

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Instituto de Física

**Estudo do Sinergismo de Nanocristais de
Dióxido de Titânio Dopados com Níquel com
Óxido de Grafeno e sua Aplicação em Sensores
para Detecção de Ácido Ascórbico.**

Denisson Gutemberg Pereira da Silva

Maceió - 2023

Denisson Gutemberg Pereira da Silva

Estudo do Sinergismo de Nanocristais de Dióxido de Titânio Dopados com Níquel com Óxido de Grafeno e sua Aplicação em Sensores para Detecção de Ácido Ascórbico.

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de mestre em Física, sob orientação da profa. Dra. Anielle Christine Almeida Silva.

Maceió - AL
2023

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

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

S586e Silva, Denisson Gutemberg Pereira da.
Estudo do sinergismo de nanocristais de dióxido de titânio dopados com níquel com óxido de grafeno e sua aplicação em sensores para detecção de ácido ascórbico / Denisson Gutemberg Pereira da Silva. – 2023.
31 f. : il. color.

Orientadora: Anielle Christine Almeida Silva.
Co-orientadora: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 28-31.

1. Sensor eletroquímico. 2. Dióxido de titânio. 3. Óxido de grafeno. 4. Ácido ascórbico. 5. Sinergismo. I. Título.

CDU: 544.6



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Estudo do Sinergismo de Nanocristais de Dióxido de Titânio Dopados com Níquel com Óxido de Grafeno e sua Aplicação em Sensores para Detecção de Acido Ascórbico.”

por

Denisson Gutemberg Pereira da Silva

A Banca Examinadora composta pelos professores Anielle Christine Almeida Silva, como presidente da banca examinadora e orientadora, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Eduardo Jorge da Silva Fonseca, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; e Diógenes Meneses dos Santos, do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas; consideram o candidato aprovada com grau “B”.

Maceió, 30 de junho de 2023.

Documento assinado digitalmente
gov.br ANIELLE CHRISTINE ALMEIDA SILVA
Data: 30/06/2023 22:01:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Anielle Christine Almeida Silva

Documento assinado digitalmente
gov.br EDUARDO JORGE DA SILVA FONSECA
Data: 02/07/2023 08:39:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

Documento assinado digitalmente
gov.br DIOGENES MENESES DOS SANTOS
Data: 01/07/2023 13:22:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Diógenes Meneses dos Santos

*Dedico este trabalho
aos meus pais, irmãos e amigos.*

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela oportunidade de conhecer e sentir a cada dia mais sua criação.

A Profa. Dr. Anielle Christine de Almeida Silva pela oportunidade a mim oferecida de adquirir novos conhecimentos, pela excelente orientação, dedicação, competência, paciência durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais, José Luiz e Maria Glauciene, aos meus irmãos, Deyvison Luiz e Daysiane Tibúrcio, a minha namorada Taise Maiara, ao meu cunhado e cunhada, e toda minha família pelo carinho, paciência, compreensão, apoio e companheirismo.

Aos meus amigos Yure Matheus, Luigui Augusto, Flávio D'Amato, Francisco Leandro e minha grande amiga Thathiana Leite, pela amizade, companheirismo e incentivo.

Aos Professores que tive no Instituto de Física da UFAL, pela oportunidade de aprender ainda mais sobre conceitos físicos.

Agradeço ao CNPq com as colaborações oferecidas a pós-graduação do Instituto de Física.

Ao CNPq pela concessão da minha bolsa de mestrado destinada ao desenvolvimento desta dissertação.

*"Afirmações extraordinárias requerem
evidências extraordinárias."
Carl Sagan.*

Resumo

O ácido ascórbico, conhecido como vitamina C, desempenha um papel crucial na saúde humana, sendo necessário desenvolver sensores sensíveis e seletivos para sua detecção em amostras complexas. A fim de potencializar as respostas elétricas e a interação com biomoléculas, os nanomateriais são incorporados na superfície de sensores. Os nanocristais de dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de grafeno (GO) apresentam propriedades interessantes, como alta área superficial, atividade catalítica e capacidade de amplificação de sinais elétricos, sendo excelentes candidatos em sensores eletroquímicos. Assim, o seu sinergismo pode potencializar essas propriedades. Diante disso, neste trabalho foi investigado o sinergismo entre nanocristais de TiO_2 dopados com níquel (Ni) com GO e sua aplicação na detecção de ácido ascórbico. As propriedades ópticas, estruturais e vibracionais das amostras foram investigadas utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção óptica (AO), difração de Raios-X (DRX), espectroscopia Raman e Voltametria cíclica (VC). Nos espectros de AO confirmou a absorção no ultravioleta dos nanocristais de TiO_2 e que com a dopagem alterou a band gap. Os dados de DRX e Raman confirmaram a presença da fase anatase dos nanocristais de TiO_2 , as distorções da rede com a dopagem e a formação do GO. Nos resultados de voltametria e aplicação em sensores para detecção de ácido ascórbico, confirmou que os nanocristais de TiO_2 dopados com Ni e GO apresentaram uma alta sensibilidade e seletividade na detecção de ácido ascórbico, com resposta linear na faixa de concentração, potencializando a sensibilidade do sensor. O efeito sinérgico dos dois nanomateriais potencializou ainda mais o sinal de detecção. Portanto, esses resultados contribuem para o avanço do conhecimento na área de nanomateriais e sua aplicação em sistemas de detecção sensíveis e seletivos de compostos bioativos, como ácido ascórbico.

Palavras-chave: Sensor eletroquímico, Dióxido de titânio, Óxido de grafeno, Ácido ascórbico e Sinergismo.

Abstract

Ascorbic acid, known as vitamin C, plays a crucial role in human health, and it is necessary to develop sensitive and selective sensors for its detection in complex samples. In order to enhance electrical responses and interaction with biomolecules, nanomaterials are incorporated into the surface of sensors. Titanium dioxide (TiO_2) and graphene oxide (GO) nanocrystals have interesting properties, such as high surface area, catalytic activity and ability to amplify electrical signals, being excellent candidates for electrochemical sensors. Thus, their synergism can enhance these properties. Therefore, this work investigated the synergism between nanocrystals of TiO_2 doped with nickel (Ni) and GO and its application in the detection of ascorbic acid. The optical, structural and vibrational properties of the samples were investigated using optical absorption spectroscopy (AO), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and cyclic voltammetry (VC). In the AO spectra, it confirmed the absorption in the ultraviolet of the TiO_2 nanocrystals and that with the doping it altered the band gap. XRD and Raman data confirmed the presence of the anatase phase of the TiO_2 nanocrystals, the lattice distortions with doping and the formation of GO. In the results of voltammetry and application in sensors for detection of ascorbic acid, it confirmed that nanocrystals of TiO_2 doped with Ni and GO presented a high sensitivity and selectivity in the detection of ascorbic acid, with linear response in the concentration range, enhancing the sensitivity of the sensor. The synergistic effect of the two nanomaterials further enhanced the detection signal. Therefore, these results contribute to the advancement of knowledge in the field of nanomaterials and their application in sensitive and selective detection systems of bioactive compounds, such as ascorbic acid.

Keywords: Electrochemical sensor, Titanium dioxide, Graphene oxide, Ascorbic acid and synergism.

Lista de Figuras

1	Representação planar de blocos de construção de Ti_3O (à esquerda) e poliedros de TiO_6 (à direita) para as fases de TiO_2	4
2	Potenciais eletroquímicos das bordas da banda de anatase, brookita e rutilo em $PH = 7$	4
3	Vários esquemas ilustrando as possíveis mudanças que podem ocorrer na estrutura eletrônica do band gap da anatase TiO_2 na dopagem com vários não-metais: (a) band gap de TiO_2 puro; (b) TiO_2 dopado com níveis de dopantes localizados próximos ao BV e a BC; (c) estreitamento do gap resultante do alargamento da BV; (d) níveis de dopantes localizados e transições eletrônicas para o BC; e (e) transições eletrônicas de níveis localizados próximos a BV para seus correspondentes estados excitados para os centros Ti_{3p} e Fp	5
4	Estrutura do óxido de grafeno e grupos funcionais. Os átomos de carbono estão representados a preto e os de oxigênio a vermelho.	7
5	Representação esquemática da estrutura de bandas da anatase pura e N-dopada e rutilo. As energias não estão em escala	8
6	Esquema ilustrativo da formação do GO e rGO a partir da oxidação do grafite.	9
7	Ácido 2,3-enediol-L-gulônico de acordo com a União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC).	11
8	Configuração de um sistema envolvendo três eletrodos	14
9	Aplicação do potencial para a voltametria cíclica: a) potencial com varredura linear e b) potencial do tipo escada c) voltamograma obtido para um sistema reversível	15
10	Espectro de absorção do TiO_2 e $TiO_2 : 1Ni$	16
11	Espectro utilizando a relação de com os valores de nanocristais de TiO_2 puro e dopado com níquel ($TiO_2:1Ni$).	17
12	Difratogramas de raios-X das amostras de TiO_2 e $Ni - TiO_2:1Ni$	18
13	Difratogramas de raios-X das amostras GF, GO-Aldrich e GO-LNMIS	19
14	Espectro Raman das amostras $TiO_2, TiO_2 : 1Ni$ e GO.	20
15	Voltametria cíclica em tampão fosfato pH 7,0 utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno (GCE:GO) variando a concentração de ácido ascórbico de 0,199 a 2,53mM.	21
16	Curva analítica gerada pelos valores de corrente e concentração de ácido ascórbico (0,199 à 2,53 mM) com eletrodo GCE/GO.	22
17	Voltametria cíclica em tampão fosfato pH 7,0 utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com TiO_2Ni (GCE: $TiO_2:1Ni$) variando a concentração de ácido ascórbico de 0,0199 a 1,6mM.	23
18	Curva analítica gerada pelos valores de corrente e concentração de ácido ascórbico (0,0199 a 1,6mM) com eletrodo GCE: $TiO_2:1Ni$	24
19	Voltametria cíclica em tampão fosfato pH 7,0 utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno e $TiO_2 : Ni$ (GCE: $TiO_2:1Ni/GO$) variando a concentração de ácido ascórbico de 0,199 a 2,34mM.	25
20	Curva analítica gerada pelos valores de corrente e concentração de ácido ascórbico (0,199 à 2,34 mM) com eletrodo GCE: $TiO_2:1Ni/GO$	26
21	Curva analítica gerada pelos valores de corrente e com a mesma concentração de ácido ascórbico utilizando os eletrodos de $TiO_2:1Ni/GO$, GO e $TiO_2:1Ni$ para uma faixa de concentração.	27

Lista de Tabelas

1	Parâmetros de rede experimental e gap de energia de polimorfos de TiO_2	3
---	---	---

Sumário

1	Introdução	2
1.1	Dióxido de Titânio	3
1.2	Dopagem	4
1.2.1	Dopagem de $TiO_2:Ni$	6
1.3	Óxido de Grafeno	6
1.4	Óxido de Grafeno Reduzido	8
1.5	Sinergismo	9
1.6	Sensores Eletroquímicos	10
1.6.1	Sensores de Ácido Ascórbico	11
2	Procedimentos experimentais	12
2.1	Materiais e Métodos	12
2.1.1	Síntese e Caracterização dos Nanomateriais	12
2.1.2	Modificação dos eletrodos de carbono vítreo	12
2.1.3	Caracterização eletroquímica dos sensores	13
2.1.4	Voltametria cíclica	15
2.1.5	Determinação de Ácido Ascórbico	16
3	Resultados e discussões	16
3.1	Caracterizações dos Nanomateriais	16
3.1.1	Absorção óptica	16
3.1.2	Difração de Raios X	17
3.1.3	Espectroscopia Raman	19
3.2	Aplicação em Sensores Eletroquímicos	20
3.2.1	Eletrodo modificado com GO	20
3.2.2	Eletrodo modificado com $Ni - TiO_2$	22
3.2.3	Eletrodo modificado com $TiO_2:1Ni/GO$	24
4	Conclusões	27
5	Referências	28

1 Introdução

O ácido ascórbico, também conhecido como vitamina C, é uma molécula de interesse significativo para aplicações em sensores eletroquímicos devido às suas propriedades antioxidantes, sua presença em muitos alimentos e sua importância em diversos processos biológicos, descritos na referência [1]. A detecção sensível e seletiva do ácido ascórbico é essencial em várias áreas, como análise de alimentos, diagnóstico clínico e monitoramento ambiental, descritos na referência [2]. Os sensores eletroquímicos oferecem uma abordagem eficaz para a detecção do ácido ascórbico devido à sua sensibilidade, seletividade e capacidade de resposta em tempo real. Existem várias estratégias de sensoriamento eletroquímico para o ácido ascórbico, sendo as mais comuns baseadas em eletrodos modificados. Além disso, técnicas como voltametria cíclica, amperometria e impedância eletroquímica são amplamente empregadas para a detecção de ácido ascórbico. A voltametria cíclica, por exemplo, permite a análise das correntes de oxidação e redução do ácido ascórbico, fornecendo informações valiosas sobre sua concentração e comportamento eletroquímico, descritos na referência [3].

Incorporar nanomateriais em sensores eletroquímicos oferece várias vantagens significativas devido às propriedades únicas e melhoradas que esses materiais apresentam em escala nanométrica. Algumas das razões mais importantes para utilizar nanomateriais em sensores eletroquímicos incluem: aumento da área superficial, alta sensibilidade, maior estabilidade, melhora na seletividade, redução do consumo de amostra, resposta mais rápida, miniaturização e desenvolvimento de novos sensores, descritos na referência [4].

Os nanomateriais possuem uma alta relação superfície-volume devido ao seu tamanho reduzido. Isso permite uma maior área de contato entre o nanomaterial e o analito (substância que se deseja detectar), o que melhora a sensibilidade do sensor e aumenta a quantidade de analito que pode ser detectada. Além disso, a maior área de superfície dos nanomateriais permite uma resposta mais rápida e precisa às mudanças nas concentrações de analitos, tornando o sensor mais sensível à detecção de baixas concentrações de substâncias, descritos na referência [5]. Em adição, os nanomateriais podem melhorar a estabilidade do sensor, tornando-o mais resistente a variações ambientais e interferências de outras substâncias presentes na amostra. Assim, certos nanomateriais podem prevenir a adsorção de espécies indesejadas na superfície do sensor, descritos na referência [6].

