UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL

INSTITUTO DE FÍSICA – IF

WESLEY SILVA MARQUES RIBEIRO

DESENVOLVIMENTO DE NANOCRISTAIS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PUROS E DOPADOS COM NÍQUEL E SUA APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO

Maceió – AL, 2022

WESLEY SILVA MARQUES RIBEIRO

DESENVOLVIMENTO DE NANOCRISTAIS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PUROS E DOPADOS COM NÍQUEL E SUA APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciatura em Física.

Profa. Dra. Anielle Christine Almeida Silva

Maceió – AL, 2022

Catalogação na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

R484d Ribeiro, Wesley Silva Marques.
Desenvolvimento de nanocristais de dióxido de titânio puros e dopados com níquel e sua aplicação na detecção de ácido ascórbico / Wesley Silva Marques Ribeiro. – 2022.
36 f. : il.

Orientador: Anielle Christine Almeida Silva.
Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Física: licenciatura) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 35-36.

1. Dióxido de titânio. 2. Nanopartículas. 3. Dopagem com níquel. 4. Propriedades estruturais. 5. Propriedades ópticas. 6. Propriedades elétricas. 7. Sensores eletroquímicos. I. Título.

CDU: 544.6

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Valdilene Silva Ribeiro e José Marques Ribeiro, que foram responsáveis pela minha formação, ética, persistência e minha forma de ser, em especial a minha mãe, que voltou a estudar para ser nosso exemplo, se graduando e pós-graduando na Universidade Federal de Alagoas.

Ao meu irmão, Pedro Henrique, meu melhor amigo, incentivador e motivador, sendo sempre uma fonte de inspiração ao mesmo tempo em que me faz como sua referência.

À minha namorada, Alice, por estar comigo em todos os momentos, por motivar, acreditar, contribuir e por debater sobre todos os temas, principalmente Física, Economia - nossas formações –, política e sobre a fofura dos nossos cachorros salsichinhas.

Aos meus familiares, representados pelos meus avós maternos, Adelmo Ferreira, Cícera Maria *(In memoriam)*, e pelos meus avós paternos, Luís (Antônio) Marques e Regina Rufino, que são exemplos de amor, carinho, dedicação, perseverança, luta e paciência.

À profa. Dra. Anielle Christine, pela oportunidade de participar do seu grupo de pesquisa, via Programa de Iniciação Científica, pelos dois ciclos de pesquisa, pelos três trabalhos apresentados em dois congressos da Sociedade Brasileira de Física. Por ser orientadora deste Trabalho de Conclusão de Curso, por todo suporte acadêmico. Por ter possibilitado orientações com alguns de seus alunos, de diversos níveis de graduação, em especial à doutoranda profa. Ma. Eliete Alvin, que tem sido uma co-orientadora de suma importância, que é fonte de inspiração por sua competência, sucesso, humildade e paciência.

Aos professores e professoras do curso de Física da UFAL, pela elevada qualidade das aulas, à profa. Dra. Maria Socorro, pelas aulas divertidas e dinâmicas, pela interação e preocupação com os alunos enquanto professora e ainda mais quando fora coordenadora do curso, ao prof. Dr. Antônio J. Ornellas, nos laboratórios de instrumentação ou nas salas, por sempre passar muitos conhecimentos e diversas experiencias, por amar tanto o que faz. Ao Prof. Dr. Guilherme Martins, por aulas conduzidas de maneira leve e descontraída, por lecionar os conteúdos com muita facilidade, passando o conhecimento como se fosse um amigo próximo que ensina, por orientar sobre a vida profissional, por entender e defender fortemente as causas de seus alunos. E a todo o corpo docente, sintam-se representados.

E por fim, à Universidade Federal de Alagoas, ao Instituto de Física, ao CAPES, ao CNPq, ao Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturados e Funcionais (LNMNF), às demais instituições e gestões de governamentais que investem em ciência e educação e a todos que acreditam na Universidade pública como solução dos problemas e o progresso da sociedade.

RESUMO

Nanocristais de dióxido de titânio (TiO_2) apresentam diversas propriedades físicas, químicas e biológicas como absorção e emissão no ultravioleta, fotocatálise e propriedades osseointegradoras. A incorporação de metais de transição em nanocristais gera novas e propriedades que são sintonizadas em função da concentração e tipo de dopante. Contudo, os trabalhos investigam o efeito das propriedades estruturais, ópticas e elétricas com a incorporação de íons de níquel na estrutura cristalina de TiO_2, sendo a principal motivação deste trabalho. As propriedades estruturais, ópticas e elétrica dos nanocristais de TiO_2 puro e contendo diferentes concentrações de níquel foram investigadas pelas técnicas de difração de Raio-x (DRX), espectroscopia de absorção óptica (AO) e voltametria cíclica (VC), respectivamente. Com base nos resultados de DRX confirmou-se a formação de nanocristais de TiO_2 puros e dopados com níquel na fase anatase e que a concentração de níquel não alterou a fase cristalina. Nos resultados de AO verificou-se a absorção no ultravioleta dos nanocristais de TiO_2 puros e que com a dopagem foi verificada a absorção no visível e que se intensifica com a concentração. Nos resultados de VC verificou-se por meio dos dados obtidos que os nanocristais, puros e dopados, foram anexados nos sensores eletroquímicos, e que as propriedades elétricas apresentaram diferenças com a concentração de dopagem de níquel. Portanto, neste trabalho foi possível confirmar a formação dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com níquel na fase anatase e que a concentração de níquel apenas alterou as propriedades ópticas e elétricas.

Palavras-chave: Dióxido de titânio, nanocristais, dopagem com níquel, propriedades estruturais, propriedades ópticas, propriedades elétricas e sensores eletroquímicos.

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO2) nanocrystals have several physical, chemical and biological properties such as ultraviolet absorption and emission, photocatalysis and osseointegration properties. The incorporation of transition metals in nanocrystals generates new properties that are tuned according to the concentration and type of dopant. However, works investigate the effect of structural, optical and electrical properties with the incorporation of nickel ions in the crystalline structure of TiO2, being the main motivation of this work. The structural, optical and electrical properties of pure TiO2 nanocrystals containing different concentrations of nickel were investigated by X-ray diffraction (XRD), optical absorption spectroscopy (AO) and cyclic voltammetry (VC), respectively. Based on XRD results, it was confirmed the formation of pure and nickel-doped TiO2 nanocrystals in the anatase phase and that the nickel concentration did not alter the crystalline phase. In the AO results it was verified the absorption in the ultraviolet of the pure TiO2 nanocrystals and that with the doping the absorption in the visible was verified and that it intensifies with the concentration. In the VC results, it was verified through the data obtained that the nanocrystals, pure and doped, were attached to the electrochemical sensors, and that the electrical properties showed differences with the concentration of nickel doping. Therefore, in this work it was possible to confirm the formation of pure and nickel-doped TiO2 nanocrystals in the anatase phase and that the nickel concentration only altered the optical and electrical properties.

Keywords: Titanium dioxide, nanocrystals, nickel doping, structural properties, optical properties, electrical properties, and electrochemical sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula unitária do TiO2 nas fases (a) anatase, (b) rutila, (c) brookita e seus octaedros, (d), (e) e (f), respectivamente.....10
Figura 2: Estrutura de bandas de TiO2 na fase rutila, anatase e brookita.....11
Figura 3: Representação dos níveis de energia gerados por impurezas doadoras e receptoras em semicondutor. Eg é a energia do " gap " de banda.....12
Figura 4: Desenho representativo de uma célula eletroquímica utilizada na voltametria.....14
Figura 5: ácido 2,3-enediol-L-gulônico de acordo com a União Internacional da Química Pura e Aplicada.....16
Figura 6: Difratogramas de Raios-X dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com diferentes concentrações de níquel.....22
Figura 7: Estrutura cristalina da fase anatase dos nanocristais de TiO_2 (a) puros e (b) dopados com níquel.....23
Figura 8: Área total DRX TiO_2 dopado com 1% de Ni. 24
Figura 9: Área da região cristalina DRX TiO_2 dopado com 1% de Ni. 24
Figura 10: Área total DRX TiO_2 dopado com 1% de Ni. 25
Figura 11: Área da região cristalina DRX TiO_2 dopado com 1% de Ni. 25
Figura 12: Área total DRX TiO_2 dopado com 1% de Ni. 26
Figura 13: Área da região cristalina DRX TiO_2 dopado com 1% de Ni. 26
Figura 14: Espectro de absorção óptica dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com diferentes concentrações de níquel.....28
Figura 15: Gráfico de Tauc ($h\nu$) vs $(\alpha h\nu)^{\gamma}$ TiO_2 Puro.....29
Figura 16: Gráfico de Tauc ($h\nu$) vs $(\alpha h\nu)^{\gamma}$. TiO_2 0,5% Ni.....30
Figura 17: Gráfico de Tauc ($h\nu$) vs $(\alpha h\nu)^{\gamma}$. TiO_2 1% Ni.....30
Figura 18: Gráfico de Tauc ($h\nu$) vs $(\alpha h\nu)^{\gamma}$. TiO_2 5% Ni.....31
Figura 19: Gráfico de Tauc ($h\nu$) vs $(\alpha h\nu)^{\gamma}$. TiO_2 10% Ni.....31
Figura 20: Voltamogramas do sensor eletroquímico de grafite e adsorvido com os nanocristais de TiO2 puros e dopados com níquel.....32
Figura 21: Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo modificado com TiO2:Ni em tampão fosfato pH 7,0 variando a concentração de Ácido Ascórbico.....33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação das propriedades cristalinas e fisicas de TiO_2 nas fases rutila, anatase e brookita.....11

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 9
1.1. NANOTECNOLOGIA 9
1.2. NANOMATERIAIS 9
1.3. NANOCRISTAIS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO 9
1.4. PROCESSO DE DOPAGEM DE NANOCRISTAIS DE TiO2 11
1.5. PROPRIEDADES DO ELEMENTO NÍQUEL 13
1.6. SENSORES ELETROQUÍMICOS 14
1.7. ÁCIDO ASCÓRBICO 14
2. OBJETIVOS 18
2.1. OBJETIVO GERAL 18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18
3. METODOLOGIA 19
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 22
4.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOCRISTAIS DE TiO_2 PUROS E DOPADOS COM NÍQUEL 22
4.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE NANOCRISTAIS DE TiO_2 PUROS E DOPADOS COM NÍQUEL 28
4.2. APLICAÇÃO: ANÁLISE DE ÁCIDO ASCÓRBICO 33
5. CONCLUSÕES 34
6. PERSPECTIVAS 34
7. REFERÊNCIAS 35

1. INTRODUÇÃO

1.1. NANOTECNOLOGIA

Em 1959, em uma palestra para a Sociedade Americana de Física, o conceito de nanotecnologia já era introduzido por Richard Feynman, no entanto, em seu tempo, não se tinha a palavra para definir tais ideias. Somente em 1974, o professor Norio Taniguchi, utilizou o termo "Nanotecnologia", que evidentemente é uma junção do submúltiplo do metro, o nanômetro, e da palavra tecnologia.

