e 4**: Significa que se as quatro variáveis sofrerem alteração simultaneamente, a fração volumétrica do gás hidrogênio irá minuir, em média, 0,79%.

### 6.6.3 Diagrama de Pareto

O diagrama de pareto (Figura 34) apresenta graficamente os efeitos das variáveis estudadas assim como seus efeitos da interação das mesmas.

**Figura 34** - Diagrama de pareto para os efeitos das variáveis.



Fonte: Autora, 2019.

Analisando o diagrama de pareto pode-se concluir que as variáveis: tipo de eletrodo de trabalho, pH do meio eletrolítico e concentração do licor de frutas foram as que apresentaram maiores efeitos; já para os efeitos de interação destacam-se o efeito 24 que corresponde a interação entre as variáveis tipo de catalisador e pH do meio eletrolítico, e o efeito 23 que corresponde a interação entre as variáveis tipo de catalisador e tempo de eletrólise.

#### 6.6.4 Considerações sobre os efeitos das variáveis

Em relação aos resultados obtidos através do estudo das variáveis principais, levando-se em consideração o intervalo estabelecido entre os limites das mesmas, pode-se concluir que:

Quanto maior a concentração do licor de frutas e quanto maior o tempo de duração das eletrólises, maiores serão as frações volumétricas de H<sub>2</sub> obtidas. Ou seja, maiores concentrações de biomassa. Assim como, quanto maior o tempo de duração da eletrólise, maiores quantidades



em volume de H<sub>2</sub> serão produzidas.

Quanto a variável pH das soluções tampão, foi constatado desde as análises dos voltamogramas até os resultados obtidos do planejamento fatorial, que em solução tampão fosfatobiácido de sódio/ácido fosfórico (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), pH =7, obteve-se melhores definições dos picos de oxidação e de redução, tanto antes como após a modificação do eletrodo de trabalho, assim como foram obtidas, através das eletrólises, as maiores frações volumétricas de H<sub>2</sub>, estas melhoras no processo não foram obtidos com as outras soluções tampão com pH inferior a 7 que também foram analisadas, tais como a solução cloreto de potássio/ácido clorídrico (KCl/HCl) pH = 2 e a solução acetato de sódio/ácido acético (CH<sub>3</sub>COONa/CH<sub>3</sub>COOH) pH = 4,5. As possíveis justificativas para esses resultados são: Segundo KIM et al. (2011) e DAREIOTI et al. (2014), baixos valores de pH estão frequentemente relacionadas ao efeito inibitório da biomassa pelo acúmulo de ácidos no meio, o que leva, então, a uma menor produção de NADH e íons H<sup>+</sup>, pela via glicolítica, e que acarreta, em consequência, baixa produção de H<sub>2</sub>. Outra explicação para os resultados obtidos é que segundo MORAES (2010) e BARRON (2011), em soluções que possuem grandes concentrações de íons H<sup>+</sup> como a solução constituída pelo licor de frutas e a solução tampão cloreto de potássio/ácido clorídrico as quais foram submetidas ao processo de eletrólise, o fluxo de íons de carga positiva na direção do eletrodo negativo tende a aumentar a concentração de íons próximos ao eletrodo. Este aumento repele os próprios íons, diminuindo o fluxo de elétrons e consequentemente diminuindo a eficiência do processo de oxiredução das espécies envolvidas no mesmo.

Para a variável tipo de catalisador, sem dúvida os melhores resultados em termos de potencial de pico, assim como em termos de frações volumétricas de H<sub>2</sub> produzidas, foram obtidos com a presença dos nanotubos de carbono no eletrodo de trabalho. Após a modificação do eletrodo com os NTCs. Os voltamogramas apresentaram duas ondas, uma anódica e outra catódica indicando a formação do H<sub>2</sub> por meio da redução de íons H<sup>+</sup> decorrente da oxidação simultânea do NADH (CAI et al. 2011; SIKORA et al., 2013). As maiores frações volumétricas de H<sub>2</sub>, obtidas com o eletrodo de trabalho FC+NTC, comprovam um aumento na transferência eletrônica e consequentemente e diminuição das resistências de transferências de carga (MORAES, 2010; LIMA, 2017; HUDARI, 2019).

Em relação aos efeitos de interação, os que apresentaram maiores influências nas respostas desejadas (fração volumétrica de H<sub>2</sub>), foram os efeitos 23 e 24. Pode-se concluir para o efeito 23, que ao variar o tipo de catalisador de FC para FC+NTC e o tempo de eletrólise de

0,5 para 2 horas, simultaneamente, as frações volumétricas de H<sub>2</sub> aumentam, em média, em 8,74%. Já para o estudo do efeito de interação 24, o qual foi o que mais se destacou entre os efeitos de interação, o mesmo indicou que ao variar simultaneamente o tipo de catalisador de FC para FC+NTC e o pH de 2 para 7, as frações volumétricas de H<sub>2</sub> diminuí, em média, 16,57%. Esta diminuição não foi observada quando se estudou as variáveis tipo de catalisador e pH, de forma isolada. Segundo BARROS et al. (2010) estes sinais opostos entre os efeitos principais e o efeito de interação, pode sim ocorrer em resultados do planejamento fatorial e tal ocorrência, no presente trabalho, indicou que para a faixa do intervalo investigada, as variações do pH não dependeram da variação do tipo de catalisador.