É importante ressaltar que ao funcionalizar ou modificar a superfície dos nanomateriais, é possível aumentar a seletividade do sensor, tornando-o capaz de detectar um analito específico em meio a uma mistura de outras substâncias, que pode ser observado na referência [7]. Alta sensibilidade dos sensores eletroquímicos com nanomateriais, possibilita a redução do consumo de amostra, sendo necessário menos volume de amostra para realizar a detecção, o que é especialmente valioso quando as amostras são escassas ou caras. A incorporação de nanomateriais no sensor permite uma resposta mais rápida devido à rápida difusão de espécies eletroativas em suas superfícies, permitindo medições em tempo real. Além de facilitarem a miniaturização dos sensores, tornando-os adequados para aplicações portáteis e dispositivos vestíveis, como sensores de monitoramento contínuo de glicose, monitoramento ambiental, detecção de poluentes, descritos na referência [8].

Portanto, a incorporação de nanomateriais em sensores eletroquímicos oferece melhorias significativas em termos de sensibilidade, seletividade, estabilidade e miniaturização, expandindo o leque de aplicações possíveis para esses dispositivos em diversas áreas, como medicina, meio ambiente, indústria, descritos na referência [9].

Nesta dissertação foi investigado uso de nanocristais de dióxido de titânio (TiO_2) dopados com níquel e o seu sinergismo com óxido de grafeno (GO) para o uso em sensores eletroquímicos na detecção de ácido ascórbico. Nas próximas seções será comentado as características de nanocristais de TiO_2 , processo de dopagem com níquel, características de óxido de grafeno,

sensores eletroquímicos, técnicas de caracterização e por fim a aplicação da detecção de ácido ascórbico.

1.1 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um composto inorgânico amplamente utilizado em aplicações comerciais, como em tintas, plásticos, tecidos de papel e revestimentos resistentes à corrosão, além de sua utilização como agente antibacteriano, purificador de água e ar, aditivo alimentar e absorvedor ultravioleta em produtos cosméticos, descritos na referência [10]. Além desses usos, o TiO_2 tem sido extensivamente estudado para aplicações em remediação de água, fotocatalise, baterias recarregáveis, supercapacitores e dispositivos sensores, descritos na referência [11].

As características físicas do TiO_2 se resumem em; Estado físico: O TiO_2 existe na forma sólida em condições normais de temperatura e pressão, sendo um pó branco. Cristalinidade: É encontrado em diversas formas cristalinas, sendo as duas principais anatase e rutilo. A anatase é mais reativa e tem maior área superficial, enquanto o rutilo é mais estável e tem maior resistência a altas temperaturas, que pode ser observado na referência [12]. Alto ponto de fusão: O TiO_2 possui um alto ponto de fusão, cerca de $1.843^\circ C$ (anatase) a $1.850^\circ C$ (rutilo), o que o torna adequado para aplicações em altas temperaturas. Baixa densidade: O TiO_2 tem uma densidade relativamente baixa, o que contribui para torná-lo útil em várias aplicações de materiais leves.

As características químicas do TiO_2 são : Inertidade química: O TiO_2 é quimicamente inerte na maioria das condições, o que o torna altamente resistente à corrosão e degradação química, que pode ser observado na referência [13]. Isso é especialmente verdadeiro para a forma rutilo, que é mais estável. Semicondutor: O TiO_2 é um semicondutor que pode absorver luz na região do ultravioleta próximo, descrito na referência [14]. Essa propriedade o torna útil em várias aplicações fotocatalíticas e em células solares sensibilizadas por corantes. Fotocatalítico: Uma das características mais notáveis do TiO_2 é sua capacidade de ser fotocatalítico. Quando irradiado com luz ultravioleta, o TiO_2 pode gerar pares de elétrons e buracos que participam de reações químicas, desencadeando processos de degradação de poluentes e germicidas. Isolante elétrico: O TiO_2 é um isolante elétrico em sua forma pura, mas com dopagem adequada, pode se tornar um material condutor ou semicondutor. Reatividade: A referência [15] mostra que a superfície do TiO_2 é altamente reativa devido aos sítios de coordenação na sua estrutura cristalina. Essa reatividade é explorada em aplicações como catálise heterogênea, onde o TiO_2 é usado como suporte para catalisadores.

As características biológicas são diversas por ser considerado biocompatível, o que o torna útil em aplicações biomédicas, como implantes e revestimentos para dispositivos médicos. Na Tabela 1 e Figura 1 mostra as características das fases cristalinas do TiO_2 anatase, rutilo e brookita. Ressaltando, que a fase brookita é raramente encontrada e instável.

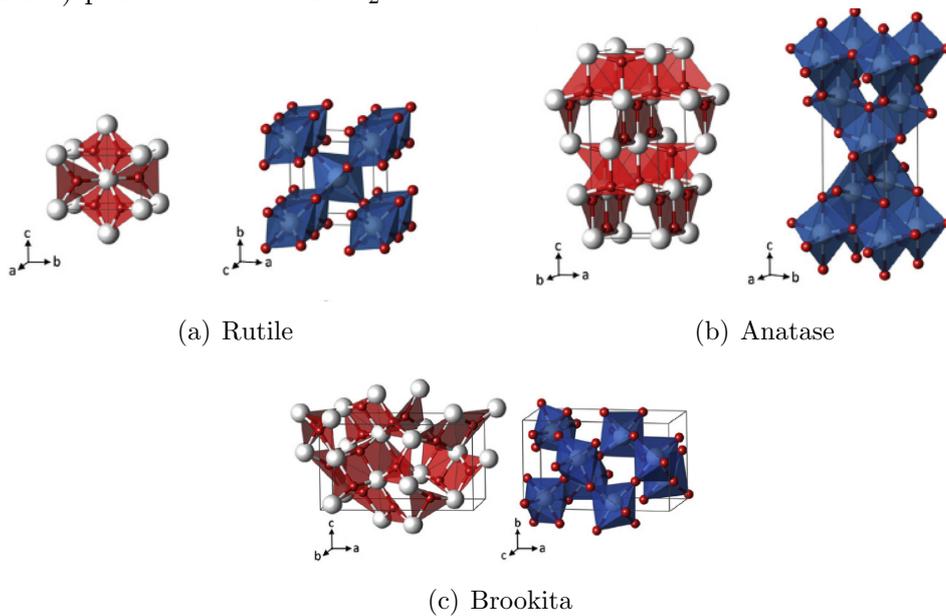
Tabela 1: Parâmetros de rede experimental e gap de energia de polimorfos de TiO_2

Fase	Estrutura cristalina	Densidade (g/cm^3)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Bandgap(eV)
Rutile	Tetragonal	4.24	4.5937	4.5937	2.9581	3.0
Anatase	Tetragonal	3.83	3.7842	3.7842	9.5146	3.20
Brookite	Ortorrômico	3.17	9.16	5.43	5.13	3.26

Fonte: Adaptado da referência 11.

O TiO_2 é um material semicondutor, o que significa que sua estrutura de banda tem uma lacuna proibida (banda proibida ou band gap) entre as bandas de valência e condução. A banda de valência contém os níveis de energia ocupados pelos elétrons que não estão envolvidos nas ligações químicas, enquanto a banda de condução contém os níveis de energia disponíveis para

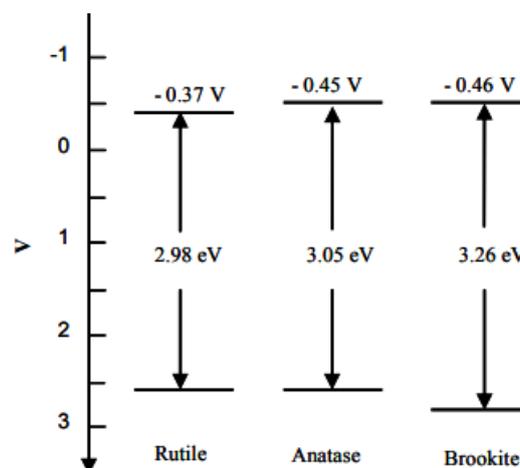
Figura 1: Representação planar de blocos de construção de Ti_3O (à esquerda) e poliedros de TiO_6 (à direita) para as fases de TiO_2 .



Fonte: referência 11.

os elétrons se moverem e conduzirem corrente elétrica, descritos na referência [11]. A estrutura de banda do TiO_2 tem um papel importante em suas aplicações, especialmente em fotocatalise e em células solares sensibilizadas por corantes (DSSC), onde a capacidade de absorver luz e gerar pares de elétrons e buracos na banda de condução é essencial para o funcionamento desses dispositivos. Além disso, a manipulação da estrutura de banda do TiO_2 por meio da dopagem e do controle das dimensões dos nanocristais tem sido objeto de pesquisas para otimizar suas propriedades para diversas aplicações tecnológicas, que pode ser observado na referência [15]. A figura 3 mostra as energias das regiões proibidas para cada fase cristalina do TiO_2 .

Figura 2: Potenciais eletroquímicos das bordas da banda de anatase, brookita e rutile em $pH = 7$.



Fonte: referência 16.

1.2 Dopagem

O processo de dopagem é uma técnica utilizada em ciência dos materiais e na indústria de semicondutores para modificar as propriedades elétricas e ópticas de materiais, principalmente

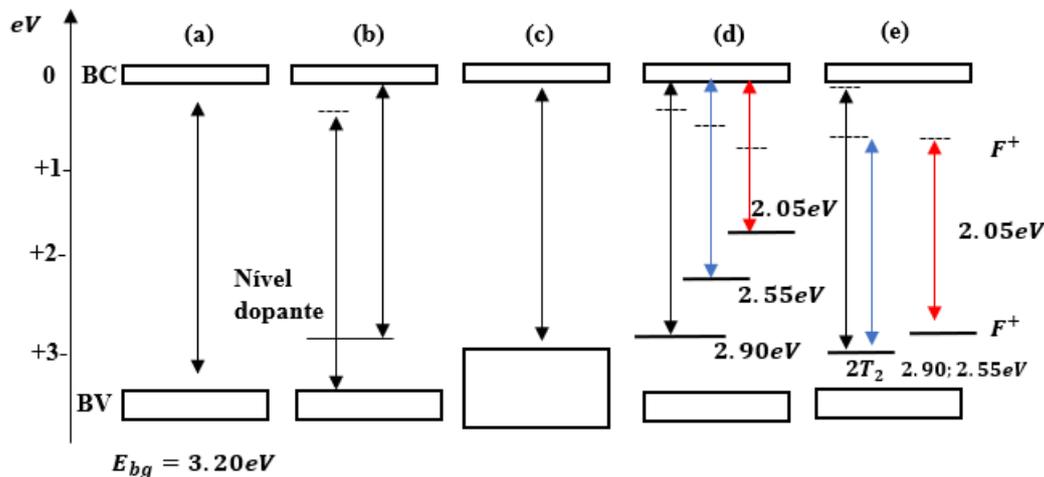
em semicondutores. A dopagem envolve a introdução controlada de impurezas ou átomos de outros elementos no cristal do material semiconductor, alterando sua estrutura cristalina e criando portadores de carga (elétrons ou lacunas) adicionais, o que permite controlar a condutividade do material, descritos na referência [17]. A Figura 3 exemplifica as mudanças na estrutura eletrônica do TiO_2 com a dopagem.

Existem dois tipos principais de dopagem:

Dopagem doadora: Na dopagem doadora, são adicionados átomos de elementos pentavalentes (que têm cinco elétrons na camada de valência) ao cristal do semiconductor. Esses átomos doadores possuem um elétron extra que fica fracamente ligado ao átomo do dopante. Quando o semiconductor é dopado com esses átomos, eles liberam facilmente esse elétron extra para o sistema, tornando-se um elétron livre. Isso cria cargas negativas (elétrons) adicionais no material e, assim, aumenta a condutividade do semiconductor.

Dopagem aceitadora: Na dopagem aceitadora, são adicionados átomos de elementos trivalentes (que têm três elétrons na camada de valência) ao cristal do semiconductor. Esses átomos aceitadores têm falta de um elétron para completar sua camada de valência. Quando o semiconductor é dopado com esses átomos, eles podem aceitar elétrons da banda de valência do material hospedeiro, criando "lacunas" na banda de valência. As lacunas são facilmente preenchidas pelos elétrons de valência do material circundante. Como resultado, ocorre uma abundância de portadores de carga positiva (lacunas) no material, o que aumenta sua condutividade, que pode ser observado na referência [18].

Figura 3: Vários esquemas ilustrando as possíveis mudanças que podem ocorrer na estrutura eletrônica do band gap da anatase TiO_2 na dopagem com vários não-metais: (a) band gap de TiO_2 puro; (b) TiO_2 dopado com níveis de dopantes localizados próximos ao BV e a BC; (c) estreitamento do gap resultante do alargamento da BV; (d) níveis de dopantes localizados e transições eletrônicas para o BC; e (e) transições eletrônicas de níveis localizados próximos a BV para seus correspondentes estados excitados para os centros Ti_{3p} e F_p



Fonte: Autor.

A dopagem de um metal nobre em nanopartículas semiconductoras é um fator essencial para maximizar a eficiência das reações fotocatalíticas. É comumente assumido que o metal nobre atua como um coletor para portadores de carga fotoinduzidos e promove processos de transferência de carga interfacial. Metais nobres e semi-nobres, incluindo Pt, Au, Pd, Rh, Ni, Cu e Ag, foram relatados como muito eficaz para aumentar a fotocatalise do TiO_2 na referência [11]. Os diversos esquemas da estrutura eletrônica do TiO_2 podem ser observados na figura 3.

1.2.1 Dopagem de $TiO_2:Ni$

A dopagem dos nanocristais de TiO_2 com níquel (Ni) pode levar a várias alterações nas propriedades físicas e químicas do material, tornando-o adequado para diferentes aplicações. A dopagem é uma estratégia utilizada para modificar as características do TiO_2 em escala nanométrica, ampliando suas possibilidades de uso. Algumas das consequências da dopagem de nanocristais de TiO_2 com níquel incluem:

Melhoria da atividade fotocatalítica: A dopagem com níquel pode aumentar a absorção de luz visível pelo TiO_2 , o que melhora sua atividade fotocatalítica. Isso significa que o material pode ser mais eficiente na decomposição de poluentes orgânicos e na produção de espécies reativas de oxigênio sob a luz solar, que pode ser observado na referência [19].

