



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

PABLO COLOFATTI SOTO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO MECANISMO  
ENVOLVIDO NO PROCESSO DE AUTODOPAGEM DE  
NANOTUBOS DE  $\text{TiO}_2$  SIMULTANEAMENTE À DETECÇÃO  
IMPEDIMÉTRICA DO CORANTE AZUL DE METILENO**

---

Londrina  
2024

PABLO COLOFATTI SOTO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO MECANISMO  
ENVOLVIDO NO PROCESSO DE AUTODOPAGEM DE  
NANOTUBOS DE  $\text{TiO}_2$  SIMULTANEAMENTE À DETECÇÃO  
IMPEDIMÉTRICA DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Dissertação de mestrado apresentado à  
Universidade Estadual de Londrina - UEL, como  
requisito parcial para a obtenção do título de  
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Lucio César de Almeida  
Coorientador: Prof. Dr. Thiago Nogueira  
Marques Cervantes

Londrina  
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

P113s Soto, Pablo Colofatti .  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO MECANISMO ENVOLVIDO NO PROCESSO DE AUTODOPAGEM DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> SIMULTANEAMENTE À DETECÇÃO IMPEDIMÉTRICA DO CORANTE AZUL DE METILENO / Pablo Colofatti Soto. - Londrina, 2024.  
92 f.

Orientador: Lucio Cesar de Almeida.  
Coorientador: Thiago Nogueira Marques Cervantes.  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.  
Inclui bibliografia.

1. nanotubos de TiO<sub>2</sub> - Tese. 2. processo de auto-dopagem - Tese. 3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - Tese. 4. Planejamento Fatorial. - Tese. I. de Almeida, Lucio Cesar . II. Cervantes, Thiago Nogueira Marques. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 54

PABLO COLOFATTI SOTO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO MECANISMO  
ENVOLVIDO NO PROCESSO DE AUTODOPAGEM DE  
NANOTUBOS DE  $\text{TiO}_2$  SIMULTANEAMENTE À DETECÇÃO  
IMPEDIMÉTRICA DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Dissertação de mestrado apresentado à  
Universidade Estadual de Londrina - UEL,  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Lucio César de Almeida  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Henrique de Santana  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Luís Fernando Quintino Pereira  
Marchesi  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
(UTFPR) – Campus Ponta Grossa

Londrina, 02 de agosto de 2024.

*Dedico este trabalho a minha esposa Isabella e a meus alunos para que possam se apaixonar cada vez mais pelo conhecimento.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, alfa e ômega, princípio e autor de todas as coisas visíveis e invisíveis e a Santíssima Virgem Maria pelas inúmeras graças recebidas durante toda a minha vida.

Agradeço a minha esposa Enf<sup>a</sup>. Me. Isabella Vicente da Silva pelas motivações diárias e alegria compartilhadas. Obrigada por me apoiar em todas as minhas escolhas e todo o cuidado durante este período intenso na pós-graduação.

Aos meus pais, Paulo Donizeti Soto e Adriana Fernandes Colofatti Soto por todo apoio ao longo desses anos de estudo. Aos meus sogros, Amauri Vicente da Silva e Célia Gonçalves da Silva por todo o suporte necessário que me foi dado durante os meus estudos e por todas as comemorações pelas minhas conquistas.

Agradeço a minha sobrinha Eloá por me dar forças e esperanças para um dia poder inspirá-la nos caminhos da Ciência.

Ao meu orientador o Prof. Dr. Lucio Cesar de Almeida, minha maior inspiração científica, obrigado pelos longos anos de amizade, companheirismo e cumplicidade. Através de suas correções eu me torno um cientista melhor e com quem eu almejo compartilhar a minha carreira.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Thiago Nogueira Marques, meu padrinho de casamento e companheiro de todas as horas, por toda risada, troca de conhecimento e, principalmente, por aguentar meus momentos de euforia e ansiedade.

Agradeço aos professores Dr. Henrique de Santana e Dr. Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi, por aceitarem o meu convite e pelas contribuições ao presente estudo.

Ao laboratório ESPEC e LARX da Universidade Estadual de Londrina e ao laboratório LCME da Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira e Dr. Helder Scapin Anizelli pelas contribuições ao trabalho.

A todos os integrantes do grupo LabEA, GPol e LAMFA, pelas boas risadas, discussões e bons momentos. Em especial à Me. Gabrielle Sarto, Maiara Manhães Slonski, Beatriz Vieira Duarte, Me. Barbara Lunardelli Kroetz e João Vitor Martins pelos momentos especiais e marcantes que vivemos.

Aos meus alunos e à Diretora do Colégio Sagrado Coração de Jesus, Sandra, que me motivaram a cada dia dentro e fora das salas de aula.

***"God made the bulk; surfaces were invented  
by the devil" - Wolfgang Pauli.***

## RESUMO

SOTO, Pablo Colofatti. **Síntese, caracterização e estudo do mecanismo envolvido no processo de auto-dopagem de nanotubos de TiO<sub>2</sub> simultaneamente à detecção impedimétrica do corante azul de metileno.** 2024. 92p. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

Este trabalho reporta a síntese e utilização de eletrodos auto-dopados de dióxido de titânio, denominados como SD-TNT, como plataforma para detecção impedimétrica da molécula alvo corante azul de metileno (AM). A auto-dopagem foi realizada catodicamente a fim de promover uma diminuição significativa no valor do *band gap* e um aumento na condutividade do eletrodo, devido à formação de sítios Ti<sup>3+</sup> e vacâncias de oxigênio. Além disso, foi realizado um estudo do mecanismo envolvido neste processo de auto-dopagem, por meio de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), a fim de avaliar a influência do pH na auto-dopagem. Para verificar a região de linearidade e o LOD e LOQ do SD-TNT como plataforma sensorial impedimétrica, foram realizadas EIE em soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> para várias concentrações de AM. Nessas condições, foi encontrada uma relação linear ( $R^2 = 0,999$ ) para a faixa de concentração de AM de 0,10 a 2,00 mg L<sup>-1</sup> em função da resistência à transferência de carga ( $R_{tc}$ ), onde obteve-se o LOD e LOQ de 0,26 e 0,86 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Com auxílio de um planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup> (PFC) com ponto central combinado com metodologia de superfície de resposta (MSR) foi possível encontrar as condições ótimas de detecção impedimétrica do corante MB, as quais foram iguais a -1,4 V em pH 7,0. Na condição otimizada, realizada com a água do Ribeirão Ema (Paraná, Brasil -23°22'13"S - 51°27'25"W), obteve-se uma relação linear ( $R^2 = 0,976$ ) para a faixa de concentração de AM de 0,10 a 1,75 mg L<sup>-1</sup>. Por fim, foi possível correlacionar o processo de auto-dopagem do TNT com o comportamento impedimétrico, indicando que este sistema pode ser utilizado para outros compostos catiônicos de interesse.

**Palavras-chave:** nanotubos de TiO<sub>2</sub>, processo de auto-dopagem, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Planejamento Fatorial.

## ABSTRACT

SOTO, Pablo Colofatti. **Synthesis, characterization and study of the mechanism involved in the self-doping process of TiO<sub>2</sub> nanotubes simultaneously with the impedimetric detection of the methylene blue dye.** 2024. 92p. Dissertation (master's in chemistry) – Center for Exact Sciences, State University of Londrina, Londrina, 2024.

This work reports the synthesis and application of a self-doped titanium dioxide electrodes, named as SD-TNTs, as a platform for impedimetric detection of the target molecule methylene blue (MB). The self-doping was carried out cathodically to promote a significant decrease in the band gap value and an increase in the electrode conductivity, due to the formation of Ti<sup>3+</sup> sites and oxygen vacancies. In addition, the mechanism involved in the self-doped process was studied using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIE) to evaluate the influence of pH on self-doping. To evaluate the linear region and the LOD and LOQ of SD-TNT as an impedimetric sensory platform, EIE was carried out in 0.10 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions for various MB concentrations. Under these conditions, a linear relationship ( $R^2 = 0.999$ ) was found for MB concentration in the range of 0.10 to 2.00 mg L<sup>-1</sup> as a function of the charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ), with LOD and LOQ equals to 0.26 and 0.86 mg L<sup>-1</sup>, respectively. Using a full factorial design 2<sup>2</sup> (FFD) with a central point combined with the response surface methodology (RSM), it was possible to find the optimum conditions for impedimetric detection of the MB dye, which were equal to -1.4 V and pH 7.0. In the optimized conditions, carried out with water from the Ribeirão Ema (Paraná, Brazil -23°22'13"S - 51°27'25"W), a linear relationship was obtained ( $R^2 = 0.976$ ) for the MB concentration range of 0.10 to 1.75 mg L<sup>-1</sup>. Finally, it was possible to correlate the self-doping process of TNT with the impedimetric behavior, indicating that this system can be used for other cationic compounds of interest.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> nanotubes, self-doping process, electrochemical impedance spectroscopy, factorial design.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Estruturas das fases cristalinas do TiO <sub>2</sub> : a) Anatase; b) Rutilo; c) Brookita .....	22
<b>Figura 2</b> – Mecanismo de formação dos nanotubos via anodização de placas de Ti.....	24
<b>Figura 3</b> – Espalhamento Rayleigh versus espalhamento Raman Stokes e Raman anti-Stokes Raman. ....	29
<b>Figura 4</b> – Diagrama de a) Nyquist e b) Bode. (c) Circuito de Randles obtido do ajuste dos diagramas de Nyquist e Bode para um circuito de c) Randles. ....	33
<b>Figura 5</b> – Fórmula estrutural do Azul de Metileno .....	34
<b>Figura 6</b> – a) Imagem dos eletrodos de TNT obtidas por meio de FEG–MEV a partir do aumento de 50000×. b) Imagem superior dos tubos obtida por meio de uma seção transversal dos filmes de TNT a partir do aumento de 22.000 × .....	42
<b>Figura 7</b> – Espectros de DRX de TNT sintetizados por anodização eletroquímica e calcinados a 450 °C por 24 h. Os picos marcados com A são indexados à fase Anatase do TiO <sub>2</sub> e os picos marcados com Ti são indexados ao titânio. ....	43
<b>Figura 8</b> – Voltamogramas cíclicos do eletrodo SD–TNT em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> na faixa de potencial –1,5 a 1,5 V aplicando uma velocidade de varredura de 75 mV s <sup>-1</sup> em pH (—) 3,0 e (—) 5,2.....	44
<b>Figura 9</b> – Diagramas de a) Nyquist e b) Bode obtidos por EIE, para os eletrodos TNT e SD–TNT em E <sub>dc</sub> de –1,4 V (vs. Ag/AgCl 3.0 mol L <sup>-1</sup> ) na faixa de frequências de 10 kHz a 10 mHz em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> . ....	46
<b>Figura 10</b> – Diagramas de Nyquist obtidos por EIE, para SD–TNT em E <sub>dc</sub> distintos (vs. Ag/AgCl 3,0 mol L <sup>-1</sup> ) na faixa de frequências de 10 kHz a 10 mHz em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> para pH (a) 3,0 e (b) 5,2.....	48
<b>Figura 11</b> – Capacitância efetiva para eletrodos SD–TNT em pH 3,0.....	51
<b>Figura 12</b> – Capacitância efetiva para eletrodos SD–TNT em pH 5,2.....	52
<b>Figura 13</b> – Esquema representativo para via de auto–dopagem dos TNT por meio da criação de vacâncias de oxigênio via clivagem de ligações	

Ti–O–Ti.....	55
<b>Figura 14</b> – Espectros Raman confocal de a) TNT e SD–TNT na região de 0 a 750 $\text{cm}^{-1}$ ; deconvolução do modo $E_g^1$ , na região de 75 a 225 $\text{cm}^{-1}$ , do b) TNT e c) SD–TNT empregando o método das Gaussianas. $\lambda_{\text{máx}} = 532 \text{ nm}$ .....	56
<b>Figura 15</b> – Voltamograma Cíclico para o eletrodo SD–TNT em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ (—), com a adição de AM 20 $\text{mg L}^{-1}$ (—) na faixa de potencial de –1,5 V a 1,5 V aplicando uma velocidade de varredura de 75 $\text{mV s}^{-1}$ .....	58
<b>Figura 16</b> – Voltamograma Cíclico para o eletrodo SD–TNT em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ e AM 20 $\text{mg L}^{-1}$ na faixa de potencial de –1,5 a 1,5 V aplicando uma velocidade de varredura no intervalo de 25 a 200 $\text{mV s}^{-1}$ .....	59
<b>Figura 17</b> – Voltamograma cíclico do eletrodo SD–TNT em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ e AM 20 $\text{mg L}^{-1}$ na faixa de potencial de –0,5 a 0,5 V aplicando uma velocidade de varredura no intervalo de 25 a 200 $\text{mV s}^{-1}$ .....	60
<b>Figura 18</b> – Voltamograma cíclico do eletrodo SD–TNT em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ na faixa de potencial de –1,5 a 1,5 V aplicando a velocidade de varredura no intervalo de 25 a 200 $\text{mV s}^{-1}$ após remoção de corante e nova auto–dopagem.....	61
<b>Figura 19</b> – Diagrama de Nyquist obtidos por EIE, para eletrodos de SD–TNT T com AM (0,10 a 2,00 $\text{mg L}^{-1}$ ) em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ em $E_{\text{dc}} -1,4 \text{ V}$ realizado na faixa de frequências de 100 kHz a 10 mHz.....	62
<b>Figura 20</b> – Curva analítica obtida empregando a relação entre a concentração de AM e $R_{\text{tc}}$ do SD–TNT em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ . Para EIE aplicando $E_{\text{dc}} -1,4 \text{ V}$ de 100 kHz a 10 mHz representada pela Eq. $R_{\text{tc}} = 225,17[\text{AM}] + 209,18$ com $R^2 = 0,999$ . pH das soluções = 5,2.....	63
<b>Figura 21</b> – Superfícies de respostas obtidas pelo planejamento $2^2$ em função de CPE–P.....	66
<b>Figura 22</b> – Superfícies de respostas obtidas pelo planejamento $2^2$ em função de CPE–T.....	67
<b>Figura 23</b> – Superfícies de respostas obtidas pelo planejamento $2^2$ em função de $R_{\text{tc}}$ .....	68

<b>Figura 24</b> – Diagrama de Nyquist obtidos por EIE, para eletrodo de SD–TNT T com AM (0,00 a 1,75 mg L <sup>-1</sup> ) em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> em E <sub>dc</sub> –1,4 V realizado na faixa de frequências de 100 kHz a 10 mHz. pH = 7,00.....	70
<b>Figura 25</b> – Curva analítica obtida empregando a relação entre a concentração de AM e R <sub>tc</sub> do SD–TNT em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> produzida com água do Ribeirão Ema. Para EIE aplicando E <sub>dc</sub> –1,4 V de 100 kHz a 10 mHz representada pela Eq. R <sub>tc</sub> = 920,15 + 583,46 [AM] com R <sup>2</sup> = 0,976 .....	71
<b>Figura A1</b> – Medida de potencial de circuito aberto (PCA) determinada por meio da variação de potencial em função do tempo para os eletrodos de TNT e SD–TNT em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> .....	88
<b>Figura C1</b> – Diagrama de pareto para planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> tendo como variáveis independentes (1) E <sub>dc</sub> / V vs Ag AgCl, (2) pH e (3), e como variável resposta CPE–P. ....	90
<b>Figura C2</b> – Diagrama de pareto para planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> tendo como variáveis independentes (1) E <sub>dc</sub> / V vs Ag AgCl, (2) pH e (3), e como variável resposta CPE–T.....	90
<b>Figura C3</b> – Diagrama de pareto para planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> tendo como variáveis independentes (1) E <sub>dc</sub> / V vs Ag AgCl, (2) pH e (3), e como variável resposta R <sub>tc</sub> .....	91

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Níveis de codificados e valores reais correspondentes para o PFC 2 <sup>2</sup> empregados na auto-dopagem do TNT na presença da solução de AM de 1,0 mg L <sup>-1</sup> em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> .....	40
<b>Tabela 2</b> – Parâmetros EIS obtidos a partir dos circuitos equivalentes empregados para os dados dispostos na Figura 9 para eletrodos TNT e SD – TNT. ....	47
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros EIS obtidos dos circuitos equivalentes usando o eletrodo SD – TNT em uma faixa E <sub>dc</sub> de 0,0 a -1,4 V em valores de pH de 3,0 e 5,2.....	49
<b>Tabela 4</b> – Área eletroquimicamente ativa para eletrodos de SD-TNT, dopados em pH 3,0 e 5,2, respectivamente em E <sub>dc</sub> de -1,4 a 0,0 V em passos de 0,2 V.....	50
<b>Tabela 5</b> – Propriedades eletroquímicas para o SD-TNT em função da concentração de AM no sistema nas concentrações de AM de 0,10 a 2,00 mg L <sup>-1</sup> em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> , constituída por água ultrapura. ....	63
<b>Tabela 6</b> – Parâmetros dos Circuitos Equivalentes obtidos por meio do fit dos dados experimentais de EIE das soluções de AM na faixa de concentração de 0,00 a 1,75 mg L <sup>-1</sup> para a amostra real produzida com a água do Ribeirão Ema.....	70
<b>Tabela B1</b> – Capacitância do SD-TNT obtida por meio de modelos de conversão do elemento de fase constante para pH 3,0. ....	89
<b>Tabela B2</b> – Capacitância do SD-TNT obtida por meio de modelos de conversão do elemento de fase constante para pH 5,2. ....	89
<b>Tabela B3</b> – Ajuste não linear para as funções de capacitância em função do potencial aplicado para pH 3,0 e pH 5,2 .....	89
<b>Tabela C1</b> – Tabela ANOVA para as respostas (a) CPE-P, (b) CPE-T e (c) R <sub>tc</sub> ....	91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
C	Capacitância efetiva
CPE	Elemento de fase constante
DRX	Difratometria de Raios-X
e	Carga elementar
$E_{ac}$	Potencial de corrente alternada
$E_{dc}$	Potencial de corrente contínua
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Freq	Frequência
k	Constante de Boltzmann
L	Espessura
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
$N_D$	Densidade de portadores de carga
$O_v$	Vacância de Oxigênio
PCA	Potencial de Circuito Aberto
PFC	Planejamento Fatorial Completo
$pH_{pcz}$	pH no potencial de carga zero
POA	Processo Oxidativo Avançado
$R_s$	Resistência da solução
$R_{tc}$	Resistência a transferência de carga
SD-TNT	Nanotubos auto-dopados de dióxido de titânio
TNT	Nanotubos de dióxido de titânio
UEL	Universidade Estadual de Londrina

UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visível
VC	Voltametria Cíclica
$e^-/h$	Elétron-buraco
$\epsilon$	Constante dielétrica
$\epsilon_0$	Permissividade Elétrica no vácuo
$\rho_0$	Valor limite da resistividade na interface
$\omega$	Frequência angular

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	20
2.1	GERAL .....	20
2.2	ESPECÍFICOS .....	20
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
3.1	DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO <sub>2</sub> ).....	21
3.2	SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TiO <sub>2</sub> .....	23
3.2.1	Anodização.....	23
3.2.2	Síntese Hidrotérmica.....	25
3.2.3	Metodologia Sol–Gel .....	26
3.3	MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS EM ELETRODOS DE TiO <sub>2</sub> .....	27
3.4	TÉCNICAS EMPREGADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE TiO <sub>2</sub> AUTO–DOPADOS (SD–TNT).....	28
3.4.1	Difração de Raios–X (DRX) .....	28
3.4.2	Espectroscopia Raman.....	29
3.4.3	Voltametria Cíclica (VC) .....	30
3.4.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	31
3.4.4.1	Obtenção de dados de EIE.....	32
3.4.4.2	Visualização dos dados de EIE.....	33
3.5	AZUL DE METILENO (AM) .....	34
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	36
4.1	REAGENTES .....	36
4.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS (SD–TNT).....	36
4.3	DETERMINAÇÃO DO MECANISMO DE AUTO–DOPAGEM E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	37
4.4	PLATAFORMA SENSORIAL PARA AZUL DE METILENO.....	39
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO TNT E SD–TNT .....	42

5.2	PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DOS ELETRODOS DE SD–TNT .....	44
5.3	DISCUSSÕES A RESPEITO DO MECANISMO DE AUTO–DOPAGEM .....	53
5.4	PLATAFORMA SENSORIAL PARA AZUL DE METILENO (AM).....	57
5.4.1	Caracterização Eletroquímica do SD–TNT na Presença de AM Dissolvido em Água Ultrapura .....	57
5.4.2	Análise das Superfícies de Resposta via EIE.....	64
5.4.3	Curva Analítica Para Amostra de Água Obtida de um Ribeirão .....	69
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>74</b>
	<b>APÊNDICES</b> .....	<b>87</b>
	APÊNDICE A – Caracterização eletroquímica complementar .....	88
	APÊNDICE B – Ajustes não lineares para os modelos de capacitância efetivas .....	89
	APÊNDICE C – Análise de Variância.....	90

## 1 INTRODUÇÃO

Os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (TNT) são amplamente explorados para várias aplicações. Dentre elas, destacam-se os processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos aprimorados (Almeida & Zanoni, 2014; Ikreedeegh *et al.*, 2024; Liao *et al.*, 2014; Luan; Chang, C. F., 2022; Mungsuk *et al.*, 2023; Xu *et al.*, 2020; Yang; Hoffmann, 2016; Yu *et al.*, 2014). O interesse neste material é atribuído, principalmente, devido às características: elevada atividade fotocatalítica e área superficial; tamanho controlável; estabilidade química; fácil síntese (Adán *et al.*, 2016; Luan; Chang, 2022; Spanu *et al.*, 2023; Yu *et al.*, 2014; Zhou; Zhang, 2014). Essas propriedades asseguram a alta eficiência catalítica para este material, justificando a sua ampla exploração em sistemas de remediação ambiental, especialmente na degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes (Bastug Azer *et al.*, 2022; Ikreedeegh *et al.*, 2024; Mungsuk *et al.*, 2023; Xu *et al.*, 2020; Yang, Hoffmann, 2016).

O elevado valor de *band gap* do TNT, estimado em 3,2 eV para estrutura Anatase e 3,0 eV para a estrutura Rutilo, limitam a condutividade desse semicondutor a comprimentos de onda na região do ultravioleta (UV), sendo necessário a utilização de uma fonte externa de radiação na maioria das aplicações pretendidas. Neste contexto, a incorporação de metais à estrutura do TNT, como Pt, Ag, Au e Cu (Almeida; Zanoni, 2014; Haghshenas *et al.*, 2023; Hu *et al.*, 2022; Xavier *et al.*, 2022), compósitos de semicondutores como  $\text{WO}_3/\text{TNT}$  (Buddiga *et al.*, 2023) e  $\text{ZnO}/\text{TNT}$  (Li, M. *et al.*, 2024) são alternativas para a redução do *band gap* e o deslocamento do espectro de absorção para comprimento de onda maiores (i.e., para comprimentos de onda próximas a região visível). Adicionalmente, essa redução no *band gap* propicia um incremento na condutividade do material, eliminando a necessidade da utilização de uma fonte externa de radiação UV (Liang *et al.*, 2023; Mao *et al.*, 2014; Wang, P. *et al.*, 2023).

Outra metodologia eficaz, simples e de baixo custo para reduzir o valor de *band gap*, e aprimorar a performance catalítica do eletrodo de TNT, baseia-se na própria “autoativação”, denominada de “auto-dopagem” (Kuang *et al.*, 2020; Liang *et al.*, 2023; Soto *et al.*, 2020; Zhou; Zhang, 2014). A auto-dopagem consiste na redução de íons  $\text{Ti}^{4+}$  para  $\text{Ti}^{3+}$  em atmosferas redutoras, reduções químicas ou pelo processo eletroquímico de polarização catódica (Kim *et al.*, 2023; Kuang *et al.*, 2020; Minguzzi *et al.*, 2014; Soto *et al.*, 2020). A polarização catódica promove a formação de

vacâncias de oxigênio ( $O_v$ ) na superfície do TNT, a partir da reação  $Ti^{4+} + H^+ + e^- \rightarrow Ti^{3+}H^+$  e a intercalação de prótons (Pinto *et al.*, 2023). As mudanças na condutividade e no comportamento eletroquímico são atribuídas a formação de centros  $Ti^{3+}$  durante o processo de auto-dopagem (Bessegato, Hudari; Zaroni, 2017; Xu *et al.*, 2023).

Entre as possíveis aplicações do nanotubo de  $TiO_2$  auto-dopado (SD-TNT), ressaltam-se o seu emprego em sistemas de armazenamento de energia; supercapacitores e acumuladores de carga (Mo; Wei; Wang, 2019; Zhou; Zhang, 2014); fotocatalise (Dhileepan, Rajan; Neppolian, 2024; Kuang *et al.*, 2020); processos fotoeletrocatalíticos (Behrouzeh *et al.*, 2022; Liang *et al.*, 2023; Xu *et al.*, 2023); aplicação em plataformas sensoriais (Bessegato; Hudari; Zaroni, 2017; Soto *et al.*, 2020). Lv e colaboradores (2023) empregaram a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para avaliar a fotorredução de  $CO_2$  para ácido acético, usando o eletrodo de SD-TNT, relacionando o processo de transferência de carga com a melhoria na eficiência de fotorredução. Recentemente, Mir *et al.*, (2023) investigaram a influência de diferentes metodologias de auto-dopagem de TNT (i.e., empregando redução química e eletroquímica). De acordo com esses autores, o eletrodo SD-TNT, obtido via redução eletroquímica, demonstrou uma melhor eficiência quântica comparado a eletrodos obtidos por outras metodologias. Embora esteja estabelecido que o processo de auto-dopagem do TNT promove a formação de centros de  $Ti^{3+}$  e vacâncias de  $O_v$  (Pinto *et al.*, 2023; Soto *et al.*, 2020), que desempenham um papel fundamental na modificação das propriedades eletroquímicas do eletrodo, há pouco conhecimento sobre o mecanismo de transferência de carga envolvidos neste processo de auto-dopagem.

Neste contexto, este trabalho reporta a síntese eletroquímica do SD-TNT e a proposição de um novo mecanismo para a transferência de carga envolvendo o processo de auto-dopagem por meio da análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Relatou-se, também, a potencial aplicabilidade do eletrodo SD-TNT como uma plataforma sensorial impedimétrica para a molécula alvo azul de metileno (AM) em matrizes simuladas e reais, coletadas no Rio Ema, localizado em Rolândia (Paraná, Brasil  $-23^{\circ}22'13''S - 51^{\circ}27'25''W$ ).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Propor um novo mecanismo para auto-dopagem de eletrodos de TNT aliada à detecção impedimétrica de AM (azul de metileno).

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Determinar uma relação entre as propriedades morfológicas e estruturais com as propriedades eletroquímicas do SD-TNT;
- Propor mecanismo que elucide o processo de auto-dopagem de eletrodos de TNT;
- Avaliar a potencial aplicabilidade de eletrodos SD-TNT como plataforma sensorial impedimétrica para a molécula alvo AM;
- Otimizar as condições de autodopagem simultânea a detecção impedimétrica de AM

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>)

O dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) é um material empregado em uma série de aplicações devido às suas propriedades físico-químicas, sendo insolúvel, não volátil, resistente a meios ácidos, termicamente estável, biocompatível, apresenta elevada estabilidade e baixo custo quando comparado a outros óxidos semicondutores metálicos (Lan *et al.*, 2023; Luan; Chang, C. F., 2022; Roy; Berger; Schmuki, 2011).

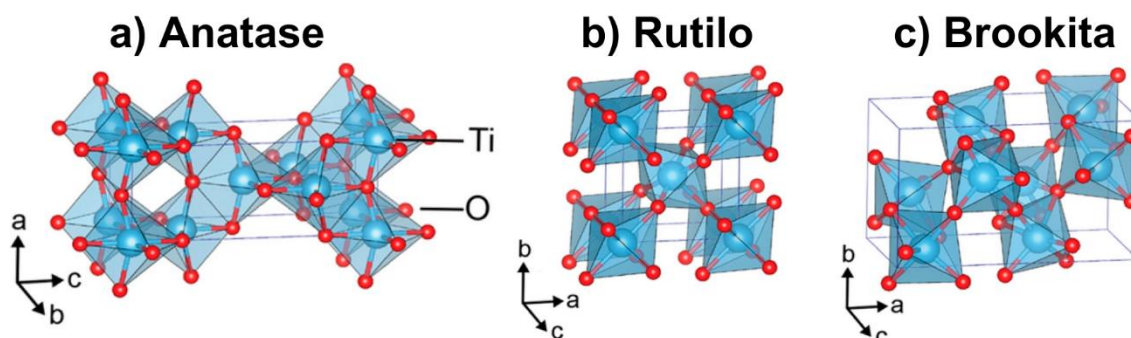
Suas aplicações estão relacionadas ao desenvolvimento de células fotovoltaicas sensibilizadas por corantes (Aguilar *et al.*, 2022; Ahmadi *et al.*, 2024), pigmento branco (Roy; Berger; Schmuki, 2011), próteses dentárias, médicas, cirúrgicas e outros biomateriais (Bhagabati, 2021; Kozik *et al.*, 2020). Este óxido é empregado comumente em processos de purificação de água e remediação ambiental por meio da degradação e mineralização de compostos recalcitrantes via Processos Oxidativos Avançados (POA) na presença de uma fonte de radiação externa (Hassan *et al.*, 2023; Pang *et al.*, 2014; Zeng, 2013; Zhang *et al.*, 2023).

Quanto a síntese, nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> podem ser obtidas por meio de diferentes metodologias, como sol-gel, síntese hidrotérmica, anodização eletroquímica, dentre outras. Com uma variedade de estruturas como: 0D, nanopartículas, 1D, nanotubos, nanobastões, nanofios, nanofibras, nanocintos, 2D, nanofolhas e outras estruturas (Chen; Mao, 2007).

Entretanto, as propriedades acima apresentadas podem ser intensificadas através da fase cristalina desejada. A distribuição espacial dos átomos de Ti e O e o compartilhamento de espécies por arestas ou vértices favorece algumas propriedades do TiO<sub>2</sub> (Wei *et al.*, 2015). Estruturalmente, o TiO<sub>2</sub> pode apresentar três formas cristalinas distintas: Anatase e Rutilo, que são estruturas tetragonais, e a Brookita, uma estrutura ortorrômbica (Figura 1).

