

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO

ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012

Maria Alice Martins
Morsyleide de Freitas Rosa
Men de Sá Moreira de Souza Filho
Nicodemos Moreira dos Santos Junior
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Fortaleza, CE
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452,
CEP 13560-970 – São Carlos, SP
Fone: (16) 2107-2800
Fax: (16) 2107-2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Embrapa Agroindústria Tropical

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109
<http://www.cnpat.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpat.embrapa.br

Comitê de Publicações da Embrapa Instrumentação

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Júnior

Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner

Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares

Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares

Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice, Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior

Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº. 9.610).

CIP-Brasil. Catalogação na publicação.

Embrapa Instrumentação

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular

ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria Tropical.



ELETRODO SÓLIDO COM NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ PARA UTILIZAÇÃO EM FOTOELECTROCATÁLISE

(Gabriela Byzynski Soares¹, Cauê Ribeiro^{1,2})

(1- Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, 2 – Embrapa Instrumentação)
e-mail de contato: gabi.byzynski@gmail.com

Projeto Componente: 5

Plano de Ação: 3

Resumo

Nanopartículas de TiO₂ são geralmente utilizados como catalisadores em processos oxidativos avançados e a forma mais utilizada de utilizadas em eletrodo é através de filmes finos. Devido grandes desvantagens dos filmes, optou-se por construção de eletrodos sólidos com as nanopartículas, caracterizados por voltametria cíclicas. O eletrodo apresentou-se de fácil uso e útil para análises eletroanalíticas, assim como para fotoeletrocatalise, na qual foi aplicado a solução de Rhod-B.

Palavras-chave: nanopartículas de TiO₂, eletrodo sólido, fotoeletrocatalise, voltametria cíclica.

Publicações relacionadas

Artigo submetido à ACS Catalysis.

Introdução

Nanopartículas de TiO₂ tem sido muito utilizados como um material chave para processos oxidativos avançados [1]. Atualmente a construção de eletrodos, assim como a caracterização dos mesmos por técnicas eletroanalíticas, desperta grande interesse. Porém, com a utilização de filmes finos de nanopartículas, a caracterização e resultados obtidos diferenciam-se muito da caracterização das nanopartículas em si, além de parte crucial de estabilidade e reutilização dos filmes [2,3]. Assim, esse trabalho tem como objetivo a construção e caracterização eletroanalítica de eletrodos sólidos de nanopartículas de TiO₂ para aplicação em sistemas fotoeletrocatalíticos.

Materiais e métodos

As nanopartículas de TiO₂ foram sintetizadas pelos métodos dos precursores poliméricos [4]. Os eletrodos para análise eletroanalítica foram construídos em uma seringa de 1 mL com diferentes porcentagens de TiO₂ (0, 15, 30, 45, 60 %) (m/m) misturadas a pó de grafite (Dinamica). Foi adicionado óleo mineral (3 mg do pó: 0,3 mL de óleo). Os eletrodos utilizados para fotoeletrocatalise foram construídos em seringas de 2,5 mL.

Voltametrias cíclicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT® 30, com soluções de K₃Fe(CN)₆ (Merck) (0,05 mol L⁻¹) como eletrólito suporte, eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e eletrodo de platina como contra eletrodo. Na fotoeletrocatalise foi utilizado eletrodo de pasta de grafite em uma seringa de 3 mL

como contra eletrodo e solução de KCl (Merck) ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte.

Lâmpada UVC (Philips PL-S 9W/2P BLB), UVA (Philips Osram 7W/840) e visível (Philips TUV PL-S 5W) foram utilizadas na cela de fotoeletrocatalise e a concentração inicial de rodamina B (Rhod-B) utilizada foi $2,5 \text{ mg L}^{-1}$, monitorada por espectroscopia UV-vis (BLACK-Comet UV-VIS Spectrometer Models Range 190-900nm).

