

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Sensor fotoeletroquímico para detecção de naproxeno
em esgoto utilizando nanocomposto de vanadato de
bismuto/óxido de cobre**

Carolina do Carmo Badaro

Trabalho de Conclusão de Curso

Professor orientador: Dr. Fernando Cruz de Moraes

São Carlos

2024

PÁGINA RESERVADA PARA A FOLHA DE APROVAÇÃO

12/08/24, 12:29

SEI/FUFSCar - 1543013 - Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 21/2024/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

CAROLINA DO CARMO BADARO

SENSOR FOTOELETROQUÍMICO PARA DETECÇÃO DE NAPROXENO EM ESGOTO UTILIZANDO NANOCOMPOSTO DE VANADATO DE BISMUTO/ÓXIDO DE COBRE

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 09 de agosto de 2024

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Renato Lajarim Carneiro
Membro da Banca 2	Prof. Dr. Fillipe Vieira Rocha



Documento assinado eletronicamente por Ricardo Samuel Schwab, Professor(a), em 12/08/2024, às 12:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador 1543013 e o código CRC 67894B13.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 1543013

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

*Dedico este trabalho à minha família,
noivo, amigos e professores que me
apoiaram desde o início desta jornada.*

“Demore o tempo que for para decidir o que você quer da vida, e depois que decidir não recue ante nenhum pretexto, porque o mundo tentará te dissuadir”

Friedrich Nietzsche

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar forças nos momentos de luta e glória.

A minha mãe por ser sempre meu porto seguro, pela oportunidade que um dia me proporcionou de poder me dedicar aos estudos e pelo apoio diário nessa jornada.

Aos meus irmãos: Amanda e Matheus, por todo o carinho e apoio, me encorajando na execução deste trabalho.

Ao meu namorado Vinicius, obrigada pela paciência, carinho e apoio durante os anos de graduação.

Aos meus amigos Amanda Moretti, Amanda Manieri e Gabriela Duarte por me acompanharem desde o início da graduação, pela motivação e por todo apoio que me trouxeram.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes por ser tão presente e prestativo. Por aceitar esse desafio junto comigo e por todo o conhecimento compartilhado desde quando me acompanhava na Iniciação Científica.

Ao Prof. Dr. Orlando Fatibello-Filho por ter sido meu orientador no projeto de Iniciação Científica da CNPQ por tantos anos.

Ao Dr. Thiago Martimiano do Prado por todo aprendizado que me proporcionou. Obrigada por me auxiliar na execução de experimentos, por ter aceitado dividir comigo esse trabalho que foi tão importante para a minha graduação.

Aos Professores do Departamento de Química por seus ensinamentos.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros eletroanalíticos para sensores utilizados na determinação de NPX, encontrados na literatura.....	28
Tabela 2: Resultados das determinações de NPX em amostras de esgoto	29
Esquema 1: representação das etapas envolvidas na detecção fotoeletroquímica de NPX sobre BiVO ₄ /CuO	2

Lista de Figuras

- Figura 1: Célula eletroquímica utilizada para a caracterização dos eletrodos de trabalho sob iluminação de LEDs com absorção em comprimentos de onda na região visível 21
- Figura 2: (A) Padrões de difração de raios X do BiVO_4 (preto), CuO (vermelho) e BiVO_4/CuO ; (B) micrografia SEM dos dados BiVO_4/CuO e (C) EDS para identificação dos elementos na amostra BiVO_4/CuO 22
- Figura 3: Gráficos de Touc para o cálculo da energia de GAP dos materiais: (A) BiVO_4/CuO , (B) CuO e (C) BiVO_4 23
- Figura 4: Respostas de fotocorrentes obtidas por cronoamperometria para BiVO_4 na ausência (preto tracejado) e na presença de NPX (linha preta); CuO na ausência (vermelho tracejado) e presença de NPX (linha vermelha); e BiVO_4/CuO na ausência (verde tracejado) e na presença de NPX (linha verde). Inserção: intensidades de fotocorrente em μA devido à presença de NPX. Potencial aplicado $+0,9\text{ V}$, $1,0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ NPX e solução tampão de fosfato de eletrólito $0,1\text{ mol L}^{-1}$ 24
- Figura 5: voltamogramas de varredura linear com iluminação intermitente (On/Off) no eletrodo de trabalho. BiVO_4 (linha preta) e BiVO_4/CuO (linha verde) na presença de $1,0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ NPX e solução de tampão fosfato eletrolítico $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de eletrólito, pH 6,0..... 25
- Figura 6: Dados obtidos para otimização de parâmetros experimentais. (A) Resposta do sensor em função do pH e (B) Resposta do sensor em função do potencial aplicado na cronoamperometria..... 26
- Figura 7: Dados do desempenho analítico do BiVO_4/CuO na determinação de NPX. (A) Respostas fotocorrentes para o aumento da concentração de NPX: a) $0,02\ \mu\text{mol L}^{-1}$, b) $0,05\ \mu\text{mol L}^{-1}$, c) $0,07\ \mu\text{mol L}^{-1}$, d) $0,10\ \mu\text{mol L}^{-1}$, e) $0,18\ \mu\text{mol L}^{-1}$, e) $0,18\ \mu\text{mol L}^{-1}$, f) $0,25\ \mu\text{mol L}^{-1}$, g) $0,36\ \mu\text{mol L}^{-1}$ h) $0,48\ \mu\text{mol L}^{-1}$. (B) Respostalinear para a fotocorrente em função das concentrações de NPX. Cronoamperometria realizada em solução tampão fosfato $0,1\text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0 a $+0,9\text{ V}$ 28

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AINEs – Anti-inflamatórios Não Esteroidais

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

cm – centímetros

° C – Graus Celsius

E_g – Energia de banda, *derivada do inglês*

eV – eletronsvolts

E° – Potencial Padrão de Oxidação

FTO – Filme de Óxido de Estanho dopado com Flúor, *derivada do inglês*

g – gramas

LED – Diodo Emissor de Luz, *derivada do inglês*

k – constante de velocidade

$K\alpha$ – constante alfa

kV – quilo volts

mA – miliampére

min – minutos

μL – microlitros

μs – microssegundos

s – Segundos

UV – Ultravioleta

UV-vis – Ultravioleta-visível

RESUMO

Os poluentes emergentes são substâncias químicas que estão sendo cada vez mais detectadas no meio ambiente, e que geralmente não possuem protocolos de análise e limites de concentração regulamentadas por agências governamentais. Entre esses poluentes emergentes, destacam-se os produtos farmacêuticos. Estas substâncias têm sido identificadas em esgotos, águas superficiais, águas subterrâneas e até mesmo em água potável tratada, muitas vezes em concentrações muito baixas, mas ainda assim com potencial de impacto ambiental e à saúde pública. As estações de tratamento de esgoto, embora sejam projetadas para remover uma variedade de poluentes, podem não ser eficazes na remoção completa desses poluentes emergentes. Isso ocorre porque muitas dessas substâncias são persistentes e podem resistir aos processos convencionais de tratamento de água e esgoto. Este trabalho concentra-se na pesquisa para a detecção de naproxeno em esgoto, cujo desenvolvimento e aplicação é de um sensor fotoeletroquímico, usando um material semicondutor Vanadato de Bismuto e Óxido de Cobre, (BiVO_4/CuO). Foram realizadas as caracterizações morfológicas, estruturais, eletrônicas e eletroquímicas utilizando difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de refletância difusa e voltametria cíclica. O sensor desenvolvido apresentou sinal analítico durante a geração de fotocorrente simultaneamente à oxidação do naproxeno sobre o eletrodo de trabalho. As respostas dos sensores foram proporcionais ao aumento da concentração de naproxeno na faixa linear de $0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $0,48 \mu\text{mol L}^{-1}$, com R^2 de 0,997 e limite de detecção calculado em $4,90 \text{ nmol L}^{-1}$. A determinação de naproxeno nas amostras de esgoto foi realizada com sucesso, com porcentagens de recuperação acima de 95%.