Apesar de apresentarem estruturas semelhantes, as fases rutilo e anatase apresentam distorções diferentes e conseqüentemente arranjos diferentes. A fase Anatase é formada por estruturas TiO<sub>6</sub> com arestas compartilhadas, enquanto a fase Rutilo, apresenta essas estruturas com vértices compartilhados. A fase Brookita, por sua vez, apresenta esses grupos com vértices e arestas compartilhadas (Albu *et al.*, 2010; Gupta; Tripathi, 2011).

**Figura 1** – Estruturas das fases cristalinas do TiO<sub>2</sub>: a) Anatase; b) Rutilo; c) Brookita



Fonte: adaptado de Benčina *et al.* (2020).

A fase Anatase se destaca por suas propriedades fotoeletrocatalíticas, devido à menor recombinação do par elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ), fator fundamental para a formação de portadores de carga. Contudo, há um principal limitante na aplicação da fase anatase do TiO<sub>2</sub>: seu elevado *band gap* ( $\approx 3,2$  eV). Esse *band gap* induz a sua atividade a região UV e, apesar de uma possuir menor recombinação do par  $e^-/h^+$ , a elevada velocidade em que esse processo ocorre resulta em uma baixa eficiência quântica (Katal *et al.*, 2020).

A fase Rutilo é a mais termicamente estável, podendo ser obtida por meio de tratamento térmico em temperaturas superiores a 500 °C, sendo empregado em processos que envolvam elevadas temperaturas. Possui um *band gap* próximo a 3,0 eV, um elevado índice de refração e uma faixa de absorção estreita na região do visível (Mutsak; Ahmed; Hasan, 2023; Rajaraman; Parikh; Gandhi, 2020). Por apresentar menor *band gap* e banda de condução com menor energia, essa fase é empregada em células fotovoltaicas, baterias (Imazeki *et al.*, 2020; Usui *et al.*, 2021) e supercapacitores (Khanna *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2021).

A fase Brookita, apresenta um *band gap* de 3,1 eV, boa estabilidade e destacada eficiência catalítica. Contudo, esta fase é pouco explorada devido à dificuldade em obtê-la de forma pura e de controlar os parâmetros da síntese, prejudicando o alcance das propriedades físico-químicas pretendidas (Dharmale; Chaudhury; Kar, 2021).

### 3.2 SÍNTESE DE NANOTUBOS DE $TiO_2$

Inúmeras metodologias podem ser empregadas para a síntese de nanoestruturas de  $TiO_2$ , como a via sol-gel, micelas e micelas inversas, método sol, hidrotermais, solvotermais, vias oxidativas, deposição de vapor, eletrodeposição e métodos que envolvem micro-ondas ou ultrassom (Chen & Mao, 2007). Entretanto, entre as metodologias acima citadas, comumente são empregadas, na obtenção de nanoestruturas tubulares de  $TiO_2$ , a anodização eletroquímica, a síntese hidrotérmica e a via sol-gel com a utilização de *templates* orgânicos. Neste sentido, cada uma das características do sistema depende do solvente utilizado, pH, *template*, temperatura do processo, tempo de síntese, dentre outras variáveis, que influenciam na ordenação dos tubos, formação de fases e obtenção das propriedades físico-químicas almejadas (Pang *et al.*, 2014).

#### 3.2.1 Anodização

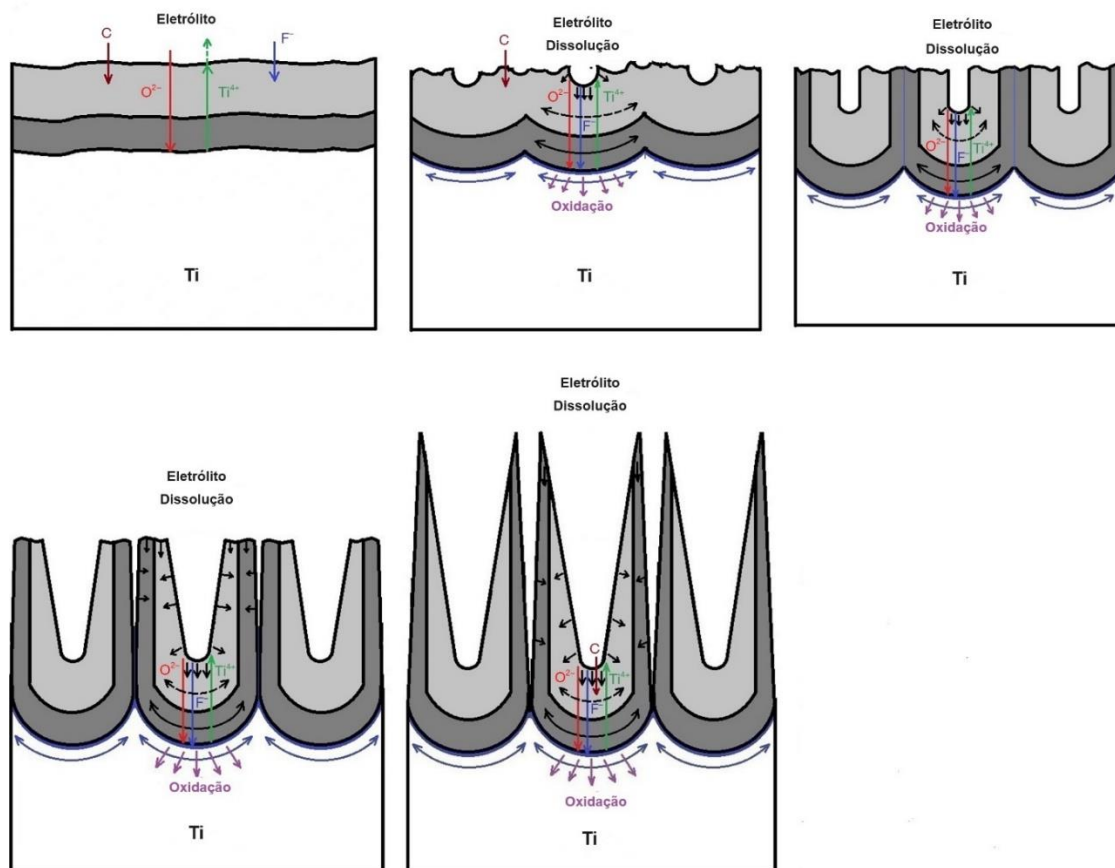
O método de anodização eletroquímica é empregado para formar nanotubos com um elevado grau de ordenamento e uniformidade. As dimensões destas nanoestruturas são influenciadas pelo tempo de anodização, eletrólito suporte e potencial (Chang *et al.*, 2020; Wang, C. *et al.*, 2023). Os eletrólitos empregados nesse método podem ser o ácido crômico, ácido fluorídrico, soluções de sais contendo o íon fluoreto ou soluções orgânicas que possuem os íons fluoreto (Puga *et al.*, 2022). A quantidade de água presentes na solução eletrolítica também influencia na morfologia dos nanotubos (Qin *et al.*, 2021).

A principal vantagem dessa rota sintética é a simplicidade do método que necessita apenas de uma célula eletroquímica de dois eletrodos, um eletrodo auxiliar estável e uma fonte de tensão. Outra vantagem é a reprodutibilidade e o arranjo altamente organizado dos filmes. Ressalta-se que os filmes formados são amorfos e não fotoativos, sendo necessário a realização de um tratamento térmico para a formação de uma das fases cristalinas de interesse para aplicação, embora a fase amorfa possa ser aplicada em diversos sistemas (Ikreedeeagh *et al.*, 2024).

O mecanismo de formação de nanotubos de  $TiO_2$  durante a anodização eletroquímica envolve vários estágios, incluindo a oxidação assistida em campo, migração iônica e dissolução química (Puga *et al.*, 2022). A Figura 2, apresenta um

esboço da formação dos nanotubos via processos de anodização.

**Figura 2** – Mecanismo de formação dos nanotubos via anodização de placas de Ti

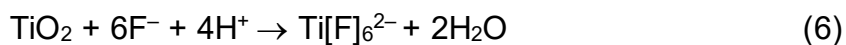


**Fonte:** adaptado de Ke *et al.* (2023)

O primeiro estágio é caracterizado pela oxidação metálica da superfície, formando íons  $Ti^{4+}$  pela semirreação disposta na Eq. (1). Posteriormente uma camada de óxido é quimicamente formada na superfície dos materiais devido à interação de íons  $Ti^{4+}$  com íons hidroxila ( $OH^-$ ) e peróxido ( $O_2^-$ ) presentes na interface pelas Eq. (2) e Eq. (4). Os hidróxidos no processo são desprotonados conforme a Eq. (3) e ocorre a geração de hidrogênio no cátodo por meio da redução dos íons  $H^+$  como indicado pela (5):



Os íons fluoreto presentes no eletrólito reagem diretamente com o óxido hidratado e a camada de óxido criando pequenas cavidades que formam poros uniformes sob toda superfície e os íons  $Ti^{4+}$  migram para o seio da solução, como demonstrado nas Eq. (6) a (8):



Finalmente, a Eq. global de formação de filmes de nanotubos de  $TiO_2$  é representada pela Eq. (9):



### 3.2.2 Síntese Hidrotérmica

A síntese Hidrotermal é uma síntese baseada na dissolução de um precursor em uma solução aquosa, que é submetida a uma autoclave hidrotérmica que converte esse material em estruturas tubulares cristalinas que são controladas pela temperatura e pressão do sistema. Contudo, outros fatores, como o tamanho das partículas dos reagentes, o tipo de solução, o tempo de síntese e as etapas escolhidas influenciam as propriedades morfológicas e estruturais do sistema (Pang *et al.*, 2014). Deste modo, mesmo após a síntese, os nanotubos podem ser lavados e secos para serem submetidos a um novo tratamento térmico (Bastug Azer *et al.*, 2022).

De modo geral, a síntese hidrotérmica de nanotubos de  $TiO_2$  para aplicações eletroquímicas são realizadas em um substrato, como por exemplo ITO ou FTO, óxido de estanho dopado com índio e óxido de estanho dopado com flúor, respectivamente. Bamola *et al.*, (2020) relata a síntese de nanotubos e nanobastões em FTO por meio de uma síntese hidrotermal. Neste trabalho, os precursores utilizados foram uma solução de ácido clorídrico, isopropóxido de titânio e uma placa de FTO colocada na autoclave de teflon que foi submetida a 180 °C por 2 horas. O procedimento foi repetido em uma autoclave de aço e as estruturas foram submetidas a tratamento térmico de 500 °C para a obtenção de uma combinação das fases Rutilo e Anatase que apresentou uma maior eficiência catalítica na degradação de AM.

Em um trabalho semelhante, Wtulich *et al.* (2022) sintetizaram nanotubos por

meio de anodização, mas modificaram a síntese substituindo uma das etapas por um processo hidrotermal, utilizando eletrólitos de metais alcalinos para aumentar a eficiência fotocatalíticas dos nanotubos, aumentar a faixa do espectro de absorção e outras propriedades deste material.

Por fim, Haryati *et al.* (2023) empregaram uma única etapa de síntese para a obtenção de nanotubos, utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e TiO<sub>2</sub> em pó. O processo de formação das nanoestruturas ocorreu a 130 °C durante 24 horas. O sólido formado foi lavado com HCl e calcinado a 400 °C para a obtenção da fase anatase que foi empregada na fotodegradação de DIAZINON.

As principais vantagens dessa síntese são, portanto, a flexibilidade de precursores, a escalabilidade, versatilidade de etapas durante a síntese, a alta cristalinidade do produto formado e principalmente o controle morfológico e estrutural para obtenção de propriedades específicas que atendam as necessidades de aplicação.

### 3.2.3 Metodologia Sol–Gel

O método sol–gel é baseado em reações de polimerização inorgânicas, como a hidrólise, a policondensação, secagem e decomposição térmica. O processo começa a partir do precursor que é misturado a um solvente para formar uma solução coloidal suspensa, que formará um gel após agitação contínua (Mungsuk *et al.*, 2023; Swathi; Gopalakrishna; Naik, 2023). Uma vez alcançada a suspensão desejada, as membranas poliméricas são imersas na solução. As partículas suspensas preenchem os poros e/ou canais dos *templates* para adquirir suas formas (Chen *et al.*, 2023). Os *templates* químicos estão relacionadas diretamente ao controle do tamanho e a morfologia dos tubos, são classificados como positivos ou negativo. O primeiro grupo é empregado quando se prioriza o ordenamento dos tubos, já o segundo, a uniformidade de tamanho (Ikreedeeh *et al.*, 2024). Após a correção do pH e adsorção a um substrato, retira-se o mesmo da mistura sol–gel, sacando-o em baixas temperaturas. Posteriormente, o substrato segue para o tratamento térmico, que é a etapa determinante para a formação das nanoestruturas, da remoção de compostos orgânicos e eliminação de possíveis *templates* utilizados de acordo com especificidade de cada metodologia de síntese (Zou *et al.*, 2012).

Tsvetkov *et al.* (2020), desenvolveram uma metodologia sol–gel em que os

nanotubos são formados em conjunto com nanopartículas de Nióbio (Nb) para a construção de uma célula solar sensibilizada por corante. Em um trabalho similar, para a construção de células fotovoltaicas, Kovalenko *et al.* (2022) sintetizaram nanotubos sob nanobastões de óxido de Zinco (ZnO). Bu *et al.* (2023), por sua vez, obtiveram um material com nanotubos de TiO<sub>2</sub> e um composto carbonáceo para ser aplicado na reforma de etanol.

Observa-se, portanto, que a metodologia sol-gel permite a síntese nanotubos de TiO<sub>2</sub> modificados por óxidos metálicos, nanopartículas e compostos inorgânicos e orgânicos que podem ser empregados em sistemas de armazenamento de energia, sistemas fotovoltaicos e fotocatalíticos. As modificações dos eletrodos de TiO<sub>2</sub>, permitem uma melhoria da eficiência das aplicações e possibilita o emprego das nanoestruturas em uma série de aplicações.

### 3.3 MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS EM ELETRODOS DE TiO<sub>2</sub>

As modificações estruturais possuem como principal objetivo alterar as propriedades físico-químicas dos materiais estruturados de TiO<sub>2</sub>, isto é, incrementar a condutividade dos materiais, restringir as recombinações e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, aumentar a eficiência catalítica, a formação de sítios ativos e o aumento de área superficial. Para alcançar esses objetivos, processos como decoração, dopagem, auto-dopagem e hetero-junção são empregues, obtendo-se assim as propriedades de interesse (Khan; Shah, 2023).

A decoração é baseada na adsorção de alguns elementos como Al, Sb, Ru, V, Nd, Ag, Cr, Fe, Mn, Pt, N, S, C, I aos eletrodos nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> (Temerov; Ankudze; Saarinen, 2020). A adição de nanopartículas de Pt eleva a eficiência catalítica, a estabilidade química, reduz a velocidade de recombinação, além de incrementar o número de buracos superficiais que promovem a oxidação de compostos orgânicos (Almeida *et al.*, 2014; Almeida & Zanoni, 2014; Haghshenas *et al.*, 2023).

A dopagem é caracterizada pela adição de outros elementos nas nanoestruturas de TiO<sub>2</sub>, muitos dos quais citados anteriormente (Sakr *et al.*, 2024; Xavier *et al.*, 2022). A dopagem com metais permite a diminuição do tempo de respostas otimizando plataformas sensoriais (Farzaneh *et al.*, 2019).

A união de semicondutores de tipo n, eletrodos carregados negativamente, com

semicondutores do tipo p, ou ainda a junção de um ou mais materiais é denominada de hetero-junção. O incremento das propriedades catalíticas, aplicabilidade em plataformas sensoriais e no desenvolvimento de baterias, supercapacitores e células fotovoltaicas ocorre devido a separação efetiva dos elétrons foto-gerados e as buracos formados na hetero-junção (Bafaqeer *et al.*, 2023; Kuppuswamy *et al.*, 2023; Nie *et al.*, 2024).

O processo de auto-dopagem é um processo de modificação predominantemente interfacial em que as estruturas das ligações Ti–O são clivadas, promovendo a formação de vacâncias não estequiométricas e conseqüentemente a formação dos sítios  $Ti^{3+}$ , em pequena proporção (Bessegato *et al.*, 2017). As metodologias de síntese de formação eletrodos nanoestruturados de  $TiO_2$  auto-dopados está relacionada a agentes redutores incorporados a síntese dos filmes, a calcinação em atmosfera de  $H_2$  ou outros gases redutores (Kim *et al.*, 2023). A via eletroquímica consiste na aplicação de potenciais inferiores a  $-1,0\text{ V vs Ag/AgCl}$ ,  $KCl\ 3,0\text{ mol L}^{-1}$  para promover a formação de uma densidade de elétrons suficiente para a clivagem das ligações Ti–O na presença de íons  $H^+$  que estabilizam as cargas  $Ti^{3+}$  formadas segundo o seguinte mecanismo descrito na Eq. (10) (Bessegato; Hudari; Zanoni, 2017; Minguzzi *et al.*, 2014; Soto *et al.*, 2020).



### 3.4 TÉCNICAS EMPREGADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE $TiO_2$ AUTO-DOPADOS (SD–TNT)

#### 3.4.1 Difractometria de Raios–X (DRX)

A técnica de difratometria de Raios X (DRX) é baseada na interação entre os Raios X e um determinado material que causa interferências construtivas em determinados ângulos de espalhamento. Fisicamente, este fenômeno pode ser descrito pela Eq. de Bragg, apresentada na Eq. (11)

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (11)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento da radiação incidente,  $2d_{hkl}$  é a distância entre dois planos atômicos,  $\theta$  é o ângulo de Bragg e na ordem de difração, sendo  $n \geq 1$  (Fultz; Howe, 2013). Esta técnica fornece informações a respeito da estrutura de um sólido, como a identificação de fases cristalinas, além de estimar o tamanho de grãos e avaliar a

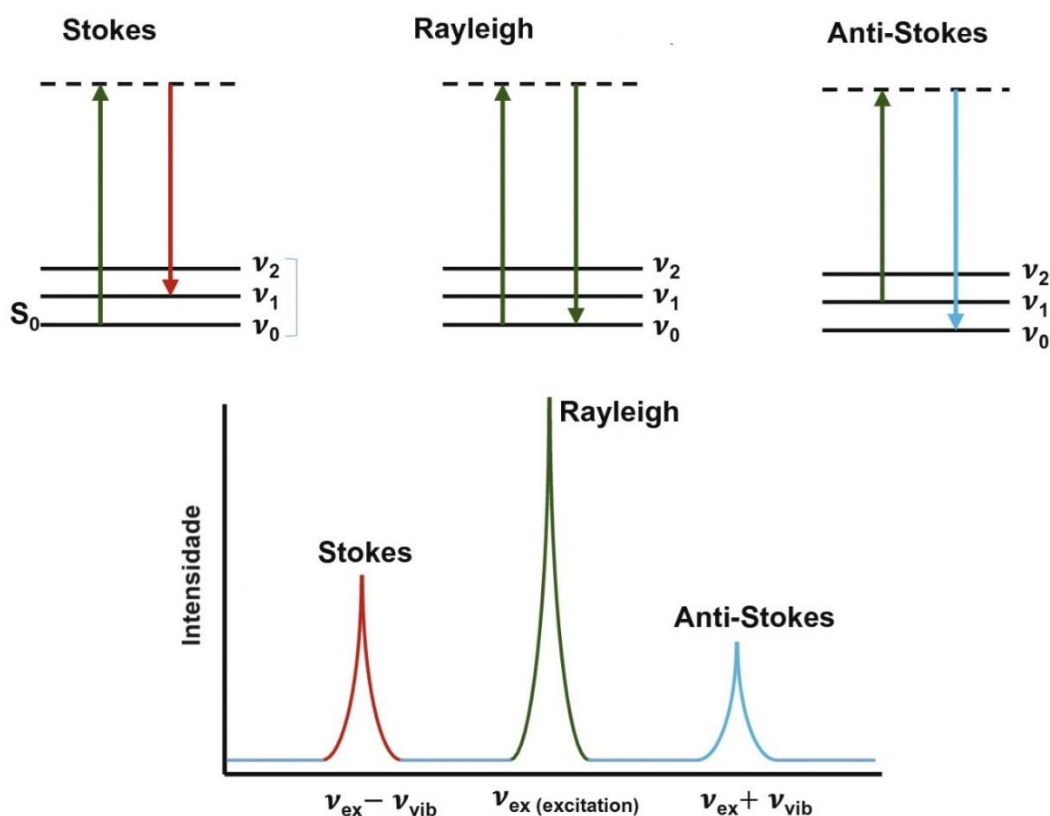
cristalinidade de materiais (Seeck; Murphy, 2015; Zolotoyabko, 2014).

Esta técnica é parte fundamental da caracterização nanotubos de  $\text{TiO}_2$  pois a determinação da fase ou das fases presentes em um material, possibilita a avaliação de tratamentos térmicos, previsão das propriedades físico-químicas e até mesmo a composição das fases por meio de refinamentos, como o refinamento de Rietveld (CAO *et al.*, 2014; Quiroz *et al.*, 2015; Zamora *et al.*, 2005).

### 3.4.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional baseada no espalhamento inelástico da luz. Este está diretamente ligado aos níveis de absorção de energia, como disposto na Figura 3, podendo ser classificados como *Stokes*, *Anti-Stokes* e espalhamento Rayleigh (Cho; Ahn, 2020).

**Figura 3** – Espalhamento Rayleigh *versus* espalhamento Raman Stokes e Raman anti-Stokes Raman



Fonte: adaptado de Cho e Ahn (2020).

O espalhamento Rayleigh é um módulo de espalhamento elástico da luz, pois

é uma transição em que há a excitação de um nível energético e o retorno ao mesmo nível energético inicial, em outras palavras a energia absorvida possui o mesmo valor que a energia emitida. Um espalhamento *Stokes*, ocorre quando uma molécula absorve energia e emite uma radiação com uma energia menor que a absorvida e o deslocamento *Anti-Stokes*, a radiação emitida é maior que a radiação incidente. (Smith; Dent, 2004).

Esta técnica não necessita de preparos de amostra complexo e os espectros são de fácil aquisição, baseados na diferença entre o sinal espalhado e o sinal incidente, como demonstrado na Figura 3. Por meio da observação das bandas é possível relacionar os valores dos módulos vibracionais a estrutura, composição de moléculas e até mesmo as fases cristalinas de um determinado sólido (Jones *et al.*, 2019).

### 3.4.3 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica (VC) é uma das principais técnicas voltamétricas por conta de seu perfil exploratório. Esta é empregada no começo de estudos eletroquímicos pois permite a sondagem e identificação dos processos, isto é, reações de oxirredução a partir de relações entre o potencial aplicado e a corrente de resposta (Kissinger; Heineman, 1983; Marken *et al.*, 2010).

A VC é uma técnica de corrente contínua, baseada na aplicação de potencial e obtenção de picos de corrente característicos para cada sistema eletroquímico. Seu início ocorre em um determinado potencial que varia até um potencial máximo e retorna ao potencial inicial fechando o ciclo. Nessa perspectiva, é gerado um voltamograma que pode ser interpretado por convenções distintas para a corrente capacitiva e anódica (Espinoza *et al.*, 2019; Gharbi *et al.*, 2020; Nicholson, 1965).

Apesar de ser uma técnica de fácil interpretação por suas características visuais, há uma grande dificuldade em distinguir as contribuições resistivas e capacitivas do sistema, além da difícil interpretação de fenômenos em sobrepotenciais próximos de 0,00 V. Contudo, é possível explorar essa técnica para a determinação de reversibilidade de um processo redox, encontrar as melhores condições para degradação e mineralização de compostos de interesse como, por exemplo, a hidrólise da água para processos oxidativos avançados (Gharbi *et al.*, 2020).

### 3.4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica muito versátil e amplamente empregada para a caracterização de eletrodos (Mao *et al.*, 2023; Socorro-Perdomo *et al.*, 2022), células fotovoltaicas (Bera, 2020; Shirvani; Naji, 2021), sensores (Akhter *et al.*, 2021; Brosel-Oliu *et al.*, 2019), biossensores (Akbal Vural *et al.*, 2021; Perez-Gonzalez *et al.*, 2024), supercapacitores (Li *et al.*, 2022; Zhu *et al.*, 2016) e outros sistemas eletroquímicos.

A técnica de EIE é baseada na análise de corrente por meio da aplicação de um potencial contínuo ( $E_{dc}$ ) com uma perturbação (amplitude) que é modulada em frequências determinadas formando uma onda senoidal como demonstrado pela Eq. (12):

$$E(t) = E_{ac} \cdot \text{sen}(\omega t) = E_{ac} \cdot e^{j(\omega t)} \quad (12)$$

Por conseguinte, a resposta de corrente observada, também é uma onda senoidal defasada com um determinado ângulo de fase ( $\varphi$ ), expressa pela Eq. (13):

$$I(t) = I_{ac} \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi) = I_{ac} \cdot e^{j(\omega t - j\varphi)} \quad (13)$$

Portanto, de maneira semelhante a lei de Ohm, a impedância é descrita como a relação entre essas ondas senoidais de potencial e corrente, como expresso pela Eq. (14):

$$Z = \frac{E_{ac} \cdot \text{sen}(\omega t)}{I_{ac} \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi)} = \frac{E_{ac} \cdot e^{j(\omega t)}}{I_{ac} \cdot e^{j(\omega t - j\varphi)}} = Z_0 e^{j\varphi} \quad (14)$$

Estas funções podem ter seu domínio convertido por meio das transformadas de Laplace e de Fourier, isto é, o conjunto de tempo é convertido para o conjunto de frequências, daí surge o termo Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. A utilização dessas transformadas permite a conversão de equações diferenciais ordinárias em algébricas, ou parciais em ordinárias, além de facilitar as integrações e derivações a fim de se obter as respostas que podem ser convertidas novamente ao domínio do tempo (Ribeiro, 2020).

Barsukov e Macdonald, (2018) e Lasia (2014) apontam que o emprego de números complexos não é obrigatório para o entendimento e a resolução de equações envolvendo a EIE. No entanto, considerar a utilização deste conjunto número facilita

a obtenção de respostas e a identificação de elementos para a construção de circuitos equivalentes.

Diversas informações podem ser obtidas por meio da interpretação de dados de EIE com o auxílio de técnicas de caracterização, como porosidade e rugosidade de um determinado eletrodo, processos de difusão e comportamento da interface em potencial de circuito aberto (Perdana *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2022; Zhou; Zhang, 2014).

#### 3.4.4.1 Obtenção de dados de EIE

A avaliação superficial dos dados de EIE não assegura a validação dos valores obtidos durante a realização do experimento e podem proporcionar respostas errôneas a respeito das propriedades físico-químicas dos materiais analisados. Portanto, a realização de experimentos de EIE deve ser pautada em alguns critérios sendo eles a linearidade, a causalidade e a estabilidade do sistema (Lasia, 2014).

O critério de linearidade está pautado na relação entre o potencial e a corrente, sendo uma relação de primeira ordem. Essas regiões podem ser encontradas por meio de voltametrias lineares e cíclicas. Tal critério é estabelecido para que em medidas de potenciais alternados a amplitude da onda de potencial possua uma relação com a amplitude de corrente alternada (Hallemans *et al.*, 2023).

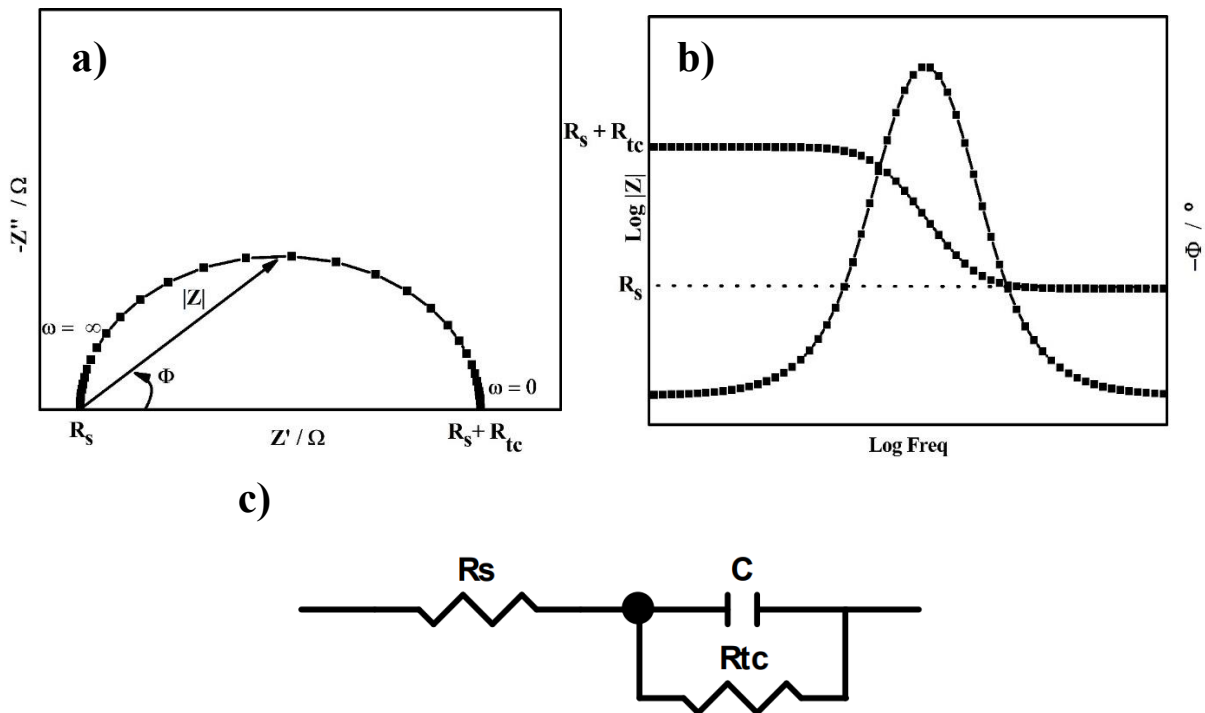
A causalidade também é obtida por meio de uma relação entre a entrada e a saída, de modo que o sinal observado seja exclusivamente causado pela perturbação do sistema. Para satisfazer esse critério, o sistema deve ser devidamente isolado por meio de uma gaiola de Faraday, utilização de cabos curtos e jacarés não oxidados (Ciucci, 2019).

Por conseguinte, o critério de estabilidade exprime que o sistema não deve variar durante a realização da medida. Um sistema eletroquímico é um sistema dinâmico, conseqüentemente, após a perturbação há um tempo de estabilização do sistema para assegurar tal critério. No entanto, para confirmar a obtenção dos dados recomenda-se a obtenção de dois espectros e conhecendo o sistema, verificar se há uma possível alteração ou desvio dos valores obtidos (Barsoukov; Macdonald, 2018).

