

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LAURA ZENI CUNHA

**NANOTUBOS DE TITANATO DECORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE
OURO APLICADOS NA PREPARAÇÃO DE DISPOSITIVOS
ELETROQUÍMICOS PARA DETECÇÃO DE FENÓIS**

Porto Alegre
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LAURA ZENI CUNHA

**NANOTUBOS DE TITANATO DECORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE
OURO APLICADOS NA PREPARAÇÃO DE DISPOSITIVOS
ELETROQUÍMICOS PARA DETECÇÃO DE FENÓIS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à
atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso –
QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Profa. Dra. Eliana Weber de Menezes
Orientadora

Porto Alegre
2021

CIP - Catalogação na Publicação

Cunha, Laura
NANOTUBOS DE TITANATO DECORADOS COM NANOPARTÍCULAS
DE OURO APLICADOS NA PREPARAÇÃO DE DISPOSITIVOS
ELETROQUÍMICOS PARA DETECÇÃO DE FENÓIS / Laura Cunha.
-- 2021.
59 f.
Orientadora: Eliana de Menezes.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2021.

1. Nanotubos de titanato. 2. Nanopartículas de
ouro. 3. Sensores eletroquímicos. 4. Detecção
simultânea. 5. Grupos fenóis. I. de Menezes, Eliana,
orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar agradecendo minha orientadora Profa. Dra. Eliana W. de Menezes pela excelente orientação. Sou muito grata a todos ensinamentos e conhecimentos que me passastes durante meus anos de graduação, que sem dúvidas foram de extrema importância para meu crescimento pessoal e acadêmico.

Agradeço a todos professores do Laboratório de Sólidos e Superfícies. Prof. Dr. Edilson Benvenuto, obrigada por ter acreditado no meu potencial no meu primeiro ano de curso e ter me indicado como aluna para Profa. Dra. Eliana de Menezes e por todos ensinamentos, análises e discussões. Também agradeço a Profa. Dra. Leliz Arenas por ter cedido seu tempo e me ajudado a compreender melhor a eletroquímica durante este trabalho.

Agradeço o Prof. Dr. Marcelo Pereira, o Prof. Dr. Marcos Vasconcellos, o Prof. Dr. Klester Souza e o Prof. Dr. Silvio Cunha que realizaram minhas análises de caracterização neste trabalho.

Agradeço imensamente a Danielle, que foi uma pessoa de extrema importância para realização deste trabalho. Agradeço por ter me inserido na área da eletroquímica, por ter cedido tempo para me passar importantes ensinamentos e por toda ajuda durante a realização deste trabalho.

Agradeço também a Anike, por ter me acompanhado no laboratório e por ter me ensinado e ajudado muito durante meus anos no LSS.

Muito obrigada a todos meus colegas do LSS por terem me recebido tão bem neste laboratório e sempre terem sido uma ótima companhia.

Obrigada a meus colegas de graduação Eduarda, Leonardo, Francisco, João Eduardo e Clara por sempre terem me ajudado muito durante o curso e pela amizade que construímos. Obrigada as minhas amigas Laura, Carla e Sofia.

Por fim, agradeço imensamente aos meus pais por sempre terem me dado todo apoio, incentivo e por sempre terem me ajudado com meus estudos, me ensinando muito.

RESUMO

No presente trabalho foram desenvolvidos materiais nanoestruturados a base de titânia e ouro. Nanofolhas de titanato de sódio foram obtidas pelo método hidrotérmico, empregando-se nanopartículas de óxido de titânio comerciais e hidróxido de sódio como reagentes precursores. Visando à conversão das nanofolhas de titanato de sódio em nanotubos de hidrogenotitanato, lavagens com solução ácida foram realizadas. Dispersão aquosa de nanopartículas de ouro foi obtida empregando-se quitosana, como agente estabilizador/controlador de tamanho e 3-aminopropiltrimetoxisilano. As nanopartículas de ouro foram imobilizadas na superfície dos nanotubos de titanato, como um filme fino. Nanotubos de titanato contendo o filme de nanopartículas de ouro foram usados na preparação de eletrodo de pasta de carbono. Por voltametria cíclica, foi observado que o filme de nanopartículas de ouro produz um aumento na intensidade de corrente de pico anódica e catódica, bem como na área eletroativa do eletrodo, considerando o processo redox para o Fe(III)/Fe(II). O eletrodo foi capaz de realizar a oxidação eletrocatalítica simultânea de três diferentes compostos fenólicos: catecol, hidroquinona e o-nitrofenol e apresentou altos valores de sensibilidade de 0,0950 $\mu\text{A } \mu\text{mol/L}$, 0,0785 $\mu\text{A } \mu\text{mol/L}$, 0,1147 $\mu\text{A } \mu\text{mol/L}$ e baixos limites de detecção, 0,290 $\mu\text{mol/L}$, 0,303 $\mu\text{mol/L}$ e 1,57 $\mu\text{mol/L}$ respectivamente. Tais resultados mostraram-se promissores quando comparados com outros trabalhos previamente reportados, em uma faixa de concentração relativamente baixa 25-250 $\mu\text{mol/L}$ para os compostos fenólicos. O desempenho eletrocatalítico do eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de titanato na presença de nanopartículas de ouro torna-o promissor para ser aplicado como sensor eletroquímico para determinação de catecol, hidroquinona e o-nitrofenol.

Palavras-chave: Dióxido de titânio. Nanotubos de Titanato. Nanopartículas de ouro. Sensor eletroquímico. Hidroquinona. Catecol. o-Nitrofenol.

ABSTRACT

In the present work, nanostructured materials based on titania and gold were developed. Sodium titanate nanosheets were obtained by the hydrothermal method, using commercial titanium oxide nanoparticles and sodium hydroxide as precursor reagents. The conversion of sodium titanate nanosheets into hydrogen titanate nanotubes occurred after washing with an acid solution. Aqueous dispersion of gold nanoparticles was obtained using chitosan as a stabilizer/size control agent and 3-aminopropyltrimethoxysilane. The gold nanoparticles were immobilized on the surface of the titanate nanotubes, as a thin film, since no textural changes were observed after immobilization. Titanate nanotubes containing the gold nanoparticle film were used in the preparation of carbon paste electrode (EPC). By cyclic voltammetry, the electrochemical behavior of EPC was evaluated against the oxidation-reduction reaction of a $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ solution, and it was observed that the gold nanoparticle film produces an increase in the anodic and cathodic peak current intensity and in the electrode electroactive area. The electrode was able to perform the simultaneous electrocatalytic oxidation of three different phenolic compounds: catechol, hydroquinone and o-nitrophenol, and showed high sensitivity values of $0.0950 \mu A \mu mol/L$, $0.0785 \mu A \mu mol/L$, $0.1147 \mu A \mu mol/L$ and low detection limits, $0.290 \mu mol/L$, $0.303 \mu mol/L$ and $1.57 \mu mol/L$ for catechol, hydroquinone and o-nitrophenol respectively. Such results showed to be promising compared to some results in the literature, in a relatively low concentration range 25-250 $\mu mol/L$ for the phenolic compounds. The electrocatalytic performance of the carbon paste electrode containing titanate nanotubes in the presence of gold nanoparticles makes it promising to be applied as an electrochemical sensor for the determination of phenolic compounds.

Keywords: Titanium dioxide. Titanate nanotubes. Gold nanoparticles. Electrochemical sensor. Hydroquinone. Catechol. o-Nitrophenol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura cristalina do TiO ₂ nas formas alotrópicas: anatase (a), rutilo (b) e brookita(c)	13
Figura 2. Esquema do processo de formação dos nanotubos de titanato.	15
Figura 3. Esquema representando o dipolo elétrico induzido devido à separação de cargas nas nanopartículas metálicas.	16
Figura 4. Representação da dispersão de nanopartículas de ouro estabilizada por quitosana.	18
Figura 5. Modelo de sensor eletroquímico.	19
Figura 6. Diagrama esquemático de um voltamograma cíclico destacando os parâmetros: potencial catódico de pico (E _{pc}), potencial anódico de pico (E _{pa}), corrente catódica (I _{pc}) e corrente anódica (I _{pa}).	20
Figura 7. Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada	21
Figura 8. Representação da molécula do catecol (a), hidroquinona (b) e o-nitrofenol	22
Figura 9. Esquema da síntese dos nanotubos de titanato.....	25
Figura 10. Representação da estrutura molecular (a) quitosana (b) APTMS.....	28
Figura 11. Espectros de absorvância UV-Vis da dispersão aquosa de nanopartículas de ouro, na presença e na ausência de APTMS (a). Espectros de refletância difusa UV-Vis dos nanotubos de titanato (TiNT) na presença e na ausência de AuNP (b).....	29
Figura 12. Difractogramas de raios X dos materiais TiO ₂ (precursor), TiNT e TiNT/AuNP	30
Figura 13. Espectros Raman dos materiais TiO ₂ (precursor) (a); TiNT e TiNT/AuNP (b)	31
Figura 14. Espectros PIXE/EDS para os materiais TiNT (a) e TiNT/AuNP (b). As linhas vermelhas são ajustes Gaussianos para auxiliar na visualização dos picos.....	32
Figura 15. Micrografias eletrônicas de transmissão em diferentes ampliações para a amostra TiNT/AuNP: 100k (a), 300k (b), 600k (c). Sendo k= 1000x.....	33
Figura 16. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ , na qual a figura inserida destaca o material TiO ₂ (precursor) (a); curvas de distribuição de tamanho de poros (b) para os materiais TiO ₂ (precursor), TiNT e TiNT/AuNP.....	33
Figura 17. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono modificados com TiNT e TiNT/AuNP em uma solução 0,05 mol/L de K ₃ [Fe(CN) ₆] e 0,05 mol/L de K ₄ [Fe(CN) ₆] em 0,1 mol/L de KCl. Velocidade de varredura de 20 mV/s.	35
Figura 18. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono modificados com (a) TiNT (b) TiNT/AuNP variando as velocidades de 5 mVs ⁻¹ a 300 mVs ⁻¹ ; Relação linear entre v ^{1/2} e I _{pa} e I _{pc} para o eletrodo (c) TiNT (d) TiNT/AuNP; Relações lineares entre v vs I _{pa} e I para o eletrodo (e) TiNT (f) TiNT/AuNP.....	37
Figura 19. Voltamogramas de onda quadrada utilizando eletrodo modificado com o material TiNT/AuNP e os analitos catecol, hidroquinona e o-nitrofenol na concentração de 73,35 μmol/L em diferentes soluções tampão	39
Figura 20. Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (5 mVs ⁻¹ a 300 mVs ⁻¹) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP na presença de 361,4 μmol/L de catecol (a). Relação entre v ^{1/2} e I _{pa} ou I _{pc} (b). Relação entre log v e log I _{pa} ou I _{pc} (c).....	40
Figura 21. Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (5 mVs ⁻¹ a 300 mVs ⁻¹) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP na presença	

de 361,4 $\mu\text{mol/L}$ de hidroquinona (a). Relação entre $v^{1/2}$ e I_{pa} ou I_{pc} (b). Relação entre $\log v$ e $\log I_{pa}$ ou I_{pc} (c) 40

Figura 22. Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (5 mVs-1 a 100 mVs-1) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP na presença de 243,9 $\mu\text{mol/L}$ de o-nitrofenol (a). Relação entre v e I_{pa} (b). Relação entre $\log v$ e $\log I_{pa}$ (c) 42

Figura 23. Voltamogramas de onda quadrada para o eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP com adições consecutivas de 50 μL (0,01 mol/L) de catecol (a), hidroquinona (b) e o-nitrofenol (c). Relação entre a concentração molar e I_{pa} para catecol (d), hidroquinona (e) e o-nitrofenol (f). Tampão Britton-Robinson, pH 6..... 43

Figura 24. Voltamogramas de onda quadrada para o eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP com adições de catecol (a), hidroquinona (b) e o-nitrofenol (c). Tampão Britton-Robinson, pH 6. 46

Figura 25. Análise simultânea por voltametria de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP na presença de diferentes concentrações de catecol, hidroquinona e o-nitrofenol em tampão Britton-Robinson, pH 6; relação entre a concentração molar e I_{pa} para os mesmos analitos 47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Área específica BET e volume de poros BJH dos materiais TiO ₂ , TiNT e TiNT/AuNP	34
Tabela 2. Valores de intensidade de corrente e de potencial dos picos anódicos e catódicos e variação dos potenciais de pico (ΔE) obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos.....	36
Tabela 3. Coeficientes de correlação linear (R ²) entre $v^{1/2}$ vs I _{pa} ou I _{pc} e entre v vs I _{pa} ou I _{pc} obtidos a partir das Figuras 18c-f	38
Tabela 4. Desempenho comparativo de diferentes eletrodos para a determinação de catecol, hidroquinona e o-nitrofenol	45

LISTA DE ABREVIATURAS

Ag/AgCl – eletrodo padrão de prata cloreto de prata

AuNP – Nanopartículas de ouro

BET – Método Brunauer, Emmet e Teller

BJH – Método de Barret, Joyner e Hallenda

DNA – ácido desoxirribonucleico

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

E_p – Potencial de pico

EPC – Eletrodo de pasta de carbono

I_{pa} – Intensidade de corrente de pico anódico

I_{pc} – Intensidade de corrente de pico catódico

LD – Limite de detecção

LSPR – Ressonância dos Plasmons de Superfície Localizada

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

SERS – Espalhamento Raman Amplificado por Superfície

TiNT – Nanotubos de titanato

VC – Voltametria cíclica

VOQ – Voltametria de onda quadrada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 Nanomateriais	12
2.2 Materiais a base de titânia.....	13
2.2.1 Nanotubos de titanato	14
2.3 Nanopartículas de ouro	15
2.4 Sensores eletroquímicos	18
2.5 Voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada.....	19
2.6 Catecol, hidroquinona e orto-nitrofenol	21
3. OBJETIVOS	23
3.1 Objetivo geral	23
3.2 Objetivos específicos	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 Síntese dos nanotubos de titanato (TiNT).....	24
4.2 Síntese das nanopartículas de ouro (AuNP)	25
4.3 Modificação da superfície dos TiNT	25
4.4 Técnicas de caracterização.....	26
4.5 Medidas eletroquímicas	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1 Caracterização óptica.....	28
5.2 Caracterização estrutural	30
5.3 Caracterização morfológica	32
5.4 Caracterização textural.....	33
5.5 Caracterização eletroquímica	34
5.5.1 Estudo do comportamento eletroquímico em solução de Ferro/Ferricianeto de Potássio.....	34
5.5.2 Estudo da velocidade de varredura.....	36
5.6 Aplicação do eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP como sensor para catecol, hidroquinona e o-nitrofenol	38
5.6.1 Estudo de tampão.....	38
5.6.2 Estudo da velocidade de varredura.....	39
5.7 Desempenho do eletrodo na determinação quantitativa dos compostos fenólicos.....	42
5.8 Análise simultânea dos compostos fenólicos por voltametria de onda quadrada	45
6. CONCLUSÕES	47
7. Referências	49
8. Anexos	58

1. INTRODUÇÃO

Compostos fenólicos são de extrema importância devido as suas diversas áreas de aplicações, sendo diversamente utilizados na indústria alimentícia e farmacêutica graças as suas propriedades anti-inflamatórias¹ e antimicrobianas². Além disso, compostos fenólicos são encontrados naturalmente no sistema de proteção de plantas contra diversas pragas, desse modo estes são amplamente empregados na produção de pesticidas³; todavia, estes compostos apresentam elevada toxicidade aos seres humanos, podendo causar disfunções no sistema endócrino, problemas gastrointestinais e de pele e inclusive danos ao DNA⁴. Por conseguinte, o desenvolvimento de métodos de detecção destes compostos mostra-se de extrema importância, atraindo o foco de diversas pesquisas⁵⁻⁷.

Sensores eletroquímicos são considerados importantes ferramentas para detecção e quantificação de diversos tipos de analitos em concentrações muito baixas. Esses sistemas possuem, em geral, baixo custo, são sensíveis, possibilitam a obtenção de respostas em curto tempo de análise, permitem que sejam realizadas análises *in situ* e apresentam limites de detecção comparáveis aos dos métodos instrumentais de largo porte⁸. Desse modo, estes dispositivos mostram-se uma ótima opção para determinação de analitos como fenóis⁹⁻¹¹.

Eletrodos de pasta de carbono são sistemas tipicamente utilizados como eletrodos de trabalho em análises eletroquímicas. Esses são construídos a partir de uma mistura de pó de grafite e um líquido aglutinante. Dentre suas diversas vantagens podem-se citar facilidade de fabricação, baixo custo, elevada eficiência e possibilidade de renovação de sua superfície eletroativa. Adicionalmente, a modificação desses eletrodos com espécies eletrocatalíticas, por exemplo, possibilita a obtenção de sensores com maiores seletividade e sensibilidade¹²⁻¹⁶.