Abstract

Emerging pollutants are chemicals increasingly detected in the environment, often lacking analysis protocols and concentration limits regulated by governmental agencies. Pharmaceuticals are notable among these pollutants, found in sewage, surface water, groundwater, and even treated drinking water, often at very low concentrations but with potential environmental and public health impacts. Sewage treatment plants, though designed to remove various pollutants, may not effectively eliminate these emerging pollutants due to their persistence against conventional treatment processes. This study focuses on detecting naproxen in sewage using a photoelectrochemical sensor developed from the semiconductor material BiVO_4/CuO . Morphological, structural, electronic, and electrochemical characterizations were conducted using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, diffuse reflectance spectroscopy, and cyclic voltammetry. The sensor exhibited an analytical signal during photocurrent generation simultaneously with naproxen oxidation on the working electrode. Sensor responses were proportional to increased naproxen concentrations in the linear range of $0,02 \mu\text{molL}^{-1}$ to $0,48 \mu\text{molL}^{-1}$, with $R^2 = 0,997$ and a detection limit of $4,90 \text{ nmolL}^{-1}$. Naproxen detection in sewage samples was successfully achieved, with recovery percentages above 95%

Sumário

1. INTRODUÇÃO	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1. Poluentes emergentes	11
2.2. Produtos Farmacêuticos	12
2.3. Anti-inflamatórios não esteroides (AINES).....	13
2.4. Processo de Eletro-oxidação	14
2.5. Semicondutores	15
2.6. Vanadato de Bismuto	16
2.7. Óxido de Cobre	17
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAÇÃO	18
3.1 Reagentes e aparelhos.....	18
3.2. Síntese do BiVO ₄ /CuO.....	19
3.3. Preparação de sensores	20
3.4. Célula eletroquímica	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
4.1. Caracterização morfológica do BiVO ₄ /CuO.....	21
4.2. Caracterizações ópticas do BiVO ₄ /CuO	22
4.3. Resposta fotoeletroquímica do eletrodo de FTO/BiVO ₄ /CuO na presença de naproxeno	23
4.4. Otimização experimental de condições para a detecção NPX.....	26
4.5. Resposta analítica do sensor FTO/BiVO ₄ /CuO.....	27
4.6. Análise de amostras reais	28
5. CONCLUSÃO	29
6. REFERÊNCIAS	30

INTRODUÇÃO

O uso excessivo e o descarte inadequado de produtos farmacêuticos resultam em sua presença como poluente emergente no ambiente, principalmente em ecossistemas aquáticos [1]. Dentre estes poluentes, estão incluídos os anti-inflamatórios não esteroides (AINEs), que são indiscriminadamente consumidos e prescritos para dor, febre e inflamação. Um exemplo de AINEs que é frequentemente encontrado no meio ambiente é o naproxeno (NPX). Este medicamento é amplamente utilizado em todo o mundo e, devido ao seu grande uso, é comumente detectado em águas residuais, recebendo atendimento de agências de administração de saúde no que diz respeito a programas de avaliação de risco [2-4].

A presença de NPX no ambiente é resultado da atividade antropogênica, e, assim, é possível identificar a presença de outros poluentes emergentes, como os medicamentos diclofenaco, ibuprofeno, ofloxacina, acetaminofeno, progesterona, ranitidina e testosterona [5]. O NPX possui o potencial efeito como desregulador endócrino, atuando principalmente no sistema tireoidiano uma vez que o organismo teve longo período exposto ao medicamento, culminando na bioacumulação e diminuindo os níveis dos hormônios triiodotironina e tiroxina [6].

A liberação e exposição do naproxeno em ambiente aquático pode resultar em produtos de fototransformação solar, que são mais persistentes e tóxicos que o próprio naproxeno [7]. Portanto, há uma necessidade de monitorar os níveis de NPX em águas residuais e esgotos. Na literatura existem vários dispositivos para a detecção de naproxeno, sendo alguns baseados em métodos de separação cromatográfica e detecção espectrofotométrica [8-11], dentre outros métodos eletroquímicos [12-16].

Os métodos de detecção eletroquímica são baseados no processo de eletro-oxidação do NPX, correlacionando as respostas da corrente anódica com a quantidade do fármaco na amostra. O sensor foi fabricado usando um filme de vanadato de bismuto modificado com óxido de cobre, formando o nanocomposto vanadato de bismuto (BiVO_4) e óxido de cobre (CuO). O BiVO_4 quando presente na estrutura cristalina monoclinica, é um semicondutor do tipo n que apresenta um Bandgap de 2,4 eV para a geração de fotocorrente sob irradiação de luz visível [12]. Geralmente, as aplicações do BiVO_4 em dispositivos eletroquímicos

são baseadas na foto excitação de elétrons de sua banda de valência (VB) para a banda condutora (CB). O propósito da modificação do semicondutor de CuO é ampliar a eficácia da fotocorrente gerada durante o processo de eletro-oxidação do NPX. O CuO foi escolhido por sua capacidade satisfatória em aplicações de sensores fotoeletroquímicos, devido à sua máxima fotoatividade na faixa da luz visível [17]. Ao ser combinado com o BiVO₄, o nanocomposto resultante se torna um material adequado para a modificação de eletrodos de vidro com óxido fino dopado com flúor (FTO).

2.0. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Poluentes emergentes

Nos dias atuais, o crescimento populacional tem catalisado debates fervorosos nos âmbitos político, científico e tecnológico, especialmente em relação ao acesso à água para todos os propósitos humanos. A qualidade desse recurso vital está sendo cada vez mais comprometida, representando uma séria ameaça à saúde e ao bem-estar da sociedade contemporânea [18]. Este cenário crítico está intrinsecamente ligado à preservação dos ecossistemas, à segurança alimentar, à saúde humana e ao desenvolvimento econômico das comunidades. Independentemente das medidas adotadas para a preservação da água, tem-se observado uma tendência alarmante de aumento no despejo direto de águas residuais contaminadas no meio ambiente, que resulta em contaminação química devido a diversos tipos de poluentes.

Com o crescimento da demanda por água em uma sociedade globalizada e diante dos desafios ambientais atuais, é crucial implementar mudanças globais para garantir a sustentabilidade. É necessário adotar práticas de gestão de recursos eficazes e promover o acesso equitativo à água, especialmente para comunidades vulneráveis e países em desenvolvimento. A reutilização de águas residuais pode ajudar a preservar o meio ambiente, reduzir a poluição e melhorar a disponibilidade de água para a agricultura, beneficiando tanto a preservação ambiental quanto a economia.

A poluição da água, causada pela introdução de substâncias tóxicas, afeta negativamente a qualidade de vida e os ecossistemas. Para reuso em irrigação, é crucial avaliar parâmetros como salinidade, patogenicidade, nutrientes e metais pesados, além de considerar contaminantes emergentes,

como toxinas de algas e produtos químicos de cuidados pessoais, que exigem tecnologias de tratamento mais avançadas.

A questão da contaminação de corpos d'água por poluentes emergentes não é um fenômeno novo e está diretamente relacionada ao crescimento populacional e industrial [19]. Setores como têxtil, petroquímico, farmacêutico e agrícola são alguns dos principais contribuintes para essa forma de poluição, lançando uma ampla variedade de compostos orgânicos e inorgânicos no meio ambiente. Esses compostos podem acumular-se no ambiente ao longo do tempo, representando uma ameaça contínua à saúde humana e ambiental. A persistência desses compostos no ambiente é um problema significativo, pois podem persistir por longos períodos, mesmo em baixas concentrações, devido à sua baixa biodegradabilidade ou fotodegradabilidade natural.

Atualmente, não existem regulamentações nacionais ou internacionais estabelecidas para controlar a presença de poluentes emergentes em águas subterrâneas ou superficiais, com exceção de alguns tipos de pesticidas [20]. No entanto, a falta de regulamentação eficaz levanta preocupações sobre os potenciais impactos à saúde humana e ambiental, exigindo um maior investimento em pesquisa e monitoramento para identificar e mitigar esses riscos emergentes. Essa é uma questão complexa que requer uma abordagem colaborativa e multissetorial para garantir a segurança e a sustentabilidade dos recursos hídricos globais.

2.2. Produtos Farmacêuticos

A crescente preocupação com os poluentes emergentes de origem farmacêutica tem despertado debates e desafios significativos no campo da gestão ambiental [21]. De acordo com estudos recentes, há uma escassez alarmante de dados sobre os danos ecológicos causados por essas substâncias, bem como sobre os níveis de concentração que representam alto risco para os ecossistemas aquáticos e terrestres.

Um dos principais obstáculos no enfrentamento desse problema é a falta de métodos eficazes para a remoção desses compostos nos sistemas de tratamento de água. Métodos tradicionais, como o processo de lodo ativado, demonstram baixa eficiência na remoção da matéria orgânica, deixando uma lacuna preocupante na qualidade da água tratada.

Ao longo do tempo, as principais razões para o descarte inadequado de medicamentos estiveram ligadas à falta de conhecimento da população sobre o destino correto desses resíduos, à carência de fiscalização e à necessidade de políticas públicas que capacitem os profissionais e forneçam recursos para garantir o descarte apropriado. Além disso, a infraestrutura sanitária insuficiente para receber esses resíduos agrava a situação. Vale destacar a realidade sanitária do país, que enfrenta um número limitado de incineradores licenciados e poucos aterros sanitários, o que, em um território tão extenso, dificulta ainda mais a mitigação do problema. Além disso, há múltiplas vias de contaminação pelo meio ambiente, incluindo a liberação direta em águas superficiais e o descarte impróprio de medicamentos no solo. Essa complexidade torna ainda mais desafiador quantificar e avaliar os riscos ambientais associados a esses poluentes emergentes.