### 3.4.4.2 Visualização dos dados de EIE

A representação dos dados experimentais é realizada a partir de dois diagramas, denominados Nyquist e Bode. O diagrama de Nyquist é obtido pela contribuição imaginária e contribuição real da impedância, este tipo de diagrama é empregado para a verificação de estabilidade dos sistemas, obtenção de mecanismos, avaliação morfológica de eletrodos porosos, caracterização estrutural, fornecendo uma gama de informações a respeito do sistema eletroquímico de interesse. O diagrama de Bode pode ser representado por meio de dois gráficos distintos ou pela sobreposição deles. Nesta representação, o domínio de frequências está disposto no eixo das abscissas em escala logarítmica, e o eixo das ordenadas apresenta o módulo da impedância  $|Z|$  ou o ângulo de fase ( $\phi$ ) (Lasia, 2014). A Figura 4 representa uma simulação de um sistema eletroquímico demonstrando as principais informações que podem ser obtidas por meio de ambos os diagramas.

**Figura 4** – Diagrama de a) Nyquist e b) Bode. c) Circuito de Randles obtido do ajuste dos diagramas de Nyquist e Bode

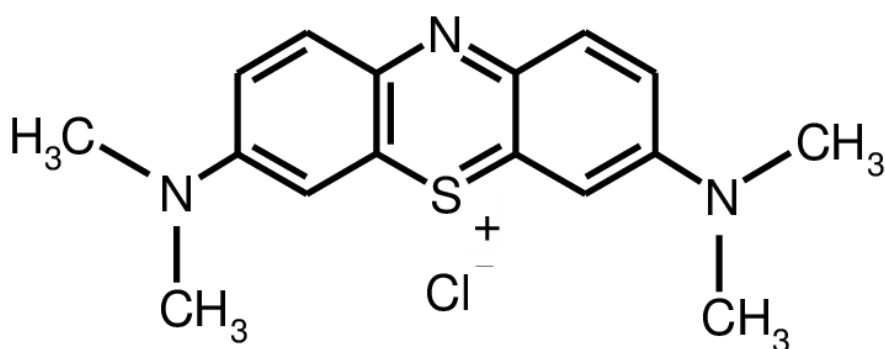


Fonte: adaptado de Berradja (2019).

### 3.5 AZUL DE METILENO (AM)

O azul de metileno (AM) é um corante sintético amplamente utilizado em diversos setores industriais, podendo destacar a farmacêutica, a têxtil e a biológica. O AM é um composto heterocíclico, catiônico pertencente a classe das fenotiazinas (Li, C. *et al.*, 2024). É classificado como uma substância não perigosa ao ser humano, entretanto, sua ingestão pode causar riscos à saúde, com sintomas agudos e crônicos (Zein *et al.*, 2023). Possui fórmula estrutural  $C_{16}H_{18}ClNS$  (Figura 5), peso molecular de  $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ , não sendo um composto inflamável e apresenta solubilidade de  $50 \text{ g L}^{-1}$  (Antunes *et al.*, 2018).

**Figura 5** – Fórmula estrutural do Azul de Metileno



**Fonte:** adaptado de Antunes *et al.* (2018).

O AM apresenta dois valores de pKa, portanto apresenta três possíveis estruturas, uma na forma de dicátion  $AM^{++}$  para valores de pH inferiores ao  $pK_{a1}$  (i.e., em  $pH < 3,8$ ), Entre  $3,8 < pH < 11,2$ , seu  $pK_{a2}$ , apresentará uma carga positiva, sendo representada como  $AM^+$ . Em pH acima de 11,2 será desprotonado, representado como AM (Hemdan, 2023; Sousa *et al.*, 2019).

A molécula de AM apresenta diversas propriedades, dentre as quais anti-inflamatórias, antioxidantes, neuro protetiva e antiparasita, sendo indicada para o tratamento de malária (Galvan *et al.*, 2021) e podendo atuar como inibidor do SARS-Cov-2 (Bojadzic; Alcazar; Buchwald, 2021).

Do ponto de vista ambiental, o AM é prejudicial para espécies aquáticas e atua como poluente de fontes hídricas, alterando o pH e potencializando o efeito de eutrofização de lagos e represas (Ara; Ghafuri, 2024). Por fim, dentro das inúmeras

perspectivas, o AM é empregado como molécula modelo em estudos eletroquímicos devido as suas propriedades físico-químicas, principalmente estudos voltados para uma perspectiva ambiental, como a remoção de contaminantes (Oladoye *et al.*, 2022; Pinto *et al.*, 2023; Soto *et al.*, 2020; Zein *et al.*, 2023).

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 REAGENTES

Glicerol (99,8%), Fluoreto de Amônio ( $\geq 99,99\%$ ), Sulfato de Sódio (99,9%), Azul de metileno ( $\geq 97\%$ ), e placas de Titânio (99,9%) obtidos da Sigma–Aldrich. Acetona (99,5%) e Cloreto de Potássio (99,8%) obtidos da Synth. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura de um sistema Millipore Milli–Q (resistividade  $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS (SD–TNT)

Os eletrodos TNT, não dopados, foram produzidos pelo método descrito por Soto *et al.*, (2020). Previamente, as placas de titânio foram polidas com diferentes lixas, lavadas e desengorduradas em banho ultrassônico com acetona e água ultrapura, sucessivamente. Os TNT foram preparados por meio da anodização das placas de titânio limpas com potencial de 30 V durante 24 horas, empregando uma fonte externa (model MPS–3005, Minipa®), uma célula convencional de dois eletrodos, com um eletrodo dimensionalmente estável de Ru (DSA, DeNora®, 2,0 cm x 1,0 cm x 0,3 mm) e as placas de Titânio (2,0 cm x 1,0 cm x 0,1 mm) como cátodo e ânodo, respectivamente. Uma solução a base de glicerol contendo 0,25%  $\text{NH}_4\text{F}$  (m/v) e 10% de água (v/v) foi usada como eletrólito.

Os eletrodos obtidos foram calcinados a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por 60 minutos a fim de converter o TNT amorfo para a fase cristalina Anatase. Os eletrodos SD–TNT foram obtidos aplicando o potencial de  $-1,5 \text{ V}$  (i.e., polarização catódica) durante 10 minutos em uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  usando um potenciostato/galvanostato (PalmSens®, model PalmSens4). Essa dopagem foi conduzida em uma célula convencional de três eletrodos com TNT, uma malha de platina e  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $\text{KCl}$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) como eletrodo de trabalho, auxiliar e referência respectivamente.

Os eletrodos de TNT e SD–TNT foram estruturalmente caracterizados empregando um difratômetro de raios-X (DRX) da marca PANalytical X'Pert PRO MPD, operando na tensão de 45 kV e corrente de 40 mA, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  e faixa angular de  $20\text{--}80^\circ$ . As morfologias e estruturas foram investigadas usando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FEG–MEV) JEOL JSM–6701F,

potência de 5,0 kV e ampliação de 50.000 $\times$ . As análises Raman foram realizadas para caracterização física de ambos os eletrodos (TNT e SD-TNT) em um equipamento WITec® Confocal Raman Microscope System Alpha300+ e lentes ZEISS de ampliação de 50 $\times$  ( $\lambda_{\text{max}} = 532 \text{ nm}$ ).

As propriedades interfaciais do SD-TNT foram investigadas considerando pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ). O valor do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  foi estimado de acordo com a metodologia adaptada de Gillman e Uehara (1980). Primeiramente, um eletrodo de SD-TNT foi imerso em uma solução de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> e outro eletrodo em água ultrapura (i. e., em dois compartimentos separados). Esse sistema foi mantido em repouso durante 24 horas e os valores de pH resultantes de ambas as soluções foram mensurados utilizando um pHmetro (350M, Analyser®), sendo o valor do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do SD-TNT estimado pela Eq. (15):

$$\text{pH}_{\text{pcz}} = (2 \cdot \text{pH}_{\text{KCl}}) - (\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (15)$$

onde  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  é o pH obtido da solução de KCl após 24 horas de repouso e  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  obtido do recipiente contendo água, também após o período em que o SD-TNT esteve submerso.

#### 4.3 DETERMINAÇÃO DO MECANISMO DE AUTO-DOPAGEM E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A fim de determinar o mecanismo envolvido na conversão de TNT em SD-TNT (i.e., a auto-dopagem do TNT) e suas propriedades interfaciais, delimitou-se as áreas geométricas dos eletrodos em 2,0 cm<sup>2</sup>. Os estudos mecanísticos foram conduzidos em uma célula convencional de três eletrodos com SD-TNT, malha de platina e Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) como eletrodos de trabalho, auxiliares e de referência, respectivamente, em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> e a pH 3,00 ou 5,20.

A VC foi utilizada para caracterizar os eletrodos TNT e SD-TNT, em uma janela de potencial de -1,50 a 1,50 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 75 mV s<sup>-1</sup>. A densidade de portadores de carga foi investigada a partir do diagrama de Mott-Schottky, para ambos os eletrodos (i.e., não dopado e auto-dopado), empregando a EIE de -1,4 V a 0,0 V, a frequência de 100 Hz. A técnica EIE também foi aplicada no intervalo de potencial de corrente contínua ( $E_{\text{dc}}$ ) de -1,40 a 0,0 V, com acréscimos de

0,20 V, em uma faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, sob uma perturbação de pequena amplitude de  $\pm 10,0$  mV, com o intuito de encontrar as melhores condições de potencial para o processo de auto-dopagem. O potencial em circuito aberto (PCA) de  $-0,25$  V (vs. Ag/AgCl) (*vide* Apêndice A) não foi considerado nas análises supracitadas devido à sua proximidade com uma das medidas,  $-0,20$  V. O software ZView (Scribner®) foi empregado no ajuste dos circuitos equivalentes.

Posteriormente, os elementos de fase constante (CPE) medidas de EIE realizadas entre  $-1,40$  a  $0,0$  V foram convertidos em Capacitância (C) empregando os modelos de distribuição simples (Orazem; Pébère; Tribollet, 2006), Hsu e Mansfeld (H-M) (Hsu; Mansfeld, 2001), Brug *et al.* (Brug *et al.*, 1984) e *Power Law* (P-L) (Hirschorn *et al.*, 2010a; b), representados respectivamente pelas Eq. (16) a (19) para observar o acúmulos de cargas na interface do SD-TNT e identificar o potencial efetivo para a realização da auto-dopagem de TNT.

$$C = CPE-T \quad (16)$$

$$C = CPE-T \frac{1}{CPE-P} \cdot \left(\frac{1}{R_{tc}}\right)^{1-\frac{1}{CPE-P}} \quad (17)$$

$$C = CPE-T \frac{1}{CPE-P} \cdot \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{tc}}\right)^{1-\frac{1}{CPE-P}} \quad (18)$$

$$C = g \cdot CPE-T \cdot (\rho_0 \epsilon \epsilon_0)^{1-CPE-P} \quad (19)$$

onde g é dado pela Eq. (20):

$$g = 1 + 2,88 \cdot (1 - CPE-P)^{2,375} \quad (20)$$

e C, CPE-T, CPE-P,  $R_s$ ,  $R_{tc}$ ,  $\rho_0$ ,  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$  são capacitância, elemento de fase constante, exponencial de fase constante, resistência da solução, resistência do processo de transferência de carga, o valor limite da resistividade na interface ( $500 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ), constante dielétrica para o  $\text{TiO}_2$  Anatase ( $\epsilon = 78$ ) (Busani; Devine, 2005), e permissividade elétrica no vácuo ( $8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$ ) respectivamente.

Por meio das imagens obtidas pelo FEG-MEV foi possível estimar a espessura dos filmes de SD-TNT e, a partir dos valores de capacitância obtidos, ajustados para cada um dos modelos acima citados. Obteve-se o valor da área superficial eletroquimicamente ativa pela Eq. (21). O valor de  $R_s$  foi empregado em vez do valor de  $R_{tc}$  pois esse último, nos potenciais iniciais, era muito elevado (Saldanha *et al.*, 2020).

$$A = \frac{CPE-T \cdot CPE-P \cdot \left(\frac{1}{R_s}\right)^{1-CPE-P} \cdot L}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \quad (21)$$

#### 4.4 PLATAFORMA SENSORIAL PARA AZUL DE METILENO

As reações de oxirredução envolvendo o AM foram determinadas por VC na janela de potencial de  $-1,50$  a  $1,50$  V, com velocidade de varredura de  $75 \text{ mV s}^{-1}$ . As medidas foram realizadas na ausência e na presença de solução de AM  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Posteriormente, foram realizados ensaios voltamétricos adicionais em diferentes velocidades de varredura,  $25$  a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , com o intuito de confirmar a resposta eletroquímica obtida nas condições de  $75 \text{ mV s}^{-1}$ . A limpeza do eletrodo de SD-TNT foi realizada submetendo esse material a uma diferença de potencial de  $2,0$  V durante  $10$  minutos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Além disso, novas VC foram realizadas variando a velocidade de varredura no intervalo de  $25$  a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , para assegurar que a remoção do AM da superfície do SD-TNT foi efetiva.

A partir dos resultados voltamétricos, foram realizadas as medidas de EIE a  $E_{dc}$  e  $E_{ac}$  (potencial de corrente alternada) constantes, em  $-1,50$  V e  $\pm 10,0$  mV, respectivamente. As análises foram realizadas para concentrações de AM de  $0,10$ ;  $0,50$ ;  $0,75$ ;  $1,0$  e  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . As medidas foram realizadas após o tempo de estabilização de  $1800$  s. Empregando o método dos circuitos equivalentes, foram obtidos os  $R_{tc}$  para todas as concentrações de AM mencionadas anteriormente, e esses resultados foram utilizados para a construção de uma curva analítica de  $R_{tc}$  em função da concentração de AM.

Um planejamento fatorial completo (PFC)  $2^2$ , com duas variáveis independentes, combinados com metodologia de superfície de resposta (MSR), foram empregados para avaliar os parâmetros CPE-P, CPE-T e  $R_{tc}$  durante a auto-dopagem do eletrodo TNT na presença de AM  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . As variáveis independentes pH e  $E_{dc}$  foram investigadas nas faixas de  $4,2$  a  $7,0$  e  $-1,40$  a  $-1,00$  V, respectivamente. Três réplicas no ponto central do PFC foram realizadas para avaliar o erro puro, conforme relatado em Pinto *et al.* (2023). A Tabela 1 ilustra os valores reais e codificados para as variáveis independentes e as respostas observadas CPE-P, CPE-T e  $R_{tc}$ . Essas respostas foram correlacionadas com as variáveis codificadas e modelos polinomiais de segunda ordem foram desenvolvidas pelo método dos mínimos quadrados (Pinto *et al.*, 2023). Superfícies de resposta para

CPE–P, CPE–T e  $R_{tc}$  em função dos valores de pH e  $E_{dc}$  foram geradas empregando o programa StatSoft STATISTICA v6 a fim de encontrar as condições ideais para uma interação efetiva entre SD–TNT/solução de AM e, conseqüentemente, entender como esta molécula pode influenciar o processo de auto–dopagem do TNT. Os experimentos foram realizados aleatoriamente para minimizar o efeito da variabilidade inexplicável atribuída a erros sistemáticos (Bessegato *et al.*, 2019) e o modelo foi avaliado por análise de variância (Almeida *et al.*, 2011). Sobre as respostas investigadas, é importante ressaltar que o CPE–P pode ser afetado não apenas pela auto–dopagem, mas também pela redução da capacidade de retenção de carga e características superficiais do eletrodo (Li *et al.*, 2018; Obradović; Gojković, 2022).

**Tabela 1.** Níveis de codificados e valores reais correspondentes para o PFC 2<sup>2</sup> empregados na auto–dopagem do TNT na presença da solução de AM 1,0 mg L<sup>-1</sup> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>

Experimento	Níveis Codificados		Valores reais		Respostas observadas		
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	Potencial V	pH	CPE–T F·s <sup>(1–CPE–P)</sup>	CPE–P	R <sub>tc</sub> Ω
	1	–1	–1	–1,40	4,2	0,018	0,71
2	–1	+1	–1,40	7,0	0,018	0,74	395
3	+1	–1	–1,00	4,2	0,007	0,89	3062
4	+1	+1	–1,00	7,0	0,005	0,90	776,5
5	0	0	–1,20	5,6	0,006	0,85	2061
6	0	0	–1,20	5,6	0,006	0,84	2290
7	0	0	–1,20	5,6	0,006	0,84	2184

Fonte: O próprio autor (2024)

Por meio da análise das superfícies de resposta, foi possível determinar as condições de pH e  $E_{dc}$  em que se obtinham os menores valores de  $R_{tc}$ , i.e., em pH 7,0 e a –1,4 V. Deste modo, foi construída uma curva analítica com a água coletada no Ribeirão EMA (Paraná, Brasil 23°22'13"S – 51°27'25"W). Uma filtração sólida foi realizada antes do preparo das soluções para minimizar o efeito de possíveis sólidos presentes. Essas foram preparadas, inicialmente, adicionando cristais de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a fim de se obter uma solução de 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente, o corante AM foi

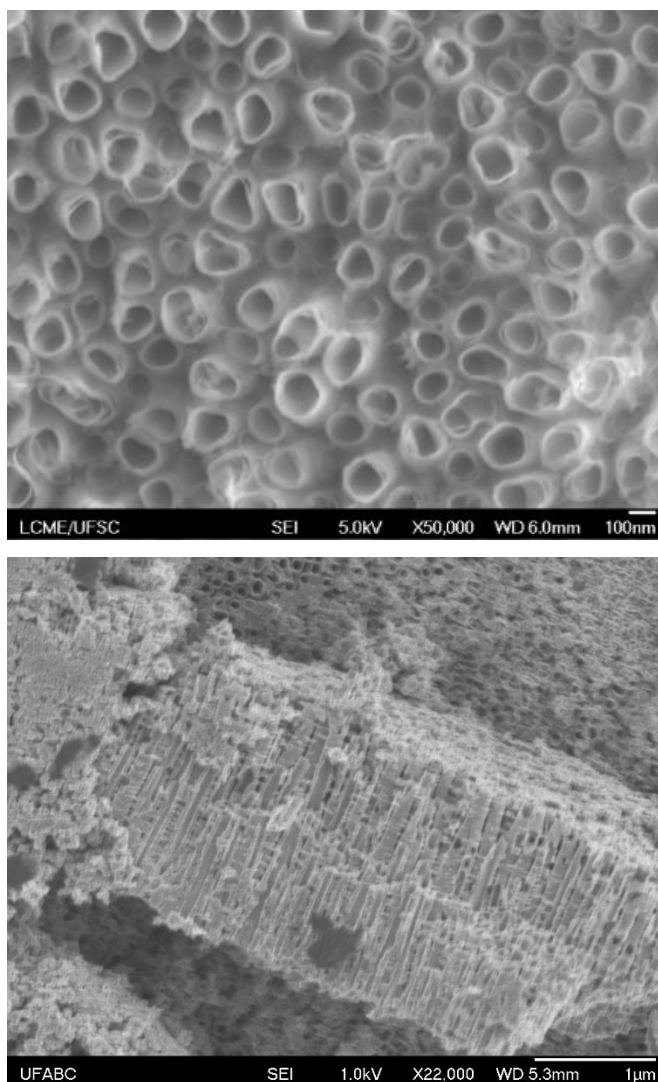
adicionado em diferentes concentrações (0,00; 0,10; 0,75; 1,00; 1,25 e 1,75 mg L<sup>-1</sup>) para se obter 50 mL de solução. Os valores de pH das soluções resultantes foram ajustados para pH 7,0, usando soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> e/ou NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>, quando necessário. As análises de EIE foram realizadas nessas amostras, aplicando os valores de E<sub>dc</sub> e E<sub>ac</sub> iguais a -1,40 V e ± 10,0 mV, respectivamente. Em seguida, considerando os resultados obtidos no circuito equivalente proposto para a auto-dopagem de TNT, foi construída uma curva analítica para a concentração de AM em amostras de rio em função do R<sub>tc</sub> (utilizando o eletrodo SD-TNT).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO TNT E SD-TNT

As imagens de FEG-MEV dos eletrodos TNT sintetizados eletroquimicamente são ilustrados na Figura 6. As imagens revelaram a formação de nanoestruturas dispostas em forma de tubos, organizados verticalmente com o diâmetro interno de  $90 \pm 10$  nm com comprimento aproximado de  $1,06 \mu\text{m} \pm 0,14 \mu\text{m}$ , e a morfologia do TNT não foi afetada pelo processo de auto-dopagem m catódica do material (Mo; Wei; Wang, 2019, Spanu *et al.*, 2023).

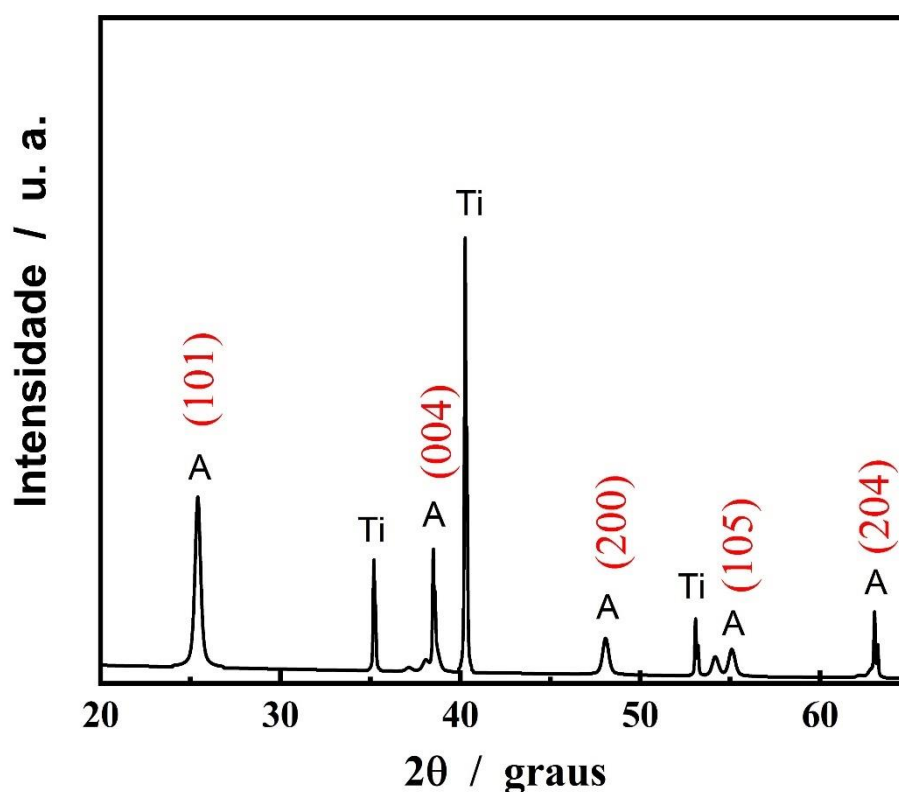
**Figura 6.** a) Imagem dos eletrodos de TNT obtidas por meio de FEG-MEV a partir do aumento de 50000 $\times$ . b) Imagem superior dos tubos obtida por meio de uma seção transversal dos filmes de TNT a partir do aumento de 22.000 $\times$



Fonte: O próprio autor (2024).

Estruturalmente, as análises de DRX, Figura 7, apresentaram picos identificados e localizados em 25,5; 38,1; 48,1; 54,8 e 62,7°, correspondendo, respectivamente, as reflexões dos planos (101), (004), (200), (105) e (204) da fase Anatase. Adicionalmente, a auto-dopagem não provocou mudanças significativas na cristalinidade do material, principalmente, devido à formação de aglomerados de  $Ti_4O_7$  (Kim *et al.*, 2023). Por outro lado, foram observadas alterações significativas nas propriedades eletroquímicas devido ao processo de auto-dopagem (Dhileepan; Rajan; Neppolian, 2024; Soto *et al.*, 2020; Spanu *et al.*, 2023), as quais serão sistematicamente explorados ao longo do presente trabalho.

**Figura 7** – Espectros de DRX de TNT sintetizados por anodização eletroquímica e calcinados a 450 °C por 1 h. Os picos marcados com A são indexados à fase Anatase do  $TiO_2$  e os picos marcados com Ti são indexados ao titânio



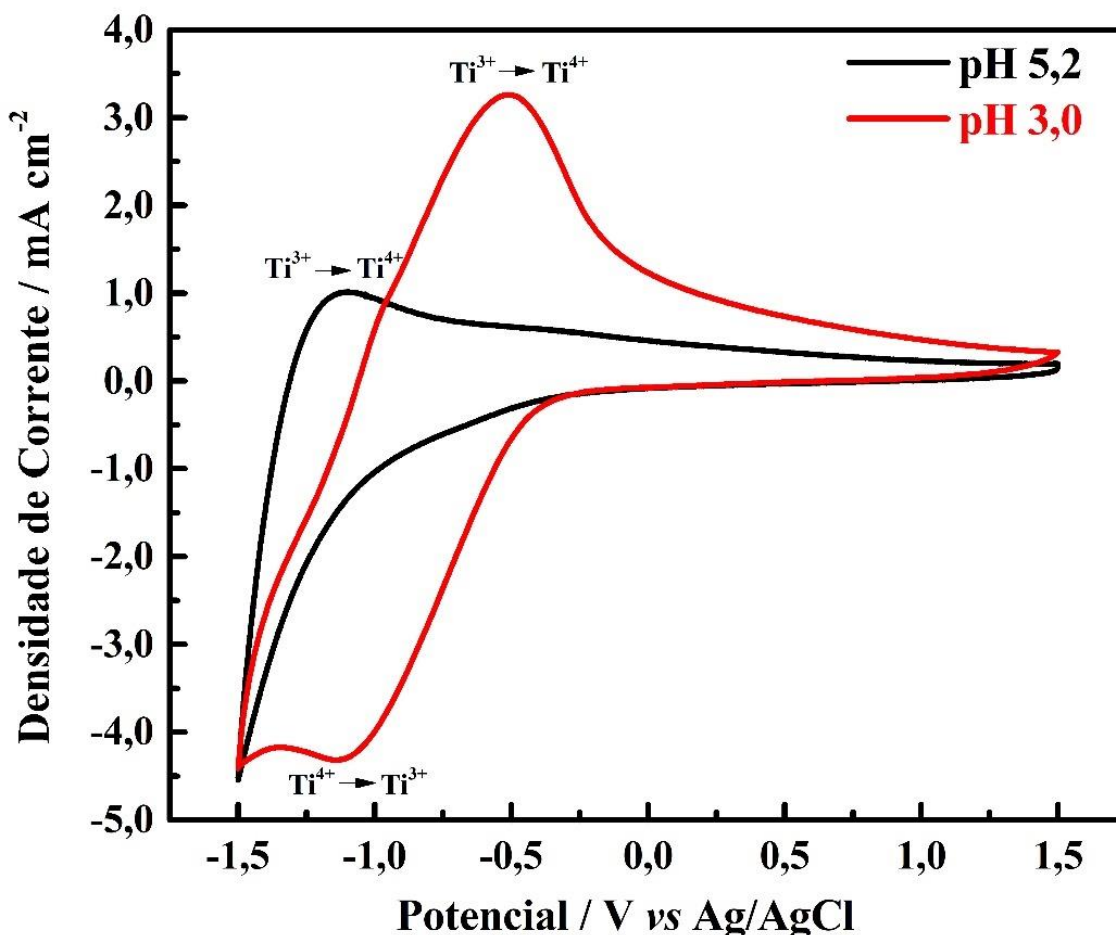
Fonte: O próprio autor (2024).

Apesar dos nanotubos apresentarem comprimento na ordem de  $\mu m$ , o feixe de raios X consegue penetrar o material e alcançar o substrato de Ti. Fernandes *et al.* (2017), e Sarto *et al.* (2024), comprovam essa interpretação, pois demonstrou que filmes de TNT destacados do substrato não apresentam os picos característicos desse material. Logo, os sinais referentes aos planos de difração do Ti, verificados na figura 7, são oriundos do substrato.

## 5.2 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DOS ELETRODOS DE SD-TNT

A Figura 8 contém os voltamogramas cíclicos do eletrodo de SD-TNT em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  a pH 3,0 e 5,2, respectivamente. Estes voltamogramas apresentam o perfil característico da fase Anatase do  $\text{TiO}_2$  (Bessegato; Hudari; Zanoni, 2017), com os picos descritos como oxidação de  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  para  $\text{H}^+$  e  $\text{Ti}^{4+}$ , respectivamente, e um pico catódico como a redução do  $\text{Ti}^{4+}$  para  $\text{Ti}^{3+}$ .

**Figura 8** – Voltamogramas cíclicos do eletrodo SD-TNT em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  na faixa de potencial  $-1,5$  a  $1,5 \text{ V}$  aplicando uma velocidade de varredura de  $75 \text{ mV s}^{-1}$  em pH (—) 3,0 e (—) 5,2



Fonte: O próprio autor (2024).