Aumento da condutividade: O níquel, em sua forma dopante, pode aumentar a condutividade elétrica do TiO_2 . Isso é especialmente útil em aplicações como células solares sensibilizadas por corantes ou em dispositivos eletroquímicos, onde a condutividade elétrica é essencial para a eficiência do dispositivo, descrito na referência [20].

Maior estabilidade da fase anatase: A dopagem com níquel pode favorecer a estabilidade da fase anatase do TiO_2 em relação à fase rutilo, dependendo das condições de dopagem. A fase anatase é frequentemente considerada mais reativa e, portanto, mais desejável em aplicações fotocatalíticas, de acordo com a referência [11].

Modulação do tamanho e morfologia dos nanocristais: A presença do níquel durante a síntese dos nanocristais de TiO_2 pode influenciar seu tamanho e morfologia, permitindo a obtenção de nanocristais com propriedades específicas.

Aplicação em catalisadores: A dopagem com níquel pode criar catalisadores nanométricos de TiO_2 com maior eficiência em reações químicas específicas, como a redução de CO_2 ou a síntese de compostos orgânicos, conforme a referência [20].

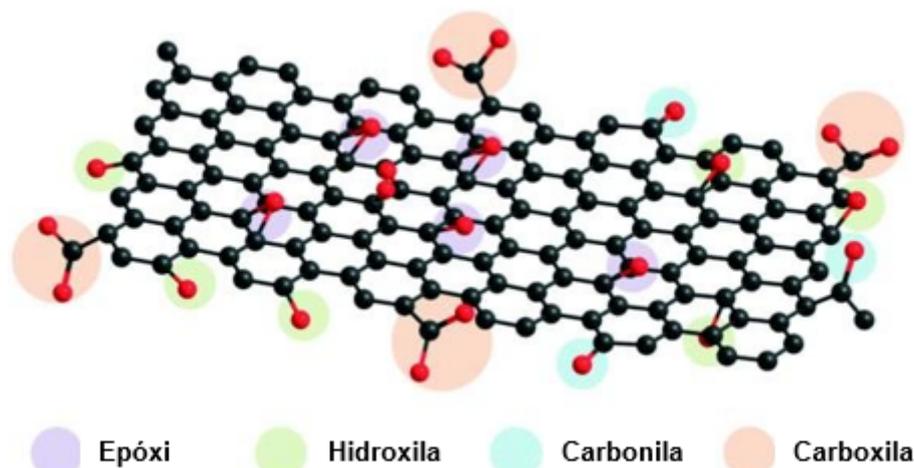
Aplicação em sensores eletroquímicos: A dopagem de nanocristais de TiO_2 com níquel pode torná-los mais sensíveis e seletivos para a detecção de analitos específicos em sensores eletroquímicos.

É importante ressaltar que os efeitos específicos da dopagem com níquel nos nanocristais de TiO_2 podem variar dependendo das condições de dopagem, concentrações utilizadas e das técnicas de síntese empregadas. Além disso, a escolha da dopagem e suas implicações estão diretamente relacionadas à aplicação desejada do material dopado. Por esse motivo, a dopagem de nanocristais de TiO_2 com níquel é uma área de pesquisa em constante desenvolvimento, buscando otimizar suas propriedades para uma ampla gama de aplicações tecnológicas e ambientais.

1.3 Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno (GO) é um material derivado do grafeno, uma forma de carbono com apenas uma camada de átomos, que tem propriedades físicas e químicas únicas. O óxido de grafeno é produzido pela oxidação do grafeno, com agentes oxidantes e ácidos fortes e, em seguida, esfoliados por processos mecânicos (através da adição de ácido nítrico e ácido sulfúrico), o que leva à formação de grupos funcionais de hidroxila e epóxi na superfície do material, como pode ser visto na figura 4. Uma das principais propriedades do óxido de grafeno é a sua alta condutividade elétrica, o que o torna um material promissor para aplicações em eletrônica e dispositivos optoeletrônicos, descritos na referência [21]. Além disso, o óxido de grafeno também possui alta resistência mecânica, alta área superficial e boa estabilidade química, o que o torna útil em uma ampla gama de aplicações.

Figura 4: Estrutura do óxido de grafeno e grupos funcionais. Os átomos de carbono estão representados a preto e os de oxigênio a vermelho.



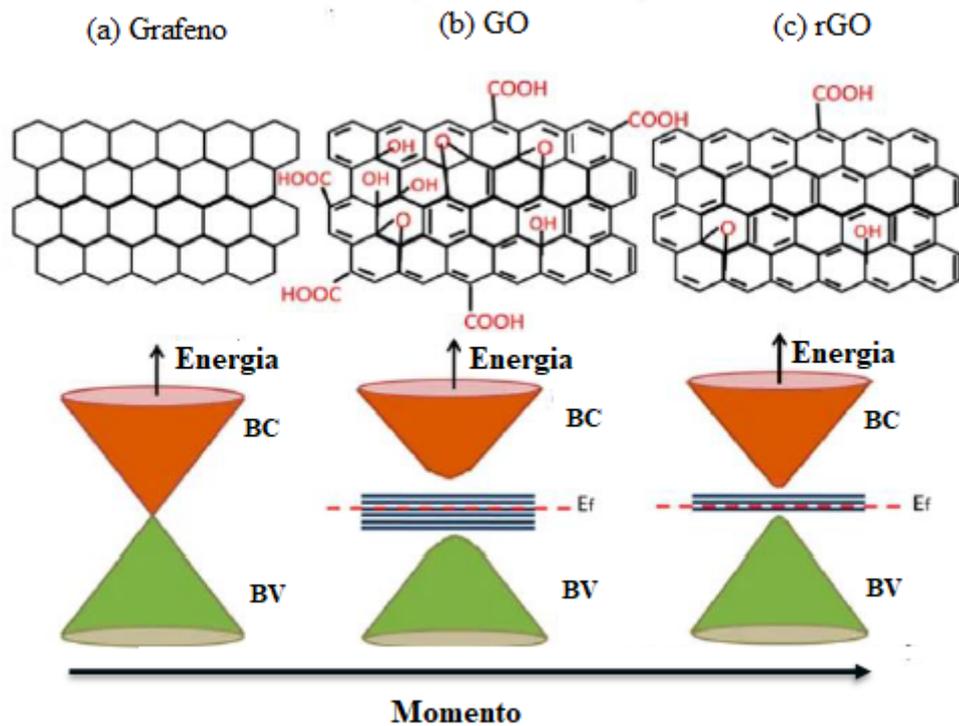
Fonte: Adaptado da Referência 22.

Entre as possíveis aplicações do óxido de grafeno, destacam-se a sua utilização como material para sensores, baterias, capacitores, dispositivos de armazenamento de energia, membranas de filtragem, catalisadores e materiais compostos. O óxido de grafeno também pode ser usado em aplicações biomédicas, como na entrega de medicamentos e na regeneração de tecidos, descritos na referência [23]. Uma das vantagens do óxido de grafeno em relação a outros materiais é a sua capacidade de ser facilmente produzido em grandes quantidades, a partir de fontes de grafeno abundantes. Além disso, o óxido de grafeno é relativamente barato e fácil de manipular, o que o torna uma alternativa promissora a outros materiais existentes.

Apesar de suas propriedades promissoras, o óxido de grafeno ainda é um material em desenvolvimento, e são necessárias mais pesquisas para explorar completamente suas propriedades e aplicações. No entanto, os avanços recentes no campo da nanotecnologia e dos materiais mostram que o óxido de grafeno tem o potencial de revolucionar muitos setores industriais e científicos. Além das mudanças das propriedades física e química, a presença de grupos funcionais na superfície das folhas de GO é útil para ligar-se a outros materiais. Isto é possível pelo fato de grupos oxigenados serem altamente reativos, podendo reagir com a superfície de outros materiais através de uma ligação covalente, não covalente, atração eletrostática, adsorção física ou forças de Van der Waal, que pode ser observado na referência [24]. Outra característica muito importante que precisa ser mencionada é a facilidade que se tem de modificar sua superfície.

O GO é composto por camadas de grafeno (uma única camada de átomos de carbono em uma estrutura hexagonal) com grupos funcionais de oxigênio ligados às bordas e às superfícies das camadas. Esses grupos funcionais criam lacunas na estrutura de bandas do grafeno, o que resulta em uma banda proibida (gap) na região da energia de 2-4 eV, descritos na referência [25]. Essa banda proibida torna o GO um material isolante elétrico, com baixa condutividade. Já o rGO é obtido a partir do GO através de processos de redução, que removem alguns dos grupos funcionais de oxigênio e aumentam a condutividade do material. Isso ocorre porque a remoção de grupos funcionais reduz o tamanho da banda proibida e permite que os elétrons possam se mover mais livremente pela estrutura.

Figura 5: Representação esquemática da estrutura de bandas da anatase pura e N-dopada e rutilo. As energias não estão em escala



Fonte: Adaptado da referência 26.

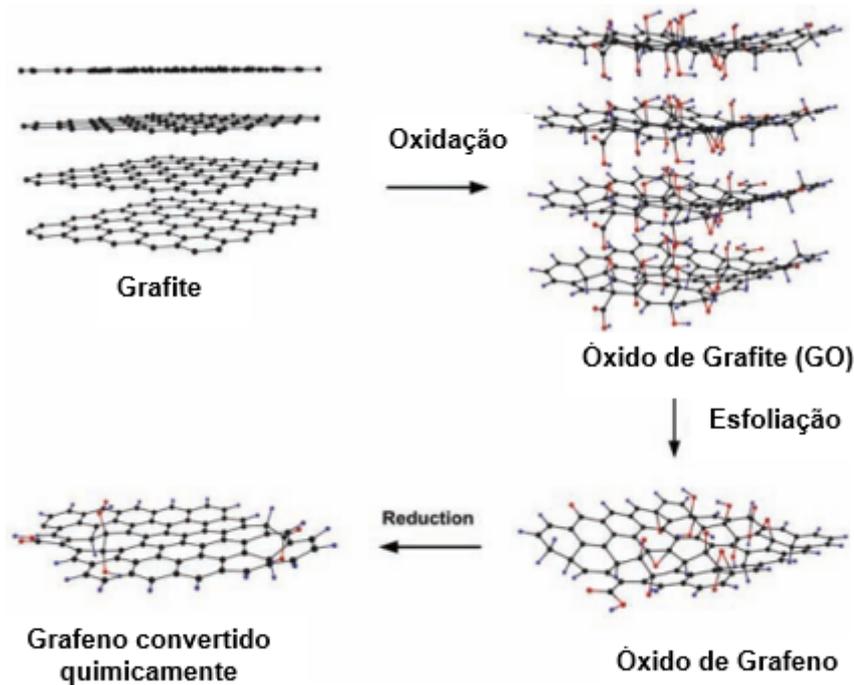
A estrutura de bandas do rGO ainda contém uma banda proibida que pode ser observado pela figura 5, mas é menor que a do GO, na região da energia de 0,1-1 eV, que pode ser encontrado na referência [25]. Essa banda proibida pode ser ajustada através de técnicas de redução para controlar a condutividade do rGO. Além disso, o rGO exibe propriedades de semicondutores, tornando-o útil em aplicações eletrônicas. De modo geral, a estrutura de bandas do GO apresenta uma banda proibida significativa, o que o torna isolante elétrico, enquanto a estrutura de bandas do rGO contém uma banda proibida menor, tornando-o um semicondutor com maior condutividade do que o GO. Essas diferenças na estrutura de bandas são fundamentais para as propriedades elétricas e ópticas únicas desses materiais, e têm implicações importantes para suas aplicações em eletrônica e outras áreas tecnológicas.

A condutividade elétrica e a mobilidade eletrônica elevadas na monocamada de grafeno têm origem em uma pequena massa efetiva. Uma vez que a estrutura eletrônica de uma monocamada de grafeno sobrepõe dois pontos cônicos na zona de Brillouin que é uma célula unitária do espaço recíproco, como representado na figura 5, os portadores de carga podem ser interpretados como elétrons “sem massa” ou férmions de Dirac, descritos na referência [26]. Assim, os elétrons em uma única camada de grafeno comportam-se como partículas sem massa, deslocando-se a uma velocidade de aproximadamente $10^6 m/s$.

1.4 Óxido de Grafeno Reduzido

O óxido de grafeno reduzido, também conhecido como rGO, é um material que resulta da redução do óxido de grafeno (GO), através de processos químicos ou térmicos. O rGO possui uma estrutura similar ao grafeno, mas com algumas diferenças importantes. Uma das principais diferenças é que o rGO apresenta defeitos estruturais, que são gerados durante o processo de redução. Esses defeitos podem ser de vários tipos, como lacunas na rede cristalina, grupos funcionais adicionais ou áreas não completamente reduzidas, descritos na referência [28].

Figura 6: Esquema ilustrativo da formação do GO e rGO a partir da oxidação do grafite.



Fonte: Adaptado da Referência 27.

Apesar desses defeitos, o rGO ainda mantém muitas das propriedades interessantes do grafeno, como alta condutividade elétrica e térmica, elevada área superficial e alta resistência mecânica. Além disso, o rGO é mais fácil de ser produzido em larga escala do que o grafeno puro, o que o torna mais acessível para aplicações tecnológicas. O rGO tem sido explorado em várias áreas, incluindo eletrônica, energia, sensores e materiais compósitos. Por exemplo, o rGO pode ser utilizado como eletrodo em baterias e supercapacitores, devido à sua alta condutividade elétrica e grande área superficial. Além disso, o rGO tem sido utilizado na fabricação de sensores para detecção de gases e em aplicações na área de biomedicina, como em sistemas de liberação controlada de medicamentos, descritos na referência [28].

A técnica mais utilizada para preparar grafeno convertido quimicamente é a redução química do óxido de grafeno, conforme mostrado na figura 6. O óxido de grafeno é geralmente sintetizado por esfoliação de GO obtido por oxidação de pó de grafite natural com vários oxidantes em meio ácido. O método típico de sintetizar GO foi desenvolvido por Hummers et al. (1957), descrito na referência [29]. Nesse caso, o grafite foi oxidado pelo tratamento com $KMnO_4$ e $NaNO_3$ em H_2SO_4 concentrado para formar GO, então GO foi esfoliado em folhas de óxido de grafeno em água por ultrassom para formar uma dispersão aquosa estável. Existem outros métodos mais eficazes para produzir rGo.