Tratando-se da construção de eletrodos de pasta de carbono modificados, nanomateriais mostram-se interessantes estratégias para modular propriedades eletroquímicas, devido as suas propriedades físico-químicas únicas¹⁷⁻²⁰. Nesse contexto, materiais a base de titânia têm se mostrado excelentes na construção de eletrodos de pasta de carbono, visto que estes apresentam boa biocompatibilidade, alta estabilidade e capacidade de rápida transferência de elétrons²¹⁻²³. Além disso, a modificação destes materiais com nanopartículas metálicas, mais especificamente nanopartículas de ouro, faz com que as propriedades eletrocatalíticas desses

materiais sejam aprimoradas, pois as nanopartículas metálicas são capazes de aumentar a velocidade de transferência de elétrons na superfície destes eletrodos, proporcionando, deste modo, dispositivos com maior sensibilidade²⁴⁻²⁶.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanomateriais

A ciência dos materiais trata da área de estudo das relações entre estrutura, síntese e processamento, propriedades e desempenho dos materiais. Estrutura de um material refere-se ao arranjo atômico, amorfo ou cristalino, de um determinado material e pode ser classificada com base no tamanho, enquanto propriedade de um material consiste na resposta deste quando exposto à um estímulo externo. Geralmente, as propriedades dos materiais sólidos podem ser agrupadas em categorias relacionadas a um estímulo específico imposto, sendo estas propriedades: mecânica, elétrica, térmica, magnética e óptica²⁷.

São considerados nanomateriais todo e qualquer material que apresente ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (1-100 nm). Essas dimensões de tamanho extremamente reduzido podem proporcionar aos materiais mudanças drásticas em suas características físicas e químicas quando comparado aos seus análogos de tamanho micrométrico. Desse modo, devido ao fato dessa classe de materiais apresentar propriedades únicas, nanomateriais estão cada vez mais ganhando visibilidade na biomedicina, eletrônica, produção de energia dentre outros nichos²⁸⁻³¹.

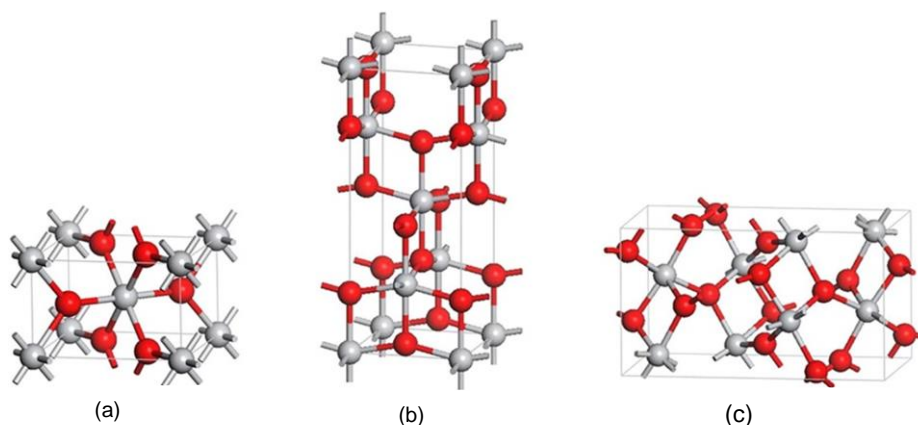
Historicamente, o conceito de nanociência e nanotecnologia é recente. No ano de 1959 em uma palestra intitulada “There is a Plenty of Room at the Bottom” (Existe bastante espaço no fundo), Richard Feynman trouxe uma sugestão lendária em relação à possibilidade da existência de materiais nanoestruturados e discutiu a diversidade de possibilidades da utilização desses materiais, como na otimização de computadores e áreas biológicas³².

Somente em 1986, Eric Drexler popularizou o tema em seu livro “Engines of creation: the coming era of nanotechnology”³³. Seguido disso, diversos trabalhos começaram a surgir, com achados de grande importância, destacando-se principalmente os nanomateriais de carbono, como o fulereno e os nanotubos de carbono, sintetizados por Kroto em 1985³⁴ e Iijima em 1991³⁵, respectivamente.

2.2 Materiais a base de titânia

Dióxido de titânio ou titânia (TiO_2) é um composto cristalino, não inflamável, termicamente estável, com baixo poder de solubilidade e toxicidade relativamente baixa, podendo ser encontrado na natureza em três diferentes formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita, representadas na Figura 1 ³⁶.

Figura 1. Representação da estrutura cristalina do TiO_2 nas formas alotrópicas: anatase (a), rutilo (b) e brookita (c).



Fonte: Adaptada de Baranowska-Wójcik, et al., 2020 ³⁶

Nas formas rutilo e anatase, os cristais são formados por cadeias de octaedros (TiO_6) onde os átomos de titânio são coordenados a seis átomos de oxigênio e estes por sua vez ligam-se a três átomos de titânio. Já a fase brookita, embora tenha a mesma constituição química que as outras fases mencionadas anteriormente, cristaliza-se em um sistema ortorrômbico. A diferença estrutural entre estas três fases encontra-se no comprimento e ângulos de ligações Ti-O, assim como nos diferentes arranjos da rede cristalográfica³⁷.

Com o início da sua produção industrial na primeira metade do século XX, o dióxido de titânio, devido em grande parte às suas propriedades ópticas, começou a ser amplamente utilizado como pigmento branco em tintas³⁸, branqueador em pasta de dente³⁹ e absorvedor de UV em filtros solares⁴⁰. Além disso, o dióxido de titânio é um semicondutor com banda proibida entre 3,0 e 3,2 eV, que se situa na região do ultravioleta. Com isso, a partir de 1972, com o descobrimento da quebra de ligações em moléculas de água por fotocatalise, utilizando um eletrodo de TiO_2 sob luz ultravioleta⁴¹, materiais de dióxido de titânio começaram a receber enorme atenção em áreas como fotocatalise e sensores eletroquímicos⁴²⁻⁴⁴.

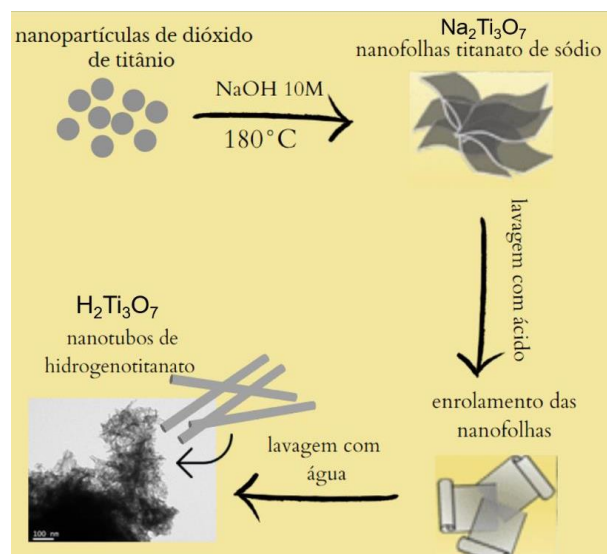
2.2.1 Nanotubos de titanato

Embora titânia na forma anatase seja utilizada em diversas áreas, como catálise e sensores, sua baixa área superficial (inferior a 50 m²/g) limita sua eficiência nestas áreas nas quais fenômenos de adsorção estão envolvidos. Para superar esta limitação, alguns pesquisadores relataram o uso de materiais como sílica⁴⁵. Todavia, uma alternativa que tem se mostrado excelente tratando-se da obtenção de uma elevada área superficial dos materiais a base de titânia é a transformação das nanopartículas de titânia em nanotubos^{46–48}.

Um método comumente utilizado na obtenção de óxidos nanoestruturados é o método hidrotérmico. Esta metodologia consiste no tratamento de partículas de TiO₂ em solução aquosa altamente alcalina⁴⁹. Inicialmente acreditava-se que o material nanotubular resultante fosse formado por TiO₂, porém estudos mostram que este método provoca também a mudança na estrutura cristalina do TiO₂ para titanato⁵⁰.

Empregando-se o método hidrotérmico ocorre a formação de nanofolhas de titanato, obtendo-se o material Y₂Ti₃O₇, sendo que Y comumente se refere à elementos alcalinos. A formação da estrutura nanotubular é obtida a partir do enrolamento das nanofolhas de titanato, na presença de um ácido forte. Nesse caso, ocorre a troca dos íons Y⁺ por íons H⁺, gerando o material H₂Ti₃O₇⁵¹. Esta possibilidade de troca iônica é uma propriedade muito importante dos nanotubos de titanato, pois contra-íons podem ser facilmente cambiáveis, conferindo a estes materiais condutividade iônica, permitindo seu emprego na área de eletroquímica, no desenvolvimento de eletrodos e baterias⁵². As etapas de síntese para obtenção dos nanotubos de titanato são representadas na Figura 2.

Figura 2. Esquema do processo de formação dos nanotubos de titanato.

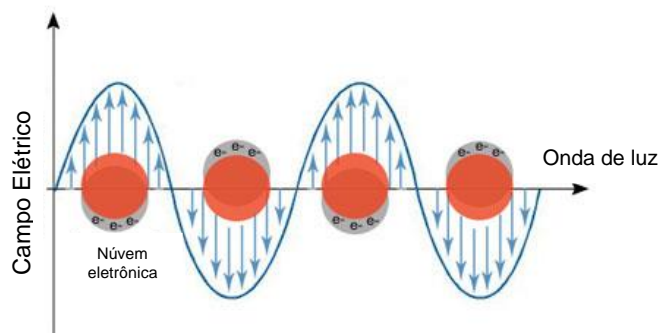


Fonte: A autora

2.3 Nanopartículas de ouro

Nanopartículas metálicas têm suas propriedades físicas e químicas dependentes de seu tamanho e forma⁵³. As dimensões da ordem de nanômetros proporcionam às partículas metálicas a diminuição das densidades de estados eletrônicos, modificando suas propriedades eletrônicas e ópticas. Estas novas propriedades proporcionam a existência de fenômenos como a Ressonância de Plasmons de Superfície Localizada (LSPR) que consiste na oscilação coletiva dos elétrons livres das nanopartículas quando há a incidência de um campo elétrico homogêneo, resultando no deslocamento dos elétrons no sentido contrário ao campo elétrico da onda incidente, criando uma densidade de carga em sua superfície (Figura 3). Esse fenômeno provoca uma elevada absorção de luz na região do visível em metais nobres como ouro, prata e cobre, dando colorações características para dispersões contendo estas nanopartículas. Também é responsável por tornar as nanopartículas de ouro excelentes para o uso em sensores biológicos, podendo indicar a presença de moléculas específicas em sua superfície. Por exemplo, a absorvância devido estas nanopartículas é sensível a distância entre elas, de forma que a presença de um analito alvo, pode desencadear a agregação das nanopartículas, alterando o espectro de absorvância⁵⁴.

Figura 3. Esquema representando o dipolo elétrico induzido devido à separação de cargas nas nanopartículas metálicas.



Fonte: Adaptada de M.jodeyri.m., 2021⁵⁵

Outro fenômeno observado com as nanopartículas metálicas é o chamado Espalhamento Raman Amplificado por Superfície (SERS), onde moléculas próximas ou adsorvidas na superfície das nanopartículas metálicas apresentam um sinal Raman intensificado⁵⁶. Este efeito também está relacionado com a concentração de carga na superfície das nanopartículas causada pelo efeito LSPR.

Além disso, a redução do tamanho das partículas provoca o deslocamento dos picos máximos de absorção e de emissão de fótons, que correspondem à transição eletrônica entre os níveis de energia, devido ao confinamento quântico. Este efeito ocorre, pois, com a redução do tamanho das partículas, mais energia é necessária para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução, aumentando a energia da banda proibida do material. Desse modo, há uma relação inversa entre o tamanho da partícula e a energia entre os níveis quânticos confinados, logo em dispersões contendo nanopartículas metálicas há uma relação entre a coloração observada para a dispersão e o tamanho das nanopartículas metálicas^{57,58}.

Além dos efeitos ópticos mencionados, a redução do tamanho proporciona às nanopartículas metálicas uma maior área superficial, otimizando suas propriedades em aplicações onde fenômenos de adsorção estão envolvidos. Nesse contexto, as propriedades presentes nas nanopartículas metálicas tornam-nas excelentes para construção de sensores, biossensores e células solares, entre outras aplicações^{59,60}. Dentre as nanopartículas metálicas, as de ouro sempre foram alvo de grande interesse. O ouro é considerado um elemento químico que apresenta a maior inércia frente às agressões de natureza corrosiva. Devido a esta propriedade, o metal exhibe

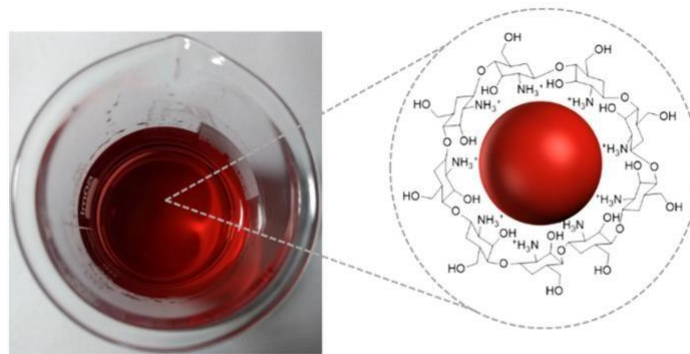
Dentre as nanopartículas metálicas, as de ouro sempre foram alvo de grande interesse. O ouro é considerado um elemento químico que apresenta a maior inércia frente às agressões de natureza corrosiva. Devido a esta propriedade, o metal exibe um amplo espectro de aplicações e excelente atividade catalítica quando preparado através de técnicas específicas que possibilitem a obtenção de partículas com dimensões nanométricas. Desse modo, nanopartículas de ouro têm despertado atenção em distintas áreas de pesquisa. A exploração de suas propriedades ópticas e eletrônicas tem permitido seu emprego em diferentes campos de aplicação, tais como na construção de sensores e biossensores, visto que nanopartículas de ouro são espécies catalisadoras utilizadas em inúmeros processos redox, possibilitando a construção de dispositivos de detecção eletroanalítica em nanoescala e oferecendo excelentes perspectivas para detecção de diversas substâncias, incluindo fármacos⁶¹.

Uma das principais dificuldades na realização da síntese de nanopartículas metálicas é a obtenção de dispersões coloidais estáveis, já que as nanopartículas metálicas possuem uma alta energia superficial, favorecendo termodinamicamente a sua agregação⁶². Desse modo, visando obter o controle do crescimento das nanopartículas e evitar sua agregação, diferentes substâncias podem ser empregadas como agentes estabilizadores no preparo de dispersões coloidais de nanopartículas metálicas. Infelizmente, muitos estabilizadores orgânicos, como tiofenol, tiouréia e mercaptoacetato, são tóxicos e nocivos ao meio ambiente quando se trata da produção de nanopartículas em larga escala. Por conseguinte, diversos trabalhos vêm propondo rotas sintéticas “verde” para a produção de nanopartículas de ouro^{63,64}.

Dentre os agentes estabilizadores, a quitosana mostra-se uma excelente opção por se apresentar eficiente como macromolécula estabilizadora, além de ser um biopolímero natural, não tóxico e biodegradável^{65,66}. A quitosana é capaz de estabilizar as nanopartículas metálicas em meio ácido devido à protonação de seus grupos amino (-NH₂) que interagem com as partículas metálicas via mecanismo eletroestático, bem como por impedimento estérico em função da sua estrutura polimérica (Figura 4), evitando seu crescimento e agregação. Ainda tratando-se da síntese de nanopartículas de ouro, foi observado que organoalcoxissilanos, os quais são frequentemente usados como agentes de acoplamento ou agentes de reticulação, podem ser empregados na respectiva síntese. Recentemente foi observado que a adição de 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) na dispersão de

nanopartículas de ouro estabilizada por quitosana, não interfere no tamanho das nanopartículas e produz uma diminuição significativa na viscosidade dinâmica podendo contribuir para uma maior miscibilidade no sistema⁶⁷.

Figura 4. Representação da dispersão de nanopartículas de ouro estabilizada por quitosana.



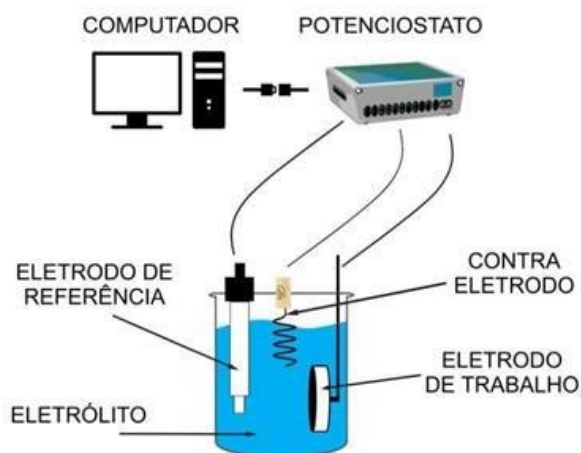
Fonte: Virgili, et al., 2021⁶⁷

2.4 Sensores eletroquímicos

Sensores eletroquímicos são dispositivos analíticos utilizados para a detecção de substâncias que podem usualmente ser oxidadas ou reduzidas em diferentes potenciais na superfície do eletrodo de trabalho. Eles são especialmente atraentes devido a sua notável detectabilidade, simplicidade experimental e baixo custo, sendo destaque entre os sensores atualmente disponíveis no mercado e apresentando uma vasta gama de aplicações nos campos da medicina, análises industriais, ambientais e agrícolas⁶⁸.

