

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**NANOMATERIAIS SEMICONDUTORES APLICADOS NA  
FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS**

**Amanda Carrico\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos  
para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA,  
Área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA

**Orientador: Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes**

**\* Bolsista CAPES**

**SÃO CARLOS**

**2019**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Amanda Carrico, realizada em 22/03/2019:

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Fernando Cruz de Moraes', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes  
UFSCar

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Orlando Fatibello Filho', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho  
UFSCar

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza  
IQSC/USP

**Dedico este trabalho aos meus pais Marcel e Eliane e  
a minha irmã Barbara pelo apoio incondicional  
e pelas doses extras de motivação.**

"A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,  
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre  
aquilo que todo mundo vê."

Arthur Schopenhauer

"Os que se encantam com a prática  
sem a ciência são como os timoneiros  
que entram no navio sem timão nem bússola,  
nunca tendo certeza do seu destino".

Leonardo da Vinci

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ter me iluminado e me guiado para concretizar mais uma etapa de um grande sonho.

À toda a minha família: pais, irmã, tios, tias, primos e avós, por depositarem tamanha confiança nos meus sonhos e principalmente por acreditarem comigo que um dia eles seriam possíveis. Em especial a minha mãe, Eliane, meu pai, Marcel, e minha irmã, Barbara, por terem me ensinado a ser forte para conquistar meus ideais.

Ao meu namorado Caynan por ser minha inspiração de foco e determinação, por todo o apoio nessa longa jornada e por transformar a minha rotina de estudos em dias muito mais leves.

Ao professor Dr. Fernando Cruz de Moraes por toda a paciência, pelos ensinamentos, pelo exemplo de dedicação à ciência e principalmente por ter acreditado no meu potencial.

Aos amigos do LABBES: Laís, Fernando Lindo, Tiago Almeida, Anderson, Elson, Ademar, Patrícia, Bruna, Fernando (Codorna) e Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho por me receberem tão bem no laboratório, pela amizade, por estarem sempre dispostos a me ajudar e por alegrarem minhas manhãs. Em especial ao Dr. Thiago Prado por sempre ter se disposto a me ensinar e por me ajudar nos infundáveis experimentos e discussões.

Aos meus amigos: Heloísa, Juliana, Thaís, Maykel, Diego, Carol, Ohana, Thaynara, Dani e Gustavo por compartilharem vários momentos de “lúcidos devaneios”, histórias e estórias e por sempre torcerem tanto pelo meu sucesso. Obrigada por estarem por perto me dando todo o suporte como minha família adotiva, me levantando toda vez que eu aparentava tropeçar e pelo pensamento positivo de sempre.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e aos Professores da UFSCar, que através da promessa do conhecimento me ajudou a abrir tantas portas para que eu pudesse chegar até aqui e realizar um dos meus grandes sonhos.

Aos órgãos de fomento: CNPq, FAPESP e principalmente CAPES pelos anos de bolsa de mestrado concedida. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## LISTA DE ABREVIATURAS

AA – Ácido ascórbico

AgNPs – Nanopartículas de prata

AINE – Anti-inflamatórios não esteróides

BPA – Bisfenol A

C- Capacitância não ideal de capacidade

CAF – Cafeína

C-dots – carbono quantum dots

CE – Contra eletrodo

COD – Demanda química de oxigênio

DA – Dopamina

DCF – Diclofenaco sódico

DMF – Dimetilformamida

DOC– Carbono orgânico dissolvido

EP – Epinefrina

ETES – Estação de tratamento de esgotos

FEG-SEM – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de canhão de elétrons

FEG-TEM – Microscopia eletrônica de transmissão com emissão de canhão de elétrons

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

GC – Cromatografia gasosa

GCE – Eletrodo de carbono vítreo

GQDs – Grafeno quantum dots

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência

HR-TEM – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

$K_{ow}$  – Coeficiente de partição octanol/água

LC/MS – IT – TOF – Cromatografia líquida acoplada a espectroscopia de massas com analisador de tempo de voo e íon trap

LOD – Limite de detecção

LOQ – Limite de quantificação

LSV – Voltametria de Varredura Linear

MB – Azul de metileno

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Alaranjado de metila

NEP – Noradrenalina

OCP – Potencial de circuito aberto

PEC – Células fotovoltaicas

PPCPs – Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais

$R_{ct}$  – Resistência de transferência de carga

RE – Eletrodo de referência

RGO – Óxido de grafeno reduzido

RhB – Rodamina B

$R_s$  – Resistência da solução

SDS – Dodecil sulfato de sódio

SE – Serotonina

SMPD – Fotoeletro-oxidação mediada por semicondutor

SRHB – Bacia Hidrográfica do Rio Sino

SWCNT / PET - Sensor flexível transparente de nanotubos de carbono de parede única

TOC – Carbono orgânico total

UA – Ácido Úrico

UFCA – Urina livre de catecolaminas

UV – Ultravioleta

WE – Eletrodo de trabalho

XRD – Difração de Raio-X

Zw – Impedância de warburg



## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 - Representação da geração e recombinação de portadores de carga para semicondutores do tipo n. Adaptado de [9]. 18
- FIGURA 2 - Representação da geração e recombinação de portadores de carga para semicondutores do tipo p. Adaptado de [9]. 18
- FIGURA 3 - Potenciais de bandas de valência e de condução de alguns dos semicondutores mais utilizados. Adaptado de [12]. 19
- FIGURA 4 - Band-gaps das fases tetragonais e monoclinicas do BiVO<sub>4</sub>. Adaptado de [16]. 21
- FIGURA 5 - Célula eletroquímica com janela de quartzo no qual estão inseridos um eletrodos de trabalho (WE) correspondente ao fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>, um eletrodo de referência (RE) referente ao Ag/AgCl (KCl(sat)) e um contra eletrodo de Pt (CE). 38
- FIGURA 6 - Potenciostato acoplado ao kit LED drive. Foto retirada de [83]. 38
- FIGURA 7 - Reator fotoeletroquímico contendo dois eletrodos de trabalhos (WE) correspondentes aos fotoânodos de FTO/BiVO<sub>4</sub>, um eletrodo de referência (RE) referente ao Ag/AgCl (KCl(sat)) e um contra eletrodo de titânio platinizado (CE). 40
- FIGURA 8 - Microscopia eletrônica de varredura do fotoanodo: (A) filme de BiVO<sub>4</sub> com ampliação de 500x e (B) filme de BiVO<sub>4</sub> com ampliação 50.000x. 45
- FIGURA 9 - (A) Difratoograma do filme de BiVO<sub>4</sub> sintetizado sobre o substrato FTO. (B) Espectro de Raman da fase monoclinica do BiVO<sub>4</sub>. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 10 - (A) Espectro de reflectância difusa e (B) gráfico  $(\alpha h\nu)s$  em função de  $h\nu$ , com valores obtidos a partir da técnica de reflectância difusa. 47
- FIGURA 11 - Voltamograma de varredura linear em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizando-se como fotoânodo FTO/BiVO<sub>4</sub> e como fonte de radiação o sistema Fotokit Metrohm LED Drive com LED White (440 nm). As medidas de luz pulsadas foram feitas manualmente, com interva-lo de um minuto entre medidas. 48
- FIGURA 12 - Microscopias FEG-SEM para os eletrodos: (A) FTO/BiVO<sub>4</sub> com ampliação de 12.000 x e (B) FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO com ampliação de 16.000 x. 50
- FIGURA 13 - Espectros de XRD para os materiais: BiVO<sub>4</sub>, RGO e BiVO<sub>4</sub>/RGO [89]. 51
- FIGURA 14 - Espectros de Raman para os materiais: BiVO<sub>4</sub> e BiVO<sub>4</sub>/RGO [89]. 52
- FIGURA 15 - Voltametria de varredura linear para os eletrodos de FTO/BiVO<sub>4</sub> (linha vermelha) e FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO (linha preta), obtidos em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de solução Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 3,0), com velocidade de varredura de 25 mV s<sup>-1</sup>, em sistema *on/off* de irradiação. 52
- FIGURA 16 - (A) Microscopia FEG-SEM do filme de BiVO<sub>4</sub>. *Inset* (detalhe): Microscopia HR-TEM do filme de BiVO<sub>4</sub>. (B) Microscopia HR-TEM do filme de BiVO<sub>4</sub>/GQDs. *Inset* (detalhe): Aumento na magnitude de visualização do filme de BiVO<sub>4</sub>/GQDs [90]. 54
- FIGURA 17 - Voltametria de varredura linear para o FTO (linha azul), FTO / BiVO<sub>4</sub> (linha vermelha) e FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs (linha preta), obtidos em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de

solução tampão borato (pH = 9,0), com velocidade de varredura de  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , em sistema *on/off* de irradiação. 55

FIGURA 18 - (A) Voltamogramas de LSV do eletrodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs sem irradiação e sob irradiação e eletrodo de FTO/BiVO<sub>4</sub> sem irradiação e sob irradiação. (B) Gráfico de Nyquist obtidos a partir de experimentos de EIS, para os eletrodos de FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs e FTO/BiVO<sub>4</sub>. Faixa de frequência aplicada de 1 MHz a 10 mHz. Todos os experimentos foram realizados na presença de  $0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$  de DA em solução tampão de borato pH 9,0. 56

FIGURA 19 - Respostas cronoamperométricas da foto-corrente dos eletrodos: FTO; FTO/BiVO<sub>4</sub> e FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs, usando experimentos *on/off*, com potencial fixo em  $+0,4 \text{ V}$ , na presença de  $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$  de DA, em solução tampão de borato pH 9,0. 58

FIGURA 20 - Representação esquemática da reação da DA sobre o eletrodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs em condição de irradiação de luz visível. 59

FIGURA 21- Microscopias FEG-SEM: (A) GO e (B) RGO/AgNPs. Padrões de EDS: (C) GO e (D) RGO/AgNPs.. 60

FIGURA 22 - Padrões de DRX para GO (—), RGO (—) e RGO/AgNPs (—) [97]. 61

FIGURA 23 - Voltamograma de DPV para o eletrodo de GC/RGO/AgNPs em solução de KNO<sub>3</sub> (pH 3,0) contendo  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de padrão de acetaminofeno (paracetamol),  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de padrão de diclofenaco sódico e  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de padrão de cafeína. 62

Figura 24 - (A) Voltamogramas de LSV em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para os fotoânodos de FTO com 1, 2 e 3 camadas. (B) Corrente de pico em função do número de camadas depositadas a um fotoânodo de FTO/ BiVO<sub>4</sub> sobre aplicação de um potencial de  $+1,2 \text{ V}$ . 65

FIGURA 25 - A) Voltamogramas de LSV com três camadas de filme de BiVO<sub>4</sub> à 1,5 cm, 3 cm, 6 cm, 9 cm, 12 cm, 15 cm e 30 cm de distância entre a célula eletroquímica e o LED White (Warm). (B) representação da correlação dos estudos das diferentes distâncias com a resposta de corrente ao se aplicar  $+1,2 \text{ V}$ . 66

Figura 26 - (A) Voltamogramas de LSV de fotoânodos à 3 cm de distância entre a célula eletroquímica e os LEDs. (B) Representação da correlação do comprimento de onda com a corrente ao se aplicar  $+1,2 \text{ V}$ . 67

FIGURA 27 - (A) Voltamogramas de LSV com fotoânodo à 3 cm de distância entre a célula eletroquímica e o LED *White (Cool)* apresentando a resposta da foto-corrente ao varrer do potencial de  $+0,0 \text{ V}$  à  $+1,5 \text{ V}$  e variando-se as intensidades do LED aplicado. (B) Representação da correlação das variações das intensidades do LED *White (Cool)* com a resposta de foto-corrente ao se aplicar  $+1,2 \text{ V}$ . 68

FIGURA 28 - Espectros de UV-vis da degradação de cafeína em 4 situações: (A) fotólise; (B) eletrodegradação utilizando fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO; (C) foto-eletrodegradação utilizando fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>; (D) foto-eletrodegradação utilizando fotoânodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO. 69

FIGURA 29 - Curvas cinéticas para a degradação da cafeína durante 6 h nas seguintes condições: (A) fotodegradação; (B) eletro-degradação utilizando fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO; (C) foto-eletrodegradação utilizando fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>; (D) foto-eletrodegradação utilizando o fotoânodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO. O comprimento de onda utilizado para acompanhar as concentrações de cafeína foi de  $274 \text{ nm}$ . 70

FIGURA 30 - Cromatogramas das amostras de cafeína foto-eleto-degradadas durante 8h utilizando (A) fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub> e (B) fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO. 72

FIGURA 31 - Curvas cinéticas da cafeína em 8 h de degradação nas seguintes condições: Exp A (■) fotoeletrodegradação utilizando fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub> e Exp B (●) fotoeletrodegradação utilizando fotoânodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO. 72

FIGURA 32 - Relação entre foto-corrente do cronoamperograma e o pH na ausência e presença de  $4 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de dopamina (DA). Solução tampão de fosfato a pH 5,0 e 7,0; Solução tampão de borato a pH 9,0 e 11,0. Potencial aplicado +0,4 V. **Erro! Indicador não definido.**

FIGURA 33 - A relação entre a foto-corrente do cronoamperograma e do potencial aplicado na ausência e na presença de  $4 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de dopamina (DA). Potenciais: +0,0 V, +0,2 V, +0,4 V, +0,6 V e +0,8 V. Medidas realizadas em solução tampão de borato a pH 9,0. **Erro! Indicador não definido.**

FIGURA 34 - (A) Resposta amperométrica do sensor FTO/BiVO<sub>4</sub>/QGD registrados em potencial de +0,4 V, solução tampão de borato pH 9,0, com concentrações de DA variando de  $3,6 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> a  $2,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. (B) Curva de calibração obtida a partir da relação  $\Delta I$  versus concentração de DA. **Erro! Indicador não definido.**

FIGURA 35 - Efeito a interferência do AA e UA nas respostas de fotocorrentes da DA obtidas a partir de cronoamperometria nas seguintes situações: [DA] = 4,0 μmol L<sup>-1</sup>, [AA\*] = 40,0 μmol L<sup>-1</sup> e [AA\*\*] = 400,0 μmol L<sup>-1</sup>, [UA\*] = 40,0 μmol L<sup>-1</sup> e [UA\*\*] = 400,0 μmol L<sup>-1</sup>. Medidas realizadas em solução tampão de borato pH= 9,0. 77

FIGURA 36 - Voltamogramas cíclicos utilizando-se dos eletrodos de GCE, GCE/RGO e GCE/RGO/AgNPs. 79

FIGURA 37 - Voltamogramas de pulso diferencial utilizando-se dos eletrodos de GCE, GCE/RGO e GCE/RGO/AgNPs. 80

FIGURA 38 - Voltamogramas simultâneos de DPV para o eletrodo de GCE/RGO/AgNPs para: Diclofenaco com concentrações variando de 1,0 a 100 μmol L<sup>-1</sup>, em solução de KNO<sub>3</sub> (pH 3,0) contendo 50 μmol L<sup>-1</sup> acetaminofeno e 50 μmol L<sup>-1</sup> de padrão de cafeína. Acetaminofeno com concentrações variando de 1,0 a 100 μmol L<sup>-1</sup>, em solução de KNO<sub>3</sub> (pH 3,0) contendo 50 μmol L<sup>-1</sup> diclofenaco e 50 μmol L<sup>-1</sup> de padrão de cafeína. Cafeína com concentrações variando de 1,0 a 100 μmol L<sup>-1</sup>, em solução de KNO<sub>3</sub> (pH 3,0) contendo 50 μmol L<sup>-1</sup> acetaminofeno e 50 μmol L<sup>-1</sup> de padrão de diclofenaco. 82

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Resumo das otimizações das condições de análise utilizando-se o fotoânodo de FTO/BiVO <sub>4</sub> .....	68
TABELA 2 - Características analíticas dos diferentes sensores eletroquímicos para a determinação de dopamina .....	76
TABELA 3 - Resultados para recuperação padrão de DA em amostras de urina humana. Experimentos realizados em solução tampão de borato a pH 9,0 .....	78
TABELA 4 - Determinação de diclofenaco, acetaminofeno e cafeína nas águas da represa da UFSCar.....	83

## RESUMO

### NANOMATERIAIS SEMICONDUTORES APLICADOS NA FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS.

Esta dissertação de mestrado foi subdividida em 3 diferentes estudos. No primeiro estudo, foi proposto o desenvolvimento de um sistema foto-eletoquímico para a remoção de cafeína em amostras de águas naturais. Desenvolveu-se e caracterizou-se fotoânodos fabricados com filme de vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) modificados com óxido de grafeno reduzido. O número de camadas depositadas no foto-ânodo, a diferença de potencial aplicado no sistema foto-eletoquímico, a potência, o comprimento de onda e o posicionamento da luz irradiada foram avaliados através de voltametria de varredura linear. Por fim, o sistema proposto promoveu uma remoção de até 99,1% para a cafeína após 6 horas de tratamento foto-eletoquímico sob cinética de pseudo primeira ordem.

No segundo estudo, desenvolveu-se um sensor foto-eletoquímico para detecção de dopamina através da imobilização de vanadato de bismuto e grafeno quantum dots (GQDs) em um eletrodo de vidro de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). O comportamento eletroquímico e foto-eletoquímico do  $\text{BiVO}_4/\text{GQDs}$  foi estudado utilizando-se da técnica de voltametria de varredura linear em um sistema com iluminação on/off e espectroscopia de impedância eletroquímica sob irradiação de luz visível. O desempenho analítico do sensor foi estudado na faixa de concentração entre  $3,6 \times 10^{-8}$  e  $2,5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Estimou-se um limite de detecção de  $8,2 \times 10^{-9}$  mol  $\text{L}^{-1}$  e um limite de quantificação de  $2,7 \times 10^{-8}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . A seletividade do sensor foi avaliada na presença de ácido ascórbico e úrico em valores de concentração de até 10 e 100 vezes maiores, respectivamente. Portanto, este sensor apresentou potencialidade para ser aplicado no monitoramento de dopamina livre na urina de humanos.

Em um terceiro estudo, desenvolveu-se um método para a quantificação simultânea dos fármacos diclofenaco, acetaminofeno e cafeína em amostras de água de lago, utilizando-se de um sensor voltamétrico quimicamente modificado com óxido de grafeno reduzido (RGO) e nanopartículas de prata (AgNPs). Para a detecção simultânea dos fármacos, utilizou-se a técnica de voltametria de pulso diferencial. Obteve-se uma resposta linear dos sinais de corrente em função da concentração dos fármacos com um limites de detecção na ordem de  $10^{-7}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , apresentando,

assim, potencialidade para ser aplicado no monitoramento de fármacos em estações de tratamento de efluentes e no monitoramento online do processo de fotoeletrodegradação dos contaminantes ambientais.

## ABSTRACT

### SEMICONDUCTOR NANOMATERIALS APPLIED IN THE MANUFACTURE OF ELECTROCHEMICAL DEVICES.

This dissertation was subdivided into 3 different studies. In the first study, it was proposed the development of a photo-electrochemical system for the removal of caffeine in natural water samples. Photo-anodes made with bismuth vanadate ( $\text{BiVO}_4$ ) modified with reduced graphene oxide were developed and characterized. The number of layers deposited in the photo-anode, the potential difference applied in the photo-electrochemical system, the power, the wavelength and the positioning of the irradiated light were evaluated by linear scanning voltammetry. Finally, the proposed system promoted a removal of up to 99.1% for caffeine after 6 hours of photo-electrocatalytic treatment under pseudo first order kinetics.

In the second study, a photo-electrochemical sensor was developed for the detection of dopamine through immobilization of bismuth vanadate and graphene quantum dots (GQDs) on a fluoride-doped tin oxide (FTO) electrode. The electrochemical and photo-electrochemical behavior of  $\text{BiVO}_4/\text{GQDs}$  was studied using linear scanning voltammetry in a system with on/off lighting and electrochemical impedance spectroscopy under visible light irradiation. The analytical performance of the sensor was studied in the concentration range between  $3.6 \times 10^{-8}$  and  $2.5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. A limit of detection of  $8.2 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> and a limit of quantification of  $2.7 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> was estimated. The selectivity of the sensor was evaluated in the presence of ascorbic and uric acid in concentration values up to 10 and 100 times higher, respectively. Therefore, this sensor had potential to be applied in the monitoring of free dopamine in the urine of humans.

In a third study, a method was developed for the simultaneous quantification of diclofenac, acetaminophen and caffeine in lake water samples, using a chemically modified voltammetric sensor with reduced graphene oxide (RGO) and silver nanoparticles (AgNPs). For the simultaneous detection of these endocrine disruptors, the differential pulse voltammetry technique was used. A linear response of the current signals as a function of the endocrine disruptors concentration was obtained with detection limits in the order of  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, thus presenting potential to

be applied in effluent treatment plants and in the online monitoring of the photo-electro-degradation process of environmental contaminants.



## SUMÁRIO

<b>PREÂMBULO</b>	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
1.1. Condução de eletricidade e tipos de semicondutores	17
1.2. Fotocatálise mediada por semicondutores	19
1.3. Materiais para fotocatálise	20
1.4. Modificação da superfície de BiVO <sub>4</sub> com RGO e Grafeno Quantum Dots	23
1.5. Funcionamento do Sistema eletroquímico foto-assistido	24
1.6. Interferentes endócrinos	25
1.7. Acetaminofeno e Diclofenaco	26
1.8. Cafeína	28
1.9. Dopamina	31
1.10. Sensores eletroquímicos de BiVO <sub>4</sub> fotossensibilizados	33
<b>OBJETIVO</b>	<b>34</b>
<b>CAPÍTULO 2 : PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>35</b>
2.1. Material e métodos	35
2.1.1. Reagentes e Soluções	35
2.1.2. Síntese do BiVO <sub>4</sub>	35
2.1.3. Preparação dos fotoânodos	36
2.1.4. Preparação da solução padrão de cafeína	36
2.1.5. Caracterização morfológica dos fotoânodos: microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons (FEG-SEM)	36
2.1.6. Caracterização estrutural dos fotoânodos: espectroscopia Raman e difração de raios-X (XRD)	37
2.1.7. Etapa de miniaturização do sistema foto-eletroquímico	37
2.1.7.1. Montagem da célula eletroquímica	37
2.1.7.2. Caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica do fotoânodo de BiVO <sub>4</sub>	38
2.1.8. Redimensionamento do sistema foto-eletroquímico	39
2.1.8.1. Síntese óxido de grafeno reduzido (RGO)	39
2.1.8.2. Preparação dos fotoânodos de BiVO <sub>4</sub> /RGO	39
2.1.8.3. Montagem do reator eletroquímico	39
2.1.8.4. Caracterização eletroquímica e foto-eletroquímica do fotoânodo de FTO/BiVO <sub>4</sub> /RGO	40
2.1.8.5. Espectroscopia de UV-vis	40

2.1.8.6. Cromatografia líquida de alta eficiência	41
<b>Segundo Estudo</b>	<b>41</b>
2.2. Material e Métodos	41
2.2.1. Reagentes e Soluções	41
2.2.2. Síntese de GQDs	42
2.2.3. Modificação do eletrodo FTO / BiVO <sub>4</sub> com GQDs	42
<b>Terceiro estudo</b>	<b>43</b>
2.3. Material e métodos	43
2.3.1. Síntese do óxido de grafeno reduzido modificado com nanopartículas de prata	43
2.3.2. Modificação do substrato de GCE com óxido de grafeno reduzido acrescidos com nanopartículas de prata	43
<b>CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÕES</b>	<b>45</b>
<b>Primeiro estudo</b>	<b>45</b>
3.1. Caracterização morfológica e estrutural do BiVO <sub>4</sub>	45
3.2. Caracterização eletroquímica do filme de BiVO <sub>4</sub>	47
3.3. Deposição de RGO sobre o filme de FTO/BiVO <sub>4</sub>	49
3.3.1. Caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas	49
<b>Segundo estudo</b>	<b>54</b>
3.4. Caracterizações morfológicas do filme de BiVO <sub>4</sub> /GQDs	54
3.5. Comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico do filme de FTO/BiVO <sub>4</sub> /GQDs	55
3.5.1. Resposta fotoeletroquímica da DA sobre a superfície do filme de BiVO <sub>4</sub> /GQDs	58
<b>Terceiro estudo</b>	<b>60</b>
3.6. Caracterizações morfológicas e estruturais dos nanocompósitos de RGO/BiVO <sub>4</sub>	60
3.7. Resposta eletroquímica do eletrodo de GC/RGO/AgNPs	62
<b>CAPÍTULO 4 – APLICAÇÕES</b>	<b>64</b>
<b>Primeiro estudo</b>	<b>64</b>
4.1. Otimizações	64
4.1.1. Estudo do número de camadas de BiVO <sub>4</sub>	64
4.1.2. Estudo das variáveis da fonte de radiação na resposta do fotoânodo	65
4.2. Estudos da degradação de cafeína utilizando o fotoânodo de FTO/BiVO <sub>4</sub> /RGO	69
4.3 Considerações Parciais	73
<b>Segundo estudo</b>	<b>74</b>
5.1. Desempenho analítico do sensor FTO/ BiVO <sub>4</sub> / GQDs	74
5.2 Considerações Parciais	78
<b>Terceiro estudo</b>	<b>79</b>
6.1. Estudo dos sensores	79

6.2. Método para a determinação de diclofenaco, acetaminofeno e cafeína utilizando eletrodo de GCE/RGO/AgNPs	80
6.3 Considerações Parciais	84
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES</b>	<b>85</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>86</b>

## PREÂMBULO

É cada vez maior o número de compostos com alta potencialidade de contaminação que vem sendo lançados indiscriminadamente ao meio ambiente, resultando no aparecimento de diferentes problemas ambientais, muitos irreversíveis e de extrema relevância [1]. Algumas destas substâncias são tão agressivas à saúde humana que tanto a sua utilização quanto os níveis máximos de resíduos encontrados são controlados por agências governamentais em todo o mundo [2].

Contudo, outras classes de moléculas orgânicas que também apresentam um efeito tóxico a saúde humana ainda não possuem legislação adequada para normatizar o seu descarte em águas ou no ar. Neste caso se enquadram os interferentes endócrinos, que abrangem um grande número de substâncias, desde hormônios naturais até fármacos e pesticidas. Atualmente, este tema tem recebido atenção da comunidade científica, com um número significativo de publicações relatando o aumento de incidência de disfunções no sistema endócrino de seres humanos [3], que inclui a infertilidade masculina, bem como o surgimento de diversos tipos de cânceres em mulheres, além de efeitos fisiológicos adversos em diferentes tipos de animais [4].

Uma das principais fontes de origem destes interferentes endócrinos são substâncias artificiais majoritariamente encontradas no esgoto doméstico. Sendo assim, uma forma de identificar a presença destes contaminantes emergentes é através da utilização de um marcador antropogênico como a cafeína. A cafeína pode ser considerada de origem antrópica, pois não é consumida por animais e nem está presente em fertilizantes, logo, além de marcador antropogênico ela pode ser utilizada como indicador de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs) [5] e de diversas outras substâncias orgânicas sendo, desta forma, considerada um eficiente marcador de poluição ambiental.

Como os métodos convencionais de purificação das águas contaminadas proveniente dos esgotos domésticos do Brasil não possuem alta eficácia no tratamento de compostos orgânicos sintéticos, processos oxidativos avançados (POAs) começaram a ser desenvolvidos para a remoção destes compostos estáveis. Além do mais, diversos trabalhos científicos reportam a junção desta técnica e a utilização de fotoânodos baseados em semicondutores para a fotoeletrodegradação de poluentes ambientais.

Dentro desta perspectiva, o desenvolvimento de técnicas que possam remover estas substâncias do meio ambiente transformando-as em produtos ambientalmente amigáveis e técnicas analíticas sensíveis e seletivas que permitam o monitoramento destes interferentes endócrinos no meio ambiente é um tema de pesquisas da mais alta relevância [6].