## 7 . CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho propôs e cumpriu as seguintes metas: uma possível rota alternativa para a produção de uma fonte renovável de energia tal como o gás hidrogênio o qual pode ser empregado em motores veiculares, diminuindo então a emissão dos gases causadores das mudanças climáticas; indicou uma opção de reaproveitamento dos resíduos assim como da polpa de frutas, aos produtores da agroindústria que terminam, por vezes, descartando estas matérias; e comprovou a eficiência, em processos eletroquímicos, do material nanotubo de carbono.

A técnica do planejamento experimental utilizada no presente trabalho possibilitou a melhora das análises dos resultados após o término dos ensaios realizados. A metodologia do planejamento fatorial foi uma ferramenta fundamental no estudo estatístico, fornecendo informações seguras sobre o processo estudado.

Após o estudo estatístico, utilizando a técnica do planejamento fatorial completo, percebe-se que os efeitos principais 2, 4 e 1 que correspondem ao tipo de eletrodo de trabalho, pH do meio eletrolítico, e a concentração do licor de frutas, respectivamente, assim como as interações dos dois fatores 24 (interação entre o tipo de eletrodo de trabalho e pH do meio eletrolítico) e 23 (interação entre tipo de eletrodo de trabalho e o tempo de eletrólise), apresentaram efeitos significativos em relação a resposta desejada que foi o rendimento do gás hidrogênio.

As análises de glicose realizadas na amostra antes e após a fermentação, constata-se que a concentração de glicose diminuiu após a fermentação, evidenciando que este processo foi realizado, produzindo assim, através da via glicolítica, as espécies NADH e  $H^+$ , as quais, através do processo de eletrólise utilizando os nanotubos de carbono como eletrodo, sofrem oxidação e redução, respectivamente, formando a molécula de  $H_2$ .

A caracterização por CG/EM mostrou que a amostra obtida após a eletrólise, é composta por uma variedade de estruturas químicas, com destaque para os compostos com os grupos funcionais das amidas (que levam ao NADH) assim como os compostos ácidos, o que pode ser uma evidência da presença de moléculas de hidrogênio no biogás que desloca a água nas buretas do sistema durante a eletrólise do licor de frutas tropicais.

Conforme a análise dos resultados obtidos após a realização dos testes em bancada, pode-se concluir que o eletrodo de trabalho modificado com os nanotubo de carbono aumentou de forma significativa a fração volumétrica do gás hidrogênio e comprovou suas excelentes

propriedades eletroquímicas descritas na literatura tais como o aumento da transferência eletrônica, o aumento da corrente e do potencial de pico e a diminuição das resistências de transferências de carga.

## 8. REFERÊNCIAS

- ABUBACKAR, H.N., KESKIN, T., YAZGIN, O., GUNAY, B., ARSLAN, K., AZBAR, N. *Biohydrogen production from autoclaved fruit and vegetable wastes by dry fermentation under thermophilic condition*. Int. J. Hydrogen Energy. 44(34), 18776-18784, 2019.
- ACHABY E. M. *Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes*. Materials and Design, v. 44, 2013.
- AFRE, R. A. *Vertically aligned carbon nanotubes at different temperatures by spray pyrolysis techniques*. International Journal of Modern Physics B, v. 20, 2006.
- AGEITEC - Agencia Embrapa de Informação Tecnológica. Adubação – *Resíduos alternativos*. 2018. Disponível em: [http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/canadeacucar/arvore/CONTAG01\\_39\\_711200516717.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/canadeacucar/arvore/CONTAG01_39_711200516717.html). Acesso em: 02/10/2018.
- AJAYAN, P.M. Nanotubes from carbo. Chem. Rev., v. 99, n.7, p. 1787-1799, 1999.
- AKASAKA. T; WUDL, F.; NAGASE, S.; *Chemistry of Nanocarbons*. John Wiley and Sons, Ltd. v.1 526 p., 2010.
- ALMEIDA, A. T.; MOURA, P. S. *Hidrogênio e célula de Combustível*. Gazeta de Física, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade de Coimbra. Portugal, 2013.
- ALY, S. S., IMAI, T., SALAH HASSOUNA, M. S., NGUYEN, D. M. K., HIGUCHI, T., ARIYO KANNO, A., YAMAMOTO, K., AKADA, R., SEKINE, M. *Identification of factors that accelerate hydrogen production by Clostridium butyricum RAK25832 using casamino acids as a nitrogen source*. Int. J. of hydrogen energy, 2018.
- AMORIM, E.L.C.; BARROS, A.R.; DAMIANOVIC, M.H.R.Z.; SILVA, E.L. *Anaerobic fluidized bed reactor with expanded clay as support for hydrogen production through dark fermentation of glucose*. International Journal of Hydrogen Energy, v.34, p.783-790, 2009.
- ANDRADE, M. N. S. C. *Desenvolvimento de um biosensor para ácido lático a base de nanomateriais eletródicos*. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.
- ANDRADE, P. F de S. *Análise da conjuntura agropecuária safra 2016/17*. Fruticultura. Disponível em: <http://www.agricultura.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo>, acessado em 20 de novembro de 2019.
- ANGENENT, L. T., KARIM, K., AL-DAHAN, M. H., WRENN, B. A., DOMIGUEZ-