Um sensor eletroquímico tradicional consiste em um sistema contendo três eletrodos (de trabalho, de referência e um contra eletrodo), conectados a um potenciostato, como representado na Figura 5. Neste sistema ocorre a transferência de corrente entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho que pode ser medida através do circuito construído e conectado ao equipamento.

Figura 5. Modelo de sensor eletroquímico.



Fonte: Resende et al., 2017⁶⁹.

O potencial do contra eletrodo é balanceado pelas reações que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho. Desse modo, o revestimento de superfícies e materiais empregados como eletrodo de trabalho tem influência direta na resposta eletroquímica. Por conseguinte, a incorporação de espécies capazes de catalisar reações redox e aumentar a área eletroativa dos dispositivos, como nanopartículas metálicas⁷⁰, pode proporcionar uma maior sensibilidade desses dispositivos.

2.5 Voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada

Diferentes técnicas eletroquímicas podem ser empregadas no estudo de sensores eletroquímicos, proporcionando características e informações distintas. Nestas diferentes técnicas a eletrólise de uma espécie química nos fornece informações qualitativas/quantitativas sobre a presente espécie a partir do registro de curvas de corrente vs potencial elétrico. As denominações das diferentes técnicas são dadas a partir da natureza dos sinais adquiridos, destacando-se a voltametria cíclica e a voltametria de onda quadrada.

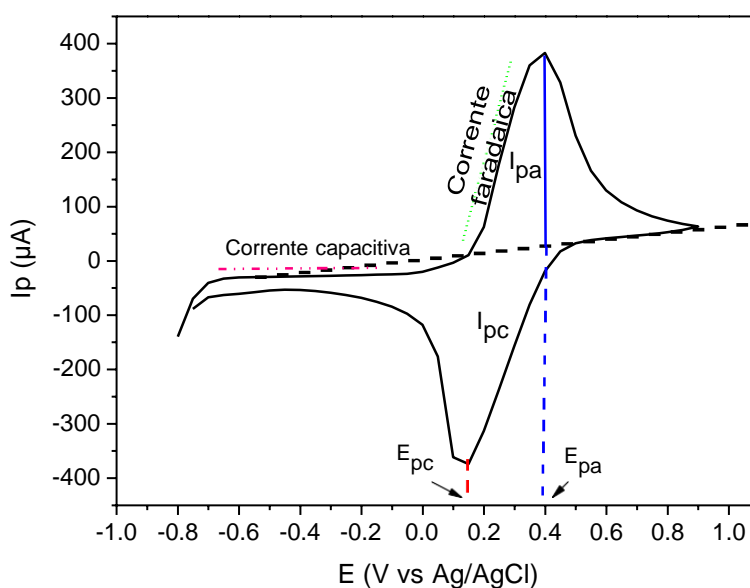
Voltametria cíclica (VC) pode ser considerada uma das técnicas mais utilizadas visando à aquisição de conhecimentos e informações básicas a cerca de um dado sistema, visto que o perfil voltamétrico gerado por essa técnica mostra-se bastante ilustrativo. A partir dos resultados obtidos por VC, tais como: intensidades de corrente de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) e os potenciais de pico correspondentes, E_{pa} e E_{pc} (Figura 6), tem-se a base para diagnósticos como

reversibilidade do sistema e comportamento interfacial de compostos eletroativos. Por exemplo, a partir da posição dos picos de potencial (E_p), a qual está relacionada ao potencial formal (E_0) do processo redox, é possível determinar a reversibilidade dos sistemas. Desse modo, em sistemas reversíveis, E_p encontra-se centrado entre E_{pa} e E_{pc} (Equação 1) e conseqüentemente a separação entre os picos anódico e catódico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) equivale a 59 mV para processos envolvendo apenas 1 elétron^{71,72}.

$$E_0 = \frac{E_{pa} - E_{pc}}{2} \quad (1)$$

Além disso, a partir de um estudo variando a velocidade de varredura do sistema, a relação obtida entre a intensidade de corrente de pico (I_p) e a velocidade de varredura (v), permite obter informações como o mecanismo controlador do processo redox na superfície do eletrodo. Desse modo, a VC fornece um método extremamente rápido e uma maneira simples de avaliar o comportamento eletroquímico de um eletrodo^{73,74}.

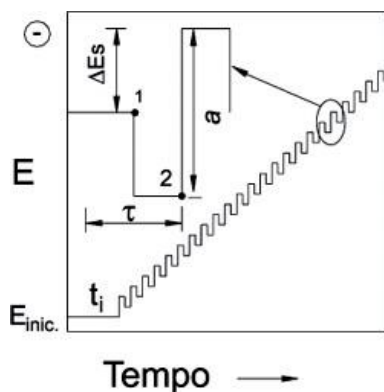
Figura 6. Diagrama esquemático de um voltamograma cíclico destacando os parâmetros: potencial de pico catódico (E_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}), corrente de pico catódica (I_{pc}) e corrente de pico anódica (I_{pa}).



Fonte: A autora

Voltametria de onda quadrada (VOQ) é uma técnica criada visando compensar a corrente capacitiva residual obtida nas análises de voltametria. Nesta técnica utiliza-se uma variação de potencial na forma de onda quadrada simétrica ΔE_p , aliada a uma rampa de potencial na forma de escada de amplitude a (amplitude do pulso) e duração τ (período) (Figura 7). As medidas de corrente elétrica são obtidas duas vezes, ao final dos pulsos diretos e reversos, e então o sinal é adquirido como uma intensidade da corrente resultante^{75,76}. A partir desta técnica obtém-se um pico simétrico o qual pode ser utilizado em determinações analíticas, com vantagens como a minimização da corrente capacitiva sobre a corrente total medida, altasensibilidade e velocidade na aquisição de dados⁷⁷.

Figura 7. Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada.



Fonte: Sousa, et al., 2004⁷⁸

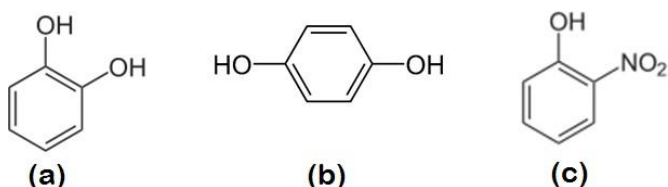
2.6 Catecol, hidroquinona e o-nitrofenol

Catecol foi obtido pela primeira vez em 1839 com uma síntese que se deu a partir do catecino, substância presente na planta *Acacia catechu*, daí o nome catecol. Este composto é o *orto*-isômero do dihidroxibenzeno (Figura 8a) e sua oxidação produz benzoquinona, substância com propriedades antimicrobianas, comumente empregada no combate à infecções de plantas. Devido exatamente ao seu poder antimicrobiano, o catecol é também aplicado à farmacologia como antisséptico tópico⁷⁹. Todavia, o catecol também é considerado potencial poluente ambiental devido a sua baixa biodegradabilidade e alta toxicidade à saúde humana e ao ecossistema⁸⁰. Desse modo tem sido de grande interesse a obtenção de seletividade e sensibilidade na detecção eletroquímica do catecol. Algumas técnicas

comumente utilizadas em sua detecção incluem: cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia a gás e espectroscopia; contudo estas técnicas, embora apresentem respostas excelentes, exigem alto custo e elevado tempo de análise, pois além da instrumentação sofisticada, também incluem procedimentos como pré-tratamento e pré-concentração de amostra ⁸¹.

A hidroquinona, *para*-isômero do dihidroxibenzeno (Figura 8b), é conhecida por ser um excelente agente redutor solúvel em água. Na medicina, hidroquinona é usada em aplicação tópica no clareamento da pele e no tratamento de melasma. Além de sua aplicação na medicina, as propriedades redutoras da hidroquinona são empregadas em outros setores, tais como: no processamento radiográfico, onde é utilizada como agente revelador, promovendo a redução do haleto de prata em prata metálica; antioxidante; na fabricação de borrachas e em alimentos. Todavia, o uso desta substância foi banido em alguns países, como na França, devido a sua genotoxicidade, carcinogenicidade e seus efeitos tóxicos no meio ambiente⁸².

Figura 8. Representação da estrutura molecular do catecol (a), hidroquinona (b) e o-nitrofenol (c).



Fonte: A autora.

Até o momento, vários métodos foram explorados para a determinação de hidroquinona, incluindo HPLC⁸³, espectrofotometria cinética⁸⁴ e fluorometria⁸⁵. Embora esses métodos tenham alta sensibilidade e baixos limites de detecção, suas aplicações práticas são limitadas por um custo relativamente elevado. Contudo, o desenvolvimento de sensores quimicamente modificados tem se mostrado um método eficiente na detecção da hidroquinona⁸⁶.

Nitrofenol é uma família de compostos de fórmula $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. Estes compostos são constituídos por um anel benzênico substituído por um grupo hidroxila (OH) e um grupo nitro (NO_2). São extremamente utilizados como intermediários nas indústrias química, farmacêutica e armamentista. Dentre suas

diversas aplicações, a utilização destes compostos mostra-se importante na produção de pesticidas, fungicidas e munições⁸⁷.

A classe dos nitrofenóis apresenta três isômeros possíveis, destacando-se o- nitrofenol cujos substituintes se dispõem em uma relação *orto* no anel aromático (Figura 8c). Embora extremamente importante para a indústria, o- nitrofenol possui efeitos tóxicos em pessoas, animais e plantas. Por conseguinte, o desenvolvimento de técnicas de detecção deste composto é de extrema importância quando se trata de questões ambientais e de proteção à saúde. Nesse contexto, sensores eletroquímicos tem se mostrado excelentes para este tipo de detecção, apresentando alta eficiência, além de ser um método simples e de baixo custo quando comparado com técnicas como HPLC, cromatografia a gás e espectroscopia⁸⁸.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Síntese de nanotubos de titanato com elevada área superficial, seguida da incorporação de nanopartículas de ouro, visando sua aplicação na construção de um dispositivo eletroquímico para a detecção simultânea de compostos fenólicos.

3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho incluem:

- Síntese de nanotubos de titanato a partir de nanopartículas de óxido de titânio;
- Síntese de nanopartículas de ouro estabilizadas por quitosana e 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS);
- Funcionalização dos nanotubos de titanato com nanopartículas de ouro;
- Caracterização de todos os sistemas desenvolvidos;
- Aplicação dos nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de ouro na modificação de eletrodos de pasta de carbono;

- Avaliação dos eletrodos modificados como sensores eletroquímicos para detecção individual e simultânea de catecol, hidroquinona e o-nitrofenol

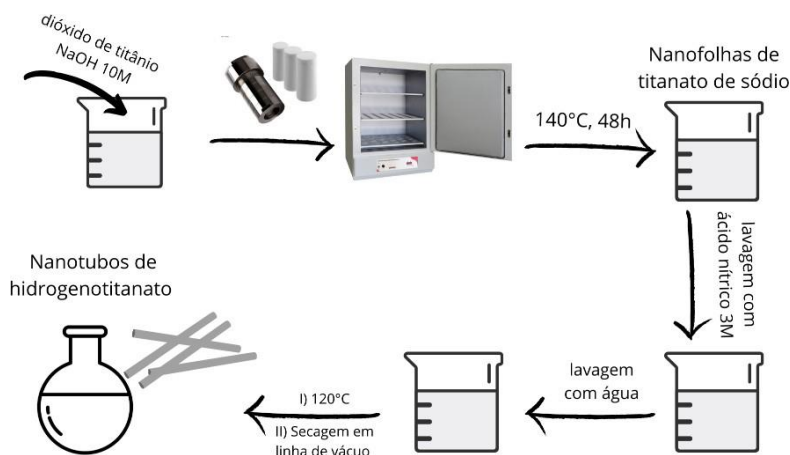
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nanopartículas de óxido de titânio (21 nm, P25, 99,5%), quitosana de baixo peso molecular (9012-76-4, código 448869), 3-aminopropiltrimetoxisilano (99%), ácido nítrico (65%), catecol (99%), hidroquinona (99%), o-nitrofenol (98%) e grafite em pó (99,99%) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Ácido fórmico (85%) da Neon, borohidreto de sódio da Vetec, hidróxido de sódio (98%) da Dinâmica e óleo mineral (Nujol®) da Mantecorp. Ácido cloroáurico foi obtido através da dissolução de ouro em pó em água régia). Todos os reagentes foram utilizados co-nitrofenolorme adquiridos, ou seja, sem purificação prévia.

4.1 Síntese dos nanotubos de titanato (TiNT)

A síntese dos nanotubos de titanato foi baseada no método desenvolvido por Kasuka e colaboradores⁸⁹. Nanofolhas de titanato de sódio foram sintetizadas utilizando-se 6,000 g de dióxido de titânio (TiO₂) comercial o qual foi digerido em 200 mL de NaOH 10 mol/L, sob agitação magnética por 40 minutos, à temperatura ambiente. Em seguida, a suspensão foi distribuída em 5 autoclaves, as quais foram preenchidas com 80% do seu volume, e submetidas a tratamento hidrotérmico à 140 °C por 48 h. A obtenção dos nanotubos de hidrogenotitanato ocorreu a partir do abaixamento do pH para 1, utilizando-se HNO₃ 3 mol/L. Em seguida, o material foi lavado exaustivamente com água deionizada até pH próximo da água. O material foi seco, primeiramente em chapa de aquecimento à aproximadamente 60°C (para remoção do excesso de água) e depois foi levado à estufa a 120°C, por aproximadamente 8 h, resultando em pó branco, com rendimento >95%, que foi aqui designado como TiNT. A Figura 9, mostra as etapas para obtenção dos nanotubos de titanato.

Figura 9. Esquema da síntese dos nanotubos de titanato.



Fonte: A autora

4.2 Síntese de nanopartículas de ouro (AuNP)

Nanopartículas de ouro, em solução aquosa, foram sintetizadas a partir da redução de HAuCl_4 , empregando-se quitosana como agente estabilizador e NaBH_4 como agente redutor. Para a síntese, 100 mg de quitosana foram dissolvidas em 10 mL de HCOOH (10% v/v), seguido da adição de 2 mL de HAuCl_4 $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L e 5 mL de NaBH_4 0,02 mol/L (recentemente preparado), totalizando 17 mL de solução. A solução de ouro com coloração amarelada adquiriu imediatamente uma coloração vermelho intenso após adição de NaBH_4 , confirmando a formação de nanopartículas de ouro. Visando a melhora da dispersibilidade e miscibilidade das nanopartículas em meio aquoso, foi adicionado 90 μL (0,5 mmol) de 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS). O pH dessa dispersão aquosa contendo nanopartículas de ouro, quitosana e APTMS foi de $\sim 2,0$. Com o objetivo de neutralizar os grupos amino da quitosana e do APTMS (protonados devido ao meio ácido), o pH da dispersão foi elevado para 5,2 utilizando uma solução de NaOH 1,0 mol/L. O volume total da dispersão após adição de NaOH foi de 40 mL. Essa dispersão foi designada como AuNP.

4.3 Modificação da superfície dos TiNT

Nanotubos de titanato (2,000 g) foram previamente ativados em linha de vácuo a 120 °C por 3 h, visando garantir a total remoção de água e possibilitar o acesso das nanopartículas de ouro aos sítios do material. Após, 13 mL da dispersão de AuNP

foram colocados em contato com os nanotubos. A mistura permaneceu sob agitação mecânica por 18 h a ~ 20 °C. Na sequência, o sobrenadante foi removido e o material sólido foi lavado com água deionizada e etanol, e seco em linha de vácuo a 60°C. O material resultante foi designado como TiNT/AuNP.

4.4 Técnicas de caracterização

Foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização visando avaliar as propriedades ópticas, estruturais, morfológicas e texturais dos nanotubos antes e após modificação. As técnicas utilizadas e os parâmetros de análise são apresentados a seguir:

- Análise UV-Vis: Espectros na região UV-Visível foram obtidos a partir de um espectrofotômetro Agilent CARY 5000. As amostras líquidas foram analisadas por transmitância e as amostras sólidas por refletância difusa. A função Kubelka-Munk⁹⁰ foi aplicada: $k/s = [(1-R)^2]/2R$, considerando (R) a refletância difusa, (k) a absorção de luz e (s) o coeficiente de espalhamento.
- Difração de raios X: os difratogramas de raios X das amostras em pó foram adquiridos em um difratômetro Shimadzu XRD6000 usando Cu-K α como fonte de raios X ($\lambda = 0,154056$ nm) a 40 keV, com gerador de corrente de 595mA, usando um passo de 0,05 e tempo de passo de 15 s.
- Espectroscopia Raman: Espectros Raman foram obtidos em um equipamento iHR 320 NanoRaman, HORIBA, com laser NdYAG operando em 532 nm, com 25% de potência, na temperatura ambiente.
- Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS): As análises de EDS foram realizadas utilizando-se um equipamento Jeol FIB4500 operando em 10 keV. Os materiais sólidos foram previamente compactados como pastilhas (pressionadas com ~ 4,0 ton.cm⁻²) para evitar artefatos analíticos devido à porosidade.
- PIXE (do inglês Particle Induced X Ray Emission): Espectros na linha PIXE, do Laboratório de Implantação de Íons da UFRGS, foram obtidos usando um detector do tipo Si(Li). Os materiais sólidos foram preparados como descrito para análise EDS.