Além disso, comparando os potenciais dos picos de oxidação atribuídos ao  $\text{H}_2$  adsorvido na interface durante o processo de auto-dopagem e  $\text{Ti}^{3+}$  que foram deslocados de  $-1,07$  e  $-0,51 \text{ V}$  (em pH 3,0) para  $-1,21$  e  $-0,55 \text{ V}$  (em pH 5,2) correspondendo a um deslocamento de  $62 \text{ mV}$  por unidade de pH. Esta

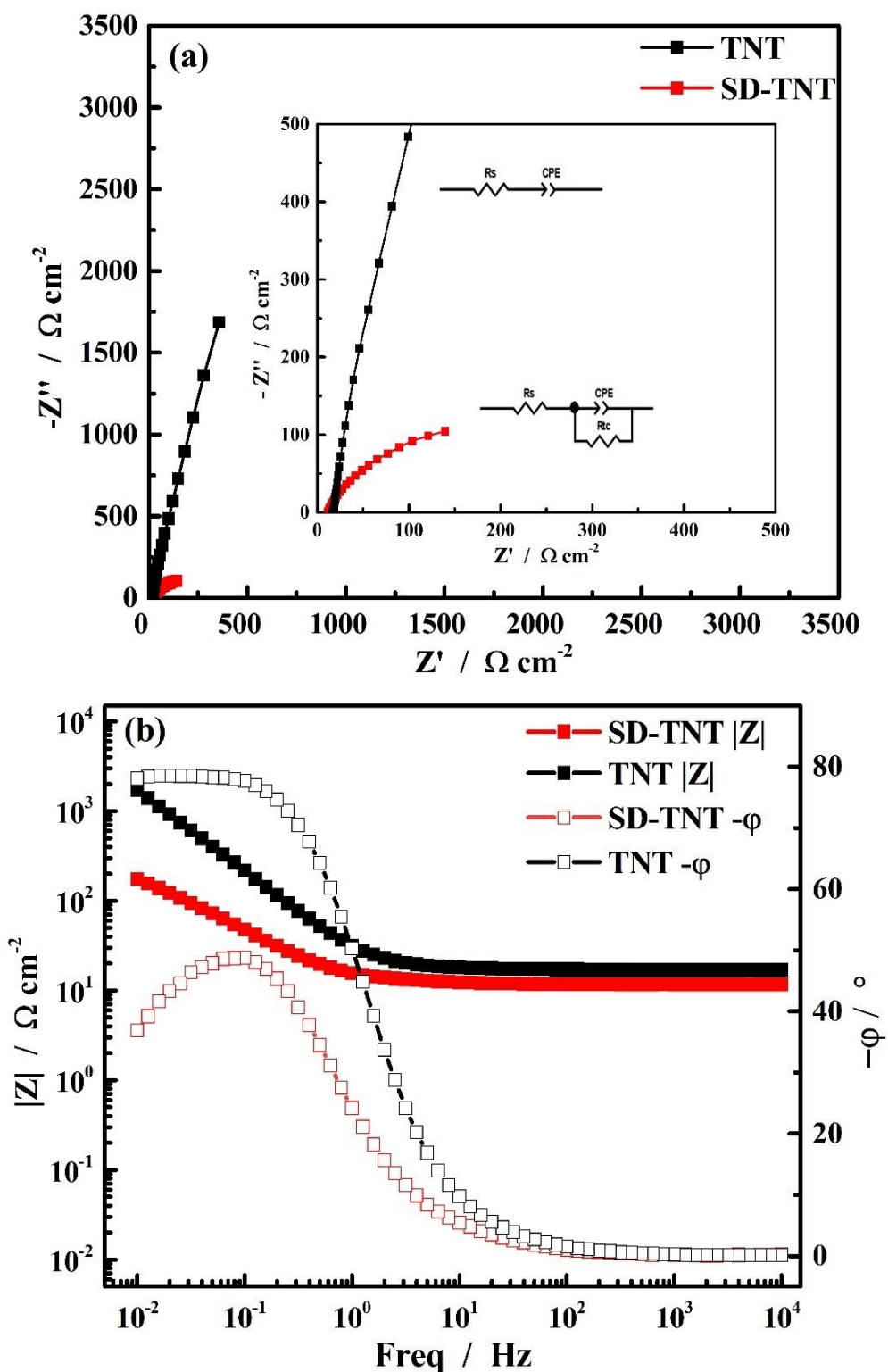
correspondência, também observada por Pelouchova *et al.* (2004), em que os picos sofrem variações de potencial semelhantes por unidade de pH, indicando a importância dos íons  $H^+$  para o processo de formação de Ov que envolvem a intercalação de prótons (Pinto *et al.*, 2023).

O processo de redução do  $Ti^{4+}$  para o  $Ti^{3+}$  demonstra uma mudança de 0,49 V devido à variação do valor de pH de 3,0 a 5,2 sugerindo que um mecanismo complexo está envolvido neste processo

Os espectros de impedância eletroquímica obtidos para os eletrodos de TNT e SD-TNT são apresentados na Figura 9, por meio dos diagramas de Nyquist (Figura 9a) e Bode (Figura 9b). O perfil impedimétrico dos eletrodos não dopados, i.e., TNT, não apresentam um processo de transferência de carga, mas apenas o acúmulo de cargas superficiais. Isso é evidenciado pelo fato dos valores obtidos de impedância real apresentam um pequeno deslocamento quando comparados com o crescimento da componente imaginária, indicando que o comportamento desse eletrodo é semelhante a um capacitor não ideal, o que é previsto para materiais nanoestruturados como o TNT (Bredar *et al.*, 2020). Por conseguinte, por meio da avaliação do diagrama de Bode (Figura 9b) é possível observar um ângulo de fase próximo à  $-78^\circ$ , confirmando o desvio de idealidade, ou seja, uma dispersão de constantes de tempo em um elemento de fase constante. Portanto, o circuito equivalente proposto para esse sistema é de um resistor ( $R_s$ ) conectado em série a um elemento de fase constante (CPE).

Para o SD-TNT, o diagrama de Nyquist (Figura 9a) indica um processo de transferência de carga, com a formação do semicírculo característico da união de contribuições capacitivas e resistivas de um processo. Nesse caso, observa-se que o processo não tem como características difusivas para a faixa de frequência em questão, dispensando-se assim elementos como a Impedância de Warburg. Esse processo pode ser observado pelo diagrama de Bode (Figura 9b), em frequências intermediárias, que estão relacionados aos elementos CPE em paralelo com uma resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ). Deste modo, o circuito equivalente que melhor descreve os processos eletroquímicos interfaciais no eletrodo SD-TNT é o circuito de Randles, (Mir *et al.*, 2023; Pinto *et al.*, 2023), sem o elemento de impedância de Warburg. Os supracitados circuitos encontram-se na imagem em destaque da Figura 9.

**Figura 9** – Diagramas de a) Nyquist e b) Bode obtidos por EIE, para os eletrodos TNT e SD-TNT em  $E_{dc}$  de  $-1,4$  V (vs. Ag/AgCl  $3,0$  mol  $L^{-1}$ ) na faixa de frequências de  $10$  kHz a  $10$  mHz em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$  pH  $5,2$



Fonte: O próprio autor (2024).

Como os dados de EIE foram obtidas em um sistema contendo apenas o eletrólito suporte (solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) não é possível relacionar o processo de auto-dopagem com o processo de difusão de espécies eletroativas do seio da solução para a interface. Deste modo, esse processo, está relacionado a transferências de carga de espécies adsorvidas na interface dos TNT, como moléculas de  $\text{H}^+$  que modificam os sítios  $\text{Ti}^{4+}$  para  $\text{Ti}^{3+}$ , além de promover a formação de Ov.

Essas modificações serão mais bem discutidas nos tópicos subsequentes com a proposta de um mecanismo para auto-dopagem dos TNTs.

A partir da construção dos circuitos equivalentes foram encontrados ajustes satisfatórios para os dados experimentais com a soma dos desvios quadrados ( $\chi^2$ ) na ordem de  $10^{-3}$ . Os valores para  $R_s$ , CPE-T, CPE-P e  $R_{tc}$ , obtidos, foram empregados na Eq. (21) para a determinação da área eletroquimicamente ativa de ambos os eletrodos (Tabela 2). Por meio da comparação entre TNT e SD-TNT, foi observado o incremento de 4 vezes na área eletroquimicamente ativa do SD-TNT demonstrando que o processo de auto-dopagem adotado foi efetivo.

**Tabela 2** – Parâmetros EIS obtidos a partir dos circuitos equivalentes empregados para os dados dispostos na Figura 9 para eletrodos TNT e SD-TNT

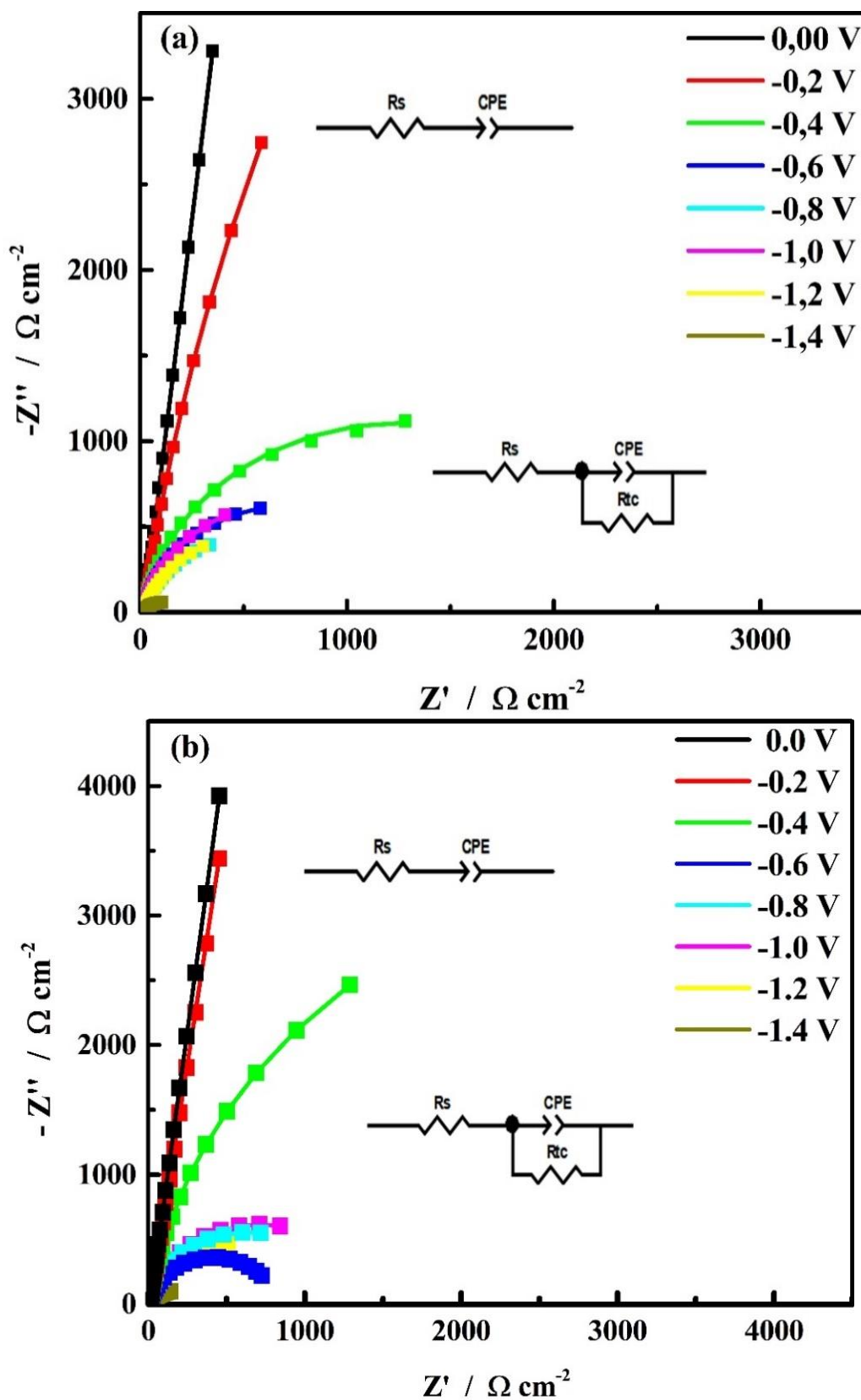
	$R_s / \Omega$	CPE-T / $\text{mF s}^{1-\text{CPE-P}}$	CPE-P	$R_{tc} / \Omega$	$\chi^2 10^{-3}$	L / $\mu\text{m}$	A / $\text{m}^2 \text{cm}^{-2}$
<b>TNT</b>	34,50	3,67	0,92		2,03	1,01	2,21
<b>SD-TNT</b>	23,37	16,73	0,77	586	1,21	1,01	9,19

Fonte: O próprio autor (2024).

O aumento da área eletroquimicamente ativa pode ser relacionado ao aumento na densidade de carga que estão relacionados a formação de vacâncias e sítios  $\text{Ti}^{3+}$  durante o processo de auto-dopagem. Deste modo, a Figura 10, apresenta o diagrama de Mott-Schottky para o TNT e o SD-TNT para avaliação desse parâmetro.

A variação dos  $E_{dc}$  pode ser utilizada como um critério para efetividade e eficiência do processo de auto-dopagem. Portanto, a análise da variação das propriedades eletroquímicas dos SD-TNT pode ser observada para os pH 3,0 e 5,2 pelos diagramas de Nyquist dispostos na Figura 10 e pela construção do circuito equivalente. A realização dos ajustes da Figura 10 foi realizada os mesmos circuitos de TNT e SD-TNT (Figura 9), i.e., na ausência e na presença de carga e com um processo de transferência de carga.

**Figura 10** – Diagramas de Nyquist obtidos por EIE, para SD-TNT em  $E_{dc}$  distintos (vs. Ag/AgCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) na faixa de frequências de 10 kHz a 10 mHz em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> para pH (a) 3,0 e (b) 5,2



Fonte: O próprio autor (2024).

Uma queda progressiva de  $R_{tc}$  com aumento do sobrepotencial catódico (TNT autodopante) foi observada para o sistema sob ambos os valores de pH, indicada pela diminuição do semicírculo exibido nos diagramas de Nyquist. Ao comparar os diagramas para ambos os valores de pH, foi observada uma queda mais pronunciada no  $R_{tc}$  com o aumento do sobrepotencial catódico aplicado de 0 a  $-1,4$  V em pH 3,0, confirmando que os íons  $H^+$  desempenham um papel fundamental no processo de auto-dopagem do eletrodos de TNT.

Cabe ressaltar que os ensaios foram realizados para o SD-TNT, ou seja, empregando um eletrodo polarizado, logo, há um processo de transferência de carga em todos os ensaios. No entanto, como esse valor de  $R_{tc}$  é muito superior aos valores encontrados para os potenciais próximos a  $-1,0$  V, essa aproximação foi realizada para a faixa de frequências de  $10^4$  Hz a  $10^{-2}$  Hz, visto que todos os ajustes obtiveram  $\chi^2$  na ordem de  $10^{-3}$  como disposto na Tabela 3.

**Tabela 3.** Parâmetros EIS obtidos dos circuitos equivalentes usando o eletrodo SD-TNT em uma faixa  $E_{dc}$  de 0,0 a  $-1,4$  V em valores de pH de 3,0 e 5,2

$E_{dc} / V$	pH 3,0				
	$R_s$ $\Omega$	$CPE-T$ $mF s^{(1-CPE-P)}$	$CPE-P$	$R_{ct}$ $\Omega$	$\chi^2$ $10^{-3}$
0,0	34,84	2,02	0,93	—	3,38
-0,2	34,82	2,29	0,93	62351	1,49
-0,4	34,82	2,54	0,93	5004	3,66
-0,6	35,02	3,65	0,91	2876	3,56
-0,8	34,83	6,8	0,86	2246	6,97
-1,0	34,97	7,45	0,91	3076	5,93
-1,2	34,66	9,00	0,85	2387	4,35
-1,4	34,55	17,89	0,73	350	1,70
pH 5,2					
0,0	23,57	1,65	0,93	—	2,37
-0,2	23,59	1,83	0,92	—	3,09
-0,4	23,73	2,08	0,92	15697	2,05
-0,6	23,74	2,52	0,92	1627	2,20
-0,8	23,80	2,91	0,92	2503	3,24
-1,0	23,83	3,66	0,92	2801	3,89
-1,2	23,72	6,28	0,91	2229	6,19
-1,4	23,37	16,73	0,77	586	1,78

Fonte: O próprio autor (2024).

Em termos de CPE-P, o sistema teve um comportamento que tendeu a

idealidade, mantiveram-se próximos a 0,9, i.e., a idealidade ( $CPE-P = 1$ ) (Bredar *et al.*, 2020). Em ambos os valores de pH (3,0 e 5,2) esse comportamento apenas foi sensivelmente alterado, a igual a 0,73 e 0,77, respectivamente, a partir da aplicação do potencial de  $-1,4$  V demonstrando a efetividade do processo de auto-dopagem.

Por conseguinte, observa-se uma dependência semelhante do pH para o  $R_s$ , que reduziu de  $34,81 \pm 0,15$  para  $23,67 \pm 0,15 \Omega$  para valores de pH de 3,0 e 5,2, respectivamente. Este decaimento significativo do  $R_s$  com o aumento do valor do pH pode estar associado a uma relação entre a interface e a área eletroquimicamente ativa do SD-TNT, visto que o pH é um fator que pode influenciar na eficiência da auto-dopagem do material.

Por meio da relação proposta na Eq. (21), foi estimada a área eletroativa de ambos os parâmetros, i.e., potencial e pH, para estabelecer algumas correlações entre o aumento da área eletroquimicamente ativa do eletrodo, assumindo essa resposta como o critério de avaliação para o processo de auto-dopagem do SD-TNT. Para melhor interpretação desses valores, ambas as áreas foram normalizadas por unidade de área geométrica do eletrodo. Os presentes resultados, estão dispostos na Tabela 4, em função de centímetros quadrados e metros quadrados por centímetro quadrado da área geométrica.

**Tabela 4** – Área eletroquimicamente ativa para eletrodos de SD-TNT, dopados em pH 3,0 e 5,2, respectivamente em  $E_{dc}$  de  $-1,4$  V a  $0,0$  V em intervalos de  $0,2$  V

$E_{dc} / V$	pH 3,0		pH 5,2	
	C mF/cm <sup>2</sup>	A m <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup>	C mF/cm <sup>2</sup>	A m <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup>
<b>0</b>	0,83	1,21	0,65	0,95
<b>-0,2</b>	0,95	1,38	0,70	1,02
<b>-0,4</b>	1,06	1,55	0,80	1,17
<b>-0,6</b>	1,49	2,18	0,99	1,44
<b>-0,8</b>	2,69	3,93	1,15	1,69
<b>-1,0</b>	3,26	4,77	1,48	2,17
<b>-1,2</b>	3,66	5,36	2,60	3,80
<b>-1,4</b>	7,47	10,95	6,32	9,25

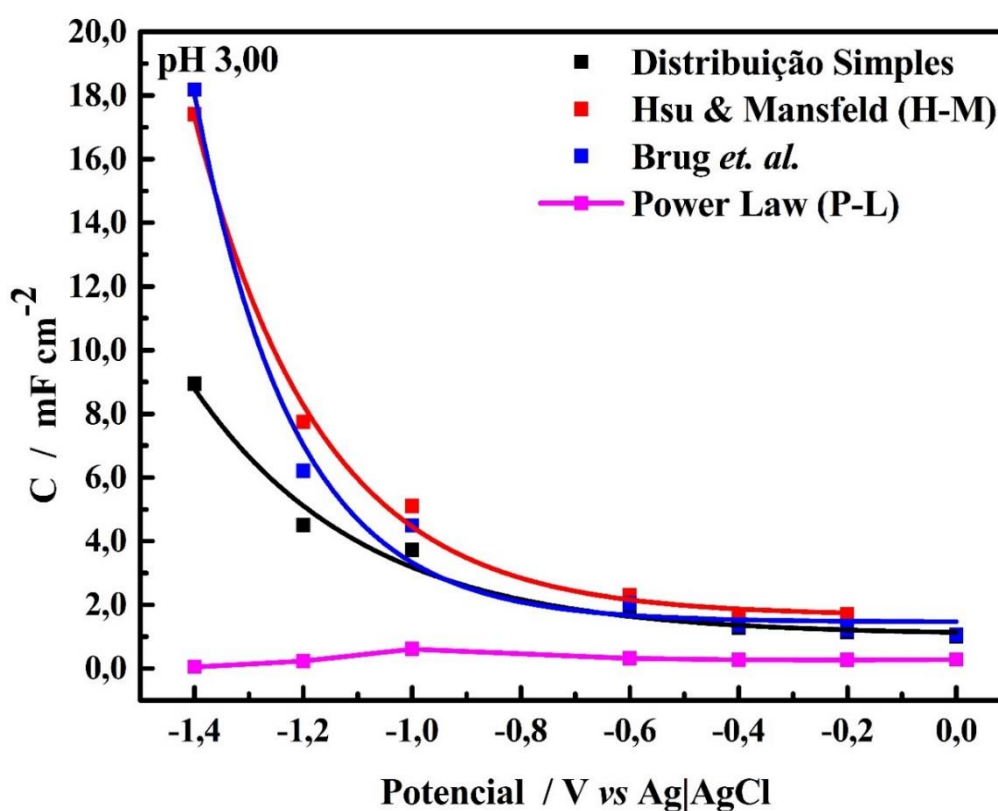
Fonte: O próprio autor (2024).

Quando a variável potencial é avaliada, tem-se que a área eletroquimicamente ativa tem um aumento de 10 vezes para o intervalo de  $0,0$  V a  $-1,4$  V, que pode ser atribuído a uma pequena diminuição dos valores de  $R_s$  e ao aumento significativo de

CPE–T. A contribuição da diminuição de CPE–P é observada para potenciais inferiores a  $-1,0$  V para pH 3,0 e  $-1,2$  V para pH 5,2. Para pH, observa-se um efeito discreto, comparado com o  $E_{dc}$  aplicado, entretanto, comprova a influência dos íons  $H^+$  no processo de auto–dopagem dos SD–TNT.

A conversão do elemento de fase constante em um elemento de capacitância efetiva fornece informações mais assertivas acerca do acúmulo de cargas na interface eletroquímica. Diversos modelos matemáticos propõem a conversão desse elemento levando em conta a distribuição das constantes de tempo sob a superfície do eletrodo. Deste modo, as Figuras 11 e 12, descrevem algum desses modelos, ajustados para compreensão do mecanismo de auto–dopagem em pH 3,0 e pH 5,2, respectivamente.

**Figura 11** – Capacitância efetiva para eletrodos SD–TNT em pH 3,0



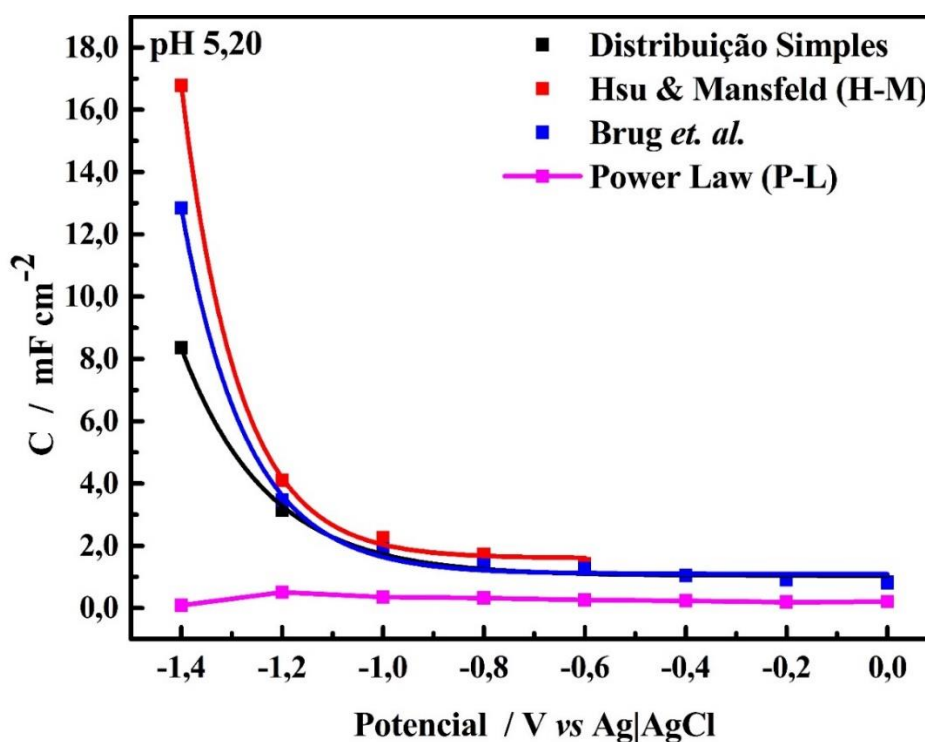
Fonte: O próprio autor (2024).

Considerando uma distribuição simples, i.e., quando o elemento de fase constante se assemelha a um capacitor ideal, tem-se um crescimento exponencial da capacitância em relação a aplicação de potencial e, indicando o potencial onde a dopagem se inicia, neste caso a partir de potenciais inferiores a  $-1,0$  V. Adicionando

as contribuições de não homogeneidades na superfície e as contribuições da resistividade do filme dos eletrodos, pelos modelos de H–M e Brug *et. al.*, observa-se o mesmo perfil, um crescimento exponencial na capacitância dos eletrodos. Entretanto, o modelo de P–L apresentou um comportamento destoante dos demais. Observa-se gradual acúmulo de cargas até o potencial de  $-1,0$  V, e, a partir deste potencial, observa-se uma queda da capacitância, indicando um processo de transferência de carga. Em outras palavras, um comportamento resistivo predomina para potenciais menores ou iguais a  $-1,2$  V, indicando o processo de auto–dopagem efetivo.

Para o pH 5,2, observou-se um perfil semelhante ao perfil em meio ácido (Figura 12), porém, com valores de capacitância menores que os obtidos na Figura 11. Portanto, confirma-se que o acúmulo de cargas em ambos os processos cresce exponencialmente com o potencial aplicado. No entanto, para o modelo de P–L, o processo de dopagem foi efetivo para potenciais inferiores à  $-1,2$  V, tais ajustes não exponenciais podem ser encontrados no Apêndice B.

**Figura 12** – Capacitância efetiva para eletrodos SD–TNT em pH 5,2



Fonte: O próprio autor (2024).

Unificando os dados do elemento de fase constante com os dados da

capacitância efetiva dos sistemas tem-se que o sistema com menor  $R_{tc}$  e maior efetividade são em  $-1,4$  V (Tabela 3). Portanto, definiu-se esse potencial como o ideal para a auto-dopagem, sendo que o mesmo foi empregado nos experimentos de detecção de AM. Valores mais negativos de potencial não foram utilizados pois, nessas condições, pode-se provocar a degradação dos nanotubos e afasta-se das condições ideais para a realização dos ensaios impedimétricos (e.g., a linearidade) (Bredar *et al.*, 2020; Peighambardoust; Aydemir, 2020).

### 5.3 DISCUSSÕES A RESPEITO DO MECANISMO DE AUTO-DOPAGEM

Ainda em consideração aos ensaios voltamétricos dos filmes de TNT e SD-TNT a pH 3,0 (Figura 8), os processos de oxidação e redução, envolvendo as espécies  $Ti^{3+}$ , demonstraram maior densidade de corrente. Além disso, a oxidação de  $H_2$  não é favorecida e a redução de  $Ti^{4+}$  para  $Ti^{3+}$  apresentou um aumento mais significativo na inclinação do início do processo (*onset potential*) em comparação com a VC obtida em pH 5,2 (Figura 8). Dessa forma, essa estabilização das espécies  $Ti^{3+}$  está relacionada as espécies  $H^+$  presentes na interface, que é justificada com o aumento do parâmetro CPE e  $R_s$  e diminuição de  $R_{tc}$  (Tabela 3). Portanto, reforça-se as conclusões feitas em Kim *et al.* (2015), Zhou e Zhang (2014), onde se associa o mecanismo de auto-dopagem à estabilização de  $Ti^{3+}H^+$ , conferida ao processo de transferência de carga e a estabilização por atração eletrostática ou por meio da formação de uma ligação química.

Com o objetivo de continuar o delineamento do mecanismo da reação de auto-dopagem, considerou-se o fato de que foi observado apenas uma constante de tempo no *plot* de Bode (Figura 9), i. e., há apenas um processo de transferência de carga para o SD-TNT, relacionado à reação  $Ti^{4+} + H^+ + e^- \rightarrow Ti^{3+}H^+$  (Pinto *et al.*, 2023). Nas EIE obtidas em pH 3,0, não foi possível verificar  $R_{tc}$  em  $E_{dc}$  a 0,0 V, enquanto em pH 5,2 não foram verificadas  $R_{tc}$  em  $E_{dc} = 0,0$  e  $-0,2$  V. Confrontando esses dados com as curvas de capacitância para o modelo de H-M empregado para eletrodos de  $TiO_2$  (Córdoba-Torres *et al.*, 2015), onde foram verificados o início da inclinação de C a partir de  $-0,4$  V (Figura 11) e  $-1,0$  V (Figura 12) para pH 3,0 e 5,2, respectivamente, denota-se que o processo de auto-dopagem se inicia apenas a partir desses potenciais (Bessegato; Hudari; Zanoni, 2017). Deste modo, apesar da auto-dopagem ser significativa apenas em  $E_{dc}$  entre  $-1,2$  e  $-1,4$  V, verifica-se que o pH da solução

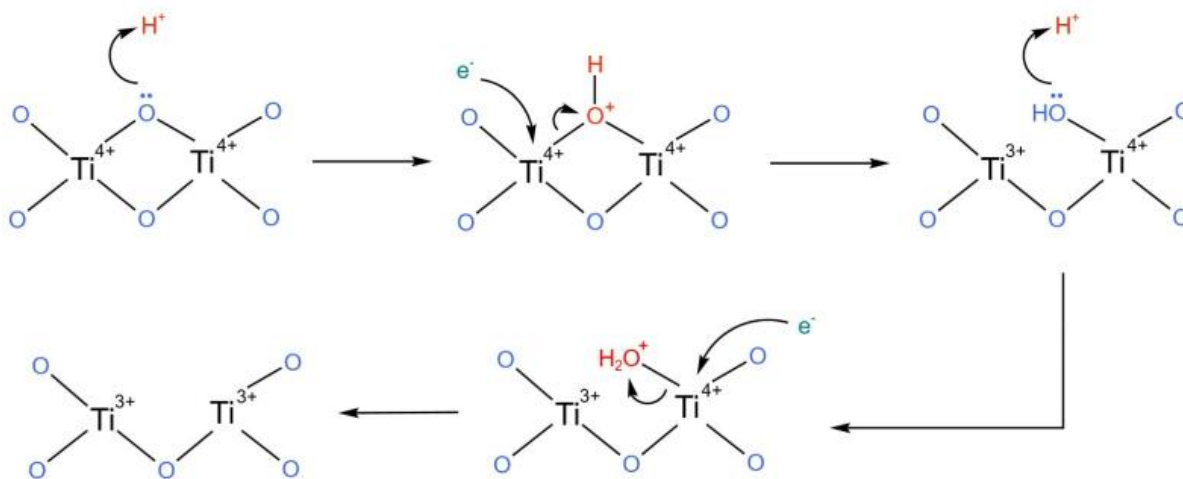
e, por conseguinte, a concentração de  $H^+$ , possui grande influência nesse processo, pois, ao se alterar o pH de 3,0 para 5,2, foi necessário variar o potencial aplicado de  $-0,4$  para  $-1,0$  V a fim de se iniciar a auto-dopagem.