- ESPINOSA, R. *Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater*. Trends in Biotechnology, v. 4, 2004.
- ANSARI, R., HASSANZADEH-AGHDAM, MK. *Micromechanical characterizing elastic, thermoelastic and viscoelastic properties of functionally graded carbon nanotube reinforced polymer nanocomposites*. Meccanica, Genova, 52(7), 2017.
- ARGUN, H., DAO, S. *Hydrogen gas production from waste peach pulp by dark fermentation and electrohydrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016.
- AROUTIOUNIAN, V. M., *Gas sensor based on functionalized carbon nanotubes*. Journal of Contemporary Physics. 2015.
- ARBOS, K.A.; STEVANI, P.C.; CASTANHA, R.F. *Atividade antimicrobiana, antioxidante e teor de compostos fenólicos em casca e amêndoa de frutos de manga*. Revista Ceres, v. 60, 2013.
- BALAT, H., KIRTAY, E. *Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects*, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 35, 2010.
- BALDUINO, J. S. *Síntese e caracterização de nanotubos de carbono de acesso restrito magnéticos e seu uso para extração de cu e zn de cu, zn superóxido dismutase*. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Alfenas. Alfenas, 2018.
- BARRON, J.; ASHTON, C. *The Effect of Temperature on Conductivity Measurement*. Irlanda, 2011.
- BARROS, B. N., SCARMINIO, I.S., BRUNS R. E., *Como Fazer Experimentos*, 4<sup>o</sup> ed, Campinas, SP, Editora Unicamp, 2010.
- BAUGHMAN, R. H., ZAKHIDOV, A. A., HEER, W. A. *Science* 2002.
- BRADY, J. E.; RUSSEL, J. W.; HOLUM; J.R. *Química: A matéria e suas transformações*. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- CAI, G., JIN, B., MONIS, P., SAINT, C. *Metabolic flux network and analysis of fermentative hydrogen production*. Biotechnology Advances, 29(4), 2011.
- Cartilha Técnica: A medida das frutas - São Paulo: CEAGESP - *Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo*. Centro de Qualidade, Pesquisa e Desenvolvimento, 2017.
- CHOU, A., EGGERS, P. K., MICHAEL, N., ROW, P., GOODING, J. J. *Self-Assembled*

***Carbon Nanotube Electrode Arrays: Effect of Length of the Linker between Nanotubes and Electrode.*** The Journal of Physical Chemistry, 113 (8) , 3203-3211. DOI: 10.1021/jp809235x., 2009.

CLANCY, A.J., EDWARD, R.W., TAY, H.H., YAU, H.C., SHAFFER, M.S.P. ***Systematic comparison of conventional and reductive single walled carbon nanotube purifications.*** Carbon 108, 2016.

CUI, M., SHEN, J. ***Effects of acid and alkaline pretreatments on the biohydrogen production from grass by anaerobic dark fermentation.*** Int. J. Hydrogen Energy. 37(1), 1120-1124, 2012.

CRUZ, R. G.; BENEYA, L.; GERVAISA, P.; LIRA, S. P.; VIEIRA, T. M. F. S.; DUPONT, S. ***Comparison of the antioxidant property of acerola extracts with synthetic antioxidants using an in vivo method with yeasts.*** Food Chemistry, v. 277, 2019.

DAS, D.; VEZIROGLU, T.N. ***Advances in biological hydrogen production processes.*** International Journal of Hydrogen Energy, 2008: 6046-6057.

DAREIOTI, M. A., VAVOURAKI, A. I., KORNAROS, M. ***Effect of pH on the anaerobic acidogenesis of agroindustrial wastewaters for maximization of bio-hydrogen production: A lab-scale evaluation using batch tests.*** Bioresource Technology, 2014.

DAVIES, M. B.; AUSTIN, J.; PARTRIDGE, D. A.; ***Vitamin C - Its Chemistry and Biochemistry.*** Royal Society of Chemistry, Cambridge 1991.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. ***Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.*** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEMIATE et al. ***Determinação de Açúcares Redutores e Totais em Alimentos.*** Comparação entr Método Colorimétrico e Titulométrico. Publicatio UEPG – Exact and Soil Sciences, Agrarian Sciences and Engineering, v. 8, 2002.

DENG, J. H. et al. ***Highly improved field emission from vertical graphene–carbon nanotube composites.*** Journal of Alloys and Compounds, v. 723, 2017.