Resultados e discussão

Voltametrias cíclicas com os eletrodos com diferentes porcentagens de TiO_2 /grafite foram realizadas para avaliar a resposta eletroanalítica dos mesmos (Fig.1). O eletrodo com 15% de TiO_2 apresentou um sinal eletroanalítico melhor do que os outros, sendo o melhor para ser utilizado em análises eletroanalíticas. Quando iluminado com luz UVC, o sinal eletroanalítico aumentou, principalmente com eletrodo com presença de TiO_2 . Isso se deve a melhor separação de carga, quando iluminado o semiconductor, juntamente com a aplicação de potencial, resultando em uma resistividade menor e, conseqüentemente, uma corrente resultante maior.

Quando aplicado potencial de até 1,5 V nos eletrodos e realizadas voltametrias cíclicas, o eletrodo sem presença de TiO_2 sofre deformações estruturais e não apresenta sinal eletroanalítico, porém o eletrodo com 15% de TiO_2 não apresentou deformações estruturais e apresentou ainda sinal eletroanalítico demonstrando assim que é possível sua utilização em sistema fotoeletrocatalíticos.

Quando utilizado o eletrodo de 15% de TiO_2 para degradação de Rhod-B em sistemas fotoeletrocatalítico, não ocorreu degradação significativa. Assim, o eletrodo de 60% foi escolhido para essa finalidade. Comparado a eletrodo sem TiO_2 (Fig 2 a), com eletrólise (Fig 2 b) e com fotólise de Rhod-B (Fig 2 c), o sistema fotoeletrocatalítico apresentou uma eficiência maior na degradação da Rhod-B.

Porém pode-se notar que dependendo da polaridade do potencial aplicado, a degradação da Rhod-B é mais efetiva. Para potenciais positivos a degradação da Rhod-B é mais rápida do que para potenciais negativos.

A habilidade de transferência de carga de um eletrodo semiconductor depende se há uma região de depreciação ou acumulação em sua superfície. Se ocorrer uma região de acumulação de carga (quando aplicado potencial negativo) o comportamento do eletrodo é semelhante a um eletrodo metálico. Quando um potencial positivo é

aplicado, ocorre uma região de depreciação e menos cargas são transferidas e reações de transferência eletrônica podem ocorrer lentamente. Porém, se o eletrodo semiconductor é iluminado com energia suficiente, elétrons podem ser conduzidos para a banda de condução. Se esse processo ocorre no interior do semiconductor, é possível que ocorra recombinação de cargas. Mas, se ocorrer na região de troca de cargas (superfície), o campo magnético nessa região causará a separação de cargas [5]. Assim, uma polarização positiva é mais efetiva, já que implica na migração dos elétrons para dentro do eletrodo, acumulando buracos em sua superfície.

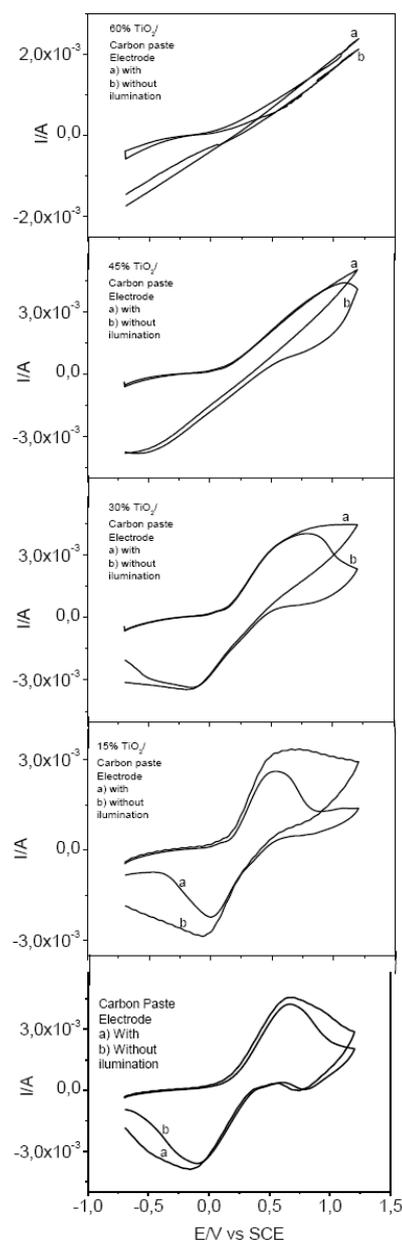


Fig. 1: Voltametrias cíclicas de eletrodo de grafite/ TiO_2 com diferentes porcentagens de TiO_2 com e sem iluminação UVC, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Para determinar a melhor eficiência da degradação da Rhod-B quanto ao comprimento de