Considerando que a EIE é uma técnica que envolve os processos interfaciais e a auto-dopagem também seja iniciada nessa região (Bessegato; Hudari; Zanoni, 2017; Li *et al.*, 2015; Pelouchova *et al.*, 2004), convém discutir sobre as características superficiais dos nanotubos. O  $TiO_2$ , na superfície do TNT, pode ser representado na forma de ligações não coordenadas  $Ti-OH$  ou ligações  $Ti-O-Ti$ . Conforme verificado no DRX (Figura 7), há uma preeminência de ligações  $Ti-O-Ti$  no plano de simetria (101), característica para estruturas com elevado grau de ordenamento, como nanotubos de  $TiO_2$  na fase Anatase (Xue *et al.*, 2023). Portanto, o mecanismo de auto-dopagem pode ser atribuído à formação de vacâncias de O nessas estruturas devido à clivagem da ligação  $Ti-O$ . Diversas aplicações salientam a necessidade de formação de um sítio  $Ti^{3+}-O-Ti^{3+}$  como facilitadores na adsorção de espécies eletroquímicas de interesse, em especial aquelas que envolvem processos de transferência de carga, como a mineralização e adsorção de poluentes/moléculas alvo (Cao *et al.*, 2019; Cui *et al.*, 2016; Na; Seo; Lee, 2020).

Anteriormente, na discussão voltamétrica (Figura 8), destacou-se que o processo de redução do  $Ti^{4+}$  para  $Ti^{3+}$  estava relacionado a um íon  $H^+$  e  $1 e^-$ . Todavia, outras espécies catiônicas podem estar relacionadas ao mecanismo de auto-dopagem, como os íons  $Na^+$  oriundos do eletrólito suporte (Zhang *et al.*, 2013). Deste modo, esse processo se inicia com os acúmulos de cargas na superfície do eletrodo e a migração de espécies catiônicas a camada interna de Helmholtz, com a possível protonação de átomos de oxigênio (Figura 13, etapa 1). Com o fornecimento de energia, por exemplo, a aplicação de um potencial catódico, os elétrons são inseridos nos orbitais “d” vazios do  $Ti^{4+}$ , com a concomitante clivagem heterolítica das ligações  $Ti-O$  e a formação de uma ligação  $Ti^{3+}-O-Ti^{4+}-OH$  (Figura 13, etapa 2) (Li *et al.*, 2015). A protonação da hidroxila (Figura 13, etapa 3) gera a estrutura  $Ti^{3+}-O-Ti^{4+}-^+OH_2$  que, após a liberação de água ( $H_2O$ ) e a injeção de um novo elétron a espécie  $Ti^{4+}$ , forma-se a estrutura  $Ti^{3+}-O-Ti^{3+}$  (Figura 13, etapa 4 e 5, respectivamente), ou seja, a vacância de oxigênio e as espécies  $Ti^{3+}$ , atribuídas a auto-dopagem do material (formação de SD-TNT), denotada pela constante de tempo verificada no diagrama de Bode (Figura 9b) (Hong *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2015). Esse processo, de acordo com Bessegato, Hudari e Zanoni (2017), envolve apenas 1% da estrutura do

nanotubo, porém é responsável por alterações significativas nas propriedades eletroquímicas do material.

**Figura 13** – Esquema representativo para via de auto-dopagem dos TNT por meio da criação de vacâncias de oxigênio via clivagem de ligações Ti–O–Ti

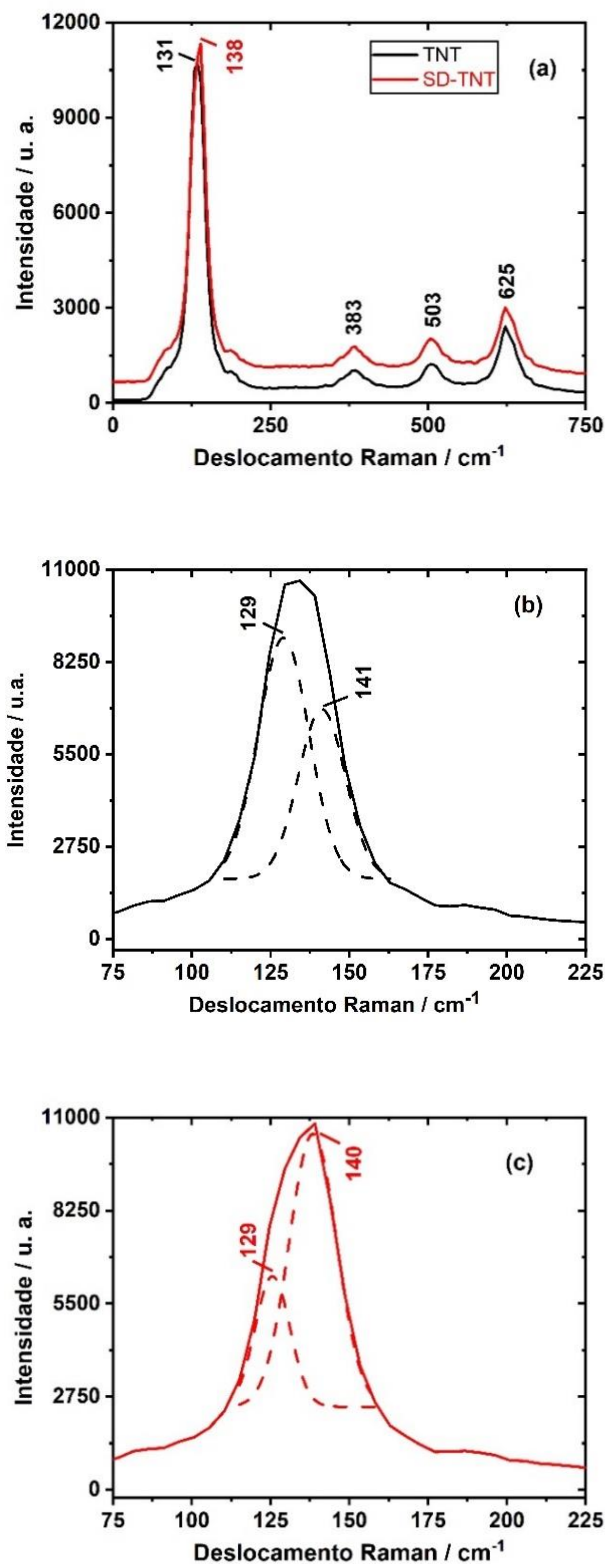


Fonte: O próprio autor (2024).

Com o intuito de caracterizar as vacâncias oriundas do processo de dopagem, foram obtidos os espectros Raman do TNT e SD-TNT (Figura 14a). Devido à sensibilidade dos espectros das nanoestruturas a uma série de fenômenos, como a adsorção de espécies sobre suas superfícies, conforme relatado em Zhao *et al.*, (2017), onde foi verificado um acentuado deslocamento para o azul (*blue shift*) do modo  $E_g^1$ , decorrente da adsorção de flavonóides sobre superfícies de nanopartículas de  $TiO_2$ , e com objetivo de compreender melhor essas variações nos espectros, os espectros de TNT (Figura. 15b) e SD-TNT (Figura 15c) foram deconvoluídos no intervalo de deslocamento Raman de 75 a 225  $cm^{-1}$ .

Nos espectros da Figura 15a, foram observadas quatro bandas centradas em 131–138, 383, 503 e 625  $cm^{-1}$ , referentes aos modos vibracionais  $E_g^1$ ,  $B_{1g}^1$ ,  $A_{1g} + B_{2g}^2$ ,  $E_g^2$  da fase Anatase de nanoestruturas de  $TiO_2$  (Pandya; Dai; He, 2021). Comparando os espectros do TNT e SD-TNT, verifica-se apenas um pequeno deslocamento do modo  $E_g^1$ , de 131 para 138  $cm^{-1}$ . Resultado semelhante foi encontrado em um trabalho anterior do grupo (Soto *et al.*, 2020), para TNT e SD-TNT obtidos em condições similares (com exceção do tempo de anodização que, no presente trabalho, foi reduzido de 50 para 24 h).

**Figura 14** – Espectros Raman confocal de a) TNT e SD-TNT na região de 0 a 750  $\text{cm}^{-1}$ ; deconvolução do modo  $E_g^1$ , na região de 75 a 225  $\text{cm}^{-1}$ , do b) TNT e c) SD-TNT empregando o método das Gaussianas. Excitação do laser = 532 nm



Fonte: O próprio autor (2024).

Em Zhu *et al.* (2014) e Zhu *et al.* (2012), o deslocamento foi associado ao confinamento de fônons resultante da formação não estequiométrica de estados doadores  $Ti^{3+}$ , relacionados à presença de vacâncias de oxigênio (conforme discutido na proposta do mecanismo de dopagem na Figura 13). A partir das deconvoluções dos espectros de TNT e SD-TNT, Figura 14b e 14c, verificou-se que a alteração de  $E_g^1$  também pode ser evidenciada pelas variações na intensidade das componentes deste modo centradas em 129 e 140  $cm^{-1}$ , associadas a forma pristina do  $TiO_2$  e a nanotubos de tamanho muito pequeno (<10 nm) e/ou a presença de defeitos (resultantes dos confinamentos de fônons), respectivamente (Naldoni *et al.*, 2012).

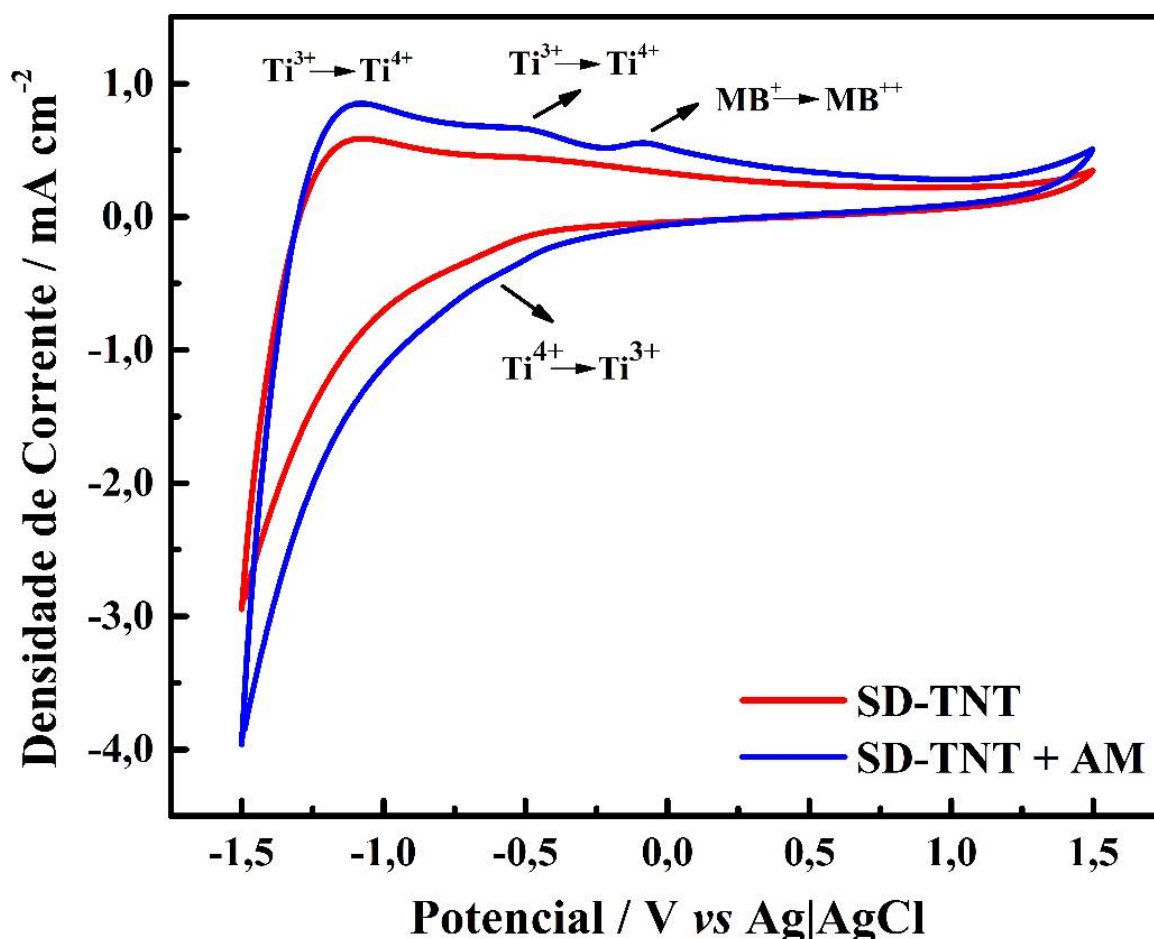
Como ambas as componentes foram verificadas para o TNT (Figura 15b), observa-se que os nanotubos, mesmo antes do processo de auto-dopagem, já apresentam defeitos em sua estrutura, devido à presença de fônons confinados e/ou pequenos nanotubos. Portanto, o processo de auto-dopagem, evidenciado pelo aumento da intensidade relativa em duas vezes da componente centrada em 140  $cm^{-1}$  em comparação a intensidade daquela em 129  $cm^{-1}$ , conforme verificado na Figura 15c, foi provocado pelo aumento nos defeitos/vacâncias pela formação de  $Ti^{3+}-O$  (Figura 13, etapa 5). Dessa forma, os espectros Raman dos nanotubos de  $TiO_2$  demonstram que as variações no modo  $E_g^1$  denotam a presença de defeitos nas nanoestruturas, bem como a proporção da auto-dopagem no material.

#### 5.4 PLATAFORMA SENSORIAL PARA AZUL DE METILENO (AM)

##### 5.4.1 Caracterização Eletroquímica do SD-TNT na Presença de AM Dissolvido em Água Ultrapura

A adição do AM, uma molécula eletroativa, durante o processo de auto-dopagem, pode auxiliar ou dificultar o processo de transferência de carga/estabilização dos sítios  $Ti^{3+}$ . A fim de elucidar as diferenças nas propriedades eletroquímica devido à adição de AM, foram obtidos as VC do SD-TNT, em solução de  $Na_2SO_4$  0,1 mol  $L^{-1}$ , contendo o AM em excesso (20 mg  $L^{-1}$ ) sobreposta à voltametria do SD-TNT, obtida em solução contendo o mesmo eletrólito (Figura 15).

**Figura 15** – Voltamograma Cíclico para o eletrodo SD–TNT em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (—), com a adição de AM  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (—) na faixa de potencial de  $-1,5$  a  $1,5 \text{ V}$  aplicando uma velocidade de varredura de  $75 \text{ mV s}^{-1}$



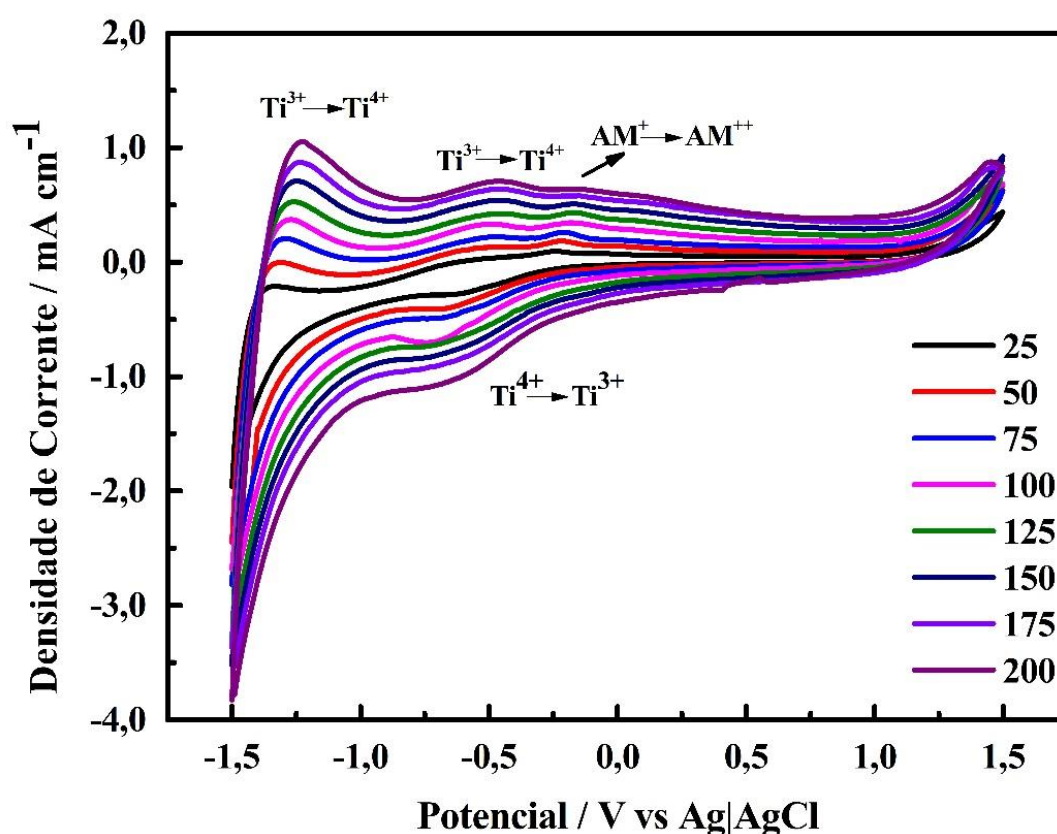
Fonte: O próprio autor (2024).

A presença de AM em solução não provocou uma alteração no perfil voltamétrico do SD–TNT em solução de eletrolítica em água ultrapura (Figura 15), no, entanto foi observado o processo de oxidação em  $-0,08 \text{ V}$ , atribuída ao AM. Por conseguinte, como não foi verificado um pico relacionado à redução de AM na janela de potencial estudada, esperado em, aproximadamente,  $-0,10 \text{ V}$  (Soto *et al.*, 2020), infere-se que a oxidação do analito de interesse foi irreversível. Ademais, como não foram verificados deslocamentos nos picos de oxidação ou redução dos SD–TNT infere-se que o aumento na densidade de corrente está relacionado a contribuição da corrente capacitiva que não é atrelada diretamente a processos faradaicos.

Para verificar se a inferência da irreversibilidade do processo de oxidação do AM, foram realizadas varreduras em diversas velocidades de varredura, conforme disposto na Figura 16. A figura não demonstrou nenhum pico característico da

redução do AM, contudo, observou-se um pequeno deslocamento do potencial de oxidação em função do aumento da velocidade de varredura, observou-se também um deslocamento no primeiro pico de oxidação do  $\text{TiO}_2$  e o segundo pico em  $-0,5\text{V}$  não apresentou a variação com o aumento da velocidade de varredura, indicando que esse processo é interfacial e não depende da difusão de outras espécies e que a auto-dopagem é parcialmente reversível.

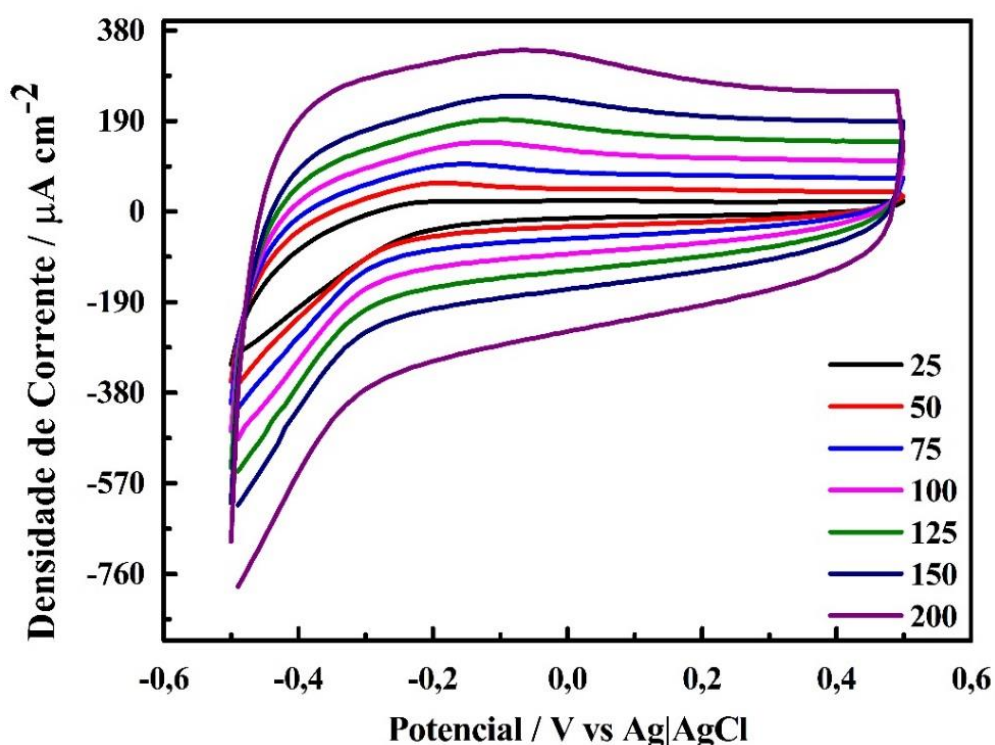
**Figura 16-** Voltamograma Cíclico para o eletrodo SD-TNT em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10\text{ mol L}^{-1}$  e AM  $20\text{ mg L}^{-1}$  na faixa de potencial de  $-1,5$  a  $1,5\text{ V}$  aplicando uma velocidade de varredura no intervalo de  $25$  a  $200\text{ mV s}^{-1}$



Fonte: O próprio autor (2024).

Estreitando a janela de potencial (Figura 18), confirmou-se a ausência do pico de redução atribuído ao corante. Portanto, acredita-se que em potenciais catódicos o corante AM pode ser adsorvido na interface, indicando não ser eletroquimicamente ativa no eletrodo de SD-TNT.

**Figura 17** – Voltamograma cíclico do eletrodo SD–TNT em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e AM  $20 \text{ mg L}^{-1}$  na faixa de potencial de  $-0,5$  a  $0,5 \text{ V}$  aplicando uma velocidade de varredura no intervalo de  $25$  a  $200 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: O próprio autor (2024).

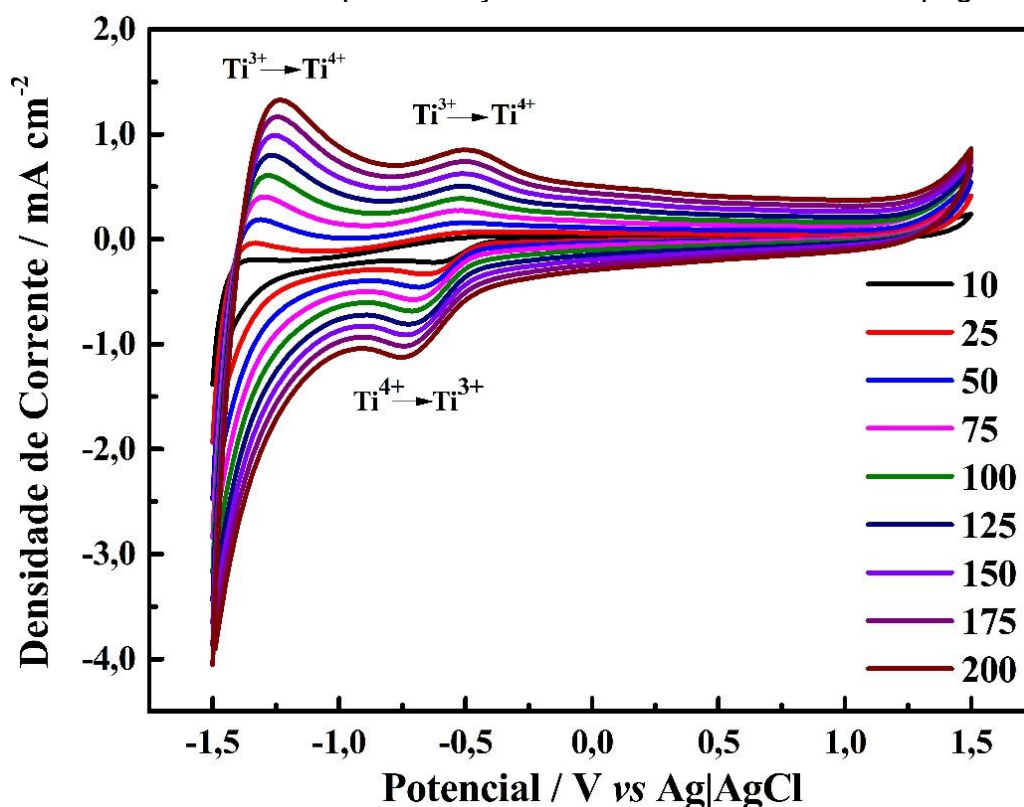
Após este estudo, os eletrodos de SD–TNT foram submetidos a uma diferença de potencial de  $2,0 \text{ V}$  para a remoção do AM adsorvido na interface. Em seguida, um novo voltamograma foi realizado para verificar a presença do corante após a sua remoção. A Figura 18, demonstra que para diversas velocidades de varredura, não foram observadas respostas para o pico de oxidação do AM, assim assumiu-se a remoção completa do analito da interface eletroquímica.

Observa-se, também, que após uma nova auto–dopagem, há um incremento na densidade de corrente do pico de oxidação em  $-0,50 \text{ V}$ , que também pode estar relacionado a oxidação de  $\text{Ti}^{3+}$  para  $\text{Ti}^{4+}$  de uma parte reversível do processo, isto é, da formação de sítios  $\text{Ti}^{3+}$  sem a formação de vacâncias, em outras palavras a clivagem de ligações  $\text{Ti-OH}$ , de outros planos cristalográficos, como previsto para potenciais inferiores a  $-1,2 \text{ V}$ . Zhou e Zhang, (2014), destacam que em potenciais catódicos entre  $-0,9$  e  $-1,2 \text{ V}$  o processo de auto–dopagem é totalmente reversível e a aplicação de potenciais entre  $-1,2$  e  $-1,6 \text{ V}$  promove um processo que não é completamente reversível.

Para um processo eletroquímico ser considerado reversível, alguns critérios

devem ser observados: A corrente do pico de oxidação e redução devem apresentar o mesmo valor numérico, a densidade de corrente ser proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura, os potenciais dos processos não depender da velocidade e a distância entre os picos deve ser igual a 59 mV. Entretanto, um processo também pode ser considerado parcialmente reversível, se a razão entre as correntes de pico for igual a 1, a corrente ser proporcional a velocidade de varredura, o potencial de redução se deslocar negativamente com o aumento da velocidade de varredura e a distância entre os picos ser superior a 59 mV (Greff, et al., 1985).

**Figura 18** – Voltamograma cíclico do eletrodo SD-TNT em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  na faixa de potencial de em de  $-1,5$  a  $1,5$  V aplicando a velocidade de varredura no intervalo de 25 a 200  $\text{mV s}^{-1}$  após remoção de corante e nova auto-dopagem



Fonte: O próprio autor (2024).

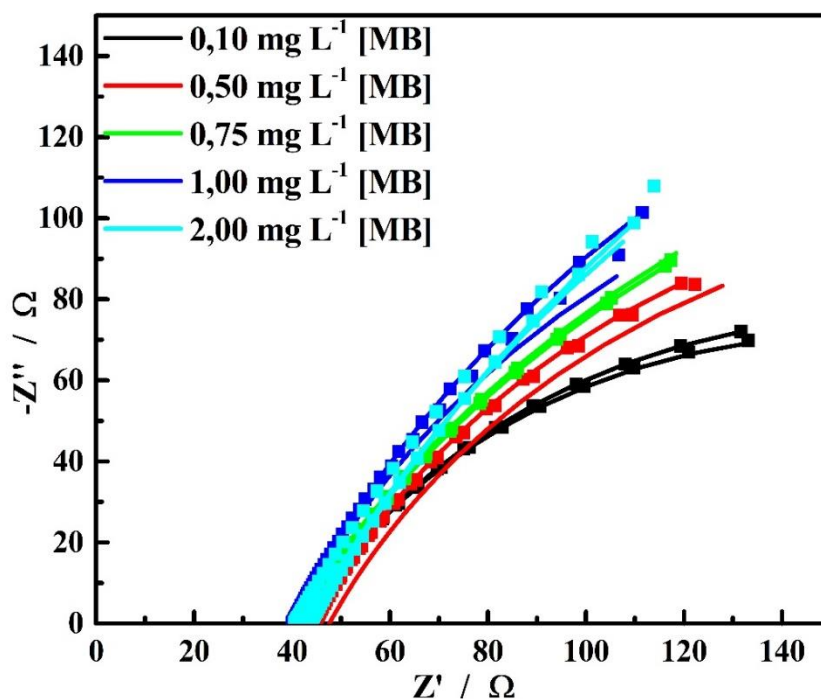
Nesse sentido, a figura 18 apresenta os picos de oxidação e redução do  $\text{TiO}_2$ , respectivamente em  $-0,5$  e  $-0,55$  V para a velocidade de varredura de  $75 \text{ mV s}^{-1}$ , confirmando um dos critérios para reversibilidade de parte do processo de auto-dopagem. Por conseguinte, a densidade de corrente de ambos os picos tem a razão diferente de 1, no entanto, essa constatação é esperada, pois parte dessa corrente é observada para processos irreversíveis, por conseguinte, o potencial de redução se

desloca negativamente com o incremento da velocidade de varredura com uma relação proporcional a velocidade de varredura, confirmando que o processo é parcialmente reversível.

Uma possível explicação para a formação de um processo parcialmente reversível é a formação de duas estruturas distintas de  $Ti^{3+}$ : a formação de vacâncias como representado na Figura 13 que é um processo reversível e a formação de espécies  $Ti^{3+}(OOH)$  instáveis e conseqüentemente irreversíveis, principalmente com a aplicação de potenciais anódicos como o processo de remoção de AM da superfície do SD-TNT.

As EIE dos filmes de SD-TNT fornecem informações importantes para a potencial aplicabilidade do material como plataforma sensorial. Deste modo, a Figura 19, apresenta os diagramas de Nyquist para o SD-TNT obtidos em soluções de AM de 0,10, 0,50, 0,75, 1,00 e 2,00  $mg\ L^{-1}$  em solução de  $Na_2SO_4$  0,10  $mol\ L^{-1}$ .

**Figura 19.** Diagrama de Nyquist obtidos por EIE, para eletrodos de SD-TNT T com AM (0,10 a 2,00  $mg\ L^{-1}$ ) em solução de  $Na_2SO_4$  0,10  $mol\ L^{-1}$  em  $E_{dc}$  -1,4 V realizado na faixa de frequências de 10 kHz a 10 mHz



Fonte: O próprio autor (2024).