A abordagem desta dissertação possibilitou a aquisição de dados experimentais a serem utilizados no desenvolvimento de fotoânodos para tratamento de água, minimizando o risco de ocorrência de danos à saúde pública. Assim, a importância deste estudo foi justificada pela intenção de se desenvolver um método de remoção de contaminantes ambientais, utilizando um mecanismo foto-eleto induzido por semicondutores e aliado a isso, uma técnica analítica precisa, miniaturizada, de baixo custo e que foi aplicada para a determinação de interferentes endócrinos em matrizes ambientais em tempo real.

## **CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO**

### **1.1. Condução de eletricidade e tipos de semicondutores**

A condução de eletricidade pelo semicondutor é fundamentada no número de elétrons em sua camada de valência em junção com a presença de níveis de energia vazios imediatamente acima dos níveis ocupados. Quando os elétrons são termicamente excitados, ocupam os níveis de energia não preenchidos, adquirindo mobilidade lateral ao longo dos níveis vazios adjacentes. Todavia, para conduzir eletricidade, portadores de carga devem ser criados por um dos três mecanismos: geração térmica, dopagem ou foto-excitação [7].

Uma forma muito utilizada para aumentar a condutividade elétrica de um semicondutor é pela dopagem. A dopagem ocorre quando se adiciona impurezas a um semicondutor puro (intrínseco) tornando-o um semicondutor extrínseco. Há dois materiais extrínsecos imprescindíveis para a fabricação de um dispositivo semicondutor: o material do tipo n e o material do tipo p, onde os materiais do tipo n e do tipo p são formados pela adição de um número predeterminado de átomos de impureza em uma base de semicondutor puro.

Semicondutores do tipo n são produzidos quando se associa um elemento com cinco elétrons na camada de valência (como o antimônio, o fósforo, ou arsênio), ao material semicondutor. Desta forma, quatro dos cinco elétrons irão formar ligações covalentes e um elétron que poderá mover-se pela estrutura com maior facilidade (não formará ligações). Como estas impurezas doam portadores negativos (possuem elétrons em excesso), por conseguinte, denominam-se por impurezas dadoras. Se um semicondutor intrínseco for dopado com impurezas de tipo n então não só o número de elétrons aumentará como o número de lacunas diminuirá para um nível abaixo do valor existente no semicondutor intrínseco. A razão para este decréscimo é que o maior número de elétrons aumenta a taxa de recombinação dos elétrons com as lacunas. Por este motivo, num semicondutor de tipo n, os portadores majoritários são elétrons [8].

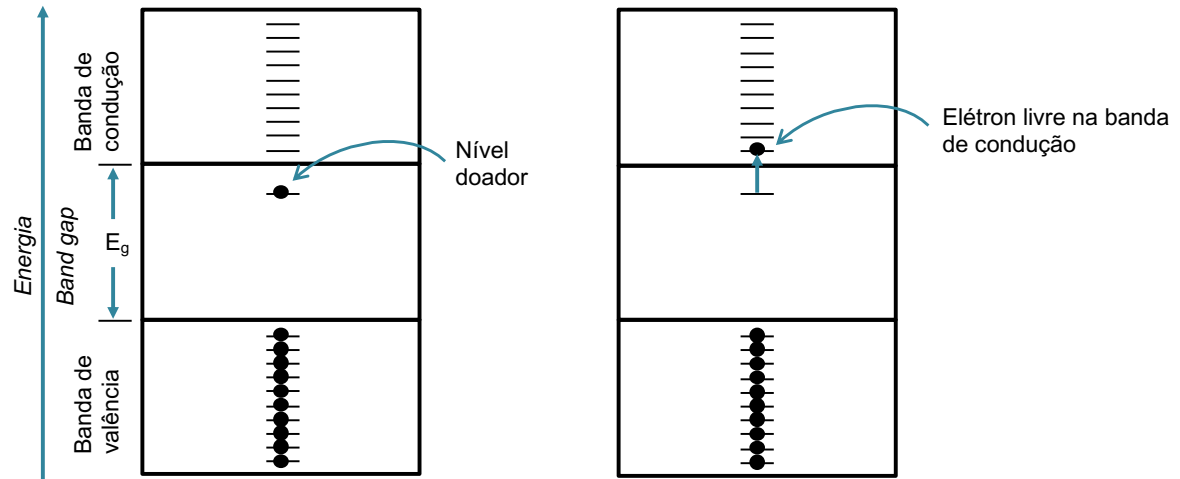


FIGURA 1 - Representação da geração e recombinação de portadores de carga para semicondutores do tipo n. Adaptado de [9].

Semicondutores do tipo p são obtidos quando uma impureza trivalente é adicionada a um semiconductor intrínseco. Desta forma, apenas três das ligações covalentes podem ser preenchidas deixando um lugar vago na quarta, lugar esse que constitui uma lacuna. A Figura 2 ilustra como estas impurezas disponibilizam portadores positivos uma vez que criam lacunas capazes de aceitar elétrons. Estas impurezas são, por isso, designadas por impurezas receptoras [8].

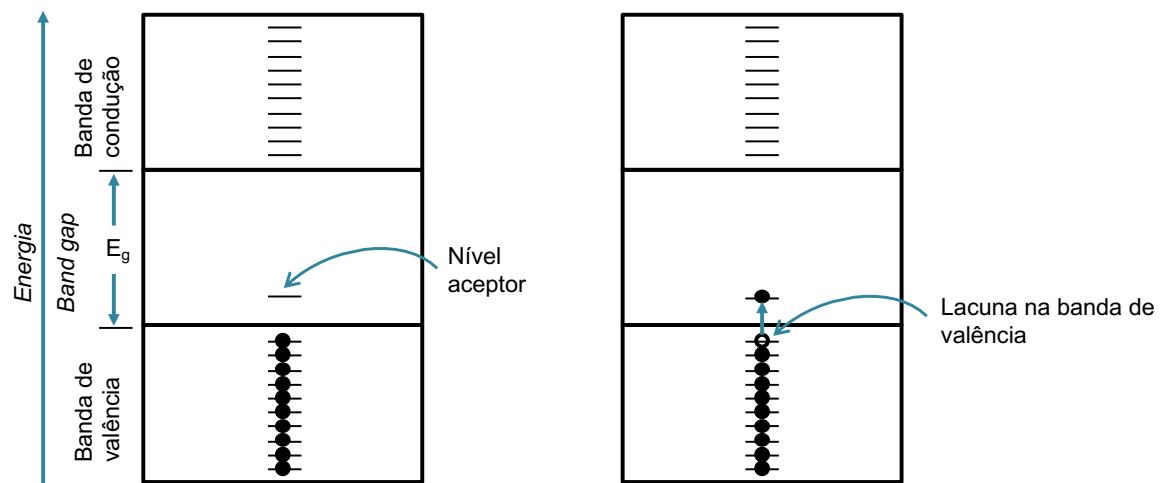


FIGURA 2 - Representação da geração e recombinação de portadores de carga para semicondutores do tipo p. Adaptado de [9].

## 1.2. Fotocatálise mediada por semicondutores

Fundamentalmente, a fotocatalise ocorre quando a interface do semiconductor/solução é irradiada com luz de energia maior do que a energia da banda proibida ( $E_{bg}$ ), ou seja,  $h\nu > E_{bg}$ . Sendo assim, fótons são absorvidos e pares elétrons/lacunas são criados [10]. A fotocatalise pode ser homogênea ou heterogênea. Segundo Guaraldo, a fotocatalise heterogênea é caracterizada pela capacidade de determinados semicondutores adsorverem fótons de energia e gerarem sítios reativos que podem catalisar a oxidação/redução de espécies químicas [7]. A Figura 3, mostra os valores de energia de *bandgap* para vários semicondutores. Logo, as energias de banda dos semicondutores e dos potenciais redox dos adsorbatos governam a transferência de elétrons fotogerados para partículas em sua superfície [11].

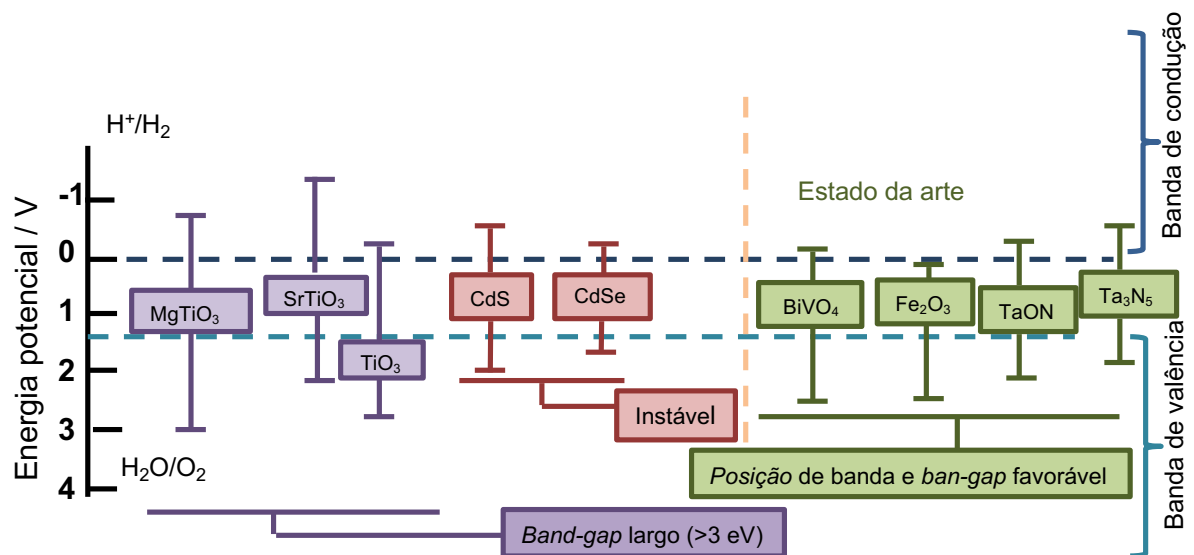


FIGURA 3 - Potenciais de bandas de valência e de condução de alguns dos semicondutores mais utilizados. Adaptado de [12].

O uso de materiais semicondutores em sensores foto-eletróquímicos tornou-se relevante nos últimos anos [13]. O bom desempenho dos sensores foto-eletróquímicos depende da resposta óptica do material semiconductor selecionado. Isso está relacionado ao gap do semiconductor, onde a energia de luz adotada precisa ser igual ou maior que o gap para promover a translocação de elétrons da



banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) no semicondutor [13]. Analisando-se a Figura 3, pode-se observar que existem vários semicondutores com potencial de serem utilizados em foto-eletrocatalise. Em sua maioria, calcogênios metálicos com energia de banda plana menor que 3,0 eV. Dentre eles pode-se citar CdS, ZnO, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1.3. Materiais para fotocatalise

Uma das maneiras mais utilizadas para gerar o *splitting* da água e para fotocatalise de algumas biomoléculas partem do desenvolvimento de fotoânodos com camadas do semicondutor TiO<sub>2</sub> em uma célula eletroquímica, baseando-se no trabalho original de Fujishima e Honda, de 1972, onde fora descrito inicialmente estes processos eletroquímicos. Apesar do óxido de titânio possuir bandas de condução e de valência quase perfeitas para decomposição da água em hidrogênio e oxigênio, este óxido apresenta uma energia de banda muito ampla (aproximadamente 3,2 eV). Logo, este fotocatalizador mostra-se um limitante da faixa de luz absorvida, sendo ativo apenas abaixo da radiação de luz UV [14].

Um material fotocatalítico já descrito na literatura como promissor devido a sua atividade em irradiações de energia abaixo da luz visível, é o vanadato de bismuto. Majoritariamente o vanadato de bismuto é produzido nas fases *scheelite* tetragonal e tetragonal *zirconita* (ortorrômbica). Todavia, assim como o TiO<sub>2</sub>, a sua fase tetragonal tem um *band gap* de energia de 3,1 eV. Logo, devido à baixa fotoatividade do vanadato de bismuto na fase tetragonal, um tratamento térmico deste material faz-se necessário para a sua modificação para a fase *scheelite* monoclinica. Resultando, assim, no abaixamento do *bandgap* para 2,4 eV.

O melhor desempenho fotocatalítico da fase *scheelite* monoclinica do BiVO<sub>4</sub> deve-se a distorção do par solitário do orbital Bi 6s. Além do mais, segundo Malathi et al. [15] a diferente sobreposição dos orbitais O 2p e Bi 6s na banda de valência viabiliza a mobilidade de portadores de carga fotogerados ocasionando em uma melhor atividade fotocatalítica.

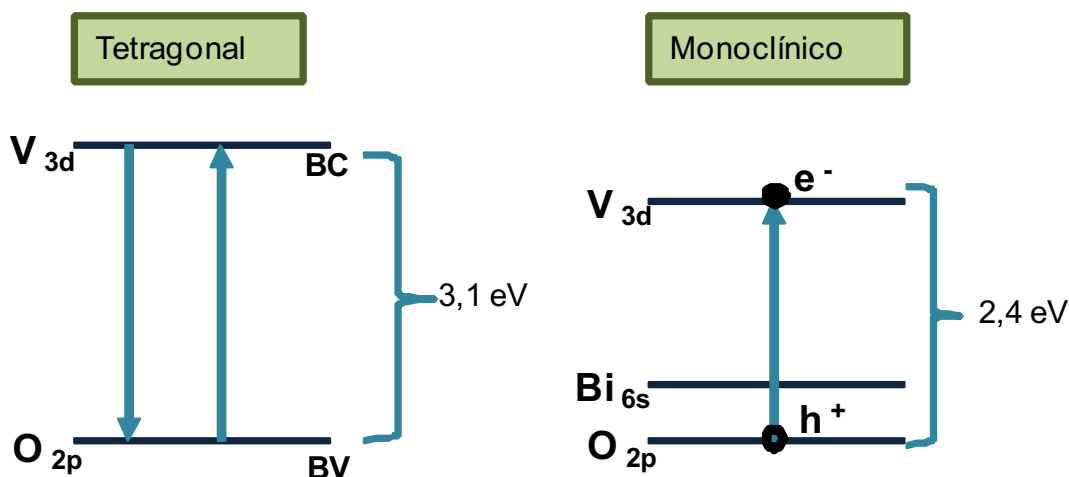


FIGURA 4 - Band-gaps das fases tetragonais e monoclinicas do  $\text{BiVO}_4$ . Adaptado de [16].

O grande interesse proveniente na utilização do  $\text{BiVO}_4$  como material fotocatalizador advém do fato deste semiconductor ser do tipo n e apresentar propriedades interessantes, tais como: (i) alta estabilidade; (ii) amplo intervalo de potencial; (iii) adequada posição entre as bandas de valência e condução (iv) alta eficiência no transporte de elétrons (v) possibilidade de atividade catalítica para as reações desprendimento de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  [17] e (vi) baixo potencial *on set* de fotoeletrólise da água exibindo altos valores de foto-corrente. Adicionalmente, os fotoânodos de  $\text{BiVO}_4$  não requerem o uso meios fortemente ácidos ou básicos para alcançar um excelente desempenho nas células fotovoltaicas (PEC), possuem baixa toxicidade e possuem rotas sintéticas consideradas de baixo custo [18]. Logo, este material é muito utilizado em sistemas de conversão de energia proveniente da fotoeletrólise da água [19,20] e para a destruição de poluentes ambientais [21,22].

Muitos métodos têm sido relatados na literatura para a fabricação do  $\text{BiVO}_4$ , como reações em estado sólido, a deposição por banho químico, a decomposição metal-orgânica, a síntese assistida por ultrassom e o método hidrotérmico [23].

O uso de um fotocatalizador de  $\text{BiVO}_4$  para oxidação solar foi relatado pela primeira vez por Kudo em 1998 [24]. Desde então, a atividade fotocatalítica do  $\text{BiVO}_4$  tem sido extensivamente estudada. Nos últimos dez anos, por exemplo, aproximadamente 500 trabalhos de pesquisa sobre a fotocatalise do  $\text{BiVO}_4$  foram publicados [15] indicando que este fotocatalisador é atraente no campo da fotocatalise.

Algumas revisões sobre materiais baseados em vanadato de bismuto com foco nos fotoânodos para oxidação de água e aplicação fotocatalítica podem ser encontrados na literatura [15]. Long et al. [25] sintetizaram um fotocatalisador compósito de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$  com uma estrutura de semicondutor de heterojunção p-n pelo método de impregnação e não só conseguiram caracterizar as propriedades físicas e fotofísicas do fotocatalisador composto como também discutiram o mecanismo de aumento da atividade fotocatalítica e degradaram o fenol sob irradiação de luz visível.

Chatai et al. [26] sintetizaram um filme compósito de nanopartículas de ouro depositados na superfície do eletrodo de FTO/ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  com o intuito de oxidar a água. Posteriormente, estes filmes foram caracterizados por espectrometria de impedância eletroquímica confirmou-se a aceleração do processo de transferência de carga pela deposição de ouro na superfície do eletrodo.

Sun et al. [27] sintetizaram os tubos quânticos  $\text{BiVO}_4$ /nanocompósito de grafeno e exploraram sua atividade fotocatalítica para a degradação da solução de corante RhB, MB e MO.

Observando as aplicações supracitadas, pode-se observar que apesar da atividade fotocatalítica do  $\text{BiVO}_4$  ser considerada boa quando comparada por exemplo ao  $\text{TiO}_2$  e ao  $\text{WO}_3$ , é válido ressaltar que sozinha essa atividade não atinge sua maior eficiência. Este fenômeno pode ser explicado pela rápida recombinação entre os elétrons fotoinduzidos na banda de condução e as lacunas fotoinduzidos na banda de valência decorrentes do estreito *bandgap* de energia do material estudado [28].

Todavia, para maximizar a eficiência do material de  $\text{BiVO}_4$ , diferentes métodos podem ser adotados, incluindo controle de morfologia, dopagem com elementos metálicos e não metálicos e/ ou acoplamento de semicondutores.

## 1.4. Modificação da superfície de BiVO<sub>4</sub> com RGO e Grafeno Quantum Dots

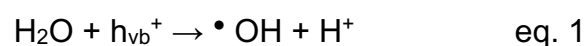
O grafeno ou óxido de grafeno reduzido (RGO) é um material bidimensional com átomos de carbono organizado em uma estrutura hexagonal de *honeycomb* (colmeia). A aplicabilidade e as propriedades eletrônicas deste material advêm do método de síntese das diversas formas de grafeno. O grafeno é usado como suporte de semicondutores e possui várias propriedades exclusivas, como grande área de superfície, alta flexibilidade, alta mobilidade de portadores de carga e alta transparência. O carbono grafitico pode melhorar o transporte de portadores de carga fotogerados em materiais semicondutores, devido à grande quantidade de elétrons deslocalizados provenientes da rede de ligação  $sp^2$  conjugado de carbonos. A combinação de fotocatalisador e grafeno ou RGO é promissora no âmbito de possuir excelentes propriedade de adsorção e condutividade elétrica auxiliando a eficácia da fotodegradação de poluentes [15].

Outros semicondutores capazes de aumentar a fotosensibilidade do BiVO<sub>4</sub> são denominados quantum dots de grafeno (GQDs). GQDs são nanocristais semicondutores que geralmente apresentam dimensões na faixa de 2,0 a 9,0 nm [29] e possuem propriedades óptico-eletrônicas intermediárias entre moléculas e semicondutores. Além do mais, esse nanomaterial possui estrutura 2D, são de fácil preparação, seus átomos de carbonos fazem ligações do tipo  $sp^2$  ou  $sp^3$  e são descritos na literatura como nanopartículas amorfas. Entre suas mais diversas aplicações, o GQDs tem sido usado como materiais para o desenvolvimento de biossensores principalmente por sua alta estabilidade em água, flexibilidade na modificação de superfícies, não toxicidade, emissão multicolor dependente de excitação, excelente biocompatibilidade, boa permeabilidade celular e alta foto-estabilidade [30]. Outra propriedade inerente ao GQDs diz respeito a sua capacidade de aumentar a atividade fotocatalítica do BiVO<sub>4</sub> através da rápida remoção de elétrons foto-induzidos da banda de condução [31]. Devido as vantajosas propriedades como sensores, os GQDs têm sido explorados pelos pesquisadores para detectar as mais diversas moléculas biológicas [97].

## 1.5. Funcionamento do Sistema eletroquímico foto-assistido

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) abrangem uma grande variedade de sistemas reacionais, tanto homogêneos quanto heterogêneos, que possuem uma característica em comum: utilizam a espécie radicalar  $\bullet\text{OH}$  (radical hidroxila) como agente oxidante para a oxidação de compostos orgânicos poluentes visando a sua mineralização e atuando, geralmente, à temperatura ambiente e pressão constante. Este agente oxidante pode ser produzido *in situ*, como na decomposição de ozônio [32] ou a partir de sistemas combinados como Fenton [33], UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [34] ou mesmo podem ser gerados foto-eletroquimicamente [35].

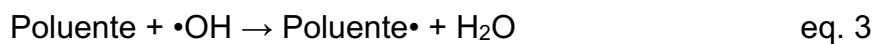
A geração de  $\bullet\text{OH}$  por métodos fotovoltáicos baseia-se na reação de produção de O<sub>2</sub> a partir da foto-eletrólise da água [36]. Neste caso, o material do foto-ânodo (semicondutor) atua conforme um mecanismo conhecido como SMPD (sigla que derivado inglês que significa foto-eleto-oxidação mediada por um semicondutor) [37]. Na presença de fonte de radiação, o semicondutor absorve energia excitando os elétrons da banda de valência para a banda de condução. A formação dos éxcitons (separação banda de valência e banda de condução) produz elétrons na banda de condução ( $e_{cb}^-$ ) e lacunas na superfície do semicondutor ( $h_{vb}^+$ ). As lacunas reagem com água adsorvida na superfície produzindo radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) conforme a equação 1.



Em sistemas aerados, os elétrons  $e_{cb}^-$  são usualmente coletados pelo O<sub>2</sub> formando ânions radicais do tipo superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) conforme a equação 2. Desta forma, tanto o O<sub>2</sub> e os radicais oxigenados são ativados na superfície do semicondutor [38].



Com o eletrodo polarizado em um determinado valor de potencial, os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) poderiam atuar oxidando a molécula do poluente em dois modos, como demonstrado nas equações 4 e 5, respectivamente. Em primeiro lugar, a molécula alvo reage com  $\bullet\text{OH}$ , formando outra espécie radicalar (poluente $\bullet$ ). Subsequentemente, o radical formado reage com O<sub>2</sub>, conduzindo a um produto de oxidação.



Com esta temática, diversos trabalhos reportam a utilização de fotoânodos baseados em semicondutores para a foto-eletrodegradação de poluentes ambientais.

## 1.6. Interferentes endócrinos

Uma classe de substâncias altamente importantes e que vem sendo indiscriminadamente descartadas no meio ambiente são os chamados interferentes endócrinos. Estes interferentes são substâncias químicas que podem interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais, incluindo os seres humanos. Tal substância pode ser de origem sintética, também denominada xenoestrogênio, de origem natural como os hormônios humanos [39], bem como os fitoestrogênios, substâncias de origem vegetal.

Interferentes endócrinos também podem ser definidos, tendo como base seus efeitos no organismo, onde mesmo em baixas concentrações são capazes de alterar o funcionamento natural do sistema endócrino podendo causar diferentes tipos de câncer, além de prejudicar os sistemas reprodutivos dos seres afetados [40]. Os interferentes endócrinos podem exibir tanto um comportamento estrogênico como androgênico. Estrogênios são esteroides hormonais que regulam e sustentam o desenvolvimento sexual feminino e suas funções reprodutivas. Já os androgênios são esteroides hormonais responsáveis pelo desenvolvimento das características sexuais secundárias masculinas.

São relatadas associações envolvendo a presença destas substâncias no organismo humano e o surgimento de algumas doenças como os cânceres de testículo, de mama e de próstata, a queda da taxa de espermatozoides, deformidades dos órgãos reprodutivos, disfunção da tireoide e alterações relacionadas com o sistema neurológico [41].

Na última década, tanto nos países europeus como nos Estados Unidos, as pesquisas nesta área começaram a se intensificar, com a finalidade de identificar as principais fontes contaminantes, determinar os mecanismos de ação destas substâncias no sistema endócrino de animais e seres humanos e principalmente desenvolver uma metodologia analítica para identificar e quantificar estas substâncias.

No Brasil, apesar de nos últimos anos, este tipo de contaminação ambiental ganhar relevância, o descarte indiscriminado de interferentes endócrinos em amostras de águas naturais continuam sendo relatados. Na região metropolitana de Campinas, especificamente na bacia do rio Atibaia [42], 21 compostos com alta potencialidade de interferência endócrina, foram monitorados, tais como: hormônios sexuais, esteroides derivados do colesterol, além de subprodutos industriais com alto potencial em interferência endócrina [43]. Na água potável foram identificadas progesterona, cafeína, colesterol, os hormônios estradiol e etinilestradiol, além de substâncias utilizadas como analgésicos, anti-inflamatórios e antitérmicos e pesticidas [42]. Situação similar foi observada na bacia do rio Paraíba do Sul, no estado do Rio de Janeiro. Segundo o relato [44] concentrações do hormônio feminino estradiol foi identificado e o teor encontrado é suficiente para gerar distúrbios no sistema endócrino de seres humanos e provocar a feminilização em uma população de peixes.

Visto o impacto ambiental causado por estas substâncias à fauna, neste trabalho pretende-se desenvolver uma metodologia para a determinação eletroquímica de dois interferentes endócrinos: acetaminofeno e diclofenaco.

## **1.7. Acetaminofeno e Diclofenaco**

Os produtos farmacêuticos e cosméticos são classificados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos como contaminantes de preocupação emergente e já foram detectados em águas afluentes para estações de tratamento e águas superficiais de rios, lagos e encostas [44]. Os analgésicos são contaminantes relevantes neste contexto, devido ao excessivo consumo e produção em todo o planeta.

O acetaminofeno, também conhecido como paracetamol, está no ranking dos dez medicamentos mais vendidos no Brasil [45], sendo considerado um poderoso analgésico e antitérmico utilizado, portanto, para o alívio da febre, dor de cabeça e outras dores menos intensas. No mercado farmacêutico é uma droga popular, por oferecer baixo risco de toxicidade gastrointestinal, sendo assim mais tolerável pelo organismo [46]. Todavia quando ingerida em doses elevadas pode causar danos ao fígado em humanos e animais via contaminação de águas por esgoto doméstico. Em ambientes aquáticos a concentração média do paracetamol encontrado é da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  [47] e possui um tempo de meia vida em ambientes aquáticos de 40 dias sendo considerados poluentes persistentes. Devido aos danos acarretados por este analgésico a saúde de seres humanos e animais este contaminante emergente é muito estudado e pode ser encontrado na literatura estudos que mostram diferentes formas de detectá-lo e degradá-lo.

Um exemplo pode ser encontrado nos estudos feitos por Napoleão *et al.* [48] avaliaram a eficiência um de dois tipos de processos oxidativos avançados (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e foto-Fenton) para degradação do contaminante emergente paracetamol. Além do mais nesse estudo o composto foi quantificado e detectado, o antes e após sua submissão as análises via LC/MS-IT-TOF. Os resultados deste artigo mostraram que o método POA utilizado (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi mais eficiente conseguindo promover a degradação de 100% do paracetamol, provando a eficiência do emprego de reatores de bancada com uso de radiação UV na degradação do paracetamol.

O diclofenaco sódico (DCF) é um anti-inflamatório e anti-esteróide utilizados em aplicações dérmicas e orais. Como seu coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ) é 4,51 este composto é considerado lipofílico e, portanto, possui a habilidade de se bioacumulação nos tecidos de seres vivos [49]. Este fármaco é um dos princípios ativos mais vendidos no Brasil por sua aquisição ser de fácil acesso, uma vez que não é necessário a receita indicada por um médico para sua compra. Logo, o diclofenaco é largamente encontrado na natureza e já que pode apresentar efeitos nocivos sobre peixes e aves sendo caracterizado como resíduo tóxico persistente podendo, por exemplo, induzir toxidade celular, genotoxicidade e efeitos estrogênicos no peixe japonês *medaka* em níveis de concentrações de  $1\mu\text{g L}^{-1}$  [50].