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET): Imagens de MET foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM modelo 2010, operando a 80 kV. Os nanotubos foram dispersos em álcool isopropílico e duas gotas dessa dispersão foram colocadas sobre um porta amostra de cobre revestido com carbono, seguido de secagem à temperatura ambiente.
- Isotermas de adsorção-dessorção de N₂: foram realizadas utilizando-se um equipamento Tristar II 3020 Krypton Micromeritics. Os materiais foram previamente aquecidos a 120 °C sob vácuo, por 5 h. A área superficial foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e as curvas de distribuição de tamanho de poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda)⁹¹.

4.5 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PalmSens4, utilizando-se uma cela eletroquímica contendo três eletrodos: prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência; um fio de platina como eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) e o eletrodo de trabalho. Os materiais TiNT e TiNT/AuNP foram utilizados para modificar o eletrodo de pasta de carbono para ser usado como eletrodo de trabalho.

A preparação do eletrodo de pasta de carbono modificado envolveu a mistura de 10 mg de material à base de TiNT com 10 mg de grafite em pó, seguido da adição de 3,3 mg de óleo mineral. Uma fração da pasta foi depositada em uma cavidade de Teflon com 1 mm de profundidade, conectada a um disco de platina (6 mm de diâmetro) colada a um tubo de vidro contendo um fio de cobre (através do qual ocorre o contato elétrico). Os eletrodos preparados tiveram seu comportamento eletroquímico avaliado pela técnica de voltametria cíclica e o estudo sobre a aplicação dos eletrodos na determinação de compostos fenólicos foi realizado a partir da técnica de voltametria de onda quadrada. Todas as medidas foram realizadas na temperatura ambiente. O software utilizado para tratamento dos dados foi o PSTrace5.8.

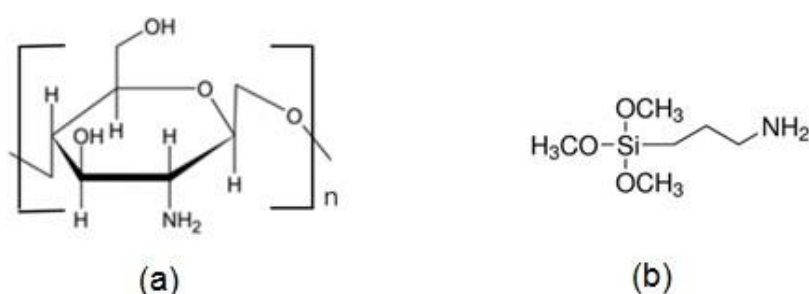
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente trabalho, nanotubos de hidrogenotitanato foram sintetizados a partir do tratamento ácido de nanofolhas de trititanato de sódio. Também foram sintetizadas nanopartículas de ouro estabilizadas por quitosana e APTMS, as quais foram imobilizadas na superfície dos nanotubos. A caracterização óptica, estrutural, morfológica e textural dos materiais são apresentadas a seguir.

5.1 Caracterização óptica

Nanopartículas de ouro foram sintetizadas em meio aquoso, utilizando-se o biopolímero quitosana, que é um polissacarídeo que apresenta grupos NH_2 em sua estrutura (Figura 10a), os quais permitem sua solubilização em meio ácido e a estabilização das nanopartículas de ouro. O 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) (Figura 10b) é um organoalcoxissilano que também contém o grupo funcional NH_2 na sua estrutura. Este organossilano é facilmente hidrolisado na presença de água, formando espécies oligoméricas (silsesquioxanos) contendo grupos siloxanos e silanóis. Essas espécies são capazes de aumentar a dispersibilidade das nanopartículas de ouro, auxiliando na sua estabilização.

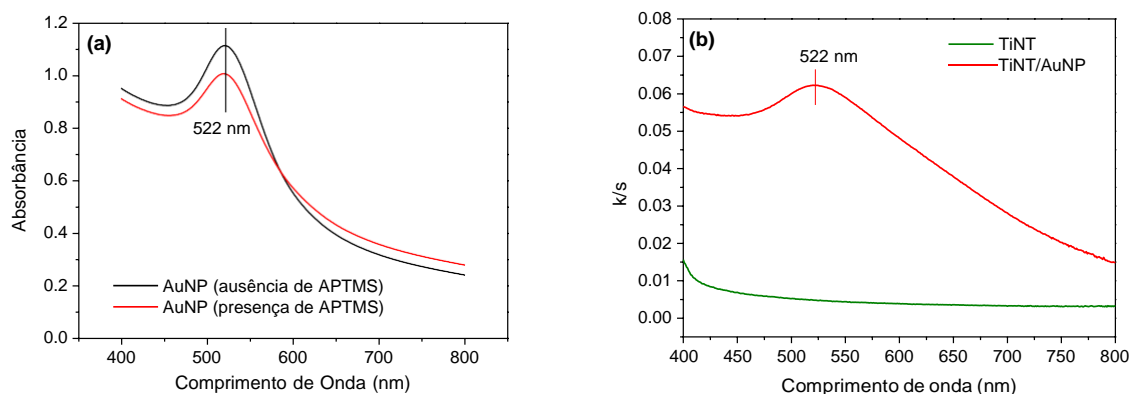
Figura 10. Representação da estrutura molecular (a) quitosana (b) APTMS.



Fonte: A autora

No presente trabalho, APTMS foi adicionado ao sistema coloidal e nenhuma mudança na coloração vermelha da dispersão foi observada. Os resultados de UV-Vis, antes e depois da adição de APTMS, são apresentados na Figura 11a.

Figura 11. Espectros de absorvância UV-Vis da dispersão aquosa de nanopartículas de ouro, na presença e na ausência de APTMS (a). Espectros de refletância difusa UV-Vis dos nanotubos de titanato (TiNT) na presença e na ausência de AuNP (b).



A presença da banda com máximo em 522 nm, devido à ressonância de plasmon de superfície, é um indicativo da formação de nanopartículas de ouro esféricas e a absorção nesse comprimento de onda (região verde do espectro) é responsável pela coloração vermelha da dispersão. Pode-se observar que não houve deslocamento dessa banda após adição de APTMS.

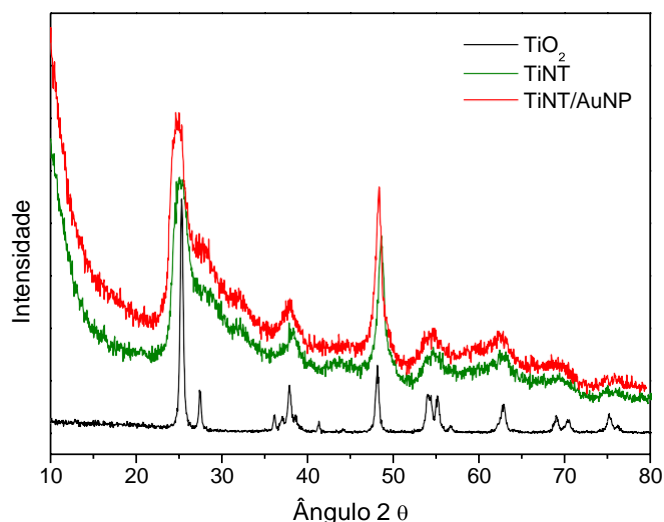
Com objetivo de promover a adsorção das nanopartículas de ouro nos nanotubos de titanato, a dispersão contendo: quitosana, APTMS e nanopartículas de ouro, designada por AuNP, teve seu pH elevado para 5,2. Esse procedimento foi feito com a intenção de aumentar a proporção de grupos amino desprotonados na quitosana e no APTMS, os quais podem interagir com a superfície dos nanotubos de titanato. Essa interação pode ser explicada pela coordenação entre os grupos amino da quitosana e do APTMS (caráter σ doador) e os nanotubos de titanato (caráter ácido de Lewis). Neste sentido, ao serem imobilizadas na superfície dos nanotubos, a quitosana e o APTMS permitem o ancoramento das nanopartículas de ouro na estrutura. Os resultados de UV-Vis, obtidos por refletância difusa, dos nanotubos de titanato, antes e após a imobilização de AuNP, são apresentados na Figura 11b.

A presença da banda de ressonância de plasmon de superfície é claramente observada no material TiNT/AuNP, apresentando um máximo em 522 nm. Este resultado confirma que a imobilização de AuNP foi bem sucedida.

5.2 Caracterização estrutural

Os difratogramas de raios X dos materiais TiNT e TiNT/AuNP, juntamente com TiO₂ (precursor usado na síntese de TiNT), são apresentados na Figura 12.

Figura 12. Difratogramas de raios X dos materiais TiO₂ (precursor), TiNT e TiNT/AuNP.



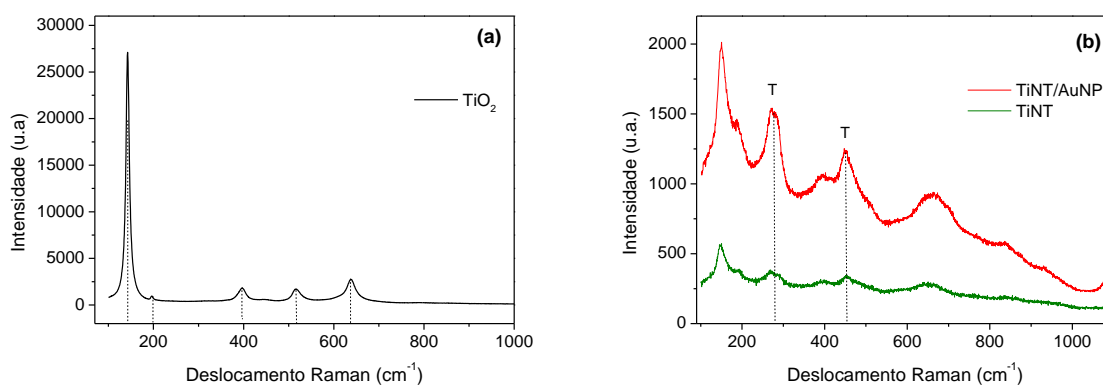
O reagente precursor (TiO₂, comercialmente conhecido como P25) utilizado para a obtenção dos nanotubos, consiste de uma mistura das fases anatase (cartão JCPDS n° 21-1272) e rutilo (cartão JCPDS n°: 21-1276), com predominância da fase anatase. No Anexo 1 encontram-se os padrões de difração para as fases da titânia.

Diferente do padrão de difração do precursor TiO₂, que apresenta picos estreitos devido às fases anatase e rutilo, a formação de nanotubos de trititanato (H₂Ti₃O₇) apresenta um pico de difração intenso em ângulo 2θ de ~ 10 (cartão JCPDS n°: 47-0561), parcialmente visualizado para os materiais TiNT e TiNT/AuNP, que corresponde à reflexão (200)⁹². Os outros picos de difração são semelhantes aos observados para o precursor TiO₂⁹³.

Os difratogramas dos materiais TiNT e TiNT/AuNP mostram baixa cristalinidade, originando uma baixa relação sinal/ruído, mesmo com as medidas sendo realizadas com elevado tempo de acúmulo de sinal. Adicionalmente, o alargamento dos picos é um indicativo de que esses materiais possuem escala muito reduzida. A presença de nanopartículas de ouro no material TiNT/AuNP não altera o padrão de difração em relação ao material TiNT.

Os espectros Raman dos materiais TiO_2 (precursor), TiNT e TiNT/AuNP são apresentados na Figura 13. O material TiO_2 precursor (Figura 13a), apresenta picos bem resolvidos, de alta intensidade, que estão associados à um elevado grau de cristalinidade⁹⁴, estando em concordância com os resultados obtidos por difração de raios X (Figura 12). Para esse mesmo material, observam-se cinco picos centrados em 143 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 396 cm^{-1} , 516 cm^{-1} e 639 cm^{-1} . Estes picos são atribuídos aos modos de vibração da estrutura do TiO_2 precursor, com predominância da fase anatase⁹⁵.

Figura 13. Espectros Raman dos materiais TiO_2 (precursor) (a); TiNT e TiNT/AuNP (b).

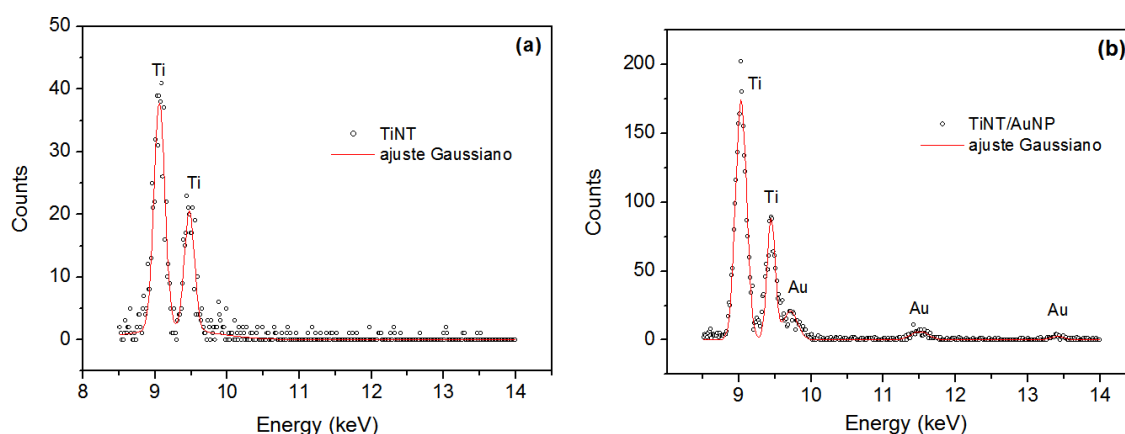


Por outro lado, os espectros Raman dos materiais TiNT e TiNT/AuNP (Figura 13b) mostram picos em 275 cm^{-1} e 450 cm^{-1} (representados por T) que são característicos de trititanato ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)^{96,97}. A ausência de um pico intenso acima de 900 cm^{-1} (referente às vibrações Ti–O–Na) sugere que houve a troca dos íons Na^+ por íons H^+ após as lavagens com ácido e água⁹⁸.

Os materiais TiNT e TiNT/AuNP também foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. Os espectros EDS para esses materiais são apresentados no Anexo II. O sinal do ouro foi observado para a amostra TiNT/AuNP e sua intensidade é compatível com a concentração de 0,1% m/m, o que explica o não aparecimento de picos relacionados à estrutura cristalina do ouro no difratograma de raios X apresentado na Figura 12.

Ainda visando identificar a presença de ouro no material TiNT/AuNP, foi utilizada a técnica PIXE. Nesta técnica, um feixe de prótons de energia de 2 MeV é acelerado em direção à amostra e provoca a emissão de raios X característicos, da mesma forma que o MEV/EDS, porém sem a contribuição no espectro do ruído de fundo, que no caso do MEV/EDS é devido à desaceleração dos elétrons. A Figura 14 mostra os espectros adquiridos na linha de PIXE do Laboratório de Implantação de Íons da UFRGS.

Figura 14. Espectros PIXE/EDS para os materiais TiNT (a) e TiNT/AuNP (b). As linhas vermelhas são ajustes Gaussianos para auxiliar na visualização dos picos.

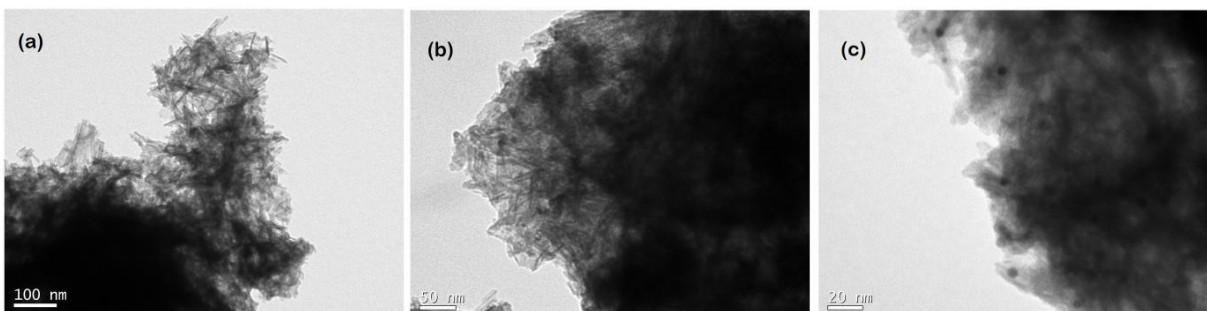


As medidas de PIXE permitiram observar qualitativamente a presença de ouro no material TiNT/AuNP, a qual foi confirmada pelos picos em 9,7; 11,5 e 13,4 keV. Estes picos não aparecem no material TiNT.

5.3 Caracterização morfológica

A Figura 15 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o material TiNT/AuNP, em diferentes magnificações, que comprovam a morfologia tubular do titanato, em escala nanométrica, com diâmetro em torno de 10 nm e comprimento variável. Também evidencia a presença de nanopartículas de ouro esféricas com diâmetro inferior a 10 nm, representadas pelos pontos de maior densidade na superfície dos nanotubos.