A partir da análise dos circuitos equivalentes para os dados de EIE em cada concentração de AM (soluções de 0,10, 0,50, 0,75, 1,00 e 2,00  $mg\ mL^{-1}$  de AM em

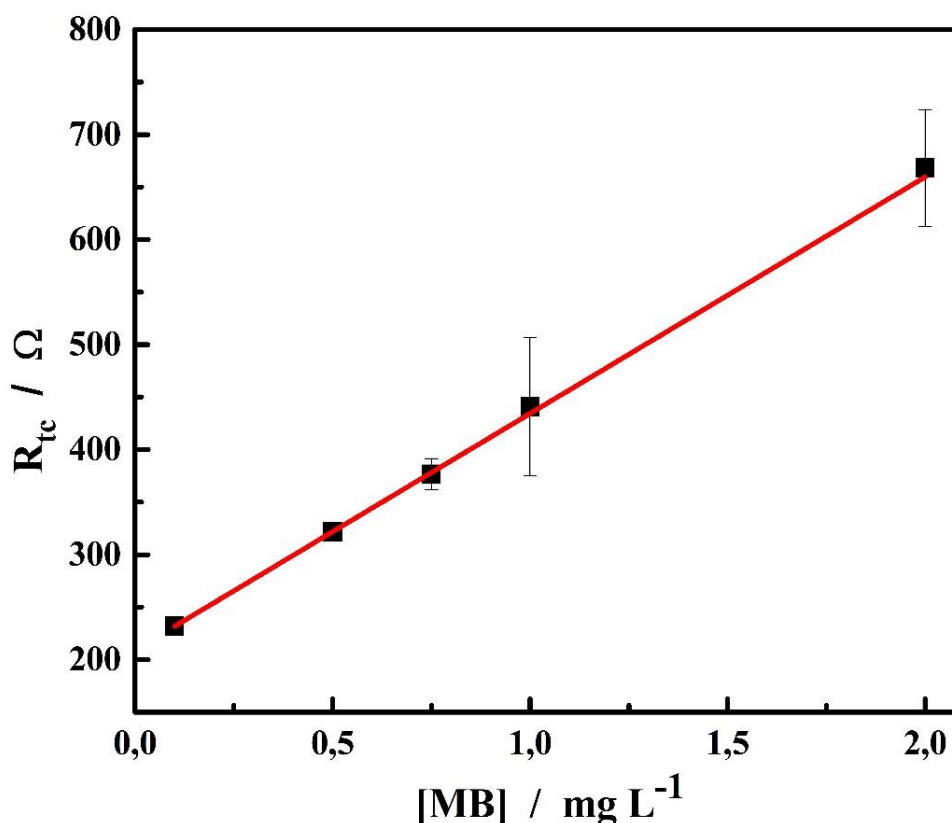
solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) compilados na Tabela 5, foi possível construir uma curva analítica (Figura 20) relacionando  $R_{tc}$  a concentração de AM.

**Tabela 5.** Propriedades eletroquímicas para o SD-TNT em função da concentração de AM no sistema nas concentrações de AM de  $0,10$  a  $2,00 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , constituída por água ultrapura

[AM] / $\text{mg L}^{-1}$	$R_s$ / $\Omega$	CPE-T / $\text{mF s}^{(1-\text{CPE-P})}$	CPE-P	$R_{tc}$ / $\Omega$
0,10	41,91 ( $\pm 0,04$ )	42,63 ( $\pm 0,77$ )	0,71 ( $\pm 7,49 \cdot 10^{-4}$ )	232 ( $\pm 7,86$ )
0,50	45,38 ( $\pm 1,93$ )	53,48 ( $\pm 2,22$ )	0,73 ( $\pm 5,15 \cdot 10^{-3}$ )	322 ( $\pm 7,16$ )
0,75	40,41 ( $\pm 0,27$ )	49,87 ( $\pm 0,93$ )	0,70 ( $\pm 1,33 \cdot 10^{-3}$ )	376 ( $\pm 9,49$ )
1,00	46,50 ( $\pm 0,96$ )	60,94 ( $\pm 3,26$ )	0,75 ( $\pm 1,71 \cdot 10^{-3}$ )	440 ( $\pm 65,66$ )
2,00	42,40 ( $\pm 1,67$ )	56,25 ( $\pm 3,76$ )	0,73 ( $\pm 1,97 \cdot 10^{-3}$ )	668 ( $\pm 55,59$ )

Fonte: O próprio autor (2024).

**Figura 20.** Curva analítica obtida empregando a relação entre a concentração de AM e  $R_{tc}$  do SD-TNT em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Para EIE aplicando  $E_{dc} -1,4 \text{ V}$  de  $100 \text{ kHz}$  a  $10 \text{ mHz}$  representada pela Eq.  $R_{tc} = 225,17[\text{AM}] + 209,18$  com  $R^2 = 0,999$ . pH das soluções =  $5,2$



Fonte: O próprio autor (2024).

O valor de  $R_{tc}$  obtido para a solução de  $0,10 \text{ mg mL}^{-1}$  foi considerado como o limite da relação linear, pois essa concentração provocou uma pequena redução no

$R_{TC}$  em relação a solução que continha o analito (de 586 para 232  $\Omega$ ). Utilizando a metodologia proposta pela IUPAC (Long; Winefordner, 1983), os valores de limite de detecção (LD) e quantificação foram estimados em 0,26 mg L<sup>-1</sup> e 0,86 mg L<sup>-1</sup> respectivamente. Obteve-se, na curva supracitada, uma correlação linear ( $R^2=0,999$ ) a partir do aumento da resistência de transferência de carga devido à elevação da concentração do analito. Desta forma, com o incremento da concentração de AM, percebe-se o aumento no  $R_{TC}$  decorre da eletropolimerização do analito na interface do SD-TNT, que dificulta o processo de transferência de carga relacionada à auto-dopagem, nesse processo o AM atua como um inibidor da superfície (Leasen *et al.*, 2012).

As demais propriedades eletroquímicas do sistema sofreram algumas oscilações. Porém, de modo geral, pode-se afirmar que o  $R_s$  se manteve em  $43,28 \pm 2,28 \Omega$ , o CPE-T entre 40 e 60 mF s<sup>(1 - CPE-P)</sup> e o parâmetro CPE-P como  $0,72 \pm 0,017$ . Esses resultados indicam que apenas o acréscimo do corante não provoca uma alteração na interface, evidenciando, mais uma vez, que o processo de transferência de carga está associado ao processo de auto-dopagem e a formação de sítios Ti<sup>3+</sup> e não a outros processos interfaciais.

Cabe destacar que, corroborando com os dados de VC obtidos na Figura 16, o CPE-T, diretamente proporcional a capacitância do SD-TNT, foi elevado devido ao maior acúmulo de íons ao se adicionar a espécie AM, ainda que não tenha sido possível verificar, a partir dos dados da Tabela 5, uma relação entre a concentração de AM e CPE-T.

#### 5.4.2 Análise das Superfícies de Resposta via EIE

A fim de se encontrar a(s) melhor(es) condição(ões) para a construção de uma curva analítica que correlacione  $R_{TC}$  e a concentração da espécie de interesse, AM, em soluções de água do Ribeirão Ema, foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (com ponto central). A partir desse planejamento, obteve três superfícies de resposta que relacionaram as variáveis pH e  $E_{dc}$  a uma resposta (CPE-P, CPE-T e  $R_{TC}$ ), apresentadas na Figura 22, 23 e 24, respectivamente. Os dados (execuções 1 a 7) foram empregados para modelar modelos de segunda ordem com o método de mínimo quadrados, dando a Eq. (23), (24) e (25) para as respostas observadas CPE-P, CPE-T e  $R_{TC}$ , respectivamente:

$$\text{CPE-P} = -1,37 (\pm 0,26)x_1 - 0,75 (\pm 0,11) x_1^2 \quad (23)$$

$$\text{CPE-T} = 174,28 (\pm 6,48) + 309,8 (\pm 10,9)x_1 + 142,2 (\pm 4,54)x_1^2 \quad (24)$$

$$R_{tc} = -43993,9 (\pm 5383)x_1 - 24072,7 (\pm 2188)x_1^2 - 2648,7 (\pm 249)x_2 - 1832,4 (\pm 205)x_1x_2 \quad (25)$$

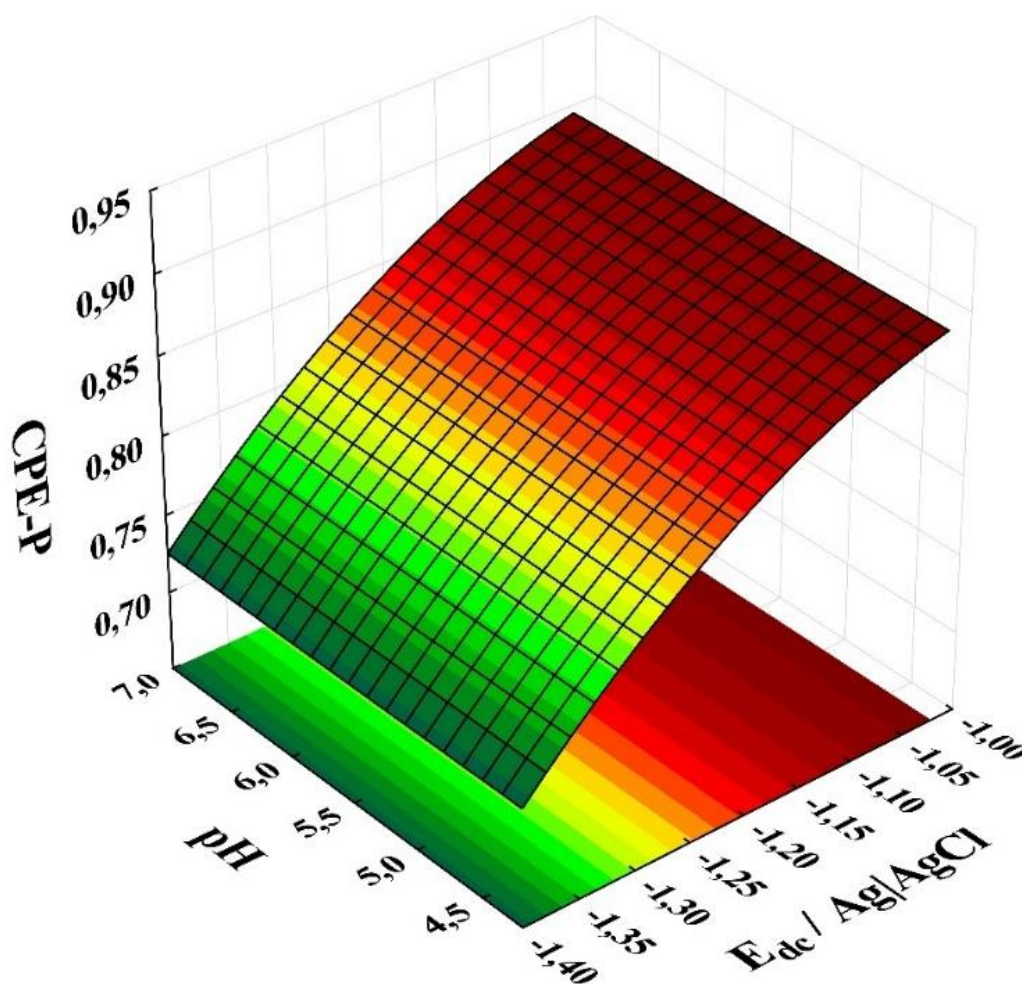
onde apenas os termos (isto é, coeficientes) estatisticamente significativos (com nível de confiança de 95% foram incorporados e  $x_1$  e  $x_2$  são as variáveis codificadas relacionadas ao potencial aplicado (vs. Ag/AgCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) e pH, respectivamente.

As tabelas de ANOVA para todos os modelos são apresentadas no apêndice C, na tabela C1, comprovando que os modelos foram bem ajustados aos dados experimentais de acordo com a distribuição de Fischer (teste F), confirmando uma boa correlação entre os valores previstos e observados para as respostas com valores de R<sup>2</sup> de 0,982 para CPE-P, 0,996 para CPE-T e 0,996 para R<sub>tc</sub>.

A Figura 21 mostra a superfície de resposta relacionada a CPE-P em função do E<sub>dc</sub> e do valor do pH. Como pode ser visto o parâmetro CPE-P reduz gradualmente quando o sobrepotencial catódico aumenta, este fenômeno é acompanhado por uma redução gradual nos comportamentos capacitivos, à medida que a auto-dopagem ocorre na região interfacial. Confirmando então a importância dos sobrepotenciais catódicos superiores no processo de auto-dopagem.

No entanto, para sobrepotenciais menores (i.e., na faixa de -1,1 a 1,0 V), o parâmetro CPE-P se aproximou da unidade, indicando que o eletrodo SD-TNT começa a se comportar como um capacitor quase ideal. Sobrepotenciais catódicos superiores a -1,4 V não foram aplicados, devido às reações de evolução do hidrogênio e à degradação dos filmes SD-TNT (Peighambardoust; Aydemir, 2020). Além disso, o termo quadrático referente à variável pH indica uma diminuição progressiva na inclinação da superfície (em direção a maiores sobrepotenciais catódicos) e uma tendência para o para atingir um valor unitário, característico de um capacitor ideal. No entanto, a superfície mostra que a variável pH não foi estatisticamente significativa para a resposta.

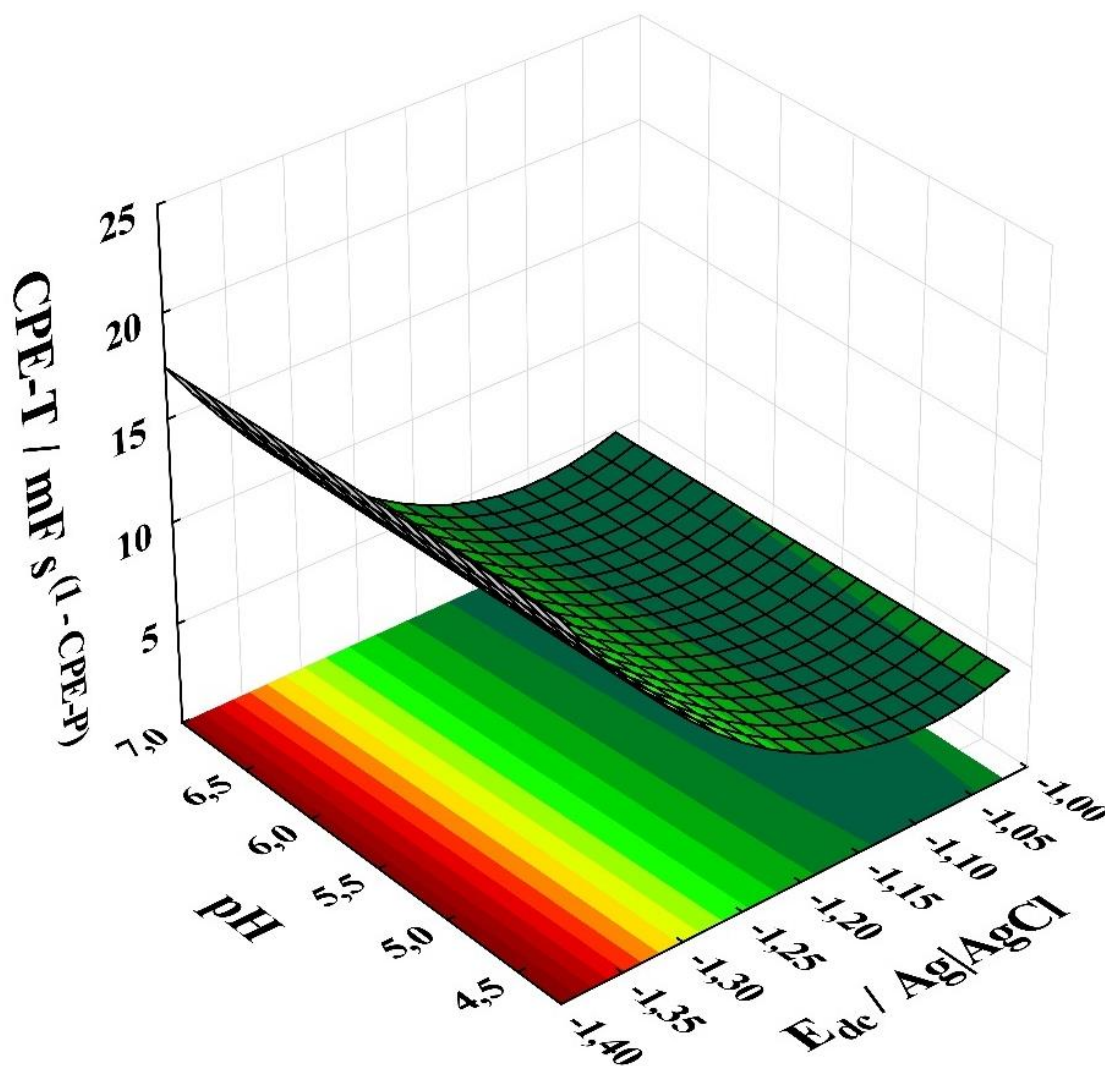
**Figura 21** – Superfícies de respostas obtidas pelo planejamento  $2^2$  em função de CPE–P



Fonte: O próprio autor (2024).

A superfície de resposta da Figura 22 ilustra a resposta CPE–T em função de  $E_{dc}$  e pH. Para esta resposta, foi observado um aumento progressivo e não linear de CPE–T com elevação do sobrepotencial catódico de  $-1,0$  para  $-1,4$  V, representado pelos termos  $x_1$  (efeito linear) e  $x_1^2$  (efeito quadrático) na Eq. (24) para todos os valores de pH aplicados neste estudo. Mais uma vez, o efeito do pH não foi estatisticamente significativo (neste caso para a resposta CPE–T), corroborando os resultados obtidos para a resposta CPE–P. Embora o pH não afete ambas as respostas (i.e., CPE–P e CPE–T), o mecanismo de auto–dopagem proposto justifica a avaliação desta variável pela metodologia de superfície de resposta. Portanto, considerando a superfície representada na Figura 22, o valor de CPE–T foi mais consistente em  $E_{dc} = -1,4$  V.

**Figura 22** – Superfícies de respostas obtidas pelo planejamento  $2^2$  em função de CPE-T

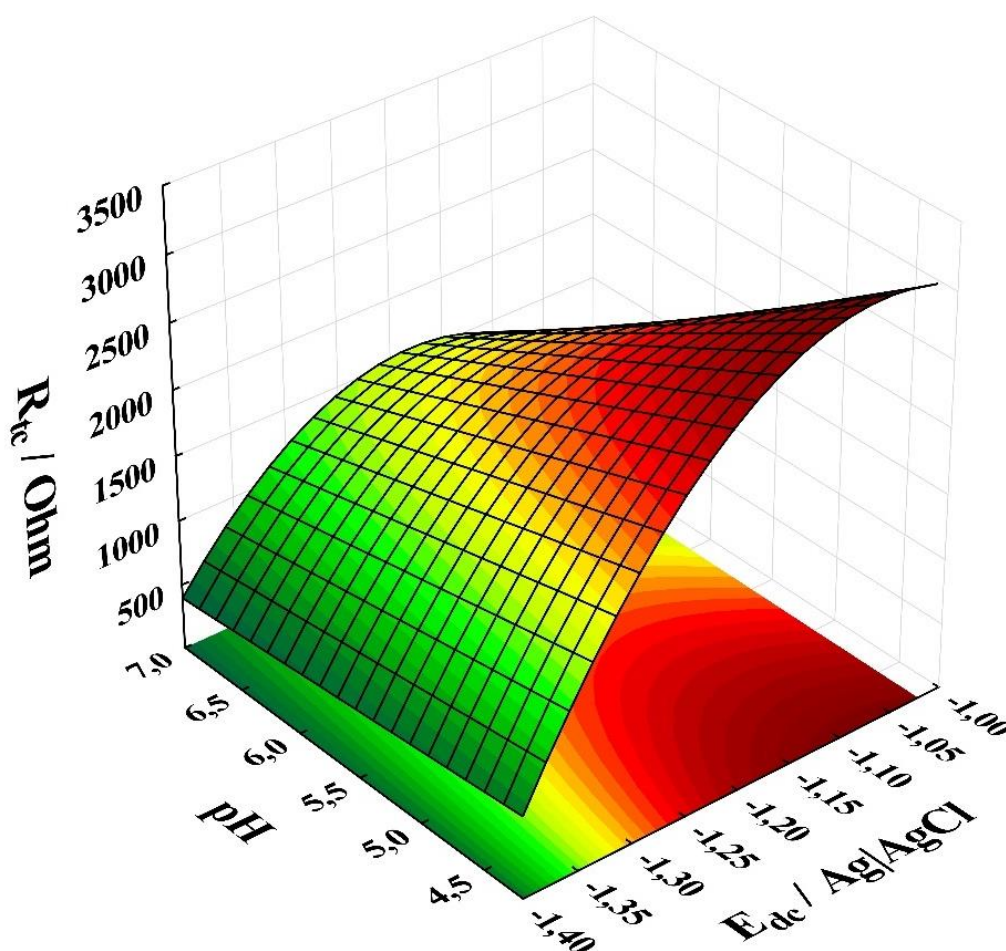


Fonte: O próprio autor (2024).

A superfície de resposta obtida da Eq. (25) para a resposta  $R_{tc}$  em função do  $E_{dc}$  e do valor de pH está ilustrado na Figura 23. Como pode ser visto, esses resultados demonstram que ambas as variáveis (ou seja, valores de  $E_{dc}$  e pH) foram estatisticamente significativas, mostrando valores de  $R_{tc}$  mais elevados para sobrepotenciais catódicos e valores de pH mais baixos. A redução gradual no valor  $R_{tc}$  quando o sobrepotencial catódico aumenta é atribuída à melhor auto-dopagem do eletrodo de TNT. Ou seja, a auto-dopagem colaborou para a formação de sítios  $Ti^{3+}$  e vacâncias de oxigênio (imperfeições), reduzindo então o valor de  $R_{tc}$ , conforme discutido anteriormente.

Diferentemente das demais respostas apresentadas na Figura 21 e 22, o valor do pH foi estatisticamente significativo (na faixa de pH estudada) na resposta  $R_{tc}$  para sobrepotenciais catódicos mais baixos. Este comportamento pode ser atribuído à interação negativa (efeito sinérgico no módulo) entre as variáveis  $E_{dc}$  e pH, mais pronunciada em valores de pH mais elevados.

**Figura 23** – Superfícies de respostas obtidas pelo planejamento  $2^2$  em função de  $R_{tc}$



Fonte: O próprio autor (2024).

Finalmente, levando em consideração que o  $pH_{pzc}$  estimado para o eletrodo SD-TNT é próximo de 5,6, para valores de pH inferiores a 5,62 a superfície SD-TNT é carregada positivamente ( $Ti-OH_2^+$ ), enquanto em valores de pH superiores a 5,63 a superfície é carregada negativamente ( $Ti-O^-$ ). Como o primeiro valor de  $pK_a$  do corante MB é igual a 3,8, para soluções em  $pH < pK_{a1}$  (ou seja,  $pH < 3,8$ ), o corante MB pode ser representado como  $MB^{++}$  (ou seja, carga 2+). Como seu segundo  $pK_a$  é

11,2, para soluções com pH acima de 3,8 e abaixo de 11,2 (ou seja, no intervalo de  $3,8 < \text{pH} < 11,2$ ), apresentará uma carga positiva, sendo representada como  $\text{MB}^+$ . Em pH acima de 11,2 será desprotonado, representado como MB (Hemdan, 2023; Sousa *et al.*, 2019). Conseqüentemente, em pH 7,0 ocorre um aumento de capacitância, diretamente associado a CPE-T, resultante da atração mútua de cargas entre a superfície negativa do SD-TNT (i.e.,  $\text{Ti} - \text{O}^-$ ) e as cargas positivas do corante ( $\text{MB}^+$ ) e  $\text{H}^+$  espécies. Em pH 4,2 há uma redução na capacitância do eletrodo SD-TNT, devido à repulsão entre a superfície carregada positivamente do eletrodo SD-TNT (ou seja,  $\text{Ti-OH}^{2+}$ ) e as espécies  $\text{MB}^+$  e  $\text{H}^+$ . Portanto, em pH 7,0 e valor potencial de  $-1,4$  V, o parâmetro CPE-T demonstra um acúmulo de carga positiva na interface, conforme indicado na superfície de resposta da Figura 22. O aumento progressivo da concentração de MB na região interfacial pode causar sua polimerização (Karyakin *et al.*, 1993), obstruindo sítios ativados e formação de novos sítios. Embora este processo contribua para o aumento do  $R_{tc}$  e dificulte o aumento da auto-dopagem, ele pode ser considerado um método sensato para analitos e corantes catiônicos.

Portanto, da mesma forma que foi confirmada a resposta superficial para a Figura 23, a melhor condição para a redução de  $R_{tc}$ , e conseqüentemente, para a construção de uma curva analítica consiste em  $E_{dc} = -1,4$  V e  $\text{pH} = 7,0$ , conforme discutido anteriormente. Então, o pH é substancial para que o SD-TNT fique carregado negativamente e melhore o processo adsortivo do  $\text{MB}^+$ , enquanto o potencial aplicado promove a auto-dopagem, que está diretamente relacionada à formação de sítios de  $\text{Ti}^{3+}$  estabilizados por espécies catiônicas, como Íons  $\text{MB}^+$  e  $\text{H}^+$ .

#### 5.4.3 Curva Analítica Para Amostra de Água Obtida de um Ribeirão

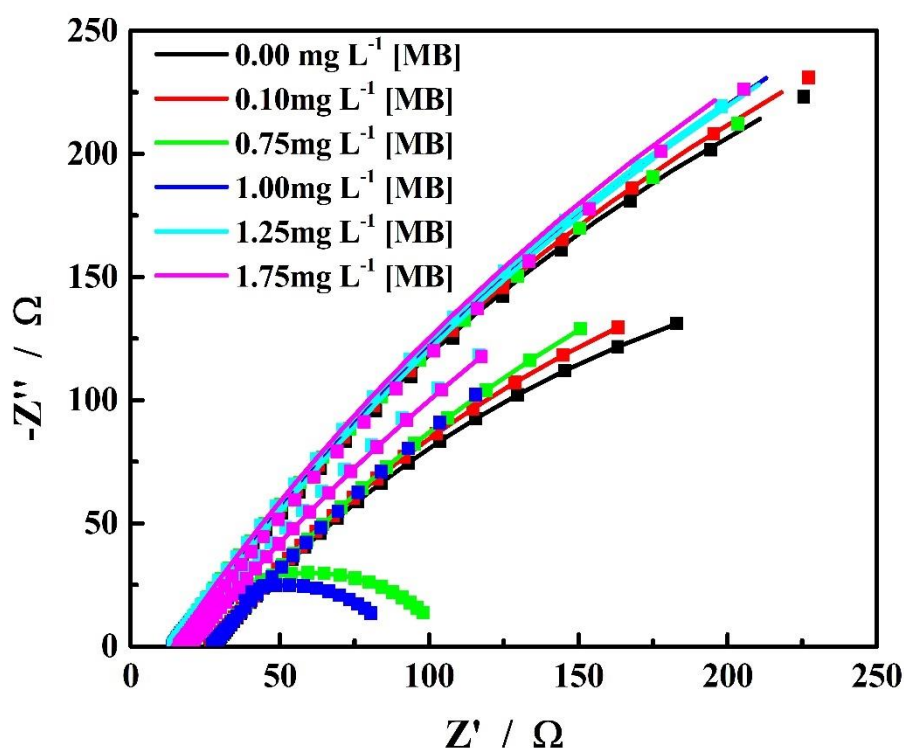
Na Figura 24, são demonstrados os resultados de EIE obtidos para as amostras de SD-TNT na presença de AM, dissolvido em amostra obtida do rio Ema (município de Rolândia-PR-Brasil) (Nascimento Santos *et al.*, 2023). Os dados foram ajustados empregando o mesmo circuito equivalente utilizado para o SD-TNT na presença de AM dissolvido em solução eletrolítica em água ultrapura (Tabela 5 e Figura. 20). A partir dos valores de  $R_{tc}$  obtidos (compilados na Tabela 6), construiu-se uma curva analítica da resistência de transferência de carga em função da concentração de AM (0,00, 0,10, 0,75, 1,00, 1,25, 1,75  $\text{mg L}^{-1}$ ), Figura 26.

**Tabela 6.** Parâmetros dos Circuitos Equivalentes obtidos por meio do ajuste dos dados experimentais de EIE das soluções de AM na faixa de concentração de 0,00 a 1,75 mg L<sup>-1</sup> para a amostra real produzida com a água do Ribeirão Ema.

[AM] / mg L <sup>-1</sup>	R <sub>s</sub> / Ω	CPE-T / mF s <sup>(1-α)</sup>	CPE-P	R <sub>tc</sub> / Ω
0,00	20,18 (±6,44)	18,80 (±2,57)	0,67 (±3,48.10 <sup>-2</sup> )	917 (±280)
0,10	19,26 (±6,60)	20,39 (±4,22)	0,66 (±2,54.10 <sup>-2</sup> )	1001 (±287)
0,75	19,60 (±6,80)	21,59 (±5,36)	0,66 (±277.10 <sup>-2</sup> )	1099 (±264)
1,00	18,89 (±7,10)	12,75 (±11,04)	0,66 (±3,09.10 <sup>-2</sup> )	1184 (±223)
1,25	15,66 (±1,33)	24,09 (±8,12)	0,66 (±2,92.10 <sup>-2</sup> )	1268 (±127)
1,75	16,44 (±2,59)	24,11 (±8,23)	0,65 (±2,95.10 <sup>-2</sup> )	1435 (±164)

Fonte: O próprio autor (2024).

**Figura 24** –Diagrama de Nyquist obtidos por EIE, para eletrodo de SD-TNT com AM (0,00 a 1,75 mg L<sup>-1</sup>) em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> em E<sub>dc</sub> -1,4 V realizado na faixa de frequências de 100 kHz a 10 mHz. pH = 7,00



Fonte: O próprio autor (2024).