Devido ao alto potencial de toxicidade que o DCF ocasiona aos animais podem ser encontrados na literatura artigos que promovam não só detecção, como também, degradação deste anti-inflamatório não-esteróidal (AINE). No trabalho publicado por Rocha *et al.* [51] o fármaco diclofenaco sódico foi degradado em meio aquoso utilizando um reator de fluxo eletroquímico com eletrodo de difusão gasosa como cátodo. Além do mais, dois processos de degradação foram comparados:  $H_2O_2$  eletrogerado e  $H_2O_2$  eletrogerado / Fe (II) e a concentração do diclofenaco foi determinada por HPLC. As mudanças na demanda química de oxigênio (DQO) também foram avaliadas e obteve-se uma maior degradação do fármaco e maior redução do DQO utilizando-se o processo de  $H_2O_2$  eletrogerado / Fe (II).

É válido ressaltar que as formulações disponíveis no mercado, tanto para o acetaminofeno quanto para o diclofenaco, podem conter aditivos como a cafeína ou outros fármacos associados.

## 1.8. Cafeína

A cafeína é um alcaloide natural do grupo das xantinas presente em mais de 60 espécies de plantas e é constituinte de uma enorme variedade de bebidas, produtos alimentícios e medicamentos de diferentes áreas da medicina [52]. A cafeína age como estimulante cardíaco, respiratório e psicoativo do sistema nervoso central. Atualmente por ser encontrada como aditivo em diversas formulações analgésicas, a cafeína é considerada um dos estimulantes mais consumidos no mundo, sendo o consumo médio global de cafeína por pessoa estimado entre 80 e 400 mg por dia [53]. No entanto, este consumo varia de acordo com as características populacionais de cada país. Nos Estados Unidos e Brasil são consumidos 200 mg/dia/pessoa. Na Austrália entre 190 e 410 mg/dia/pessoa e em Portugal entre 4,7 e 200 mg/dia/pessoa [52].

O contingente do alcaloide cafeína excretado pela urina, ademais ao descarte direto ao meio ambiente de produtos contendo esta molécula gera a problemática do aparecimento de grandes quantidades deste contaminante em águas superficiais, residuais e subterrâneas. É válido ressaltar, também, que embora em Estações de Tratamentos e Esgotos (ETEs), a cafeína seja lentamente

metabolizada pela bactéria *Pseudomonas putrida*, nada pode-se afirmar sobre a sua degradação em condições anaeróbicas [54].

Chen et al. [54] em seu estudo relataram e compararam as diferentes concentrações de cafeína encontradas em efluentes de ETEs dos Estados Unidos, do Canadá e da Suécia sendo os valores apresentados de: 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 20 - 300  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 34  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Em contraste, no Brasil, as concentrações de cafeína geralmente encontradas em meios aquosos são da ordem de  $\text{mgL}^{-1}$  a  $\text{ngL}^{-1}$ .

A presença da cafeína no ambiente aquático é, sobretudo, de origem antropogênica, pois não é consumida por animais e nem está presente em fertilizantes. Além disso, algumas propriedades da cafeína como potencial de degradação lento no ambiente aquático, meia-vida de três dias a mais de três meses, bem como alta estabilidade química [52] fazem com que este alcaloide seja um bom indicador da presença de esgoto doméstico em fluxos urbanos impactados por atividades humanas.

Um exemplo da cafeína aplicada como marcador antropogênico pode ser observado no trabalho de Jardim *et al.* [55]. Neste estudo foram coletadas amostras de água de mananciais e de água tratada de dezenove capitais brasileiras para avaliar a presença de contaminantes ambientais. A cafeína encontrada nas amostras analisadas foi utilizada como indicador da presença de outros contaminantes endócrinos. As concentrações encontradas nas capitais brasileiras variaram de 2  $\text{ng L}^{-1}$  a 2257  $\text{ng L}^{-1}$ .

Outros estudos feitos por Peeler *et al.* [56] e Sauvé *et al.* [57] relataram correla  es entre as contagens de coliformes fecais e as concentra  es de cafeína em bacias hidrográficas provenientes de áreas rurais e urbanas. Peteffia *et al.* [58] em seu artigo intitulado demonstrou o uso da cafeína como indicador de concentra  es de Bisfenol A (BPA) acima de 10  $\text{ng L}^{-1}$  e avaliou o risco ecotoxicológico devido a BPA e cafeína em amostras de água da Bacia Hidrográfica do Rio Sinos.

O efeito da cafeína    biota pode ser encontrado na literatura associado a elevadas concentra  es de nitratos no meio aquático e    presença de coliformes totais, comumente usados como marcador de contamina  o fecal [52]. Em contrapartida, embora a cafeína não seja majoritariamente considerada por

cientistas como interferente endócrino alguns efeitos tóxicos à fauna (quando presentes em águas superficiais) já foram relatados na literatura.

Pires *et al.* [55] estudaram os efeitos da carbamazepina e cafeína sobre a capacidade de regeneração de uma parte do corpo amputado da espécie de anelídeo *Diopatra neapolitana*. No trabalho realizado, os autores expuseram as estas espécies diferentes concentrações de cafeína e de carbamazepina, por um período de 28 dias, e avaliaram o tempo de regeneração dos corpos amputados dos indivíduos, bem como as quantidades de segmentos regenerados. Os resultados obtidos mostraram um retardamento na capacidade de regeneração destas espécies após a exposição a ambos os fármacos, indicando impactos potenciais dessas substâncias nos indivíduos.

Cruz *et al.* [59] avaliaram o estresse oxidativo ocasionado no molusco comestível de água salgada, o *Ruditapes philippinarum*, após um período de exposição de 96 horas em meio com diferentes concentrações de cafeína na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os resultados obtidos indicaram que a exposição aguda à cafeína ocasionou um dano celular e a ativação de defesas antioxidantes nos organismos. Apesar desse quadro, os resultados também indicaram que, após um mesmo período de recuperação em um meio sem cafeína, os organismos puderam se recuperar.

Os estudos que tratam a cafeína como interferente endócrino abordam diferentes métodos para a sua determinação como os métodos ELISA [60], métodos cromatográficos [61-63] e método eletroquímico [64]. Já para a degradação deste alcalóide encontra-se em literatura processos químicos, físicos, eletroquímicos e processos oxidativos avançados. Periyasamy e Muthuchamy [65], por exemplo, investigaram a degradação eletroquímica da cafeína em solução aquosa utilizando-se de eletrodo de grafite. A degradação eletroquímica foi testada pela técnica de voltametria cíclica e variáveis como pH inicial, densidade de corrente, concentração de eletrólitos e tempo de eletrólise na degradação da cafeína, foram explorados, além de parâmetros como demanda química de oxigênio (COD), carbono orgânico total (TOC). A partir deste estudo, pode-se concluir que o processo de tratamento eletroquímico reduziu o valor de DQO e o TOC da cafeína em meio aquoso. Em outro trabalho Fagnani *et al.* [66] avaliaram a degradação de dois compostos de interesse farmacêutico, cafeína (CAF) e azul de metileno (MB), utilizando-se de

processos físicos (fotólise - UV 254 nm); químicos (peroxidação -  $H_2O_2$ ) e oxidativos avançados, empregando-se a foto-peroxidação (UV/ $H_2O_2$ ), o reagente de Fenton (Fe (II)/ $H_2O_2$ ), o foto-Fenton (Fe (II)/ $H_2O_2$ /UV) e a fotocatalise heterogênea (UV/ $TiO_2$ ). Neste trabalho o monitoramento de cada um dos processos foi realizado usando-se a espectrofotometria de varredura na região do UV-vis e a análise de carbono orgânico dissolvido e concluiu-se que os processos oxidativos avançados (processo foto-Fenton) foram mais eficientes na modificação da estrutura de ambas as moléculas e na redução da concentração de TOC, seguido pela fotocatalise heterogênea.

## 1.9. Dopamina

As catecolaminas como dopamina (DA), epinefrina (EP), noradrenalina (NEP) e serotonina (SE) são neurotransmissores com importante papel no sistema nervoso central [67]. Estudos patológicos e diagnóstico de certas doenças são baseados nas dosagens destes neurotransmissores em diversos fluidos biológicos. Um teste conhecido com UFCA (sigla que do inglês significa *Urinary Free Catecholamines Analysis*) mede a quantidade de catecolaminas livres em urina 24 h, são amplamente consideradas como testes de rastreio e apresenta-se sensíveis e específicos para detectar tumores cerebrais, como feocromocitoma e neuroblastoma [68].

A ocorrência dessas doenças em crianças é diagnosticada pela presença de DA em altos níveis na urina, e neste caso os outros neurotransmissores são encontrados em baixos níveis. Desta forma, os níveis calculados de EP e NEP sobre a quantidade total de catecolaminas livres são de cerca de 0,7% e 1,6%, respectivamente [69]. Portanto, considera-se que a detecção de dopamina livre não é significativamente afetada por outros neurotransmissores (EP e NEP). Além disso, os níveis de neurotransmissores nos fluidos corporais fornecem registros úteis para a detecção de doenças cardíacas e circulatórias, bem como diabetes mellitus [70,71]. As concentrações de catecolaminas nos fluidos corporais podem servir como indicadores bioquímicos de distúrbios neurológicos relacionados à formação e aprendizado da memória, e são úteis na investigação do processo patológico da doença de Parkinson [72].

Geralmente, os métodos analíticos empregados para a determinação da dopamina em análises clínicas são baseados em técnicas cromatográficas utilizando diferentes sistemas de detecção [73,74]. Estes métodos requerem frequentemente vários passos anteriores de preparação da amostra (por exemplo, procedimentos de extração e limpeza) e possui uma difícil aplicação para análise contínua *in situ*. Nessas técnicas, os solventes orgânicos contendo resíduos são gerados.

Todavia, um método promissor para detecção de DA em baixos níveis, são os métodos eletroquímicos uma vez que eles apresentam vantagens, como: (i) baixo custo, (ii) fácil operação, (iii) alta sensibilidade, (iv) potencial de miniaturização e automação, (v) possibilidade de construção de dispositivos portáteis simples para monitoramento em campo e (vi) possibilidade de obtenção de dados através de uma rápida de triagem [75,76]. Alguns métodos eletroquímicos para monitoramento de dopamina foram apresentados por Cincotto *et al.* [77], Kim *et al.* [78] e Oh *et al.* [79].

Cincotto *et al.* descreveram a síntese, caracterização e aplicações de um novo material híbrido composto de sílica mesoporosa (SiO<sub>2</sub>) modificada com óxido de grafeno (GO) e decorado com nanopartículas de prata (AgNPs), o qual foi utilizado no desenvolvimento de um sensor eletroquímico sensível para a determinação simultânea de epinefrina e dopamina empregando redução electrocatalítica e voltametria de onda quadrada. Este trabalho demonstrou que o eletrodo modificado AgNP/SiO<sub>2</sub>/GO resultante é altamente sensível e seletivo e pode ser usado para detectar dopamina e epinefrina em uma amostra de urina humana.

Kim *et al.* desenvolveram um eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno via método de *drop-casting* para detecção de dopamina. Por espectroscopia de impedância eletroquímica analisaram a diminuição da resistência à transferência de carga com a utilização desse material e mostraram o aumento da intensidade de corrente em comparação com eletrodo de carbono vítreo e eletrodo modificado por grafite. A capacidade do eletrodo modificado com grafeno para detecção seletiva de dopamina foi confirmada em quantidade suficiente de ácido ascórbico (1 mmol L<sup>-1</sup>). O intervalo linear observado para a determinação da concentração de dopamina foi de 4 µmol L<sup>-1</sup> a 100 µmol L<sup>-1</sup>.

Oh *et al.* desenvolveram eletrodos de rede transparentes e flexíveis de nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) para a determinação de

neurotransmissores. Nesse estudo a superfície do filme de rede SWCNT foi oxidada por múltiplas varreduras anódicas eletroquímicas, modulando-a com dopagem tipo-p. A estrutura eletrônica foi analisada em profundidade por espectroscopia Raman ressonante e espectroscopia de absorção UV-vis-NIR e foram observadas melhorias da atividade eletrocatalítica de um filme de rede SWCNT por dopagem eletroquímica o qual permitiu a discriminação de dopamina (DA) a partir de uma mistura com ácido ascórbico (AA) e ácido úrico (UA).

### **1.10. Sensores eletroquímicos de BiVO<sub>4</sub> fotossensibilizados**

Como fora apresentado nos tópicos anteriores, sensores eletroquimicamente modificados baseados em materiais nanoestruturados com propriedades eletrocatalíticas ou com mediadores de elétrons podem ser empregados não apenas para a determinação de dopamina em amostras de fluidos biológicos (por exemplo, urina) [80,81] mas também para degradação de alcalóides como a cafeína.

Os sensores eletroquímicos foto-assistidos são dispositivos alternativos para detecção de dopamina e degradação de cafeína, e suas respostas são baseadas na interação entre luz e materiais nanoestruturados com características fluorimétricas ou semicondutoras [81]. As respostas on/off da foto-corrente, apresentam linha de sinal constante com alta repetibilidade e baixo desvio padrão, o que melhora o cálculo do limite de detecção e o limite de quantificação. Esta é a principal vantagem apresentada pelos sensores eletroquímicos foto-assistidos quando comparados com os sensores eletroquímicos.

Adicionalmente, o método foto-assistido leva a um aumento do sinal analítico devido ao processo de oxidação em múltiplos passos. O primeiro passo caracteriza-se pela oxidação química a partir de radicais hidroxila gerados na superfície do semicondutor e o segundo passo é proveniente da oxidação eletroquímica sobre a superfície do eletrodo. Desta forma, essas respostas podem ser medidas pela intensidade de emissão em um comprimento de onda específico ou pela foto-corrente quando o nanomaterial utilizado é um semicondutor submetido à aplicação de um potencial controlado.

## OBJETIVO

O objetivo geral desta dissertação foi de sintetizar, caracterizar e aplicar o material semiconductor  $\text{BiVO}_4$  na produção de fotoânodos para eletro-oxidação de interferentes endócrinos e no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para detecção de neurotransmissores em fluidos biológicos. Adicionalmente, objetivou-se desenvolver uma metodologia que permitia a remoção dos interferentes endócrinos em amostras ambientais assim como seu monitoramento em tempo real. Este objetivo geral pode ser detalhado nos seguintes itens:

- Síntese e caracterização do material do fotoânodo para a foto-eleto-oxidação dos interferentes endócrinos;
- Desenvolvimento de metodologia para a remoção dos poluentes ambientais;
- Síntese e caracterização de materiais para a fabricação dos sensores eletroquímicos para a determinação foto-assistida dos interferentes endócrinos;
- Desenvolvimento de metodologia para a determinação fotoassistida, em tempo real, dos interferentes endócrinos, durante o processo de remoção dos poluentes ambientais;

## CAPÍTULO 2 : PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Material e métodos

#### 2.1.1. Reagentes e Soluções

Para o preparo da amostra de cafeína a ser degradada utilizou-se como eletrólito suporte uma solução de sulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  acidificado com ácido clorídrico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  até atingir valor de  $\text{pH} = 3,0$ . Tanto para a preparação da amostra de cafeína como para a própria preparação do eletrólito utilizou-se como solvente água purificada no Sistema Milli-Q, Direct 8 (Millipore, EUA), com resistividade de  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ . Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento deste projeto foram de grau analítico, sendo eles: óxido de grafeno, cafeína, vanadato de amônio (fornecidos pela Sigma/Aldrich), polietilenoglicol (fornecido pela Anidro/Brazil), vanadato de bismuto penta-hidratado (fornecido pela Chem-Impex), sulfato de sódio (fornecido pela Merck) e ácido clorídrico.

#### 2.1.2. Síntese do $\text{BiVO}_4$

Uma massa de 1,940 g de vanadato de bismuto penta-hidratado foi pesada e dissolvida em um frasco contendo 20 mL de polietilenoglicol com conseguinte sonificação desta solução por 30 minutos para sua completa homogeneização. Em seguida, pesou-se 0,470 g de metavanadato de amônio e dissolveu-se em 20 mL de água aquecida em banho-maria. Adicionou-se lentamente e com agitação o metavanadato de amônio em  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , formando uma suspensão amarela, característica do  $\text{BiVO}_4$ . Este procedimento foi adaptado de um método proposto por Mascaro *et.al.* [82].



### **2.1.3. Preparação dos fotoânodos**

Para a preparação dos fotoânodos foi necessário o aquecimento de uma chapa de alumínio à aproximadamente 100°C, o qual servia como suporte para as placas de FTO. Em seguida, com a chapa em temperatura constante, foram dispostas 9 placas de FTO e esperou-se equilibrar as temperaturas das placas com a chapa. Então, 30 µL de suspensão de BiVO<sub>4</sub> foi gotejada em uma área 1,0 cm<sup>2</sup> (pré-definida) da superfície do FTO e esperou-se a formação de um filme com aspecto plástico. Repetiu-se este procedimento por mais 3 vezes até o completo recobrimento da superfície do FTO. Após este processo de plastificação do filme de BiVO<sub>4</sub>, introduziu-se as placas de FTO recobertas em um forno a 500 °C, com velocidade de aquecimento de 40°C min<sup>-1</sup> por 1 hora. Ao fim do processo retirou-se as placas do forno e deixou que estas esfriassem à temperatura ambiente.

### **2.1.4. Preparação da solução padrão de cafeína**

A fim de preparar uma amostra de cafeína com concentração de 1,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> pesou-se uma massa de 9,71 mg solubilizando-a em um volume de 500 mL de solução de sulfato de sódio 0,10 molL<sup>-1</sup>.

### **2.1.5. Caracterização morfológica dos fotoânodos: microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons (FEG-SEM)**

Para a caracterização morfológica dos fotoânodos produzidos com filmes de BiVO<sub>4</sub> e BiVO<sub>4</sub>/RGO, depositados sobre o eletrodo FTO utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons (FEG-SEM), no qual as micrografias foram obtidas utilizando-se o microscópio de modelo JSM-6301F (JEOL, USA).

### **2.1.6. Caracterização estrutural dos fotoânodos: espectroscopia Raman e difração de raios-X (XRD)**

Para a caracterização estrutural destes filmes, utilizou-se de duas técnicas distintas: espectroscopia de difração de raios-x (XRD) e espectroscopia Raman. Para as análises de DRX utilizou-se um difratômetro do modelo Bruker D8 Advance, usando-se radiação CuK. Onde:  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , voltagem de 40 kV e configuração theta-2theta, com um ângulo varrido em  $5 - 70^\circ$  e uma taxa de  $0,006 \text{ s}^{-1}$ .

Para as análises de Raman, utilizou-se o espectrômetro B & W TekModel BWS 415-785H com comprimento de onda de 785 nm, tempo de integração de 60 s, e potência do laser variando de 31,6 a 316,0 mW.

### **2.1.7. Etapa de miniaturização do sistema foto-eletróquímico**

#### **2.1.7.1. Montagem da célula eletróquímica**

Foi utilizada uma célula foto-eletróquímica contendo uma janela de quartzo, com volume de 10 mL e com uma configuração convencional de três eletrodos: um eletrodo de trabalho de  $1,0 \text{ cm}^2$ , constituído por um substrato de vidro condutor (FTO) modificado com camadas do filme de  $\text{BiVO}_4$ ; um eletrodo de referência  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl}_{(\text{sat})})}$  e um contra eletrodo de platina. O potenciostato utilizado para as medidas voltamétricas foi da Metrohm/Autolab modelo PGSTAT204 acoplado a um kit LED driver. A Figura 6 abaixo apresenta a célula eletróquímica e a Figura 7 apresenta o potenciostato acoplado ao kit LED drive.

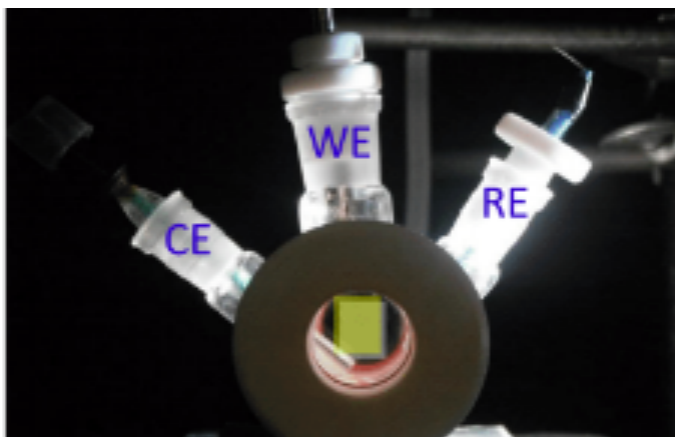


FIGURA 5 - Célula eletroquímica com janela de quartzo no qual estão inseridos um eletrodos de trabalho (WE) correspondente ao fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>, um eletrodo de referência (RE) referente ao Ag/AgCl (KCl(sat)) e um contra eletrodo de Pt (CE).

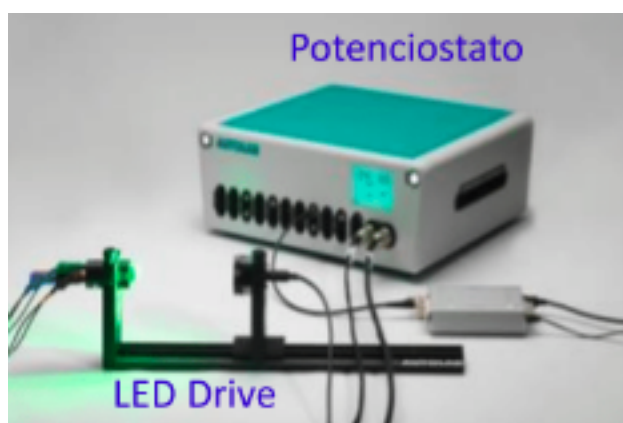


FIGURA 6 - Potenciostato acoplado ao kit LED drive. Foto retirada de [83].

### 2.1.7.2. Caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica do fotoânodo de BiVO<sub>4</sub>

O comportamento eletroquímico dos fotoânodos de FTO/BiVO<sub>4</sub> foi avaliado utilizando-se da técnica de voltametria de varredura linear. As medidas foram realizadas em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>, em uma faixa de potencial que variou de 0 a +1,5 V. As medidas foram realizadas em sistema de on/off, ou seja, um sistema com e sem irradiação de luz. A fonte de radiação inicialmente estudada foi um sistema LED White (Warm) de comprimento de onda  $\lambda > 410$  nm a qual se encontrava à uma distância de 8 cm da célula eletroquímica.

## **2.1.8. Redimensionamento do sistema foto-eletrquímico**

### **2.1.8.1. Síntese óxido de grafeno reduzido (RGO)**

O RGO foi produzido a partir da redução térmica do GO. Para isso, 1,0 g de GO foi misturado com 150 mL de água. O óxido de grafeno foi termicamente reduzido utilizando um reator hidrotermal acoplado a um forno de micro-ondas, sob uma rampa de aquecimento de 160 °C por 15 minutos. O RGO foi então separado por centrifugação e o produto final foi seco em estufa a vácuo a 60 °C por 24 h.

### **2.1.8.2. Preparação dos fotoânodos de BiVO<sub>4</sub>/RGO**

Inicialmente a preparação dos fotoânodos de BiVO<sub>4</sub> seguiu tal qual a descrição das seções 2.1.2 e 2.1.3. Após o filme preparado foi adicionado 1,0 mL de uma suspensão 1,0 mg mL<sup>-1</sup> de RGO suspensa em DMF. A secagem do eletrodo foi feita em temperatura ambiente.

### **2.1.8.3. Montagem do reator eletrquímico**

O reator de foto-eletrdegradação consistia em uma célula eletrquímica especial (conforme apresentado na Figura 8), o qual continha quatro eletrodos: 2 eletrodos de trabalho, ligados em série, sendo eles constituídos por uma placa de FTO (A = 20,25 cm<sup>2</sup>) modificados com BiVO<sub>4</sub>; um contra eletrodo feito de uma placa de titânio platinizada e um eletrodo de referência Ag/AgCl<sub>(KCl(sat))</sub>. Sendo o sistema iluminado internamente com uma lâmpada de UV encamisada em um tubo de quartzo.

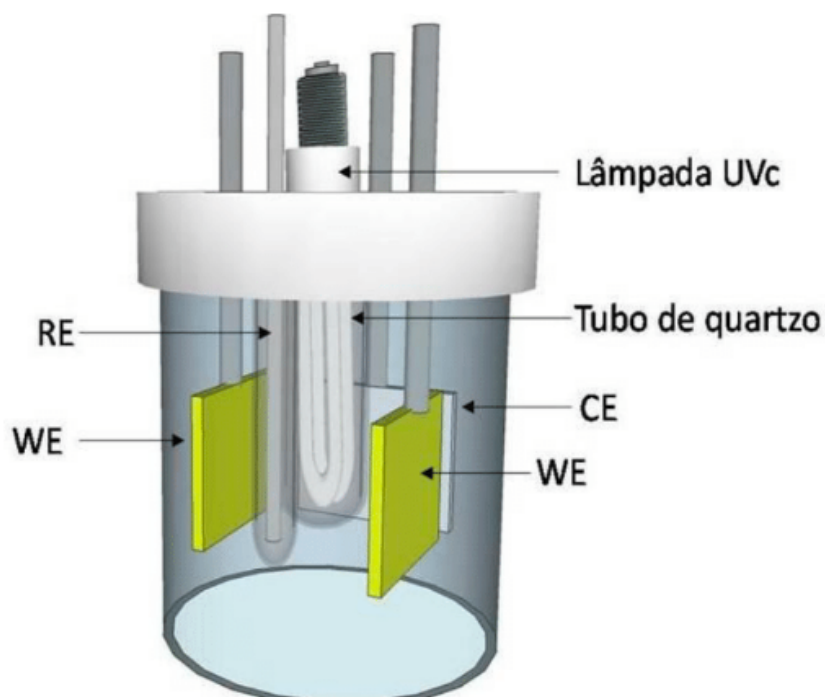


FIGURA 7 - Reator fotoeletroquímico contendo dois eletrodos de trabalho (WE) correspondentes aos fotoânodos de FTO/BiVO<sub>4</sub>, um eletrodo de referência (RE) referente ao Ag/AgCl (KCl(sat)) e um contra eletrodo de titânio platinizado (CE).

#### 2.1.8.4. Caracterização eletroquímica e foto-eletroquímica do fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub> /RGO

O comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico do fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO durante a degradação da cafeína foram avaliados a partir da imersão deste fotoânodo em 500 mL de solução de sulfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> acidificada com solução de HCl até atingir um valor de pH = 3,0. O processo de degradação da cafeína foi realizado utilizando-se o potenciostato Autolab modelo PGSTAT204, com o método de cronoamperometria assistida com luz UVc, em um potencial fixo de trabalho +2,0 V durante 8 horas.

#### 2.1.8.5. Espectroscopia de UV-vis

Para o estudo sobre a cinética da degradação foram retiradas alíquotas de 1,0 mL durante 8 h e a diminuição da concentração de cafeína foi inicialmente acompanhada por espectrofotometria na região do UV-vis e cromatografia líquida de

alta eficiência. As medidas de UV foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-vis da Shimadzu modelo UV-1280. As alíquotas foram retiradas, inicialmente no intervalo de 15 minutos. Os espectros foram coletados utilizando uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico em um intervalo que variou de 200 a 600 nm.

#### **2.1.8.6. Cromatografia líquida de alta eficiência**

Experimentos de HPLC foram realizados para a medição complementar da degradação da cafeína e como método comparativo aos dados obtidos pelo espectrofotômetro UV-vis. As medidas foram feitas utilizando-se de um cromatógrafo Prominence Shimadzu LC-20AT, composto por um sistema modular com duas bombas CBM-20A, um forno CTO-10AS, um amostrador automático SIL-20A, um detector de comprimento de onda variável SPD-20A e um processador de dados de classe de estação de trabalho LC-10 (Shimadzu, Japão). A coluna utilizada foi um Phenomenex Luna C-18 (5 $\mu$ ) protegida por uma pré-coluna proteco Supelcosil C-18. A fase móvel consistiu na mistura de 50% de metanol e 50% de água (acidificado com ácido fórmico). As condições cromatográficas foram: 35 °C para a temperatura do forno, vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup>, detecção UV a 280 nm, tempo de retenção de 5 minutos e tempo de análise de 10 minutos.