DEVILLIER, D., LANTELMEL, F., CHEMLA, M. ***Electrochim.*** Acta, 1986.

DOWNS, C., ***Efficient Polymerization of Aniline at Carbon Nanotube Electrodes,*** Advanced Material, v. 11, p. 1028-1031, 1999.

DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., EKLUND, P.C. Science of Fullerenes and

Carbon Nanotubes. New York: Academic Press, 1996.

DUBEY, P. K.; SINHA, A. S. K.; TALAPATRA, S.; KORATKAR, N.; AJAYAN, P. M.; SRIVASTAVA, O. N. *Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, 2010.

DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. *Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances*. Nature, v.28, n. 3, p.350 - 356, 1956.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Ciência que transforma, resultados e impactos positivos da pesquisa agropecuária na economia, no meio ambiente e na mesa do brasileiro*, 2018. Disponível em <<https://www.embrapa.br/grandes-contribuicoes-para-a-agricultura-brasileira/frutase-hortalicas>>. Acessado em 12 novembro de 2018.

FANG, H. H. P., LIU, H., *Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture*. Bioresour Technol, 82, 87–93, 2002.

FILHO, A. G. S., FAGAN, S. B. *Funcionalização de nanotubos de carbono*, Química Nova, 2007.

GAMBETTA, F. *Análise Técnica e Econômica de Retificadores de Corrente para Produção de Hidrogênio Eletrolítico: Estudo de Caso Aproveitando a EVT da UHE de Itaipu*. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

GASTON, A.; OSORIO, S.; DENOYES, B.; ROTHAN, C. *Applying the Solanaceae Strategies to Strawberry Crop Improvement*. Trends in Plant Science, 2019.

GOLDSTEIN J.I., NEWBURY D. E., ECHIL, P., JOY, DC.; ROMIG, J. AD., LYMAN, CE., FIORI, C., LIFSHIN, E. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. New York: Plenum Press; 1992.

GOMES, A. H. A., *Comportamento eletroquímico de nanotubos de carbono suportados sobre diferentes substratos*. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2010.

GUO, W.L., LI, L., LI, L.L., TIAN, S., LIU, S.L., WU, Y.P. *Hydrogen production via electrolysis of aqueous formic acid solutions*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 9415-9419, 2011.

GUO, X. M., TRABLY, E., LATRILLE, E., CARRÈRE, H., STEYER, J. *Hydrogen*



*production from agricultural waste by dark fermentation: A review*. Int J Hydrogen Energy, 2010; 35(19): 10660–10673, 2010.

HALLENBECK, P. C. *Fundamentals of the fermentative production of hydrogen*. Water Science & Technology, 2005.

HALLENBECK, P. C. *Microbial technologies in advanced biofuels production*. New York: Springer Science+Business Media, 2012.

HALLENBECK, P.C., GHOSH, D. *Advances in fermentative biohydrogen production: the way forward*. Trends Biotechnol. 27(5), 287-297, 2009.

HARRIS, P. J. F. *Carbon Nanotube Science-Synthesis, Properties and Application*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2009.

HOSEINI, A., ARJMAND, M., SUNDARARAJ, U., TRIFKOVIC, M. *Significance of interfacial interaction and agglomerates on electrical properties of polymer-carbon nanotube nanocomposites*. Materials & Design 125, 126-134, 2017.

HUDARI, F. F. *Sensores voltamétricos baseados em eletrodos compósitos e carbono vítreo modificados com grafeno, nanotubos de carbono e partículas magnéticas e eletrodo de tio<sub>2</sub>nt autodopado para a determinação de diuréticos em fluídos biológicos*. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista - Unesp, Araraquara, 2019.

IJJIMA, S. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.

Jauris, I., KAULFMANM, G., DA SILVA, APT., VILLALBA, B., DIAS, YD., ALVES, MP., RAFFIN, R., MOREIRA, EC., FAGAN, SB. *Produção de nanotubos de carbono via técnica de deposição química de vapor*. Série: Ciências Naturais e Tecnológicas, 2011.

KALAMARAS, C. M., EFSTATHIOU, A. M. *Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments*. Conf. Papers in Energy, 2013.

KIM, D. H., WU, J., JEONG, K. W., KIM, M. S., SHIN, H. S. *Natural inducement of hydrogen from food waste by temperature control*. International J. of hydrogen energy, v. 36, 2011.

KORDESCH, K., SIMADER, G. *Fuel Cells and Their Applications*, 1 ed., New YorkCambridge, 1996.

KUMANEK, B., JANAS, D. *Thermal conductivity of carbon nanotube networks: a review*.