onda que o eletrodo semiconductor for iluminado, testes com luz UVC, UVA e visível foram realizados e a luz UVC apresentou a melhor eficiência, já que apresenta a maior energia (Fig. 3). Também foi variado o valor do potencial positivo aplicado, mostrando que quanto maior o valor do potencial aplicado, mais eficiente o processo. O valor máximo utilizado foi 2,0 V, já que valores maiores a esse poderiam causar eletrólise direta da Rhod-B e da água em solução (Fig. 4).

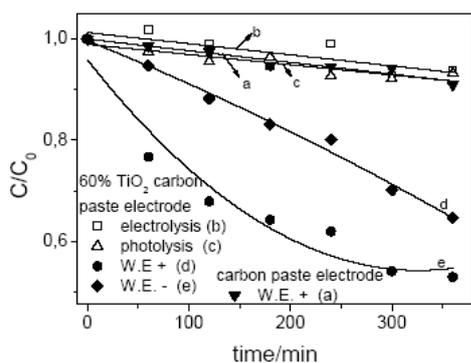


Fig 2. Perfil da degradação de Rhod-B em diferentes métodos com eletrodo de grafite com e sem TiO_2 .

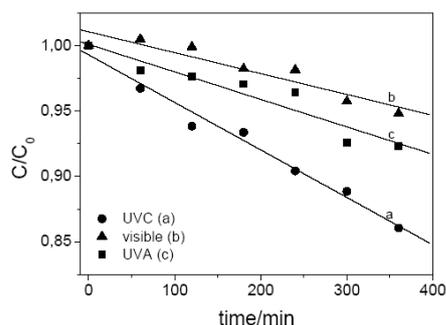


Fig 3. Perfil de degradação da Rhod-B com diferentes fontes de iluminação e eletrodo de grafite com TiO_2 .

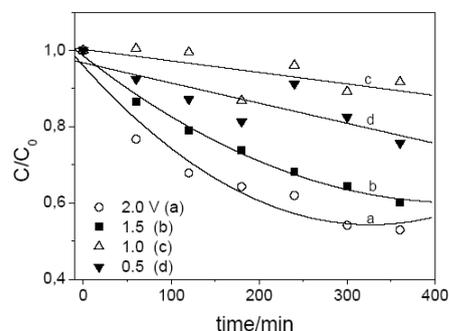


Fig 4. Perfil de degradação da Rhod-B com diferentes valores de potenciais aplicados, iluminação UVC e eletrodo de grafite com TiO_2 .

Conclusões

O eletrodo de grafite com TiO_2 pode ser utilizado em análises eletroanalíticas assim como em fotoeletrocatalise. Para o primeiro caso, quanto maior a porcentagem de TiO_2 , menor o sinal eletroanalítico, sendo que quando iluminado com luz UVC, o sinal eletroanalítico tende a aumentar. Já para o segundo caso, quanto maior a porcentagem de TiO_2 mais efetivo é o sistema, sendo mais eficiente quando utilizado potenciais positivos com valores elevados (2,0 V) e iluminação com luz UVC. Pode ser de grande valia para tratamento de resíduos de corantes e pesticidas em soluções concentradas.

Agradecimentos

CNPQ, FINEP, EMBRAPA, CAPES, FAPESP (2009/10998-3).

Referências

1. R. Beranek, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2008, 7, 40.
2. A. Rosario; E.C. Pereira. *Thin Solid Films*, 2002, 410, 1.
3. S. Yuan; W. Chen; S. Hu. *Mat. Sci. Eng. C*, 2005, 25, 479.
4. G.B. Soares ; B. Bravin; C.M.P. Vaz; C. Ribeiro. *App. Catal. B*, 2011, 106(3-4), 287.
5. N. Philippidis; S. Sotiropoulos; A. Efstahiou; I. Poullos. *J Photochem. Photobio. A*, 2009, 204, 129-136.