## **Segundo Estudo**

### **2.2. Material e Métodos**

#### **2.2.1. Reagentes e Soluções**

Realizou-se experimentos de voltametria de varredura linear (LSV), cronoamperometria (CA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) utilizando um sistema eletroquímico modelo PGSTAT204 Autolab acoplado a um kit de LED driver da Autolab e uma célula eletroquímica com janela de quartzo. Um eletrodo de vidro FTO modificado com BiVO<sub>4</sub>/GQDs foi usado como o eletrodo de

trabalho, Ag/AgCl<sub>(KCl(sat))</sub> foi usado como eletrodo de referência, e uma folha de platina foi o contra-eletrodo. Todas as medidas foram realizadas com cinco repetições.

O vanadato de amônio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>), a dopamina (DA), o ácido ascórbico (AA), o ácido úrico (UA) e o ácido cítrico foram obtidos da Sigma/ Aldrich. O isopropanol foi obtido da Anidrol/Brasil. O nitrato de bismuto (III) penta-hidrato (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) foi obtido da Chem-Impex Intl, o ácido bórico foi obtido da Merck e o cloreto de potássio e o hidróxido de sódio foram obtidos da Acros Organics. O eletrólito suporte foi solução tampão borato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 9,0), que também foi utilizado na preparação das soluções padrão de trabalho por meio da diluição das soluções estoque de DA. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e foram utilizados sem purificação adicional. As soluções aquosas foram preparadas com água purificada em sistema Milli-Q, Direct 8 (Millipore, EUA), com resistividade ≥ 18 MΩ cm.

### 2.2.2. Síntese de GQDs

A síntese dos *quantum dots* de grafeno (GQDs) foi realizada baseando-se no trabalho de Dong *et al.* [84]. No qual, uma massa de 1,0 g de ácido cítrico foi pesada em um béquer e aqueceu-se este reagente a 200°C durante 30 minutos. Observou-se, então, uma alteração na coloração do ácido cítrico. O ácido cítrico passou de um sólido branco para um líquido laranja. Posteriormente, adicionou-se ao béquer uma alíquota de 50,0 mL de uma solução 0,25 mol L<sup>-1</sup> de NaOH. A mistura foi mantida sob agitação magnética. Assim, o reagente laranja foi neutralizado, resultando na formação dos *quantum dots* de grafeno (GQDs)

### 2.2.3. Modificação do eletrodo FTO / BiVO<sub>4</sub> com GQDs

Uma alíquota de 50 µL de GQDs foi depositada sobre o filme FTO/BiVO<sub>4</sub>. Posteriormente, deixou-se o filme secar por 1 h sob irradiação de uma

lâmpada de infravermelho. Observou-se a formação de um filme translúcido e homogêneo.

## **Terceiro estudo**

### **2.3. Material e métodos**

#### **2.3.1. Síntese do óxido de grafeno reduzido modificado com nanopartículas de prata**

A síntese do compósito RGO/AgNPs foi realizada a partir da mistura de 16,0 mg de óxido de grafeno (GO – obtido pelo método de Hummer) com 8,0 mg SDS (dodecil sulfato de sódio). Os reagentes foram suspensos em 15,0 mL de etanol e deixados em banho ultrassônico por 30 min. Foi adicionado a mistura 16,0 mg de NaBH<sub>4</sub> (borohidreto de sódio) e manteve-se o banho de ultrassom por mais 5 min. Após, o sistema foi colocado em agitação magnética, no escuro, e foi adicionado uma solução 4,0 mg mL<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> sob agitação vigorosa. O sistema foi mantido agitando e no escuro por 20 min. Centrifugou-se a suspensão em 13000 rpm. Removeu-se todo sobrenadante e o sólido restante foi sequencialmente lavado (centrifugação) com álcool etílico absoluto. Após 4 lavagens o sólido foi seco, em temperatura ambiente, no escuro, por 12 horas.

#### **2.3.2. Modificação do substrato de GCE com óxido de grafeno reduzido acrescidos com nanopartículas de prata**

Antes da modificação, a superfície do eletrodo de carbono vítreo (GCE) foi polida em feltro com alumina de 0,05 µm e sequencialmente lavado com água ultrapura. O eletrodo de GCE foi submetido a 5 min em banho ultrassônico em etanol e 5 min em água. Após secagem da superfície do GCE com N<sub>2</sub>, 9 µL de uma suspensão 1,0 mg mL<sup>-1</sup> de RGO/AgNPs em meio de etanol contendo 0,5 % de



Nafion<sup>®</sup> foram gotejados sobre a superfície do eletrodo de GCE, formando o eletrodo de GCE/RGO/AgNPs.

## CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÕES

### Primeiro estudo

#### 3.1. Caracterização morfológica e estrutural do BiVO<sub>4</sub>

A caracterização morfológica dos filmes de BiVO<sub>4</sub> depositados sobre a superfície de FTO foram realizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons (FEG-SEM), como observado na Figura 8. Na Figura 8A pode-se observar que a estrutura do BiVO<sub>4</sub> encontra-se homogênea e compacta, além de possuir algumas rachaduras microscópicas que são características dos filmes de vanadato de bismuto [85]. Na Figura 8B apresenta uma observação complementar da estrutura do BiVO<sub>4</sub> visto que se trata de uma análise ampliada. O filme de BiVO<sub>4</sub> sintetizado apresentou uma estrutura similar com o relatado por Ribeiro et al. [85], desta forma, pôde-se observar a presença de uma estrutura porosa com uma morfologia do tipo *wormlike*.

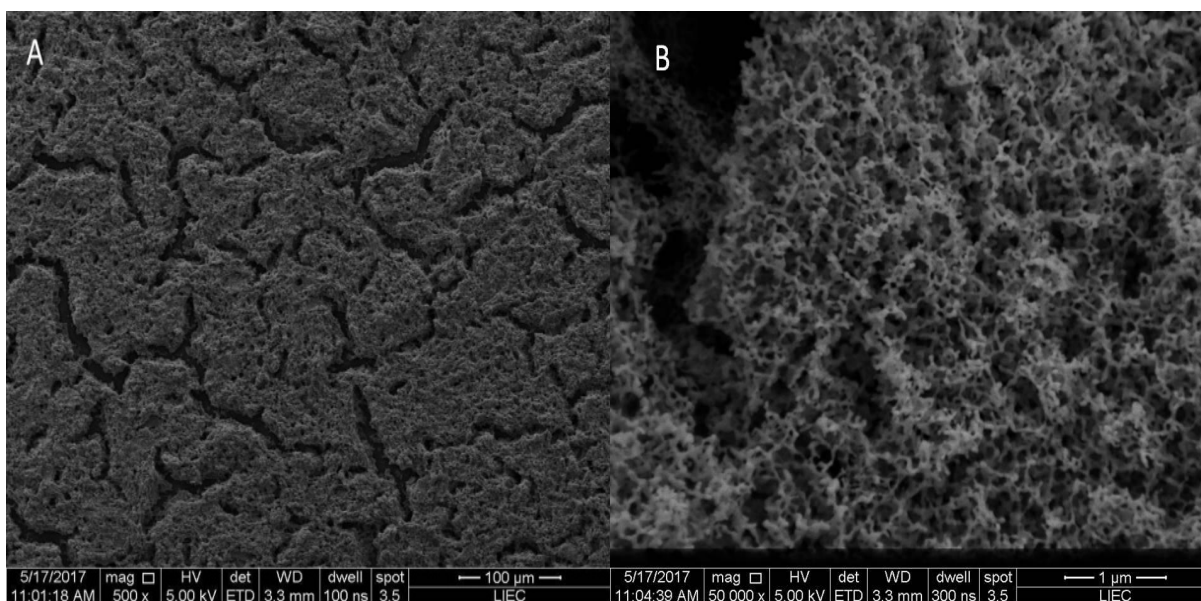


FIGURA 8 - Microscopia eletrônica de varredura do fotoanodo: (A) filme de BiVO<sub>4</sub> com ampliação de 500x e (B) filme de BiVO<sub>4</sub> com ampliação 50.000x.

A caracterização estrutural do BiVO<sub>4</sub> foi realizada utilizando difração de raios-X. A síntese do vanadato de bismuto produz um material com característica

tetragonal. Esta estrutura cristalina não possui fotoatividade. Desta forma faz-se necessário um tratamento do material em uma temperatura de 500 °C por 1 hora, transformando o material em uma estrutura do tipo monoclinica. Esta estrutura possui característica fotoativa. A Figura 9A apresenta o difratograma do filme de  $\text{BiVO}_4$  sobre o substrato de FTO, na qual pode ser observado os padrões de difração de raios-X com picos típicos de uma estrutura monoclinica de  $\text{BiVO}_4$  com a linha mais intensa sendo apresentada em aproximadamente  $29^\circ$  (1 2 1) [86].

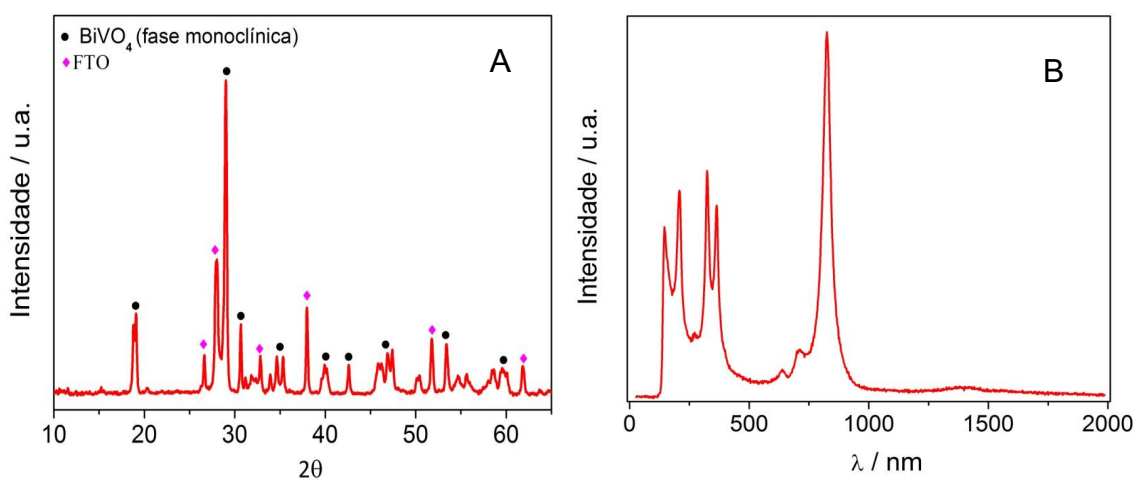


FIGURA 9 - (A) Difratograma do filme de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado sobre o substrato FTO. (B) Espectro de Raman da fase monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ .

O método de espalhamento Raman foi utilizado com a finalidade de analisar como as diferenças de largura e intensidade das bandas Raman do filme de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado poderiam refletir nas variações da cristalinidade, defeito e desordem, tamanho de partícula e/ou agregação das partículas. Os resultados dos estudos do Raman podem ser observados na Figura 9B, o qual apresenta os seguintes picos: 208, 323, 365, 635, 705 e 825 nm. Como estes picos estão associados às características das bandas Raman de  $\text{BiVO}_4$  monoclinica pode-se confirmar que obteve-se a formação do material na fase desejada. Além do mais, a banda em  $825 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao modo de alongamento simétrico V-O e as bandas de baixas intensidades observadas em  $705$  e  $635 \text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas ao modo de alongamento assimétrico V-O. As vibrações de flexão assimétricas e simétricas do tetraedro  $\text{VO}_4^{3-}$  foram detectadas em  $323$  e  $365 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Já, o modo externo (rotação/translação) ocorreu a  $208 \text{ cm}^{-1}$  [86].

O *bandgap* (Energia de banda  $E_g$ ) do  $\text{BiVO}_4$  foi estimado a partir de experimentos de reflectância difusa com os resultados observando a equação de Wood-Tauc [87], isto é:

$$(\alpha h\nu)^s = h\nu - E_g \quad \text{eq. 5}$$

Onde,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h\nu$  é a energia do fóton e  $E_g$  é a energia do *bandgap*. O valor de  $E_g$  é calculado pela e extrapolação da seção linear do gráfico de  $(\alpha h\nu)^s$  vs.  $h\nu$ , como apresentado na Figura 10.

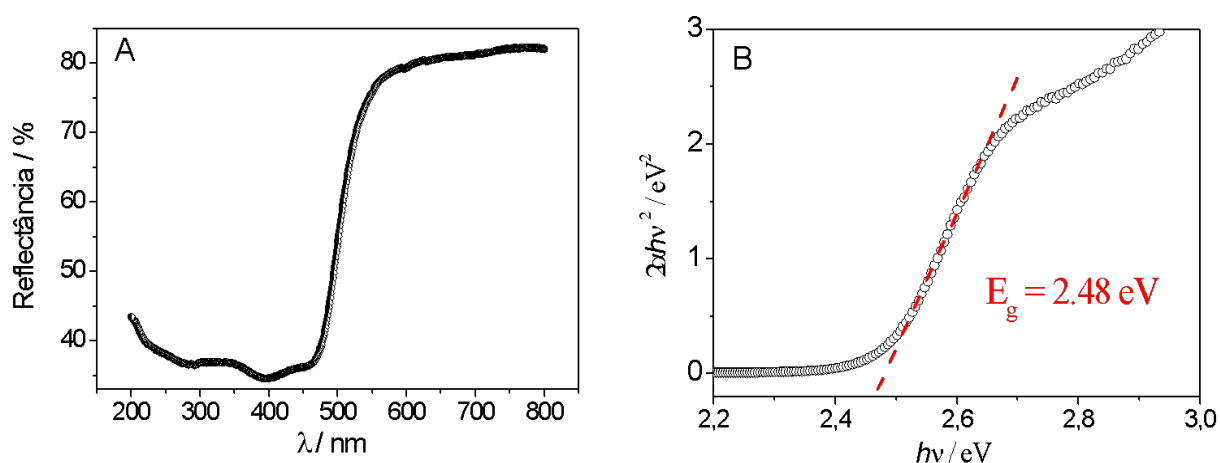


FIGURA 9 - (A) Espectro de reflectância difusa e (B) gráfico  $(\alpha h\nu)^s$  em função de  $h\nu$ , com valores obtidos a partir da técnica de reflectância difusa.

O valor do *bandgap*, estimado foi de 2,48 eV, o qual é muito próximo dos valores reportados na literatura [87,88].

A partir das caracterizações morfológicas e estruturais foi evidenciado que a síntese do de  $\text{BiVO}_4$  ocorreu de forma eficiente, produzindo-se um filme homogêneo sobre a superfície do vidro condutor. Além do mais, foi possível afirmar que o  $\text{BiVO}_4$  monoclinico foi obtido, sendo esta forma cristalográfica a que possui propriedade fotovoltaicas.

### 3.2. Caracterização eletroquímica do filme de $\text{BiVO}_4$

O filme de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado sobre a superfície de FTO foi avaliado eletroquimicamente utilizando a técnica de voltametria de varredura linear com velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em meio de solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , com e sem a presença de radiação luminosa conforme apresentado na Figura 11.

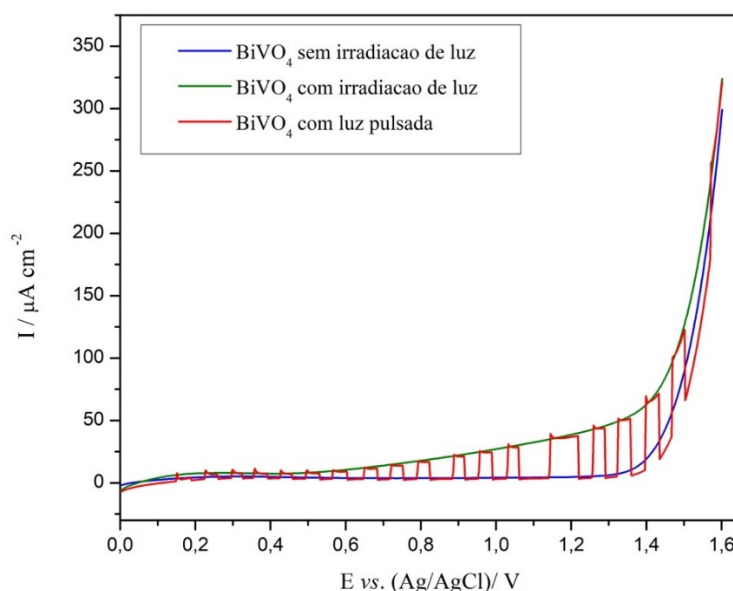


FIGURA 10 - Voltamograma de varredura linear em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  utilizando-se como fotoânodo  $\text{FTO/BiVO}_4$  e como fonte de radiação o sistema Fotokit Metrohm LED Drive com LED White (440 nm). As medidas de luz pulsadas foram feitas manualmente, com intervalo de um minuto entre medidas.

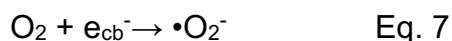
Pode ser observado que no voltamograma da linha azul (na ausência de luz) não foram observados sinais de corrente representativos até  $+1,3 \text{ V}$  onde começa a eletro-oxidação da água com desprendimento de  $\text{O}_2$  gasoso. Na presença de radiação luminosa (linha verde) o processo de *splitting* da água começa em  $+0,5 \text{ V}$  e a corrente continua aumentando devido as características eletro/eletrônicas do  $\text{BiVO}_4$  e ao processo de foto-eleto-oxidação da água intermediada pela presença de um semicondutor (SMPD).

O efeito da fonte de radiação sobre o material do eletrodo é melhor visualizado quando observa-se o voltamograma com luz pulsada (linha vermelha). Neste voltamograma os sinais de foto-corrente surgem partir de  $+0,2 \text{ V}$  e amplificam-se até aproximadamente  $+1,5 \text{ V}$ . A corrente observada é proveniente da excitação do par elétron-buraco gerado na superfície do semicondutor. Na presença de radiação luminosa, o semicondutor absorve energia excitando os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Sendo assim, a separação (banda-banda)

produz elétrons na banda de condução ( $e_{cb}^-$ ) e lacunas na superfície do semicondutor ( $h_{vb}^+$ ). As lacunas reagem, então, com água adsorvida na superfície produzindo radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) conforme a Equação 6.



Pode-se, ainda, observar na Figura 12 que em +1,3 V e em presença de luz ocorre a reação de oxidação da água com desprendimento de oxigênio gasoso. Em presença de luz este processo pode ser explicado considerando a aeração do sistema, no qual os elétrons  $e_{cb}^-$  são posteriormente coletados pelo  $\text{O}_2$  formando ânions radicais do tipo superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) conforme a Equação 7. Desta forma, tanto o  $\text{O}_2$  e os radicais oxigenados são ativados na superfície do semicondutor [38].



É válido ressaltar que o sistema está eletro-catalisando a quebra da molécula da água em oxigênio por conta do efeito foto-eletoquímico. Logo, com base na observação preliminar destes resultados, pode-se inferir que o sistema será promissor para a formação de radicais hidroxila que atuarão auxiliando nos processos de eletro-oxidação dos poluentes. Contudo, antes de avaliar a eficiência do dispositivo como fotonânodo para degradação dos contaminantes ambientais algumas otimizações foram realizadas, como descrito a seguir.

### 3.3. Deposição de RGO sobre o filme de FTO/ $\text{BiVO}_4$

#### 3.3.1. Caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas

A morfologia e a homogeneidade dos fotoânodos preparados com filmes  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{RGO}$ , depositados sobre o eletrodo FTO foram avaliados

utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), como apresentado na Figura 12. A síntese  $\text{BiVO}_4$  sobre a superfície de FTO é bem reprodutível e tal qual a descrição feita na seção 2.1.2.

A Figura 12A mostra um filme homogêneo de  $\text{BiVO}_4$  monoclinico depositado sobre o vidro de FTO. O filme apresenta-se homogêneo, poroso, com características do tipo *wormlike* e possuem tamanho médio de partículas em cerca de 180 nm. A Figura 12B apresenta a modificação da superfície do  $\text{BiVO}_4$  com RGO. É possível observar que o filme de  $\text{BiVO}_4$  está recoberto pelas folhas do RGO e estas possuem certo grau de transparência, sendo possível visualizar o vanadato de bismuto abaixo das folhas de RGO.

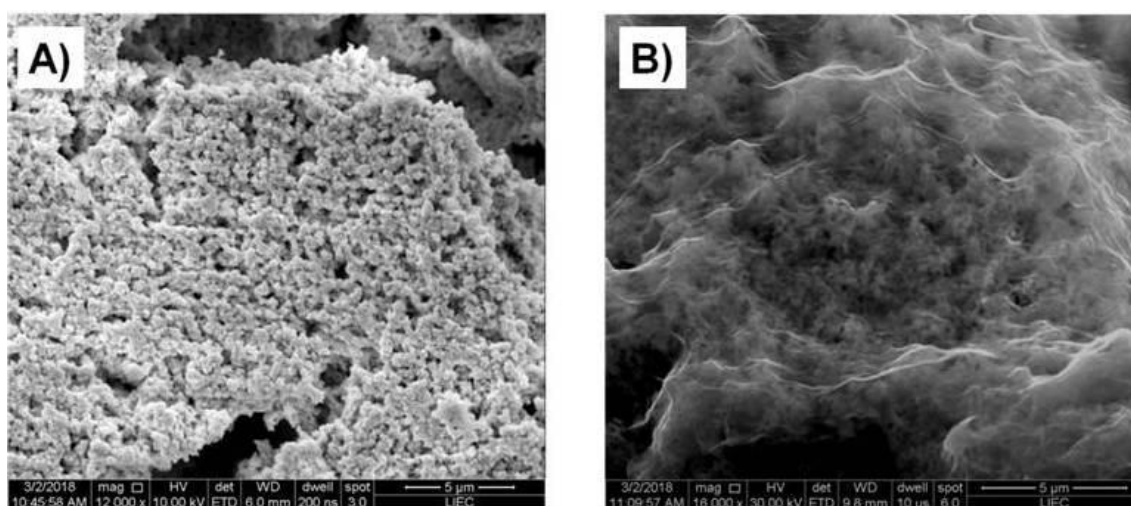


FIGURA 11 - Microscopias FEG-SEM para os eletrodos: (A) FTO/ $\text{BiVO}_4$  com ampliação de 12.000 x e (B) FTO/ $\text{BiVO}_4$ /RGO com ampliação de 16.000 x.

Foram realizadas caracterizações estruturais dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4$ /RGO, utilizando espectroscopia de difração de raios-X (XRD). Os padrões XRD para o  $\text{BiVO}_4$  apresentados na Figura 13 mostram os distintos picos cristalinos em  $18,8^\circ$ ,  $28,8^\circ$ ,  $30,5^\circ$  e  $34,6^\circ$ , que representam as fases cristalinas (011), (112), (004) e (020), respectivamente, e são concordantes com os padrões de difração para uma fase monoclinica do vanadato de bismuto.

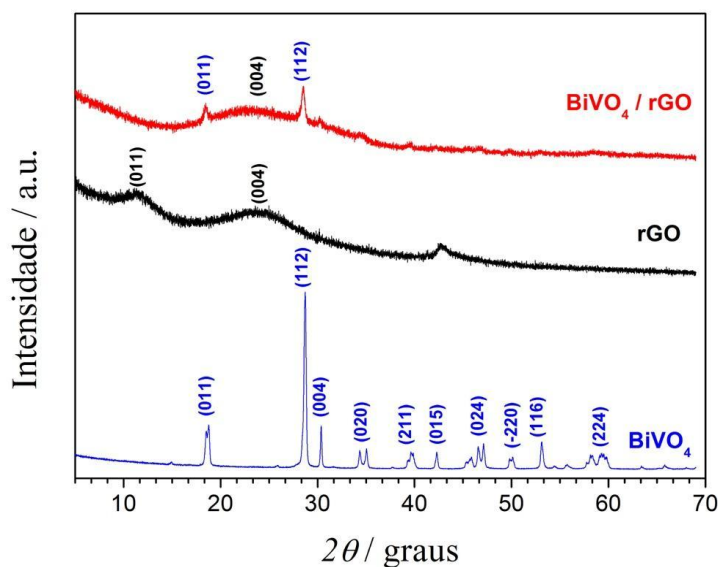


FIGURA 12 - Espectros de XRD para os materiais: BiVO<sub>4</sub>, RGO e BiVO<sub>4</sub>/RGO [89].

O padrão de XRD para o RGO apresenta um pico de baixa intensidade e largo em 24,1° correspondendo a fase grafitica do grafeno [89]. A comparação entre os espectros de XRD para os materiais isolados (BiVO<sub>4</sub> e RGO) e o nanocompósito sintetizado, BiVO<sub>4</sub>/RGO, permite atribuir que o material híbrido foi sintetizado devido o aparecimento dos picos estreitos pertencentes ao BiVO<sub>4</sub> em 18,8° e 30,5° e o pico típico do RGO em 24,1° [89].

Experimentos de espectroscopia Raman foram realizados para confirmar a presença de BiVO<sub>4</sub> e RGO no material nanocompósito proposto. A Figura 14 apresenta os espectros Raman para o BiVO<sub>4</sub> e BiVO<sub>4</sub>/RGO. No espectro do BiVO<sub>4</sub> são observadas as bandas em 150 nm até 360 nm que indicam os modos de deformação simétricos do tetraedro VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, além de outra banda estreita e intensa observada em 825 nm, que pode ser atribuída aos modos de estiramento das ligações V-O. Os espectros para BiVO<sub>4</sub>/RGO apresentaram as bandas características do vanadato de bismuto e as bandas típicas do grafeno reduzido como pode ser observado no detalhe da Figura 14. A presença das bandas D e G no espectro confirmam a presença de RGO na estrutura do nanomaterial. Outro ponto que corrobora para esta afirmação é a intensidade relativa das bandas com o valor  $I_D/I_G = 1,62$ , que está relacionada com os diferentes tipos de defeitos de rede esperados para o RGO [89].



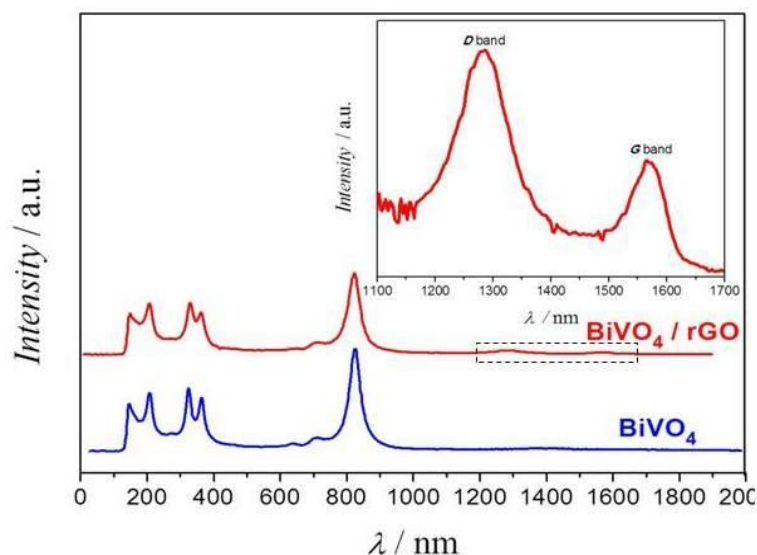


FIGURA 13 - Espectros de Raman para os materiais:  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{RGO}$  [89].

O comportamento eletroquímico dos eletrodos de  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4$  e  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4/\text{RGO}$  foi avaliado usando voltametria de varredura linear (LSV) em uma faixa de potencial de 0,0 V a +1,0 V, com velocidade de varredura de potencial de  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , usando um sistema de irradiação *on/off*, com um LED de luz branca ( $\lambda = 410 \text{ nm}$ ), utilizando a célula eletroquímica com janela de quartzo, no qual o eletrodo possuía área geométrica de  $1,0 \text{ cm}^2$ , como apresentado na Figura 15.