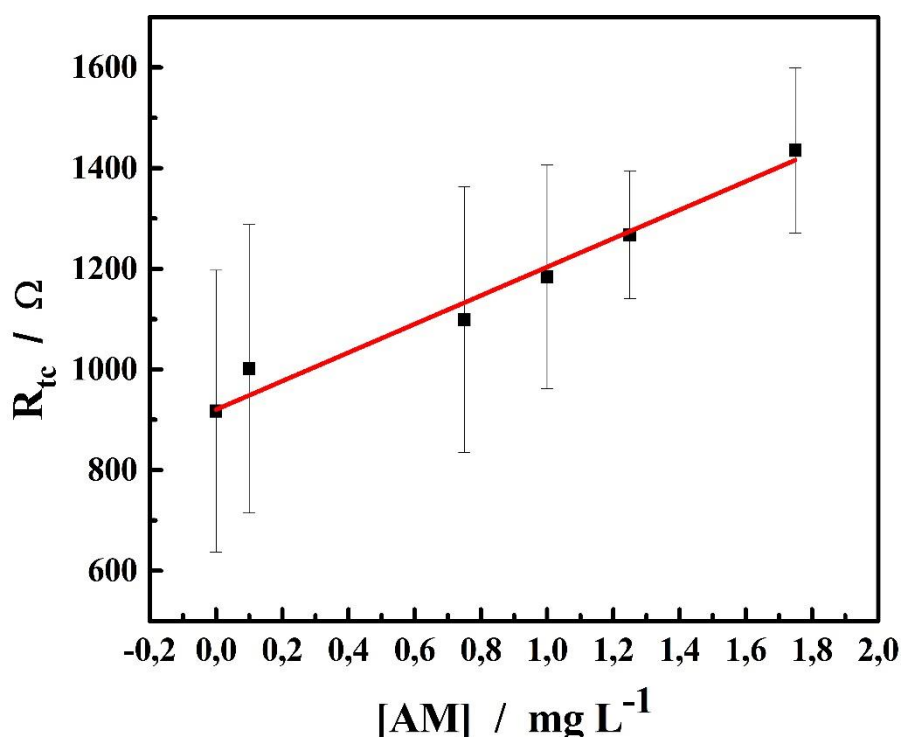
Apesar das flutuações observadas para os dados de R<sub>tc</sub> (Tabela 6), oriundos, possivelmente, dos efeitos de matriz, isto é, efeitos sinérgicos ou antagônicos entre os íons presentes na solução, foi possível obter uma correlação linear de R<sup>2</sup> = 0,976, Figura 25. Isso demonstra que o SD-TNT possui a potencialidade, mesmo em amostras reais (que apresentam grande complexidade), de atuar como um sensor

impedimétrico de analitos nas concentrações ordinariamente encontradas em efluentes têxteis, na ordem ppm ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (Oladoye *et al.*, 2022).

Confrontando os dados da Tabela 5 e da Tabela 6, ou seja, os dados de EIE obtidos para AM diluído em solução eletrolítica em água ultrapura e água de um ribeirão, respectivamente, percebe-se alguns efeitos gerais: a redução, em média, dos valores de  $R_s$ , CPE-T e CPE-P, além de um aumento nos valores de  $R_{tc}$

A redução nos valores de CPE-P indicam que, diluir o AM em uma água de amostra real, provoca uma pequena redução do comportamento capacitivo do SD-TNT, provavelmente associado ao aumento de íons presentes em solução. Isso é corroborado pela redução significativa do elemento de fase constante, no mínimo de 50%, devido à maior dificuldade do nanotubo em adsorver espécies nessa condição. A redução do  $R_s$  e o aumento do  $R_{tc}$  também podem ser explicados pela maior presença de íons próximos a interface do SD-TNT. Esse aumento de íons próximos a interface, possivelmente, impediriam a interação desta interface com os íons  $\text{H}^+$ , reduzindo o  $R_s$ , e o processo de transferência de carga, gerando um aumento no valor de  $R_{tc}$ .

**Figura 25** – Curva analítica obtida empregando a relação entre a concentração de AM e  $R_{tc}$  do SD-TNT em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  produzida com água do Ribeirão Ema. Para EIE aplicando  $E_{dc} -1,4 \text{ V}$  de  $100 \text{ kHz}$  a  $10 \text{ mHz}$  representada pela Eq.  $R_{tc} = 920,15 + 583,46 [\text{AM}]$  com  $R^2 = 0,976$



Fonte: O próprio autor (2024)..

## 6 CONCLUSÃO

Os nanotubos de dióxido de titânio não dopado, TNT, e auto-dopado, SD-TNT, tiveram suas estruturas caracterizadas por MEV e DRX. Essas técnicas demonstraram que o processo de auto-dopagem não altera a morfologia do material. Porém, a partir dos espectros Raman, foi possível identificar variações no modo  $E_g^1$  ( $\approx 135 \text{ cm}^{-1}$ ), associado a formação de vacâncias na nanoestrutura do SD-TNT. Portanto, a auto-dopagem elevou o número de defeitos no nanotubo. Esse aumento de defeitos foi associado a formação de espécies  $Ti^{3+}$  e a vacâncias de oxigênio.

Os resultados de EIE e VC corroboraram com a espectroscopia Raman, uma vez que identificaram apenas um processo de transferência de carga, mais uma vez, atribuído as espécies  $Ti^{3+}$  para o SD-TNT, pois o TNT apresentou um comportamento próximo a de um capacitor ideal. Considerando que os resultados de EIE, para o SD-TNT, em diferentes valores de pH (3,0 e 5,2), demonstraram uma redução no  $R_{TC}$  observado, inferiu-se que a auto-dopagem também depende da interação entre espécies  $Ti^{3+}$  e cátions (como o  $H^+$ ). A partir dessas conclusões, foi possível construir uma representação esquemática do processo de auto-dopagem que envolve (Figura 14), de modo sumário: a protonação do dióxido de titânio; a clivagem heterolítica da ligação  $Ti-O-Ti$ ; saída de água e a transferência de um elétron a espécie  $Ti^{4+}$ .

Ainda sobre os dados de EIE, cabe destacar, também, que há um aumento abrupto na capacitância (C) e uma redução acentuada em  $\alpha$  quando o TNT e SD-TNT foram submetidos a potenciais entre  $-1,2$  e  $-1,4$  V. Logo, inferiu-se que nesse intervalo a auto-dopagem ocorre de modo significativo.

A presença de analito, azul de metileno (AM), nas soluções eletrolíticas de SD-TNT, foi avaliada a partir da EIE e da VC. A VC demonstrou apenas um processo irreversível da oxidação de AM na superfície do eletrodo. Essa oxidação, possivelmente, foi a responsável pelo aumento de  $R_{TC}$  quando se compara os experimentos de EIE, para o SD-TNT, na ausência e presença do analito. A correlação entre o  $R_{TC}$  e a concentração de analito (na faixa de  $0,10$  a  $1,75 \text{ mg L}^{-1}$ ) demonstrou-se linear ( $R^2 = 0,999$ ) e permitiu a construção de uma curva analítica.

Antes de submeter o SD-TNT a uma amostra real, obtida do Ribeirão Ema (Rolândia – PR), realizou-se um planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central, que avaliou os parâmetros pH e  $E_{dc}$  em função do  $\alpha$ , Q e  $R_{TC}$ . As superfícies de resposta obtidas demonstraram, conforme esperado, que  $E_{dc}$  foi o fator preponderante para

todos os parâmetros. O pH demonstrou influência significativa nos valores de  $R_{tc}$ , demonstrando que há necessidade de se considerar o potencial hidrogeniônico ao se construir uma curva analítica em função desse parâmetro. Os menores valores de  $R_{TC}$  foram obtidos em potencial  $-1,4$  V e pH 7,00. Esse valor ótimo de pH foi associado ao fato do  $pH_{pcz}$  do SD-TNT ser de 5,63, implicando que, nessa condição, a superfície do nanotubo se encontra negativa e permite uma melhor interação entre o corante catiônico e o SD-TNT.

Por fim, na condição otimizada, foi obtida uma curva analítica de  $R_{tc}$  *versus* a concentração de AM em solução eletrolítica de água de rio. Apesar das flutuações nos dados devido à complexidade da matriz, foi encontrada uma correlação linear entre os dados ( $R^2 = 0,976$ ), demonstrando o potencial do SD-TNT como plataforma sensorial de poluentes.

## REFERÊNCIAS

- ADÁN, C.; MARUGÁN, J.; SÁNCHEZ, E.; PABLOS, C.; GRIEKEN, R. VAN. Understanding the effect of morphology on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotube array electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 191, p. 521–529, fev. 2016.
- AGUILAR, M. S.; ZARAZÚA, I.; RODRÌGUEZ, R. A.; LÓPEZ-LUKE, T.; ROSAS, G. Photovoltaic study of TiO<sub>2</sub> films sensitized with Cu<sub>2</sub>O and CdS QDs for applications in a solar cell. **Journal of Solid-State Chemistry**, v. 305, p. 122648, jan. 2022.
- AHMADI, Y.; TEYMOURINIA, H.; HOSSEININEZHAD, S.; RAMAZANI, A. DFT and TD-DFT optoelectronic study on hybrid alizarin-carbazol based dyes incorporated on titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) for dye sensitized solar cell application. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 162, p. 112153, abr. 2024.
- AKBAL VURAL, O.; YAMAN, Y. T.; BOLAT, G.; ABACI, S. Human Serum Albumin–Gold Nanoparticle Based Impedimetric Sensor for Sensitive Detection of miRNA-200c. **Electroanalysis**, v. 33, n. 4, p. 925–935, abr. 2021.
- AKHTER, F.; ALAHI, MD. E. E.; SIDDIQUEI, H. R.; GOONERATNE, C. P.; MUKHOPADHYAY, S. C. Graphene Oxide (GO) Coated Impedimetric Gas Sensor for Selective Detection of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) With Temperature and Humidity Compensation. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, n. 4, p. 4241–4249, fev. 2021.
- ALBU, S. P.; ROY, P.; VIRTANEN, S.; SCHMUKI, P. Self-organized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Critical Effects on Morphology and Growth. **Israel Journal of Chemistry**, v. 50, n. 4, p. 453–467, 26 out. 2010.
- ALMEIDA, L. C.; GARCIA-SEGURA, S.; BOCCHI, N.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 1–2, p. 21–30, mar. 2011.
- ALMEIDA, L. C.; SILVA, B. F.; ZANONI, M. V. B. Combined photoelectrocatalytic/electro-Fenton process using a Pt/TiO<sub>2</sub>NTs photoanode for enhanced degradation of an azo dye: A mechanistic study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 734, p. 43–52, nov. 2014.
- ALMEIDA, L. C.; ZANONI, M. V. B. Decoration of Ti/TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Pt Nanoparticles for Enhanced UV-Vis Light Absorption in Photoelectrocatalytic Process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2014.
- ANTUNES, E. C. E. DA S.; PEREIRA, J. E. S.; FERREIRA, R. L. DA S.; MEDEIROS, M. DE F. D. DE; BARROS NETO, E. L. Remoção de corante textil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. **HOLOS**, v. 3, p. 81–97, set. 2018.
- ARA, M.; GHAFURI, H. Design and preparation of a novel Mg–Al LDH@EDTA-Melamine nanocomposite for effective adsorptive removal of methylene blue and rhodamine B dyes from water. **Heliyon**, v. 10, n. 12, p. e32447, jun. 2024.

BAFAQEER, A.; AMIN, N. A. S.; TAHIR, M.; UMMER, A. C.; THABIT, H. A.; THERAVALAPPIL, R.; USMAN, J.; AHMAD, N. Construction of Glucose Precursor Carbon/TiO<sub>2</sub> heterojunction with High Ligand-to-Metal Charge Transfer (LMCT) for Visible Light Driven CO<sub>2</sub> Reduction. **Chemical Engineering Research and Design**, nov. 2023.

BAMOLA, P.; BHOUMIK, A.; DWIVEDI, C.; KAUSHIK, V.; SHARMA, H. Enhanced photocatalytic activity in TiO<sub>2</sub> mixed phase nanostructures. **Materials Today: Proceedings**, v. 28, p. 32–36, 2020.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. [s.l.] Willey, 2018.

BASTUG AZER, B.; GULSARAN, A.; PENNING, J. R.; SARITAS, R.; KOCER, S.; BENNETT, J. L.; DEVDAS ABHANG, Y.; POPE, M. A.; ABDEL-RAHMAN, E.; YAVUZ, M. A Review: TiO<sub>2</sub> based photoelectrocatalytic chemical oxygen demand sensors and their usage in industrial applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 918, p. 116466, ago. 2022.

BEHROUZEH, M.; MEHDI PARIVAZH, M.; DANESH, E.; JAVAD DIANAT, M.; ABBASI, M.; OSFOURI, S.; ROSTAMI, A.; SILLANPÄÄ, M.; DIBAJ, M.; AKRAMI, M. Application of Photo-Fenton, Electro-Fenton, and Photo-Electro-Fenton processes for the treatment of DMSO and DMAC wastewaters. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 11, p. 104229, nov. 2022.

BERA, T. K. Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) for Photovoltaic Materials: Possibilities and Challenges. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 955, n. 1, p. 012076, nov. 2020.

BERRADJA, A. Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates. In: **Corrosion Inhibitors**. [s.l.] IntechOpen, 2019. .

BESSEGATO, G. G.; ALMEIDA, L. C. DE; FERREIRA, S. L. C.; ZANONI, M. V. B. Experimental design as a tool for parameter optimization of photoelectrocatalytic degradation of a textile dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 4, p. 103264, ago. 2019.

BESSEGATO, G. G.; HUDARI, F. F.; ZANONI, M. V. B. Self-doped TiO<sub>2</sub> nanotube electrodes: A powerful tool as a sensor platform for electroanalytical applications. **Electrochimica Acta**, v. 235, p. 527–533, maio 2017.

BHAGABATI, P. A Review on Chemical Synthesis and Density Enhancement in HAp / TiO<sub>2</sub> Implants. **International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology**, v. 9, n. 9, p. 1571–1577, set. 2021.

BOJADZIC, D.; ALCAZAR, O.; BUCHWALD, P. Methylene Blue Inhibits the SARS-CoV-2 Spike–ACE2 Protein-Protein Interaction—a Mechanism that can Contribute to its Antiviral Activity Against COVID-19. **Frontiers in Pharmacology**, v. 11, jan. 2021.

BREDAR, A. R. C.; CHOWN, A. L.; BURTON, A. R.; FARNUM, B. H. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications. **ACS**

**Applied Energy Materials**. American Chemical Society, jan. 2020.

BROSEL-OLIU, S.; MERGEL, O.; URIA, N.; ABRAMOVA, N.; RIJN, P. VAN; BRATOV, A. 3D impedimetric sensors as a tool for monitoring bacterial response to antibiotics. **Lab on a Chip**, v. 19, n. 8, p. 1436–1447, 2019.

BRUG, G. J.; EEDEN, A. L. G. VAN DEN; SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTERS, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 176, n. 1–2, p. 275–295, set. 1984.

BU, E.; CHEN, X.; LÓPEZ-CARTES, C.; CAZAÑA, F.; MONZÓN, A.; MARTÍNEZ-LÓPEZ, J.; DELGADO, J. J. Effect of the TiO<sub>2</sub>-carbon interface on charge transfer and ethanol photo-reforming. **Catalysis Today**, v. 422, p. 114220, out. 2023.

BUDDIGA, L. R.; SAILAJA, B. B. V.; RAO GAJULA, G.; NAYAK, S. R. An Investigation on Characterizations and Application of Cu-TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Nanocomposite for Degradation of Indigo carmine Dye. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 156, p. 111171, out. 2023.

BUSANI, T.; DEVINE, R. A. B. Dielectric and infrared properties of TiO<sub>2</sub> films containing anatase and rutile. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, n. 8, p. 870–875, 1 ago. 2005.

CAO, G.; CUI, B.; WANG, W.; TANG, G.; FENG, Y.; WANG, L. Fabrication and photodegradation properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes on porous Ti by anodization. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, n. 8, p. 2581–2587, ago. 2014.

CAO, N.; CHEN, Z.; ZANG, K.; XU, J.; ZHONG, J.; LUO, J.; XU, X.; ZHENG, G. Doping strain induced bi-Ti<sup>3+</sup> pairs for efficient N<sub>2</sub> activation and electrocatalytic fixation. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, dez. 2019.

CHANG, X.; ZALM, J. VAN DER; THIND, S. S.; CHEN, A. Electrochemical oxidation of lignin at electrochemically reduced TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 863, p. 114049, abr. 2020.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, jul. 2007.

CHEN, Z.; REN, X.; YANG, L.; FU, N.; AN, X. Self-templating synthesis and photocatalytic activity of hollow TiO<sub>2</sub> microspheres prepared by the sol-gel + solvothermal method. **Applied Surface Science**, v. 619, p. 156731, maio 2023.

CHO, Y. C.; AHN, S. IL. Fabricating a Raman spectrometer using an optical pickup unit and pulsed power. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 11692, jul. 2020.

CIUCCI, F. Modeling electrochemical impedance spectroscopy. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 13, p. 132–139, fev. 2019.

CÓRDOBA-TORRES, P.; OLIVEIRA, N. T. C.; BOLFARINI, C.; ROCHE, V.;

NOGUEIRA, R. P. Electrochemical impedance analysis of TiO<sub>2</sub> nanotube porous layers based on an alternative representation of impedance data. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 737, p. 54–64, jan. 2015.

CUI, X.; JIANG, G.; ZHAO, Z.; XU, C.; BAI, W.; WANG, Y.; DUAN, A.; LIU, J.; WEI, Y. Facile regulation of crystalline phases and exposed facets on Ti<sup>3+</sup> self-doped TiO<sub>2</sub> for efficient photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 24, p. 10819–10832, dez. 2016.

DHARMALE, N.; CHAUDHURY, S.; KAR, J. Pressure-Induced Phase Transition Study on Brookite to Rutile TiO<sub>2</sub> Transformation. **ECS Journal of Solid-State Science and Technology**, v. 10, n. 7, p. 071021, jul. 2021.

DHILEEPAN, M. D.; RAJAN, A.; NEPPOLIAN, B. Hydrazine -functionalized perylene diimide integrated Ti<sup>3+</sup> self-doped TiO<sub>2</sub> heterostructure for visible light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 50, p. 420–430, jan. 2024.

ESPINOZA, E. M.; CLARK, J. A.; SOLIMAN, J.; DERR, J. B.; MORALES, M.; VULLEV, V. I. Practical Aspects of Cyclic Voltammetry: How to Estimate Reduction Potentials When Irreversibility Prevails. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 5, p. H3175–H3187, jan. 2019.

FARZANEH, A.; MOHAMMADZADEH, A.; ESRAFILI, M. D.; MERMER, O. Experimental and theoretical study of TiO<sub>2</sub> based nanostructured semiconducting humidity sensor. **Ceramics International**, v. 45, n. 7, p. 8362–8369, maio 2019.

FERNANDES, J. A.; KOHLRAUSCH, E. C.; KHAN, S.; BRITO, R. C.; MACHADO, G. J.; TEIXEIRA, S. R.; DUPONT, J.; LEITE SANTOS, M. J. Effect of anodization time and thermal treatment temperature on the structural and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Journal of Solid-State Chemistry**, v. 251, p. 217–223, jul. 2017.

FULTZ, B.; HOWE, J. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

GALVAN, J.; BORSOI, M. X.; JULEK, L.; BORDIN, D.; CABRAL, L. P. A.; POMINI, M. C.; ALVES, F. B. T. Methylene Blue for the Treatment of Health Conditions: a Scoping Review. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 64, 2021.

GHARBI, O.; TRAN, M. T. T.; TRIBOLLET, B.; TURMINE, M.; VIVIER, V. Revisiting cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy analysis for capacitance measurements. **Electrochimica Acta**, v. 343, p. 136109, maio 2020.

GILLMAN, G. P.; UEHARA, G. Charge Characteristics of Soils with Variable and Permanent Charge Minerals: II. Experimental. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, n. 2, p. 252–255, mar. 1980.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639–1657, jun. 2011.

Greff, R.; Peat, R.; Peter, L.M.; Pletcher, D.; Robinson, J.; **Instrumental Methods in**

**Electrochemistry**, New York, John Wiley & Sons LTD., Ellis Horwood Limited, 1985.

HAGHSHENAS, N.; FALLETTA, E.; CERRATO, G.; GIORDANA, A.; BIANCHI, C. L. Tuning the visible-light-driven photocatalytic properties of multi-decorated TiO<sub>2</sub> by noble metals towards both propionic acid and NO<sub>x</sub> degradation. **Catalysis Communications**, v. 181, p. 106728, ago. 2023.

HALLEMANS, N.; HOWEY, D.; BATTISTEL, A.; SANIEE, N. F.; SCARPIONI, F.; WOUTERS, B.; MANTIA, F. LA; HUBIN, A.; WIDANAGE, W. D.; LATAIRE, J. Electrochemical impedance spectroscopy beyond linearity and stationarity—A critical review. **Electrochimica Acta**, v. 466, p. 142939, out. 2023.

HARYATI, T.; DIANA, A. N.; SOFIYAH, O.; NELUMBIUM, T. P.; ANDARINI, N.; SULISTIYO, Y. A.; SUWARDIYANTO, S. One-Step Hydrothermal Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Photodegradation Activity towards Diazinon. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 18, n. 4, p. 713–723, dez. 2023.

HASSAN, H. M. A.; ALSOHAIMI, I. H.; EL-AASSAR, M. R.; EL-HASHEMY, M. A.; EL-SAYED, M. Y.; ALOTAIBI, N. F.; BETIHA, M. A.; ALSUHYBANI, M.; ALENAZI, R. A. Electrospun TiO<sub>2</sub>-GO/PAN-CA nanofiber mats: A novel material for remediation of organic contaminants and nitrophenol reduction. **Environmental Research**, v. 234, p. 116587, out. 2023.

HEMDAN, S. S. The Shift in the Behavior of Methylene Blue Toward the Sensitivity of Medium: Solvatochromism, Solvent Parameters, Regression Analysis and Investigation of Cosolvent on the Acidity Constants. **Journal of Fluorescence**, v. 33, n. 6, p. 2489–2502, nov. 2023.

HIRSCHORN, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; MUSIANI, M. Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 12, p. C458, 2010a.

\_\_\_\_\_. Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 12, p. C452, 2010b.

HONG, S. P.; KIM, S.; KIM, N.; YOON, J.; KIM, C. A short review on electrochemically self-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Synthesis and applications. **Korean Journal of Chemical Engineering**. Springer New York LLC, nov. 2019.

HSU, C. H.; MANSFELD, F. Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y<sub>0</sub> into a Capacitance. **Corrosion**, v. 57, n. 9, p. 747–748, set. 2001.

HU, Y.; LI, L.; ZHANG, Z.; GAO, S.; GUO, J.; YANG, P. Improving photoelectric properties by using Nb-doping on TiO<sub>2</sub>. **Chemical Physics Letters**, v. 803, set. 2022.

IKREDEEGH, R. R.; HOSSEN, MD. A.; TAHIR, M.; AZIZ, A. A. A comprehensive review on anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays (TNTAs) and their composite photocatalysts for environmental and energy applications: Fundamentals, recent advances and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 499, p. 215495, jan. 2024.

IMAZEKI, D.; GILS, C. C. VAN; NISHIO, K.; SHIMIZU, R.; HITOSUGI, T. Effects of

Anisotropy in Rutile TiO<sub>2</sub> on the Performance of Solid-State Lithium Batteries. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 9, p. 8338–8343, set. 2020.

JONES, R. R.; HOOPER, D. C.; ZHANG, L.; WOLVERSON, D.; VALEV, V. K. Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, p. 231, dez. 2019.

KARYAKIN, A. A.; STRAKHOVA, A. K.; KARYAKINA, E. E.; VARFOLOMEYEV, S. D.; YATSIMIRSKY, A. K. The electrochemical polymerization of methylene blue and bioelectrochemical activity of the resulting film. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, v. 32, n. 1, p. 35–43, set. 1993.

KATAL, R.; MASUDY-PANAH, S.; TANHAEI, M.; FARAHANI, M. H. D. A.; JIANGYONG, H. A review on the synthesis of the various types of anatase TiO<sub>2</sub> facets and their applications for photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, p. 123384, mar. 2020.

KE, C.; MA, J.; NI, J.; PENG, Z. A study of the growth mechanism of large-diameter double-wall TiO<sub>2</sub> nanotube arrays fabricated by high voltage anodization. **Annals of Translational Medicine**, v. 11, n. 1, p. 18–18, jan. 2023.

KHAN, H.; SHAH, M. U. H. Modification Strategies of TiO<sub>2</sub> Based Photocatalysts for Enhanced Visible Light Activity and Energy Storage Ability: A Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 111532, nov. 2023.

KHANNA, S.; MARATHEY, P.; PANELIYA, S.; CHAUDHARI, R.; VORA, J. Fabrication of rutile – TiO<sub>2</sub> nanowire on shape memory alloy: A potential material for energy storage application. **Materials Today: Proceedings**, v. 50, p. 11–16, 2022.

KIM, C.; KIM, S.; LEE, J.; KIM, J.; YOON, J. Capacitive and Oxidant Generating Properties of Black-Colored TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Fabricated by Electrochemical Self-Doping. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 14, p. 7486–7491, abr. 2015.

KIM, M.; CHOI, J.; LEE, W.; AHN, Y.-Y.; LEE, H.; CHO, K.; LEE, J. Performance of Magnéli phase Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and Ti<sup>3+</sup> self-doped TiO<sub>2</sub> as oxygen vacancy-rich titanium oxide anodes: Comparison in terms of treatment efficiency, anodic degradative pathways, and long-term stability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 337, p. 122993, nov. 2023.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 702, set. 1983.

KOVALENKO, D. L.; DOBROMIR, M.; VASKEVICH, V. V.; SEMCHENKO, A. V.; LUCA, D.; SIDSKI, V. V.; TYULENKOVA, O. I.; KOSENOK, Y. A. Sol-gel Synthesis TiO<sub>2</sub> Nanotubes Based on ZnO Nanorods, for Use in Solar Cells. In: **Research and Education: Traditions and Innovations**. p. 251–258.

KOZIK, V. V.; BORILO, L. P.; LYUTOVA, E. S.; BRICHKOV, A. S.; CHEN, Y.-W.; IZOSIMOVA, E. A. Preparation of CaO@TiO<sub>2</sub> –SiO<sub>2</sub> Biomaterial with a Sol-Gel Method for Bone Implantation. **ACS Omega**, v. 5, n. 42, p. 27221–27226, out. 2020.

KUANG, J.; XING, Z.; YIN, J.; LI, Z.; TAN, S.; LI, M.; JIANG, J.; ZHU, Q.; ZHOU, W.

Ti<sup>3+</sup> self-doped rutile/anatase/TiO<sub>2</sub>(B) mixed-crystal tri-phase heterojunctions as effective visible-light-driven photocatalysts. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2568–2578, jan. 2020.

KUPPUSWAMY, G. P.; MATADA, M. S. S.; MARAPPAN, G.; MANOHARAN, R.; N, M. S.; MANGALAMPALLI, K. S. R. N.; JAYARAMAN, S. V.; SIVALINGAM, Y. Electrical transport properties and impedance analysis of Pt/TiO<sub>2</sub> Nanorods/FTO heterojunction device. **Surfaces and Interfaces**, v. 43, p. 103554, dez. 2023.

LAN, A.; WANG, X.; WANG, T.; SONG, Y. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as a photoelectrochemical platform for sensitive Ag<sup>+</sup> ion detection based on a chemical replacement reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 931, p. 117177, fev. 2023.

LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. New York, NY: Springer New York, 2014.

LEASEN, S.; SRITUNYALUCKSANA-DANGTIP, K.; HODAK, J. H.; SRISALA, J.; KULSING, C.; VEERASIA, W. Using Electrochemical Impedance Spectroscopy of Methylene Blue and Ferricyanide for DNA Sensing Surface Characterization. In: **Chemistry for Sustainable Development**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. p. 249–264.

LI, C.; LI, N.; YANG, L.; LIU, L.; ZHANG, D. Synthesis of fluorescent carbon dots by B/P doping and application for Co<sup>2+</sup> and methylene blue detection. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 309, p. 123824, mar. 2024.

LI, G.; ANDERSON, L.; CHEN, Y.; PAN, M.; ABEL CHUANG, P.-Y. New insights into evaluating catalyst activity and stability for oxygen evolution reactions in alkaline media. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 2, n. 1, p. 237–251, 2018.

LI, J.; AO, J.; ZHONG, C.; YIN, T. Three-dimensional nanobranched TiO<sub>2</sub>-carbon nanotube for high performance supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 563, p. 150301, out. 2021.

LI, M.; ZHANG, R.; ZOU, Z.; ZHANG, L.; MA, H. Optimizing physico-chemical properties of hierarchical ZnO/TiO<sub>2</sub> nano-film by the novel heating method for photocatalytic degradation of antibiotics and dye. **Chemosphere**, v. 346, p. 140392, jan. 2024.

LI, Q.; LIU, M.; HUANG, F.; ZUO, X.; WEI, X.; LI, S.; ZHANG, H. Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>@MnO<sub>2</sub> core-shell defective heterostructure for High-Voltage flexible supercapacitor and Zn-ion hybrid supercapacitor. **Chemical Engineering Journal**, v. 437, p. 135494, jun. 2022.

LI, Z.; DING, Y.; KANG, W.; LI, C.; LIN, D.; WANG, X.; CHEN, Z.; WU, M.; PAN, D. Reduction Mechanism and Capacitive Properties of Highly Electrochemically Reduced TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays. **Electrochimica Acta**, v. 161, p. 40–47, abr. 2015.

LIANG, R.; HU, Z.; WU, H.; LI, S.; ZHANG, X.; AROTIBA, O. A.; ZHOU, M. Ti<sup>3+</sup> self-doped and nitrogen-annealed TiO<sub>2</sub> nanocone arrays photoanode for efficient visible-LED-light-driven photoelectrocatalytic degradation of sulfamethazine. **Separation and**

**Purification Technology**, v. 314, jun. 2023.

LIAO, W.; YANG, J.; ZHOU, H.; MURUGANANTHAN, M.; ZHANG, Y. Electrochemically self-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for efficient visible light photoelectrocatalytic degradation of contaminants. **Electrochimica Acta**, v. 136, p. 310–317, ago. 2014.

LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of Detection A Closer Look at the IUPAC Definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 07, p. 712A-724A, jun. 1983.

LUAN, N. H.; CHANG, C. F. Efficient fabrication of robust and highly ordered free-standing TiO<sub>2</sub> nanotube layers. **Materials Research Bulletin**, v. 151, n. December 2021, p. 111829, 2022.

LV, R.; ZHANG, M.; HUANG, H.; YUAN, S.; LIU, L.; LI, K.; YUAN, J.; HU, H. Self-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with surface modification by ionic liquids for enhanced photoreduction of CO<sub>2</sub> to acetic acid. **Applied Surface Science**, v. 621, p. 156897, jun. 2023.

MAO, C.; ZUO, F.; HOU, Y.; BU, X.; FENG, P. In Situ Preparation of a Ti<sup>3+</sup> Self-Doped TiO<sub>2</sub> Film with Enhanced Activity as Photoanode by N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Reduction. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 39, p. 10485–10489, set. 2014.

MAO, Y.; WEN, Y.; CHEN, H.; LIAO, M. Tungsten-Oxide/Liquid Electrical-Double-Layer Capacitive Sensors and EIS Characterization for Liquid Pressure Monitoring. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 72, p. 1–8, 2023.

