

Efeito do gradiente de potencial na oxidação fotoeletrocatalítica de glicose empregando nanotubos de TiO₂ como fotoanodos.

Rodrigo M. Fabrão^{*1} (PG), Juliana F Brito¹(PG), Maria V. Boldrin Zanoni¹ (PQ).

UNESP – Instituto de Química – ¹ Departamento de Química Analítica – Lab. de Eletroanalítica - Rua Francisco Degni, nº: 55, Bairro Quitandinha, CEP 14800-900, Araraquara – SP. *rofabrao@hotmail.com

Palavras Chave: Fotoeletrocatalise, Nanotubos TiO₂

Introdução.

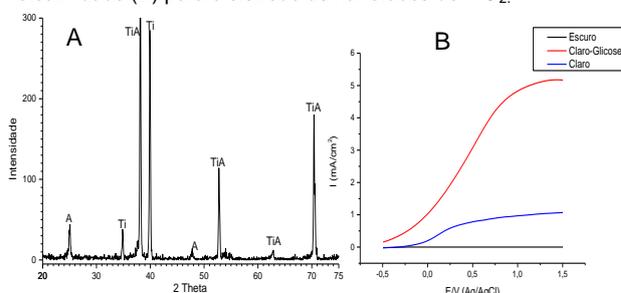
A alta quantidade de biomassa descartada no Brasil em função da indústria de açúcar e álcool tem sido responsável pela geração de muito lixo orgânico e graves problemas ambientais¹. Assim, novas alternativas para conversões da biomassa em compostos com maior valor químico tem ganhado notoriedade nos últimos anos². Dentre eles, a oxidação fotocatalítica da glicose tem demonstrado a possibilidade de gerar compostos com maior valor agregado, inclusive hidrogênio. No entanto, a técnica de fotoeletrocatalise combina a irradiação ultravioleta com a aplicação de um gradiente de potencial sobre um semiconductor do tipo n, tal como TiO₂ aumentando a versatilidade e eficiência do processo. Assim, o presente trabalho investiga a possibilidade de usar eletrodos de nanotubos de TiO₂ na oxidação da glicose por meio de fotoeletrocatalise em meio aquoso TiO₂.

Resultados e Discussão

Os eletrodos de nanotubos de TiO₂ foram preparados pela oxidação anódica de placas de titânio (5 cm x 5 cm, 0,25 mm de espessura e pureza de 98%). Após limpeza, estas placas foram submetidas à anodização durante 2 h sob potencial de 20V em solução de 1 mol L⁻¹ de NaH₂PO₄ + 0,3% (m/m) HF como eletrólito e calcinadas sob T= 450° Celsius por um período de 30 min³. Imagens de FEG-SEM da superfície do eletrodo mostraram superfície com nanotubos altamente organizados com diâmetro médio de 90 nm e espessura de 10 nm. A análise de EDS mostra que o material foi preparado contendo apenas Ti e O, como esperado. Difrátogramas de raio-X (Figura 1A) apresenta picos bem definidos atribuídos ao titânio nas fases metálica e anatase, sendo esta última a fase mais fotoativa do material. A fotoatividade do eletrodo, (Figura 1B) medida por voltamogramas de fotocorrente vs potencial foi feita em solução de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ sem irradiação de luz UV-vis (curva em preto) e com irradiação, na presença (curva em vermelho) e ausência (curva em azul) de glicose 0,25 mol L⁻¹. A mesma mostra um aumento considerável da fotocorrente em presença de glicose. Este fato comprova um maior drapeamento das lacunas por parte da glicose, gerando um aumento de corrente por maior separação dos pares e⁻/h⁺.

As reações de oxidação da glicose foram realizadas em reator eletroquímico de um compartimento de 250 mL com sistema de resfriamento contendo: eletrodo de nanotubos de TiO₂, eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹), contra eletrodo de Pt, em 200 mL de solução de Na₂SO₄ (0,1 mol/L) e glicose (0,25 mol/L), durante 20 min sob irradiação UV-Vis (lâmpada de 125W) sob potencial de +0,20V a +1,0 V. O consumo de glicose foi medido por espectrofotometria UV/Vis em comprimento de onda de 630 nm após reação de derivação com o-Toluidina. Curvas analíticas foram construídas a partir de soluções padrão de glicose entre 3,0 mmol L⁻¹ e 10,0 mmol L⁻¹ em triplicata. Uma relação linear foi obtida em todo o intervalo, com r²= 0,995 e limite de determinação e quantificação calculado estatisticamente em 1,32 mmol L⁻¹ e 4,0 mmol L⁻¹, respectivamente. Os resultados indicam até 23% de conversão de glicose em apenas 20 minutos a + 1,0 V, mostrando-se bastante promissor.

Figura 1. Imagem de difração de Raios X (A) e gráfico de fotoatividade (B) para o eletrodo de nanotubos de TiO₂.



Conclusões

Os resultados preliminares indicam que a técnica de fotoeletrocatalise pode ser uma ferramenta importante na oxidação de glicose em meio aquoso. Estudos posteriores serão realizados utilizando o potencial de 1,0V com o intuito de otimizar a reação e avaliar a formação dos produtos gerados.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq

¹Costa, A.G. et al. *Chem. Eng. Journal*, **2014**, 248, 363

²Gallezzot, P. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 41, 1538

³Bessegato, G.G. et al. *J. Photoch. and Photobio. A-Chem*, **2014**, 276, 96