- Journal of Materials Science. 54 (10): 7397–7427, 2019.
- KUMAR, S., STECHER, G., TAMURA, K. *MEGA7: Molecular Evolutionary Genetics Analysis Version 7.0 for Bigger Datasets*. Mol Biol Evol. 33:1870–1874, 2016.
- LEHNIGER, A. L. *Princípios de bioquímica*. 7ª edição. São Paulo: Edgard Bluncher, 2018.
- LEE, K. S.; WU, J. F.; LO, Y. S.; LO, Y. C.; LIN, P. J.; CHANG, J. S. *Anaerobic hydrogen production with an efficient carrier-induced granular sludge bed bioreactor*. Biotechnol Bioeng., v. 87, p. 648- 657, 2004.
- LIMA, A. P., *Caracterização espectroscópica, microscópica e eletroquímica de eletrodos modificados com diferentes nanotubos de carbono para a detecção de catecol e dopamina*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2017.
- LIN, T., BAJPAI, V., JI, T., DAI, L. *Chemistry of carbon nanotubes*. Australian Journal of Chemistry, vol. 56, no. 7, pp. 635–651, 2003.
- LOBATO, A. K. C. L., *Análise de fluxos metabólicos para otimização da síntese do antibiótico Cosmomicina por Streptomyces olindensis ICB20"*. Tese (Tese em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.
- LOGAN, B. E. *Extracting hydrogen and electricity from renewable resources*. Environmental Science & Technology, v. 38, 2004.
- LOPES, D. T. F. *Aerogéis compósitos de nanotubos de carbono/sílica para remediação ambiental*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra. Coimbra, 2019.
- LUKAJTIS, R., HOLOWACZ, I., KUCHARSKA, K., GLINKA, M., RYBARCZYKA, P., PRZYJAZNYC, A., KAMINSKI, M. *Hydrogen production from biomass using dark fermentation*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 91, 665-694, 2018.
- LUO, H., *Investigation of the Electrochemical and Electrocatalytic Behavior of Single-Wall Carbon Nanotube Film on a Glassy Carbon Electrode*, Anal. Chem., v. 73 p. 915-920, 2001.
- LU, C.; ZHANG, Z.; GE, X.; WANG, Y.; ZHOU, X.; YOU, X.; LIU, H.; ZHANG, Q. *Biohydrogen production from apple waste by photosynthetic bacteria HAU-M1*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016.

MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura. Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens*. Apostila. Disponível em <[http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf)> Acessado em 05 de novembro de 2018.

MANISH S., BANERJEE, R., *Comparison of biohydrogen production processes*, Journal Hydrogen Energy, vol. 33, 2008.

MANNHEIMER, W. A. *Microscopia dos Materiais - Uma introdução*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.

MARRUGO, G., VALDÉS, C. F., CHEJNE, F., *Biochar Gasification: An Experimental Study on Colombian Agroindustrial Biomass Residues in a Fluidized Bed*. Energy & Fuels 31 (9) , 9408-9421. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00665, 2017.

MATOS, A. T. *Tratamento e Aproveitamento Agrícola de Resíduos Sólidos*. Viçosa, Minas Gerais: Ed. UFV, 2014.

MEINOL, K. *Nanotubos de carbono ancorados em filmes de nanopartículas de ouro para futura utilização em sensores ópticos de fibra óptica*. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

MITTAL, V. *Polymer nanotube nanocomposites: synthesis, properties, and applications*. Scrivener publishing, 2014.

MOEZZI, A. MCDONAGH, A. M., Michael B. CORTIE, M. B. *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications*. Chemical Engineering Journal, 2012.

MORAES, F. C. *Nanotubos de carbono no desenvolvimento de sensores eletroquímicos*. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

MOSTOFIZADEH, A.; LI, Y.; SONG, B., HUANG, Y. *Synthesis, properties and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials*. Journal of Nanomaterials. v. 2011, n.7, p. 1-21, 2010.

ODOM, T. W.; HUANG, J. L.; KIM, P.; LIEBER, C. M.; *Nature*. 1998.

OLIVEIRA, L. R. *Síntese e caracterização de nanofluidos para aplicação em sistemas térmicos*. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

PACHECO, W. F. *Voltametrias: Uma breve Revisão sobre os conceitos*. Revista Virtual de Química, v.5, 2013.

PALHARES, D. D. F. *Produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar* Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

PÉREZ, L. M.; HERRERA, E. D., *Producción de hidrógeno a partir de la fermentación de residuos agroindustriales de la piña*. Tecnología en Marcha, 2017.

PINO, N., SIERRA R. B., LÓPEZ, D., *Conversion of Biomass-Derived Furanics to Fuel-Range Hydrocarbons: Use of Palm Oil Empty Fruit Bunches*. Waste and Biomass Valorization, 6 DOI: 10.1007/s12649-019-00599-9, 2019.

PIEDIGROSSO, P., KONYA, Z., COLOMER, J. F., FONSECA, A., VAN T. G., NAGY, J. B. *Phys. Chem.* 2000.

QUISPE, F. A., *Estructura y síntesis de nanotubos de carbono*. Tesis, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2005.

RAO, A. M., RICHTER, E., BANDOW, S., CHASE, B., EKLUND, P. C.; WILLIAMS, K. W., FANG, S., SUBBASWAMY, K. R., MENON, M., THESS, A., SMALLEY, R. E., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. *Science*. 1997.

