



Síntese e caracterização eletroquímica de filmes de TiO_2NT , $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}$ e $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}\backslash\text{Cu}^0$

Synthesis and electrochemical characterization of TiO_2NT films, $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}$ films, and $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}\backslash\text{Cu}^0$ films

Leoncio de Mello¹,

Mariana de Souza Sikora²

RESUMO

O presente trabalho concentra-se na caracterização eletroquímica de filmes nanoestruturados de dióxido de titânio sintetizados por anodização potencioestática. Foram sintetizados filmes puros, autodopados com Ti^{+3} e decorados com cobre, com o objetivo de determinar os parâmetros ideais para análises voltamétricas, visando à criação de um sensor eletroquímico capaz de detectar e quantificar glifosato. O processo de autodopagem foi realizado após a síntese dos filmes de TiO_2 , aplicando-se um potencial catódico de -1,197 V, -1,397 V e -1,984 V em filmes distintos, para a redução do Ti^{+4} a Ti^{+3} . Posteriormente, os filmes foram decorados aplicando-se diferentes potenciais, reduzindo íons Cu^{+2} presentes na solução eletrolítica à Cu^0 que ficou depositado sobre a superfície dos filmes de óxido. Os filmes foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica usando solução tampão Tris HCl, no intervalo de -1,2 V à 1,0 V variando-se a velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} à 300 mVs^{-1} . Ao término do estudo, foi possível estabelecer parâmetros consistentes, possibilitando uma visualização mais nítida do sinal de cobre no filme autodopado. O pico de oxidação do cobre será usado para a quantificação do glifosato. Esses resultados são fundamentais para aprimorar a precisão em futuras análises que possam ser realizadas.

PALAVRAS-CHAVE: pesticidas; sensores eletroquímicos; TiO_2NT .

ABSTRACT

The present work focuses on the electrochemical characterization of nanostructured titanium dioxide films synthesized by potentiostatic anodization. Pure films, self-doped with Ti^{+3} , and copper-decorated films were synthesized with the aim of determining the optimal parameters for voltammetric analysis, aiming at the creation of an electrochemical sensor capable of detecting and quantifying glyphosate. The self-doping process was carried out after the synthesis of the TiO_2 films by applying a cathodic potential of -1.197 V, -1.397 V, and -1.984 V to different films to reduce Ti^{+4} to Ti^{+3} . Subsequently, the films were decorated by applying different potentials, reducing Cu^{+2} ions present in the electrolytic solution to Cu^0 , which was deposited on the surface of the oxide films. The films were electrochemically characterized by cyclic voltammetry using a Tris HCl buffer solution in the range of -1.2 V to 1.0 V, varying the scan rate from 50 mVs^{-1} to 300 mVs^{-1} . At the end of the study, consistent parameters were established, allowing for a clearer visualization of the copper signal in the self-doped film. The copper oxidation peak will be used for glyphosate quantification. These results are essential to improve accuracy in future analyses that may be conducted.

KEYWORDS: pesticides; electrochemical sensors; TiO_2NT .

¹ Bolsista da Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: leonciomello@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 2018053573110600.

² Docente no Curso de Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: marianasikora@professores.utfpr.edu.br. ID Lattes: 0687998062355165.



INTRODUÇÃO

Atualmente, traços de pesticidas são detectados utilizando técnicas analíticas convencionais, como a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, Cromatografia Gasosa e Espectroscopia de Massas. Embora essas técnicas proporcionem alta sensibilidade e confiabilidade, são demoradas devido à necessidade de preparo da amostra e apresentam um alto custo financeiro.

Em contrapartida, sensores eletroquímicos que exploram a relação entre sinais elétricos e concentração de substâncias, possuem um manuseio simplificado em relação as técnicas analíticas convencionais. Esta simplificação no manuseio torna-os uma escolha economicamente vantajosa em muitos contextos analíticos, uma vez que esse tipo de sensor pode ser aplicado em escala industrial. (KADU et al., 2023)

Sobressaem principalmente os biossensores que utilizam enzimas, anticorpos ou biomoléculas como base, uma vez que sua afinidade com o composto em análise permite a detecção de concentrações extremamente baixas. (ALVES; COELHO; PEREIRA, 2020) Os biossensores, apesar de eficientes, enfrentam desafios devido à necessidade do controle do ambiente, incluindo fatores como pressão, temperatura e condições de armazenamento e custos iniciais elevados, que dificultam sua aplicação. (OHSE, 2022) Nesse contexto, a aplicação de óxidos metálicos semicondutores como sensores eletroquímicos revela-se uma alternativa viável para detectar pesticidas, como o glifosato, principalmente devido à promoção de uma alta área superficial para a adsorção de modificadores e a detecção do analito. (KHODARI; RABIE; ASSAF, 2015)

Com base nisso, este estudo se concentra na caracterização de um eletrodo de dióxido de titânio nanotubular (TiO_2NT), estruturalmente modificado através de autodopagem e dopagem com cobre. O objetivo do trabalho foi de encontrar as condições de análise estáveis para a criação de um sensor eletroquímico capaz de detectar e quantificar o pesticida glifosato.