Em termos gerais, a nanotecnologia é a manipulação da matéria em escalas atômicas, onde os materiais se comportam de maneira distinta, possibilitando novas utilidades. As aplicações ocorrem em diferentes áreas, tais como: médica, eletrônica, computacional, física, química, biológica, ambiental, nas engenharias e na produção de semicondutores, nanocompósitos, biomateriais, chips, entre outros, proporcionando diversos benefícios, que só tendem a aumentar com a elaboração de novos tipos de nanoestruturas, através da busca do controle da matéria, átomo por átomo e molécula por molécula (FERNANDES, 2013).

1.2. NANOMATERIAIS

Nanomateriais são componentes da matéria, sejam eles substâncias químicas ou partículas, com formas e tamanhos distintos, que não ultrapassam a escala nanômetrica entre 1 – 100 nm. Podemos encontrar nanomateriais na natureza ou como um produto manufaturado, de forma acidental, como é o caso da fumaça de soldagem, ou projetado com o intuito de proporcionar novas características ao conjunto de nanopartículas que formam um material. Os nanomateriais apresentam propriedades distintas das propriedades das moléculas e dos sólidos cristalinos típicos, devido a efeitos de tamanho e de superfície. (MARTINS, TRINDADE, TITO, 2012).

1.3. NANOCRISTAIS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

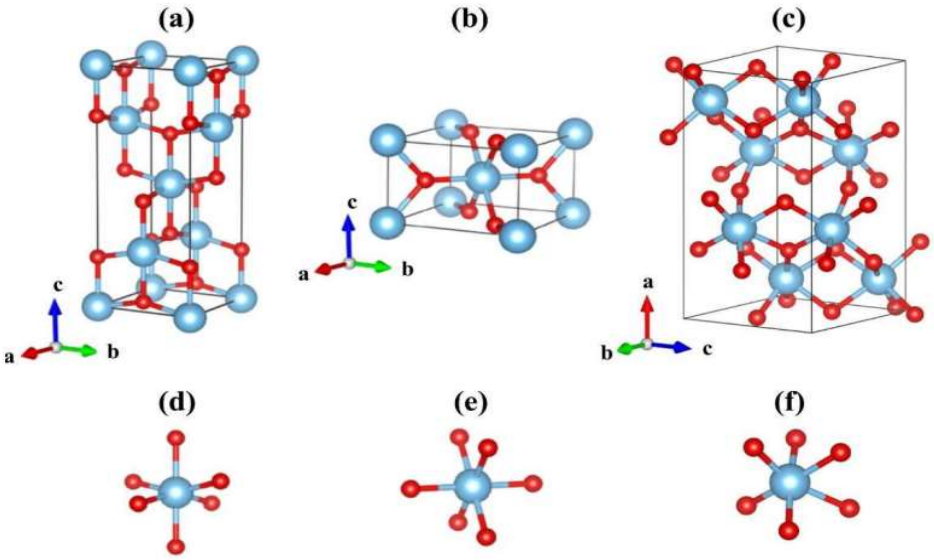
O dióxido de titânio (TiO2), um semicondutor, com características evidentes, como sua configuração eletrônica, banda de condução estreita e banda de energia com gap de valência largo, o que faz com o que sua condução de elétrons seja limitada.

Utilizado em diversas áreas, desde as alimentícias à têxtil, o TiO_2 ganha ainda mais relevância quando é manipulado em escala nanométrica, seus efeitos de superfície são

intensificados e novas propriedades ópticas, químicas e biológicas surgem. Estas novas propriedades são fotocatalíticas, anticorrosivas, antimicrobianas, fotoestabilidade, sintonização da absorção e emissão, estabilidade química em amplo espectro de pH, que possibilita o seu uso em aplicações biomédicas, células solares, e até em dispositivos de sensores biológicos. (OCHIAI & FUJISHIMA, 2012; ZHANG et al., 2012).

O Dióxido de Titânio pode ser encontrado na natureza em três formas estruturais cristalinas, ilustradas na Figura 1, que são: anatase(tetragonal), rutila (tetragonal) e brookita (ortorrômbica) (TANAKA,1991). A organização estrutural do TiO_2 ocorre em conjuntos de octaedros de TiO_6, o titânio apresenta valência idêntica nas três fases (Ti^{4+}), orientando-se com 6 átomos de oxigênio (O^{2-}), formando uma geometria octaédrica. A orientação espacial dos octaedros, os comprimentos e os ângulos das ligações entre o titânio e o oxigênio que diferencia as fases cristalinas. (DIEBOLD, 2003).

Figura 1: Célula unitária do TiO2 nas fases (a) anatase, (b) rutila, (c) brookita e seus octaedros, (d), (e) e (f), respectivamente.



Fonte: Silva, Fábio (2017).

O TiO_2 apresenta um bandgap com faixas de banda de 3.2eV para fase anatase, 3.02 eV para fase rutila e 2.96 eV para fase brookita. (WUNDERLICH, 2004; LANDMANN, 2012). Cada uma das fases cristalinas apresenta formas alotrópicas com diferentes parâmetros de rede e propriedades, descritas na tabela 1.

Tabela 1: Comparação das propriedades cristalinas e fisicas de TiO_2 nas fases crisalinas.

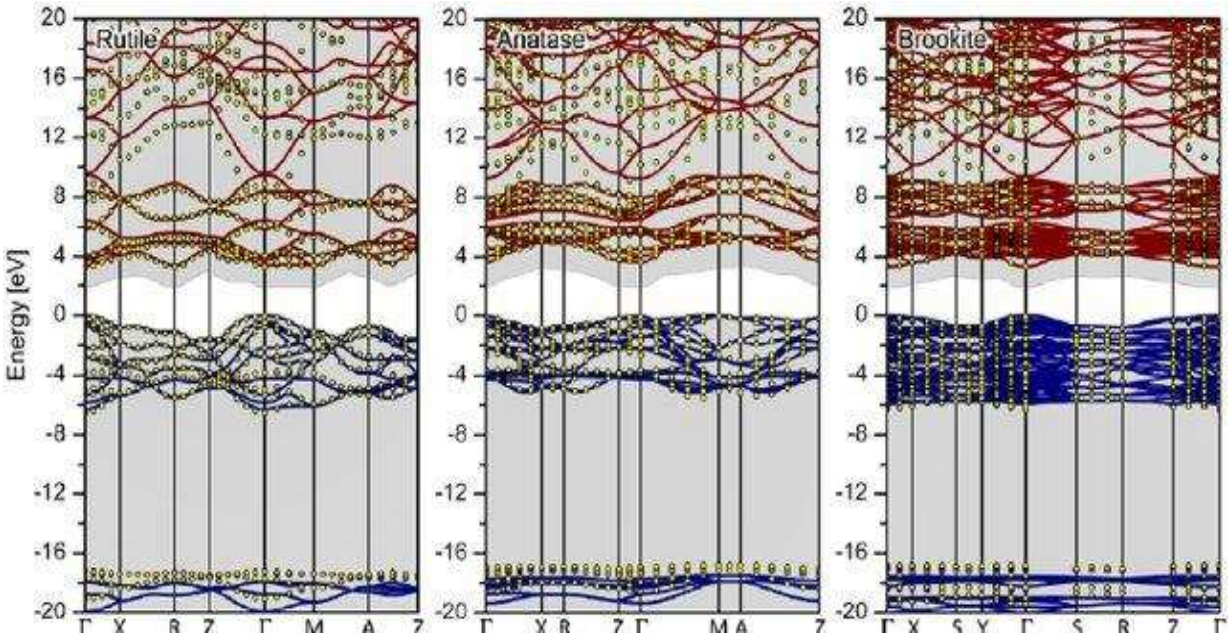
Propriedades	Rutila	Anatase	Brookita
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbico
Estrutura Constante (Å)	a = 4.5936 c= 2.9587	a = 3.784 c = 9.515	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.154
Grupo Espacial	$P4_2/mnm$	$I4_2/and$	Pbca
Molécula (célula)	2	2	4
Volume/ molécula (Å³)	31.2160	34.061	32.172
Densidade (g/cm³)	4.13	3.79	3.99
Comprimento de ligação (Å) ***Ti – O***	1.949 (4) 1.980 (2)	1.937 (4) 1.965 (2)	1.87 – 2.04
Angulo de ligação ***O - Ti – O***	81.2° 90.0°	77.7° 92.6°	77.0° - 105°

Fonte: [CROME *et al.*, 1955], [BAUR, 1961] e [MO *et al.*,1995].

1.4. PROCESSO DE DOPAGEM DE NANOCRISTAIS DE TiO2

Os nanocristais de TiO2 são materiais semicondutores e a depender da fase cristalina apresentam valores de bandgaps diferentes, mostrado na Figura 2 a estrutura de banda das fases anatase, rutila e brookita.

Figura 2: Estrutura de bandas de TiO2 na fase rutila, anatase e brookita.