1.5 Sinergismo

O sinergismo entre nanomateriais refere-se à exploração das propriedades complementares e/ou reforçadoras que surgem quando dois ou mais nanomateriais diferentes são combinados ou utilizados em conjunto. Esse sinergismo pode ser alcançado pela incorporação ou combinação de nanomateriais em diversas áreas da ciência e tecnologia, resultando em melhorias significativas em termos de desempenho, funcionalidade e aplicação de materiais em diversas áreas, como pode ser observado na referência [30].

Alguns exemplos de sinergismo entre nanomateriais são:

- Sinergismo em nanocompósitos: A combinação de diferentes nanomateriais em nanocompósitos pode levar a propriedades únicas e aprimoradas. Por exemplo, a incorporação de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas pode melhorar significativamente a resistência mecânica e a condutividade elétrica dos materiais, descritos na referência [31].
- Sinergismo em nanomedicina: A combinação de nanomateriais com funcionalidades específicas pode resultar em sistemas de entrega de medicamentos mais eficientes e direcionados. Por exemplo, a combinação de nanopartículas de ouro com agentes terapêuticos pode melhorar a entrega controlada de medicamentos para locais específicos do corpo, que pode ser observado na referência [32].
- Sinergismo em catálise: A utilização de nanomateriais como suporte para catalisadores pode aumentar a área superficial ativa e melhorar a eficiência das reações. Além disso, a combinação de diferentes nanomateriais como catalisadores pode levar a reações catalíticas mais eficientes e seletivas, descritos na referência [33].
- Sinergismo em sensores: A combinação de diferentes nanomateriais em sensores pode melhorar a sensibilidade, seletividade e estabilidade do dispositivo. Por exemplo, a utilização de nanotubos de carbono funcionalizados em sensores eletroquímicos descritos na referência [34], pode aumentar a capacidade de detecção de analitos específicos.
- Sinergismo em fotônica: A combinação de nanomateriais com diferentes propriedades fotônicas pode levar à criação de dispositivos ópticos inovadores. Um exemplo descrito na referência [35], mostra que a combinação de pontos quânticos com nanofios semicondutores pode resultar em dispositivos fotônicos mais eficientes.
- Sinergismo em nanoeletrônica: A combinação de diferentes nanomateriais em dispositivos eletrônicos pode levar a maior eficiência, menor consumo de energia e melhores propriedades de transporte de carga, que pode ser observado na referência [36].

Neste trabalho, estaremos demonstrando o sinergismo de nanocristais de TiO_2 dopados com níquel com o óxido de grafeno nas propriedades elétricas em sensores eletroquímicos e sua aplicação na detecção de ácido ascórbico.

1.6 Sensores Eletroquímicos

Sensores eletroquímicos são dispositivos que utilizam reações eletroquímicas para medir a concentração de um determinado analito em uma amostra. Eles são amplamente utilizados em uma variedade de aplicações, incluindo monitoramento ambiental, análise clínica e controle de processos industriais, que pode ser observado na referência [5]. Existem vários tipos de sensores eletroquímicos, mas todos eles compartilham uma estrutura básica que consiste em um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. O eletrodo de trabalho é o ponto onde ocorre a reação eletroquímica que gera um sinal elétrico proporcional à concentração do analito em questão. O eletrodo de referência é utilizado para manter um potencial constante durante a medição, enquanto o eletrodo auxiliar é responsável por fornecer corrente elétrica para o sistema, descrito na referência [37].

Os sensores eletroquímicos podem ser classificados em dois grandes grupos: potenciométricos e amperométricos. Sensores potenciométricos medem a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, enquanto sensores amperométricos medem a corrente

elétrica gerada pela reação eletroquímica no eletrodo de trabalho. A detecção direta de muitos compostos biológicos e ambientais por meio da eletroquímica é comumente utilizada na eletroanálise, alguns exemplos de detecção pode ser encontrados na referência [38]. As mudanças superficiais afetam diretamente a capacidade de reconhecimento ou amplificação de corrente, graças a efeitos catalíticos que reduzem o sobrepotencial dos processos eletródicos, catálise redox ou aumento da seletividade através da restrição da passagem de espécies interferentes, utilizando membranas apropriadas.

Com o objetivo de aprimorar as respostas eletroquímicas em relação aos eletrodos convencionais, as superfícies dos eletrodos são frequentemente modificadas. Dentre os principais interesses, destacam-se o aumento de seletividade, sensibilidade, estabilidade química e eletroquímica, bem como a ampliação da janela de potencial e resistência à adsorção de interferentes, juntamente com o estudo fundamental dos processos interfaciais, descritos na referência [39]. É necessário aprimorar o desempenho dos eletrodos e projetar interfaces de forma racional.

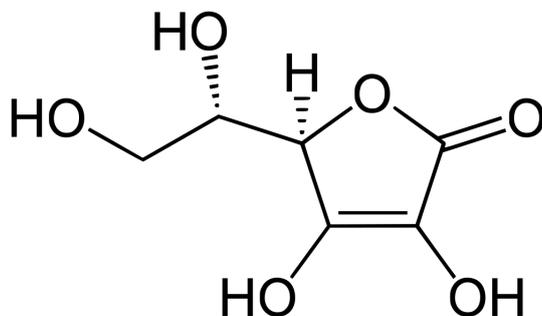
Em particular, um eletrodo quimicamente modificado é um material condutor ou semicondutor revestido por um filme mono ou multimolecular iônico ou polimérico, que altera as propriedades eletroquímicas da interface. Os substratos condutores e semicondutores são derivados de materiais convencionais, enquanto os materiais adsorvidos variam bastante em termos de origem e propriedades.

1.6.1 Sensores de Ácido Ascórbico

A vitamina C, também conhecida como ácido ascórbico (AA), é um poderoso antioxidante solúvel em água que está amplamente presente em sistemas biológicos e alimentos. A forma bioquimicamente e fisiologicamente ativa do AA é o enantiômero L, que possui uma estrutura de γ -lactona que pode ser observado na figura 7. O AA desempenha um papel crucial no corpo, especialmente na produção de colágeno, uma proteína importante para a manutenção da pele, ossos, cartilagens, revestimentos articulares, dentes, gengivas e veias de sangue, descritos na referência [40].

Além disso, o AA está envolvido em vários processos biológicos, como a absorção de ferro, metabolismo de aminoácidos, cicatrização de feridas, produção de hormônios corticais adrenais e a amidação enzimática de neuropeptídeos. Como um antioxidante forte, o AA atua como um eliminador ideal de radicais livres e singletos de oxigênio, bem como um agente quelante. O AA doa dois elétrons através da transferência de um átomo de hidrogênio, produzindo o íon radical ascorbato, também conhecido como semideidroascórbico ácido, que pode se transformar em ácido dehidroascórbico, descritos na referência [41].

Figura 7: Ácido 2,3-enediol-L-gulônico de acordo com a União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC).



Fonte: Adaptado da Referência 42.

Devido às suas potentes propriedades antioxidantes, o AA pode proteger constituintes oxidáveis, como compostos fenólicos e de sabor, e combater doenças induzidas por radicais

livres. A faixa de referência padrão para o AA no corpo é de 0,6 a 2mg/dL, e muitas doenças estão diretamente relacionadas a alterações em sua concentração descritos na referência [43]. O corpo tem um mecanismo confiável para regular a concentração de AA, garantindo seu papel crucial na manutenção da saúde. Devido a essas aplicações, sensores eletroquímicos vem sendo desenvolvidos com o objetivo de identificar a presença e a quantidade do AA em amostras distintas, com considerável seletividade e sensibilidade.

Os eletrodos modificados com TiO_2 são amplamente utilizados em eletroquímica devido às suas propriedades únicas. O dióxido de titânio é um semicondutor que apresenta uma banda proibida entre a sua banda de valência e a banda de condução. Além disso, o TiO_2 tem alta estabilidade química e térmica, boa condutividade elétrica e é biocompatível, tornando-se uma excelente escolha para a fabricação de eletrodos modificados. Os eletrodos modificados com TiO_2 apresentam uma ampla gama de aplicações em eletroquímica, como em células solares, sensores, dispositivos eletroquímicos para a detecção de compostos orgânicos, remediação ambiental, entre outros. Isso se deve à capacidade do TiO_2 de catalisar reações de oxidação e redução, o que permite que o eletrodo seja utilizado em diversas reações eletroquímicas.

O grafeno é um material adequado para detecção eletroquímica por causa de suas excelentes propriedades, como alta relação entre superfície e volume, defeitos abundantes e altas taxas de transferência de elétrons que pode ser encontrado na referência [44]. como resultado, grafeno e materiais relacionados, como óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido (rGO), foram trazidos à tona no campo da detecção. Recentemente, uma série de relatórios têm demonstrado que nano partículas de grafeno híbridas podem atuar sinergicamente para oferecer uma série de propriedades físico-químicas únicas que são desejáveis e vantajosas para aplicações de detecção. Além disso, eletrodos compostos de grafeno garantem grande área de superfície específica e alta condutividade elétrica levando sensores com excelentes desempenhos, descritos na referência [43]. Para melhorar ainda mais o desempenho eletroquímico do grafeno, o acoplamento com nanopartículas (NPs) é uma alternativa que vem sendo utilizada, devido às propriedades catalíticas e eletrônicas únicas, as NPs aceleram a transferência de elétrons e reduzem a sobretensão do processo eletroquímico, descritos na referência [45]. A utilização de eletrodos modificados com NPs de metais nobres foi a estratégia vencedora para melhorar a atividade elétrica, descrito na referência [46].

2 Procedimentos experimentais

2.1 Materiais e Métodos

2.1.1 Síntese e Caracterização dos Nanomateriais

Os nanocristais de TiO_2 puros e dopados com níquel foram sintetizados no grupo (SILVA, 2021). As propriedades ópticas, estruturais e vibracionais foram investigadas utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção óptica, difração de Raios-X e espectroscopia Raman. Os espectros de AO foram registrados utilizando um espectrofotômetro UV-VIS-NIR da marca Shimadzu, modelo UV-3600, no modo de refletância. Os difratogramas de Raios-X foram obtidos utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação monocromática $Cu-K\alpha_1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com um passo angular de $0,02^\circ$. Os espectros Micro-Raman foram obtidos usando a linha de 780 nm de um espectrômetro Ocean Optics como fonte de excitação.

2.1.2 Modificação dos eletrodos de carbono vítreo

Antes da modificação do eletrodo, foi feito o polimento do eletrodo de trabalho de carbono vítreo, em que foi realizado com a referência do Ferrite - Ferro, cianeto e potássio, para encontrar uma curva que descreva um eletrodo limpo. O procedimento de limpeza do eletrodo foi realizado

com uma primeira limpa com água deionizada, depois submetido a um tratamento com alumina em um procedimento de 10 voltas circulares, e por fim foi levado ao álcool e colocados em um banho de ultrassom. Realizados os procedimentos de limpeza, o eletrodo de carbono vítreo foi submetido a uma diferença de potencial de 0 a 1,4eV dentro da célula eletroquímica composta por uma solução de tampão fosfato a $\text{pH} = 7$ que é utilizado para simular situações biológicas em que o ácido ascórbico é encontrado.

O eletrodo de carbono vítreo (GCE) foi modificado com $5\mu\text{m}$ de óxido de grafeno (GO) (1mg/ml em DMF) secando sob atmosfera inerte. Após a limpeza, a camada foi aplicada na superfície do eletrodo por gotejamento, transferindo de suspensão de GO seguido por sonicação em água por 1 min. Esta camada foi deixada secar em Ar por 5 min. O eletrodo de carbono vítreo foi polido com alumina em um feltro de polimento. Após a limpeza mecânica, o eletrodo de carbono vítreo foi pré tratado eletroquimicamente em uma sequência de 10 varreduras de potencial cíclico de 0 a +1,4 V, em uma solução tampão fosfato adequado a um $\text{pH} 7,0$, que apresenta um pico mais bem definido comparado a outros eletrólitos que pode ser observado na referência [47].

O eletrodo de carbono vítreo (GCE) foi modificado com $5\mu\text{m}$ de dióxido de Titânio dopado com níquel (1mg/ml em DMF) secando sob atmosfera inerte. Após a limpeza, a camada foi aplicada na superfície do eletrodo por gotejamento, transferindo de suspensão de $\text{Ni} - \text{TiO}_2$ seguido por sonificação em água por 1 min. Esta camada foi deixada secar em Ar por 5 min. O mesmo procedimento foi adotado para analisar o sinergismo dos nanocristais de $\text{Ni} - \text{TiO}_2$ com GO.

2.1.3 Caracterização eletroquímica dos sensores

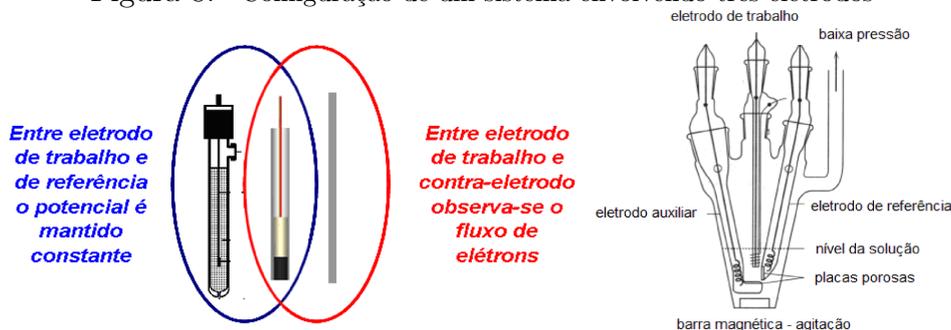
As medidas de VC foram realizadas no laboratório de Eletroquímica e Microsistemas de análise, do instituto de química da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) com o auxílio de um potenciostato Autolab PGSTAT 302 (Eco Chemic, Utrecht, Holanda) acoplado a um microcomputador equipado com interface GPES para controle de potencial, aquisição e processamento de dados. O eletrodo de trabalho utilizado é de carbono vítreo (GCE) (BAS) ($d = 3\text{mm}$), enquanto o contra eletrodo era um fio de platina (Pt) e o eletrodo de referência um Ag/AgCl, Cl^- (sat), todos contido em uma célula eletroquímica de compartimento único com capacidade volumétrica de 10 mL. O comportamento eletroquímico foi avaliado a uma faixa de potencial de 0 a 1,4eV a uma velocidade de varredura de 50mV/s .