A legislação e regulamentação estão em constante evolução, especialmente na Europa, onde a Diretiva-Quadro da Água [22] busca estabelecer padrões de qualidade e controlar a entrada de substâncias químicas perigosas nos ecossistemas aquáticos. No entanto, muitos desses poluentes ainda não estão totalmente regulamentados, destacando a urgência de uma ação mais abrangente e eficaz.

Diante desse cenário complexo, é fundamental adotar uma abordagem integrada que envolva não apenas a indústria farmacêutica, mas também governos, organizações não governamentais e a comunidade científica. Somente com uma cooperação global e medidas eficazes de controle e monitoramento será possível enfrentar adequadamente o desafio dos poluentes emergentes de origem farmacêutica e proteger nossos recursos hídricos e ecossistemas para as gerações futuras.

2.3. Anti-inflamatórios não esteroides (AINEs)

Os anti-inflamatórios não esteroides (AINEs) são uma classe de medicamentos amplamente difundidos e utilizados em todo o mundo, muitas vezes sem prescrição médica [23]. Seu propósito principal é aliviar a dor, reduzir a inflamação e diminuir a febre, especialmente em situações pós-operatórias ou em condições que afetam as articulações. Esses medicamentos possuem

propriedades biológicas que atuam como anti-inflamatórios, analgésicos e antipiréticos.

No entanto, a questão ambiental relacionada aos AINEs está emergindo como uma preocupação crescente. Grande parte desses compostos não é completamente metabolizada pelo organismo humano e é excretada em sua forma ativa, o que pode resultar em efeitos colaterais a longo prazo em microrganismos, fauna e flora. As estações de tratamento de água, especialmente no Brasil, não estão totalmente preparadas para remover eficientemente esses produtos, já que apenas substâncias consideradas facilmente biodegradáveis são removidas em níveis específicos de concentração.

Pesquisas recentes têm se concentrado na detecção e monitoramento desses compostos em diversas regiões do mundo. A falta de regulamentação específica e a necessidade de uma abordagem mais abrangente para lidar com esses compostos emergentes representam desafios significativos para a gestão ambiental e a saúde pública.

2.4. Processo de eletro-oxidação

Os métodos de detecção eletroquímica são fundamentados nos princípios da eletroquímica, uma área da química que estuda as reações químicas que ocorrem em interfaces entre condutores elétricos e soluções iônicas. Esses métodos são frequentemente utilizados na análise e quantificação de diversas espécies químicas de interesse, devido à sua alta sensibilidade, seletividade e facilidade de implementação.

O cerne destes métodos reside no processo de eletro-oxidação, no qual uma espécie química é oxidada em um eletrodo, resultando na geração de corrente elétrica. Essa corrente é diretamente proporcional à concentração da espécie em solução, permitindo sua detecção e quantificação.

A relação entre a corrente anódica gerada e a quantidade do fármaco analisado pode ser expressa por meio de equações eletroquímicas. Uma equação fundamental nesse contexto é a Lei de Faraday, que descreve a relação entre a corrente elétrica (i) gerada na eletro-oxidação e as características da reação química. A equação geral da Lei de Faraday é:

$$i = nFk [A]^m [B]^n$$

Onde: i é a corrente elétrica gerada na eletro-oxidação, n é o número de elétrons

transferidos na reação, F é a constante de Faraday (aproximadamente $96.485 \text{ C mol}^{-1}$), k é a constante cinética da reação $[A]$ e $[B]$ são as concentrações das espécies reagentes e m e n são os coeficientes estequiométricos das espécies reagentes.

Essa equação mostra como a corrente elétrica gerada está relacionada às concentrações das espécies químicas envolvidas na reação e ao número de elétrons transferidos durante a eletro-oxidação. Portanto, ao correlacionar as respostas da corrente anódica com a concentração do fármaco analisado, os métodos de detecção eletroquímica fornecem uma ferramenta precisa e sensível para a análise de substâncias químicas em uma variedade de amostras. Essa abordagem tem amplas aplicações em diversas áreas, incluindo farmacologia, análise ambiental e controle de qualidade de produtos químicos. Ao utilizar os princípios da eletroquímica, esses métodos oferecem uma maneira eficaz de monitorar e quantificar fármacos e outros compostos em soluções, contribuindo significativamente para o avanço da ciência e da tecnologia analítica.

2.5. Semicondutores

Os semicondutores desempenham um papel fundamental na eletroquímica, sendo utilizados como eletrodos em uma variedade de aplicações. Anteriormente, os semicondutores eram empregados apenas como fonte ou receptor de elétrons, sem considerar suas propriedades eletrônicas intrínsecas. No entanto, o avanço do conhecimento sobre esses materiais mudou essa perspectiva, estabelecendo uma interconexão entre físicos,

eletroquímicos e fotoquímicos, especialmente no contexto da eletroquímica moderna.

Um material semicondutor se diferencia de um metal condutor em sua estrutura eletrônica. Enquanto os metais apresentam uma sobreposição de orbitais atômicos que resulta em níveis de energia contínuos e semipreenchidos por elétrons, nos semicondutores, a sobreposição atômica origina bandas de energia distintas: a banda de valência (VB) e a banda de condução (CB) que são separadas por uma lacuna de energia chamada de banda proibida (Bandgap) [24]. A movimentação de cargas em um semicondutor só ocorre quando elétrons são excitados da VB para CB, gerando buracos na banda de valência e aumentando a mobilidade das espécies na estrutura.

Os semicondutores têm sido amplamente estudados devido às suas propriedades fotocatalíticas, que são de interesse em aplicações sustentáveis, como a conversão de energia solar em energia química e a remoção de poluentes ambientais. A maioria dos semicondutores utilizados para esses fins é composta por óxidos metálicos, calcogenetos metálicos e nitretos. No entanto, os desafios relacionados à estabilidade térmica, instabilidade em meios aquosos e recombinação de pares elétron/buraco limitam a eficiência desses materiais em processos fotocatalíticos.

Uma estratégia para aumentar a eficiência dos semicondutores em processos fotoeletroquímicos é combiná-los com materiais de menor energia de banda, como os sulfetos metálicos. Essa combinação aumenta as propriedades foto e eletrocatalíticas, reduzindo a recombinação de elétrons e buracos e melhorando a eficiência geral do sistema.

2.6. Vanadato de bismuto

O vanadato de bismuto (BiVO_4) é um semicondutor que tem recebido considerável atenção devido às suas propriedades fotocatalíticas, especialmente quando presente na estrutura cristalina monoclinica. Nessa configuração, o BiVO_4 é classificado como um semicondutor do tipo n, o que significa que ele apresenta condução predominante de elétrons. Semicondutores do tipo n são caracterizados por terem mais portadores de carga negativos (elétrons) do que positivos (lacunas). Isso é conseguido através da dopagem com elementos que possuem mais elétrons de valência do que o semicondutor base.

No caso do vanadato de bismuto (BiVO_4) na estrutura cristalina monoclinica, quando dopado para ser do tipo n, os elétrons livres atuam como portadores de carga majoritários.

Quando exposto à luz, o BiVO_4 absorve fótons e gera pares de elétrons e lacunas. Devido à dopagem do tipo n, há uma abundância de elétrons livres que migram para a banda de condução, enquanto as lacunas permanecem na banda de valência. A separação eficiente das cargas (elétrons e lacunas) é crucial para as propriedades fotocatalíticas do material, pois minimiza a recombinação dos pares gerados e permite que elétrons e lacunas participem de reações químicas na superfície do semicondutor [25]. Além disso, o BiVO_4 possui um Bandgap de aproximadamente 2,4 eV [26].

Quando o BiVO_4 é irradiado com luz visível, os fótons são absorvidos pela estrutura cristalina, fornecendo energia suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando pares de elétrons (e^-) e lacunas (h^+). Esse processo é conhecido como fotoexcitação. Uma vez que os elétrons são excitados para a VB, eles estão disponíveis para participar em reações eletroquímicas, tais como a redução de espécies químicas ou a geração de corrente elétrica em dispositivos fotovoltaicos. E as lacunas (h^+) ficam dispostas na superfície do semicondutor e são utilizadas como reagentes para produção de radicais hidroxila (via eletrooxidação da água, além de serem utilizados para oxidar as moléculas dos poluentes. As aplicações do BiVO_4 em dispositivos eletroquímicos, como células solares e fotoânodos, são principalmente baseadas nessa capacidade de fotoexcitação de elétrons. Quando o BiVO_4 é usado como fotoânodo em uma célula solar, por exemplo, a luz visível é absorvida pelo BiVO_4 , gerando assim uma corrente elétrica quando os elétrons fotoexcitados são transferidos para um material condutor. Isso faz com que o BiVO_4 seja um candidato promissor para aplicações em fotocatalise, células solares e outros dispositivos eletroquímicos que dependem da conversão de energia solar em eletricidade.