MATERIAIS E MÉTODOS

SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO NANOTUBULAR

A síntese dos filmes foi realizada utilizando um fio de titânio (ASTM F67) grau 2 ligado a um fio de cobre embutidos em resina poliéster, onde apenas a extremidade do fio de titânio com área geométrica de aproximadamente 78 mm^2 participou da reação.

A síntese ocorreu por anodização potencioestática, utilizando uma solução composta por 9,5% (v/v) de água, 0,75% (m/m) de NH_4F , 0,5% (v/v) de Simulated Body Fluid (SBF) em etilenoglicol. Inicialmente, foi aplicado uma tensão constante de 40 V com o uso de uma fonte DC *Minipa MPL-3305M*, por 10 minutos, controlando a temperatura a 30°C .

AUTODOPAGEM DOS FILMES DE TiO_2NT

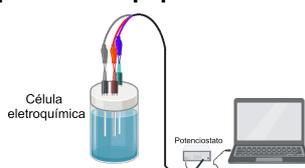
Um conjunto de filmes sintetizados foi submetido ao processo de autodopagem, onde os íons Ti^{4+} são reduzidos a Ti^{3+} . O procedimento seguiu a metodologia de Yang et al. (2016) e OLIVEIRA



(2022), com modificações.

Conforme ilustrado na Figura 1, o reator é coberto por uma tampa que possui três aberturas distintas: uma é utilizada para o contra eletrodo de grafite, outra, paralela a anterior, designou-se para o eletrodo de trabalho, na qual é inserido o eletrodo de titânio. A terceira abertura, localizada acima próxima ao eletrodo de trabalho, é utilizada para inserir o eletrodo de referência, neste trabalho foi empregado o eletrodo de Ag/AgCl saturado como referência.

Figura 1 – Esquema dos aparatos e equipamentos utilizados para a autodopagem.



Fonte: Autoria própria (2023).

Os filmes de TiO_2NT foram autodopados em um potenciostato portátil *PalmSens, EmStat3+*, controlado pelo software *PsTrace 5.9*, em uma solução de tampão tris(hidroximetil)aminometano-HCl 1 mol L^{-1} , aplicando um potencial constante de $-1,197 \text{ V}$, $-1,397 \text{ V}$ e $-1,984 \text{ V}$, em temperatura ambiente, durante dez minutos. Ao final, os filmes de $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}$ foram lavados com água ultrapura.

DOPAGEM DOS FILMES DE $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}$ COM COBRE METÁLICO

Adaptando a metodologia de Zhang et al. (2021), o eletrodo de $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}$ foi submetido a agitação magnética em uma solução mista de CuSO_4 $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e NaNO_3 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, durante um período de 30 minutos. Posteriormente, o eletrodo foi transferido para o mesmo sistema utilizado na etapa de autodopagem e utilizando a solução da etapa da agitação. A eletrodeposição foi feita via técnica de pulso, onde dois pulsos catódicos foram aplicados ao eletrodo, o primeiro um potencial de $-1,197 \text{ V}$ por $0,2 \text{ s}$ e o segundo potencial de $-0,197 \text{ V}$ por $1,0 \text{ s}$, com intervalo entre os dois de $0,01 \text{ s}$. A deposição ocorreu com um total de 200 ciclos.

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE TiO_2NT , $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}$ E $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}\backslash\text{Cu}^0$

A caracterização foi efetuada por meio da técnica de voltametria cíclica no mesmo equipamento e a mesma configuração de eletrodos utilizados para a autodopagem dos filmes. Utilizou-se a solução de tampão tris(hidroximetil)aminometano-HCl de pH 7,00 e concentração de 1 mol L^{-1} .

No software *PsTrace 5.9*, a análise foi configurada para realizar varreduras com intervalo de potencial de $-1,11 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ e retornando para $-1,11 \text{ V}$, com velocidades de varredura entre 50 mV s^{-1} a 300 mV s^{-1} , com incremento de 50 mV s^{-1} , em temperatura ambiente. Foram efetuadas cinco varreduras em cada análise.