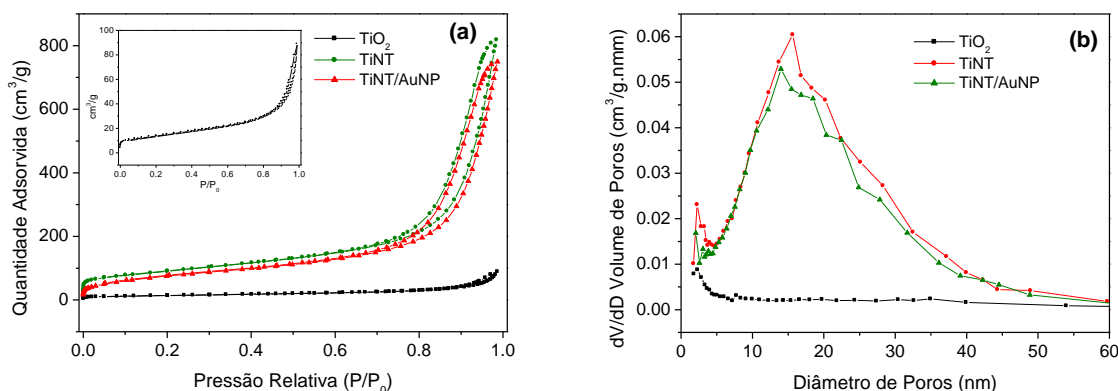
Figura 15. Micrografias eletrônicas de transmissão em diferentes magnificações para a amostra TiNT/AuNP: 100k (a), 300k (b), 600k (c). Sendo $k= 1000x$.



5.4 Caracterização textural

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e curvas de distribuição de tamanho de poros para as amostras TiO_2 (precursor), TiNT e TiNT/AuNP são apresentadas na Figura 16.

Figura 16. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , na qual a figura inserida destaca o material TiO_2 (precursor) (a); curvas de distribuição de tamanho de poros (b) para os materiais TiO_2 (precursor), TiNT e TiNT/AuNP.



Comparando-se o reagente precursor (TiO_2) com os nanotubos de titanato (TiNT) (Figura 16a e b), pode-se observar uma mudança marcante na análise textural. A isoterma do material TiNT mostra um aumento expressivo na quantidade de gás N_2 adsorvida, destacando-se duas regiões: a primeira em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,1$) e a segunda, mais expressiva, em altas pressões relativas ($P/P_0 > 0,7$). A imobilização de AuNP nos TiNT produz uma diminuição na quantidade de N_2

adsorvido. Porém, ambas as isotermas TiNT e TiNT/AuNP apresentam perfil típico de materiais mesoporosos.

A curva de distribuição de tamanho de poros do material TiNT apresenta perfil típico de estrutura nanotubular, com duas distintas regiões de distribuição de tamanho. A primeira, estreita abaixo de 5 nm de diâmetro, atribuída aos orifícios dos nanotubos e uma segunda região, bastante larga, entre 5 e 40 nm, que é atribuída aos espaços intersticiais produzidos pela aglomeração dos nanotubos. A imobilização do sistema nanopartículas de ouro/quitosana/APTMS, representado por AuNP, altera muito pouco a curva de distribuição de tamanho de poros (Figura 16b), mostrando que esse sistema foi imobilizado como um filme fino na superfície dos nanotubos de titanato.

A área específica BET e o volume de poros BJH, apresentados na Tabela 1, mostram que TiNT apresenta uma expressiva área superficial e volume de poros em comparação com TiO₂ (reagente precursor). Além disso, ambos os materiais TiNT e TiNT/AuNP apresentaram elevados valores de área superficial se comparados com valores apresentados em outros trabalhos envolvendo a síntese de nanotubos de titanato presentes na literatura⁹⁹. A imobilização de AuNP nos TiNT produz uma diminuição na área específica e volume de poros, que podem ser justificados em função de um ligeiro fechamento dos orifícios dos nanotubos. Este efeito pode ser observado na Figura 16b, para tamanhos de poros inferiores a 5 nm.

Tabela 1. Área específica BET e volume de poros BJH dos materiais TiO₂, TiNT e TiNT/AuNP.

Material	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poros BJH (cm ³ g ⁻¹)
TiO ₂ precursor	50	0,14
TiNT	321	1,27
TiNT/AuNP	281	1,14

5.5 Caracterização eletroquímica

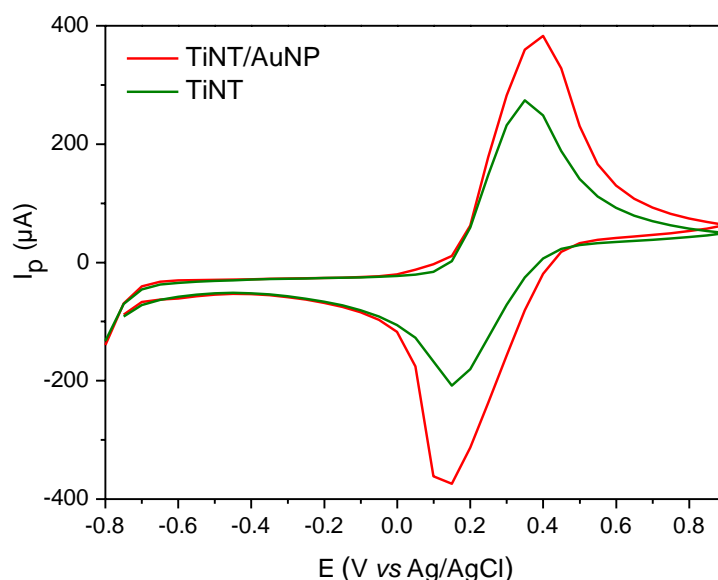
5.5.1 Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos em solução de Ferro/Ferricianeto de Potássio

Os materiais TiNT e TiNT/AuNP foram empregados na preparação de eletrodos de pasta de carbono. Para avaliar a eletroatividade dos eletrodos foi utilizado o par redox ferro/ferricianeto de potássio (K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆]) como espécie sonda e

o comportamento eletroquímico foi analisado por voltametria cíclica, conforme apresentado na Figura 17.

O par $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ é conhecido por ser um sistema redox usado para estudar alguns conceitos básicos de voltametria cíclica de materiais que não apresentam picos redox¹⁰⁰. Este par redox é reversível e não envolve a criação ou quebra de ligações Fe-C: $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$.

Figura 17. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono modificados com TiNT e TiNT/AuNP em uma solução 0,05 mol/L de $K_3[Fe(CN)_6]$ e 0,05 mol/L de $K_4[Fe(CN)_6]$ em 0,1 mol/L de KCl. Velocidade de varredura de 20 mV/s.



Pode-se observar na Figura 17 um comportamento redox similar para ambos os eletrodos, apresentando um par de picos redox quase-reversíveis referentes ao $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$. O material TiNT/AuNP apresentou um aumento da corrente faradaica, visto que a presença de nanopartículas de ouro é capaz de aumentar a área eletroativa do eletrodo.

A partir dos voltamogramas da Figura 17 foi construída a Tabela 2, que apresenta importantes parâmetros para o estudo eletroquímico dos eletrodos, os quais possibilitam avaliar a reversibilidade do processo redox envolvido na superfície, bem como a resistência à transferência de elétrons no sistema.

Tabela 2. Valores de intensidade de corrente e de potencial dos picos anódicos e catódicos e variação dos potenciais de pico (ΔE) obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos.

Eletrodo	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE (mV)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	I_{pa}/I_{pc}
TiNT	352,0	152,5	199,5	274,1	208,5	1,31
TiNT/AuNP	396,3	146,9	249,4	382,7	373,9	1,02

E_{pa} : potencial de pico anódico; E_{pc} : potencial de pico catódico; $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$; I_{pa} : corrente de pico anódico; I_{pc} : corrente de pico catódico.

Para ambos eletrodos, os valores de ΔE são superiores a 59 mV, que é o valor ideal para reversibilidade do sistema Fe(II)/Fe(III), mostrando que no processo há resistência a transferência de elétrons na superfície dos eletrodos. No caso do eletrodo TiNT/AuNP essa maior resistência pode ser atribuída à presença do filme de quitosana e APTMS disperso na superfície dos nanotubos. Por outro lado, elevados valores de corrente de pico foram observados para o eletrodo TiNT/AuNP, possivelmente devido a presença das nanopartículas de ouro. Os valores próximos da unidade para a razão I_{pa}/I_{pc} confirmam que o sistema possui um comportamento do tipo quase-reversível¹⁰²⁻¹⁰⁴.

Utilizando-se a equação de Randles–Sevcik¹⁰¹ (Equação 2), foram calculados os valores de área eletroativa dos eletrodos de pasta de carbono modificados com TiNT e TiNT/AuNP, considerando n como o número de elétrons envolvidos no processo redox; A a área eletroativa (cm^2); I_p a corrente máxima de pico; D o coeficiente de difusão (cm^2/s); C a concentração em mol/cm^3 e v a velocidade em V/s .

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} ACD^{1/2}v^{1/2} \quad (2)$$

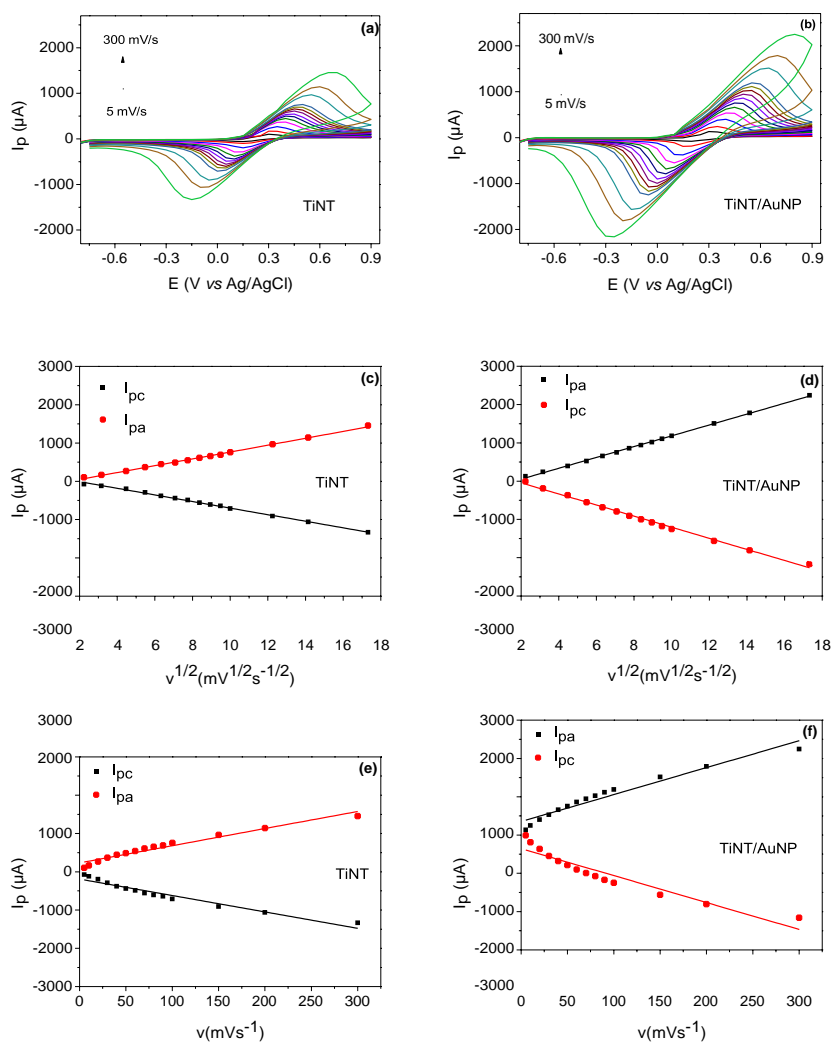
O eletrodo modificado com TiNT apresentou uma área eletroativa de $0,06 cm^2$, enquanto que o eletrodo modificado com TiNT/AuNP apresentou uma área eletroativa de $0,08 cm^2$. Dessa forma, constatou-se que a presença das nanopartículas de ouro gera um aumento na superfície eletroativa do eletrodo.

5.5.2 Estudo da velocidade de varredura

Na Figura 18 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono modificados com TiNT e TiNT/AuNP em diferentes velocidades de

varredura (5 mVs^{-1} a 300 mVs^{-1}), além de relações entre velocidade e corrente de pico.

Figura 18. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono modificados com (a) TiNT (b) TiNT/AuNP variando as velocidades de 5 mVs^{-1} a 300 mVs^{-1} ; Relação linear entre $v^{1/2}$ e I_{pa} e I_{pc} para o eletrodo (c) TiNT (d) TiNT/AuNP; Relação lineares entre v vs I_{pa} e I_{pc} para o eletrodo (e) TiNT (f)TiNT/AuNP



Analisando-se as Figuras 18a e 18b observa-se que ambos os eletrodos apresentam picos redox bem definidos para a reação de oxirredução do sistema Fe(II)/Fe(III). Além disso, observa-se que há um aumento na intensidade da corrente de pico anódico e catódico com o aumento da velocidade de varredura, assim como um deslocamento dos potenciais de pico, respectivamente. A partir das Figuras 18c,d observa-se uma relação linear entre $v^{1/2}$ e I_p em ambos os materiais. Este comportamento é tipicamente observado em sistemas quase-reversíveis com

mecanismo de oxirredução do par Fe(II)/Fe(III) controlado por difusão na superfície do eletrodo¹⁰⁵.

Na Tabela 3 são apresentados os coeficientes de correlação linear (R^2) entre $v^{1/2}$ vs I_{pa} ou I_{pc} e v vs I_{pa} ou I_{pc} , obtidos a partir das relações apresentadas na Figura 18c,d e Figura 18e,f, respectivamente.

Tabela 3. Coeficientes de correlação linear (R^2) entre $v^{1/2}$ vs I_{pa} ou I_{pc} e entre v vs I_{pa} ou I_{pc} obtidos a partir das Figuras 18c-f.

Eletrodo	R^2			
	$v^{1/2}$ vs I_{pa}	$v^{1/2}$ vs I_{pc}	v vs I_{pa}	v vs I_{pc}
TiNT	0,9970	0,9980	0,9568	0,9461
TiNT/AuNP	0,9990	0,9950	0,9491	0,9004

A partir dos resultados da Tabela 3 observam-se melhores valores de R^2 para a relação entre $v^{1/2}$ vs I_{pa} ou I_{pc} , destacando novamente a linearidade presente para esta relação. Sugerindo, desse modo, que o processo redox para o par Fe(II)/Fe(III) é quase-reversível com mecanismo controlado majoritariamente por difusão como mencionado anteriormente.

5.6 Aplicação do eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP como sensor para catecol, hidroquinona e o-nitrofenol

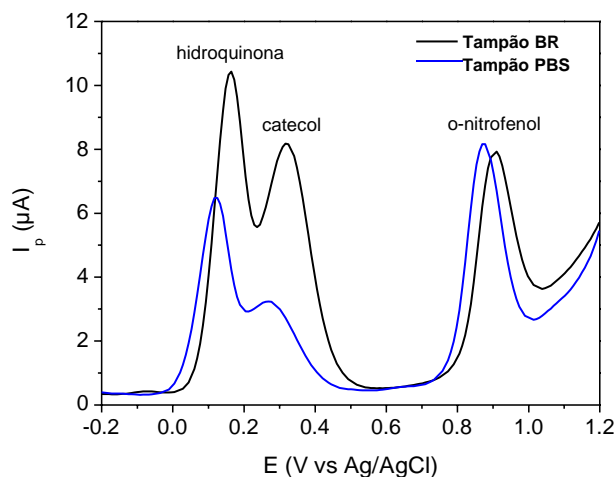
Após avaliação do desempenho eletroquímico dos eletrodos na oxirredução do par Fe(II)/Fe(III), o eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP foi aplicado como sensor eletroquímico para detecção dos compostos fenólicos: catecol, hidroquinona e o-nitrofenol, porém previamente as condições de análise foram otimizadas.

5.6.1 Estudo do tampão

Com o objetivo de otimizar as condições de análise, empregando a técnica de voltametria de onda quadrada, foram avaliadas as soluções tampão Britton- Robinson (0,1 mol/L, pH 6) e fosfato (0,1 mol/L, pH 6) na presença dos analitos de interesse. O sistema foi analisado utilizando-se 20 mL de cada solução tampão, na

presença de 73,35 $\mu\text{mol/L}$ de cada analito (hidroquinona, catecol e o-nitrofenol) e os resultados são apresentados na Figura 19.

Figura 19. Voltamogramas de onda quadrada utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP na presença de 73,35 $\mu\text{mol/L}$ de catecol, hidroquinona e o-nitrofenol em 20 mL de solução tampão Britton-Robinson (BR) ou fosfato (PBS), 0,1 mol/L, pH 6.

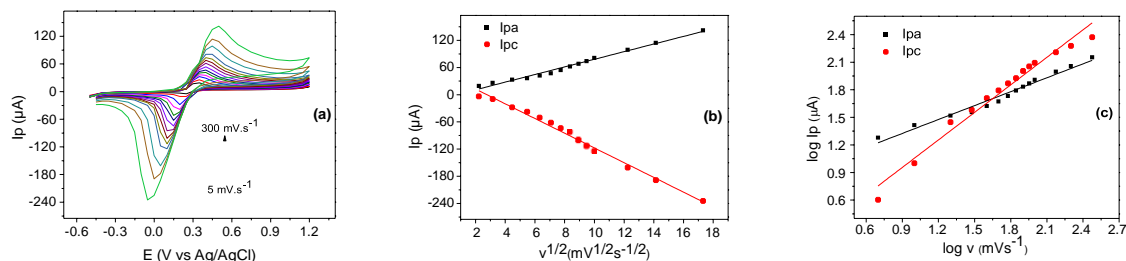


Os voltamogramas da Figura 19 mostram três picos de oxidação correspondentes aos analitos hidroquinona, catecol e o-nitrofenol, respectivamente. Nas condições analisadas, a solução tampão Britton-Robinson apresentou melhor definição e separação dos respectivos picos.