2.7. Óxido de Cobre

A utilização do óxido de cobre (CuO) tem como objetivo ampliar a eficácia da fotocorrente gerada durante o processo de eletro-oxidação do NPX na superfície do material absorvedor de luz, isto é o BiVO_4 . O CuO foi selecionado

devido à sua capacidade satisfatória em aplicativos de sensores fotoeletroquímicos, especialmente devido à sua alta fotoatividade na faixa da luz visível [27]. Quando combinado com o BiVO_4 , o nanocomposto resultante se torna um material adequado para a modificação de eletrodos de vidro com filme de óxido de Estanho dopado com flúor (FTO).

A utilização do CuO como modificador em sistemas de detecção eletroquímica visa melhorar a sensibilidade e a seletividade do sensor, permitindo a detecção precisa de compostos como o NPX. O processo de eletro-oxidação ocorre quando o NPX é oxidado na superfície do eletrodo modificado com CuO , gerando uma corrente elétrica proporcional à concentração do composto analisado.

A modificação dos eletrodos de FTO com o nanocomposto BiVO_4/CuO pode ser realizada utilizando diferentes técnicas de deposição, como deposição eletroquímica ou métodos de deposição química de vapor. Uma vez modificado, o eletrodo apresenta uma maior capacidade de captura de fótons na faixa da luz visível, resultando em uma resposta elétrica mais significativa quando exposto ao NPX ou a outros compostos de interesse.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e aparelhos

Metavanadato de amônio, naproxeno (NPX), acetato de sódio, cloreto de sódio, cloreto de potássio, nitrato de cobre tri-hidratado, ácido bórico, borato de sódio, fosfato dibásico de sódio e fosfato monobásico foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA). Hidróxido de amônio e metanol foram adquiridos da Synth (Brasil). O isopropanol foi obtido da Anidrol (Brasil). Nitrato de bismuto (III) pentahidratado e ácido acético foram adquiridos da Chem-Impex Int'l (EUA) e Merck (Alemanha), respectivamente. Os eletrólitos de suporte foram soluções tampão em valores distintos de pH como solução tampão acetato de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0 e 4,0), solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,0; 6,0 e 7,0) e tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ solução (pH 8,0 e 9,0). As soluções aquosas foram preparadas com água purificada no sistema Milli-Q, Direct 8 (Millipore, EUA), com resistividade $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico sem purificação adicional.

As medidas de fotocorrentes foram realizadas usando um potenciostato modelo PGSTAT 204 (Autolab, Holanda), acoplado a um kit de LED driver (Autolab, Holanda). A célula fotoeletroquímica foi equipada com uma janela de quartzo e os três eletrodos utilizados foram: eletrodo de vidro FTO modificado com Vanadato de Bismuto com Óxido de Cobre (BiVO_4/CuO) como eletrodo de trabalho; Ag/AgCl (KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrodo de referência; e uma placa de platina como contra eletrodo. Todas as medidas foram realizadas com pelo menos cinco repetições.

A amostra de esgoto utilizada na aplicação do sensor, que continha NPX, teve a concentração do analito previamente determinada com o uso de um cromatógrafo líquido de alta resolução, acoplado ao analisador de massa triplo quadrupolo (UPLC-MS/MS) modelo TQD (Waters, EUA) com ionização por eletropulverização. A separação cromatográfica foi realizada por cromatografia de fase reversa utilizando uma coluna ACQUITY UPLC BEH C18 (dimensões de $2,1 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ e tamanho de partícula de $1,7 \mu\text{m}$) (Waters, EUA). O método empregado foi a eluição em gradiente com uma mistura binária de água ultrapura e metanol, e água a $0,05\%$ de metanol. O volume injetado foi de $5 \mu\text{L}$ com uma vazão de $0,35 \text{ mL}/\text{min}^{-1}$.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram adquiridas usando um microscópio modelo JSM-6301F (JEOL, EUA). Os espectros de difração de raios-X foram realizados por um difratômetro D8 Advance (Bruker, EUA), usando radiação $\text{CuK I} = 1,5406 \text{ \AA}$, tensão de 40 kV e configuração teta-2-teta. Experimentos de espectroscopia de refletância difusa (DRS) foram realizados para calcular os valores de energia do gap band (E_g) para os materiais sintetizados usando dados UV-vis obtidos com um espectrofotômetro Cary 5E (Varian, EUA).

3.2. Síntese do BiVO_4/CuO

O CuO foi preparado por decomposição térmica do nitrato de cobre tri-hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em estufa por 30 minutos a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, $0,600 \text{ g}$ de CuO foram misturados com $1,940 \text{ g}$ de nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e suspensos em $20,0 \text{ ml}$ de etileno glicol. O sistema foi mantido sob agitação ultrassônica por 40 min . Paralelamente, uma massa de $0,470 \text{ g}$ de vanadato de amônio (NH_4VO_3) foi dissolvida em água deionizada, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. A solução de NH_4VO_3 foi então deixada cair lentamente e com agitação

constante na suspensão de $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})/\text{CuO}$, levando a formação de uma suspensão de BiVO_4/CuO .

3.3. Preparação de sensores

2,0 mL de suspensão de BiVO_4/CuO foram depositados sobre a superfície de uma placa de FTO que estava previamente aquecida à 180 °C. Depois de alguns minutos, um filme de plástico se formou. Este procedimento foi repetido três vezes para cobrir completamente a superfície da FTO. O FTO/ BiVO_4/CuO foi recozido durante 1 hora em um forno usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir uma temperatura de 500 °C. Este passo fornece a fase cristalina do BiVO_4 de ortorrômbico para monoclinico [28]. Em seguida, o eletrodo foi removido do forno e deixado esfriar até a temperatura ambiente. A fim de realizar testes, foram preparados sensores sem CuO através do mesmo procedimento.

3.4. Célula eletroquímica

Para a caracterização eletroquímica foi utilizada uma célula composta por uma janela de quartzo e outra de vidro de borossilicato, com uma capacidade volumétrica de 10,0 ml e três orifícios destinados à inserção de um eletrodo de trabalho (FTO/ BiVO_4/CuO), com uma área de 1,0 cm². Um contra eletrodo composto por uma placa de platina com uma área de 1,0 cm² e um eletrodo de referência Ag/AgCl (preenchido com solução de KCl 3,0 mol L⁻¹). Esta célula foi conectada a um sistema de iluminação kit Led Driver, que por sua vez foi interligado a um potenciostato controlado por meio do software NOVA 2.1 (METROHM, Holanda, conforme ilustrado na Figura 1:

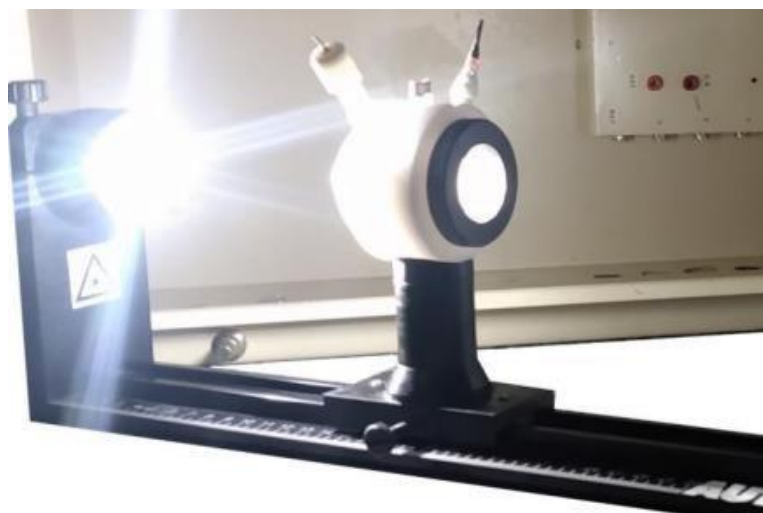


Figura 1: Célula eletroquímica utilizada para a caracterização dos eletrodos de trabalho sob iluminação de LEDs com absorção em comprimentos de onda na região visível.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização morfológica do BiVO_4/CuO

Os padrões de difração de raios X foram obtidos para o Vanadato de Bismuto (BiVO_4), Óxido de Cobre (CuO) e para o Vanadato de Bismuto com Óxido de Cobre (BiVO_4/CuO). Os dados foram comparados com o banco de dados do Crystallography Open Database (COD) e a formação de material híbrido com características de cada composto foi confirmada. Os padrões de características de CuO e BiVO_4 são mostrados na Figura 2A. Em concordância com as fichas 1011148 e 909870 da COD, respectivamente, ambos compostos apresentaram a fase cristalina monoclinica. A formação de um material híbrido (BiVO_4/CuO) foi inferida com base na existência da orientação do plano nas direções hkl 110, 020, 022 do CuO e 011, 112, 004 do BiVO_4 . Na figura 2B a imagem SEM foi relacionada à formação de intercalação de grãos de BiVO_4 e CuO . Estes aglomerados do material composto ficam evidenciados a partir da visualização dos picos de excitação característicos da espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS), correspondente aos elementos cobre, oxigênio, vanádio e bismuto, conforme apresentado na Figura 2C.