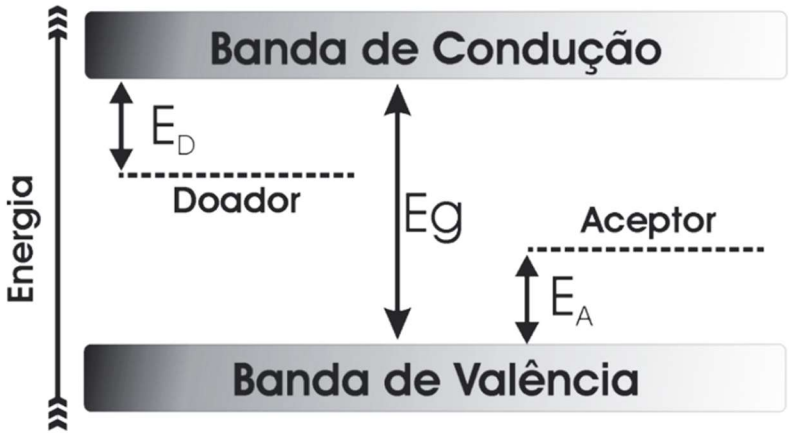
Fonte: Landmann (2012).

O intuito da dopagem em um material é alterar suas características ópticas e elétricas, criando níveis eletrônicos dentro do bandgap dos semicondutores, como mostrado na Figura 3. Outra característica que pode ser alterada é a óptica, uma vez que, a dopagem resulta em uma maior absorção de luz visível, possivelmente levando sistemas fotocatalíticos a obterem melhor eficiência [CARP *et al., 2004*].

O processo de dopagem é baseado na inserção proposital de minúsculas quantidades de impurezas em dado material, que pode interagir, de maneira substitucional ou intersticial, na rede cristalina. No caso dos semicondutores, um dos principais interesses é que o dopante apresente valência distinta do material dopado, obtendo uma quantidade maior ou menor de elétrons de valência. Assim temos dois tipos de dopantes, os com níveis doadores e os com níveis aceitadores.

Os dopantes doadores de elétrons são átomos que, quando adicionado a um semicondutor, podem formar semicondutores do tipo n. Já os dopantes aceitadores de elétrons são átomo que, quando adicionado a um semicondutor, podem formar semicondutores do tipo p. Para ambos os tipos de átomos doadores ou aceitadores, o aumento da densidade de dopantes aumenta a condutividade.

Figura 3: Representação dos níveis de energia gerados por impurezas doadoras e receptoras em semicondutor. Eg é a energia do " gap " de banda.



Fonte: Lucena (2004).

1.5. PROPRIEDADES DO ELEMENTO NÍQUEL

Descoberto em 1751 pelo químico sueco Axel Cronstedt o metal que conhecemos hoje como níquel, ganhou este nome por conta da palavra em alemão *Kupfernickel* que significa cobre do diabo, dado que na época acreditava-se que o metal descoberto continha certa quantidade de cobre. Tempos depois, após análises, descobriram que não se tratava de uma espécie de cobre, mas sim de um novo metal.

O níquel é um metal de transição de cor brilhante, presente naturalmente na crosta terrestre, amplamente utilizado em aplicações que vão desde confecção de moedas e joias até a produção de baterias elétricas, ligas metálicas e catalisadores químicos. Apresenta eletropositividade e facilidade de oxidação, o que resulta em uma perda na densidade eletrônica.

O raio atômico do níquel é de aproximadamente 1,24 Å, o que é ligeiramente maior do que o raio atômico de outros metais de transição, como o cobre ou o cobalto. No entanto, o comprimento de ligação Ni-ligante é comparativamente curto em relação aos outros metais de transição. Isso significa que as ligações químicas do níquel com outros elementos são, comparativamente, fortes.

Em estrutura cúbico de face centrada, se apresenta como um material ferromagnético, e este metal em escala de tamanho nanométrica tem atraído atenção devido às aplicações em mídias magnéticas para gravação e como catalisadores em uma série de reações químicas. Com bastante resistência à oxidação e aos hidróxidos alcalinos, é amplamente aplicado como elemento em ligas de aço inoxidável e nas chamadas ligas de alto níquel.

Diversas espécies de níquel apresentam características de fácil reação de ligação a moléculas orgânicas, onde o metal se organiza no centro da estrutura e se torna reativo. Recentemente, estudos apontam o níquel, com o uso da nanotecnologia, como ferramenta de mediação de transformação de sistemas eletrônicos Pi.

Comparado a outros metais de transição, o níquel é economicamente viável, visto que seus compostos podem ser utilizados em diferentes solubilidades, por exemplo: nitrato de níquel, hidróxido de níquel, carbonato de níquel ou acetato de níquel, aumentando assim sua aplicabilidade (NICKEL INSTITUTE, 2007). Sua utilização enquanto nanopartícula ganha relevância nos estudos em diversos campos, em destaque na área ambiental, devido a sua característica de ser bom catalisador em reações químicas.

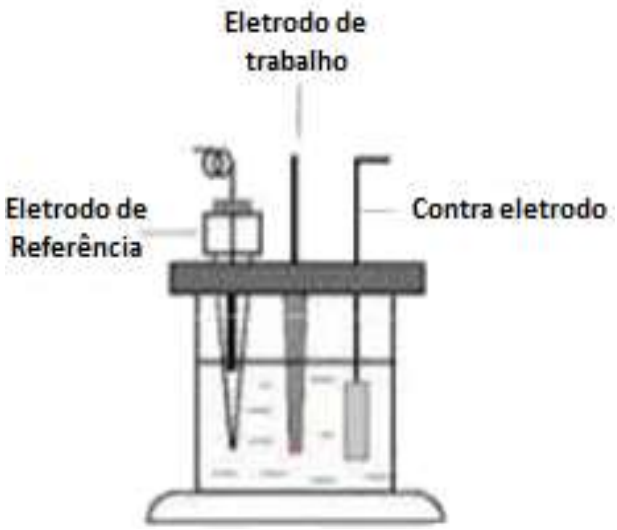
1.6. SENSORES ELETROQUÍMICOS

Os sensores eletroquímicos apresentam crescente interesse científico, um dos motivos da expansão da produção científica sobre o tema é a variedade de aplicações possíveis em diversas áreas, tais como: a ambiental, clínica e industrial. Na área clínica os sensores eletroquímicos estão nos testes rápidos, tais como os de detecção de presença de determinados vírus em pequenas amostras de sangue, o teste de gravidez e o teste de glicose. Na área ambiental, os estudos se intensificam para o desenvolvimento de novos sensores que possibilitem identificar substâncias como os agrotóxicos presentes nos solos ou em mananciais. (ALVES, COELHO, PEREIRA, 2020).

Os sensores eletroquímicos são portáteis, apresentam fácil manuseio e um custo relativamente baixo de produção ou aquisição quando comparados a outros meios de análises. Entretanto, os sensores que não se limitam a um resultado binário, apresentando elevada precisão, sensibilidade e seletividade, geralmente não proporcionam informações de forma instantânea e precisam de equipamentos ou métodos de análises. (LOWINSOHN, BERTOTTI, 2006).

Podem ser classificados de acordo com suas características e funções, tais como: tamanho, tipo de aplicação ou modo de transdução, mas no geral, apresentam a mesma estrutura, que se resume na presença de seus três eletrodos característicos, sendo eles o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar, mostrado na Figura 4.

Figura 4: Desenho representativo de uma célula eletroquímica utilizada na voltametria.



Fonte: Pacheco, W. F (2013).

O estudo de procedimentos que visam melhorar o desempenho analítico, limite de detecção e seletividade é uma área de pesquisa em constância. O estudo da modificação química dos sensores, deve início na década de 70 por Moses e colaboradores (MOSES et al,1975).

Os eletrodos quimicamente modificados (EQM), são dispositivos com componentes químicos presentes em sua superfície de análise, modificando a natureza físico-química da interface entre o eletrodo e a solução investigada.

A modificação do sensor convencional deve considerar uma série de parâmetros para que o eletrodo modificado apresente ganho na seletividade e/ou sensibilidade, resultando em uma maior confiabilidade. Os principais itens a serem analisados são as características físico-químicas do elemento modificador, avaliando se a modificação irá aprimorar o sensor, se o dispositivo funcionará bem em condições diversas de clima, se existe alguma característica que facilite ou dificulte a adesão da amostra, além da verificação de qual método de imobilização é mais indicado para cada espécie modificadora a ser utilizado no sensor. (Alves, Coelho, Pereira, 2022).

Na prática, as modificações exitosas dos sensores apresentam melhora na sensibilidade e seletividade dos eletrodos clássicos (carbono vítreo, platina, óxido de metais, pasta de carbono etc.), além de maior adesão da espécie analisada, possibilitando assim maior confiabilidade e soluções economicamente mais viáveis. Ainda, as modificações, possibilitam o desenvolvimento de sensores para diversas novas aplicações.

A elaboração de microdispositivos com uso na área ambiental exige características como boa sensibilidade, viabilidade econômica e racionamento dos componentes químicos de modificação, além disso é necessário que esses sensores possam ser reproduzidos em escala, mantendo sua precisão.

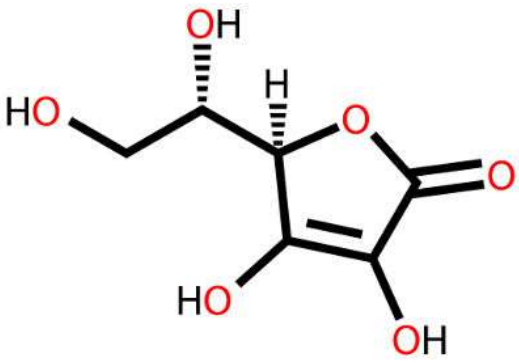
A análise das características intrínsecas dos sensores eletroquímicos, tais como sensibilidade, seletividade, estabilidade, tempo de resposta e custo, evidenciam o notável potencial de utilização, versatilidade e viabilidade econômica desses dispositivos. Tal constatação reforça a importância do envolvimento científico na área de sensores eletroquímicos, e destaca a contribuição significativa que esses dispositivos podem proporcionar para a sociedade, através de sua capacidade de monitorar espécies químicas em diferentes ambientes.

1.7. ÁCIDO ASCÓRBICO

O ácido ascórbico (AA) ou como é popularmente conhecido a vitamina C, é uma vitamina hidrossolúvel e termolábil. O AA é amplamente distribuído nos produtos de origem vegetal, sendo encontrado, principalmente, em frutas cítricas e hortaliças (ZHANG; HAMAUZU, 2004).