A técnica eletroanalítica conhecida como voltametria tem como base os fenômenos que acontecem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina da solução próxima a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, já que a cela eletroquímica é operada na presença de uma corrente elétrica ($i > 0$), que é medida em função da aplicação controlada de um potencial. Dessa forma, a medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, ao aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, é utilizada para obter informações sobre o analito, descrito na referência [37].

Na técnica de voltametria, as células eletroquímicas utilizadas podem ser compostas por dois, três ou até quatro eletrodos. Os sistemas de dois e três eletrodos são os mais comuns para fins analíticos. Em um sistema de dois eletrodos, existe um eletrodo de trabalho com superfície relativamente pequena e um eletrodo de referência com área relativamente grande. Nesse tipo de sistema, o potencial é aplicado no eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência, fazendo com que apenas o eletrodo de trabalho se polarize. No entanto, essa configuração apresenta algumas limitações, como o fato de que a corrente resultante da varredura percorre o eletrodo de referência, o que pode gerar distorções nos voltamogramas. Além disso, a resistência da célula pode aumentar em meios não aquosos, o que também pode afetar

a corrente que passa pelos eletrodos, tornando inviável a utilização da técnica nessas condições, que pode ser observado na referência [37].

Figura 8: Configuração de um sistema envolvendo três eletrodos



Fonte: Referência 37.

Para solucionar as limitações dos sistemas de dois eletrodos, os sistemas de três eletrodos são mais frequentemente utilizados, como pode ser observado na figura 8. O terceiro eletrodo, chamado de eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo, pode ser de platina, ouro, carbono vítreo, entre outros materiais. Esse eletrodo auxiliar foi introduzido para garantir uma situação potencioestática. Nessa configuração, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional que atua quando uma diferença de potencial é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Esse amplificador faz com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do eletrodo auxiliar diminua. Assim, a corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, evitando distúrbios no eletrodo de referência, que pode ser encontrado na referência [22]. Em geral, para garantir uma condutividade elétrica adequada no sistema, eletrólitos de suporte são escolhidos. Estes consistem em soluções com concentrações relativamente elevadas de sais inertes, geralmente de 50 a 100 vezes superiores às concentrações esperadas do analito ou das espécies em estudo. Esses sais podem ser responsáveis não apenas por assegurar a condutividade elétrica do meio, mas também por garantir uma força iônica constante e adequada, controle de pH (quando os sais são combinados para obter sistemas tamponados), entre outras funções, descritas na referência [22].

A atração predominante do eletrodo é por espécies carregadas positiva ou negativamente, que podem reagir ou não na sua superfície. Além disso, espécies neutras também interagem com o eletrodo por meio da adsorção. Como resultado, as reações eletrodicas ocorrem em uma série de etapas, que devem ser consideradas para descrever qualquer processo eletrodico. Primeiro, é necessário considerar o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e, segundo, a reação que ocorre no eletrodo. A corrente ou velocidade de reação eletrodica é governada por processos como a transferência de massa (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície), transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo) e reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons, estão descritas na referência [37].

É essencial que o transporte de massa seja contínuo para que a concentração da espécie eletroativa de interesse na superfície do eletrodo não decaia rapidamente, inviabilizando a relação com a concentração do analito na solução. Existem três formas pelas quais o transporte de massa pode ocorrer: migração, convecção e difusão. Em voltametria, as condições experimentais são ajustadas para minimizar o transporte por migração (movimento de íons através da solução causado pela atração ou repulsão entre as espécies iônicas em solução e o eletrodo de trabalho) e convecção (movimentação das espécies causadas por perturbação mecânica do fluxo da solução), descritos na referência [22]. O uso de excesso de eletrólito não reativo na solução ou eletrólito suporte que impede a formação de um campo elétrico devido ao gradiente de cargas na

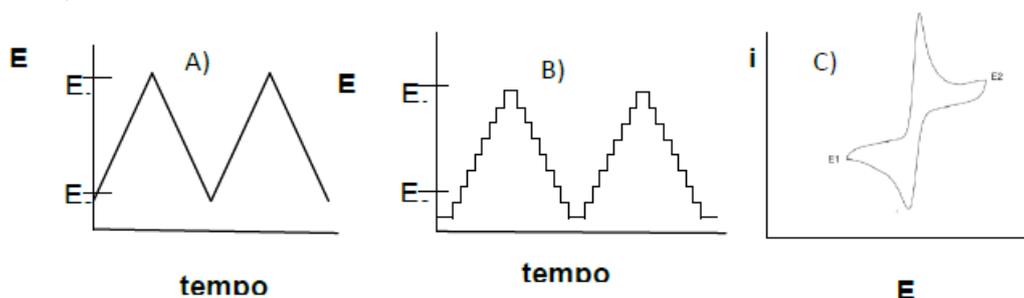
migração. Já o transporte convectivo é minimizado cessando o distúrbio mecânico da solução (agitação mecânica e/ou borbulhamento de gás) antes de se aplicar o potencial de trabalho. Em voltametria, considera-se que o transporte de massa seja basicamente por difusão.

2.1.4 Voltametria cíclica

A técnica mais utilizada para obter informações qualitativas sobre processos eletroquímicos é a voltametria cíclica. Sua eficiência reside na capacidade de fornecer rapidamente informações sobre a termodinâmica dos processos redox e a cinética das reações heterogêneas de transferência de elétrons, que pode ser observado na referência [48]. Em uma análise voltamétrica, o potencial é inicialmente aplicado em um valor em que nenhuma redução ocorre. À medida que o potencial é variado para regiões mais negativas (catódicas), ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à sua concentração. Quando o potencial atinge um valor em que nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é variado no sentido inverso até o valor inicial. Se a reação for reversível, os produtos gerados no sentido direto serão oxidados quando se localizarem próximos à superfície do eletrodo, gerando um pico simétrico ao pico da redução. O tipo de voltamograma gerado depende do mecanismo redox que o composto sofre no eletrodo, tornando a voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para estudos mecanísticos.

Dois componentes principais determinam as reações que ocorrem no eletrodo: a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo. Em alguns casos, ainda podem ocorrer reações químicas acopladas a algum desses processos. A aplicação do potencial na voltametria cíclica é representada na figura 9. No eletrodo de trabalho estacionário, a variação do potencial é feita de forma linear, alternando entre crescente e decrescente em relação à referência, em uma solução sem agitação. Podem ser utilizados simples ou múltiplos ciclos, dependendo da informação desejada. Durante a varredura, o potenciostato registra a corrente gerada em função do potencial aplicado que pode ser observado na figura 9.

Figura 9: Aplicação do potencial para a voltametria cíclica: a) potencial com varredura linear e b) potencial do tipo escada c) voltamograma obtido para um sistema reversível



Fonte: Referência 37.

Em alguns casos, no entanto, o potencial é aplicado em degraus, com degraus de potenciais pequenos (da ordem de 10 mV) e tempo de duração curto (50 ms), onde a corrente é lida apenas no final deste intervalo. Esse método é usado para minimizar a contribuição da corrente capacitiva na corrente total. Devido às etapas de potencial serem pequenas, as equações para as respostas da voltametria cíclica são consideradas idênticas às provenientes da voltametria cíclica de varredura linear, descritos na referência [37]. Para uma abordagem sintética desse aspecto, podemos considerar um processo eletroquímico simples e reversível, de acordo com as referências [49] e [50].

2.1.5 Determinação de Ácido Ascórbico

O ácido ascórbico foi determinado, primeiramente a partir de uma solução padrão deste analito. Preparou-se uma solução tampão fosato do padrão de AA e adicionou-se a célula eletroquímica, cujo volume inicial era de 5ml e foi adicionado alíquotas sucessivas de 50 μ L de AA.

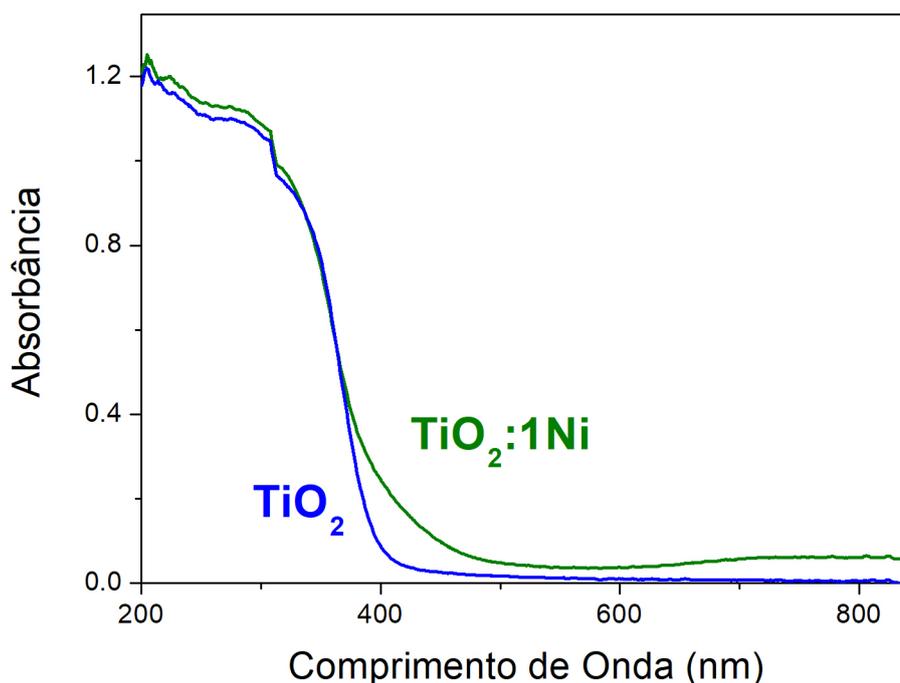
3 Resultados e discussões

3.1 Caracterizações dos Nanomateriais

3.1.1 Absorção óptica

A Figura 11 mostra os espectros de absorção óptica (AO) dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com níquel. Observa-se uma banda de absorção no ultravioleta, característica de nanocristais de TiO_2 puro. No espectro do $TiO_2 : 1Ni$, além da banda de AO no ultravioleta, um deslocamento e o aparecimento de bandas adicionais características dos íons Ni podem ser observadas, demonstrando um aumento na faixa de detecção para o visível com a incorporação de íons Ni nos nanocristais de TiO_2 . Outras concentrações de níquel foram investigadas na referência [51].

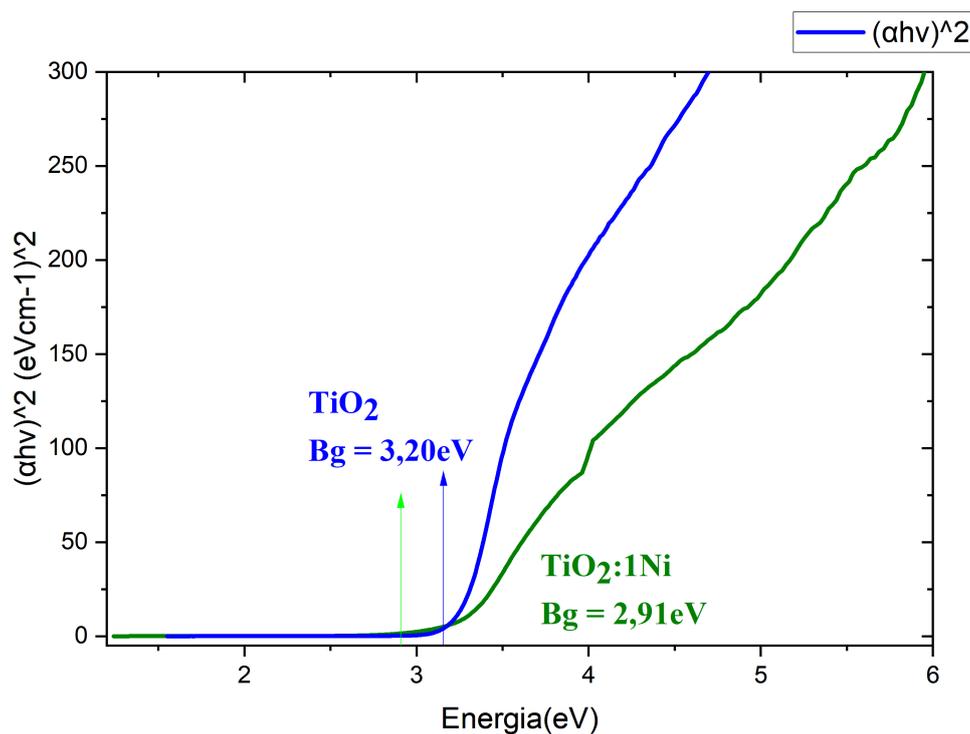
Figura 10: Espectro de absorção do TiO_2 e $TiO_2 : 1Ni$.



Fonte: Autor.

Para determinar o valor do band gap utilizou-se a relação de Tauc e Davis-Mott (Figura 10). Verifica-se que com a dopagem ocorre uma diminuição na energia de band gap em excelente acordo com a confirmação da dopagem (Veja seção 1.2)

Figura 11: Espectro utilizando a relação de com os valores de nanocristais de TiO_2 puro e dopado com níquel ($TiO_2:1Ni$).