MARKEN, F.; NEUDECK, A.; BOND, A. M. Cyclic Voltammetry. In: **Electroanalytical Methods**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. p. 57–106.

MINGUZZI, A.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, C. M.; GALLO, A.; MONTIEL, V.; RONDININI, S. Evidence of Facilitated Electron Transfer on Hydrogenated Self-Doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystals. **ChemElectroChem**, v. 1, n. 8, p. 1415–1421, ago. 2014.

MIR, A.; AHMAD, R.; AALIM, M.; SOHAIL, A.; SHAH, M. A. Photoelectrochemical study of Ti<sup>3+</sup> self-doped Titania nanotubes arrays: A comparative study between chemical and electrochemical reduction. **Chemical Physics Letters**, v. 811, jan. 2023.

MO, C.; WEI, H.; WANG, T. Fabrication of a self-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode for electrochemical degradation of methyl orange. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 66, n. 7, p. 740–747, jul. 2019.

MUNGSUK, C.; YOMMEE, S.; SUPOTHINA, S.; CHUAYBAMROONG, P. Solar photocatalytic degradation of carbendazim in water using TiO<sub>2</sub> particle- and sol-gel dip-coating filters. **Results in Engineering**, v. 19, p. 101348, set. 2023.

MUTSAK AHMED, R.; HASAN, I. A review on properties and applications of TiO<sub>2</sub> and associated nanocomposite materials. **Materials Today: Proceedings**, v. 81, p. 1073–1078, 2023.

NA, S.; SEO, S.; LEE, H. Recent developments of advanced Ti<sup>3+</sup>-self-doped TiO<sub>2</sub> for efficient visible-light-driven photocatalysis. **Catalysts**. MDPI: jun. 2020.

NALDONI, A.; ALLIETA, M.; SANTANGELO, S.; MARELLI, M.; FABBRI, F.; CAPPELLI, S.; BIANCHI, C. L.; PSARO, R.; DAL SANTO, V. Effect of Nature and Location of Defects on Band gap Narrowing in Black TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 18, p. 7600–7603, maio 2012.

NASCIMENTO SANTOS, N. G.; SILVA, L. C.; GUIDONE, G. H. M.; MONTINI, V. H.; DIAS OLIVA, B. H.; NASCIMENTO, A. B.; SOUSA, D. N. R. DE; KURODA, E. K.; ROCHA, S. P. D. Water quality monitoring in southern Brazil and the assessment of risk factors related to contamination by coliforms and Escherichia coli. **Journal of Water and Health**, v. 21, n. 10, p. 1550–1561, out. 2023.

NICHOLSON, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 1351–1355, out. 1965.

NIE, S.; TAO, L.; LI, J.; WANG, W.; POLDORN, P.; HE, Y.; YIN, X.; WU, M. A single response to reducing gases by NiO-TiO<sub>2</sub> heterojunction nanocrystals. **Applied Surface Science**, v. 644, p. 158821, jan. 2024.

OBRADOVIĆ, M. D.; GOJKOVIĆ, S. LJ. Challenges in determining the electrochemically active surface area of Ni-oxides in the oxygen evolution reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 918, p. 116479, ago. 2022.

OLADOYE, P. O.; AJIBOYE, T. O.; OMOTOLA, E. O.; OYEWOLA, O. J. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, v. 16, p. 100678, dez. 2022.

ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 4, p. B129, 2006.

PANDYA, J. K.; DAI, H.; HE, L. An innovative filtration based Raman mapping technique for the size characterization of anatase titanium dioxide nanoparticles. **Talanta**, v. 224, p. 121836, mar. 2021.

PANG, Y. L.; LIM, S.; ONG, H. C.; CHONG, W. T. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO<sub>2</sub>-based nanotubes photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 481, p. 127–142, jul. 2014.

PEIGHAMBARDOUST, N. S.; AYDEMIR, U. Blue TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as semimetallic materials with enhanced photoelectrochemical activity towards water splitting. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 1642–1654, 2020.

PELOUCHOVA, H.; JANDA, P.; WEBER, J.; KAVAN, L. Charge transfer reductive doping of single crystal TiO<sub>2</sub> anatase. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 566, n. 1, p. 73–83, maio 2004.

PERDANA, M. Y.; JOHAN, B. A.; ABDALLAH, M.; HOSSAIN, MD. E.; AZIZ, MD. A.; BAROUD, T. N.; DRMOSH, Q. A. Understanding the Behavior of Supercapacitor Materials via Electrochemical Impedance Spectroscopy: A Review. **The Chemical Record**, v. 24, n. 5, maio 2024.

PEREZ-GONZALEZ, C.; SALVO-COMINO, C.; MARTIN-PEDROSA, F.; RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L.; GARCIA-CABEZON, C. A new data analysis approach for an AgNPs-modified impedimetric bioelectronic tongue for dairy analysis. **Food Control**, v. 156, p. 110136, fev. 2024.

PINTO, V. L.; CERVANTES, T. N. M.; SOTO, P. C.; SARTO, G.; BESSEGATO, G. G.; ALMEIDA, L. C. DE. Multivariate optimization of methylene blue dye degradation using electro-Fenton process with self-doped TiO<sub>2</sub> nanotube anode. **Chemosphere**, v. 344, p. 140336, dez. 2023.

PUGA, M. L.; VENTURINI, J.; CATEN, C. S. TEN; BERGMANN, C. P. Influencing parameters in the electrochemical anodization of TiO<sub>2</sub> nanotubes: Systematic review and meta-analysis. **Ceramics International**, v. 48, n. 14, p. 19513–19526, jul. 2022.

QIN, J.; CAO, Z.; LI, H.; SU, Z. Formation of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with ultra-small pore size. **Surface and Coatings Technology**, v. 405, p. 126661, jan. 2021.

QUIROZ, H. P.; QUINTERO, F.; ARIAS, P. J.; DUSSAN, A.; ZEA, H. R. Effect of fluoride and water content on the growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes synthesized via ethylene glycol with voltage changes during anodizing process. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 614, p. 012001, jul. 2015.

RAJARAMAN, T. S.; PARIKH, S. P.; GANDHI, V. G. Black TiO<sub>2</sub>: A review of its properties and conflicting trends. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, p. 123918, jun. 2020.

RIBEIRO, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy: a tool on the electrochemical investigations. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 6, p. 1626–1641, 2020.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 13, p. 2904–2939, mar. 2011.

SAKR, M. A. S.; OSMAN, W.; ABD-ELKADER, O. H.; ABDELSALAM, H.; ZHANG, Q. Tailoring TiO<sub>2</sub> finite nanotubes: Doping-induced modulation of electronic, optical, and hydrogen storage properties. **Fuel**, v. 359, p. 130334, mar. 2024.

SALDANHA, R. L.; GOMES, B. C.; ROCHA TORRES, G. DA; LIMA, B. R. DE; CASTRO, J. A. DE; SILVA, L. DA; FERREIRA, E. A. Inhibition of the oxygen evolution reaction during titanium passivation in aqueous phosphoric acid solution. **Journal of Solid-State Electrochemistry**, v. 24, n. 8, p. 1991–1998, ago. 2020.

SARTO, G.; CERVANTES, T. N. M.; SLONSKI, M. M.; MARTINS, J. V.; SOTO, P. C.; SANTANA, H. DE; ALMEIDA, L. C. DE. Synthesis of a SERRS substrate based on TiO<sub>2</sub> nanotubes films decorated with Ag nanoparticles for anthocyanins species determination in grape skin extracts. **Vibrational Spectroscopy**, v. 134, p. 103716, set. 2024.

SEECK, O. H.; MURPHY, B. X-Ray Diffraction: **Modern Experimental Techniques**. [s.l.] Pan Stanford Publishing, 2015.

SHIRVANI, M.; NAJI, L. Interface engineering of electrochemically deposited ZnO nanorods as electron transport layer in polymer solar cells using organic dyes.

**Materials Chemistry and Physics**, v. 259, p. 124064, fev. 2021.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach**. [s.l.] Wiley, 2004.

SOCORRO-PERDOMO, P. P.; FLORIDO-SUÁREZ, N. R.; MIRZA-ROSCA, J. C.; SACELEANU, M. V. EIS Characterization of Ti Alloys in Relation to Alloying Additions of Ta. **Materials**, v. 15, n. 2, p. 476 jan. 2022.

SOTO, P. C.; SALAMANCA-NETO, C. A. R.; MORAES, J. T.; SARTORI, E. R.; BESSEGATO, G. G.; LOPES, F.; ALMEIDA, L. C. A novel sensing platform based on self-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes for methylene blue dye electrochemical monitoring during its electro-Fenton degradation. **Journal of Solid-State Electrochemistry**, v. 24, n. 8, p. 1951–1959, ago. 2020.

SOUSA, H. R.; SILVA, L. S.; SOUSA, P. A. A.; SOUSA, R. R. M.; FONSECA, M. G.; OSAJIMA, J. A.; SILVA-FILHO, E. C. Evaluation of methylene blue removal by plasma activated palygorskites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5432–5442, nov. 2019.

SPANU, D.; DHAHRI, A.; BINDA, G.; MONTICELLI, D.; PINNA, M.; RECCHIA, S. Ultrafast Electrochemical Self-Doping of Anodic Titanium Dioxide Nanotubes for Enhanced Electroanalytical and Photocatalytic Performance. **Chemosensors**, v. 11, n. 11, nov. 2023.

SWATHI, K. S.; GOPALAKRISHNA NAIK, K. Structural, morphological, and optical studies of sol–gel spin coated TiO<sub>2</sub> thin films. **Materials Today: Proceedings**, maio 2023.

TEMEROV, F.; ANKUDZE, B.; SAARINEN, J. J. TiO<sub>2</sub> inverse opal structures with facile decoration of precious metal nanoparticles for enhanced photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 242, p. 122471, fev. 2020.

TSVETKOV, N.; LARINA, L.; KU KANG, J.; SHEVALEEVSKIY, O. Sol-Gel Processed TiO<sub>2</sub> Nanotube Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells with Enhanced Photovoltaic Performance. **Nanomaterials**, v. 10, n. 2, p. 296, fev. 2020.

USUI, H.; DOMI, Y.; OHNISHI, S.; TAKAMORI, N.; IZAKI, S.; MORIMOTO, N.; YAMANAKA, K.; KOBAYASHI, K.; SAKAGUCHI, H. Spindle Single-Crystalline Rutile TiO<sub>2</sub> with Excellent Cyclability for Low-Cost Li-Storage Materials. **ACS Materials Letters**, v. 3, n. 4, p. 372–378, abr. 2021.

WANG, C. et al. Titanium dioxide nanotubes increase purinergic receptor P<sub>2</sub>Y<sub>6</sub> expression and activate its downstream PKC $\alpha$ -ERK1/2 pathway in bone marrow mesenchymal stem cells under osteogenic induction. **Acta Biomaterialia**, v. 157, p. 670–682, fev. 2023.

WANG, H.; LONG, X.; SUN, Y.; WANG, D.; WANG, Z.; MENG, H.; JIANG, C.; DONG, W.; LU, N. Electrochemical impedance spectroscopy applied to microbial fuel cells: A review. **Frontiers in Microbiology**, v. 13, jul. 2022.

WANG, P.; CHU, G.; GAO, G.; LI, F.; REN, Y.; DING, Y.; GU, Y.; JIANG, W.; ZHANG,

X. Efficient Electrochemical Oxidation of Chloramphenicol by Novel Reduced TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Anodes: Kinetics, Reaction Parameters, Degradation Pathway and Biotoxicity Forecast. **Materials**, v. 16, n. 11, jun. 2023.

WEI, J.; LIU, J.-X.; WU, Z.-Y.; ZHAN, Z.-L.; SHI, J.; XU, K. Research on the Electrochemical Performance of Rutile and Anatase Composite TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Lithium-Ion Batteries. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 7, p. 5013–5019, jul. 2015.

WTULICH, M.; SZKODA, M.; GAJOWIEC, G.; JURAK, K.; TRYKOWSKI, G.; LISOWSKA-OLEKSIK, A. Hydrothermal modification of TiO<sub>2</sub> nanotubes in water and alkali metal electrolytes (LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) – Direct evidence for photocatalytic activity enhancement. **Electrochimica Acta**, v. 426, p. 140802, set. 2022.

XAVIER, A. M.; DAVIS JACOB, I.; SURENDER, S.; SARAVANA KUMAAR, M. S. S.; ELANGO VAN, P. Structural, optical and electronic properties of copper doped TiO<sub>2</sub>: Combined experimental and DFT study. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 146, dez. 2022.

XU, J.; OLVERA-VARGAS, H.; LOH, B. J. H.; LEFEBVRE, O. FTO-TiO<sub>2</sub> photoelectrocatalytic degradation of triphenyltin chloride coupled to photoelectro-Fenton: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 271, ago. 2020.

XU, L.; WEI, X.; SHANG, Y.; QI, Y.; SHI, J.; LI, K.; JIN, X.; BAI, X.; SHI, X.; JIN, P. Ti<sup>3+</sup> self-doped TiO<sub>2</sub> anchored with iron oxide quantum dots as an efficient persulfate catalyst for the enhanced removal of typical phenolic pollutants from water under visible light. **Separation and Purification Technology**, v. 322, out. 2023.

XUE, J.; LI, J.; SUN, Z.; LI, H.; CHANG, H.; LIU, X.; JIA, H.; LI, Q.; SHEN, Q. Oxygen vacancy self-doped single crystal-like TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for efficient light-driven methane non-oxidative coupling. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 12, n. 8, p. 1577–1592, ago. 2023.

YANG, Y.; HOFFMANN, M. R. Synthesis and Stabilization of Blue-Black TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Electrochemical Oxidant Generation and Wastewater Treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 21, p. 11888–11894, nov. 2016.

YU, Y.; ZHANG, P.; GUO, L.; CHEN, Z.; WU, Q.; DING, Y.; ZHENG, W.; CAO, Y. The Design of TiO<sub>2</sub> Nanostructures (Nanoparticle, Nanotube, and Nanosheet) and Their Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 24, p. 12727–12733, jun. 2014.

ZAMORA, M.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R.; ASOMOZA, M.; MELÉNDREZ, R. Acetone gas phase condensation on alkaline metals doped TiO<sub>2</sub> sol-gel catalysts. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 3, p. 828–832, out. 2005.

ZEIN, R.; SATRIO PURNOMO, J.; RAMADHANI, P.; SAFNI, ALIF, M. F.; PUTRI, C. N. Enhancing sorption capacity of methylene blue dye using solid waste of lemongrass biosorbent by modification method. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 104480, fev. 2023.

ZENG, M. Influence of TiO<sub>2</sub> Surface Properties on Water Pollution Treatment and Photocatalytic Activity. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 34, n. 3, p. 953–956, 20 mar. 2013.

ZHANG, J.; ZHAI, M.; WANG, X.; LIU, S.; ZHANG, L.; LIU, X.; GENG, Y.; SUN, X.; LIU, B. Pd nanoparticle-modified TiO<sub>2-x</sub> composites as efficient visible-light active photocatalysts for tetracycline degradation and microbial disinfection. **Optical Materials**, v. 136, fev. 2023.

ZHANG, Z.; HEDHILI, M. N.; ZHU, H.; WANG, P. Electrochemical reduction induced self-doping of Ti<sup>3+</sup> for efficient water splitting performance on TiO<sub>2</sub> based photoelectrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 37, p. 15637–15644, out. 2013.

ZHAO, B.; CAO, X.; LA TORRE-ROCHE, R. DE; TAN, C.; YANG, T.; WHITE, J. C.; XIAO, H.; XING, B.; HE, L. A green, facile, and rapid method for microextraction and Raman detection of titanium dioxide nanoparticles from milk powder. **RSC Advances**, v. 7, n. 35, p. 21380–21388, 2017.

ZHOU, H.; ZHANG, Y. Electrochemically self-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for supercapacitors. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 11, p. 5626–5636, mar. 2014.

ZHU, M.; HUANG, YANG; HUANG, YAN; PEI, Z.; XUE, Q.; LI, H.; GENG, H.; ZHI, C. Capacitance Enhancement in a Semiconductor Nanostructure-Based Supercapacitor by Solar Light and a Self-Powered Supercapacitor–Photodetector System. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 25, p. 4481–4490, jul. 2016.

ZHU, W.-D.; WANG, C.-W.; CHEN, J.-B.; LI, D.-S.; ZHOU, F.; ZHANG, H.-L. Enhanced field emission from hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. **Nanotechnology**, v. 23, n. 45, p. 455204, nov. 2012.

ZHU, W.-D.; WANG, C.-W.; CHEN, J.-B.; LI, Y.; WANG, J. Enhanced field emission from Ti<sup>3+</sup> self-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays synthesized by a facile cathodic reduction process. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 525–529, maio 2014.

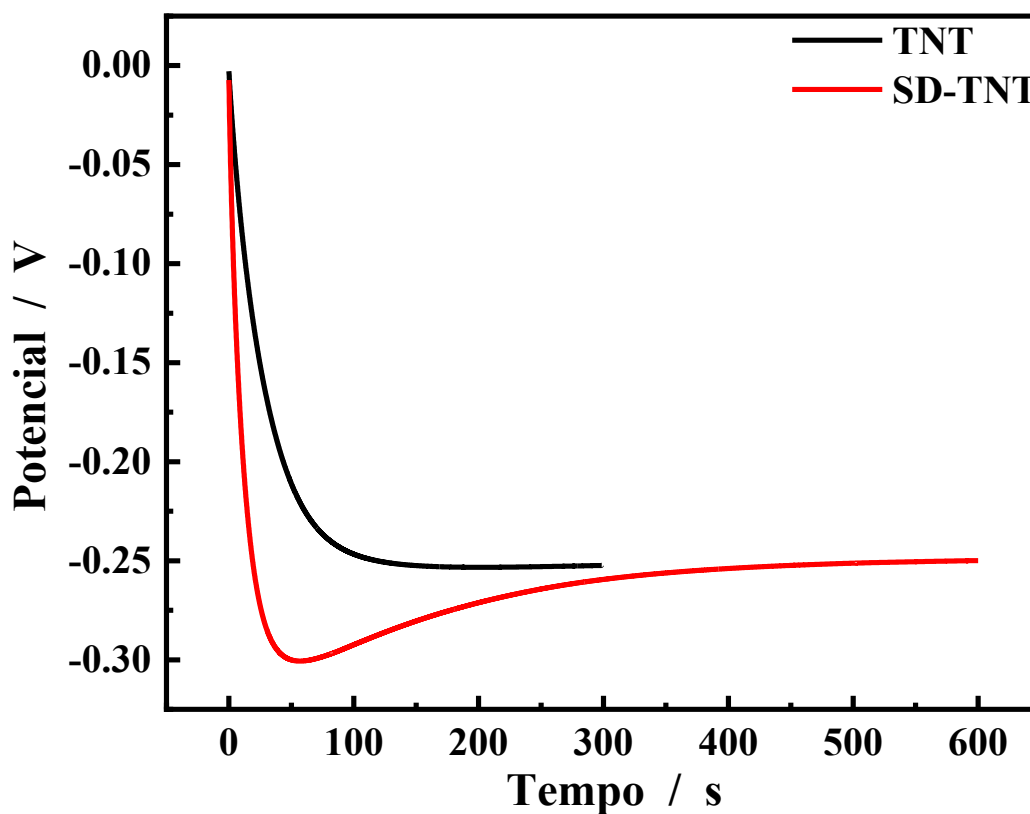
ZOLOTOYABKO, E. **Basic Concepts of X-Ray Diffraction**. [s.l.] Wiley, 2014.

ZOU, X.; LI, X.; ZHAO, Q.; LIU, S. Synthesis of LaVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction nanotubes by sol–gel coupled with hydrothermal method for photocatalytic air purification. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 383, n. 1, p. 13–18, out. 2012.

**APÊNDICES**

**APÊNDICE A – Caracterização eletroquímica complementar**

**Figura A1** – Medida de potencial de circuito aberto (PCA) determinada por meio da variação de potencial em função do tempo para os eletrodos de TNT e SD-TNT em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  considerando o limite de variação de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .



## APÊNDICE B – Ajustes não lineares para os modelos de capacitância efetivas

**Tabela B1.** Capacitância do SD–TNT obtida por meio de modelos de conversão do elemento de fase constante para pH 3,0.

Potencial V vs Ag AgCl	Capacitância / mF cm <sup>-2</sup>			
	Simples	H-M	Brug et al	P – L
0,0	1,01	--	1,09	0,28
-0,2	1,14	1,69	1,21	0,27
-0,4	1,27	1,57	1,36	0,27
-0,6	1,82	2,29	2,04	0,31
-0,8	--	--	--	--
-1,0	3,72	5,10	4,49	0,61
-1,2	4,50	7,74	6,20	0,23
-1,4	8,94	17,40	18,18	0,05

Fonte: O próprio autor (2024).

**Tabela B2.** Capacitância do SD–TNT obtida por meio de modelos de conversão do elemento de fase constante para pH 5,2.

Potencial V vs Ag AgCl	Capacitância / mF cm <sup>-2</sup>			
	Simples	H-M	Brug et al	P – L
0,0	0,83	--	0,81	0,20
-0,2	0,92	--	0,90	0,18
-0,4	1,04	--	1,03	0,23
-0,6	1,26	1,42	1,27	0,26
-0,8	1,46	1,71	1,48	0,32
-1,0	1,83	2,26	1,90	0,35
-1,2	3,14	4,11	3,46	0,51
-1,4	8,36	16,78	12,84	0,09

Fonte: O próprio autor (2024).

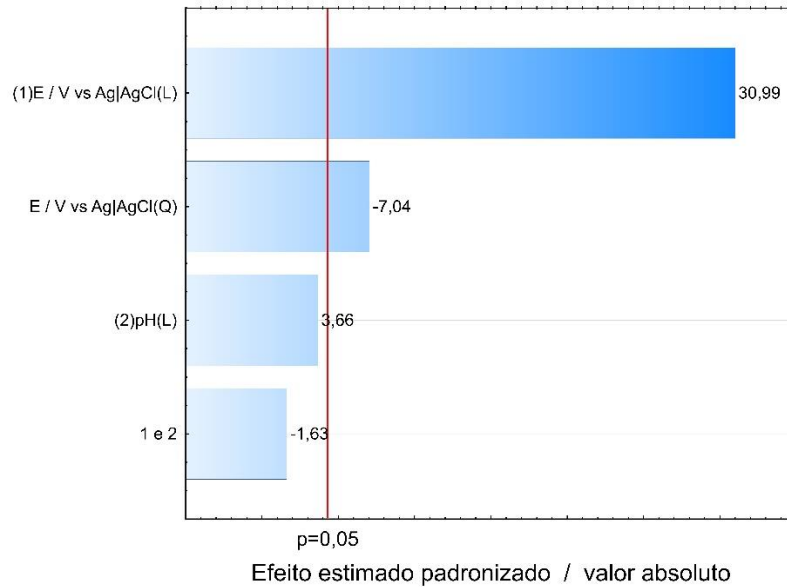
**Tabela B3.** Ajuste não linear para as funções de capacitância em função do potencial aplicado para pH 3,0 e pH 5,2.

Potencial V vs Ag AgCl	Modelo	Eq.	R <sup>2</sup>
pH 3,0	Simples	$0,085e^{-3,22} + 1,05$	0,977
	H-M	$0,038e^{-4,30} + 1,66$	0,993
	Brug et al	$0,008e^{-5,46} + 1,46$	0,983
	P – L	--	--
pH 5,2	Simples	$0,005e^{-5,91} + 1,04$	0,995
	H-M	$6,2 \cdot 10^{-5}e^{-4,30} + 1,60$	0,999
	Brug et al	$2,5 \cdot 10^{-5}e^{-7,68} + 1,09$	3,46
	P – L	--	--

Fonte: O próprio autor (2024).

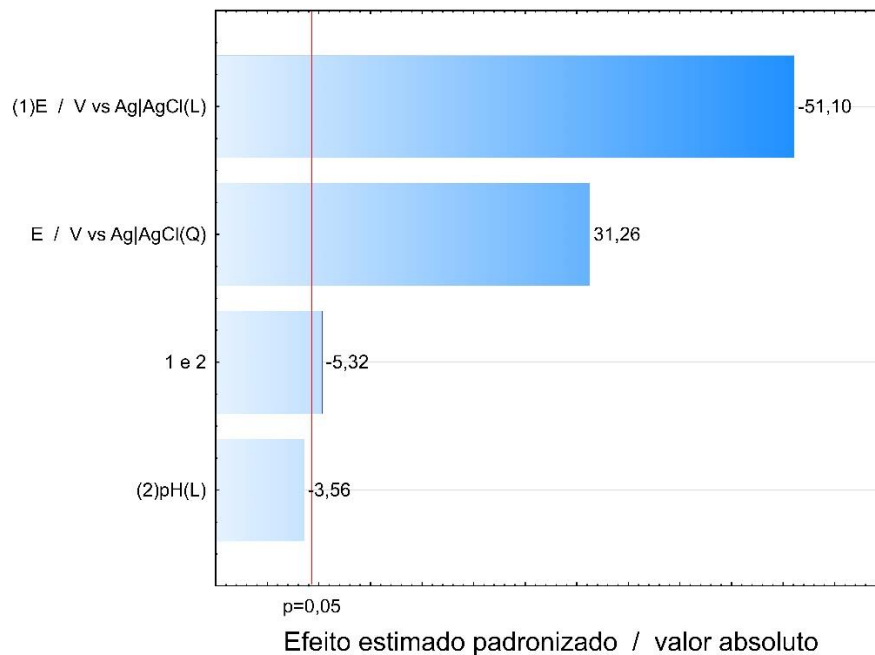
### APÊNDICE C – Análise de Variância

**Figura C1** – Diagrama de pareto para planejamento fatorial  $2^2$  tendo como variáveis independentes (1)  $E_{dc} / V$  vs Ag|AgCl, (2) pH e (3), e como variável resposta CPE–P. O ponto no qual os efeitos estimados são estatisticamente significativos ( $p = 0,05$ ) é indicado pela linha vertical vermelha tracejada.



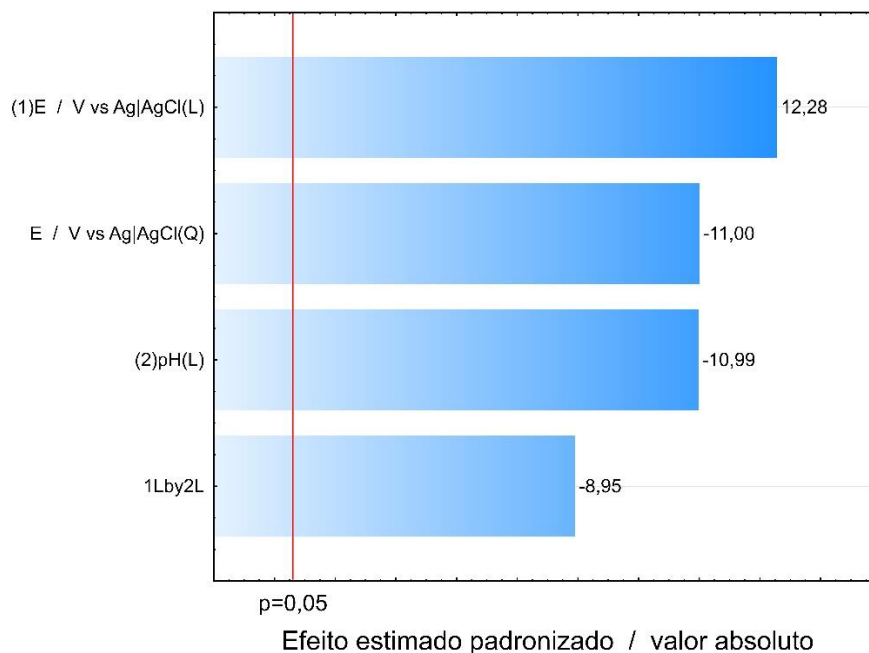
**Fonte:** O próprio autor (2024).

**Figura C2** – Diagrama de pareto para planejamento fatorial  $2^2$  tendo como variáveis independentes (1)  $E_{dc} / V$  vs Ag|AgCl, (2) pH e (3), e como variável resposta CPE–T. O ponto no qual os efeitos estimados são estatisticamente significativos ( $p = 0,05$ ) é indicado pela linha vertical vermelha tracejada.



**Fonte:** O próprio autor (2024).

**Figura C3** – Diagrama de Pareto para planejamento fatorial  $2^2$  tendo como variáveis independentes (1)  $E_{dc} / V$  vs Ag|AgCl, (2) pH e (3), e como variável resposta  $R_{tc}$ . O ponto no qual os efeitos estimados são estatisticamente significativos ( $p = 0,05$ ) é indicado pela linha vertical vermelha tracejada.



Fonte: O próprio autor (2024).

**Table C1** – Tabela ANOVA para as respostas (a) CPE–P, (b) CPE–T e (c)  $R_{tc}$

(a)

Fator	SS	L	MS	F-valor	p-valor
$E_{dc}$	0.022971	1	0.022971	960.1386	0.001040
$(E_{dc})^2$	0.001546	1	0.001546	49.5425	0.019593
Erro do ajuste	0.000501	2	0.000251	8.0275	0.110773
Puro erro	0.000062	2	0.000031		
Total SS	0.032081	6			

SS = soma dos quadrados; df = graus de liberdade; MS = quadrado médio;  $R^2 = 0.982$

(b)

Fator	SS	L	MS	F-valor	p-valor
$E_{dc}$	148.1661	1	148.1661	2610.696	0.000383
$(E_{dc})^2$	55.4640	1	55.4640	977.279	0.001022
$E_{dc}$ e pH	1.6041	1	1.6041	28.265	0.033606
Lack of Fit	0.7200	1	0.7200	12.687	0.070578
Puro erro	0.1135	2	0.0568		
Total SS	2060.678	6			

SS = soma dos quadrados; df = graus de liberdade; MS = quadrado médio;  $R^2 = 0.996$

(c)

Fator	SS	L	MS	<i>F-valor</i>	<i>p-valor</i>
$E_{dc}$	1981479	1	1981479	150.8625	0.006563
$(E_{dc})^2$	1589473	1	1589473	121.0166	0.008162
$(pH)^2$	1585962	1	1585962	120.7494	0.008180
$E_{dc}$ e pH	1052984	1	1052984	80.1703	0.012245
Puro erro	26269	2	13134		
Total SS	6236166	6			

SS = soma dos quadrados; df = graus de liberdade; MS = quadrado médio;  $R^2 = 0.996$