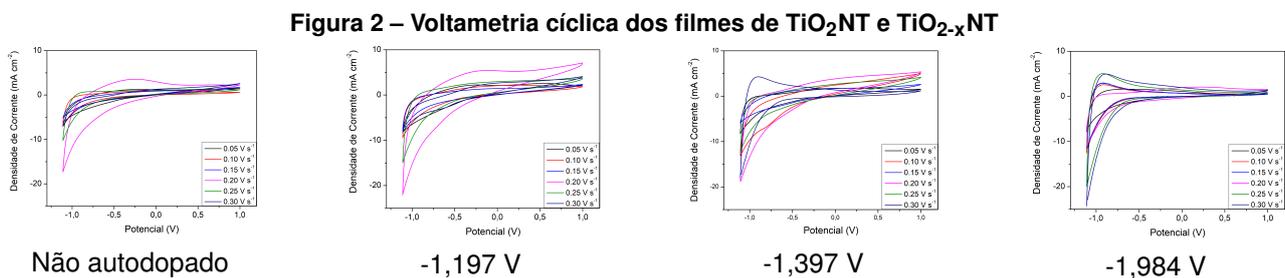


RESULTADOS E DISCUSSÕES

ANÁLISE DOS FILMES DE TiO_2NT E $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}$

Em voltametria cíclica (VC), a variação de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo gera uma corrente elétrica no sistema. (OTA; KREYSA; SAVINELL, 2014; ARISTOV; HABEKOST, 2015) A corrente gerada pode ser dividida em faradaica (reações redox) e contínua (corrente de fundo, causada pela alteração da densidade de carga na interface eletrodo/eletrólito). (OLIVEIRA, 2022) A corrente de fundo aumenta à medida em que se aumenta a velocidade de varredura, podendo se sobrepor aos picos de interesse, afetando negativamente a análise. (HAMANN; HAMNETT; VIELSTICH, 2007)

Por essa razão, o estudo do comportamento dos filmes foi conduzido, aplicando-se diferentes potenciais na etapa de autodopagem. Em seguida, os filmes foram caracterizados por meio de voltametria cíclica, conforme visualizado na Figura 2, onde a velocidade de varredura foi variada. O objetivo desta análise preliminar é investigar o comportamento dos filmes em diversas condições de preparo da amostra. O pico de oxidação do cobre é o foco deste estudo, portanto é importante definir uma condição na qual o comportamento do filme de $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}$ permaneça estável nesta região.



Fonte: Autoria própria (2023).

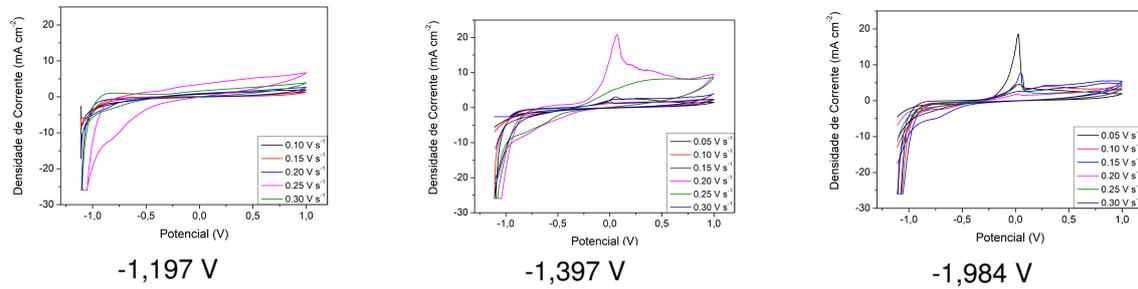
A condição de análise que apresenta um perfil voltamétrico constante, com picos anódicos e catódicos estáveis e reversíveis, foi a do filme de $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}$ autodopado em -1,984 V. Também foi possível visualizar esse comportamento de autodopagem em -1,397 V, com uma velocidade de varredura de $0,15 \text{ V s}^{-1}$, mas, no geral, as VC que apresentaram um comportamento constante em relação aos outros potenciais testados, foram aquelas realizadas com autodopagem do eletrodo a -1,984 V.

ANÁLISE DOS FILMES DE $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}\text{Cu}^0$

Durante a execução da voltametria cíclica, observa-se que o cobre metálico presente no filme de $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}/\text{Cu}^0$ sofre oxidação, passando do estado Cu^0 para Cu^{2+} , o que resulta no pico de oxidação anódico visualizado na Figura 3, porém também ocorre a dissolução do cobre para o meio. Por este motivo, os voltamogramas foram gerados utilizando os dados obtidos durante a primeira varredura, visto que o sinal de cobre diminui consideravelmente em seguida.



Figura 3 – Voltametria cíclica do filme de $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}/\text{Cu}^0$



Fonte: Autoria própria (2023).