O AA encontra-se na natureza sob duas formas: reduzida ou oxidada (ácido L-ascórbico e ácido dehidroascórbico), porém a forma oxidada está menos difundida nas substâncias naturais. A transformação do AA (Ácido Ascórbico) em ácido dehidroascórbico ocorre normalmente no interior do organismo e é reversível, permitindo que uma de suas substâncias possa sempre ser transformada na outra. Essa capacidade de transformação funciona como um sistema oxidorredutor capaz de transportar hidrogênio nos processos de respiração, no nível celular (WELCH et al., 1995; TAVARES et al., 2000). Na estrutura do ácido ascórbico observa-se a presença de grupos funcionais contendo oxigênio como álcool, enol e éster, como podemos observar na figura 5.

Figura 5: ácido 2,3-enediol-L-gulônico de acordo com a União Internacional da Química Pura e Aplicada.



Fonte: Autor (2022).

Sensores eletroquímicos podem ser desenvolvidos com o objetivo de identificar a presença e a quantidade do AA em amostras distintas, com considerável seletividade e sensibilidade. Existem diversas motivações que podem reforçar a relevância no desenvolvimento de dispositivos capazes de detectar o ácido ascórbico.

Na saúde pública, por exemplo, onde o ácido ascórbico é uma vitamina importante para o corpo, e sua deficiência pode levar a doenças como o escorbuto, logo detectar o nível do elemento em alimentos e suplementos dietéticos pode contribuir com a saúde pública. Na Indústria alimentícia, onde o AA pode ser usado como conservante natural em muitos

alimentos, assim o monitoramento dos níveis do ácido pode ajudar a garantir a qualidade e a segurança dos alimentos. Na Indústria farmacêutica, onde a vitamina é usada como composto em muitos medicamentos, então a detecção de sua presença e concentração pode garantir a qualidade do medicamento. No meio ambiente o ácido ascórbico pode ser utilizado como indicador de poluição em águas superficiais e subterrâneas e a capacidade de detectá-lo pode ser usada para monitorar e identificar fontes de poluição. Na agricultura, onde o composto químico tem relevância para diversas culturas e sua presença pode ser usada como um indicador da saúde da vegetação e a capacidade de detectar o ácido ascórbico pode contribuir na garantia da qualidade da produção.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- Investigar as propriedades estruturais, ópticas e elétricas dos nanocristais de TiO_2 puros e com diferentes concentrações de níquel e sua aplicação na modificação de sensores para a detecção de Ácido Ascórbico.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar as propriedades estruturais dos nanocristais de TiO_2 puros e com diferentes concentrações de níquel.
- Investigar as propriedades ópticas dos nanocristais de TiO_2 puros e com diferentes concentrações de níquel.
- Investigar as propriedades elétricas dos nanocristais de TiO_2 puros e com diferentes concentrações de níquel.
- Desenvolver um sensor eletroquímico com o nanocristal que apresenta as melhores respostas eletroquímicas.

3. METODOLOGIA

Os nanocristais foram sintetizados por co-precipitação com base em trabalhos publicados no grupo. (SILVA, 2021)

As propriedades ópticas foram investigadas com base nos espectros de AO sendo registrados por um espectrofotômetro UV-VIS-NIR da marca Shimadzu, modelo UV-3600 que opera entre 190-3300 nm (6,53 - 0,38 eV), usando o modo de refletância.

As propriedades estruturais foram investigadas utilizando um difratômetro XRD- 6000 Shimadzu, com radiação monocromática Cu-Kα1 (λ = 1,54056 Å) e passo angular de 0.02º na faixa de 15º a 60º.

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) e voltametria de pulso diferencial (VPD) em que foram obtidas através de sensores eletroquímicos desenvolvidos pelo grupo, sendo analisados os sensores não modificados e modificados com os nanomateriais Dióxido de Carbono (TiO_2) puro e dopado com íons de Níquel (Ni), por meio de um Potenciostato da marca Autolab, modelo PGSTANT302N. O método de imobilização utilizado para a modificação do sensor foi o de adsorção, que segundo a literatura consiste na interação física do modificador na superfície do eletrodo. (VALLE, 2011).

3.1. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).

A difração de raios X é uma técnica usada para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. Ele funciona enviando um feixe de raios-x através de material cristalino e medindo a intensidade dos raios-X que são difratados em ângulos específicos. Esses padrões de difração são únicos para cada estrutura cristalina e podem ser usados para identificar e caracterizar o material. A difração de raios X é amplamente utilizada em campos como química, física, engenharia, biologia e medicina para estudar a estrutura dos materiais e suas propriedades.

Como técnica de caracterização de nanomateriais, é capaz de verificar as fases cristalinas do nanomaterial, por conta de que os sólidos cristalinos apresentam, em sua maioria, átomos ordenados em planos, separados equidistantemente, com comprimentos na ordem do tamanho dos comprimentos de onda dos Raios-X (SILVA,2014). Além de dar indicativo da incorporação, substitucional ou intersticial, de íons dopantes na nanoestrutura, evidenciados no deslocamento dos picos principais do difratograma.

A difração ocorre quando as ondas de raio-x atingem o nanomaterial e passam entre ou contornam os elementos da estrutura cristalina, logicamente, com dimensões de mesma ordem ou superiores ao comprimento de onda da radiação eletromagnética, mais especificamente esses espaços entre os cristais têm entre 0.15 nm e 0.4 nm. Neste processo, podem ocorrer dois tipos de difração, construtiva ou destrutiva, a depender da diferença entre de comprimento de onda entre as mesmas (SILVA, 2014).

3.2. ABSORÇÃO ÓPTICA

A absorção óptica (AO), na faixa do espectro visível (VIS) e ultravioleta (UV), enquanto técnica de caracterização de nanomateriais, ocorre por meio da excitação de elétrons partindo do seu estado fundamental, onde em semicondutores e isolantes, essa excitação é observada entra a banda de valência e a banda de condução. Assim, a banda de condução "ganha" um elétron e a banda de valência, passa a ter uma vacância, por meio de uma carga oposta ao elétron. Essa combinação, é conhecida com éxciton, onde existe uma interação de duas vias entre as partículas. (CHEMISTRY, 2009).

Com a técnica é possível determinar o bandgap de energia do nanomaterial, se existem evidências de propriedades de confinamento quântico, se existe relação da variação do bandgap com a variação das dimensões do nanocristal (NC), considerando a evolução das bandas de absorção nas amostras puras e dopadas (BATISTA, 2015).

3.3. VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC).

Lastreada nos princípios da eletroquímica, a técnica de voltametria cíclica (VC), é amplamente utilizada para obtenção de dados e informações qualitativas em relação aos processos eletroquímicos (Wang, 2006). A varredura linear do potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência imerso na solução que contém o analito é realizada durante o procedimento de análise, ao mesmo tempo em que afere a intensidade da corrente elétrica ocasionada pelas reações de oxidação-redução. No processo de varredura linear do potencial, na direção positiva, são obtidos picos anódicos e na direção negativa, os picos catódicos. A combinação das duas varreduras resulta no voltamograma cíclico.

O Voltamograma cíclico é um gráfico de corrente (I) por potencial (V), onde a intensidade da corrente verificada pela transferência de elétrons durante um processo oxirredução, geralmente se relaciona com a quantidade e concentração do analito eletroativo presente na célula eletroquímica (PACHECO, SEMAAN, ALMEIDA, RITTA, AUCÉLIO, 2013).

3.4. VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL (VPD).

Devido a uma melhora da corrente faradaica ou uma diminuição na corrente de carga não-faradaica a voltametria de pulso diferencial (VPD) É uma técnica eletroanalítica mais sensível, com limites de detecção significativamente mais baixos, em comparação com a voltametria cíclica (VC) (PINWATTANA, WANG, LIN, WU, DU, LIN, 2010; MEDINA-SANCHEZ, MISERERE, MORALES-NARVÁEZ, MERKOÇI, 2014). Na Voltametria de pulso diferencial, uma faixa de valores de potencial em que as reações faradaicas normalmente não ocorrem é selecionada e aplicada aos eletrodos. A partir dessa faixa de potencial, são aplicados pequenos pulsos de amplitude crescente, o aumento da amplitude é estritamente constante, a corrente é medida ao final de cada pulso, e o resultado final é a soma dessas correntes (BRETT, BRETT, 1996; SKOOG, 2006).

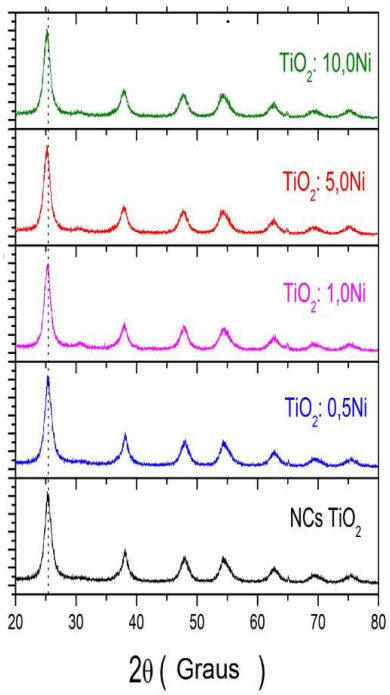
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOCRISTAIS DE TiO_2 PUROS E DOPADOS COM NÍQUEL

4.1.1. Difratogramas

Os difratogramas de Raios-X (DRX) das amostras puras e com várias concentrações de níquel são mostrados na Figura 6. Verifica-se nos difratogramas da amostra pura, picos de difração de Bragg característicos de nanocristais de TiO_2 na fase anatase, confirmando a formação de NC's de TiO_2. Já para as amostras com várias concentrações de níquel observa-se os mesmos picos de difração dos NC's de TiO_2 na fase anatase, confirmando que a concentração de níquel não alterou a fase cristalina e a ausência de picos adicionais confirma que se formou apenas os nanocristais de TiO2 contendo os íons de níquel.

Figura 6: Difratogramas de Raios-X dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com diferentes concentrações de níquel.