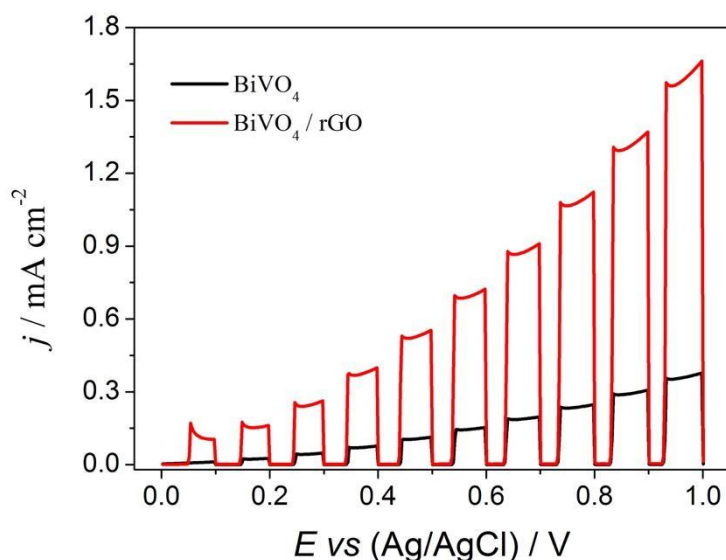


FIGURA 14 - Voltametria de varredura linear para os eletrodos de  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4$  (linha vermelha) e  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4/\text{RGO}$  (linha preta), obtidos em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 3,0$ ), com velocidade de varredura de  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , em sistema *on/off* de irradiação.

Nos voltamogramas de LSV apresentados na Figura 15, pode-se observar que ambos os eletrodos,  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4$  (curva preta) e  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4/\text{RGO}$

(curva vermelha), exibiram uma resposta de foto-corrente na faixa de potencial estudada. Como esperado, o  $\text{BiVO}_4$  apresentou foto-resposta devido a interação entre a fase cristalina monoclínica e a de radiação incidente. No entanto, a presença de RGO aumentou a resposta da foto-corrente em comparação com o  $\text{BiVO}_4$ . Se consideramos o potencial +1,0 V, o aumento na foto-corrente do FTO / $\text{BiVO}_4$ / RGO é de cerca de 560 %, quando comparado ao sistema na ausência de RGO. Este fator pode ser atribuído a fotossensibilidade do  $\text{BiVO}_4$  ocasionado pelo grafeno. Outra característica deste sistema foi o aumento da área superficial do eletrodo e a diminuição do *band gap*, levando a um aumento na resposta da foto-corrente.

## Segundo estudo

### 3.4. Caracterizações morfológicas do filme de BiVO<sub>4</sub>/GQDs

As morfologias do filme de BiVO<sub>4</sub> e BiVO<sub>4</sub>/GQDs foram caracterizadas por microscopia FEG-SEM e HR-TEM. A Figura 16A mostra um filme homogêneo e de morfologia do tipo *wormlike* característico de filmes de BiVO<sub>4</sub> monoclinico depositado sobre o vidro de FTO. No detalhe da Figura 16A observa-se a microscopia de transmissão, na qual as partículas do BiVO<sub>4</sub> possuem cerca de 180 nm. A modificação do filme BiVO<sub>4</sub> com GQDs foi avaliada usando microscopia HR-TEM. Conforme apresentado na Figura 16B, os GQDs foram depositados na forma de pequenos aglomerados sobre o suporte de BiVO<sub>4</sub>, e as partículas individuais GQD são estimadas em cerca de 8 nm. Alguns planos cristalinos dessas nanopartículas também podem ser vistos detalhe da Figura 16B. Observando esses resultados, pode-se concluir que os GQDS foram imobilizados na superfície do BiVO<sub>4</sub>.

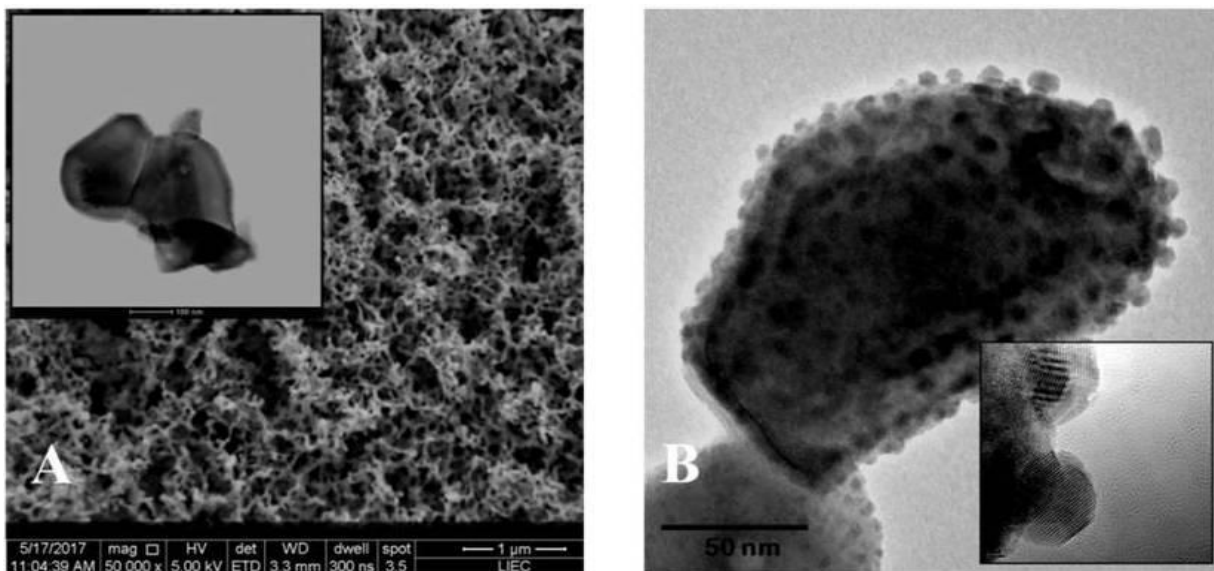


FIGURA 15 - (A) Microscopia FEG-SEM do filme de BiVO<sub>4</sub>. *Inset* (detalhe): Microscopia HR-TEM do filme de BiVO<sub>4</sub>. (B) Microscopia HR-TEM do filme de BiVO<sub>4</sub>/GQDs. *Inset* (detalhe): Aumento na magnitude de visualização do filme de BiVO<sub>4</sub>/GQDs [90].

### 3.5. Comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico do filme de FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs

O comportamento eletroquímico dos eletrodos de FTO/BiVO<sub>4</sub> e FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs foi avaliado usando voltametria de varredura linear em uma faixa de potencial de 0,0 V a +1,0 V, com velocidade de varredura de 25 mV s<sup>-1</sup>, usando um sistema de irradiação *on/off*, com um LED de luz branca ( $\lambda > 410$  nm).

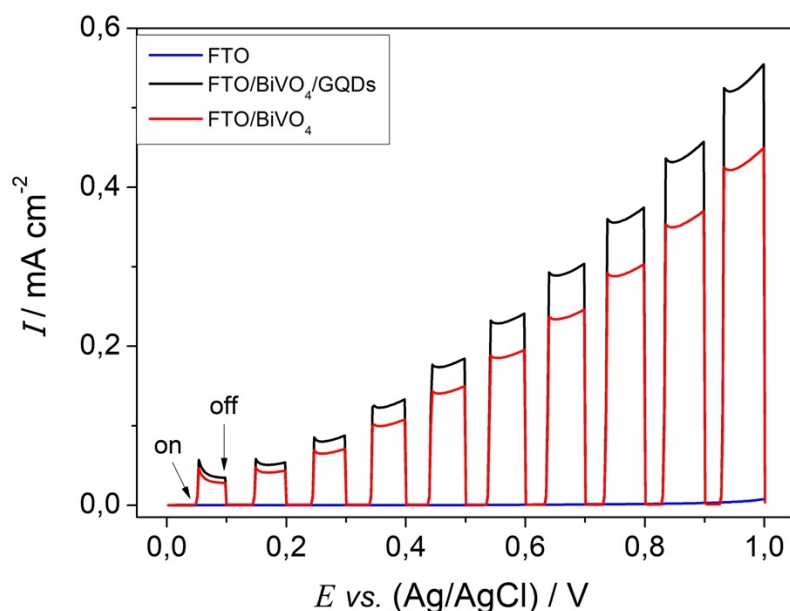


FIGURA 16 - Voltametria de varredura linear para o FTO (linha azul), FTO / BiVO<sub>4</sub> (linha vermelha) e FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs (linha preta), obtidos em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de solução tampão borato (pH = 9,0), com velocidade de varredura de 25 mV s<sup>-1</sup>, em sistema *on/off* de irradiação.

Nos voltamogramas de LSV apresentados na Figura 17, pode-se observar que ambos os eletrodos, FTO/BiVO<sub>4</sub> (curva preta) e FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs (curva vermelha), exibiram uma resposta de foto-corrente na faixa de potencial estudada. Como esperado, o BiVO<sub>4</sub> apresentou um sinal de foto-corrente devido a interação entre a fase cristalina monoclinica e a de radiação incidente [85]. No entanto, a presença de GQDs aumentou a resposta da foto-corrente em comparação com o BiVO<sub>4</sub> na ausência de grafeno *quantum dots*. Isso ocorre porque os *quantum dots* de grafeno fotossensibilizam o BiVO<sub>4</sub>, diminuindo o *bandgap* de energia, levando a um aumento na resposta da foto-corrente.

Para avaliar a resposta eletroquímica do eletrodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs na presença de dopamina (DA), experimentos de LSV foram realizados em solução

tampão de borato a pH 9,0 contendo  $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$  de solução padrão de dopamina. As voltametrias foram registradas em uma faixa potencial de  $0,0 \text{ V}$  a  $+0,9 \text{ V}$ , com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em sistema *on/off* de irradiação, como apresentado na Figura 18 A.

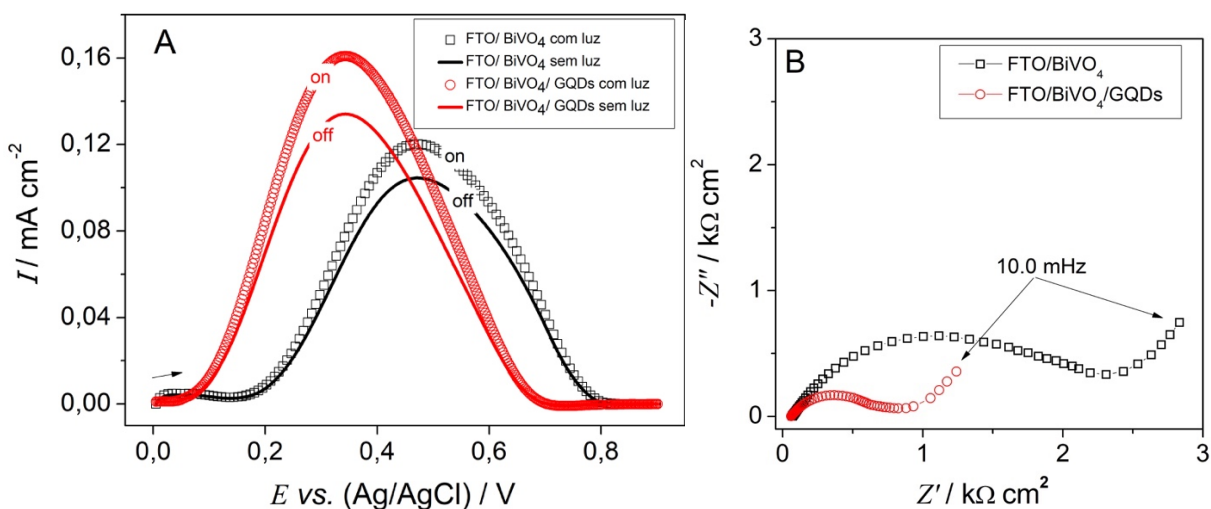


FIGURA 17 - (A) Voltamogramas de LSV do eletrodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs sem irradiação e sob irradiação e eletrodo de FTO/BiVO<sub>4</sub> sem irradiação e sob irradiação. (B) Gráfico de Nyquist obtidos a partir de experimentos de EIS, para os eletrodos de FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs e FTO/BiVO<sub>4</sub>. Faixa de frequência aplicada de 1 MHz a 10 mHz. Todos os experimentos foram realizados na presença de  $0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$  de DA em solução tampão de borato pH 9,0.

Na Figura 18A pode ser observado que a corrente de pico, atribuída à oxidação da dopamina, aumentou na presença de luz incidente para os dois eletrodos, quando comparada com a mesma medida na ausência de luz. Este aumento na corrente pode ser atribuído às características do material (BiVO<sub>4</sub> e BiVO<sub>4</sub>/GQDs). Neste caso, ambos os materiais apresentaram um mecanismo baseado em processos fotoeletroquímicos mediados por semicondutores (SMPD). No entanto, a presença dos GQDs no eletrodo (FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs - círculo vermelho na Figura 18A) aumentou a corrente de pico em quase 25%, o que pode ser atribuído à oxidação eletroquímica da dopamina, quando comparado com o eletrodo na ausência de GQDs (FTO/BiVO<sub>4</sub> -quadrado preto).

A melhoria no processo eletroquímico causado por GQDs pode ser atribuída aos três fatores principais: Primeiro, o aumento na área eletroativa do eletrodo leva a um aumento direto na corrente de pico. O segundo fator é a característica eletrocatalítica dos GQDs [91], que apresentou um deslocamento para

valores mais negativos no potencial de pico quando comparado com o eletrodo FTO/BiVO<sub>4</sub>. O terceiro fator é que as nanoestruturas de GQDs podem fotossensibilizar o BiVO<sub>4</sub>. Conforme descrito por Wang *et al.* [92], os GQDs são semicondutores do tipo n que possuem intervalos de banda estreitos. Além disso, os GQDs têm a capacidade de excitar elétrons do orbital HOMO para o orbital LUMO, acelerando a transferência de elétrons para a banda de condução do BiVO<sub>4</sub>. Nesse sentido, mais fótons poderiam ser absorvidos, gerando elétrons fotoinduzidos, levando a um aumento no processo atual.

O efeito eletrocatalítico dos GQDs e o aumento da área eletroativa foram avaliados por espectroscopia de impedância eletroquímica. Os espectros na Figura 18B foram registrados em modo OCP (potencial de circuito aberto), na presença de luz incidente, e modelados usando um circuito equivalente de Randles modificado (detalhe na Figura 18B). Este circuito consiste em uma resistência da solução ( $R_s$ ) em série com uma combinação paralela de um elemento de fase constante (CPE), considerado como uma capacitância não ideal de capacidade (C), e uma resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) em série com uma impedância de Warburg ( $Z_w$ ).

Após ajustar os parâmetros apresentados na Figura 18B, os valores de  $R_s$  foram muito semelhantes para os dois eletrodos, isto é, o valor encontrado para ambos os sistemas foi próximo de 0,06 k $\Omega$ . As capacitâncias dos eletrodos FTO/BiVO<sub>4</sub> e FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs foram determinadas como sendo 25,4 e 66,0  $\mu\text{Fs}^{\alpha-1}$ , respectivamente. O aumento no valor de capacitância para o sistema BiVO<sub>4</sub>/GQDs indica um aumento na área condutora da superfície. O efeito eletrocatalítico dos GQDs foi verificado usando o  $R_{ct}$  obtida a partir do ajuste do circuito equivalente. O eletrodo FTO/BiVO<sub>4</sub> exibiu uma resistência de transferência de carga de 2,3 k $\Omega$  e para os eletrodos FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs o  $R_{ct}$  foi estimado em 0,8 k $\Omega$ . Estes resultados concordam com os experimentos de LSV em que o eletrodo preparado com GQDs apresentou um aumento na corrente de pico e um deslocamento nos valores de potencial, demonstrando o efeito eletrocatalítico da superfície.

### 3.5.1. Resposta fotoeletroquímica da DA sobre a superfície do filme de BiVO<sub>4</sub>/GQDs

A resposta fotoeletroquímica do eletrodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs foi avaliada na ausência e presença de DA, sob irradiação luminosa de um LED de luz branca ( $\lambda = 410 \text{ nm}$ ). A Figura 24 mostra cronoamperogramas obtidos em um típico sistema on/off, sob aplicação de potencial fixo de +0,4 V, na presença de 0,4 mmol L<sup>-1</sup> de DA.

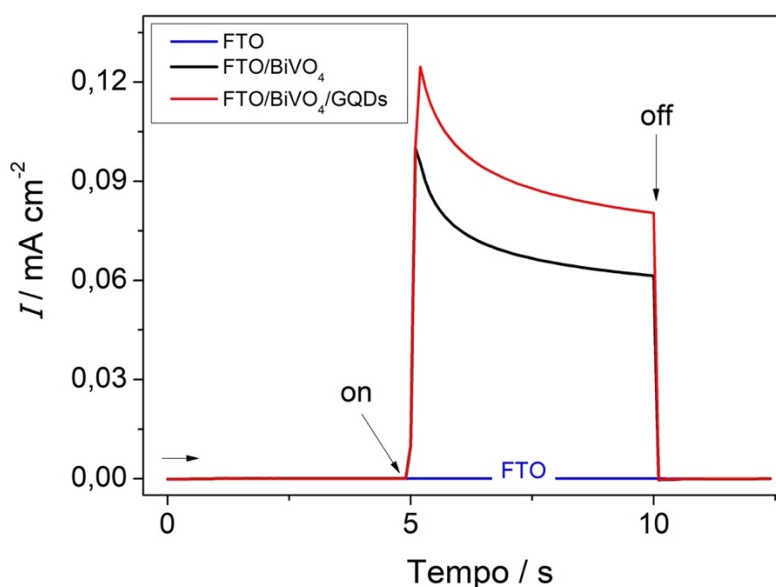


FIGURA 18 - Respostas cronoamperométricas da foto-corrente dos eletrodos: FTO; FTO/BiVO<sub>4</sub> e FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs, usando experimentos *on/off*, com potencial fixo em +0,4 V, na presença de 0,4 mmol L<sup>-1</sup> de DA, em solução tampão de borato pH 9,0.

A foto-corrente obtida ao utilizar-se o eletrodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs apresentou sinal de corrente mais alto quando comparada a foto-corrente do eletrodo de FTO/ BiVO<sub>4</sub>. A corrente aumentou quase 25% em comparação com o eletrodo na ausência de GQDS. Esse comportamento está relacionado à baixa energia necessária para as transições eletrônicas no BiVO<sub>4</sub> sob irradiação do eletrodo e o aumento na transferência de carga promovida pelos GQDs.

Com base na resposta cronoamperométrica apresentada na Figura 19, uma representação esquemática do processo de detecção fotoeletroquímica de DA é apresentada no Figura 20.

Existem dois processos simultâneos ocorrendo: a promoção de elétrons foto-excitados da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), enquanto os buracos/lacunas ( $h^+$ ) são gerados no VB; e a oxidação da dopamina (DA) no potencial controlado ( $E = +0,4 \text{ V}$ ), onde o neurotransmissor oxidado atua como um coletor de lacunas. Os elétrons gerados no processo de oxidação se combinam com o ( $h^+$ ), diminuindo a recombinação intrínseca entre as lacunas ( $h^+$ ) e os elétrons foto-excitados promovidos ao CB. Isso resulta em um aumento da foto-corrente no semiconductor proporcional à quantidade de DA oxidada. Este tipo de sistema foi descrito por Gao *et al.* [94], mas a inovação deste trabalho é o uso do  $\text{BiVO}_4$  e dos GQDs para aumentar a eficiência da transferência de elétrons na geração de foto-corrente.

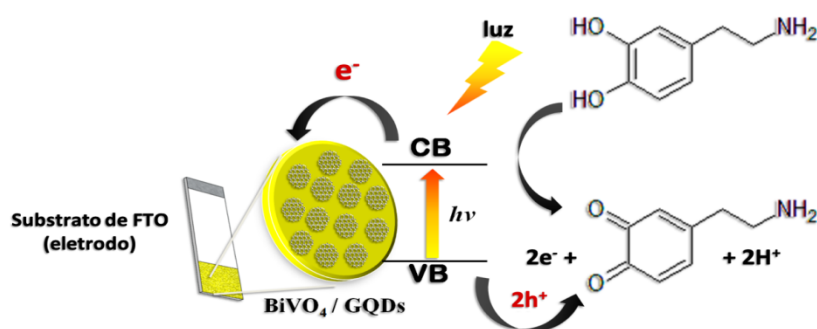


FIGURA 19 - Representação esquemática da reação da DA sobre o eletrodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs em condição de irradiação de luz visível.



## Terceiro estudo

### 3.6. Caracterizações morfológicas e estruturais dos nanocompósitos de RGO/BiVO<sub>4</sub>

A caracterização estrutural do nanocompósito RGO/AgNPs foi avaliada usando os padrões de EDS, como mostrado na Figura 21. Antes de fazer uma análise mais aprofundada das Figuras 21C e 21D, é necessário salientar que o pico com maior magnitude que aparece em 1,8 keV é atribuído ao substrato de silício (usado como suporte na microscopia).

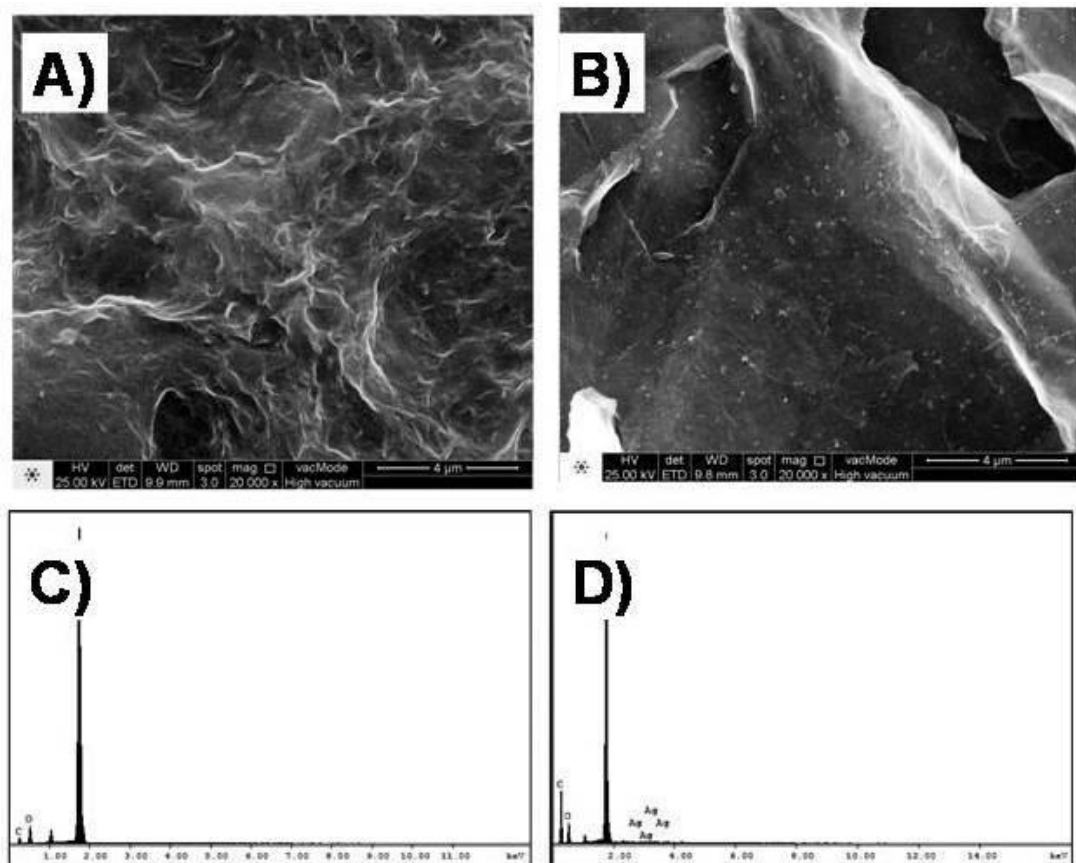


FIGURA 20- Microscopias FEG-SEM: (A) GO e (B) RGO/AgNPs. Padrões de EDS: (C) GO e (D) RGO/AgNPs..

Desconsiderando o pico do silício, na Figura 21C são apresentados os padrões de difração de EDS do óxido de grafeno (GO) na ausência de nanopartículas de prata. Pode ser visualizado somente a presença dos elementos

carbono e oxigênio. Na imagem de FEG-SEM apresentada na Figura 21A são observadas estruturas lamelares características do óxido de grafeno (GO). A Figura 21D exibe os padrões EDS para o sistema RGO/AgNPs. São observados os picos correspondentes ao carbono e oxigênio que aparecem em valores baixos de 1,0 keV. No entanto, após a síntese das nanopartículas de prata, foram observados os padrões de EDS em uma série de picos entre 2,5 e 3,5 keV. Estes picos foram atribuídos aos diferentes faces cristalográficas da prata. Estes resultados indicam que as AgNPs foram suportadas sobre a superfície do RGO. Em concordância com este resultado de EDS as imagens apresentadas na Figura 21B mostram um grande número de nanopartículas de prata suportadas sobre a matriz de RGO. Foi estimado, utilizando-se da técnica de raios-x, que estas partículas possuem um tamanho médio de 25 nm.

Além do mais, com a finalidade de avaliar as fases cristalinas das nanopartículas de prata foram utilizadas espectroscopia de difração de raios-X (DRX), como apresentado na Figura 22.

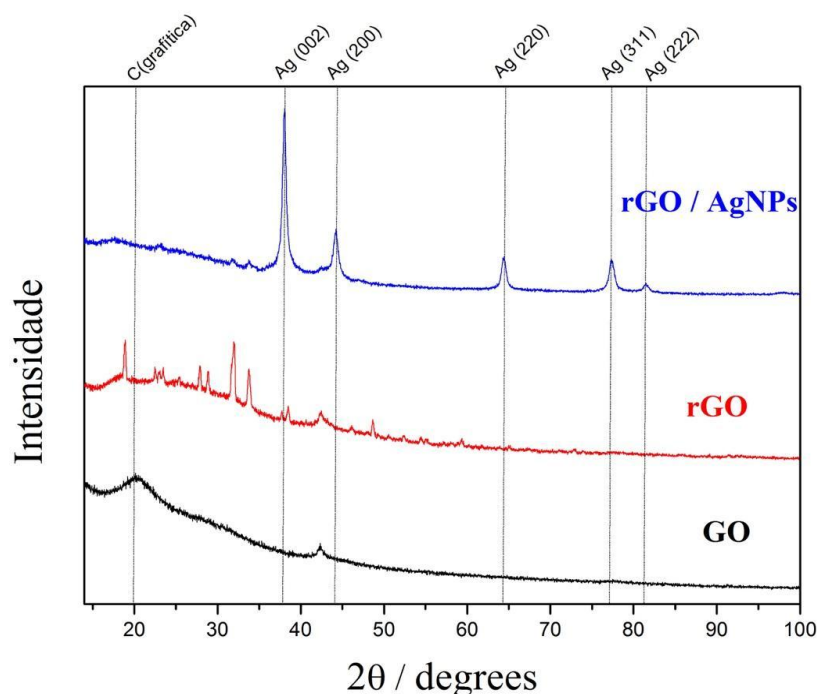


FIGURA 21 - Padrões de DRX para GO (—), RGO (—) e RGO/AgNPs (—) [97].

Os dados de XRD do GO e RGO e RGO/AgNPs apresentaram processo alargado típico de reflexão de carbono (002) em 19,7°, que pode ser atribuído à fase gráfica do óxido de grafeno. A presença de nanopartículas de prata

no composto foi caracterizada pelo aparecimento de picos de difração em  $38,5^\circ$ ;  $44,7^\circ$ ;  $64,4^\circ$ ;  $77,1^\circ$  e  $81,6^\circ$  que podem ser facilmente indexados como as fases (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente [93]. Os resultados de DRX também foram analisados usando a equação de Scherrer [94] a fim de estimar os tamanhos médios de cristalito do composto. O tamanho médio do cristalito foi estimado em 32 nm para as AgNPs, sendo bem condizente com a análise de FEG-SEM. É possível afirmar que as AgNPs estão suportadas sobre a superfície do RGO e a Ag apresenta-se como uma estrutura cúbica de face centrada.