REYES, E. F., TORRES C., GUTIÉRREZ, H. M., ZÚÑIGA, C. M., MARTÍNEZ, R. T., CALDERÓN, G. U. *Interferometric laser measurement of multi-axial mechanical properties exhibited by carbon nanotubes*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 643, 2015.

ROCHA, Z. M. *Microlaboratórios autônomos para monitoramento de parâmetros de qualidade da água*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

RODRIGUES, M.I., LEMMA, A.F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos*. 3a ed., Editora Cárita, Campinas, 2014.

RORIZ, R.F.C. *Aproveitamento dos resíduos alimentícios obtidos das centrais de abastecimento do Estado de Goiás s/a para alimentação humana*. – Dissertacao (Mestrado) – Universidade Federal de Goias, Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, 2012.

KRAEMER, J. T., BAGLEY, D. M. (2007) *Improving the yield from fermentative hydrogen production*. Biotechnology Letters, 2007.

- SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. *Imperial College Press: London*, 1998.
- SAITO, R., FUJITA, M., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. *Appl. Phys. Lett.* 1992.
- SALEH, MH., SAIDI, BA., ZOUBI, RM. *Experimental and theoretical analysis of the mechanical and thermal properties of carbon nanotube/acrylonitrileestyrenebutadiene nanocomposites*. Polymer v. 89, 2016.
- SANTOS, F. M. S. M., SANTOS, F. A. C. M., *O Combustível Hidrogênio*. Educação, Ciência e Tecnologia, 2004.
- SATISHKUMAR, B.C., GOVINDARAJ, A., SEN, R., RAO, C.N.R. *Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures*. Chem. Phys. Lett., v.293, n.1-2, p.4752, 1998.
- SEE, C. H., HARRIS, A. T. *A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 46, 2007.
- SEN, R., GOVINDARAJ, A., RAO, C.N.R. *Carbon nanotubes by the metallocene route*. Chem. Phys. Lett., v.267, p.276-280, 1997.
- SIKORA, A., BŁASZCZYK, M., JURKOWSKI, M., ZIELENKIEWICZ, U. *Lactic acid bacteria in hydrogen-producing consortia: On purpose or by coincidence?* In M. Kongo (Ed.), Lactic acid bacteria – R & D for food, health and livestock purposes pp. 487-514, 2013.
- SINHA, P., PANDEY, A. *An evaluative report and challenges for fermentative biohydrogen production*. International journal of hydrogen energy, 2011.
- SKINNER, K. A.; LEATHERS, T. D. *Bacterial contaminants of fuel ethanol production*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, v. 3, 2004.
- SKOOG, D. A. *Fundamentos de Química Analítica*. 8 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006.
- SOARES, L. A., RABELO, C. A. B. S., SAKAMOTO, I. K., DELFORNO, T. P., SILVA, E. L., VARESCHE, M. B. A. *Metagenomic analysis and optimization of hydrogen production from sugarcane bagasse*. Biomass and Bioenergy, 2018.
- SOUSA, N. K. F. *Desenvolvimento de um sensor eletroquímico a base de nanotubos de carbono modificados com ftalocianina de níquel para a determinação do anti-inflamatório diclofenaco*. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade

Federal do Maranhão. São Luís, 2019.

SULEMAN, F. DINCER, I. AGELIN-CHAAB, M. *Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, 2015.

TAMBARA, A. L., MORAESA, L. L. S., FORNOA, A. H. D.; BOLDORIA, J. R.; SOARES, A. T. G.; RODRIGUESA, C. F.; MARIUTTI, L. R. B.; MERCADANTE, A. Z.; ÁVILA, D. S.; DENARDIN, C. C. *Purple pitanga fruit (Eugenia uniflora L.) protects against oxidative stress and increase the lifespan in Caenorhabditis elegans via the DAF-16/FOXO pathway*. Food and Chemical Toxicology, v. 120, 2018.

TANG, R., SHI, Y., HOU, Z., WEI, L. *Carbon nanotubes based chemiresistive sensors*. Sensors 17, 1-17, 2017.

THESS, A., LEE, R., NIKOLAEV, P., DAI, H., PETIT, P., ROBERT, J., XU, C., LEE, Y.H., KIM, S. G., RINZLER, A.G., COLBERT, D.T., SCUSERIA, G.E., TAMÁNEK, D., FISCHER, J.E., SMALLEY, R. E. *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*. Science, v. 276, p.483-487, 1996.

TRIANA, M. A. L., MONDRAGÓN, E. F. M. *Evaluación de la producción de hidrógeno en un bioreactor a escala banco empleando bacterias de la especie clostridium butyricum a partir de cáscaras de banana (Musa cavendish)*. Tecnología en Marcha, 2019.

URSÚA, A.; GANDÍA, L. M.; SANCHIS, P. *Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends*. Proceedings of the IEEE, v. 100, 2012.