5.6.2 Estudo da velocidade de varredura

A velocidade de varredura para o processo redox de cada analito também foi avaliada. Na Figura 20a são apresentados os voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (5 mVs^{-1} a 300 mVs^{-1}) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP na presença de 361,4 $\mu\text{mol/L}$ de catecol. Os voltamogramas mostram picos bem definidos para oxirredução do catecol em todas as velocidades de varredura, todavia, pode-se observar uma maior separação entre os picos anódico e catódico com o aumento da velocidade.

Figura 20. Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (5 mVs⁻¹ a 300 mVs⁻¹) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP na presença de 361,4 μmol/L de catecol (a). Relação entre $v^{1/2}$ e I_{pa} ou I_{pc} (b). Relação entre $\log v$ e $\log I_{pa}$ ou I_{pc} (c).



Na Figura 20b, observa-se uma relação linear entre a raiz quadrada da velocidade de varredura e a intensidade da corrente de pico anódico e catódico, indicando que o mecanismo controlador da reação de oxirredução do catecol é o processo difusivo que ocorre nos limites da região eletródica, o qual vai depender da taxa de difusão do catecol até o sítio ativo no eletrodo¹⁰⁶. As equações 3 e 4 e seus respectivos valores de R² foram obtidos a partir da Figura 20b.

$$I_{pa} (\mu A) = 8,416 (\pm 0,2753)v^{1/2} (mV/s)^{1/2} - 6,2636 (\pm 2,554) \quad R^2 = 0,9873 \quad (3)$$

$$I_{pc} (\mu A) = -16,257(\pm 0,4445)v^{1/2} (mV/s)^{1/2} + 44,856(\pm 4,124) \quad R^2 = 0,9911 \quad (4)$$

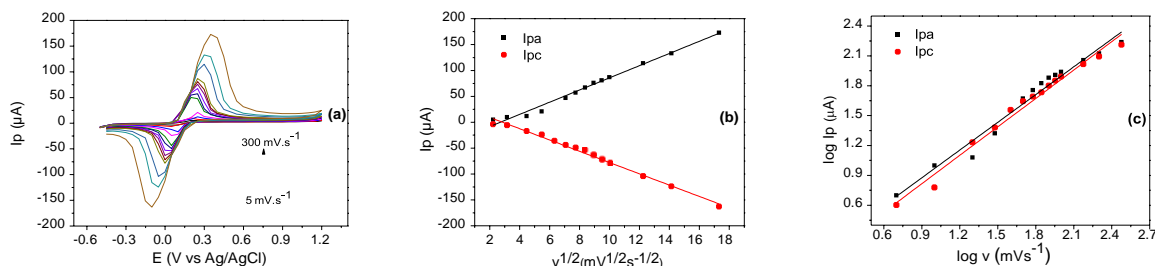
Com o objetivo de confirmar se o processo é controlado por adsorção ou difusão, foi investigada a relação entre $\log v$ e $\log I_p$. A partir da análise da reta obtida, valores de coeficiente angular entre próximos de 1,0 implicariam em um processo controlado simultaneamente por difusão e adsorção. A partir das equações 5 e 6, obtidas a partir da Figura 20c, observa-se um coeficiente angular próximo de 1 na equação 6, sugerindo que o mecanismo para a redução do catecol na superfície do eletrodo é controlado por difusão acompanhado de adsorção.

$$\log I_{pa} (\mu A) = 0,5045(\pm 0,02267) \log v (mV/s) + 0,8706(\pm 0,04065) \quad R^2 = 0,9763 \quad (5)$$

$$\log I_{pc} (\mu A) = 0,9981 (\pm 0,04649) \log v (mV/s) + 0,0543(\pm 0,08335) \quad R^2 = 0,9746 \quad (6)$$

Na Figura 21a são apresentados os voltamogramas cíclicos em velocidades de varredura de 5 mVs⁻¹ a 300 mVs⁻¹, na presença de 361,4 μmol/L de hidroquinona. Estes voltamogramas apresentam picos bem definidos para as reações redox deste analito em todas as velocidades de varredura.

Figura 21. Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (5 mVs⁻¹ a 300 mVs⁻¹) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP na presença de 361,4 μmol/L de hidroquinona (a). Relação entre $v^{1/2}$ e I_{pa} ou I_{pc} (b). Relação entre $\log v$ e $\log I_{pa}$ ou $\log I_{pc}$ (c).



A Figura 21b apresenta uma relação linear entre a raiz quadrada da velocidade de varredura e a intensidade da corrente de pico, sugerindo um mecanismo por difusão. As equações 7 e 8 e seus respectivos valores de R^2 foram obtidos a partir da Figura 21b.

$$I_{pa} (\mu A) = 11,761 (\pm 0,3951) v^{1/2} (mV/s)^{1/2} - 32,19 (\pm 3,740) \quad R^2 = 0,9877 \quad (7)$$

$$I_{pc} (\mu A) = -10,906 (\pm 0,3034) v^{1/2} (mV/s)^{1/2} + 31,352 (\pm 2,815) \quad R^2 = 0,9908 \quad (8)$$

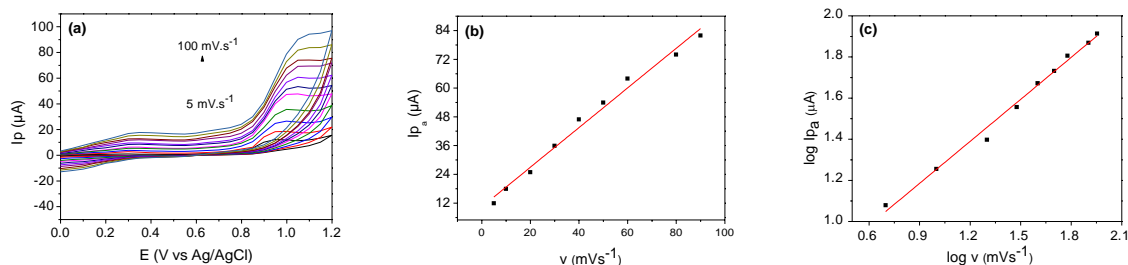
Além disso, a partir dos valores dos coeficientes angulares próximos de 1, obtidos para a relação linear entre $\log v$ e $\log I_{pa}$ ou $\log I_{pc}$ (Figura 21c) e representados nas equações 9 e 10, pode-se inferir que o mecanismo de oxirredução da hidroquinona na superfície do eletrodo é controlado simultaneamente por difusão e adsorção.

$$\log I_{pa} (\mu A) = 0,9286 (\pm 0,04643) \log v (mV/s) + 0,039 (\pm 0,08387) \quad R^2 = 0,9732 \quad (9)$$

$$\log I_{pc} (\mu A) = 0,9513 (\pm 0,03583) \log v (mV/s) - 0,0397 (\pm 0,06423) \quad R^2 = 0,9833 \quad (10)$$

Na Figura 22a são apresentados os voltamogramas cíclicos em velocidades de varredura de 5 mVs⁻¹ a 100 mVs⁻¹, na presença de 243,9 μmol/L de o-nitrofenol. A partir destes voltamogramas pode-se observar o aumento na intensidade da corrente do pico anódico, com o aumento da velocidade de varredura.

Figura 22. Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (5 mVs⁻¹ a 100 mVs⁻¹) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP na presença de 243,9 μmol/L de o-nitrofenol (a). Relação entre v e I_{pa} (b). Relação entre $\log v$ e $\log I_{pa}$ (c).



O sistema contendo o-nitrofenol apresentou uma relação linear entre v e I_{pa} , conforme mostrado na Figura 22b. Esta relação é um indicativo de que a etapa determinante da velocidade da reação de oxirredução é controlada por um processo de adsorção do o-nitrofenol na superfície do eletrodo. A equação da reta (11), obtida a partir da Figura 22b, é apresentada abaixo:

$$I_{pa} (\mu A) = 0,8267(\pm 0,03435) v (mV/s) + 10,413(\pm 1,760) \quad R^2 = 0,9881 \quad (11)$$

Todavia, o coeficiente angular da reta (equação 12), obtida a partir do $\log v$ e $\log I_{pa}$ (Figura 22c), sugere que o mecanismo da reação de oxirredução do o-nitrofenol na superfície do eletrodo é guiado não apenas por adsorção, mas também por difusão.

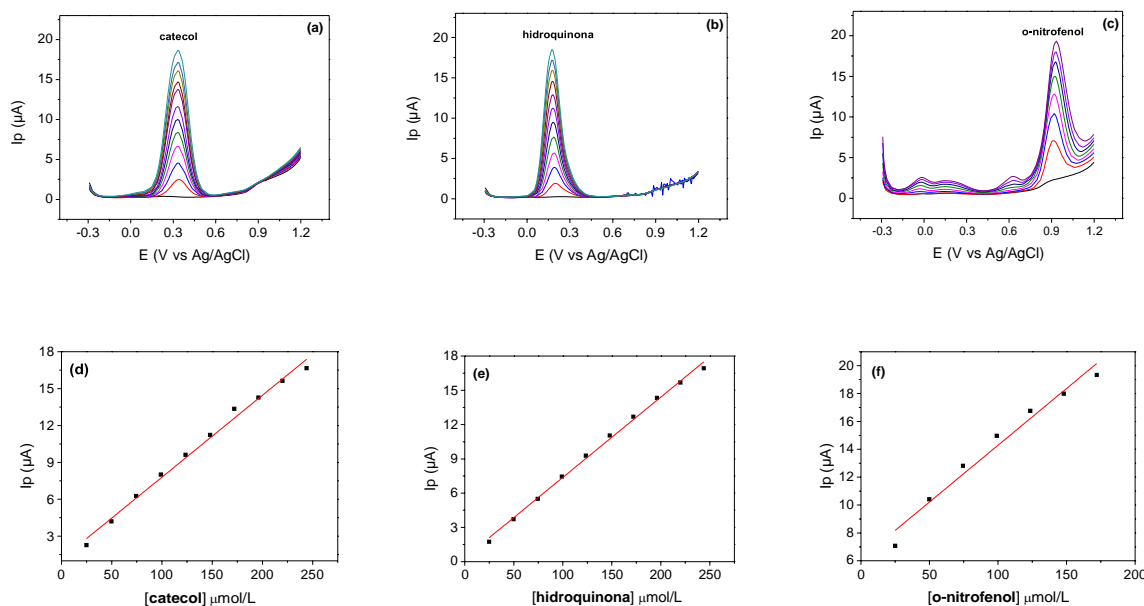
$$\log I_{pc} (\mu A) = 0,6809 (\pm 0,02411) \log v (mV/s) + 0,5721(\pm 0,0372) \quad R^2 = 0,9913 \quad (12)$$

5.7 Desempenho do eletrodo na determinação quantitativa dos compostos fenólicos

O eletrodo modificado com TiNT/AuNP foi aplicado como sensor eletroquímico para a determinação quantitativa dos compostos fenólicos: catecol, hidroquinona e o-nitrofenol. Para a análise do desempenho do eletrodo foi utilizada a técnica de voltametria de onda quadrada em uma janela de potencial de -0,3 V a 1,2 V, amplitude de 0,02 V e frequência de 3,0 Hz, utilizando o tampão Britton-Robinsonem pH 6. Adições consecutivas de 50 μL de cada analito (0,01 mol/L) foram feitas e

após 2 min de agitação obteve-se o voltamograma correspondente, co- nitrofenolome apresentado na Figura 23.

Figura 23. Voltamogramas de onda quadrada para o eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP com adições consecutivas de 50 μL (0,01 mol/L) de catecol (a), hidroquinona (b) e o- nitrofenol (c). Relação entre a concentração molar e I_{pa} para catecol (d), hidroquinona (e) e o- nitrofenol (f). Tampão Britton-Robinson, pH 6.



Na Figura 23a observa-se um pico anódico bem definido, em aproximadamente 0,34 V, que mantém o mesmo potencial com adições crescentes de catecol. A Figura 23d mostra uma relação linear entre a intensidade de corrente de picoanódica e a concentração molar de catecol na faixa de 20 a 250 $\mu\text{mol/L}$. A partir do coeficiente angular da equação da reta (13), pode-se afirmar que a sensibilidade do eletrodo para a determinação de catecol é de 0,0666 $\mu\text{A } \mu\text{mol/L}$.

$$I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,0666(\pm 0,00208) [\text{catecol}] (\mu\text{A } \mu\text{mol/L}) + 1,1603(\pm 0,3165) \quad R^2 = 0,9923 \quad (13)$$

O limite de detecção (LD) pode ser calculado pela equação 14, sendo σ_b o desvio padrão obtido a partir das últimas 10 medições do branco. Desta forma, o valor de LD para o catecol foi de 0,43 $\mu\text{mol/L}$.

$$LD = \frac{3 \times \sigma_b}{\text{sensibilidade}} \quad (14)$$

A Figura 23 b mostra pico anódico bem definido, em aproximadamente 0,17 V, relacionado à oxidação de hidroquinona. Também se observa uma relação linear entre I_{pa} e a concentração molar de hidroquinona na faixa de 20 a 250 $\mu\text{mol/L}$, conitrofenolome mostrado na Figura 23e e equação 15. Nesse caso, a sensibilidade do eletrodo para a determinação de hidroquinona foi de 0,0703 $\mu\text{A } \mu\text{mol/L}$ e o limite de detecção de 0,4923 $\mu\text{mol/L}$.

$$I_{pa} (\mu A) = 0,0703(\pm 0,0014)[\text{hidroquinona}](\mu A \mu\text{mol/L}) + 0,335(\pm 0,2132) R^2 = 0,9968 \quad (15)$$

Para o-nitrofenol (Figura 23c) o pico de oxidação ocorre em aproximadamente 0,9 V. A relação linear entre I_{pa} e concentração molar de o-nitrofenol na faixa de 20 a 180 $\mu\text{mol/L}$ pode ser verificada na Figura 23f e na equação 16. A sensibilidade do eletrodo para a determinação de o-nitrofenol foi de 0,0814 $\mu\text{A } \mu\text{mol/L}$ e o limite de detecção de 1,93 $\mu\text{A } \mu\text{mol/L}$.

$$I_{pa} (\mu A) = 0,0814 (\pm 0,006814)[\text{nitrofenol}](\mu A \mu\text{mol/L}) + 6,1447(\pm 0,6814) R^2 = 0,972 \quad (16)$$

Desta forma, os resultados obtidos no presente trabalho mostraram alta sensibilidade do eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP para os três analitos estudados, assim como baixos limites de detecção, quando comparados com outros trabalhos previamente reportados, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Desempenho comparativo de diferentes eletrodos para a determinação de catecol, hidroquinona e o-nitrofenol.

Eletrodo	Analito	Faixa linear ($\mu\text{mol/L}$)	Limite de detecção ($\mu\text{mol/L}$)	Referência
Graphene–chitosan/GCE ^a	catecol	1-200	0,75	107
LRG ^b	catecol	3–300	0,8	108
Pre-treated/GCE ^c	catecol	20–100	0,94	109
PASA/MWNTs/GCE ^d	catecol	6–180	1	110
TiNT/AuNP	catecol	25-250	0,43	Presente trabalho
Fe ₂ O ₃ /CNT/FTO ^e	hidroquinona	1–260	0,5	111
Au-PdNF/rGO/GCE ^f	hidroquinona	1.6–100	0,5	112
CNNS-CNT/GCE ^g	hidroquinona	1–250	0,13	113
Fe ₃ O ₄ -APTES-GO/GCE ^h	hidroquinona	3–137	1,1	114
TiNT/AuNP	hidroquinona	25-250	0,49	Presente trabalho
CD-GNs ⁱ	o-nitrofenol	5-400	0,3	115
GO–PEI/GCE ^j	o-nitrofenol	5–155	0,1	116
MWCNTs/GCE ^k	o-nitrofenol	50–1000	8	117
TiNT/AuNP	o-nitrofenol	25-250	1,93	Presente trabalho

^a Eletrodo de carbono vítreo modificado com filme composto de grafeno-quitosana;

^b Eletrodo modificado com Grafeno reduzido a laser;

^c Eletrodo de carbono vítreo modificado pelo método de pré-tratamento eletroquímico

^d Eletrodo de carbono vítreo modificado com ácido poli-amidosulfônico e nanotubos de carbono de parede múltipla;

^e Lâminas de vidro condutoras contendo nanopartículas de Fe₂O₃ e nanotubos de carbono;

^f Eletrodo modificado com nanoflores de Au-Pd e nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido;

^g Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono e nanofolhas de nitreto de carbono grafitico;

^h Sensor eletroquímico baseado em nanopartículas de óxido de grafeno-ouro funcionalizado com Fe₃O₄;

ⁱ Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanofolhas de grafeno funcionalizadas com β -ciclodextrina;

^j Eletrodo de carbono vítreo modificado com poli (etilenoimina) dendrímero e óxido de grafeno reduzido;

^k Eletrodo de carbono vítreo modificados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas;

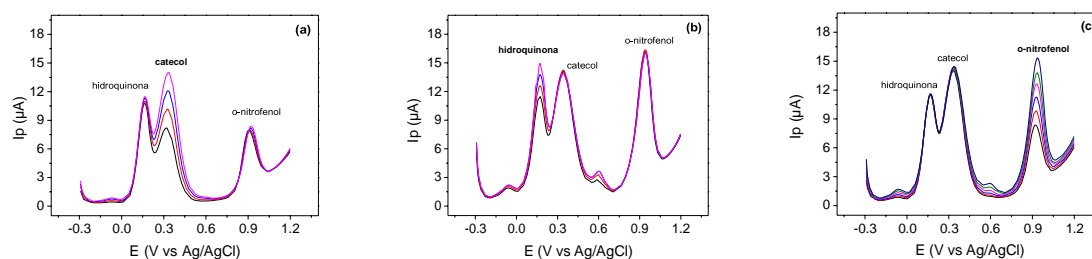
5.8 Análise simultânea dos compostos fenólicos por voltametria de onda quadrada

Visto que o eletrodo modificado com TiNT/AuNP apresentou boa definição dos picos anódicos para os três analitos de interesse, por voltametria de onda quadrada, um estudo do desempenho analítico frente à análise simultânea destes analitos também foi realizado, conforme mostrado na Figura 24.