### 3.7. Resposta eletroquímica do eletrodo de GC/RGO/AgNPs

O estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo de GC/RGO/AgNPs foi avaliado utilizando voltametria de pulso diferencial (DPV), em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$  (pH 3,0) contendo  $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de padrão de acetaminofeno,  $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de padrão de diclofenaco sódico e  $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de padrão de cafeína. As medidas de DPV foram realizadas em um intervalo de potencial que variou de +0,4 a +1,5 V, com amplitude de 50 mV e *step* de potencial de 1 mV, conforme apresentado na Figura 23.

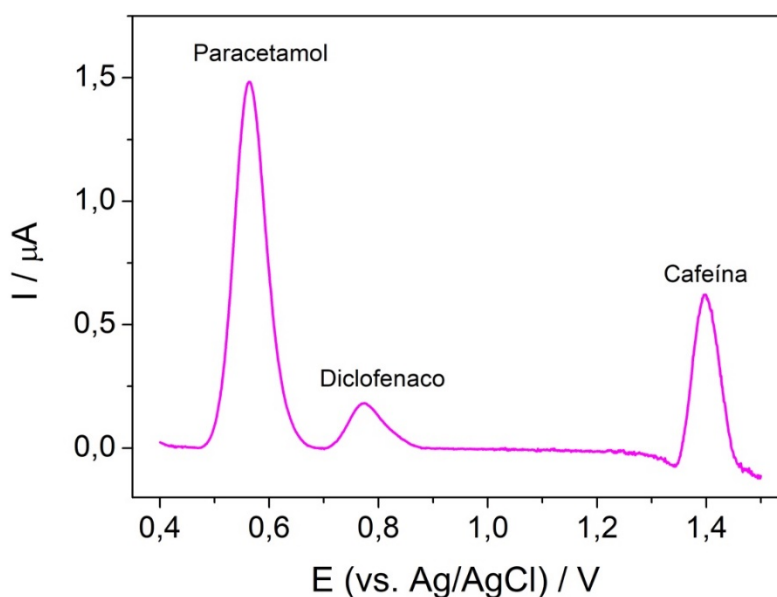


FIGURA 22 - Voltamograma de DPV para o eletrodo de GC/RGO/AgNPs em solução de  $\text{KNO}_3$  (pH 3,0) contendo  $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de padrão de acetaminofeno (paracetamol),  $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de padrão de diclofenaco sódico e  $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de padrão de cafeína.

Pode ser observado na Figura 23 que existe uma grande separação nos processos eletroquímicos que são atribuídos a oxidação do acetaminofeno que ocorre em  $E_{pa} = +0,57$  V. O pico de oxidação atribuído ao diclofenaco aparece em  $E_{pa} = +0,79$  V e o processo de oxidação atribuído à cafeína ocorre em um valor de potencial  $E_{pa} = +1,40$  V. Este experimento indica que será possível determinar os 3 fármacos simultaneamente sem que haja interferência ou sobreposição de picos.

## CAPÍTULO 4 – APLICAÇÕES

### Primeiro estudo

#### **Fotoeletrodegradação de cafeína utilizando fotoânodos fabricados com materiais semicondutores.**

Neste trabalho desenvolveu-se um sistema foto-eletroquímico para a degradação em tempo real do indicador antropogênico cafeína em amostras de águas naturais, onde a remoção da cafeína (bem como o monitoramento da concentração desta substância) foram baseados em mecanismo de eletro-oxidação fotoassistida mediada por um semicondutor. Para isso, preparou-se um fotoânodo a partir de um filme de vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) modificado com óxido de grafeno reduzido (RGO) depositado sobre um substrato de FTO. Esta abordagem possibilitou a aquisição de dados experimentais almejando o desenvolvimento de fotoânodos para o tratamento de águas.

#### **4.1. Otimizações**

##### **4.1.1. Estudo do número de camadas de $\text{BiVO}_4$**

Inicialmente, foi estudado o número ideal de camadas de filme de  $\text{BiVO}_4$  sobre a superfície do FTO a fim de obter-se a melhor resposta do fotoânodo. Para isso, os eletrodos foram fabricados em triplicata contendo uma, duas e três camadas de  $\text{BiVO}_4$  depositadas sobre vidro condutor. Analisou-se, então, as respostas das foto-correntes de cada fotoânodo com distintas camadas utilizando-se da técnica de voltametria de varredura linear com velocidade de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em meio de solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e com a aplicação de um potencial que variava de 0 a  $+1,6 \text{ V}$ , como observado na Figura 24.

Os voltamogramas da Figura 24A apresentam as respostas das correntes por potencial aplicado às placas de FTO com uma camada de filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado (linha azul), com duas camadas de  $\text{BiVO}_4$  depositado (linha vermelha) e com três camadas depositadas de  $\text{BiVO}_4$  (linha preta) considerando um sistema *on/off*. Este estudo nos permite observar que as placas com três camadas de vanadato de bismuto possuem uma maior condução de corrente em presença de luz (foto-corrente), quando comparado com as placas com duas e/ou uma camada de  $\text{BiVO}_4$ .

Analisando-se a Figura 24B, obtemos uma melhor visualização deste resultado, visto que ele apresenta a relação entre a resposta de corrente por número de camadas. Logo, aplicando-se +1,2 V o melhor valor de corrente atingido foi obtido pela placa com três camadas (38,13  $\mu\text{A}$ ), seguido da placa com duas camadas (34,31  $\mu\text{A}$ ) e com uma camada (30,56  $\mu\text{A}$ ).

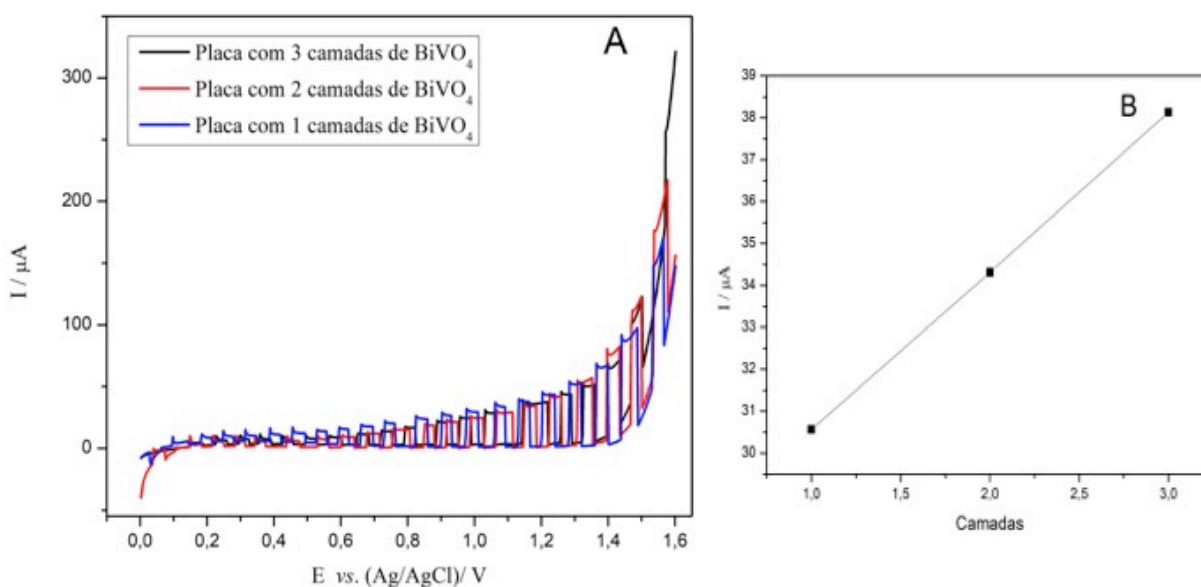


Figura 23 - (A) Voltamogramas de LSV em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para os fotoânodos de FTO com 1, 2 e 3 camadas. (B) Corrente de pico em função do número de camadas depositadas a um fotoânodo de FTO/  $\text{BiVO}_4$  sobre aplicação de um potencial de +1,2 V.

#### 4.1.2. Estudo das variáveis da fonte de radiação na resposta do fotoânodo

Com a finalidade de avaliar o melhor sinal de foto-corrente do filme de  $\text{BiVO}_4$ , alguns parâmetros experimentais, tais como: comprimento de onda máximo da radiação, distância dos LEDs até a célula eletroquímica e a intensidade dos LEDs foram estudados. Para isso, foram realizadas voltametrias de varredura linear,

utilizando-se de uma velocidade de varredura de potencial de  $20\text{mV s}^{-1}$  com um potencial aplicado de  $+0,8$  à  $+1,5\text{V}$ , em uma célula eletroquímica contendo o eletrodo FTO/  $\text{BiVO}_4$ , em meio de solução de  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em um sistema de iluminação *on/off* com irradiação de luz pela parte de posterior da placa contendo o filme estudado.

Para análise da melhor distância entre a luz emitida pelo LED White-Warm (440 nm) e a foto-corrente gerada pelo filme de  $\text{BiVO}_4$ , foram analisadas 6 diferentes distâncias (3,0; 6,0; 9,0; 12,0; 15,0 e 30,0 cm) da fonte de luz até a janela de quartzo da célula eletroquímica. Gerou-se, então os voltamogramas apresentados na Figura 25A. Comparando-se os valores de corrente destes voltamogramas por potencial aplicado, pode-se observar que à distância de 3 cm apresentou maior valor de foto-corrente.

Para uma visualização mais clara do observado na Figura 25 A, aplicou-se um potencial fixo de  $+1,2\text{ V}$  e estudou-se a correlação das diferentes distâncias com as respostas de corrente (como mostrado na Figura 25B). Pode-se, então, afirmar que o aumento a distância entre a célula eletroquímica e a luz irradiada levou a uma diminuição na foto-corrente.

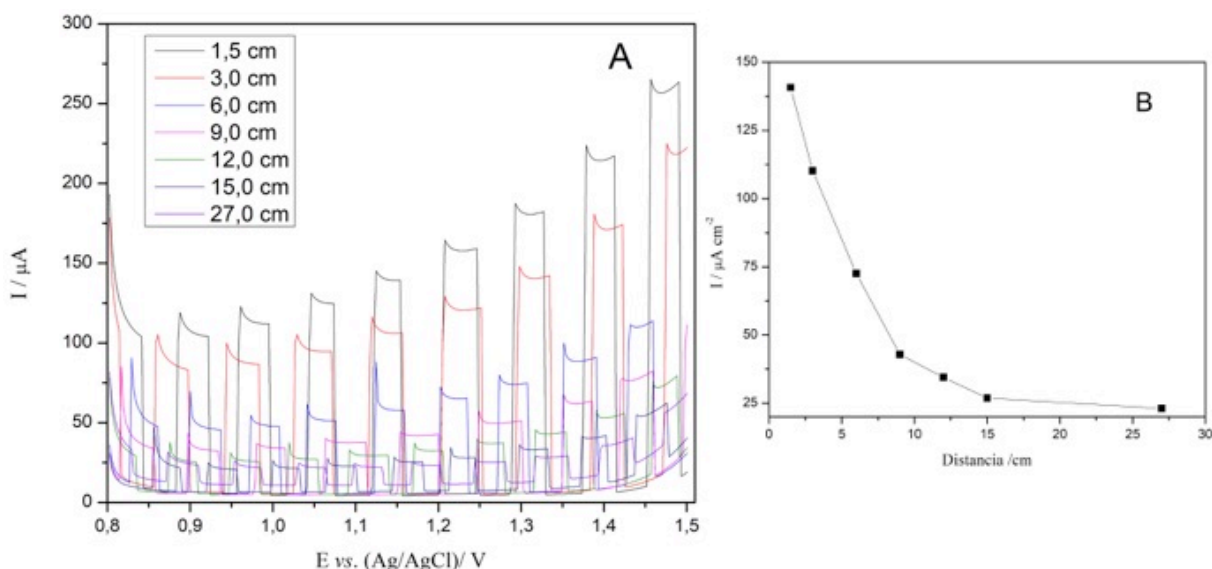


FIGURA 24 - A) Voltamogramas de LSV com três camadas de filme de  $\text{BiVO}_4$  à 1,5 cm, 3 cm, 6 cm, 9 cm, 12 cm, 15 cm e 30 cm de distância entre a célula eletroquímica e o LED White (Warm). (B) representação da correlação dos estudos das diferentes distâncias com a resposta de corrente ao se aplicar  $+1,2\text{V}$ .

A análise do melhor comprimento de onda irradiado pelos LEDs, foi feita através do estudo contendo 10 diferentes LEDs. O resultado obtido nesta

análise pôde ser visualizado na Figura 26, onde cada LED apresenta os seguintes comprimentos de onda: *White-Neutral*  $\lambda = 435$  nm; *White-Warm*  $\lambda = 440$  nm; *White-Cool*  $\lambda = 450$  nm; *Blue*  $\lambda = 470$  nm; *Cyan*  $\lambda = 505$  nm; *Green*  $\lambda = 530$  nm; *Amber*  $\lambda = 590$  nm; *Red-Orange*  $\lambda = 617$  nm; *Red*  $\lambda = 627$  nm e *Deep-Red*  $\lambda = 655$  nm.

Examinando-se a Figura 26A, pode-se observar que aplicando-se uma variação de potencial de 0,0 V à +1,5 V, o LED com irradiação de comprimento de onda em 440 nm apresentou a maior resposta de foto-corrente. Posteriormente, conforme pode ser observado na Figura 26B, fez-se estudos correlacionando as respostas das correntes pelos os diferentes comprimentos de onda apresentados por cada LED, com aplicação de um potencial fixo de +1,2 V. Logo, pode-se confirmar que o LED *White-Cool*, correspondente ao comprimento de onda de 450 nm, apresentava a iluminação com maior eficiência para o estudo de quebra de moléculas de contaminantes ambientais em amostras de águas naturais.

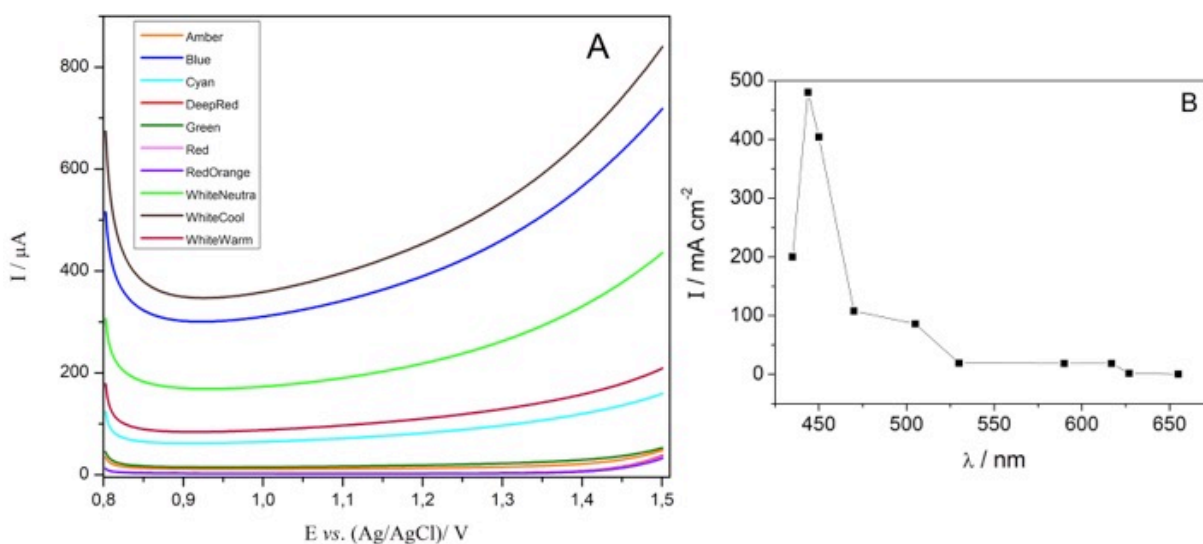


FIGURA 25 - (A) Voltamogramas de LSV de fotoânodos à 3 cm de distância entre a célula eletroquímica e os LEDs. (B) Representação da correlação do comprimento de onda com a corrente ao se aplicar +1,2V.

O estudo da melhor intensidade a ser irradiada pelo LED de luz branca *White-Cool*, foi feito a uma distância de 3,0 cm da célula contendo o eletrodo. Como pode ser observado na Figura 27A, irradiou-se a solução de sulfato de sódio contendo o fotoânodo desenvolvido com diferentes potências de LED *White Cool* (660 In; 565,7 In; 471,4 In; 377,1 In; 282,9 In; 188,6 In; 94,3 In; 47,1 In) e observou-se as respostas das correntes produzidas em uma varredura de potencial de +0,0 à +1,5 V.



Pode-se, então, observar que a potência do LED aplicado ao fotoânodo capaz de produzir a maior resposta de foto-corrente por potencial aplicado foi de 565,7 ln. A fim de obter-se uma melhor visualização deste resultado, pode-se observar a Figura 27B, o qual mostra um pico máximo de corrente sendo atingido em 394  $\mu\text{A}$  com a inserção de 565,7 ln de potência do LED no fotoânodo.

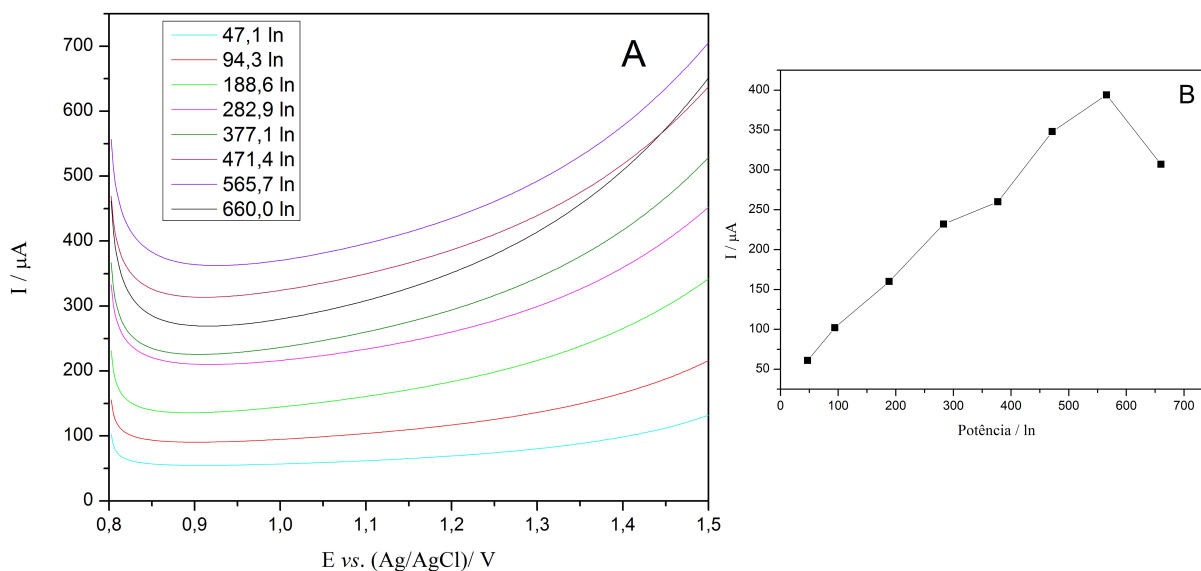


FIGURA 26 - (A) Voltamogramas de LSV com fotoânodo à 3 cm de distância entre a célula eletroquímica e o LED *White (Cool)* apresentando a resposta da foto-corrente ao varrer do potencial de +0,0 V à +1,5 V e variando-se as potências do LED aplicado. (B) Representação da correlação das potências do LED *White (Cool)* com a resposta de foto-corrente ao se aplicar +1,2 V.

A Tabela 1, apresenta um resumo do que foi estudado e otimizado neste primeiro estudo para a construção dos fotoânodos de  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4$ .

TABELA 1 - Resumo das otimizações das condições de análise utilizando-se o fotoânodo de  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4$

Fotoânodo de $\text{FTO}/\text{BiVO}_4$	
Número de camadas de $\text{BiVO}_4$	3 camadas
Distância da irradiação de luz entre a célula eletroquímica e o LED	8 cm
Intensidade do LED	565,7 ln
Direção da luz incidida	Por trás do eletrodo
Comprimento de onda do LED utilizado	450 LED branco ( <i>White- Cool</i> ).

#### 4.2. Estudos da degradação de cafeína utilizando o fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO

O estudo da degradação de cafeína foi realizado utilizando o reator foto-eletróquímico. A técnica utilizada foi a cronoamperometria, em um potencial fixo de +2,0 V, por 8 horas, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em pH = 3,0 contendo 10 μmol L<sup>-1</sup> de cafeína. O monitoramento desta eletrólise foi realizado utilizando a espectrofotometria na região do UV-vis (200 – 600 nm) e foram coletados espectros em intervalos específicos de tempo, com a finalidade de se avaliar a curva cinética de decaimento da concentração de cafeína.

A título de comparação foram realizados quatro tipos de procedimentos de degradação da cafeína: (A) fotodegradação (na ausência de aplicação de potencial); (B) eletro-degradação utilizando fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO (na ausência de luz); (C) fotoeletrodegradação utilizando fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>; (D) fotoeletrodegradação utilizando fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO. Os espectros são apresentados na Figura 28.

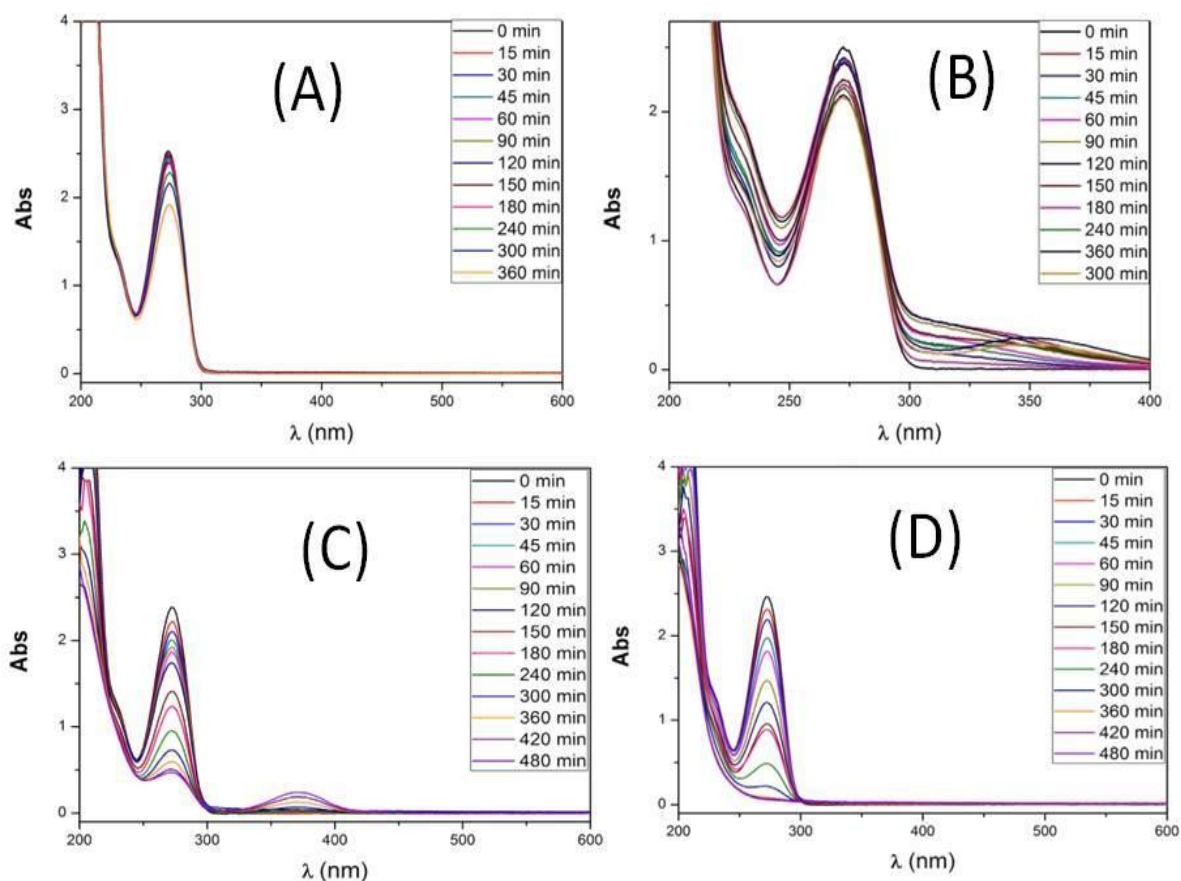


FIGURA 27 - Espectros de UV-vis da degradação de cafeína em 4 situações: (A) fotólise; (B) eletrodegradação utilizando fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO; (C) fotoeletrodegradação utilizando fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>; (D) fotoeletrodegradação utilizando fotoânodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO.

Analisando a Figura 28A observa-se que a presença da luz ultravioleta, por si só, é capaz de diminuir a concentração de cafeína. O mesmo efeito é observado na Figura 28B, na qual obtém-se um decaimento na concentração da amostra utilizando-se de eletrodegradação com o fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO na ausência luz. Contudo a utilização de um sistema eletroquímico foto-assistido gera melhores resultados, os quais podem ser observados nas Figuras 28C e 28D. A Figura 28C mostra os espectros de degradação da cafeína utilizando o eletrodo de FTO/BiVO<sub>4</sub> com aplicação do potencial e na presença de luz. Analisando estes espectros pode-se afirmar que em 8 horas de foto-eletrólise, uma grande parcela da cafeína foi degradada, sendo observada pelo decaimento da banda de absorção máxima em 274 nm. Contudo um subproduto não identificado começou a se formar em 375 nm. Em contrapartida, na Figura 28D, o qual consiste em espectros de foto-eletrodegradação utilizando fotoânodo de BiVO<sub>4</sub> sensibilizado com RGO, observa-se que em 6 horas de análise toda concentração de cafeína foi decrescida sem o aparecimento de outro subproduto.

Todas estas observações podem ser melhor visualizadas na curva cinética de degradação apresentada na Figura 29.

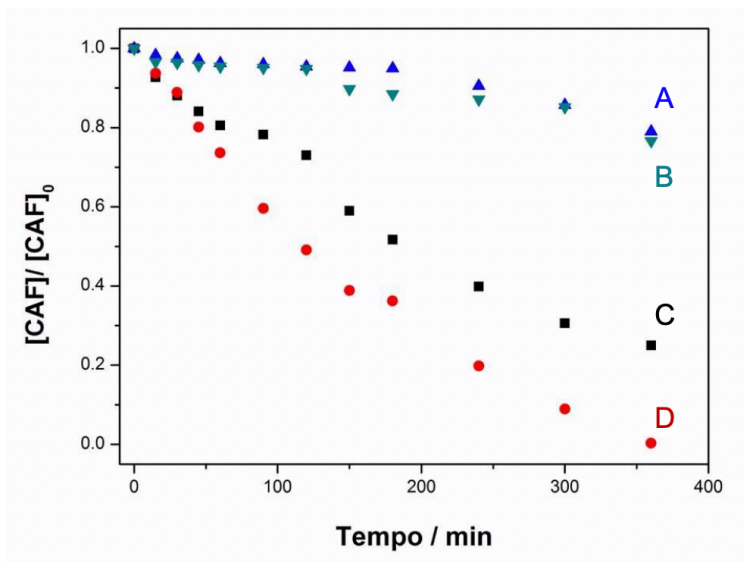


FIGURA 28 - Curvas cinéticas para a degradação da cafeína durante 6 h nas seguintes condições: (A) fotodegradação; (B) eletro-degradação utilizando fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO; (C) foto-eletrodegradação utilizando fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>; (D) foto-eletrodegradação utilizando o fotoânodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO. O comprimento de onda utilizado para acompanhar as concentrações de cafeína foi de 274 nm.