WANG, Y.; UM, Y.; YU, H. Q. *Comparative Performance of Two Upflow Anaerobic Biohydrogen- Producing Reactors Seeded with Different Sludges*. International Journal of Hydrogen Energy., v. 32, p. 1086- 1094, 2007.

WELLER, M., OVERTON, T., ROURKE, J., ARMSTRONG, F. *Inorganic Chemistry*, Oxford Univ. Press, 6<sup>a</sup>. Ed., cap.8 –Physical techniques in Inorganic Chemistry, 2014.

WILLIAMS, D.B., BARRY, C. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. 2nd edition. Springer, 2009.

YUE, X.Q., SHANG, Z. Y., YANG, J. Y., HUANG, L., WANG, Y. Q. *A smart data-driven rapid method to recognize the strawberry maturity*. Information Processing in Agriculture, 2019.

ZENG, K.; ZHANG, D. *Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen*

*production and applications*. Progress in Energy and Combustion Science, v. 36, n. 3, p. 307-326, 2010.

ZHANG, F., DING, J., ZHANG, Y., CHEN, M., DING ZW., VAN LOOSDRECHT, M. C., ZENG R.J. *Fatty acids production from hydrogen and carbon dioxide by mixed culture in the membrane biofilm reactor*. Water Res. 47:6122–9, 2013.

ZIARA, R.M., MILLER, D.N., SUBBIAH, J., DVORAK, B.I. *Lactate wastewater dark fermentation: The effect of temperature and initial pH on biohydrogen production and microbial community*. International Journal of Hydrogen Energy. 44(2):661-673, 2019.