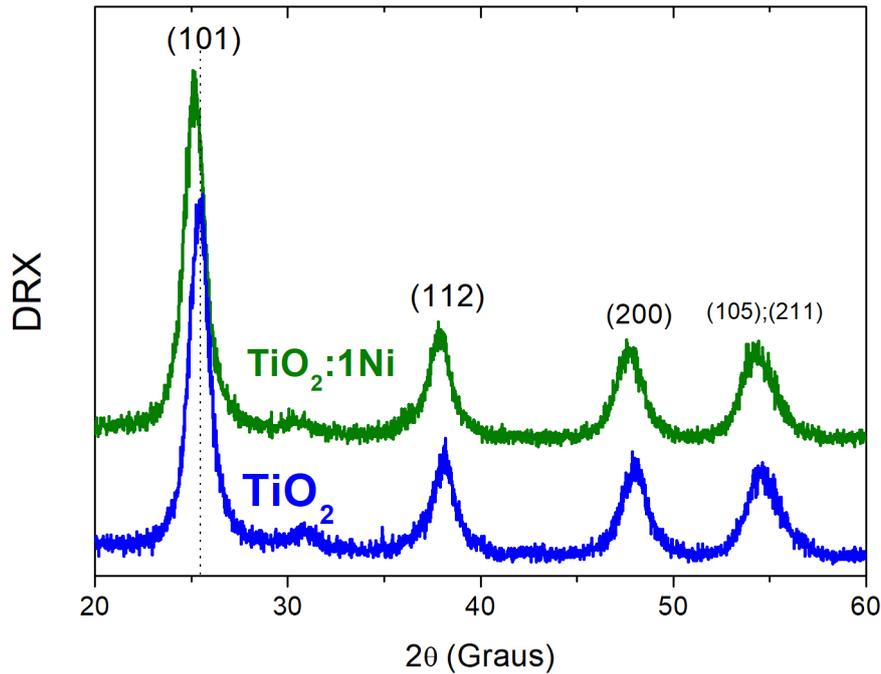


Fonte: Autor.

3.1.2 Difração de Raios X

Nos difratogramas de raios-X da Figura 12, os picos de difração são correspondentes aos planos cristalinos (101), (112), (200), (105) e (211) do padrão de fase anatase do TiO_2 (cartão JCPDS no.01-084-1285). A mudança para ângulos mais baixos é atribuída à presença de dopagem devido ao aumento de parâmetros de rede como resultado do raio iônico do íon Ti^{4+} (0,61Å) ser menor que o do íon níquel (0,69 Å).

Figura 12: Difratomogramas de raios-X das amostras de TiO_2 e $Ni - TiO_2:1Ni$

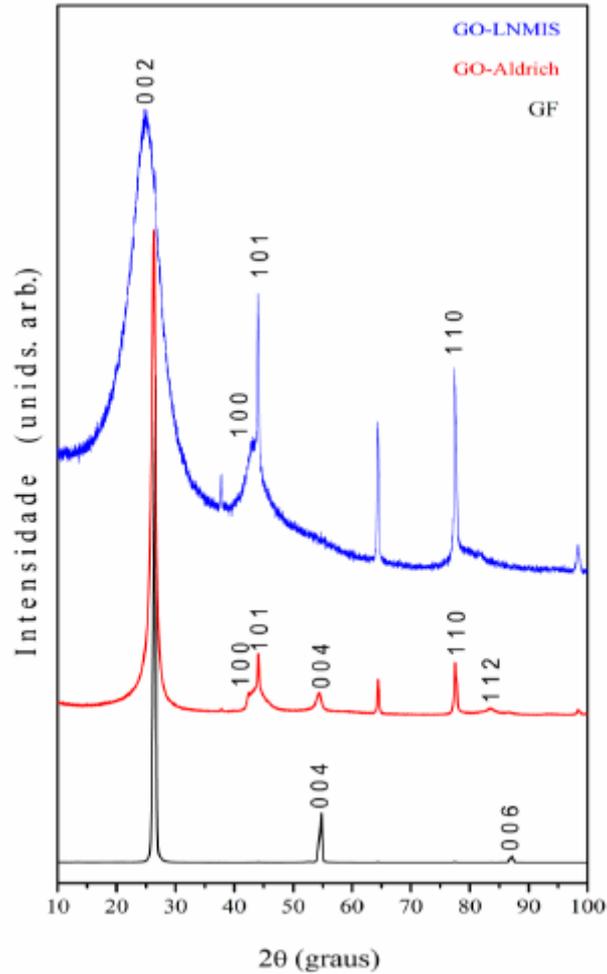


Fonte: Autor.

Assim, a vacância de oxigênio que gerou para o balanço de carga local, além do íons intersticiais na rede gera uma desordem na rede confirmada pelo alargamento do picos de difração na amostra $TiO_2:1Ni$. Portanto, com base nesses resultados, confirmamos a incorporação de íons níquel em nanocristais de TiO_2 sem alterar a fase cristalina.

Os resultados obtidos por meio do difratograma de Raios-X (DRX) do óxido de grafeno descritos na referência [26], revelaram informações importantes sobre sua estrutura cristalográfica. Ao analisar o difratograma, observou-se a presença de picos característicos que indicam a organização da estrutura do óxido de grafeno produzido pela empresa Sigma-Aldrich (GO-Aldrich) em comparação com os materiais sintetizado no LNMIS (GO-LNMIS), apresentados na figura 13. Os picos de difração no difratograma do óxido de grafeno permitem determinar os espaçamentos interplanares e a disposição dos átomos na rede cristalina. Esses picos fornecem informações sobre a natureza e a ordem estrutural do material. Além disso, a posição e a intensidade dos picos de difração podem fornecer informações sobre a qualidade cristalina do óxido de grafeno. Quanto mais nítidos e estreitos forem os picos, maior será a qualidade cristalográfica do material.

Figura 13: Difratoformas de raios-X das amostras GF, GO-Aldrich e GO-LNMIS



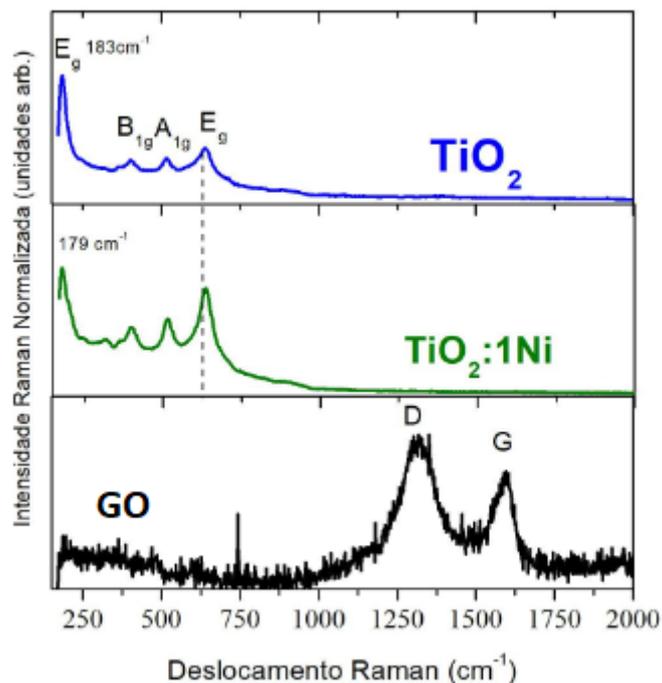
Fonte: Referência 26.

No difratograma de flocos de grafite, observa-se um pico de difração estreito e intenso centrado em $2\theta = 26,7^\circ$, correspondente aos planos de difração (0 0 2) e um espaçamento interplanar de 0,336 nm. Além disso, são identificados dois picos menos intensos, centrados em $2\theta = 54,5^\circ$ e $2\theta = 86,5^\circ$, que correspondem aos planos de reflexão (0 0 4) e (0 0 6), respectivamente. Esses picos são características da estrutura hexagonal do grafite que pode ser observado na referência 52.

3.1.3 Espectroscopia Raman

A Figura 14 mostra os espectros Raman dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com níquel ($TiO_2:Ni$) e o GO. As bandas Raman observadas são os quatro modos ativos característicos da anatase TiO_2 com simetrias E_g , B_{1g} , A_{1g} , confirmando a formação de cristais de TiO_2 em uma fase anatase pura. Durante o processo de dopagem de níquel, a banda E_g desloca para menores frequências e ocorre um alargamento. Esse efeito está relacionado a substituição de Ni por Ti^{4+} em nanocristais de TiO_2 , gerando uma vacância de oxigênio, para o equilíbrio de carga local, criando assim defeitos na rede cristalina do TiO_2 .

Figura 14: Espectro Raman das amostras TiO_2 , $TiO_2 : 1Ni$ e GO.



Fonte: Autor.

O espectro Raman da amostra GO exibe duas bandas características primárias, D e G. A banda D corresponde ao alongamento da ligação C-C. A banda G resulta do espalhamento de primeira ordem do E_{2g} fônion dos átomos sp^2 C no centro da zona de Brillouin. A banda D predominante indica uma significativa desordem estrutural causada pela incorporação de íons O-, confirmando a formação de óxido de grafeno.

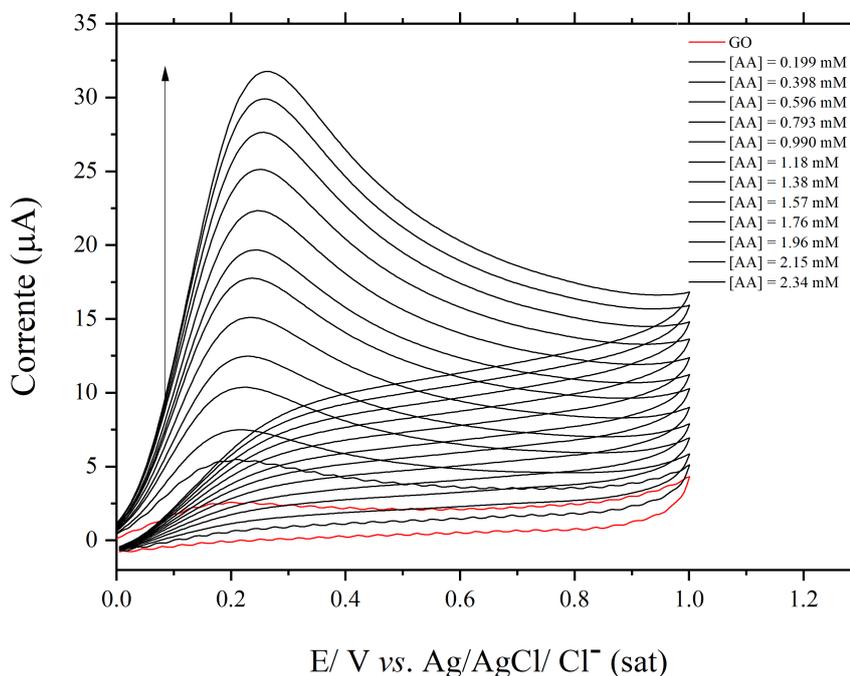
3.2 Aplicação em Sensores Eletroquímicos

Com o objetivo de avaliar as propriedades elétricas, como picos anódicos e catódicos, velocidade de varredura ideal, e área obtida entre a relação tensão e corrente, foram investigadas com base nas medidas de voltametria cíclica (VC), foi analisada a atividade do eletrodo modificado, foram conduzidos estudos utilizando o ácido ascórbico como analito. Embora o ácido ascórbico apresente um potencial redox $E^0 = 54mV$, sua oxidação eletroquímica requer altos sobrepotenciais e pode sofrer interferência de outras espécies oxidáveis presentes em amostras biológicas. Este trabalho investigou o potencial do sensor modificado na eletro-oxidação do ácido ascórbico, utilizando a técnica de voltametria cíclica(VC).

3.2.1 Eletrodo modificado com GO

O efeito da modificação do eletrodo de carbono vítreo foi avaliado na presença de $5\mu mol/L$ de ácido ascórbico. Os voltagramas de voltametria cíclica pode ser observados na figura 15. Em comparação com o eletrodo de carbono vítreo não modificado na presença de ácido ascórbico que pode ser encontrado na referência [47], o eletrodo modificado com GO apresenta maior pico de corrente.

Figura 15: Voltametria cíclica em tampão fosfato pH 7,0 utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno (GCE:GO) variando a concentração de ácido ascórbico de 0,199 a 2,53mM.



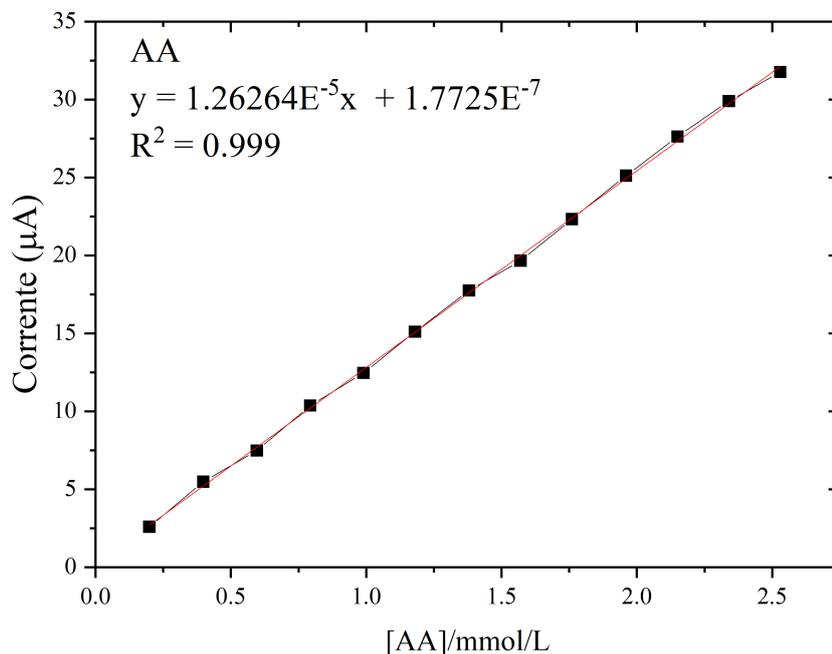
Fonte: Autor.

O pico de corrente que pode ser observado na figura 15, representa a detecção de ácido ascórbico. A relação entre a corrente e o potencial pode ser observado na figura 16 com a variação de concentração de ácido ascórbico (AA) de $0,199 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ à $2,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. As curvas de regressão linear foram determinadas por cinco curvas de calibração foi obtida uma curva média. O limite de detecção (LOD) é comumente utilizado para definir a menor quantidade ou concentração de um componente que pode ser detectada de maneira confiável utilizando um método analítico específico. Em termos simples, o LOD representa a menor concentração de uma substância que podemos distinguir das concentrações obtidas em uma amostra em branco, que não contém o componente em questão. Essa medida nos permite identificar a presença ou ausência do componente com base em uma análise precisa e sensível.

$$LOD = 3 \frac{SD}{S} \quad (3.2.1)$$

que para o eletrodo modificado com GO apresenta um LOD de $0,033 \mu\text{mol}$, que corresponde a menor concentração de ácido ascórbico que pode ser detectada.