Analisando-se a Figura 29 pode-se observar que o sistema somente com luz UV-vis (curva A) apresentou uma diminuição em 23,3 % na concentração de

cafeína durante 360 min do processo de degradação. O sistema de degradação cronoamperométrica, aplicando potencial em +2,0 V e na ausência de luz (curva B) apresentou um valor de remoção em 25,8%. Na curva C é observado um valor de degradação de 74,9% devido ao efeito sinérgico que ocorreu entre a oxidação química da cafeína (ocasionado pela presença de grupos hidroxila produzidos a partir da interação luz/ $\text{BiVO}_4$ ) aliada a aplicação de um sobrepotencial para a eletro-oxidação da cafeína. Todavia, como mencionado anteriormente, a presença de óxido de grafeno reduzido no material do fotoânodo, melhora significativamente suas propriedades, fazendo com que atinja valores de 100% de degradação da cafeína após as 6 horas de foto-eletrólise.

Com a finalidade de obter uma melhor precisão nos resultados, o monitoramento do processo de foto-eleto-oxidação da cafeína foi realizado por medidas de HPLC. Alíquotas do processo de degradação da cafeína foram retiradas durante 8 horas e o decaimento da concentração de cafeína foi monitorada em um tempo de retenção de 5,2 min.

As Figuras 30A e 30B apresentam os cromatogramas das amostras de cafeína foto-eleto-degradadas utilizando-se de (A) fotoânodos de  $\text{FTO/BiVO}_4$  e (B) fotoânodos de  $\text{FTO/BiVO}_4/\text{RGO}$ . A partir dos resultados obtidos dos cromatogramas, foi construída uma curva para a degradação da cafeína, como apresentado na Figura 31. Pode ser observado que o comportamento das curvas apresentam-se como decaimento cinéticos característicos de uma reação de pseudo primeira ordem.

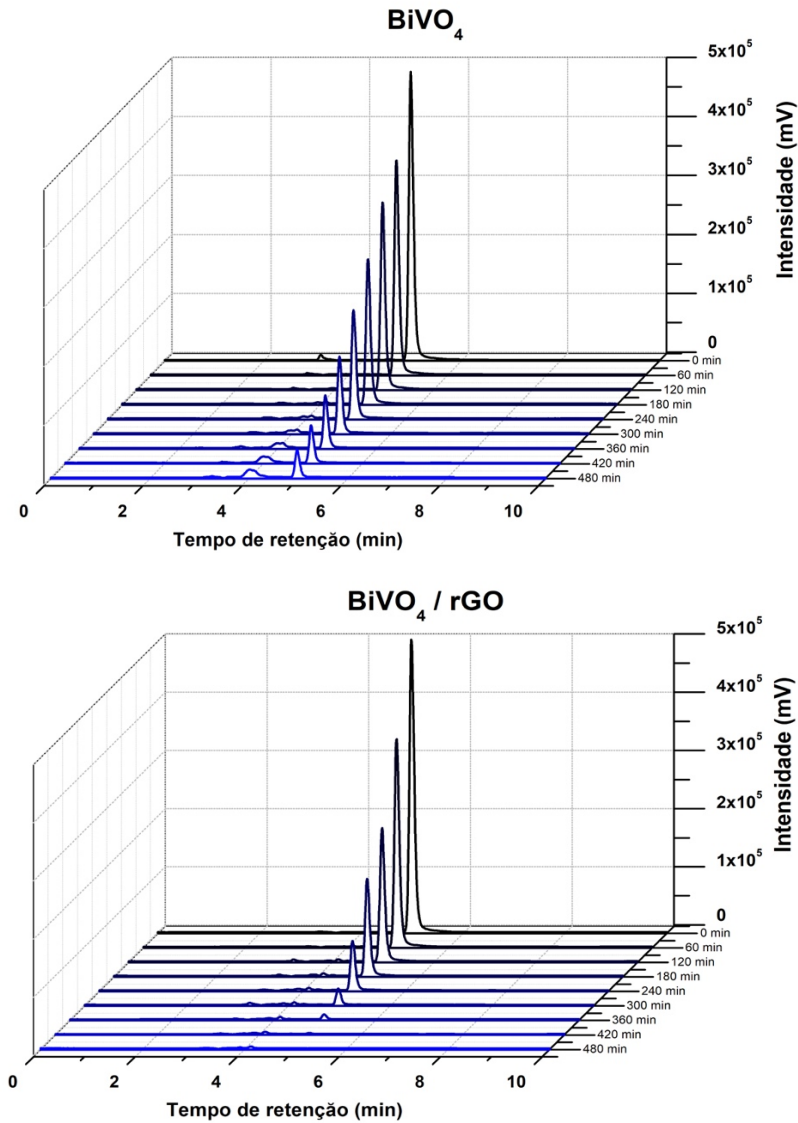


FIGURA 29 - Cromatogramas das amostras de cafeína foto-eletrodegradadas durante 8h utilizando (A) fotoânodo de  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4$  e (B) fotoânodo de  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4/\text{RGO}$ .

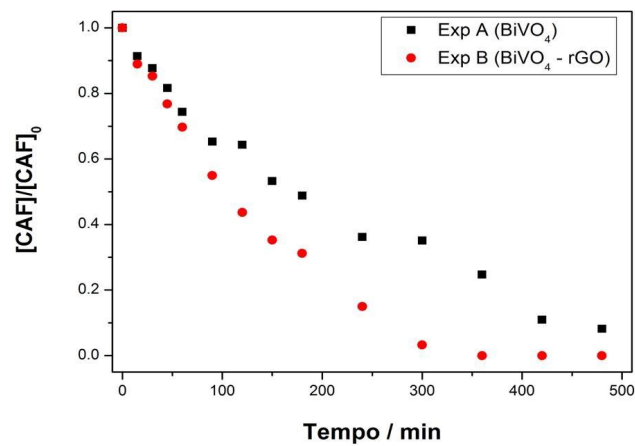


FIGURA 30 - Curvas cinéticas da cafeína em 8 h de degradação nas seguintes condições: Exp A (■) fotoeletrodegradação utilizando fotoânodo de  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4$  e Exp B (●) fotoeletrodegradação utilizando fotoânodo  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4/\text{RGO}$ .

Após 6 horas de processo, o fotoânodo de FTO/BiVO<sub>4</sub> atingiu um valor de remoção de 81,7%. Chegando a 94,2% de remoção após 8 horas de degradação. Como era de se esperar, o eletrodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO consegue remover 100% da cafeína após 6 horas de processo. Isto indica que o material estudado e os fotoânodos desenvolvidos podem ser alternativa promissora para a remediação do poluente emergentes no meio ambiente.

### **4.3 Considerações Parciais**

Um material semicondutor foi utilizado para o desenvolvimento de um dispositivo foto-eletróquímico para remover cafeína de amostras ambientais. Estudos de caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica demonstraram que o material compósito BiVO<sub>4</sub>/RGO foi sintetizado e os fotoânodos construídos a partir de filmes do compósito depositados sobre FTO mostraram excelente resposta de foto-corrente. O sistema FTO/BiVO<sub>4</sub>/RGO atua na oxidação da cafeína a partir da sinergia de um mecanismo CE (químico-eletróquímico) no qual o processo de oxidação é baseado em um mecanismo de foto-eletródegradação mediado por um semicondutor iniciada por injeção de elétrons de superfície do material. Portanto, as propriedades eletrônicas do material híbrido proposto apresenta grande eficiência na eletro-oxidação do poluente ambiental produzindo excelentes valores de remoção da cafeína.

## Segundo estudo

### Determinação eletroquímica foto-assistida de dopamina utilizando sensor baseado em nanocompósito produzido com vanadato de bismuto e *quantum dots* de grafeno.

Neste trabalho construiu-se um sensor foto-eletroquímico para determinação de dopamina, o qual foi fabricado a partir da imobilização de um filme de vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) e *quantum dots* de óxido de grafeno (GQDs) sobre um eletrodo de vidro de óxido de estanho dopado com flúor (FTO).

#### 5.1. Desempenho analítico do sensor FTO/ $\text{BiVO}_4$ / GQDs

Antes de utilizar-se o sensor FTO/ $\text{BiVO}_4$ /GQDs para determinação analítica de DA, as condições para a aplicação do método foram otimizadas. O potencial aplicado e o pH da solução de trabalho foram otimizados para o melhor desempenho do sensor (como mostra as Figuras 32 e 33, respectivamente). A melhor resposta ocorreu com um potencial de +0,4 V e pH = 9,0.

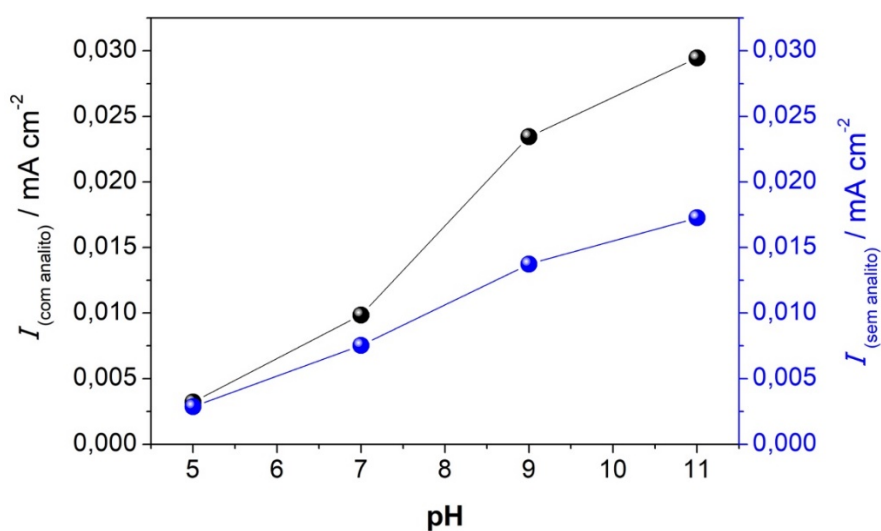


FIGURA 31 - Relação entre foto-corrente do cronoamperograma e o pH na ausência e presença de  $4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de dopamina (DA). Solução tampão de fosfato a pH 5,0 e 7,0; Solução tampão de borato a pH 9,0 e 11,0. Potencial aplicado +0,4 V.

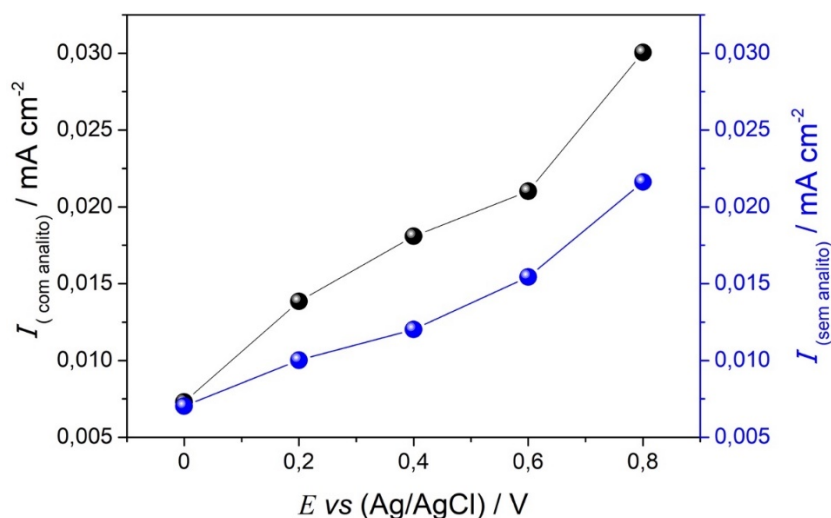


FIGURA 32 - A relação entre a foto-corrente do cronoamperograma e do potencial aplicado na ausência e na presença de  $4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de dopamina (DA). Potenciais: +0,0 V, +0,2 V, +0,4 V, +0,6 V e +0,8 V. Medidas realizadas em solução tampão de borato a pH 9,0.

Assim, o desempenho analítico para a detecção de DA foi demonstrado por uma curva analítica baseada na diferença de foto-corrente ( $\Delta I$ ) entre uma solução em branco (ausência de DA) e soluções com diferentes concentrações de analito, conforme a Figura 34.

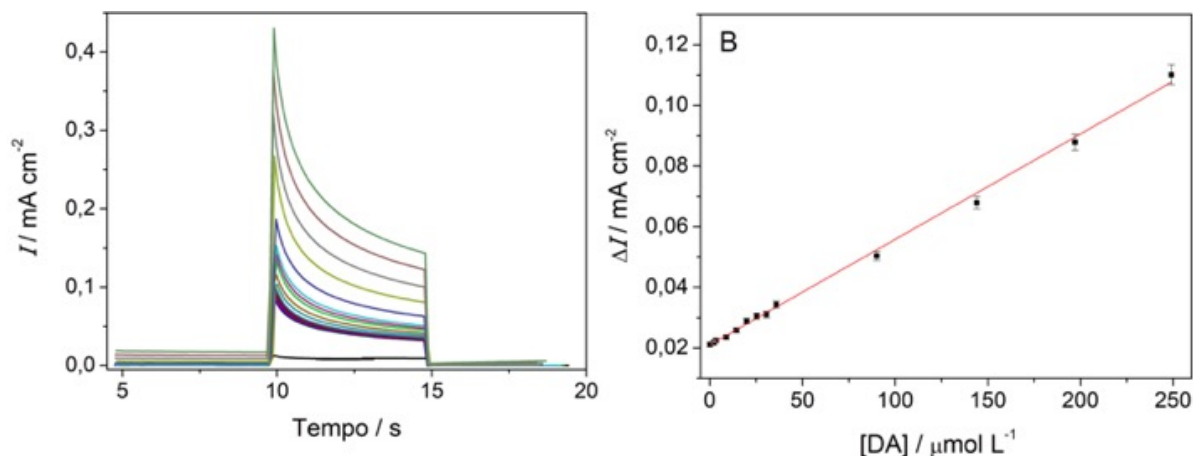


FIGURA 33 - (A) Resposta amperométrica do sensor FTO/BiVO<sub>4</sub>/QGD registrados em potencial de +0,4 V, solução tampão de borato pH 9,0, com concentrações de DA variando de  $3,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  a  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Curva de calibração obtida a partir da relação  $\Delta I$  versus concentração de DA.

Analisando estas respostas de foto-corrente foi possível obter uma curva de calibração ( $\Delta I/\text{mA} = 2,1 \times 10^{-5} \text{ mA} + 0,35 \text{ mA } \mu\text{mol L}^{-1} \times [\text{DA}] \mu\text{mol L}^{-1}$ ), cuja resposta linear, no intervalo de concentração DA de  $3,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  a  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ( $R^2 = 0,997$ ), onde esta relação linear é apresentada na Figura 34A. Com base na recomendação IUPAC, o LOD (limite de detecção) foi calculado usando  $3\sigma / S$ , atingindo um valor de  $8,2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ . Já o limite de quantificação



foi calculado utilizando-se  $10 \sigma/S$ , obtendo-se um LOQ de  $2,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , onde  $\sigma$  corresponde ao desvio padrão de 10 medidas de foto-corrente realizadas em solução do branco e S é a inclinação da curva analítica.

A Tabela 2 seguinte resume uma comparação das características analíticas dos diferentes sensores eletroquímicos descritos anteriormente para a determinação de dopamina e os resultados obtidos neste trabalho. De acordo com a Tabela 2, comparando os sensores e os sensores foto-assistidos desenvolvidos anteriormente, o eletrodo composto  $\text{BiVO}_4$  / GQDs para determinação de dopamina apresenta um bom limite de detecção e um amplo intervalo linear. O bom desempenho do presente sensor desenvolvido pode ser atribuído ao efeito da irradiação de luz aliada às propriedades intrínsecas do material compósito desenvolvido.

TABELA 2 - Características analíticas dos diferentes sensores eletroquímicos para a determinação de dopamina

	<b>Eletrodo</b>	<b>Técnica Analítica</b>	<b>Faixa Linear (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>LOD (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Refs</b>
<b>Sensores</b>	Nanofibras $\text{Fe}_2\text{O}_3$	DPV	6,0 – 400,0	3	[9]
	POMA-Au	DPV	10,0 – 300,0	0,062	[10]
	Filmes SWCNT/PET	DPV	1,5 – 3,0	0,51	[11]
	FSF	Amperometria	0,1 – 100,0	0,1	[28]
<b>Fotosensores</b>	$\text{AuAg@Au/RGO-C}_3\text{N}_4$	DPV -	0,064 – 780	0,022	[12]
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-EDTA-Tb (III)}$	Fluorométrico	0,0 – 20,0	0,82	[13]
	Filmes nanoestruturados $\text{WO}_3$	CV - fotoeletroquímica	53,0 – 80,0	0,3	[14]
	$\text{BiVO}_4/\text{GQDs}$	Amperometria	0,036 – 249,0	0,008	<b>Presente trabalho</b>

Sendo, LOD: limite de detecção; DPV: voltametria de pulso diferencial; POMA-Au: poli (o-metoxianilina) – ouro; SWCNT / PET: sensor flexível transparente de nanotubos de carbono de parede única; FSF: filme independente de nanotubos de carbono de parede única.  $\text{AuAg@Au/RGO-C}_3\text{N}_4$ : nanopartículas de ouro e prata;  $\text{@Au}$ : Nanopartículas de núcleo de ouro;  $\text{RGO-C}_3\text{N}_4$ : óxido de grafeno reduzido e nitreto de carbono grafítico;  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-EDTA-Tb(III)}$ : Nanopartículas de

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $\text{SiO}_2\text{-NH-EDTA}$ : dióxido de silício e térbio funcionalizados;  $\text{WO}_3$ : trióxido de tungstênio; CV: voltametria cíclica

A seletividade do sensor foto-assistido proposto neste trabalho foi testada na presença de ácido ascórbico (AA) e ácido úrico (UA), substâncias potencialmente interferentes. A resposta de foto-corrente, obtida a partir da adição de  $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de DA, foi avaliada com as respostas de amostras distintas com a mesma concentração de DA e valores de concentrações de AA ou UA de 10 e 100 vezes maiores que o neurotransmissor, como apresentado na Figura 35. Logo, pode-se observar que a resposta de foto-corrente para a quantificação de DA diminuiu 1,5% e 2,0%, respectivamente, na presença de AA nas condições prévias. Para experimentos na presença de UA, a foto-corrente da quantificação de DA diminuiu 3,0% e 4,0%, respectivamente. Com base nesses resultados, concluiu-se que não houve interferência de AA ou UA na quantificação de DA.

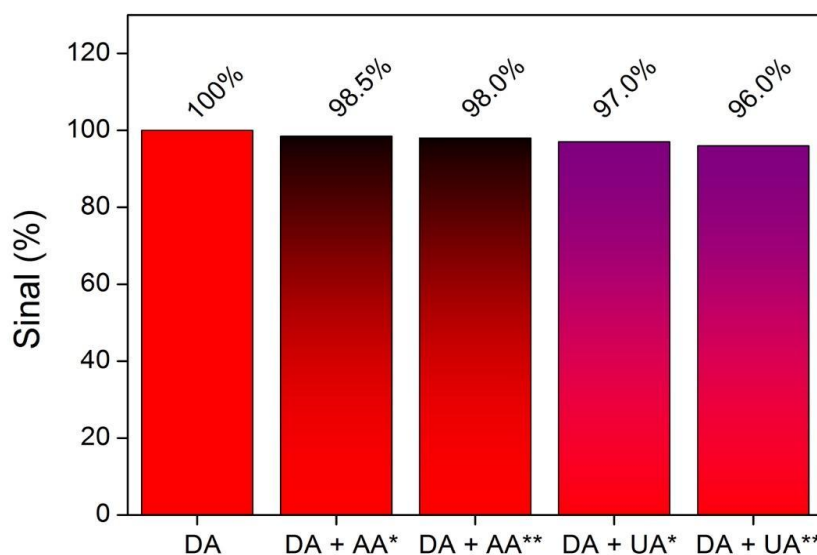


FIGURA 34 - Efeito a interferência do AA e UA nas respostas de fotocorrentes da DA obtidas a partir de cronoamperometria nas seguintes situações:  $[\text{DA}] = 4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $[\text{AA}^*] = 40,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $[\text{AA}^{**}] = 400,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $[\text{UA}^*] = 40,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $[\text{UA}^{**}] = 400,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Medidas realizadas em solução tampão de borato  $\text{pH} = 9,0$ .

A presença de DA, na forma não metabolizada em urina, é um indicador da ocorrência de doenças originárias de células neurais. Portanto, sua detecção pelo método foto-eletróquímico foi considerada relevante na aplicação do sensor foto-assistido desenvolvido. Os experimentos para determinação de DA na amostra de urina foram realizados pelo método de adição e recuperação, por meio de experimentos de cronoamperometria (*on/off*). Os resultados apresentados na

Tabela 3 apresentam-se satisfatórios em concentrações na ordem de  $100 \text{ nmol L}^{-1}$ . Para isso, quantidades conhecidas de DA foram adicionadas a  $5,0 \times 10^{-3} \text{ L}$  de solução tampão de borato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 9,0) acrescido de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ L}$  da urina. O valor obtido sem adição da solução padrão de DA corresponde à quantidade inerente de dopamina da amostra de urina. Por esse motivo, as porcentagens de recuperação de amostras contaminadas alcançaram valores acima de 100%. A aplicação do sensor fotoeletroquímico é adequada para o teste de triagem do UFCA (do inglês, *Urinary Free Catecholamines Analysis*), considerando que os valores da concentração DA normal encontrados em amostras de urina de pacientes saudáveis estavam em torno de  $0,16 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  [95].

TABELA 3 - Resultados para recuperação padrão de DA em amostras de urina humana. Experimentos realizados em solução tampão de borato a pH 9,0

Amostra	Adicionado ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Encontrado ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Recuperado / %
Urina A	-	$6,10 \times 10^{-8}$	-
Urina B	$2,38 \times 10^{-7}$	$2,96 \times 10^{-7}$	124,4
Urina C	$3,00 \times 10^{-7}$	$3,58 \times 10^{-7}$	119,3
Urina D	$3,75 \times 10^{-7}$	$4,35 \times 10^{-7}$	116,0

## 5.2 Considerações Parciais

Um procedimento analítico alternativo foi proposto neste trabalho, no qual o sistema de geração de foto-correntes através da interação entre FTO/BiVO<sub>4</sub>/GQDs e DA apresentou resultados satisfatórios para a detecção desse neurotransmissor. A presença de GQDs foi fundamental para a diminuição da resistência de transferência de carga e o aumento do sinal foto-corrente devido ao aumento da área eletroativa dos eletrodos e à fotossensibilização do BiVO<sub>4</sub>. O limite de detecção baixo (LOD =  $8,2 \text{ nmol L}^{-1}$ ) permite a aplicação do método analítico para detectar DA livre em urina de humanos saudáveis, bem como em humanos com altas concentrações de DA na urina, que serve como um diagnóstico para várias doenças. As matrizes das amostras não apresentaram interferências significativas na determinação do analito.

## Terceiro estudo

### Determinação de analgésicos em águas naturais utilizando sensor eletroquímico baseado em óxido de grafeno reduzido modificado com nanopartículas de prata.

Neste trabalho desenvolveu-se um sensor voltamétrico para quantificação simultânea de acetaminofeno, diclofenaco e cafeína em amostras de águas de lago, a partir da imobilização de óxido de grafeno reduzido acrescido de nanopartículas de prata sintetizadas quimicamente na superfície de um eletrodo de carbono vítreo.

#### 6.1. Estudo dos sensores

A fim de verificar as melhorias ocasionadas pela modificação do GCE com nanopartículas de pratas em adição ao RGO frente ao sinal de foto-corrente do GCE puro e frente ao GCE modificado com RGO, construiu-se os voltamogramas comparativos apresentados pela Figura 36 e Figura 37. Estes voltamogramas mostram os valores das correntes pelo potencial de oxidação que fora atingido no último volume adicionado de cafeína (200  $\mu\text{L}$ ).

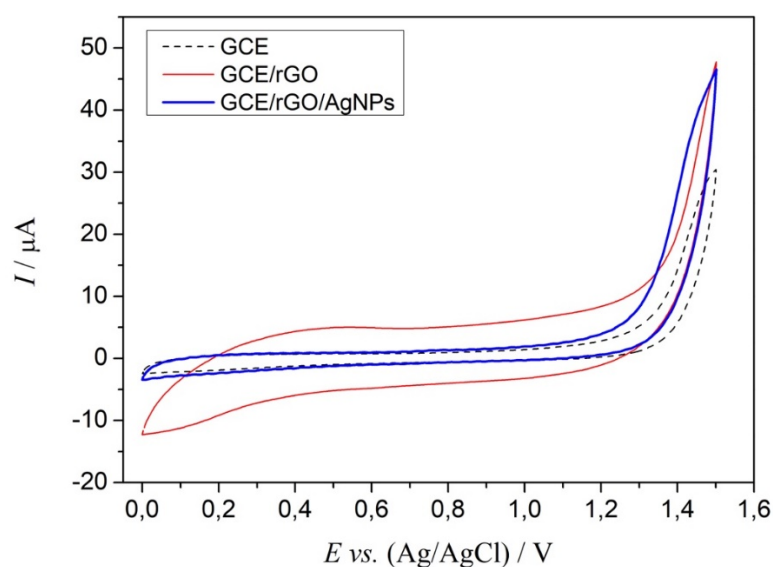


FIGURA 35 - Voltamogramas cíclicos utilizando-se dos eletrodos de GCE, GCE/RGO e GCE/RGO/AgNPs.

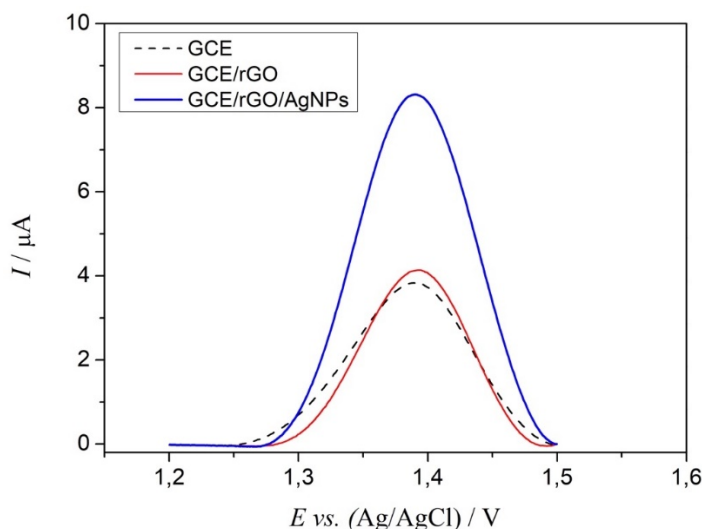


FIGURA 36 - Voltamogramas de pulso diferencial utilizando-se dos eletrodos de GCE, GCE/RGO e GCE/RGO/AgNPs.

Analisando-se os perfis voltamétricos da cafeína sobre a superfície dos eletrodos propostos, bem como o intervalo útil de potencial, pode-se afirmar que o sensor que possui os melhores resultados, tais como: maior corrente de pico de oxidação ( $I_{pa}$ ), melhor perfil voltamétrico (menor largura do pico de oxidação) e menor valor do potencial de oxidação ( $E_{pa}$ ) é o eletrodo de carbono vítreo modificado com partícula de prata e RGO. Sendo assim, este, foi o material mais sensível selecionado para os estudos dos outros interferentes endócrinos de interesse neste trabalho.

## 6.2. Método para a determinação de diclofenaco, acetaminofeno e cafeína utilizando eletrodo de GCE/RGO/AgNPs

Inicialmente, foi necessário preparar o solvente a ser utilizado nas análises eletroquímicas, o qual consistia em uma solução de  $KNO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  acidificada a  $pH=3$ . Para a acidificação da solução, empregou-se uma solução de  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo o  $pH$  monitorado por um  $pH$ metro. Em seguida, preparou-se amostras de cafeína, diclofenaco e acetaminofeno de concentrações  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Fez-se, então, o polimento do eletrodo de carbono vítreo com posterior modificação de seu substrato com RGO/AgNPs e montou-se o sistema de detecção dos interferentes, o qual consistia em uma cela de

vidro contendo 10 mL do eletrólito  $\text{KNO}_3$  acidificado e 3 eletrodos, em uma configuração convencional, sendo esta: um eletrodo de trabalho (GCE/RGO/AgNPs), um eletrodo de referência  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$  e um contra eletrodo de platina.