Os voltamogramas da Figura 24a foram obtidos na presença de 73,35 $\mu\text{mol/L}$ de hidroquinona e o-nitrofenol, com adições sucessivas de 50 μL de catecol 0,01 mol/L. Os voltamogramas da Figura 24b foram obtidos mantendo a concentração de catecol e o-nitrofenol constantes em 216,9 $\mu\text{mol/L}$, com adições sucessivas de 50 μL

de hidroquinona 0,01 mol/L. Para os voltamogramas da Figura 24c, a concentração de hidroquinona foi de 73,35 $\mu\text{mol/L}$, a concentração de catecol foi de 218,4 $\mu\text{mol/L}$, com adições sucessivas de 50 μL de o-nitrofenol 0,01 mol/L.

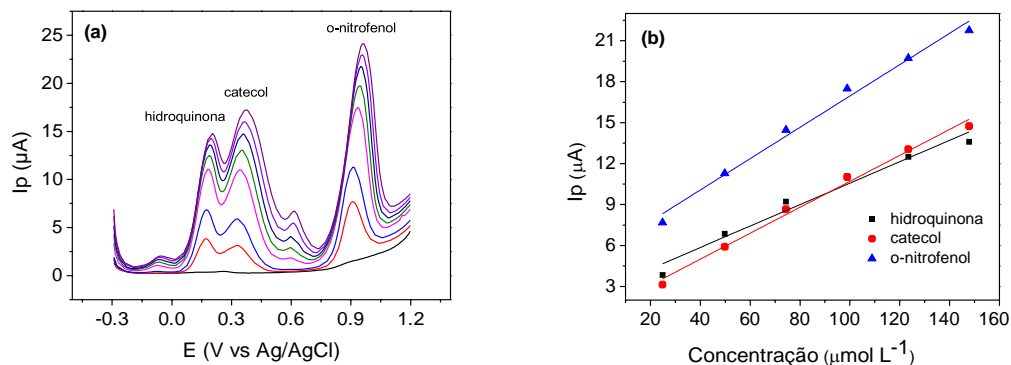
Figura 24. Voltamogramas de onda quadrada para o eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP com adições de catecol (a), hidroquinona (b) e o-nitrofenol (c). Tampão Britton-Robinson, pH 6.



A partir desse estudo, observou-se que é possível distinguir o pico de cada analito separadamente em seu potencial de oxidação correspondente e quando adicionado outro analito, não há aumento nem diminuição da intensidade de corrente de pico dos demais analitos já presentes em solução. Desse modo, observa-se que não há interferência entre os três analitos quando detectados simultaneamente nas faixas de concentração estudadas, indicando a possibilidade da aplicação do eletrodo modificado na análise simultânea de catecol, hidroquinona e o-nitrofenol.

Na Figura 25a são apresentados os voltamogramas de onda quadrada em uma janela de potencial de -0,3 V a 1,2 V, amplitude de 0,02 V e frequência de 3,0 Hz. A obtenção de cada voltamograma foi realizada após adições simultâneas de 50 μL de uma solução 0,01 mol/L de catecol, hidroquinona e o-nitrofenol, com 2 min de agitação após cada adição.

Figura 25. Análise simultânea por voltametria de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP na presença de diferentes concentrações de catecol, hidroquinona e o-nitrofenol em tampão Britton-Robinson, pH 6 (a). Relação entre a concentração molar e Ipa para os mesmos analitos (b).



A Figura 25b mostra uma relação linear entre a concentração molar de cada analito e a intensidade de corrente de pico anódica, na faixa de concentração de 25 μmol/L a 150 μmol/L. A partir dos coeficientes angulares das equações das retas (equações 17-19), a sensibilidade do eletrodo para a determinação simultânea de catecol, hidroquinona e o-nitrofenol é 0,095 μA μmol/L; 0,0785 μA μmol/L e 0,1147 μA μmol/L, respectivamente. Nesse caso, os limites de detecção foram de 0,2896 μmol/L para o catecol; 0,3032 μmol/L para hidroquinona e 1,5693 para o-nitrofenol.

$$I_{pa} (\mu A) = 0,095 (\pm 0,00427)[catecol](\mu A \mu mol/L) + 1,1967(\pm 0,4105) \quad R^2 = 0,992 \quad (17)$$

$$I_{pa} (\mu A) = 0,0785 (\pm 0,00701)[hidroquinona](\mu A \mu mol/L) + 2,7223(\pm 0,6749) \quad R^2 = 0,9691 \quad (18)$$

$$I_{pa} (\mu A) = 0,1147 (\pm 0,00603)[nitrofenol](\mu A \mu mol/L) + 5,4751(\pm 0,580) \quad R^2 = 0,9891 \quad (19)$$

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho, nanotubos de titanato com elevada área superficial foram sintetizados. O material foi modificado através da incorporação de nanopartículas de ouro, as quais foram preparadas em meio aquoso na presença de quitosana e APTMS. Os resultados obtidos através das diferentes técnicas de caracterização indicam a efetiva formação dos nanotubos de titanato e a presença de nanopartículas de ouro no material após sua incorporação.

O comportamento eletroquímico de eletrodos de pasta de carbono modificados com nanotubos de titanato na presença e na ausência de nanopartículas de ouro foi avaliado com o par ferro/ferricianeto de potássio por voltametria cíclica, apresentando picos redox bem definidos e um comportamento quase-reversível. O eletrodo de pasta de carbono modificado com TiNT/AuNP apresentou um aumento esperado da corrente faradaica devido a presença de nanopartículas de ouro. Este eletrodo foi empregado na detecção simultânea de catecol, hidroquinona e o- nitrofenol, apresentando alta sensibilidade e baixos limites de detecção na faixa de concentração estudada.

REFERÊNCIAS

1. Ambriz-Pérez, D. L.; Leyva-López, N.; Gutierrez-Grijalva, E. P.; Heredia, J. B. Phenolic compounds: Natural alternative in inflammation treatment. A Review. *Cogent Food & Agriculture*, 2(1), 2016.
2. Davidson, P. M.; Branden, A. L. Antimicrobial Activity of Non-Halogenated Phenolic Compounds. *Journal of Food Protection*, 44(8), 1981.
3. Patzke, H.; Schieber, A. Growth-inhibitory activity of phenolic compounds applied in an emulsifiable concentrate - ferulic acid as a natural pesticide against *Botrytis cinerea*. *Food Research International*, 113, 2018.
4. Anku, W. W.; Mamo, M. A.; Govender, P. P. Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. In: Soto-Hernández, M. (Ed.) *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*. IntechOpen, 2017.
5. Marko-Varga, G.; Emnéus, J.; Gorton, L.; Ruzgas, T. Development of enzyme- based amperometric sensors for the determination of phenolic compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 14(7), 1995.
6. Ge, L.; Li, S.-P.; Lisak, G. Advanced sensing technologies of phenolic compounds for pharmaceutical and biomedical analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 179, 2020.
7. Lounasvuori, M. M.; Kelly, D.; Foord, J. S. Carbon black as low-cost alternative for electrochemical sensing of phenolic compounds. *Carbon*, 129, 2018.
8. Lowinsohn, D.; Bertotti, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Química Nova*, 29(6), 2006.
9. Govindhan, M.; Lafleur, T.; Adhikari, B.-R.; Chen, A. Electrochemical Sensor Based on Carbon Nanotubes for the Simultaneous Detection of Phenolic Pollutants. *Electroanalysis*, 27(4), 2015.
10. Moghaddam, H. M.; Beitollahi, H.; Tajik, S.; Malakootian, M.; Maleh, H. K. Simultaneous determination of hydroxylamine and phenol using a nanostructure-based electrochemical sensor. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(11), 2014.
11. Song, B. B.; Zhen, Y. F.; Yin, H. Y.; Song, X. C. Electrochemical Sensor Based on Platinum Nanoparticles Modified Graphite-Like Carbon Nitride for Detection of Phenol. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(7), 2019.
12. Wang, J.; Walcarius, A. Zeolite-modified carbon paste electrode for selective monitoring of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 407(1-2), 1996.
13. Yin, H.; Zhou, Y.; Ai, S. Preparation and characteristic of cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode for bisphenol A detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 626(1-2), 2009.
14. Wang, Y.; Wu, Y.; Xie, J.; Hu, X. Metal-organic framework modified carbon paste electrode for lead sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 177, 2013.

15. Sun, W.; Yang, M.; Jiao, K. Electrocatalytic oxidation of dopamine at an ionic liquid modified carbon paste electrode and its analytical application. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389(4), 2007.
16. Khasanah, M.; Widati, A. A.; Handajani, U. S.; Shofiyah, M. R.; Rakhma, S. A.; Predianto, H. Imprinted zeolite modified carbon paste electrode as a selective potentiometric sensor for blood glucose. *AIP Conference Proceedings* 2237, 2020, disponível em <https://doi.org/10.1063/5.0005231>. Acesso em 22 nov. 2021.
17. Olivé-Monllau, R.; Esplandiú, M. J.; Bartrolí, J.; Baeza, M.; Céspedes, F. Strategies for the optimization of carbon nanotube/polymer ratio in composite materials: Applications as voltammetric sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 146(1), 2010.
18. Shahmiri, M. R.; Bahari, A.; Karimi-Maleh, H.; Hosseinzadeh, R.; Mirnia, N. Ethynylferrocene-NiO/MWCNT nanocomposite modified carbon paste electrode as a novel voltammetric sensor for simultaneous determination of glutathione and acetaminophen. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 177, 2013.
19. Beitollahi, H.; Karimi-Maleh, H.; Khabazzadeh, H. Nanomolar and Selective Determination of Epinephrine in the Presence of Norepinephrine Using Carbon Paste Electrode Modified with Carbon Nanotubes and Novel 2-(4-Oxo-3-phenyl-3,4-dihydro-quinazoliny)-N¹-phenyl-hydrazinecarbothioamide. *Analytical Chemistry*, 80(24), 2008.
20. Elyasi, M.; Khalilzadeh, M. A.; Karimi-Maleh, H. High sensitive voltammetric sensor based on Pt/CNTs nanocomposite modified ionic liquid carbon paste electrode for determination of Sudan I in food samples. *Food Chemistry*, 141(4), 2013.
21. Fadillah, G.; Saleh, T. A.; Wahyuningsih, S. Enhanced electrochemical degradation of 4-Nitrophenol molecules using novel Ti/TiO₂-NiO electrodes. *Journal of Molecular Liquids*, 289, 2019.
22. Ashoka, N. B.; Swamy, B. E. K.; Jayadevappa, H. Nanorod TiO₂ sensor for dopamine: a voltammetric study. *New Journal of Chemistry*, 41(20), 2017.
23. Fadillah, G.; Triana, S.; Chasanah, U.; Saleh, T. A. Titania-nanorods modified carbon paste electrode for the sensitive voltammetric determination of BPA in exposed bottled water. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 30, 2020.
24. Devnani, H.; Satsangee, S. P. Green gold nanoparticle modified anthocyanin- based carbon paste electrode for voltammetric determination of heavy metals. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(4), 2015.
25. Mashhadizadeh, M. H.; Eskandari, K.; Foroumadi, A.; Shafiee, A. Self-Assembled Mercapto-Compound-Gold-Nanoparticle-Modified Carbon Paste Electrode for Potentiometric Determination of Cadmium(II). *Electroanalysis*, 20(17), 2008.
26. Mashhadizadeh, M. H.; Afshar, E. Electrochemical investigation of clozapine at TiO₂ nanoparticles modified carbon paste electrode and simultaneous adsorptive voltammetric determination of two antipsychotic drugs. *Electrochimica Acta*, 87, 2013.
27. Callister Jr., W. D.; Rethwisch, D. G. *Ciência e Engenharia dos Materiais - Uma introdução*. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021. 701 p.

- 28.** Cardoso, B. N.; Kohlrausch, E. C.; Laranjo, M. T.; Benvenutti, E. V.; Balzaretto, N. M.; Arenas, L. T.; Santos, M. J. L.; Costa, T. M. H. Tuning Anatase-Rutile Phase Transition Temperature: TiO₂/SiO₂ Nanoparticles Applied in Dye-Sensitized Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*, 2019, 2019.
- 29.** Morawski, F. de M.; Xavier, B. B.; Virgili, A. H.; Caetano, K. dos S.; de Menezes, E. W.; Benvenutti, E. V.; Costa, T. M. H.; Arenas, L. T. A novel electrochemical platform based on mesoporous silica/titania and gold nanoparticles for simultaneous determination of norepinephrine and dopamine. *Materials Science and Engineering: C*, 120, 2021.
- 30.** de Menezes, E. W.; Nunes, M. R.; Arenas, L. T.; Dias, S. L. P.; Garcia, I. T. S.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V. Gold nanoparticle/charged silsesquioxane films immobilized onto Al/SiO₂ surface applied on the electrooxidation of nitrite. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(12), 2012.
- 31.** Pagno, C. H.; Costa, T. M. H.; de Menezes, E. W.; Benvenutti, E. V.; Hertz, P. F.; Matte, C. R.; Tosati, J. V.; Monteiro, A. R.; Rios, A. O.; Flôres, S. H. Development of active biofilms of quinoa (*Chenopodium quinoa* W.) starch containing gold nanoparticles and evaluation of antimicrobial activity. *Food Chemistry*, 173, 2015.
- 32.** Feynman, R. P. There's plenty of room at the bottom [data storage]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1(1), 1992.
- 33.** Atom-by-Atom Manufacturing: The Birth of Nanotechnology. In *Fundamentals and Applications of Nano Silicon in Plasmonics and Fullerenes*. Elsevier, 2008.
- 34.** Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), 1985.
- 35.** Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 1991.
- 36.** Baranowska-Wójcik, E. et al. Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles Exposure on Human Health—a Review. *Biological Trace Element Research*, v. 193, n. 1, p. 118–129, 13 jan., 2020.
- 37.** Gupta, S. M., & Tripathi, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16), 2011
- 38.** Maile, F. J., Pfaff, G., & Reynders, P. Effect pigments—past, present and future. *Progress in Organic Coatings*, 54(3), 2005.
- 39.** Yuan, S., Chen, W., & Hu, S. Fabrication of TiO₂ nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine. *Materials Science and Engineering: C*, 25(4), 2005.
- 40.** Zallen, R., & Moret, M. P. The optical absorption edge of brookite TiO₂. *Solid State Communications*, 137(3), 2006.
- 41.** Fujishima, A., & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 1972.
- 42.** Park, J. H., Park, O. O., & Kim, S. Photoelectrochemical water splitting at titaniumdioxide nanotubes coated with tungsten trioxide. *Applied Physics Letters*, 89(16), 2006.

43. Zhu, Z., Chang, J.-L., & Wu, R.-J. Fast ozone detection by using a core-shell Au@TiO₂ sensor at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 214, 2015.
44. Chen, X. Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications. *Chinese Journal of Catalysis*, 30(8), 2009.
45. Crossland, E. J. W., Noel, N., Sivaram, V., Leijtens, T., Alexander-Webber, J. A., & Snaith, H. J. Mesoporous TiO₂ single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance. *Nature*, 495(7440), 2013.
46. Wan, Y., Liu, P., Yang, Z., Raman, S. R., Xiong, G., & Luo, H. Scalable synthesis of three-dimensional interconnected mesoporous TiO₂ nanotubes with ultra-large surface area. *Acta Materialia*, 93, 2015.
47. Ali, S., Granbohm, H., Ge, Y., Singh, V. K., Nilsén, F., & Hannula, S.-P. Crystal structure and photocatalytic properties of titanate nanotubes prepared by chemical processing and subsequent annealing. *Journal of Materials Science*, 51(15), 2016.
48. Schneid, A. C., Quevedo, A. B., Pereira, M. B., Araújo, P. F., Franco, N., Machado, G., Moro, C. C., de Menezes, E. W., Costa, T. M. H., & Benvenutti, E. v. New strategy to obtain high surface area anatase nanotube/AuNP photocatalyst. *Nanotechnology*, 30(6), 2019.
49. Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., & Niihara, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, 14(12), 1998.
50. Du, G. H., Chen, Q., Che, R. C., Yuan, Z. Y., & Peng, L.-M. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79(22), 2001.
51. Ferreira, O. P., Souza Filho, A. G., Mendes Filho, J., & Alves, O. L. Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(2), 2006.
52. Leite, M. M., Martins, V. L., Vichi, F. M., & Torresi, R. M. Electrochemistry of sodium titanate nanotubes as a negative electrode for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 331, 2020.
53. Melo Jr., M. A., Santos, L. S. S., Gonçalves, M. do C., & Nogueira, A. F. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. *Química Nova*, 35(9), 2012.
54. Mereuta, L., Asandei, A., Dragomir, I. S., Bucataru, I. C., Park, J., Seo, C. H., Park, Y., & Luchian, T. Sequence-specific detection of single-stranded DNA with a gold nanoparticle-protein nanopore approach. *Scientific Reports*, 10(1), 2020.
55. M.jodeyri.M.; Wikimedia Commons, 2017. Disponível em : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:LSPR_in_gold_nanoparticles.jpg. Acesso em 22 nov. 2021.
56. Cialla, D., März, A., Böhme, R., Theil, F., Weber, K., Schmitt, M., & Popp, J. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(1), 2012.