Figura 16: Curva analítica gerada pelos valores de corrente e concentração de ácido ascórbico (0,199 à 2,53 mM) com eletrodo GCE/GO.



Fonte: Autor.

A dependência linear da densidade de corrente dos materiais com a velocidade de varredura pode ser observada na figura 16, para a qual observa-se um aumento proporcional da corrente máxima na varredura anódica e da corrente máxima na varredura catódica com o aumento da taxa de varredura de potência como mostra a curva analítica de concentração de AA vs corrente. A performance do sensor pode ser detectada pelo limite de quantificação (LOQ) que está no nível acima do qual os resultados quantitativos podem ser obtidos com um determinado grau de confiança. O LOQ é matematicamente definido como igual a 10 vezes o desvio padrão dos resultados para uma série de réplicas usadas para determinar um limite justificável de detecção.

$$LOQ = 10 \frac{SD}{S} \quad (3.2.2)$$

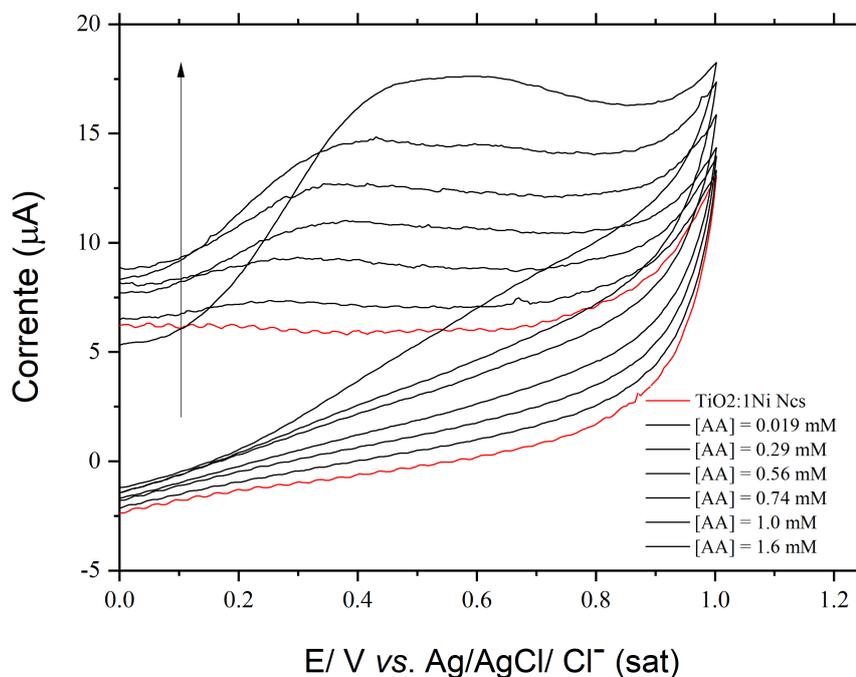
LOQ é determinado analisando a amostra em concentração conhecida e estabelecendo o nível mínimo no qual o analito pode ser detectado de forma confiável. Pode ser determinado como uma única relação de ruído 10:1 ou LOQ pode ser calculados em níveis que se aproximam de acordo com a equação 3.2.2, em que SD representa o desvio padrão e S a inclinação da curva de calibração. Para o sensor de óxido de grafeno foi encontrado um LOQ de 0,11 μmol , que corresponde a menor concentração de analito que o sensor é capaz de detectar.

3.2.2 Eletrodo modificado com $Ni - TiO_2$

O efeito da modificação do eletrodo de carbono vítreo foi avaliado na presença de 5 $\mu\text{mol/L}$ de ácido ascórbico. Os voltogramas de voltametria cíclica pode ser observados na figura 17. Em comparação com o eletrodo de carbono vítreo não modificado na presença de ácido ascórbico que pode ser encontrado na referência [47], o eletrodo modificado com $Ni - TiO_2$ apresenta maior pico de corrente. O comportamento eletroquímico foi estudado pela técnica de voltametria cíclica. A curva de corrente vs potencial com a variação de concentração de ácido ascórbico

(AA) de $0,199.10^{-4}mol/L$ à $2,34.10^{-4}mol/L$ como pode ser observado na Figura 17. O pico de corrente que pode ser observado na figura 17, representa a detecção de ácido ascórbico.

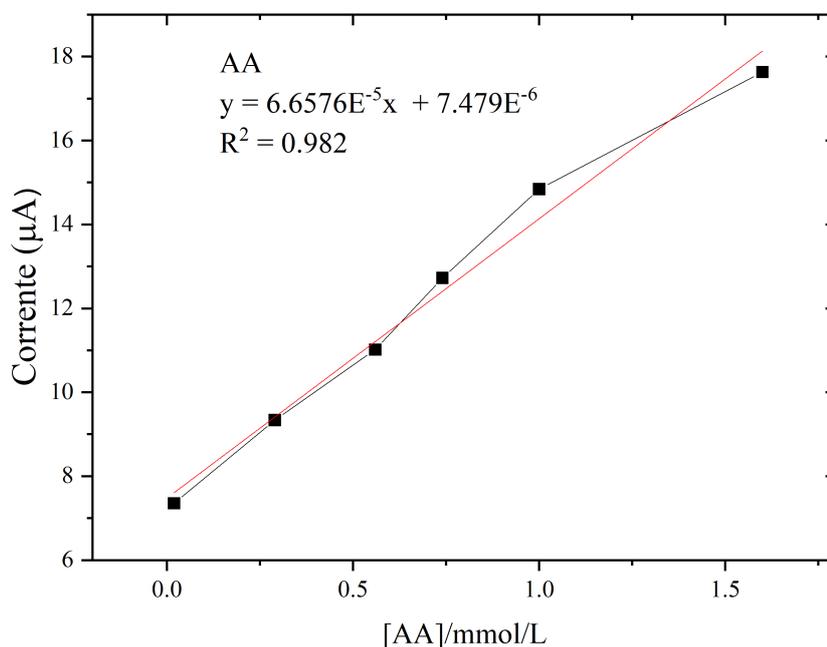
Figura 17: Voltametria cíclica em tampão fosfato pH 7,0 utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com TiO_2Ni (GCE: TiO_2 :1Ni) variando a concentração de ácido ascórbico de 0,0199 a 1,6mM.



Fonte: Autor

A curva analítica da concentração de AA com relação a variação de corrente pode ser observada na figura 18, em que foi possível observar uma correlação linear entre o aumento na intensidade de corrente e a concentração de ácido ascórbico contido na célula eletroquímica em uma faixa de concentração entre $0,199.10^{-4}mol/L$ à $2,34.10^{-4}mol/L$, com coeficiente de correlação igual a $R = 0,982$. Para o esse eletrodo o LOD foi de $0,153 \mu mol$ que corresponde a menor concentração de ácido ascórbico que pode ser detectada por esse sensor.

Figura 18: Curva analítica gerada pelos valores de corrente e concentração de ácido ascórbico (0,0199 a 1,6mM) com eletrodo GCE: TiO_2 :1Ni.



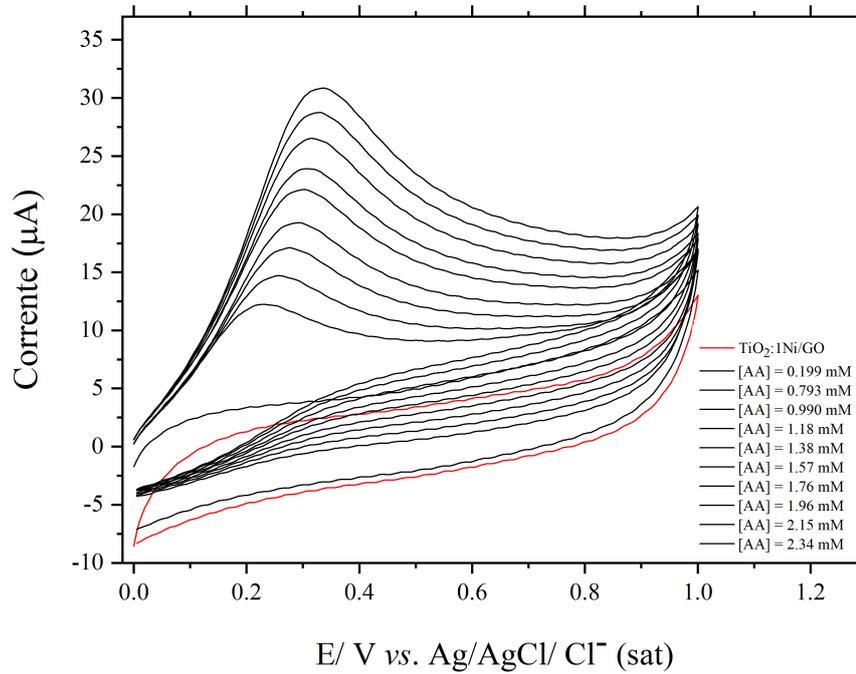
Fonte: Autor.

A relação entre a concentração de AA com a corrente pode ser observada na figura 18, em que houve um aumento proporcional da corrente máxima na varredura anódica e da corrente máxima na varredura catódica com o aumento da taxa de varredura de potência como mostra a curva analítica de concentração de AA vs corrente. Para o sensor de dióxido de titânio dopado com níquel foi encontrado um LOQ de $0,51 \mu\text{mol}$ que corresponde a menor concentração de analito que o sensor é capaz de detectar.

3.2.3 Eletrodo modificado com TiO_2 :1Ni/GO

Com os resultados de VC de TiO_2 : 1Ni e GO foi possível detectar a presença de ácido ascórbico com uma grande área ativa e com uma boa estabilidade elétrica, dessa forma, considerando as facilidades de ligação com diversas biomoléculas, aumentando a possibilidade de sucesso na adesão e, conseqüentemente, na detecção de biomoléculas. Os biosensores modificados com esses dois materiais em análise foi feito com um eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com $5\mu\text{L}$ de TiO_2 :1Ni/GO (1mg/ml em DMF) e secando sob atmosfera inerte. A Figura 19 mostra a curva de corrente vs potencial com a variação de concentração de AA de 0,199 a 2,34mM, em que foi observado uma melhora dos picos anódicos e catódicos, ofertando uma melhor condição de sensibilidade elétrica para detecção.

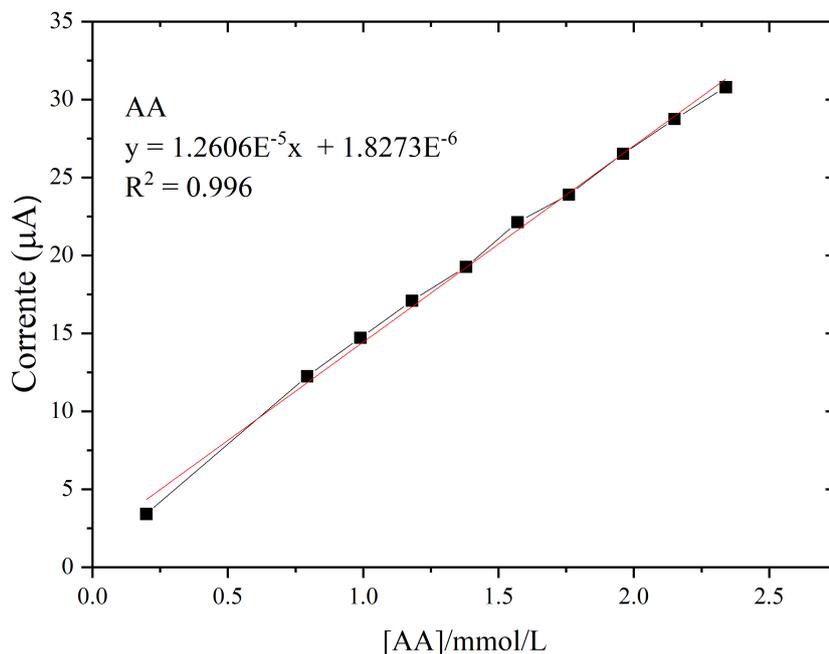
Figura 19: Voltametria cíclica em tampão fosfato pH 7,0 utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno e $TiO_2 : Ni$ (GCE: TiO_2 :1Ni/GO) variando a concentração de ácido ascórbico de 0,199 a 2,34mM.



Fonte: Autor.

A figura 20 mostra a curva analítica de concentração de AA vs corrente, em que observa-se um aumento proporcional da corrente máxima na varredura anódica e da corrente máxima na varredura catódica com o aumento da taxa de varredura de potência como mostra a curva analítica de concentração de AA vs corrente.

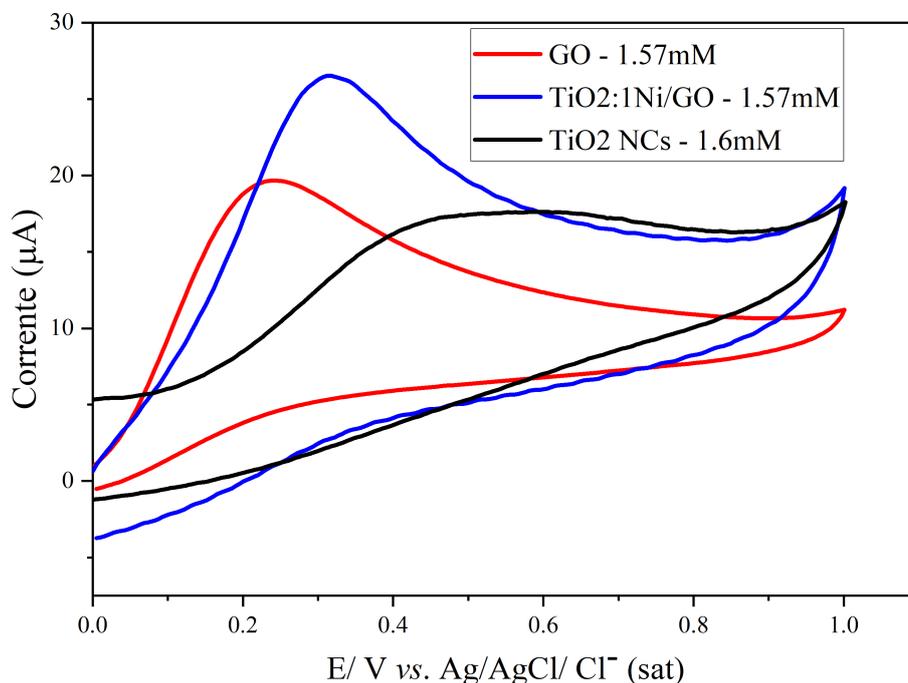
Figura 20: Curva analítica gerada pelos valores de corrente e concentração de ácido ascórbico (0,199 à 2,34 mM) com eletrodo GCE:TiO₂:1Ni/GO.