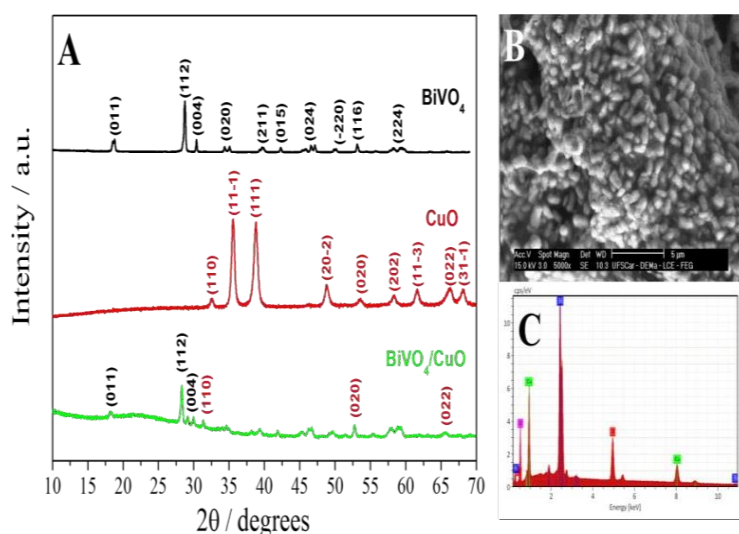


Figura 2: (A) Padrões de difração de raios X do BiVO_4 (preto), CuO (vermelho) e BiVO_4/CuO ; (B) microscopia SEM material híbrido BiVO_4/CuO e (C) espectro de EDS para identificação dos elementos na amostra BiVO_4/CuO .

4.2. Caracterizações ópticas do BiVO_4/CuO

Os experimentos de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) foram realizados para as caracterizações ópticas e os dados obtidos foram tratados com a aplicação da função Kubelka-Munk [29], permitindo o cálculo da energia estimada do Bandgap (E_g) dos materiais. Para isso foi feita a extrapolação da região linear do gráfico de Tauc, apresentada na Figura 3. A partir da análise da Figura 3A, foi obtido o valor do intercepto do eixo X ($h\nu/\text{eV}$), que corresponde ao valor do Bandgap para o material híbrido BiVO_4/CuO , que foi de $E_g = 1,85 \text{ eV}$. Este é um valor intermediário de cada material isolado, isto é, $E_g = 1,36 \text{ eV}$ para CuO (Figura 3B) e $E_g = 2,03 \text{ eV}$ para BiVO_4 (Figura 3C). Estes valores estão de acordo com a literatura [30-32]. e demonstram que os resultados obtidos para o material híbrido BiVO_4/CuO foi sintetizado de forma esperada e possui Bandgap adequado para utilizá-lo como sensor fotoeletroquímico sob iluminação visível.

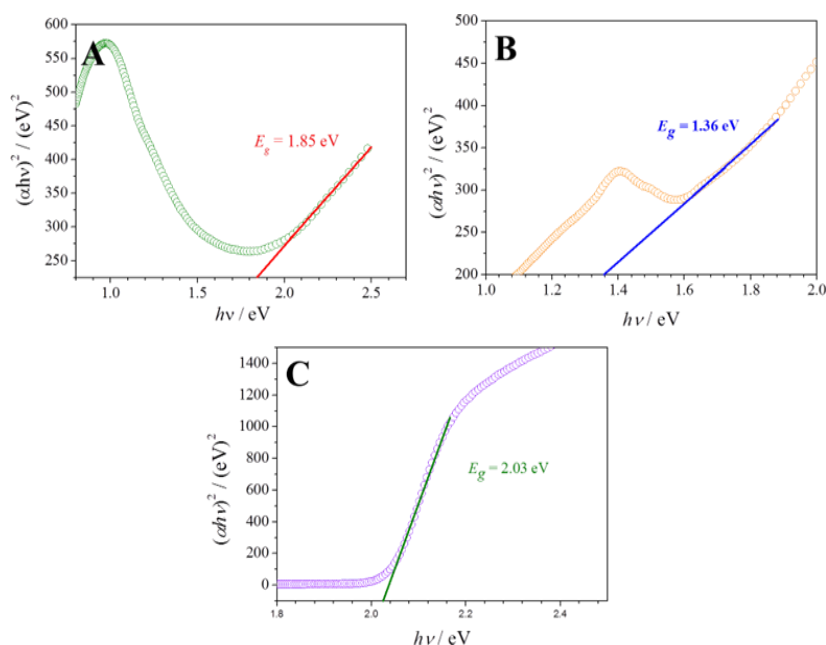


Figura 3: Gráficos de Tauc para o cálculo da energia de GAP dos materiais:

(A) BiVO_4/CuO CuO , (B) CuO e (C) BiVO_4

4.3. Resposta fotoeletroquímica do eletrodo de FTO/BiVO₄/CuO na presença de naproxeno

A resposta fotoeletroquímica do filme de BiVO₄/CuO foi comparada com os filmes de BiVO₄ e o CuO, sobre a superfície do FTO, na ausência e na presença de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de NPX, como mostrado na Figura 4. Os sinais de fotocorrentes foram obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria em potencial de trabalho de +0,9 V, na presença e na ausência de NPX. O detalhe da Figura 4, apresenta um gráfico comparativo entre os valores de ΔI (diferença entre as fotocorrente obtidas na presença e na ausência de NPX). Após a análise dos cronoamperogramas, observa-se que o eletrodo de FTO/BiVO₄/CuO apresentou maior valor de ΔI , quando comparado aos outros materiais estudados, evidenciando o efeito fotoeletroquímico esperado para este material.

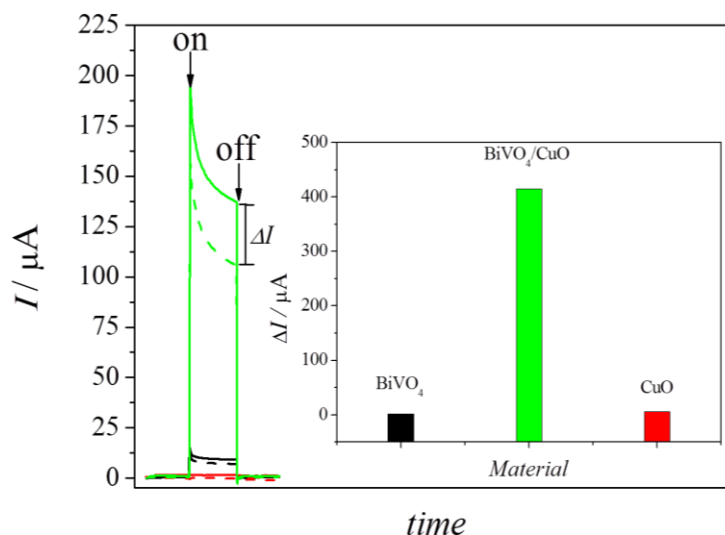


Figura 4: Respostas de fotocorrentes obtidas por cronoamperometria para BiVO₄ na ausência (preto tracejado) e na presença de NPX (linha preta); CuO na ausência (vermelho tracejado) e presença de NPX (linha vermelha); e BiVO₄/CuO na ausência (verde tracejado) e na presença de NPX (linha verde). Cronoamperometria realizada em potencial de trabalho de +0,9 V em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0 contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de NPX.

Para evidenciar o efeito sinérgico da presença de CuO no eletrodo, foram realizados experimentos de voltametria de varredura linear (LSV) para os eletrodos de FTO/BiVO₄ e FTO/BiVO₄/CuO, sob iluminação intermitente (sistema ON/OFF) de um led branco. Os voltamogramas apresentados na Figura 5

demonstram que a presença de CuO contribuiu para aumentar o sinal da fotocorrente em toda a faixa de potencial avaliada. Este resultado pode ser atribuído à formação de uma heterojunção do tipo p-n, na qual ocorre a sobreposição da banda de valência (BV) do CuO com a banda de condução (BC) do BiVO₄. Este processo favorece a transferência de carga entre BV e BC do material levando a uma diminuição da taxa de recombinação [33]. Esta sobreposição de bandas está de acordo com os valores de Bandgap obtidos para o material BiVO₄/CuO material, como pode ser visto em experimentos de DRS da Figura 3. Portanto, a presença de CuO no nanocomposto é fundamental para aumentar a fotoatividade do eletrodo de trabalho.