O estudo das características analíticas do eletrodo de GCE/RGO/AgNPs na determinação simultânea de diclofenaco, acetaminofeno e cafeína foi avaliado utilizando experimentos de DPV em três condições. Na primeira condição realizou-se adições sucessivas de acetaminofeno na presença de adição fixa de 50  $\mu\text{L}$  de solução de cafeína  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e 150  $\mu\text{L}$  de solução de diclofenaco  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Na segunda condição, fez-se adições sucessivas de cafeína na presença de uma adição fixa de 150  $\mu\text{L}$  de solução de acetaminofeno  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e 150  $\mu\text{L}$  de solução de diclofenaco  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Já, na terceira condição, foram feitas adições sucessivas de diclofenaco na presença de uma adição fixa de 50  $\mu\text{L}$  de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de cafeína e 150  $\mu\text{L}$  de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de solução de acetaminofeno. A Figura 38 apresenta os voltamogramas nas condições descritas acima.

Os parâmetros de voltametria de pulso diferencial (DPV) utilizados foram: intervalo de potenciais de 0,0 à +1,5 V, com tempo de modulação de 0,05 s, tempo de intervalo de 0,1 s, amplitude de 0,05 V e potencial de step em 0,001 V.

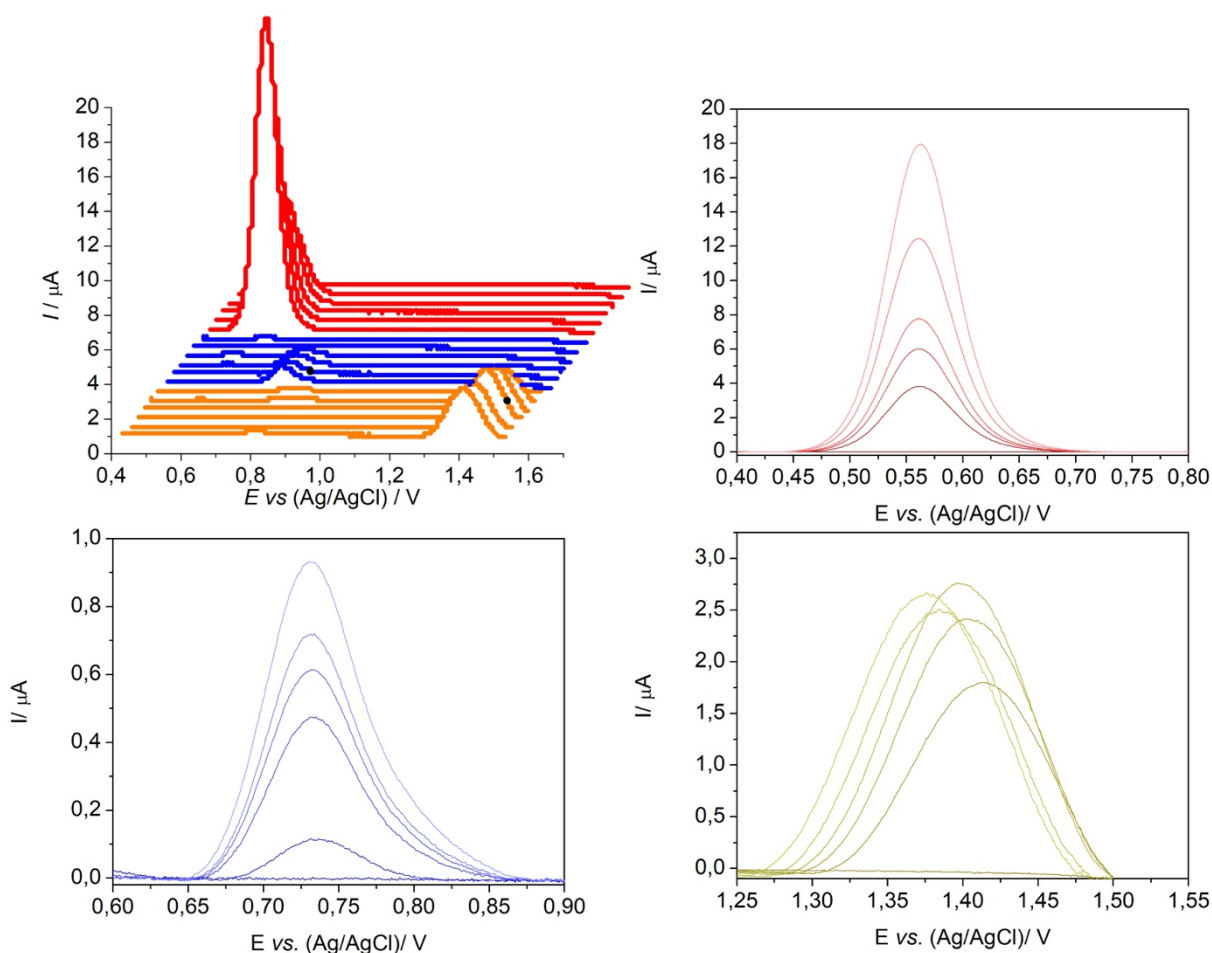


FIGURA 37 - Voltamogramas simultâneos de DPV para o eletrodo de GCE/RGO/AgNPs para: Diclofenaco com concentrações variando de 1,0 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , em solução de  $\text{KNO}_3$  (pH 3,0) contendo 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  acetaminofeno e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de padrão de cafeína. Acetaminofeno com concentrações variando de 1,0 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , em solução de  $\text{KNO}_3$  (pH 3,0) contendo 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  diclofenaco e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de padrão de cafeína. Cafeína com concentrações variando de 1,0 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , em solução de  $\text{KNO}_3$  (pH 3,0) contendo 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  acetaminofeno e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de padrão de diclofenaco.

A partir da Figura 38 foi possível obter a curva analítica do sensor proposto para cada analito estudado. O diclofenaco apresentou resposta linear no intervalo de 1,0 a 100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $R = 0,9910$ ) como representado na equação abaixo:

$$I (\mu\text{A}) = 5,61 \times 10^{-7} (\mu\text{A}) + 0,02 (\mu\text{A } \mu\text{mol L}^{-1}) [\text{DCF}] \mu\text{mol L}^{-1}$$

A curva analítica do acetaminofeno apresentou uma resposta linear no intervalo de 2,0 a 100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $R = 0,9875$ ) como representado na equação abaixo:

$$I(\mu A) = 5,45 \times 10^{-6}(\mu A) + 0,14 (\mu A \mu mol L^{-1}) [ACF] \mu mol L^{-1}$$

A curva analítica da cafeína apresentou resposta linear no intervalo de 1,0 a 100,0  $\mu mol L^{-1}$  ( $R = 0,9945$ ) como representado na equação abaixo:

$$I (\mu A) = 2,1 \times 10^{-6}(\mu A) + 0,02 (\mu A \mu mol L^{-1}) [CAF] \mu mol L^{-1}$$

De acordo com as recomendações da IUPAC para o cálculo do limite de detecção (LOD) que utiliza a relação  $3\sigma/S$ , onde  $\sigma$  representa o desvio padrão obtidos a partir dos voltamogramas de 10 brancos a relação, foram calculados os seguintes valores de LOD: Diclofenaco  $8,1 \times 10^{-7} mol L^{-1}$ ; Acetaminofeno  $1,1 \times 10^{-7} mol L^{-1}$  e Cafeína  $7,4 \times 10^{-7} mol L^{-1}$ .

O método proposto foi aplicado à análise dos contaminantes emergentes estudados em água natural. Foi analisada a água do represa localizada no campus da UFSCar em São Carlos e utilizou o método de adição padrão, a fim de eliminar quaisquer efeitos de matriz. As recuperações foram determinadas após a contaminação intencional da água dosagem de  $1,0 \mu mol L^{-1}$  de diclofenaco, acetaminofeno e cafeína. Foram realizadas medidas em triplicata e as porcentagens de recuperações são apresentadas na Tabela 4.

TABELA 4 - Determinação de diclofenaco, acetaminofeno e cafeína nas águas da represa da UFSCar

	<b>Adicionado /</b>	<b>Encontrado</b>	<b>Recuperação</b>	<b>RSD</b>
<b>Diclofenaco</b>	1,00 $\mu mol L^{-1}$	1,05 $\mu mol L^{-1}$	105 %	-2.2 %
<b>Acetaminofeno</b>	1,00 $\mu mol L^{-1}$	1,03 $\mu mol L^{-1}$	108 %	+1,3 %
<b>Cafeína</b>	1,00 $\mu mol L^{-1}$	0,97 $\mu mol L^{-1}$	97 %	+3.5 %

Os bons valores observados no procedimento de recuperação mostram que o método proposto é adequado para a determinação quantitativa dos contaminantes emergentes e que o sensor de GC/RGO/AgNPs é eficiente na determinação simultânea de diclofenaco, acetaminofeno e cafeína em água de lago com bons valores de limites de detecção.



### 6.3 Considerações Parciais

Um procedimento analítico foi proposto neste trabalho, sendo que o sensor de GCE/RGO/AgNPs foi capaz de determinar analgésicos como diclofenaco, fármacos como acetaminofeno e estimulantes naturais como a cafeína de forma simultânea. Tais determinações podem ser feitas tanto em condições de laboratório como em amostras reais, com detectabilidade na ordem de  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Estudos sobre a contaminação da água da represa localizada no campus da UFSCar em São Carlos por analgésicos e estimulantes mostraram uma boa recuperação, com valores pouco acima de 100%. Este sistema pode ser aprimorado e poderá ser usado como sensor para contaminação de poluentes emergentes em amostras ambientais.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

A utilização de nanomateriais semicondutores aplicados no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos mostrou-se muito eficiente. A síntese e caracterização do vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) apresentou que o material possui fotoatividade com um *bandgap* estimado em 2,4 eV, valor este que propicia a quebra da molécula de água para geração de radicais hidroxila. Esta fotoatividade aliada a modificação superficial do  $\text{BiVO}_4$  com filme de RGO propiciou a fabricação de um fotoânodo que foi eficiente para foto-eleto-degradação da cafeína.

Um segundo sistema estudado foi a fotossensibilização do  $\text{BiVO}_4$  usando *quantum dots* de grafeno as caracterizações morfológicas e estruturais demonstraram que as nanopartículas de GQDs estão bem dispersas na matriz porosa do  $\text{BiVO}_4$  permitindo que este material possua alta área superficial e com propriedades ótica-eletrônicas muito favorável para a construção de sensores eletroquímicos. A presença de GQDs no filme de  $\text{BiVO}_4$  aumentou a resposta de foto-corrente quando comparado ao filme de  $\text{BiVO}_4$  sem GQDs. Isso ocorre pelo processo de fotossensibilização que diminui a barreira energética entre os orbitais. Esse processo permite um aumento em quase 25% na foto-corrente do processo de oxidação eletroquímica do dopamina, levando a um baixo valor de limite de detecção estimado para a dopamina o que permite a análise de DA em fluidos biológicos.

Um terceiro nanomaterial desenvolvido neste trabalho foi a utilização de óxido de grafeno reduzido com nanopartículas de prata para a determinação de interferentes endócrinos em amostras ambientais. O sensor construído com RGO decorado com AgNPs foi eficiente na separação dos processos de oxidação do diclofenaco, acetaminofeno e cafeína. Os baixos limites de detecção calculados para estes contaminantes utilizando o eletrodo de GC/RGO/AgNPs demonstraram a potencialidade que o dispositivo eletroquímico pode ter para ser aplicado no monitoramento de fármacos, com alta relevância ambiental, tanto em estações de tratamento de efluentes bem como águas naturais.

Os nanomateriais estudados nesta dissertação permitiram o desdobramento de diversas pesquisas no desenvolvimento de sensores e fotoânodos a serem aplicados tanto na análise bem como na remoção de contaminantes ambientais.

## Referências Bibliográficas

- [1] J. Lintelmann, A. Katayama, N. Kurihara, L. Shore, A. Wenzel. *Pure Appl. Chem.* 75 (2003) 631.
- [2] J.P. Sumpter, A.C. Johnson. *Environ.Sci. Technol.* 38 (2005) 4321.
- [3] A. Malathi, J. Madhavan, M. Ashokkumar, P. Arunachalam. (2018). *Applied Catalysis A: General*, 555, (2018) 47–74.
- [4] D.J. Hoffman, B.A. Rattner, G.A Burton Jr., J. Cairns Jr. *Handbook of Ecotoxicology*, 2nd ed., Lewis Publishers CRC Press LLC: USA, 2003, section V, cap. 39.
- [5] G. Boyd, H. Reemtsma, A. Grimm, S. Mitra. *Science of the Total Environment*, 311 (2003) 135–149.
- [6] M. Simionato. Estudo acha hormônio sexual em água na região de Campinas. (2006). Disponível em <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u129198.shtml>>, acessado em 22 de janeiro de 2019.
- [7] T. T. Guaraldo. Avaliação da performance de eletrodos de filmes finos de Ti/TiO<sub>2</sub> com diferentes tamanhos de nanopartículas na oxidação fotoeletrocatalítica de Índigo Carmim. 2010. 104 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2010.
- [8] O. Postolache. Fundamentos de Eletrônica: Introdução aos Semicondutores v.1.5. Disponível em <<http://cadeiras.iscte.pt/fe/semicondutores.pdf>> acessado em janeiro de 2019.
- [9] V. L. Arantes. Propriedades Elétricas dos Materiais. Disponível em <[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/188823/mod\\_resource/content/1/aula%20%20Propriedades%20el%C3%A9tricas.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/188823/mod_resource/content/1/aula%20%20Propriedades%20el%C3%A9tricas.pdf)> acessado em janeiro de 2019.
- [10] P.A. Carneiro. Determinação cromatográfica e degradação fotoeletrocatalítica do corante disperso Dispersol Black CVS. 2007. 179 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- [11] J-M. Herrmann. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129, 1999.
- [13] Z.-X. Zhang, C.-Z. Zhao. *Chinese J. Anal. Chem.* 41 (2013) 436–444.
- [14] Y. Kuwahara, H. Yamashita. *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 2407–2416.
- [15] A. Malathi, J. Madhavan, M. Ashokkumar, P. Arunachalam. *Applied Catalysis A: General*, 555 (2018) 47–74.
- [16] F.W.P. Ribeiro, F. C. Moraes, E.C. Pereira, F. Marken, L.H. Mascaro. *Electrochemistry Communications*.61 (2015) 1-4
- [17] W. D. Chemelewski, H.C. Lee, J.F. Lin, A. J. Bard, C. B. Mullins, *J. Am.Chem. Soc.* 136 (2014) 2843.
- [18] R.L. Frost, D.A. Henry, M.L. Weier, W.J. Martens. *Raman Spectroscopy* 37 (2006) 722.
- [19] C. Ding, J. Shi, D. Wang, Z. Wang, N. Wang, G. Liu, F. Xiong, C. Li. *C. Phys Chem Chem Phys.* 15 (2013) 4589.

- [20] J. Gan, X. Lu, B.B. Rajeeva, R. Menz, Y. Tong, Y., Zheng. *Chem Electro Chem* 2 (2015) 1385.
- [21] M.R. da Silva, L.H. Dall'Antonia, L.V.A. Scalvi, D.I. dos Santos, L.O. Ruggiero, A.J. Urbano. *Solid State Electrochem.* 16 (2012) 3267.
- [22] M. Wang, C. Niu, J. Liu, Q. Wang, C. Yang, H. Zheng. *Journal of Alloys and Compounds* 648 (2015) 1109.
- [23] B.X. Lei, L.L. Zeng, P. Zhang, Z. F. Sun, W. Sun, X.X. Zhang. *Advanced Powder Technology*, 25(2014), 946–951.
- [24] A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, I. Mikami. *Catal. Lett.* 53 (1998) 229–230.
- [25] M. Long, W. Cai, J. Cai, B. Zhou, X. Chai, Y. Wu. *The journal of physical chemistry. B*, 110 (2006) 20211-20216.
- [26] P. Chatchai, S. ya Kishioka, Y. Murakami, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka. *Electrochimica Acta*, 55 (2010), 592–596.
- [27] Y. Sun, B. Qu, Q. Liu, S. Gao, Z. Yan, W. Yan, B. Pan, S. Wei, Y. Xie. *Nanoscale*, 4 (2012) 3761-3767.
- [28] T.M. Prado, A. Carrico, F.H. Cincotto, O. Fatibello-Filho, F. C. Moraes. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 285 (2019), 248–253.
- [29] W.R. Algar, A.J. Tavares, U.J. Krull. *Anal. Chim. Acta.* 673 (2010) 1.
- [30] Y. Wang, A. & Hu (2014). *Journal of Materials Chemistry C*, 2(34), 6921–6939.
- [31] X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li, G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S. Gambhir, S. Weiss, S. *Science*, 307 (2005) 538
- [32] R. Broséus, S. Vincent, K. Aboufadi. *Water Research*, 43 (2008) 4707
- [33] X. Liu, C. Wang, M. Ji, Y. Zhou. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 43 (2016) 772.
- [34] S. Mirales-Cuevas, I. Oller, J.A. Sanchez Pérez, S. Malato, *Water Reserach*, 64 (2014) 23.
- [35] D. Zigah, J. Rodriguez-López, A.J. Bard. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 12764.
- [36] A. Fujishima, K. Honda. *Nature*, 238 (1972) 37.
- [37] C. Chuncheng, M. Wanhong, Z. Jincai. *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4206
- [38] L.V. Sryan, Y.C Wu, R.A. Suris. *App. Phys. Lett.* 98 (2011) 132011.
- [39] J. Lintelmann, A. Katayama, N. Kurihara, L. Shore, A. Wenzel. *Pure Appl. Chem.* 75 (2003) 631
- [40] J.P. Sumpter, A. C. Johnson. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2005) 4321.
- [41] D.J. Hoffman, B.A. Rattner, G.A. Burton Jr., J. Cairns Jr. *Handbook of Ecotoxicology*, 2nd ed., Lewis Publishers CRC Press LLC: USA, 2003, section V, cap. 39
- [42] G. Ghiselli, W.F. Jardim, *Quim. Nova*, 30 (2007) 695-706.

- [43] M. Simionato. Estudo acha hormônio sexual em água na região de Campinas. (2006). Disponível em <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u129198.shtml>>, acessado em 22 de janeiro de 2019.
- [44] D.J. Hoffman, B.A. Rattner, G.A. Burton Jr., J. Cairns Jr. Handbook of Ecotoxicology, 2nd ed., Lewis Publishers CRC Press LLC: USA, 2003, sectionV, cap. 39.
- [45] M. Scaramuzzo. Perfil de Consumo de Medicamentos Genéricos Muda no Brasil. 2012. Disponível em: <<http://pfarma.com.br/noticia-setor-farmaceutico/mercado/876-10-medicamentos-genericos-mais-consumidos-2011.html>> Acessado em: 27 abr. 2015.
- [46] A. Schilling, R. Corey R, M. Leonard, B. Egthesad. Cleveland Clinic Journal of Medicine, 77 (2010) 19.
- [47] M. D. França. Degradação de Paracetamol empregando Tecnologia Oxidativa Avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar. 2011. 122f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, IQUFU, Uberlândia, 2011.
- [48] D.C. Napoleão, L. Elias, M. Carneiro, J.B. De Almeida, R. Vitória, D.L. Sales, V. Lins. Revista Eletrônica Em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, 19 (2015), 725–734.
- [49] L. K. A. Pinto. Estudo da degradação do diclofenaco em meio aquoso: Fotólise vs. Fotocatalise Heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV). (2013). Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo-IQSC, São Carlos.
- [50] H.N. Hong, H. N. Kim, K. S. Park, S. K. Lee, M.B. Gu. Chemosphere. 67(2007) 2115–2121.
- [51] N. G. De Figueiredo. Avaliação da remoção de interferentes endócrinos, ativos farmacêuticos e cafeína em água para abastecimento público do estado de São Paulo. 2013, 110 f, Dissertação (Doutorado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo -São Paulo.
- [52] R. S. Rocha, A.A. G. F. Beati, J. G. Oliveira, Ma. R. V. Lanza. Quim. Nova. 32(2009) 354-358.
- [53] G. P. Peteffi. Cafeína como indicador químico de contaminação microbiológica humana e da presença de bisfenol A em águas superficiais da Bacia do Rio dos Sinos. 2018.93 f. Dissertação (Doutorado em Qualidade Ambiental) - Universidade de Feevale, Novo Hamburgo.
- [54] Z. Chen et al. Water Research, v. 36 (2002) 4830-4838.
- [55] Jardim, W.F. Água de 20 capitais tem contaminantes emergentes. Jornal Unicamp, Campinas, 2013.
- [56] A. Pires, A. Almeida, J. Correia, V. Calisto, R.J. Schneider, V.I. Esteves, A.M.V.M. Soares, E. Figueira, R. Freitas. Chemosphere 146 (2016) 565-573.
- [57] K.A. Peeler, S.P. Opsahl, J.P. Chanton. Environmental Science & Technology. 40 (2006) 7616-7622.
- [58] S. Sauvé et al. Chemosphere. 86 (2012) 118-123.

- [59] G. P. Peteffi. Cafeína como indicador químico de contaminação microbiológica humana e da presença de bisfenol A em águas superficiais da Bacia do Rio dos Sinos. 2018.93 f. Dissertação (Doutorado em Qualidade Ambiental) - Universidade de Feevale, Novo Hamburgo.
- [60] J.R. Cruz, V. Almeida, R.J. Calisto, V.I. Schneider, E. Esteves, A.M.V.M Figueira. *Toxicology Letters*. 238 (2015) 136-137.
- [61] S. Nicolardi, S. Herrera, M.J.M. Bueno, A.R. Fernandez-Alba. *Analytical Methods*, 4 (2012) 3364-3371.
- [62] N.N.G. Letic, M.L.J. Milanovic, N.B. Milic, M.B.V. Miloradov, J.R. Radonic, I.J. Mihajlovic, M.M.T. Sekulic. *Clean-Soil Air Water*, 43 (2015) 731-738.
- [63] P.M. Thomas, G.D. Foster. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 39 (2004) 1969-1978.
- [64] S.S. Verenitch, C.J. Lowe, A. Mazumder. *Journal of Chromatography A*, 1116 (2006) 193-203.
- [65] T. Muzvidziwa, M. Moyo, J.O. Okonkwo, M. Shumba, T. Nharingo, U. Guyo. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 97 (2017) 623-636.
- [66] S. Periyasamy & M. Muthuchamy. *Environmental Technology*. 39 (2018) 2373-2381
- [67] E. Fagnani, R.A. Guadagnini, G. Araújo Silva, J.R. Guimarães. *Holos Environment*. 13 (2013) 85.
- [68] J. Bergquist, A. Sciubisz, A. Kaczor, J. Silberring, J. Neurosci. *Methods* 113 (2002) 1–13.
- [69] E.L. Bravo, R.W. Gifford Jr., *Current concepts*. *N. Engl. J. Med.* 311 (1984) 1298–1303.
- [70] D.F. Davidson, J. Fitzpatrick. *Ann. Clin. Biochem.* 22 (1985) 297–303.
- [71] G.W. Lambert, D.M. Kaye, J. Lefkovits, G.L. Jennings, A.G. Turner, H.S. Cox, et al. *Circulation* 92 (1995) 1813–1818.
- [72] E. Szczepanska-Sadowska, A. Cudnoch-Jedrzejewska, M. Ufnal, T. Zera. *J. Physiol. Pharmacol.* 61 (2010) 509–521.
- [73] D.J. Boullin, C.B.T. Adams, J. Mohan. *Appl. Neurobiol.* 2 (1976) 491-.
- [74] B. Ferry, E.-P. Gifu, I. Sandu, L. Denoroy, S. Parrot. *J. Chromatogr. B* 951-952 (2014) 52–57.
- [75] D. Zhang, L. Wu, D.S.L. Chow, V.H. Tam, D.R. Rios. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 117 (2016) 227–231.
- [76] N. Ruecha, J. Lee, H. Chae, H. Cheong, V. Soum, P. Preechakasedkit, et al. *Adv. Mater. Technol.* 2 (2017).
- [77] J. Oh, J.S. Lee, J. Jun, S.G. Kim, J. Jang. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 39526–39533.
- [78] F. H. Cincotto, T. C. Canevari, A. M. Campos, R. Landers, S. A. S. & Machado. *Analyst*, 139 (2014), 4634–4640.
- [79] Y.R. Kim, S. Bong, Y.-J. Kang, Y. Yang, R. K. Mahajan, J.S. Kim, H. Kim. *Biosensors and Bioelectronics*. 25 (2010) 2366-2369.

- [80] J.-W. Oh, J. Heo, T.H. Kim. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 267(2018) 438-47.
- [81] J. Oh, J.S. Lee, J. Jun, S.G. Kim, J. Jang. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 9(2017) 39526-33.
- [82] D. Sangamithirai, S. Munusamy, V. Narayanan, A. Stephen. *Materials Science and Engineering: C*, 91(2018) 512-23.
- [83] L. H. Mascaro, A. Pockett, J. M. Mitchels, L. M. Peter, P. J. Cameron, V. Celorio, D. J. Fermin, J. S. Sagu, K. G. U Wijayantha, G. Kociok-Kohn, F. Marken, J. *Solid State Electrochem.* 2015, 19, 31–35.
- [84] Metrohm. Acessórios complementares para equipamentos eletroquímicos. Disponível em <<https://www.metrohm.com/pt-br/produtos-geral/eletroquimica/autolab-produtos-complementares/>>, acessado em janeiro de 2019.
- [85] F.W.P. Ribeiro, F.C. Moraes, E.C. Pereira, F. Marken, L.H. Mascaro, *Electrochemistry Communications*, 61 (2015) 1-4.
- [86] H.M. Luo, A.H. Mueller, T.M. McCleskey, A.K. Burrell, E. Bauer, Q.X. Jia. *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 6099-102.
- [87] D.L. Wood, J. Tauc, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 3144.
- [88] S. Ahmed, I.A.I. Hassan, H. Roy, F. Marken, *J Phys Chem C*, 117 (2013) 7005.
- [89] X. Wang, G. Li, J. Ding, H. Peng, K. Chen, *Mater Res Bull*, 47 (2012) 3814.
- [90] D.L. Jiang, Y. Zhang, H.Y. Chu, J. Liu, J. Wan, M. Chen, *RSC Advances*, 4 (2014) 16163-71.
- [91] X. Wang, D. Ling, Y. Wang, H. Long, Y. Sun, Y. Shi, et al., *Journal of Materials Research*, 29 (2014) 1408-16.
- [92] P.C. Gao, H.M. Ma, J.J. Yang, D. Wu, Y. Zhang, B. Du, et al., *New Journal of Chemistry*, 39 (2015) 1483-7.
- [93] Retrospective analysis of abnormal 24-h urinary free catecholamine concentration in screening for pheochromocytoma, *Annals of Clinical Biochemistry*, 40 (2003) 283-5.
- [94] T.M. Prado, F.H. Cincotto, O. Fatibello-Filho, F.C. Moraes. 30 (2018)1-9
- [95] I. Cesarino, V. Cesarino, F.C Moraes, T.C.R. Ferreira, M.V. Lanza, L.H. Mascaro, S.A.S. Machado. *Materials Chemistry and Physics*.141(2013) 304-309.
- [96] J.C.M. Silva, L.S. Parreira, R.F.B. De Souza, M.L. Calegaro, E.V. Spinacé, A.O. Neto, M.C. Santos, *Appl. Catal. B* 110 (2011) 141.
- [97] X. Zhou, P.P. Ma, A.Q. Wang, C.F. Yu, T. Qian, S.S. Wu, et al. *Biosensors & Bioelectronics*, 64(2015) 404-10.