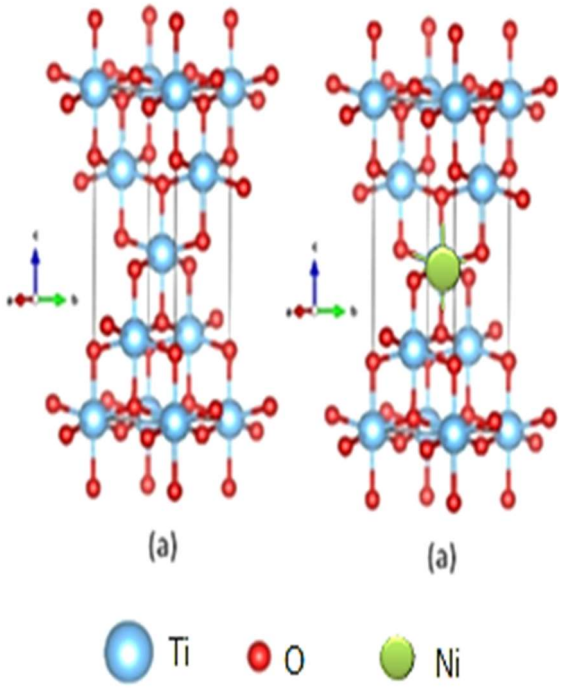


Fonte: Autor (2022).

O deslocamento do pico principal é observado com o aumento da concentração de níquel, em que confirma a incorporação substitucional dos átomos de titânio pelo átomo de níquel, uma vez que o raio iônico do níquel 2+ é maior que o raio iônico do titânio +4, como ilustrado na Figura7. Portanto, com esses resultados confirmamos a formação dos nanocristais de TiO_2 na fase anatase puros e dopados com íons de níquel.

Os picos menores aparentes, observados em 32º no DRX da figura 6, podem indicar a presença de contaminação insignificante nas amostras estudadas. A contaminação pode ser causada por impurezas químicas presentes na amostra ou pelo contato com outros materiais durante a coleta, armazenamento ou preparo da amostra. Além disso, esses picos também podem ser decorrentes de pequenas falhas no equipamento de DRX ou no processo de caracterização, como a presença de raios X secundários gerados por elétrons de alta energia. É importante salientar que para nossos estudos esses resultados são satisfatórios, uma vez que o intuito foi identificar o acoplamento do elemento dopante na amostra, mas em outros estudos esses fatores podem ser considerados relevantes. No caso desse tipo de caracterização, para uma maior precisão, é possível realizar técnicas complementares, como análise espectroscópica de raios-X (XRF) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de obter uma caracterização mais precisa do material.

Figura 7: Estrutura cristalina da fase anatase dos nanocristais de TiO_2 (a) puros e (b) dopados com níquel.



Fonte: Autor (2022).

Com base nos dados resultantes do DRX da amostra, obtemos a figura acima, que apresenta em (a) a estrutura cristalina de uma amostra pura do TiO_2 na fase anatase, hexagonal compacta, já em (b) é possível observar a estrutura cristalina dopada com níquel, onde o dopante entra de maneira substitucional em pontos centrais da estrutura no lugar de átomos de titânio.

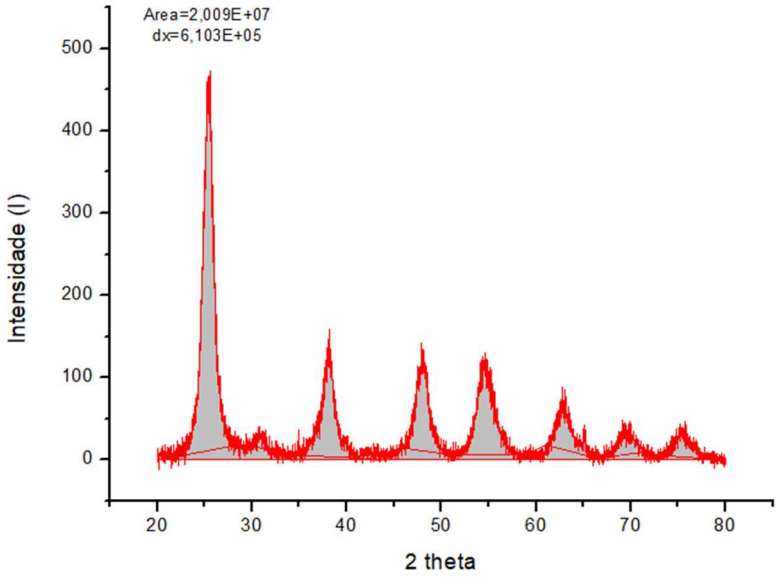
Observamos o grau de cristalinidade das amostras, através dos gráficos de DRX. Para tal, obtivemos a área completa de cada gráfico e a área referente a região cristalina, assim, através da equação 01 abaixo, podemos obter o percentual de cristalinidade das amostras.

$$X_c(\%) = \frac{área\ cristalina}{área\ total} * 100$$

Equação 01: Grau de Cristalinidade.

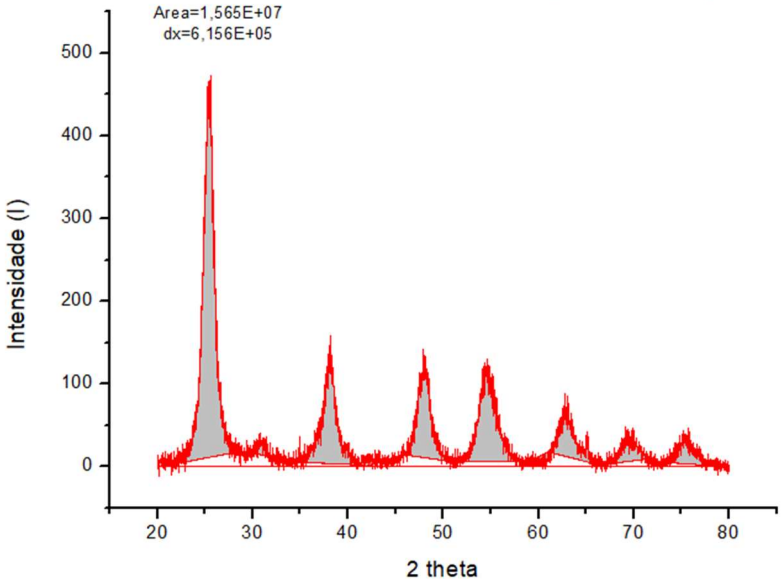
Para o TiO_2 com 1% de Ni obtivemos um grau de cristalinidade de 78%.

Figura 8: Área total DRX TiO_2 dopado com 1% de Ni.



Fonte: Autor (2022).

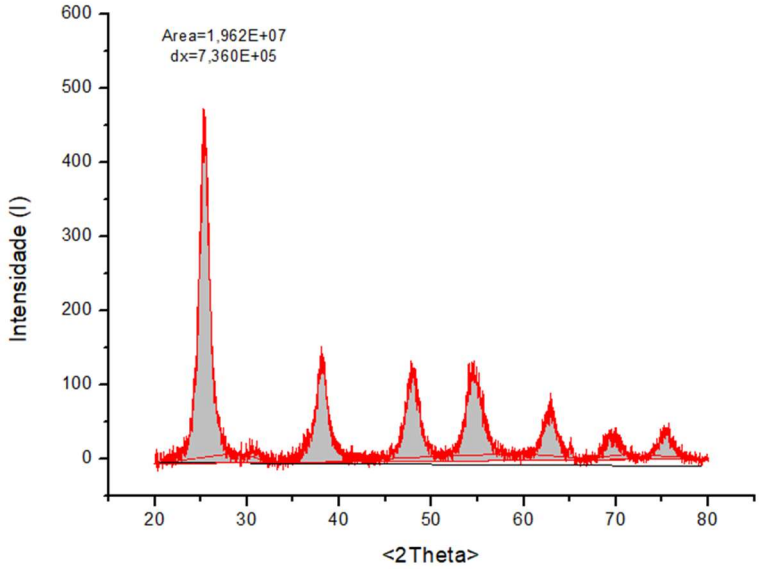
Figura 9: Área da região cristalina DRX TiO_2 dopado com 1% de Ni.



Fonte: Autor (2022).

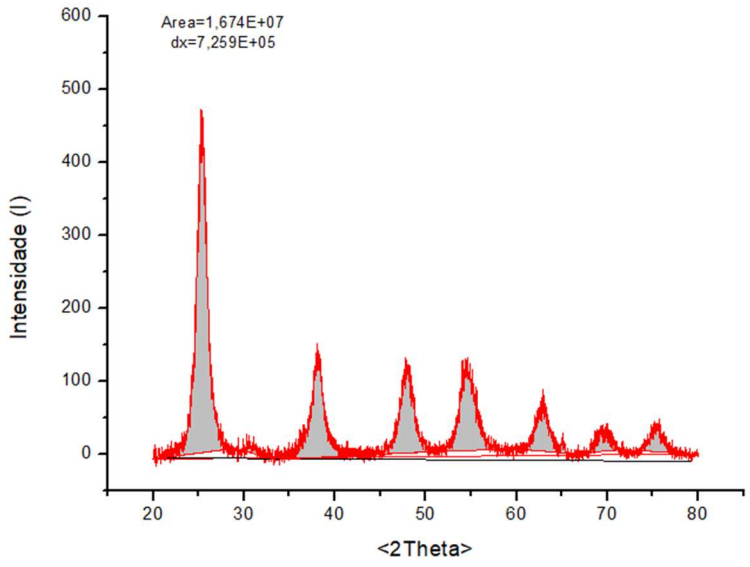
Para o TiO_2 com 5% de Ni obtivemos um grau de cristalinidade de 85%.

Figura 10: Área total DRX TiO_2 dopado com 5% de Ni.



Fonte: Autor (2022).

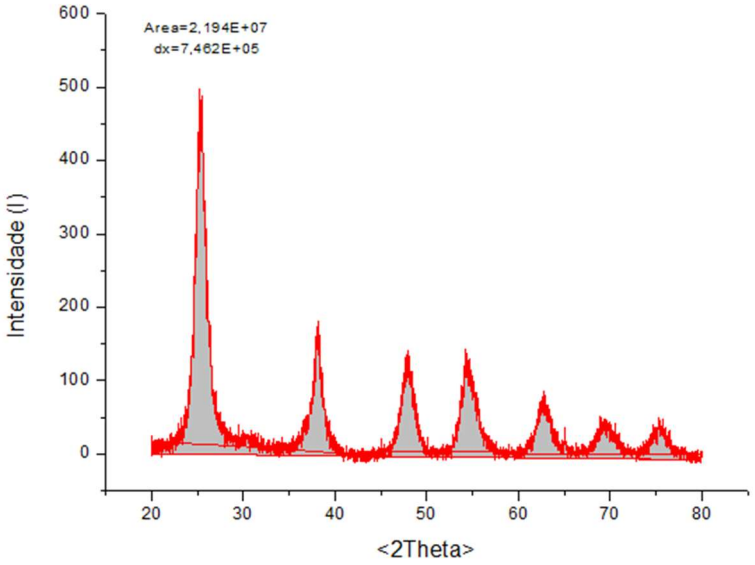
Figura 11: Área da região cristalina DRX TiO_2 dopado com 5% de Ni.