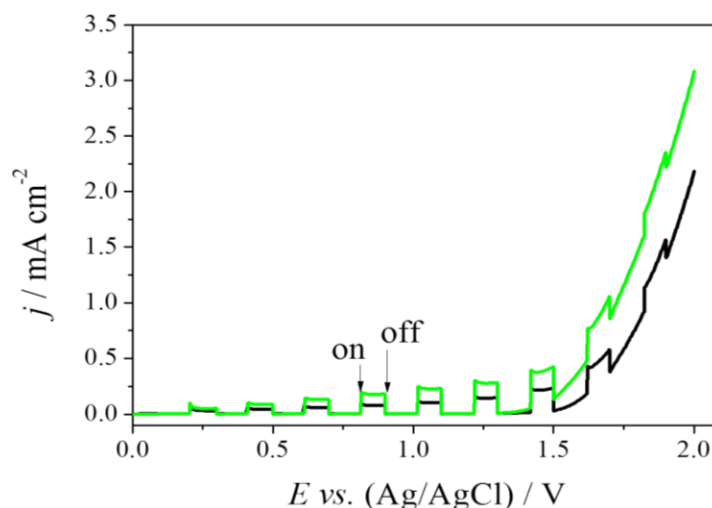
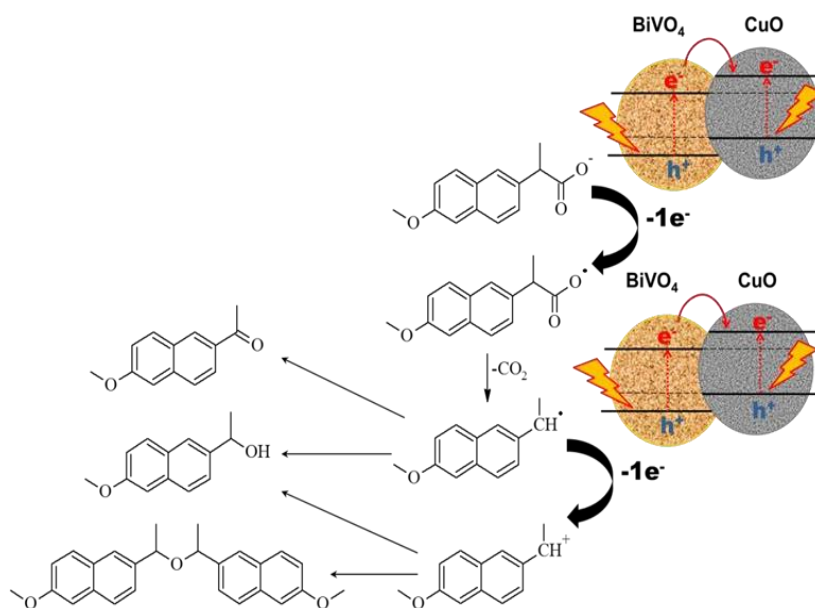


Figura 5: Voltamogramas LSV em sistema de iluminação (ON/OFF) para os eletrodos de FTO/BiVO₄ (linha preta) FTO/BiVO₄/CuO (linha verde) em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 6,0 contendo 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de NPX.

A partir da caracterização eletrônica e eletroquímica, foi possível propor um mecanismo para a oxidação do NPX sobre a superfície do FTO/BiVO₄/CuO sob irradiação visível da luz, como apresentado no Esquema 1.



Esquema 1: Representação das etapas envolvidas na fotoeletrooxidação do NPX sobre a superfície do BiVO₄/CuO.

Para propor este mecanismo, considera-se o valor do pK_a 4,15 para a molécula do naproxeno. Assim, como as medidas fotoeletroquímicas foram realizadas em meio tamponado pH 6,0, espera-se que a molécula de NPX existirá inteiramente na forma de ânion. A partir desta informação propõe-se que, o material BiVO₄/CuO é excitado pela irradiação luminosa, ocorrendo a separação de cargas, nos quais os elétrons (e⁻) vão para a BV e os buracos (h⁺) ficam dispostos na superfície do material. Estes buracos, promovem a reação de quebra homolítica da H₂O, gerando radicais hidroxila (OH•). Estes radicais hidroxila e o material BiVO₄/CuO, que se encontra polarizado à +0,9 V, oxidam a forma aniônica da molécula de NPX, formando um radical. Este radical se oxida também na superfície do material, em um processo de descarboxilação, liberando 1e⁻, que é captado pelo excesso de buracos (h⁺) superficiais, em um processo de recombinação. O segundo passo envolve a formação de um cátion radical, que na superfície do material, podem sofrer processo de hidroxilação, metoxilação e dimerização. [34].

Em consequência de todos estes processos eletrônicos e eletroquímicos, observa-se que quando o material semiconductor BiVO₄/CuO é irradiado e polarizado observa-se um aumento na fotocorrente quando NPX é adicionado

no sistema. Este valor se dá pela captura dos buracos (h^+) pelo ânion do NPX evitando que a corrente diminua a zero pelo processo de recombinação.

4.4. Otimização experimental de condições para a detecção NPX

Visando a maior eficiência na geração de fotocorrentes, dois parâmetros de análise foram estudados, isto é, o efeito do pH e o potencial aplicado foi estudado. Foram realizadas medidas de cronoamperometria na presença de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de NPX e os máximos de corrente observados foram plotados em um gráfico, em função do pH (Figura 6A) e em função do potencial aplicado (Figura 6B)

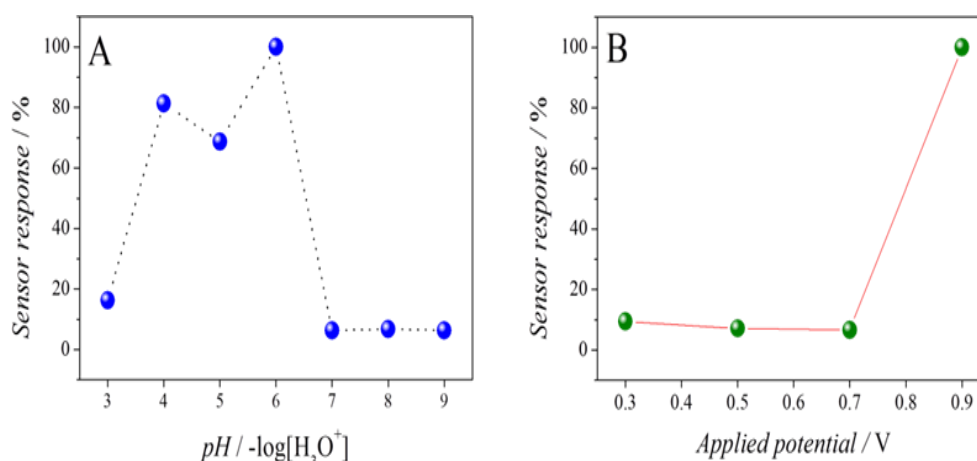


Figura 6. Dados obtidos para otimização de parâmetros experimentais. (A) Resposta do sensor em função do pH e (B) Resposta do sensor em função do potencial aplicado na cronoamperometria.

A Figura 6A apresenta dados para respostas do sensor em função da variação do pH no intervalo de pH 3,0 até pH 6,0. Foi observado que em pH 6,0 ocorreu a melhor resposta de fotocorrente sensor. Nesta condição, o NPX é encontrado inteiramente na forma de ânion e o processo eletroquímico ocorrido na aquisição do sinal do analito está de acordo com a proposição mecanística do Esquema 1. A figura 6B mostra a resposta do sensor em função do potencial aplicado em valores de potenciais que variaram de +0,3 V a +0,9 V. Observou-se que o valor de +0,9 V apresentou a maior intensidade de fotocorrente que os demais potenciais testados, sendo escolhido para as análises subsequentes.

4.5. Resposta analítica do sensor FTO/BiVO₄/CuO para determinação de NPX

A resposta analítica do sensor fotoeletroquímico proposto foi realizada a partir de medidas de cronoamperometria, em condições de irradiação luminosa intermitente (ON/OFF), em diferentes concentrações de NPX. Os experimentos foram realizados em solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão fosfato pH 6,0, em potencial aplicado de +0,9 V.