Fonte: Autor.

A correlação linear entre o aumento na intensidade de corrente e a concentração de ácido ascórbico contido na célula eletroquímica em uma faixa de concentração entre $0,199 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ à $2,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, com coeficiente de correlação igual a $R = 0,996$ e o LOQ de $0,31 \mu\text{mol}$. A figura 21 mostra os voltagramas dos materiais utilizados e a eficiência do eletrodo modificado com TiO_2Ni/GO com relação a esses materiais separados. Para observar o comportamento dos eletrodos modificados para uma mesma concentração a figura 21 apresenta os picos de corrente em que pode ser detectada a eficiência do eletrodo de TiO_2Ni/GO na detecção de ácido ascórbico com a técnica de VC. O pico de corrente para uma concentração de $1,57 \text{ mM}$ de AA para o eletrodo de TiO_2Ni/GO foi bem mais proeminente em comparação com os eletrodos de GO e TiO_2 .

Figura 21: Curva analítica gerada pelos valores de corrente e com a mesma concentração de ácido ascórbico utilizando os eletrodos de $TiO_2:1Ni/GO$, GO e $TiO_2:1Ni$ para uma faixa de concentração.



Fonte: Autor.

As propriedades elétricas desses materiais apresentam uma grande condição para ser utilizado como sensores eletroquímicos para detecção de AA.

4 Conclusões

Neste trabalho, investigou-se as propriedades ópticas, estruturais, vibracionais e elétricas de nanocristais de TiO_2 puros e dopados com níquel e do óxido de grafeno, além de adsorver esses nanomateriais em sensores eletroquímicos e avaliar o seu sinergismo na detecção de ácido ascórbico. As propriedades ópticas, estruturais e vibracionais confirmaram a formação de nanocristais de TiO_2 e sua dopagem com níquel, bem como o óxido de grafeno. Nas propriedades elétricas verificou-se o sinergismo e a intensificação com a mistura dos nanocristais de TiO_2 dopados com níquel com o óxido de grafeno e por fim a sua aplicação como sensor de ácido ascórbico. A interação entre os nanomateriais e as moléculas de vitamina C foi demonstrada medindo mudanças das curvas de voltametria da, permitindo a medição de vitamina concentração de C na amostra. A dopagem do TiO_2 com Ni melhora sua condutividade por voltametria cíclica, portanto, níveis moderados de dopagem são recomendados. TiO_2 dopado com níquel é um material semicondutor com alta condutividade elétrica e atividade catalítica que reage seletivamente com moléculas de vitamina C, tornando um material altamente sensível para detectar vitamina C em amostras. O sinergismo dos nanocristais de TiO_2 dopado com Ni com óxido de grafeno melhorou a interação e detecção das moléculas de ácido ascórbico. Portanto, neste trabalho demonstramos que sinergismo entre $TiO_2:Ni/GO$ permite a criação de dispositivos de ácido ascórbico altamente sensíveis e seletivos capazes de detecção de analitos em várias aplicações, como monitoramento ambiental, saúde e alimentos.

5 Referências

- [1] PDodevska, Totka, Dobrin Hadzhiev, and Ivan Shterev. "A review on electrochemical microsensors for ascorbic acid detection: clinical, pharmaceutical, and food safety applications." *Micromachines* 14.1 (2022): 41.
- [2] MAYRA SILVA COUTINHO **Sensores voltamétricos baseados em eletrodos compósitos e carbono vítreo modificados com grafeno, nanotubos de carbono e partículas magnéticas e eletrodo de TiO₂ autodopado para a determinação de diuréticos em fluidos biológicos.** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, 2019.
- [3] Mohabis, Raed Muslim, et al. "An overview of recent advances in the detection of ascorbic acid by electrochemical techniques." *Journal of Electrochemical Science and Engineering* 12.6 (2022): 1081-1098.
- [4] SILVA, Luis Felipe da **Desenvolvimento de novos materiais e dispositivos para preparo miniaturizado de amostras e seu acoplamento on-line com cromatografia líquida de alta eficiência.** 2020. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [5] Negahdary, Masoud, et al. "Recent electrochemical sensors and biosensors for toxic agents based on screen-printed electrodes equipped with nanomaterials." *FMicrochemical Journal* (2022): 108281.
- [6] AMARAL, Eduardo Matheus Ferreira et al. **Sensores Eletroquímicos e Biossensores: Seus Princípios Básicos de Funcionamento e Algumas Aplicações: Princípios básicos sobre sensores eletroquímicos e biossensores.** *Revista Virtual de Química*, v. 15, n. 3, 2023.
- [7] Karimi-Maleh, Hassan, et al. "Recent advances in carbon nanomaterials-based electrochemical sensors for food azo dyes detection." *Food and Chemical Toxicology* 164 (2022): 112961.
- [8] GARCIA, Eduardo Moises Clarindo Alves **Sensores biomédicos baseados no ISFET: uma revisão bibliográfica.** 2023. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- [9] Raymundo-Pereira, Paulo Augusto, et al. **Dispositivo sensor vestível e flexível feito em luva para a detecção de pesticidas e outros analitos de interesse ambiental e na saúde.** 2023.
- [10] RACOVITA, Anca Diana. **Titanium dioxide: structure, impact, and toxicity.** *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 19, n. 9, p. 5681, 2022.
- [11] Nazanin Rahimi, Randolph A. Pax, Evan MacA. Gray*; MERMIN, N. David. **Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications, Progress in Solid State Chemistry.** Griffith University, QLD 4111, Brisbane, Australia, 2016.
- [12] Rzaïj, J. Malallah, and A. Mohsen Abass. "Review on: TiO₂ thin film as a metal oxide gas sensor." *J. Chem. Rev* 2.2 (2020): 114-121.

- [13] Zhang, Yuanyuan, and Jianhua Yan. **Recent advances in the synthesis of defective TiO₂ nanofibers and their applications in energy and catalysis.** Chemical Engineering Journal (2023): 144831.
- [14] WEI, Kun et al. **Full near-ultraviolet response photoelectrochemical ultraviolet detector based on TiO₂ nanocrystalline coated stainless steel mesh photoanode.** Nanotechnology, v. 32, n. 47, p. 475503, 2021.
- [15] GUO, Qing et al. **Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges.** Advanced Materials, v. 31, n. 50, p. 1901997, 2019.
- [16] DI PAOLA, Agatino; BELLARDITA, Marianna; PALMISANO, Leonardo. **Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst.** Catalysts. 3, 36-73. 2013.
- [17] NATARAJAN, Thillai Sivakumar; MOZHIARASI, Velusamy; TAYADE, Rajesh J. **Nitrogen doped titanium dioxide (N-TiO₂): synopsis of synthesis methodologies, doping mechanisms, property evaluation and visible light photocatalytic applications.** Photochem, v. 1, n. 3, p. 371-410, 2021.
- [18] Zhao, Wenrui, et al. **Chemical doping of organic semiconductors for thermoelectric applications.** Chemical Society Reviews 49.20 (2020): 7210-7228.
- [19] Zaleska, Adriana **Doped-TiO₂: A Review** Department of Chemical Technology, Gdansk University of Technology, 80-952-Gdansk, Poland, 2008.
- [20] Opra, Denis P., et al. **Enhancing lithium and sodium storage properties of TiO₂ (B) nanobelts by doping with nickel and zinc.** Nanomaterials 11.7 (2021): 1703.
- [21] Caliman, Cristiano Carrareto **Preparação e caracterização do óxido de grafeno funcionalizado com aminas para aplicação em supercapacitores eletroquímicos.** UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS, 2018.
- [22] Lemos, Maria Amélia **Laboratórios Abertos 2018** Departamento de Engenharia Química, 2018.
- [23] Maestrelli, Lícia Maria D'Arezzo **Nanocompósito polimérico a base de poliuretano e óxido de grafeno para aplicação em dispositivo de assistência ventricular (DAV)** UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE, 2021.
- [24] Shi Guo, Slaven Garaj, Alberto Bianco & Cécilia Ménard-Moyon **Controlling covalent chemistry on graphene oxide** Nature Reviews Physics volume 4, pages247–262 (2022).
- [25] M.A. Velasco-Soto, S.A. Pérez-García, L. Licea-Jiménez e L. Nyborg **Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents** Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV), Unidad Mty, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, Alianza Norte 202, Apodaca, N.L. CP 66628, Mexico, 2015.
- [26] Nascimento, Rosinildo Fideles **Estudo de Nanomateriais Híbridos à Base de Óxido de Grafeno e Nanocristais Semicondutores.** UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, Uberlândia 19 de abril de 2022.
- [27] Hua Bai , Chun Li , and Gaoquan Shi* **Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene.** Department of Chemistry and Key Laboratory of Bio-organic Phosphorus Chemistry and Chemical Biology Tsinghua University Beijing, 7 de janeiro de 2011.

- [28] Adéla Jirícková, Ondrej Jankovský, Zdenek Sofer and David Sedmidubský **Synthesis and Applications of Graphene Oxide** Published: 25 January 2022
- [29] W. S. Hummers , R. E. Offeman , J. Am. Chem **Preparation of Graphitic Oxide.** 25 de setembro de 1957
- [30] Zhang, Zhiqi, et al. ”**The simplest construction of single-site catalysts by the synergism of micropore trapping and nitrogen anchoring.**” Nature communications 10.1 (2019): 1657.
- [31] SILVA, Anielle Christine Almeida et al. **Biocompatibility of doped semiconductors nanocrystals and nanocomposites.** Askin Celik T, editor. Cytotoxicity. London: IntechOpen, p. p149-161, 2018.
- [32] SILVA, Jaqueline Cristina da; ZUCOLOTTTO, Valtencir. **Desenvolvimento e aplicação de nanofármacos a partir do reposicionamento de agentes terapêuticos contra a Covid-19.** Resumos, 2022.
- [33] WU, Xun et al. **Size-controlled nanoparticles embedded in a mesoporous architecture leading to efficient and selective hydrogenolysis of polyolefins.** Journal of the American Chemical Society, v. 144, n. 12, p. 5323-5334, 2022.
- [34] GAO, Chao et al. **The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors.** Nanoscale, v. 4, n. 6, p. 1948-1963, 2012.
- [35] ERCAN, Ender et al. **Self-Assembled Nanostructures of Quantum Dot/Conjugated Polymer Hybrids for Photonic Synaptic Transistors with Ultralow Energy Consumption and Zero-Gate Bias.** Advanced Functional Materials, v. 32, n. 6, p. 2107925, 2022.
- [36] NORIZAN, Mohd Nurazzi et al. **Nanocellulose-based nanocomposites for sustainable applications: A review.** Nanomaterials, v. 12, n. 19, p. 3483, 2022.
- [37] Pacheco, W. F.;* Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. **voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos.** Rev. Virtual Química. 2013.
- [38] Pereira, Arnaldo César; Santos, Antônio de Santana; Kubota, Lauro Tatsu **Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas** Instituto de Química, Universidade Federal de Campinas- SP, 2002.
- [39] EDWARDS, G. A; BERFREN, A. J.; PORTER M. D. **Chemically modified electrodes.** Handbook of Electrochemistry, 2007. p. 295-327,
- [40] Santos, Jordana Tres; Krutzmann, Marise Wilsmann; Bierhrls, Camila Correa; Feksa, Luciane Rosa **OS EFEITOS DA SUPLEMENTAÇÃO COM VITAMINA C** 28 de abril de 2017.
- [41] Fornaro, Adalgiza; Coichev, Nina **ÁCIDO L-ASCÓRBICO: REAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO E DE ÓXIDO-REDUÇÃO COM ALGUNS ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO.** Instituto de Química da Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05599-970 - São Paulo - SP, 1997.

- [42] Bilge Saruhan, Roussin Lontio Fomekong, and Svitlana Nahirniak **Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics**, 20 de abril de 2021
- [43] Mazzara, Francesca, Patella, Bernardo **Electrochemical detection of uric acid and ascorbic acid using r-GO/NPs based sensors**. 21 de maio de 2021
- [44] J.-H. Lee, S. Park, J.-W. Choi **Electrical property of graphene and its application to electrochemical biosensing**, *Nanomaterials*. 20 de fevereiro de 2019
- [45] Perry T. Yin, Tae-Hyung Kim, Jeong-Woo Choic and Ki-Bum Lee* **Prospects for graphene–nanoparticle-based hybrid sensors**. 11 de junho de 2013
- [46] Qiqi Zhuo, Yanyun Ma, Jing Gao, Pingping Zhang, Yujian Xia, Yiming Tian, Xiuxiao Sun, Jun Zhong, and Xuhui Sun* **Facile Synthesis of Graphene/Metal Nanoparticle Composites via Self-Catalysis Reduction at Room Temperature**. 1 de março de 2013
- [47] da Silva, Pollyana Ferreira **Determinação de ácido ascórbico por técnicas eletroquímicas e cromatográficas. Uma comparação estatística de desempenho..** Instituto de Química Analítica e Inorgânica, 2015
- [48] Possebon, Gabriela. **Análise Voltamétrica Cíclica: Uma ferramenta para a análise qualitativa do mel** Diss. 2022.
- [49] Wang, J. **Analytical Electrochemistry**. 2^aed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.
- [50] Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O **Electroanalysis**. 1a. ed., Oxford University Press: , 1998.
- [51] RIBEIRO, WESLEY SILVA MARQUES **DESENVOLVIMENTO DE NANOCRISTAIS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PUROS E DOPADOS COM NÍQUEL E SUA APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO**. Maceió – AL 2022
- [52] BERNAL, J. D.; BERFREN, A. J.; **The Structure of Graphite**. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, v. 106, n. 740, p. 749–773, 1924