Fonte: Autor (2022).

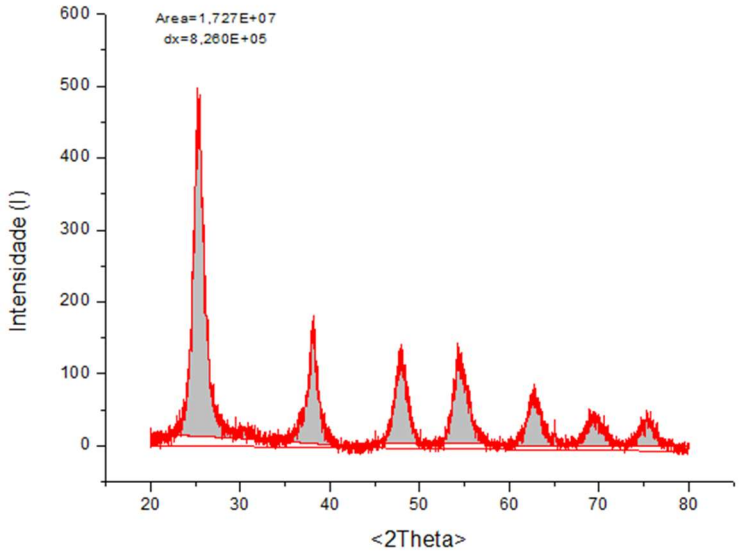
Para o TiO_2 com 10% de Ni obtivemos um grau de cristalinidade de 78%.

Figura 12: Área total DRX TiO_2 dopado com 10% de Ni.



Fonte: Autor (2022).

Figura 13: Área da região cristalina DRX TiO_2 dopado com 10% de Ni.



Fonte: Autor (2022).

Na literatura científica, verifica-se que o TiO_2 na fase anatase apresenta um grau de cristalinidade em torno dos 80%, logo podemos considerar que a adição do Níquel como dopante não altera de modo expressivo a cristalinidade da amostra.

Através dos difratogramas foi possível obter o tamanho médio dos cristalitos das amostras, por meio da equação de Scherrer, descrita abaixo:

$$T_c = \frac{K * \lambda}{\beta * cos\ \theta}$$

Equação 02: Equação de Scherrer

Onde:

T_c: Tamanho médio do Cristalito;

K: Constante de Scherrer;

λ: Comprimento de onda do equipamento;

β: Largura meia altura do Pico (FWHM);

θ: Ângulo de Bragg;

Usualmente se utiliza K=0,91 para a constante de Scherrer, o nosso equipamento utiliza radiação monocromática de Cu-Kα1 com λ = 0,154056 nm, para o TiO_2 com 1% de Ni observamos um $\beta = 1{,}191$ no ângulo $2\theta = 22{,}9°$, para o TiO_2 com 5% de Ni observamos um $\beta = 1{,}2053$ no ângulo $2\theta = 21{,}9°$ e para o TiO_2 com 10% de Ni observamos um $\beta = 1{,}2993$ no ângulo $2\theta = 21{,}1°$. Assim obtivemos os seguintes tamanhos médio dos cristalitos;

TiO_2 com 1% de Ni:

$$T_c = \frac{0{,}91 * 0{,}154056}{(1{,}19 * \frac{\pi}{180}) * cos\ (\frac{22{,}9}{2} * \frac{\pi}{180})}$$

$$T_c = 6{,}82\ nm$$

TiO_2 com 5% de Ni:

$$T_c = \frac{0{,}91 * 0{,}154056}{(1{,}20 * \frac{\pi}{180}) * cos\ (\frac{21{,}9}{2} * \frac{\pi}{180})}$$

$$T_c = 6{,}76\ nm$$

TiO_2 com 10% de Ni:

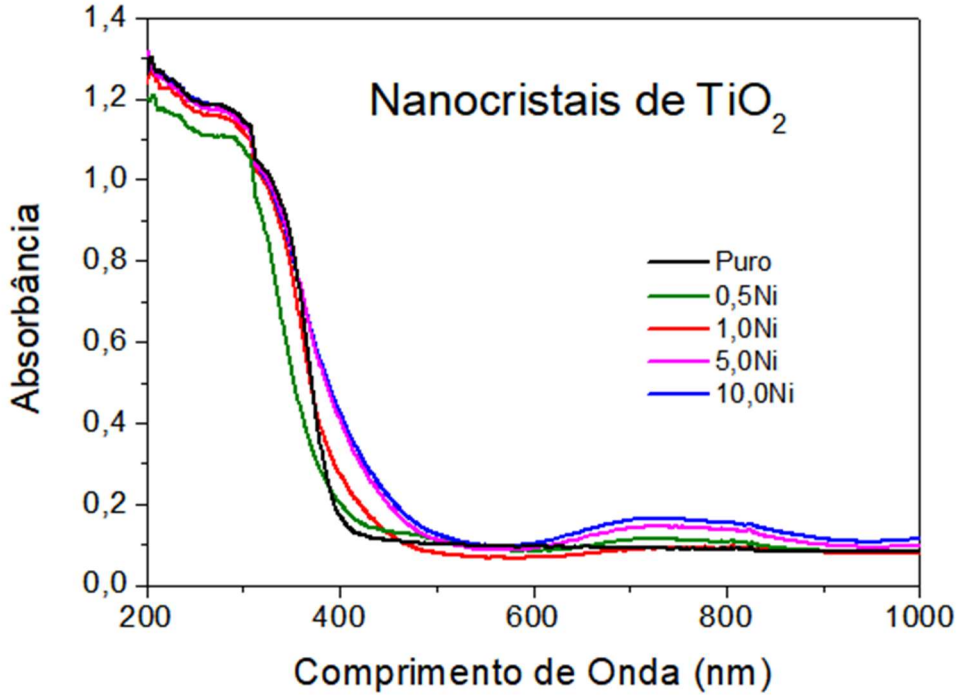
$$T_c = \frac{0{,}91 * 0{,}154056}{(1{,}30 * \frac{\pi}{180}) * cos\ (\frac{21{,}1}{2} * \frac{\pi}{180})}$$

$$T_c = 6{,}24\ nm$$

4.1.2. Espectros de absorção óptica

Os espectros de absorção óptica (AO) dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com diferentes concentrações de níquel são mostrados na Figura 8. Nos espectros de AO nanocristais de TiO_2 puros observa-se uma banda na região do ultravioleta característico do TiO_2. Nas amostras dopadas com níquel observa-se as bandas de absorções características dos íons de níquel que se intensificam com o aumento da concentração. Portanto, com base nestes resultados, reforça-se a formação dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com íons de níquel.

Figura 14: Espectro de absorção óptica dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com diferentes concentrações de níquel.



Fonte: Autor (2022).

4.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE NANOCRISTAIS DE TiO_2 PUROS E DOPADOS COM NÍQUEL

4.2.1. Espectros de absorção óptica (bandgap)

A partir dos dados obtidos por meio do Espectro de Absorção Óptica, foi possível identificar o Bandgap das amostras de TiO2 pura e dopadas com Níquel. Uma vez que, identificar o Bandgap permite compreender melhor as propriedades eletrônicas e ópticas do material, sendo assim, crucial para sua aplicação.

Para tal, foi empregada a relação de Tauc e Davis-Mott para determinação do Bandgap das amostras de TiO2, a partir dos dados obtidos pelo Espectro de Absorção Óptica. Onde essa equação estabelece relação entre comprimento de onda, absorbância e energia de bandgap é expressa pela equação:

$$(\alpha h\nu)^{\gamma} = A(h\nu - E_g)$$

Equação 03: Relação de Tauc e Davis-Mott.

Onde:

α: Coeficiente de Absorbância; h: Constante de Planck;

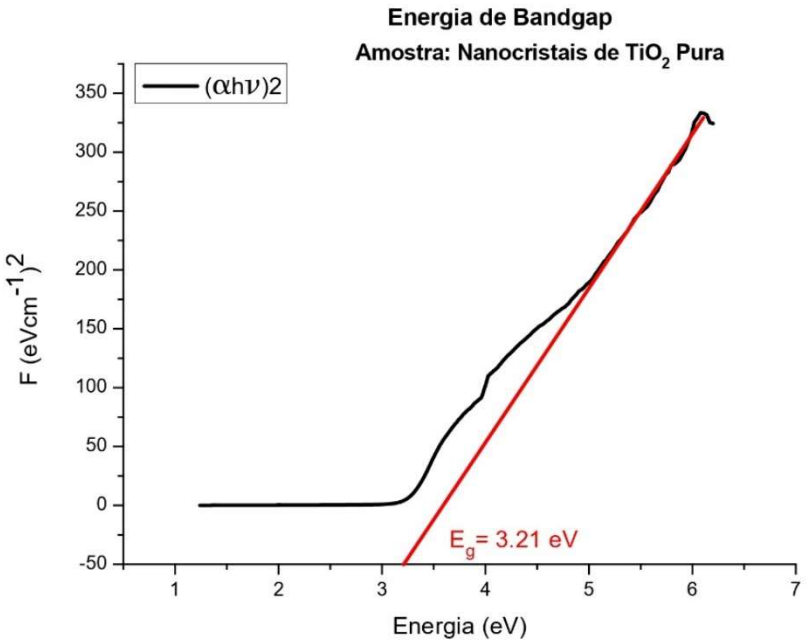
ν: Frequência do Fóton incidente; A: Constante de proporcionalidade;

Eg: Energia de Band Gap; γ: Denota a natureza da transição

As amostras de TiO_2 apresentam um "band gap" com natureza de transição indireta, de acordo com Gouveia et al. (2014), devemos utilizar γ = 2 nos cálculos, o coeficiente de absorbância baseado na Lei de Beer-Lambert, nos leva para α=2.303A/L, onde L é a largura da amostra em cm, nossa amostra tem L=1 cm.