Na Figura 7A são apresentados os cronoamperogramas nos quais pode ser observado que as fotocorrentes aumentaram em função da concentração de NPX. A Figura 6B apresenta o gráfico da variação de corrente (ΔI) em função das diferentes concentrações de NPX. A partir desta resposta foi observado que o sensor apresenta uma resposta analítica linear conforme a seguinte equação: $\Delta I (\mu A) = 26,8 (\mu A) + 45,7 (\mu A \mu mol L^{-1}) [NPX] (\mu mol L^{-1})$. Esta resposta possui uma faixa de concentração linear de 0,02 a 0,48 $\mu mol L^{-1}$ com coeficiente correlacional R^2 de 0,997. Foi calculado para este sistema um limite de detecção LOD de 4,90 nmol L⁻¹. O LOD foi calculado pela relação $3sd/slope$. Para o cálculo, sd foi atribuído ao desvio padrão de 10 medidas de fotocorrente, realizadas em solução em branco.

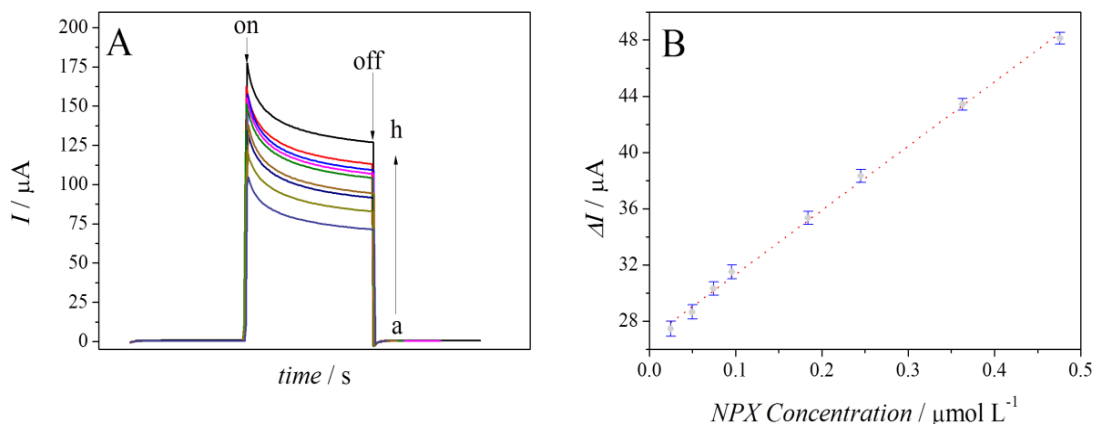


Figura 7. Resposta analítica do sensor FTO/BiVO₄/CuO na determinação de NPX. (A) Cronoamperogramas para as seguintes concentrações de NPX: a) 0,02 $\mu mol L^{-1}$, b) 0,05 $\mu mol L^{-1}$, c) 0,07 $\mu mol L^{-1}$, d) 0,10 $\mu mol L^{-1}$, e) 0,18 $\mu mol L^{-1}$, e) 0,18 $\mu mol L^{-1}$, f) 0,25 $\mu mol L^{-1}$, g) 0,36 $\mu mol L^{-1}$ h) 0,48 $\mu mol L^{-1}$. Cronoamperometria realizada em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 6,0

a +0,9 V. (B) Resposta linear para a fotocorrente em função das concentrações de NPX.

Uma comparação entre os resultados deste trabalho e os dados de artigos publicados sobre sensores para NPX está é apresentada na Tabela 1:

Tabela 1. Parâmetros eletroanalíticos para sensores utilizados na determinação de NPX, encontrados na literatura

Sensor	Técnica	Intervalo de resposta	Limite de detecção	Referência
	eletroanalítica	linear / mol L ⁻¹	/ mol L ⁻¹	
BDD	DPV	0.5×10 ⁻⁶ - 50×10 ⁻⁶	30×10 ⁻⁹	[23]
Platinum	DPV	4.3×10 ⁻⁶ - 1.1×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻⁶	[24]
β-CD/CNTPE	CA	1.7×10 ⁻⁶ - 1.0×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻⁶	[25]
CP/NiO/CNTs	SWV	7.5×10 ⁻⁷ - 8.0×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁷	[26]
FTO/BiVO ₄ /CuO	CA	2.0×10 ⁻⁸ - 4.8×10 ⁻⁷	4.9×10 ⁻⁹	<i>Esse trabalho</i>

O sensor proposto neste trabalho apresentou um valor de LOD mais baixo que pode ser explicado pela estabilidade da linha base e pela alta intensidade das fotocorrentes geradas na eletro-oxidação de pequenas quantidades do NPX. Além disso, a fácil preparação, estabilidade e faixa de resposta linear em baixas concentrações de NPX tornam-se o sensor adequado para a aplicação nas determinações farmacêuticas em amostras de água de esgoto.

Algumas substâncias foram consideradas possíveis interferentes no desempenho do sensor. Foram avaliadas como interferentes ácidos húmicos, ânions (Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻) e cátions (Na⁺, K⁺) e também ftalatos. No entanto, as respostas fotoeletroquímicas do sensor não foram influenciadas na presença dessas substâncias nas amostras analisadas.

O sensor fotoeletroquímico de FTO/BiVO₄/CuO apresentou boa reprodutibilidade na quantificação de uma concentração fixa de NPX (1,0 μmol L⁻¹). Após 10 medidas sucessivas, repetidas para 5 eletrodos diferentes, nenhuma perda significativa de sinal foi observada. O dispositivo apresentou estabilidade após armazenamento no dessecador por 1 mês.

4.6. Análise de amostras reais

Experimentos foram realizados para a determinação do NPX em amostras de esgoto coletadas como efluentes de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) na cidade de São Carlos/Brasil. Os dados de recuperação para as amostras adicionadas com NPX estão listados na Tabela 2. Foram realizados estudos de adição e recuperação de NPX na matriz ambiental. Os resultados foram comparados com μ PLC-MS/MS, conforme descrito na seção 2.1. Foram obtidas porcentagens de recuperação acima de 95%, o que pode ser considerado satisfatório para a aplicação do sensor fotoeletroquímico como ferramenta de monitoramento nas ETES.

Tabela 2. Resultados das determinações de NPX em amostras de esgoto.

Amostra	NPX adicionado / $\mu\text{mol L}^{-1}$	NPX encontrado / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Recuperação / %
Esgoto	0.20*	0.23 \pm 0.4	115.1
Esgoto	0.26	0.28 \pm 0.3	108.2
Esgoto	0.32	0.31 \pm 0.2	98.6
Esgoto	0.38	0.39 \pm 0.2	102.7

* Amostra sem pico de NPX e concentração determinada por UPLC-MS/MS.

n=5

5. CONCLUSÃO

O sensor fotoeletroquímico baseado em FTO/BiVO₄/CuO foi aplicado com sucesso na determinação de NPX. O CuO depositado sobre o BiVO₄ apresentou um processo de heterojunção no material semicondutor, ocorrendo a transferência dos elétrons promovidos entre a banda de condução de ambos os materiais. No processo de separação de cargas os elétrons são promovidos para a banda de valência e direcionados para o catodo e os buracos permanecem na superfície do material promovendo as reações de oxidação da água, gerando radicais hidroxila. Adicionalmente, estes buracos são coletados pela molécula de NPX, levando a oxidação da molécula do poluente, gerando um sinal de fotocorrente. O sensor proposto conseguiu determinar NPX em valores de concentração na ordem de nmol. L⁻¹ e foi aplicado com sucesso na determinação de NPX em amostras de esgoto.

6. REFERÊNCIAS

- [1] LÓPEZ-SERNA, R.; POSADAS, E.; GARCÍA-ENCINA, P.A.; MUÑOZ, R. Removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater in novel algal-bacterial photobioreactors. **Science of The Total Environment**, v. 662, p. 32-40, 2019
- [2] GARCIA, M.G.; FERNANDEZ-LOPEZ, C.; POLESEL, F.; TRAPP, S. Predicting the uptake of emerging organic contaminants in vegetables irrigated with treated wastewater - Implications for food safety assessment. **Environmental Research**, v. 172, p. 175-181, 2019.
- [3] HUSK, B.; SANCHEZ, J.S.; LEDUC, R.; TAKSER, L.; SAVARY, O.; CABANA, H. Pharmaceuticals and pesticides in rural community drinking waters of Quebec, Canada - a regional study on the susceptibility to source contamination. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 54, p. 88-103, 2019.
- [4] NA, T.W.; KANG, T.W.; LEE, K.H.; HWANG, S.H.; JUNG, H.J.; KIM, K. Distribution and ecological risk of pharmaceuticals in surface water of the Yeongsan River, Republic of Korea. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 181, p. 180-186, 2019.
- [5] LOPEZ-PACHECO, I.Y.; SILVA-NUNEZ, A.; SALINAS-SALAZAR, C.; AREVALO-GALLEGOS, A.; LIZARAZO-HOLGUIN, L.A.; BARCELO, D.; IQBAL, H.M.N.; PARRA-SALDIVAR, R. Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects. **Science of the Total Environment**, v. 690, p. 1068-1088, 2019.
- [6] XU, C.; NIU, L.L.; GUO, H.Q.; SUN, X.H.; CHEN, L.H.; TU, W.Q.; DAI, Q.Z.; YE, J.; LIU, W.P.; LIU, J.S. Long-term exposure to the non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) naproxen causes thyroid disruption in zebrafish at environmentally relevant concentrations. **Science of the Total Environment**, v. 676, p. 387-395, 2019.