O pico de oxidação (P_o) do cobre apresentou um comportamento estável em -1,984 V. Observou-se que, à medida que a velocidade de varredura aumentava, os valores de densidade de corrente referentes ao P_o do cobre diminuía, conforme visualizado na Tabela 1. Supõe-se que isso ocorra devido à interação entre o dióxido de titânio e o cobre, gerando algum fenômeno de transferência de carga na interface óxido-metal, o que aumenta a resistividade do material à medida que a velocidade de varredura aumenta, dificultando assim o processo de oxidação do cobre. O resultado disso é a redução dos valores de densidade de corrente na região do P_o do cobre.

Tabela 1 – Dados da Velocidade de varredura e Densidade de corrente de pico aniódico (J_{pa}) dos filmes de $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}/\text{Cu}^0$ autodopados em -1,984 V.

Velocidade de varredura (V s^{-1})	J_{pa}
0,05	18,50
0,10	4,50
0,15	7,67
0,20	1,86
0,25	4,58
0,30	2,66

Fonte: Autoria própria (2023).

CONCLUSÃO

Ao final deste estudo, foi possível estabelecer os parâmetros de análise voltamétrica nos quais os filmes de $\text{TiO}_{2-x}\text{NT}/\text{Cu}^0$ apresentaram um comportamento estável, com uma visualização nítida do pico de oxidação do cobre. Também foi possível definir a melhor velocidade de varredura para a análise do filme dopado, que foi de $0,05 \text{ V s}^{-1}$, resultando em um pico com maior valor de densidade de corrente, uma vez que se supõe que os fenômenos de transferência de carga na interface óxido-metal aumentam a resistividade do material. Maiores valores de densidade de corrente implicam em um limite de detecção mais elevado para a detecção do glifosato, o que é vantajoso para o futuro desenvolvimento do sensor eletroquímico. Portanto, esse resultado é promissor para pesquisas futuras.

Agradecimentos

Agradecemos a Fundação Araucária pela bolsa de Iniciação Científica; ao Laboratório de Química N002 UTFPR campus Pato Branco, pelo suporte técnico e fornecimento de reagentes para a



pesquisa.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

ALVES, CC; COELHO, MKL; PEREIRA, AC. Electrochemical sensors based on different materials for the determination of pesticides. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 6, p. 1599–1625, 2020.

Disponível em: [↗](#). Acesso em: 25 out. 2023.

ARISTOV, N; HABEKOST, A. Cyclic voltammetry-A versatile electrochemical method investigating electron transfer processes. **World J. Chem. Educ**, v. 3, n. 5, p. 115–119, 2015. Disponível em: [↗](#).

Acesso em: 1 set. 2023.

HAMANN, C.H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. [S.l.]: Wiley, 2007. 550 p. ISBN 9783527310692.

KADU, Rashmi Dilip et al. State-of-the-art electrochemical sensors for quantitative detection of pesticides. **Applied Organometallic Chemistry**, Wiley Online Library, v. 37, n. 6, e7097, 2023.

Disponível em: [↗](#). Acesso em: 7 set. 2023.

KHODARI, M; RABIE, EM; ASSAF, HF. A new electrochemical sensor based on TiO₂ nanoparticles modified carbon paste electrode for voltammetric determination of phenol. **Int. J. Sci. Res**, v. 5, p. 1501–1505, 2015.

OHSE, Samantha Torres. Síntese de sensores de TiO_{2-x}NT/Cu_xO para a aplicação na detecção de glifosato. **Universidade Estadual do Centro-Oeste**, 2022. Em fase de pré-publicação.

OLIVEIRA, Elizandra Maiara de. Síntese e caracterização de nanotubos auto-dopados de TiO_{2-x} e sua aplicação na degradação fotoeletrocatalítica do cloridrato de propranolol. **Universidade Estadual do Centro-Oeste**, 2022. Disponível em: [↗](#). Acesso em: 26 ago. 2023.

OTA, Ken-ichiro; KREYSA, Gerhard; SAVINELL, Robert F. **Encyclopedia of applied electrochemistry**. [S.l.]: Springer New York, 2014.

YANG, Yue et al. Electrochemically self-doped hierarchical TiO₂ nanotube arrays for enhanced visible-light photoelectrochemical performance: an experimental and computational study. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 52, p. 46871–46878, 2016. Disponível em: [↗](#). Acesso em: 29 ago. 2023.

ZHANG, Jingtao et al. Highly efficient Ti³⁺ self-doped TiO₂ co-modified with carbon dots and palladium nanocomposites for disinfection of bacterial and fungi. **Journal of Hazardous Materials**, v. 413, p. 125318, 2021. Disponível em: [↗](#). Acesso em: 7 set. 2023.