57. Blackman, G. N., & Genov, D. A. Bounds on quantum co-nitrofenolinement effects in metal nanoparticles. *Physical Review B*, 97(11)., 2018
58. Ghosh, S. K., & Pal, T. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. *Chemical Reviews*, 107(11), 2007.
59. Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 2003.
60. Choi, J.-H., Lee, J.-H., Oh, B.-K., & Choi, J.-W. Localized Surface Plasmon Resonance-Based Label-Free Biosensor for Highly Sensitive Detection of Dopamine. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(8), 2014.
61. Tkachenko, O. S., Souza, L. v., Deon, M., Becker, E. M., Menezes, E. W., Arenas, L. T., & Benvenutti, E. v. AgNP-decorated SBA-15 for MWCNT Paste Modified Electrode: A Sensor for Simultaneous Voltammetric Determination of Paracetamol and Sulfamethoxazole. *Electroanalysis*, 33(1), 2021.
62. Pereira, F. C., Zanoni, M. V. B., Moretto, L. M., & Ugo, P. Características ópticas e morfológicas de nanoestruturas de ouro. *Química Nova*, 30(7), 2007.
63. Raveendran, P., Fu, J., & Wallen, S. L. Completely “Green” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 125(46), 2003.
64. Wei, Q., Kang, S.-Z., & Mu, J. “Green” synthesis of starch capped CdS nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 247(1– 3), 2004.
65. Deon, M., Morawski, F. M., Passaia, C., Dalmás, M., Laranja, D. C., Malheiros, P. S., Nicolodi, S., Arenas, L. T., Costa, T. M. H., de Menezes, E. W., & Benvenutti, E. v. Chitosan-stabilized gold nanoparticles supported on silica/titania magnetic xerogel applied as antibacterial system. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 89(1), 2019.
66. Virgili, A. H., Luza, L., Fernandes, J. A., Costa, T. M. H., de Menezes, E. W., & Benvenutti, E. v. Self-supported gold/chitosan nanocatalyst for chemoselective hydrogenation in π -conjugated C C C O system. *Catalysis Communications*, 116, 2018.
67. Virgili, A. H., Laranja, D. C., Malheiros, P. S., Pereira, M. B., Costa, T. M. H., & de Menezes, E. W. Nanocomposite film with antimicrobial activity based on gold nanoparticles, chitosan and aminopropylsilane. *Surface and Coatings Technology*, 415, 2021.
68. Stradiotto, N. R., Yamanaka, H., & Zanoni, M. V. B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(2), 2003.
69. Resende, C., Diniz, A. F., Martelli, P. B., & Bueno, A. H. S. Corrosion Inhibitor Efficiency Rating to Concrete in Environments Contaminated with CO₂ and Chloride Ions. *Revista Virtual de Química*, 2017.

- 70.** Zhao, W., XU, J., Shi, C., & Chen, H. Fabrication, characterization and application of gold nano-structured film. *Electrochemistry Communications*, 8(5), 2006.
- 71.** Elgrishi, N., Rountree, K. J., Mcatecolarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 2018.
- 72.** F. G. Thomas and G. Henze. *Introduction to Voltammetric Analysis Theory and Practice*. CSIRO, 2001.
- 73.** Nicholson, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Analytical Chemistry*, 37(11), 1965.
- 74.** Fernandes, K. H. A. A., Santos, J. P. T. da S., Colle, V. del, Souza-Garcia, J., & Angelu, C. A. Thechnical Considerations Regarding the use of Staircase Sweep Voltammetry. *Química Nova*, 2014.
- 75.** Go, W. S., O'Dea, J. J., & Osteryoung, J. Square wave voltammetry for the determination of kinetic parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 255(1–2), 1988.
- 76.** Souza, D. de, Machado, S. A. S., & Avaca, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, 26(1), 2003.
- 77.** Pacheco, W. F., Semaan, F. S., Almeida, V. G. K., Ritta, A. G. S. L., & Aucélio, R. Q. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. *Revista Virtual de Química*, 5(4), 2013.
- 78.** Souza, D. de, Codognoto, L., Malagutti, A. R., Toledo, R. A., Pedrosa, V. A., Oliveira, R. T. S., Mazo, L. H., Avaca, L. A., & Machado, S. A. S. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. *Química Nova*, 27(5), 2004.
- 79.** Švitel, J., & Stanislav Miertuš*. Development of Tyrosinase-Based Biosensor and Its Application for Monitoring of Bioremediation of Phenol and Phenolic Compounds. *Environmental Science & Technology*, 32(6), 1998.
- 80.** Wang, H.-F., Wu, Y.-Y., & Yan, X.-P. Room-Temperature Phosphorescent Discrimination of Catechol from Resorcinol and Hydroquinone Based on Sodium Tripolyphosphate Capped Mn-Doped ZnS Quantum Dots. *Analytical Chemistry*, 85(3), 2013.
- 81.** Zhou, Y., Tang, L., Zeng, G., Chen, J., Cai, Y., Zhang, Y., Yang, G., Liu, Y., Zhang, C., & Tang, W. Mesoporous carbon nitride based biosensor for highly sensitive and selective analysis of phenol and catechol in compost bioremediation. *Biosensors and Bioelectronics*, 61, 2014.
- 82.** Topping, D. C., Bernard, L. G., O'Donoghue, J. L., & English, J. C. Hydroquinone: Acute and subchronic toxicity studies with emphasis on neurobehavioral and nephrotoxic effects. *Food and Chemical Toxicology*, 45(1), 2007.
- 83.** Suliman, F. E. O., Al-Kindi, S. S., Al-Kindy, S. M. Z., & Al-Lawati, H. A. J. Analysis of phenols in water by high-performance liquid chromatography using coumarin-6- sulfonyl chloride as a fluorogenic precolumn label. *Journal of Chromatography A*, 1101(1–2), 2006.

- 84.** Pandey, P. C., Upadhyay, S., Tiwari, I., & Tripathi, V. S. An Organically Modified Silicate-Based Ethanol Biosensor. *Analytical Biochemistry*, 288(1), 2001.
- 85.** Wang, L., Huang, P., Wang, H., Bai, J., Zhang, L., & Zhao, Y. Covalent Modification of Glassy Carbon Electrode with Aspartic Acid for Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol. *Annali Di Chimica*, 97(5–6), 2007.
- 86.** Zou, J., Ma, J., Zhang, Y., Huang, L., & Wan, Q. A hydroquinone sensor based on a new nanocrystals modified electrode. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(2), 2014.
- 87.** Higson, F. K. *Microbial Degradation of Nitroaromatic Compounds*, 1992.
- 88.** Pang, S., & Kan, X. Reliable detection of o -nitrophenol and p -nitrophenol based on carbon nanotubes covalently functionalized with ferrocene as an inner reference. *New Journal of Chemistry*, 43(26), 2019.
- 89.** Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., & Niihara, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, 14(12), 1998.
- 90.** Wendlandt, W. W. M.; Hecht, H. G. *Reflectance Spectroscopy - Chemical Analysis*; Interscience (Vol. 21). John Wiley & Sons, 1966.
- 91.** Webb, P. A.; Orr, C.; Camp, R. W.; Olivier, J. P. *Analytical Methods in Fine Particle Technology* (G. Norcross, Ed.), 1997.
- 92.** Madurai Ramakrishnan, V., N., M., P., B., Pitchaiya, S., Velauthapillai, D., & Pugazhendhi, A. Transformation of TiO₂ nanoparticles to nanotubes by simple solvothermal route and its performance as dye-sensitized solar cell (DSSC) photoanode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(31), 2020.
- 93.** Godbole, V. P., Kim, Y.-S., Kim, G.-S., Dar, M. A., & Shin, H.-S. (2006). Synthesis of titanate nanotubes and its processing by different methods. *Electrochimica Acta*, 52(4), 2006.
- 94.** Kőrösi, L., Papp, S., Hornok, V., Oszkó, A., Petrik, P., Patko, D., Horvath, R., & Dékány, I. Titanate nanotube thin films with enhanced thermal stability and high-transparency prepared from additive-free sols. *Journal of Solid State Chemistry*, 192, 2012.
- 95.** Razali, M. H., Mohd Noor, A.-F., Mohamed, A. R., & Sreekantan, S. Morphological and Structural Studies of Titanate and Titania Nanostructured Materials Obtained after Heat Treatments of Hydrothermally Produced Layered Titanate. *Journal of Nanomaterials*, 2012.
- 96.** S. Afr. J. A Raman Study of Titanate Nanotubes. *SAJChem*, 58, 110–115, 2005.
- 97.** Gao, T., Fjellvåg, H., & Norby, P. Crystal Structures of Titanate Nanotubes: A Raman Scattering Study. *Inorganic Chemistry*, 48(4), 2009.
- 98.** Horváth, E., Kukovecz, Á., Kónya, Z., & Kiricsi, I. Hydrothermal Conversion of Self-Assembled Titanate Nanotubes into Nanowires in a Revolving Autoclave. *Chemistry of Materials*, 19(4), 2007.

- 99.** Subramaniam, M. N., Goh, P. S., Abdullah, N., Lau, W. J., Ng, B. C., & Ismail, A. F. Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue using high surface area titanate nanotubes (TNT) synthesized via hydrothermal method. *Journal of Nanoparticle Research*, 19(6), 2017.
- 100.** Nkunu Z. N., Kamau. G. N., Kithure. J. G., Muya. C. N. Electrochemical Studies of Potassium Ferricyanide in Acetonitrile-Water Media (1:1) using Cyclic Voltammetry Method. *International Journal of Scientific Research and Innovative Technology*, 4(5), 2017.
- 101.** Baio, J. A. Fragale, Ramos, L. A., & Cavaleiro, É. T. G. Construction of a graphite electrode removed from common batteries: didactic. 2014.
- 102.** Fanjul-Bolado, P., Hernández-Santos, D., Lamas-Ardisana, P. J., Martín-Pernía, A., & Costa-García, A. Electrochemical characterization of screen-printed and conventional carbon paste electrodes. *Electrochimica Acta*, 53(10), 2008.
- 103.** Aleixo, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. *Revista Chemkeys*, 3, 2018.
- 104.** Zanello, P., Nervi, C., & de Biani, F. F. *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application* (2nd ed.). Royal Society of Chemistry, 2003.
- 105.** Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica* (Vol. 9), 2017.
- 106.** Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* (2a edição). John Wiley & Sons, 2001.
- 107.** Yin, H., Zhang, Q., Zhou, Y., Ma, Q., Liu, T., Zhu, L., & Ai, S. Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone at graphene–chitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples. *Electrochimica Acta*, 56(6), 2011.
- 108.** Lai, T., Cai, W., Dai, W., & Ye, J. Easy processing laser reduced graphene: A green and fast sensing platform for hydroquinone and catechol simultaneous determination. *Electrochimica Acta*, 138, 2014.
- 109.** Sunil Kumar Naik, T. S., & Kumara Swamy, B. E. Pre-treated glassy carbon electrode sensor for catechol: A voltammetric study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 826, 2018.
- 110.** Zhao, D.-M., Zhang, X.-H., Feng, L.-J., Jia, L., & Wang, S.-F. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at PASA/MWNTs composite film modified glassy carbon electrode. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74(1), 2009.
- 111.** Liu, Y., Liao, H., Zhou, Y., Du, Y., Wei, C., Zhao, J., Sun, S., Loo, J. S. C., & Xu, Z. J. Fe₂O₃ Nanoparticle/SWCNT Composite Electrode for Sensitive Electrocatalytic Oxidation of Hydroquinone. *Electrochimica Acta*, 180, 2015.
- 112.** Chen, Y., Liu, X., Zhang, S., Yang, L., Liu, M., Zhang, Y., & Yao, S. Ultrasensitive and simultaneous detection of hydroquinone, catechol and resorcinol based on the electrochemical co-reduction prepared Au-Pd nanoflower/reduced graphene oxide nanocomposite. *Electrochimica Acta*, 231, 2017.
- 113.** Zhang, H., Huang, Y., Hu, S., Huang, Q., Wei, C., Zhang, W., Yang, W., Dong, P., & Hao, A. Self-assembly of graphitic carbon nitride nanosheets–carbon nanotube

composite for electrochemical simultaneous determination of catechol and hydroquinone. *Electrochimica Acta*, 176, 2015.

114. Eroglu, S., Bas, S. Z., Ozmen, M., & Yildiz, S. A new electrochemical sensor based on Fe₃O₄ functionalized graphene oxide-gold nanoparticle composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. *Electrochimica Acta*, 186, 2015.

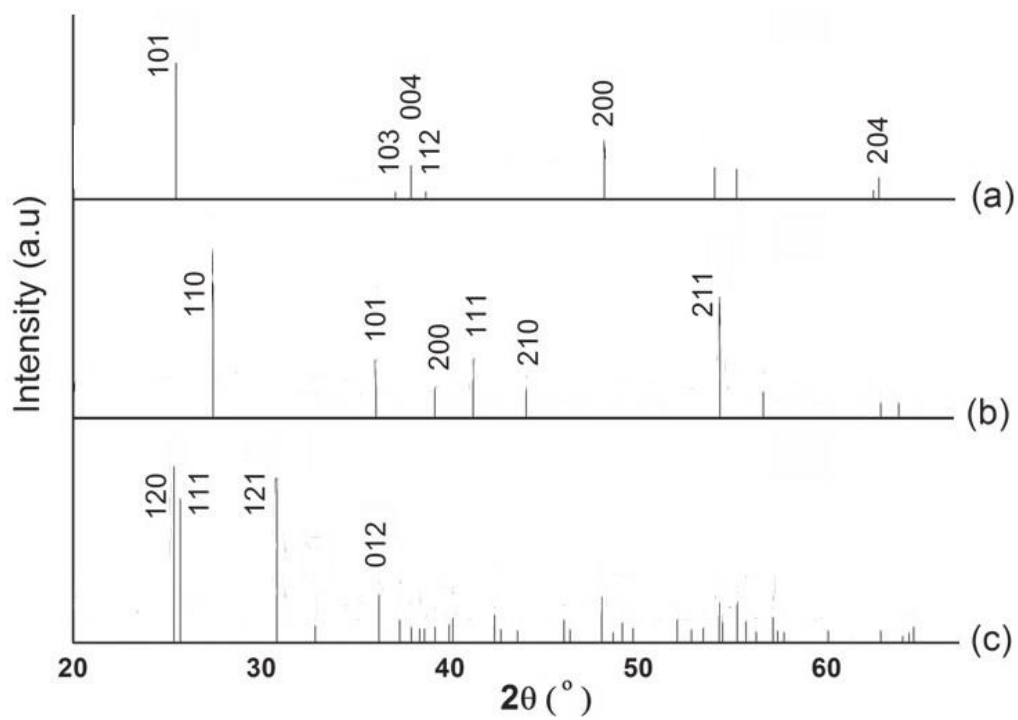
115. Liu, J., Chen, Y., Guo, Y., Yang, F., & Cheng, F. Electrochemical Sensor for o-Nitrophenol Based on β -Cyclodextrin Functionalized Graphene Nanosheets. *Journal of Nanomaterials*, 2013.

116. Arfin, T., Bushra, R., & Mohammad, F. Electrochemical sensor for the sensitive detection of o-nitrophenol using graphene oxide-poly(ethyleneimine) dendrimer-modified glassy carbon electrode. *Graphene Technology*, 1(1–4), 2016.

117. Luo, L., Zou, X., Ding, Y., & Wu, Q. Derivative voltammetric direct simultaneous determination of nitrophenol isomers at a carbon nanotube modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135(1), 2008

Anexo I

Padrões de difração de: (a) TiO_2 anatase (JCPDS nº 21-1272), (b) TiO_2 rutilo (JCPDS nº 21-1276), e (c) TiO_2 brookite (JCPDS nº 29-1360).



Anexo II

Espectros EDS para os materiais TiNT (a) e TiNT/AuNP (b). Para obtenção destes espectros foram utilizadas as seguintes condições: i) energia do feixe igual a 10 keV; ii) corrente de feixe de 2 nA; iii) tempo de aquisição de 600 s; iv) área de varredura de 75 x 75 μm .