- [7] CORY, W.C.; WELCH, A.M.; RAMIREZ, J.N.; REIN, L.C. Naproxen and Its Phototransformation Products: Persistence and Ecotoxicity to Toad Tadpoles (*Anaxyrus terrestris*), Individually and in Mixtures. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 38, p. 2008-2019, 2019.
- [8] AHMADI, M.; MADRAKIAN, T.; AFKHAMI, A. Solid phase extraction of amoxicillin using dibenzo-18-crown-6 modified magnetic-multiwalled carbon nanotubes prior to its spectrophotometric determination. **Talanta**, v. 148, p. 122-128, 2016.
- [9] ALIZADEH, N.; KEYHANIAN, F. Simple, sensitive and selective spectrophotometric assay of naproxen in pure, pharmaceutical preparation and human serum samples. **Acta Poloniae Pharmaceutica**, v. 72, p. 867-875, 2015.
- [10] PYKA, A.; WIATR, E.; KWISKA, K.; GURAK, D. Validation thin layer chromatography for the determination of naproxen in tablets and comparison with a pharmacopel method. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 34, p. 829-847, 2011.
- [11] TASHKHOURIAN, J.; AFSHARINEJAD, M. Chiral recognition of naproxen enantiomers using starch capped silver nanoparticles. **Analytical Methods**, v. 8, p. 2251-2258, 2016.
- [12] AFZALI, M.; JAHROMI, Z.; NEKOOIE, R. Sensitive voltammetric method for the determination of naproxen at the surface of carbon nanofiber/gold/polyaniline nanocomposite modified carbon ionic liquid electrode. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 373-379, 2019.
- [13] KANAGASABAPATHY, M.; SEKAR, R. Chronopotentiometric/chronoamperometric transient analysis of naproxen via electrochemically synthesized nano spinel ZnFe₂O₄ films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 832, p. 59-68, 2019.

[14] MUTHARANI, B.; RANGANATHAN, P.; CHEN, S.M.; KARUPPIAH, C. Simultaneous voltammetric determination of acetaminophen, naproxen, and theophylline using an in-situ polymerized poly (acrylic acid) nanogel covalently grafted onto a carbon black/La₂O₃ composite. **Microchimica Acta**, v. 186, 2019.

[15] SOLTANI, N.; TAVAKKOLI, N.; MOSAVIMANESH, Z.S.; DAVAR, F. Electrochemical determination of naproxen in the presence of acetaminophen using a carbon paste electrode modified with activated carbon nanoparticles. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, p. 54-60, 2018.

[16] TARAOMI, S.; ROUNAGHI, G.H.; DANESHVAR, L. A novel disposable sensor based on gold digital versatile disc chip modified with graphene oxide decorated with Ag nanoparticles/beta-cyclodextrin for voltammetric measurement of naproxen. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 286, p. 445-450, 2019.

[17] REHOSEK, M.; MITORAJ, D.; BLEDOWSKI, M.; BERANEK, R. Photoelectrochemical versus Electrochemical Detection of H₂O₂ Using an All-inorganic Sensor Based on Nanostructured Copper Oxide. **Electroanalysis**, v. 28, p. 2327-2334, 2016.

[18] RAIS, Luciane da Costa. **Poluentes emergentes em águas**. 1. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2022. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=IhZkEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT3&dq=poluentes+emergentes+na+agua&ots=RY2agBINrj&sig=tWOKYKLeG9HL9wmztx7NrL5Y_uY#v=onepage&q=poluentes%20emergentes%20na%20agua&f=false. Acesso em: 2 jul. 2024.

[19] **UNIFAL-MG**. Ciências Ambientais: Recursos Hídricos. Disponível em: <https://www.unifal-mg.edu.br/ppgca/wp-content/uploads/sites/188/2021/04/01.-Ciencias-Ambientais-Recursos-Hidricos.pdf#page=236>. Acesso em: 2 jul. 2024.

[20] CASTELO BRANCO, Neusa Maria. **Antimicrobianos como poluentes emergentes: uma abordagem crítica acerca dos aspectos jurídicos, sociais e**

ambientais à luz da legislação brasileira. 2020. 131 f. Tese (Doutorado) - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/handle/icict/54404>. Acesso em: 2 jul. 2024.

[21] ARAÚJO, Jailson B. Poluentes emergentes no contexto das águas superficiais. 2021. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/47129/1/Poluentesemergente_scontexto_Araujo_2021.pdf. Acesso em: 2 jul. 2024.

[22] ABESSA, Denis M. de S.; CARR, Renata S. Testes de toxicidade com sedimentos estuarinos e marinhos do Brasil. **Ambiente & Sociedade**, v. 13, n. 1, p. 1-17, 2010. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/asoc/a/Z6zMfSTx3mgzBDLYKZJMT8z/>. Acesso em: 2 jul. 2024.

[23] FERREIRA, Débora; GOMES, Renato. A gestão sustentável dos resíduos sólidos: um estudo de caso. **Revista de Administração e Negócios da Amazônia**, v. 26, n. 2, p. 66-79, 2021. Disponível em: https://s3.us-east-1.amazonaws.com/assets.unitpac.com.br/arquivos/Revista/26/Artigo_5.pdf. Acesso em: 2 jul. 2024.

[24] NASCIMENTO, R. F. **Processos eletrolíticos**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2021. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/58652/1/2021_liv_rfnascimento.pdf. Acesso em: 2 jul. 2024.

[25] KUDO, Akihiko; MISAWA, Maki; TANAKA, Akira. Visible light irradiation induced semiconductor photocatalysis on BiVO₄ in aqueous AgNO₃ solution. *Chemical Letters*, v. 16, n. 3, p. 537-540, 1987.

- [26] ALMEIDA, Karine Alves de. Nanoestruturas de BiVO₄ obtidas via método hidrotérmico de micro-ondas e avaliação da sua atividade fotocatalítica. 2022. Disponível em https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/261327/Resumo_77658.pdf?sequence=1. Acesso em: 2 jul. 2024.
- [27] REHOSEK, M.; MITORAJ, D.; BLEDOWSKI, M.; BERANEK, R. Photoelectrochemical versus Electrochemical Detection of H₂O₂ Using an All-inorganic Sensor Based on Nanostructured Copper Oxide. **Electroanalysis**, v. 28, p. 2327-2334, 2016.
- [28] ARAUJO, M. A. de; COELHO, D.; MASCARO, L. H.; PEREIRA, E. C. The iron oxyhydroxide role in the mediation of charge transfer for water splitting using bismuth vanadate photoanodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 22, p. 1539-1548, 2018.
- [29] ABDULLAHI, S. S.; GÜNER, S.; MUSA, Y. K. I. M.; ADAMU, B. I.; ABDULHAMID, M. I. Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory. *Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics*, v. 35, p. 241-246, 2016.
- [30] ASSADI, Z.; EMTIAZI, G.; ZARRABI, A. Opto-electronic and antibacterial activity investigations of mono-dispersed nanostructure copper oxide prepared by a novel method: reduction of reactive oxygen species (ROS). *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, v. 29, p. 1798-1807, 2018.
- [31] LIU, J.; HUANG, X.; LI, Y.; SULIEMAN, K. M.; HE, X.; SUN, F. Self-assembled CuO monocrystalline nanoarchitectures with controlled dimensionality and morphology. *Crystal Growth & Design*, v. 6, p. 1690-1696, 2006.
- [32] KARUNAKARAN, C.; KALAIVANI, S. Synthesis of nanoparticulate In-doped BiVO₄ for enhanced visible-light photocatalytic degradation of dye. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 12, p. 711-721, 2015.

[33] SILVA, Laís Pereira. Fotoeletrodegradação e determinação voltamétrica de Propranolol. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (ou Tese, Dissertação, dependendo do tipo de documento). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2023. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/18774/Silva_Lais%20Pereira.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 3 jul. 2024.

[34] TARAOMI, S.; ROUNAGHI, G.H.; DANESHVAR, L. A novel disposable sensor based on gold digital versatile disc chip modified with graphene oxide decorated with Ag nanoparticles/beta-cyclodextrin for voltammetric measurement of naproxen. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 286, p. 445-450, 2019.