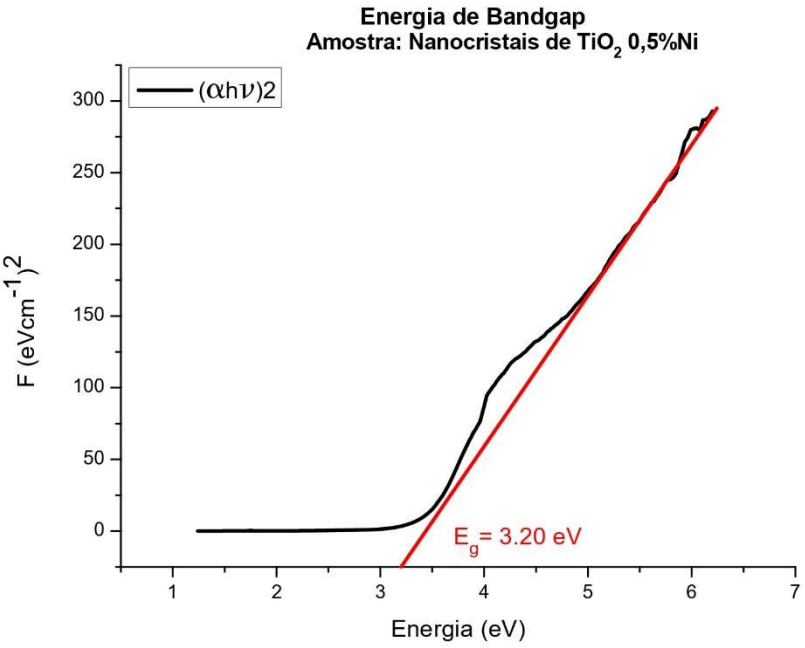
Após aplicação da relação de Tauc e Davis-Mott, foram obtidos gráficos, que através da extrapolação da reta de ajuste linear dos espectros, nos apontou os respectivos band gaps, conforme pode ser observado nas imagens abaixo:

Figura 15: Gráfico de Tauc $(h\nu)$ vs $(\alpha h\nu)^{\gamma}$. TiO_2 Puro



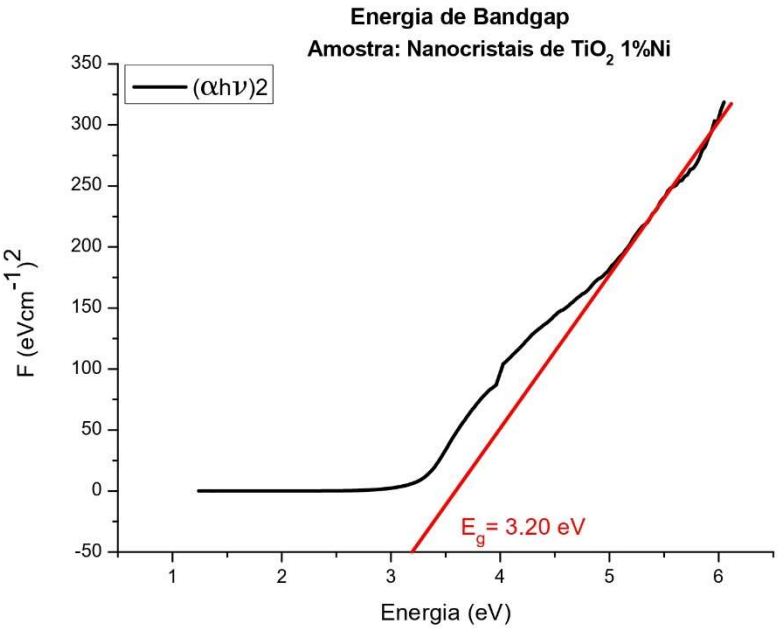
Fonte: Autor (2022).

Figura 16: Gráfico de Tauc $(h\nu)$ vs $(\alpha h\nu)^{\gamma}$. TiO_2 0,5% Ni.



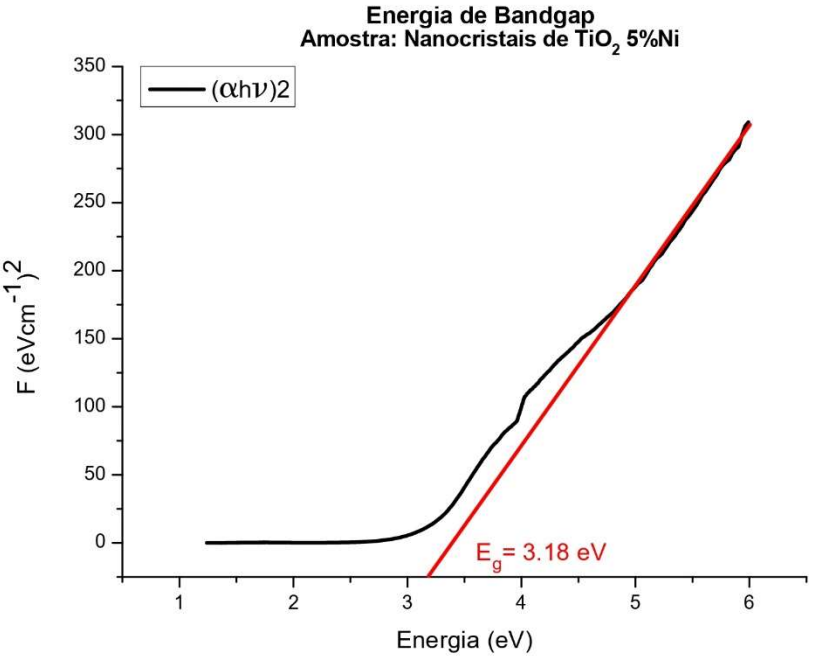
Fonte: Autor (2022).

Figura 17: Gráfico de Tauc $(h\nu)$ vs $(\alpha h\nu)^{\gamma}$. TiO_2 1% Ni.



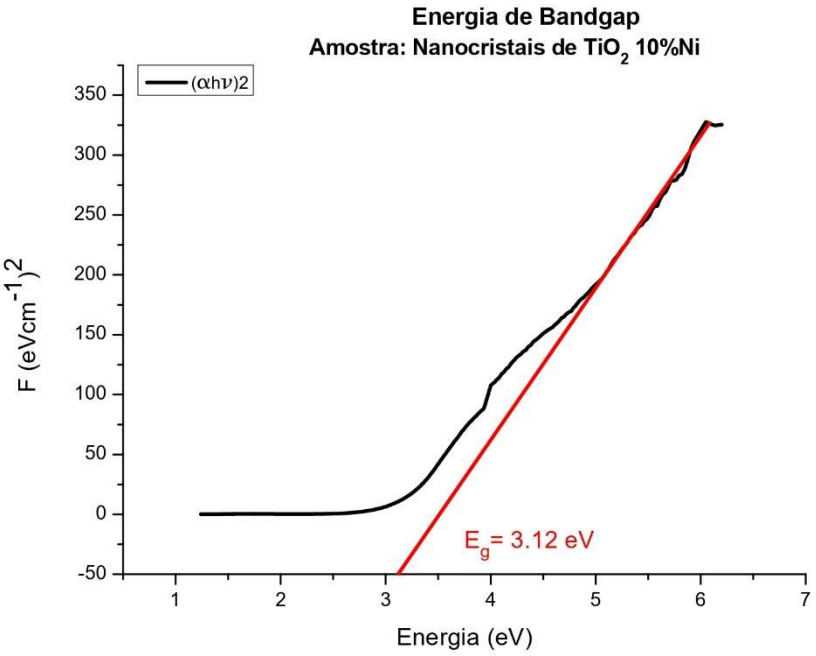
Fonte: Autor (2022).

Figura 18: Gráfico de Tauc ($h\nu$) vs $(\alpha h\nu)^{\gamma}$. TiO_2 5% Ni.



Fonte: Autor (2022).

Figura 19: Gráfico de Tauc ($h\nu$) vs $(\alpha h\nu)^{\gamma}$. TiO_2 10% Ni.



Fonte: Autor (2022).

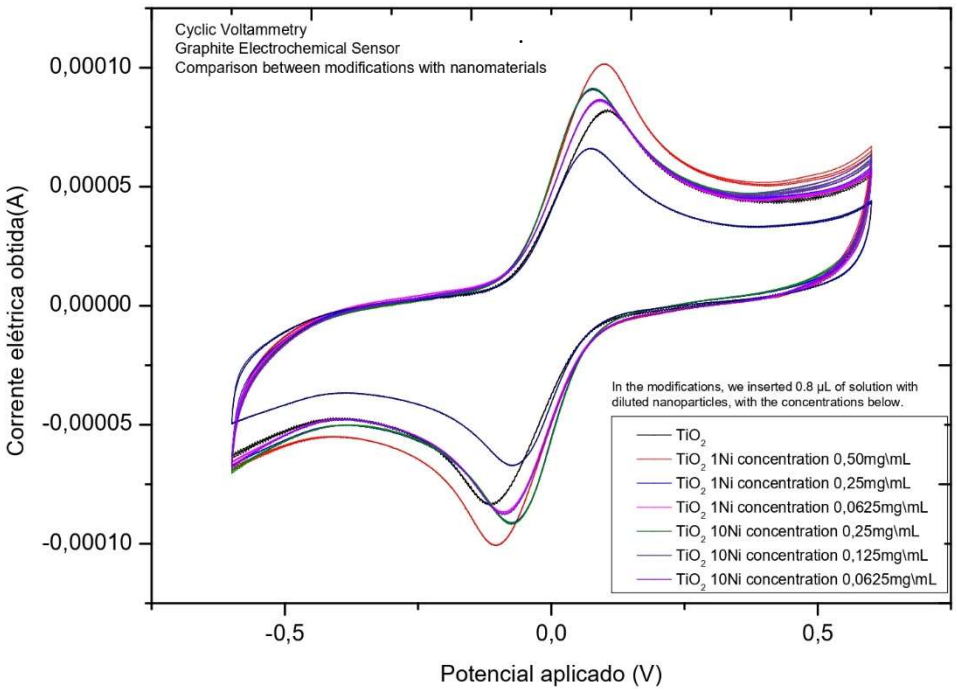
A partir das extrapolações dos gráficos em questão, foi determinado que o bandgap para o TiO2 puro é de 3,21 eV, valor próximo do bandgap da amostra na fase anatase. Este resultado concorda os resultados obtidos através do método DRX, que evidenciam a fase cristalina anatase.