## ANEXO

**Tabela 17** - Compostos identificados por GC/MS na amostra de licor de frutas após eletrólise.

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Peak Report TIC			A/H	Mark	Name
				Area	Height	Height%			
1	6.319	6.283	6.375	351335	0.53	173321	0.64	2.03	Amulene
2	8.117	8.092	8.150	93394	0.14	60076	0.22	1.55	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-
3	9.716	9.692	9.742	340189	0.51	218997	0.81	1.55	V Butylated Hydroxytoluene
4	9.799	9.775	9.842	447744	0.68	201201	0.74	2.23	V Dodecane, 4,6-dimethyl-
5	9.958	9.842	10.000	617582	0.93	106542	0.39	5.80	V Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl
6	10.262	10.225	10.300	202060	0.31	114093	0.42	1.77	Dodecane, 4,6-dimethyl-
7	10.819	10.800	10.867	147737	0.22	77147	0.28	1.92	V Undecane, 3,8-dimethyl-
8	11.794	11.758	11.833	261868	0.40	112167	0.41	2.33	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-
9	12.087	12.042	12.125	379700	0.57	174505	0.64	2.18	Heptacosane
10	12.526	12.483	12.558	248101	0.37	109204	0.40	2.27	Hexadecane, 1-iodo-
11	13.213	13.183	13.242	102161	0.15	57368	0.21	1.78	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-
12	13.506	13.475	13.617	313850	0.47	73519	0.27	4.27	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(tri
13	13.739	13.700	13.775	464384	0.70	250798	0.92	1.85	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca
14	13.948	13.775	13.992	608776	0.92	119068	0.44	5.11	V 2-Bromotetradecane
15	14.026	13.992	14.067	169199	0.26	82008	0.30	2.06	V Tridecanoic acid, 4,8,12-trimethyl-, t
16	14.133	14.067	14.250	385852	0.58	78720	0.29	4.90	Dibutyl phthalate
17	14.304	14.250	14.358	508870	0.77	177194	0.65	2.87	V Eicosane
18	14.709	14.608	14.742	285741	0.43	103716	0.38	2.76	V Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
19	15.085	15.025	15.125	166262	0.25	57985	0.21	2.87	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(tri
20	15.255	15.217	15.300	1046173	1.58	602885	2.22	1.74	5-Amino-1-[2,6-dichloro-4-(trifluor
21	16.249	16.183	16.292	366705	0.55	117431	0.43	3.12	Bis(dodecanamido)methane
22	16.325	16.292	16.358	242765	0.37	74716	0.28	3.25	V Tetracontane
23	16.375	16.358	16.408	142579	0.22	84468	0.31	1.69	V Dotriacontane
24	16.550	16.408	16.667	374899	0.57	54148	0.20	6.92	V Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-
25	16.741	16.667	16.783	204990	0.31	54142	0.20	3.79	V 5-Ethyl-5-methylnonadecane
26	16.818	16.783	16.850	94115	0.14	53941	0.20	1.74	Heptacosane
27	17.415	17.383	17.450	118165	0.18	60880	0.22	1.94	Octadecanoic acid, 2-hydroxy-1,3-pr
28	17.706	17.675	17.750	147635	0.22	83233	0.31	1.77	V Heptacosane
29	17.787	17.758	17.817	287912	0.43	137567	0.51	2.09	Cyclopropaneoctanoic acid, 2-[[2-(C
30	17.855	17.817	17.975	3532083	5.33	1294859	4.77	2.73	V 9-Octadecanamide, (Z)-
31	18.016	17.975	18.075	2176548	3.29	1032297	3.80	2.11	V Tebuconazole
32	18.100	18.075	18.192	200259	0.30	62546	0.23	3.20	V Octadecanamide
33	18.561	18.517	18.600	499586	0.75	267934	0.99	1.86	Eicosane
34	18.992	18.950	19.050	751994	1.14	327391	1.21	2.30	Triphenylphosphine oxide
35	19.151	19.050	19.192	344151	0.52	132683	0.49	2.59	V Cyclononasiloxane, octadecamethyl-
36	19.383	19.342	19.425	1642874	2.48	893842	3.29	1.84	Dotriacontane
37	19.458	19.425	19.517	1611089	2.43	858901	3.16	1.88	V Bis(2-ethylhexyl) phthalate
38	19.895	19.867	19.933	120714	0.18	72037	0.27	1.68	Dotriacontane
39	19.970	19.933	20.008	140966	0.21	67245	0.25	2.10	Tetrapentacontane
40	20.108	20.067	20.133	207110	0.31	82628	0.30	2.51	1-Cyclohexyldimethylsilyloxydecane
41	20.176	20.133	20.233	4374571	6.60	2275297	8.38	1.92	V Dotriacontane
42	20.325	20.233	20.375	496519	0.75	117171	0.43	4.24	V Cyclononasiloxane, octadecamethyl-
43	20.669	20.633	20.700	230357	0.35	135864	0.50	1.70	Hexatriacontane
44	20.749	20.708	20.792	220915	0.33	107422	0.40	2.06	Tetracontane
45	20.941	20.850	20.992	5681310	8.58	2910490	10.72	1.95	Dotriacontane
46	21.116	20.992	21.142	388939	0.59	77091	0.28	5.05	V 1,3-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-
47	21.211	21.142	21.258	639633	0.97	206618	0.76	3.10	V 9-Octadecanamide, (Z)-
48	21.417	21.258	21.458	1553686	2.35	396558	1.46	3.92	V Tetrapentacontane
49	21.495	21.458	21.533	472041	0.71	197213	0.73	2.39	V Tetrapentacontane
50	21.582	21.533	21.617	162839	0.25	73328	0.27	2.22	V Hexacontane
51	21.678	21.617	21.742	5964978	9.01	3011805	11.10	1.98	Dotriacontane
52	21.789	21.742	21.833	351729	0.53	152698	0.56	2.30	V Squalene
53	22.136	22.075	22.175	506388	0.76	192481	0.71	2.63	Tetrapentacontane
54	22.214	22.175	22.258	365281	0.55	175656	0.65	2.08	V Tetrapentacontane
55	22.390	22.342	22.433	4695414	7.09	2365658	8.72	1.98	Dotriacontane
56	22.455	22.433	22.517	339728	0.51	149348	0.55	2.27	V Cyclononasiloxane, octadecamethyl-
57	22.860	22.800	22.900	450493	0.68	155216	0.57	2.90	Tetrapentacontane
58	22.944	22.908	23.000	244914	0.37	105780	0.39	2.32	Tetrapentacontane
59	23.140	23.100	23.225	3412807	5.15	1566179	5.77	2.18	V Dotriacontane



Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
60	23.545	23.500	23.592	289124	0.44	112078	0.41	2.58		Tetracosamethyl-cyclododecasiloxan
61	23.761	23.733	23.800	98568	0.15	57227	0.21	1.72		Tetrapentacontane
62	23.975	23.917	24.033	1829680	2.76	782531	2.88	2.34		Dotriacontane
63	24.816	24.767	24.850	226443	0.34	80669	0.30	2.81		Tetracosamethyl-cyclododecasiloxan
64	24.926	24.850	24.992	864678	1.31	322921	1.19	2.68	V	Tetrapentacontane
65	26.031	25.983	26.083	225653	0.34	81934	0.30	2.75		Tetrapentacontane
66	26.364	26.308	26.425	336667	0.51	96385	0.36	3.49		Tetracosamethyl-cyclododecasiloxan
67	27.371	27.275	27.475	4951656	7.48	1324268	4.88	3.74		Silane, diethylheptyloxyoctadecyloxy
68	28.295	28.242	28.383	413470	0.62	101730	0.37	4.06		Cyclononasiloxane, octadecamethyl-
69	30.184	30.083	30.300	3770465	5.69	757965	2.79	4.97		1,4-Epoxy-naphthalene-1(2H)-methan
70	30.756	30.675	30.867	632835	0.96	110387	0.41	5.73		Tetracosamethyl-cyclododecasiloxan
71	33.920	33.733	34.308	865068	1.31	103808	0.38	8.33	MI	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxan
72	37.990	37.675	38.250	827224	1.25	76882	0.28	10.76	MI	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxan
				66232190	100.00	27144061	100.00			

Spectrum

Fonte: Autora, 2019.