Além disso, constatamos que a concentração crescente de Níquel na amostra resultou em uma redução no bandgap. Este resultado era previsível, uma vez que o Níquel, sendo um metal condutor com bandgap menor, foi adicionado como dopante ao TiO2, um semicondutor.

4.2.2. Voltamogramas

Realizamos medições elétricas analisando pelo menos 3 sensores modificados com cada amostra estudada, assim selecionamos os melhores resultados para cada concentração e construímos um gráfico comparativo com esses resultados selecionados, como podemos observar na imagem 20.

Figura 20: Voltamogramas do sensor eletroquímico de grafite e adsorvido com os nanocristais de TiO2 puros e dopados com níquel.



Fonte: Autor (2022).

Nos resultados de VC indica que incorporação dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com níquel nos sensores melhora os picos anódicos e catódicos, ofertando uma melhor condição de sensibilidade elétrica e sensibilidade para detecção. Ainda, verifica-se que, os nanocristais de TiO_2 dopados com níquel apresentam um rendimento ainda melhor que a modificação

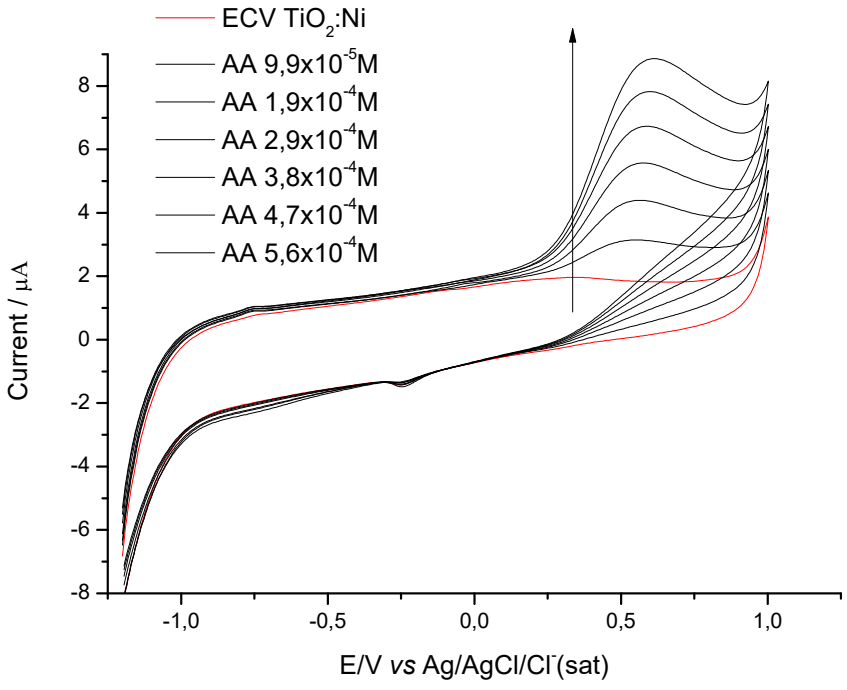
comparado com o puro, elevando os picos anódicos e catódicos, ao mesmo tempo que melhora a seletividade e sensibilidade do sensor.

Pode-se destacar, também, que além da melhora elétrica, uma das características intrínsecas do material dopante Níquel, evidenciada na literatura científica, é a facilidade de ligação com diversas biomoléculas, aumentando a possibilidade de sucesso na adesão e, consequentemente, na detecção de biomoléculas nos nossos biosensores modificados.

4.3. APLICAÇÃO: ANÁLISE DE ÁCIDO ASCÓRBICO

O eletrodo modificado foi também testado para verificar a possibilidade de ser utilizado com sensor eletroquímico. A escolha foi a análise de Ácido Ascórbico, que apresentou no voltamograma um sinal de oxidação característico da oxidação da molécula. Dessa forma, foi possível construir uma curva de calibração variando as concentrações entre 9,9 $x10^{-5}$ a 5,6 x 10^{-4} $mol.L^{-1}$ na qual apresentou boa linearidade (Figura 15). Outros sistemas precisam ser testados com esse eletrodo modificado, como por exemplo, como biossensores, mas os estudos iniciados aqui demonstram possibilidade real de aplicações diversas.

Figura 21: Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo modificado com TiO2:Ni em tampão fosfato pH 7,0 variando a concentração de Ácido Ascórbico.



Fonte: Autor (2022).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigada a formação de nanocristais de TiO_2 puros e dopados com diferentes concentrações de níquel, avaliando as propriedades estruturais, ópticas e elétricas, foi iniciado um estudo para o desenvolvimento e possível aplicação de um sensor eletroquímico. Nas propriedades estruturais verificou-se que os íons de níquel entraram de maneira substitucional nos íons de titânio na rede cristalina e que não se alterou a fase cristalina com a dopagem e concentração. Nas propriedades ópticas foi verificado que os nanocristais de TiO_2 puros absorvem no ultravioleta e que com a dopagem com níquel permitiu a absorção também no visível. Nas propriedades elétricas observou-se que a dopagem com níquel altera significativamente a resposta eletroquímica nos sensores, uma vez que os maiores picos anódicos e catódicos se deram com amostras dopadas com este material. Por fim, foi utilizado o sensor com melhor desempenho para identificar a presença de ácido ascórbico, obtendo sucesso. Portanto, neste trabalho foi confirmado a formação dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com níquel na fase anatase e que a concentração de dopagem níquel altera as propriedades ópticas e elétricas e ainda que esse material tem o potencial de aplicação na detecção do ácido ascórbico.

6. PERSPECTIVAS

- Realizar teste com outros meios emergentes para estudar seu efeito fotocatalíticos.
- Elaborar mais estudos que viabilizem a produção de sensores eletroquímicos de utilidade relevante, com boa confiabilidade e viabilidade econômica.
- Aplicar o sensor eletroquímico modificado com TiO_2 dopado com Ni na área da saúde, meio ambiente e indústria farmacêutica.

7. REFERÊNCIAS

ANANIKOV, V. P.; ACS CATAL. 2015, 5, 1964. Li, B.-J.; Yu, D.-G.; Sun, C.-L.; Shi, Z.-J.; Chem. Eur. J. 2011, 17, 1728.; Rosen, B.; Chem. Rev. 2011, 111, 1346.; Mesganaw, T.; Garg, N. K.; Org. Process Res. Dev. 2013, 17, 29.

BATISTA, A. E. Síntese e Caracterização de Nanocristais de Óxido de Zinco. Dissertação de Mestrado UFU, 2015.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios-X em cristais. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2000.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações. Oxford University Press, 1996, v. 5.

CARP O, HUISMAN C. L, RELLER A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Prog in Solid State Chem, 2004, 32: 33–117.

CHEMISTRY, R. S. OF. Introduction to Ultraviolet - Visible Spectroscopy (UV) 1. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2009. p. 1–5

CHUI, J. Spectroscopy overview.
Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Spectroscopy_overview.svg>. Acesso em: 10. out. 2022.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. Surface Science Reports, 48(5–8), 53–229, 2003.

FERNANDES, L. G. Estudo das Propriedades Ópticas, Morfológicas e Magnéticas de Pontos Quânticos de CdTe e Cd1-xMnxTe em Matriz Vítrea. Dissertação de Mestrado UFU, p. 16, 2013.

GOUVEIA, A.F. et al. Experimental and Theoretical Investigations of Electronic Structure and Photoluminescence Properties of β-Ag2MoO4 Microcrystals. Inorganic Chemistry, v. 53, p. 5589−5599, 2014. DOI: dx.doi.org/10.1021/ic500335x

LANDMANN, M. RAULS, E. AND SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO2, J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 195503 (6pp).

LUCENA, P. R. DE ET AL. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. Cerâmica [online]. 2004.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. Química Nova, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, ago. 2006.

MARTINS, MANUEL A. E TRINDADE, TITO. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. Química Nova [online]. 2012.

NICKEL INSTITUTE. The importance of Nickel compounds: catalysts. European Nickel Institute, 2007. Disponível em https://www.nickelinstitute.org/, acessado em 10/11/2022.

OCHIAI, T., & FUJISHIMA, A. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Photoelectrochemical properties of TiO 2 photocatalyst and its applications for environmental purification. "Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews," 13(4), 247–262, 2012.

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. Revista Virtual de Química, v. 5, n. 4, 516 - 537, 2013.

SILVA, A. C. A. Pontos Quânticos Semicondutores Sintetizados via Soluções Coloidais Aquosas: Estudos e Aplicações Nanobiotecnológicas. Tese Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, 2014.

SILVA, FÁBIO L.R.;RIGHI, A.KRAMBROCK, Klaus; W. N. Rodrigues; J. R. Soares; Viana B. Estudo das Propriedades Vibracionais de Titanatos Lamelares. Tese Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

SKOOG, D. A. Fundamentos de Química Analítica. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

TANAKA. K, CAPULE M. F. V, HISANAGA T. Effect of crystallinity of TiO2 on its photocatalytic action. Chem Phys Lett, 1991, 187: 73–76.

TASKER, S. Z.; STANDLEY, E. A.; JAMISON, T.; Nature 2014, 509, 299.

VALLE, M. del. Bioinspired sensor systems. Sensors, v. 11, p. 10180-10186, Oct. 2011.

WANG, J., (2006). Analytical electrochemistry, 3º edition, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey

WUNDERLICH W, OEKERMANN T, MIAO L, et al. Electronic properties of nano-porous TiO2-and ZnO-thin films-comparison of simulations and experiments. J Ceram Process Res, 2004, 5: 343–354.

WONG, A. Desenvolvimento de sensores eletroquímicos e métodos de extração em fase sólida baseados em sistemas biomiméticos para análise de poluentes ambientais. 2014. 172 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.